

## 비철금속 제련용 DSA 재료의 전기화학적 특성

김현식, 이해연, 허정섭\*, 김봉서, 이동윤\*\*  
(주) 매트론 기술연구소\*, 한국전기연구원\*\*

### Electrochemical properties of dimensionally stable anodes materials for hydrometallurgy of Non-ferrous metal application

Hyun-Sik Kim, Hae-Yon Lee, Jeoung-Sub Huh\*, Bong-seo Kim\*\*, and Dong-Yoon Lee\*\*  
MATTRON Co., Ltd., KERI\*\*

#### Abstract

비철금속 습식 제련용 고효율 장수명 양극을 개발하기 위해서 산소 과전압이 낮은  $MnO_2$ 를 촉매로 사용하여 반도체 산화물계의 산소선택성 전극을 제조하고 산화물 coating층의 미세구조와 전기화학적 특성을 분석하였다. PVDF :  $MnO_2$ 의 함량비를 1 : 1에서 1 : 40까지 정량적으로 변화시켰고, 용제의 점도에 지배적인 영향을 미치는 DMF의 함량을 각각의 고정된 PVDF :  $MnO_2$ 의 함량비에서 변화시켜 용제를 제조하였으며 4%  $HNO_3$  용액에 세척된 Pb전극을 1.5 mm/sec의 속도로 5회 dipping 하였다. PVDF :  $MnO_2$  = 1 : 6인 경우 PVDF의 양이 증가하고 DMF의 양이 감소할수록 피막층이 두꺼워지고 PVDF : DMF = 4 : 96인 경우 pb 전극의 피막층이 얇기 때문에 박리현상이 일어났으며 이는 산화물 용제의 낮은 점도 때문인 것으로 판단된다. 또한 PVDF : DMF = 10 : 90의 경우는 5회 dipping 하여 약 150  $\mu m$ 의 피막층을 형성하였다. PVDF :  $MnO_2$ 의 함량비가 1:1에서 1:6까지는 DMF의 함량에 무관하게 전극 특성이 나타나지 않았지만  $MnO_2$ 의 양이 상대적으로 증가하면 cycle이 증가하더라도 거의 일정한 전류 값을 갖고  $MnO_2$ 와 PVDF의 비가 20:1 이상의 조성에서는 균일한 CV 특성을 나타냈다. 이는  $MnO_2$ 가 효과적으로 촉매 작용을 한 것으로 판단되며 anodic polarization에 의한 산소 발생 과전압도 약 1.4V 정도로 감소되었다

**Key Words** : 비철금속 습식제련, 장수명 양극,  $MnO_2$  전극, 과전압, 산소선택성 양극

#### 1. 서론

국내에서만 연간 2000 GWh 이상의 전기에너지를 사용하는 아연 제련 산업을 위시한 구리, 귀금속 등의 비철금속 습식 제련 산업은 그 막대한 에너지 소모 때문에 보다 효율적이고 경제적인 공정을 개발하기 위해서 많은 연구가 진행되고 있다. 이렇게 개발되고 있는 각종 신공정의 핵심에 해당하는 부품이 금속의 전해 과전압을 결정짓는 양극부인데 현재 가장 많이 사용되고 있는 PbAg계 양극은 염소이온에 취약하고 전기효율이 낮기 때문에 보다 안정적이면서 효율이 좋은 신형 전극의 개발이 시급하다. 최근에는 Dimensionally Stable

Anode (DSA)라고 불리는 일련의 산소선택성 전극이 개발되고 있는데, 이들은 전극의 수명을 떨어뜨리는 주원인이 되는 염소가스의 발생 대신 과전압이 낮은 산소가스를 발생시키므로 에너지 효율이 좋으면서도 환경 친화적이며, 산의 회수를 용이하게 하는 장점을 지니고 있기 때문에 공해성 때문에 사용할 수 없었던 염산 공정의 사용이 가능하게 되어 제한적인 금속의 회수에만 적용되던 황산 공정에 비해 다양한 종류의 금속을 회수할 수 있게 해 준다. 그러나 현재 개발되어 있는 산소선택성 양극은 Ti-RuO<sub>2</sub>을 중심으로 한 Ti-백금족산화물계로써 가격이 너무 높아서 아연, 구리 등의 회수에 사용하기에는 경제성 확보가 쉽지 않으며 이를 극복하기 위해서는 금속-반도체산화물의 복합

화, 도전성 플라스틱과 산화물 또는 금속과의 복합화 기술이 개발되어야 한다[1-4].

따라서 본 연구는 산소 과전압이 낮은 이산화망간을 촉매로 사용하여 저가격, 고에너지저약형의 반도체 산화물계의 산소선택성 전극을 개발하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 전극제조

전극특성을 향상시키고 Pb, Ti 전극과 산화물 용제의 coating 접착력을 높이기 위해서 PVDF : MnO<sub>2</sub>의 함량비를 1 : 1에서 1 : 40까지 정량적으로 변화시켰고, 용제의 점도에 지배적인 영향을 미치는 DMF의 함량을 각각의 고정된 PVDF : MnO<sub>2</sub>의 함량비에서 변화시켜 용제를 제조하였다. Pb와 Ti 전극을 4% HNO<sub>3</sub> 용액에 세척하고 1.5 mm/sec의 속도로 dipping 방법을 이용하여 산화물 용제를 5회 코팅하고 70, 80, 90, 100℃로 건조시켰다. 제조된 전극의 개략도를 그림 1에 나타냈고, 제조된 용제의 조성을 PVDF : MnO<sub>2</sub>의 함량비를 기준으로 Table.1에 나타냈다.

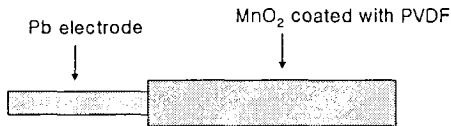


그림 1. PVDF와 MnO<sub>2</sub> 가 코팅된 DSA 전극

표 1. 제조된 용제의 MnO<sub>2</sub> : PVDF 함량비

시편명	PVDF	DMF	MnO <sub>2</sub>	기 관	비 고
1	4	96	8	Pb, Ti	각각의 조성에 PVDF : DMF 함량비를 변화 시킴.
2	4	96	16	"	
3	4	96	24	"	
4	4	96	32	"	
5	1	15	10	"	
6	1	22.5	15	"	
7	1	30	20	"	
8	1	37.5	25	"	
9	1	45	30	"	
10	1	60	40	"	

### 2.2 특성평가

제조된 전극의 미세구조를 주사전자현미경을 이용하여 분석하였으며 전기 화학적 특성을 파악하기 위해 Potentiostat 273A(Perkin-Elme)를 사용하여 cyclic voltammetry를 측정하였다. 이때 reference electrode는 SCE 전극, counter electrode는 Pt를 사용하였다. 전해액은 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 하였고, scan rate를 30 mV/sec, cycle은 5회로 하였다. cyclic voltammetry를 하기 전에 open circuit potential을 측정하여 시작 전위로 하였으며 2V에서 -2V의 범위에서 voltamogram을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

PVDF : MnO<sub>2</sub> = 1 : 6인 경우의 DMF 함량 변화에 따른 Pb 전극에 피막된 MnO<sub>2</sub>의 SEM 사진을 그림 2에 나타냈다. PVDF의 양이 증가하고 DMF의 양이 감소할수록 피막층이 두꺼워지고 이것은 PVDF : MnO<sub>2</sub> 함량비에 무관하게 동일하였다. PVDF : DMF = 4 : 96인 그림 2-(a)의 경우 pb 전극의 피막층이 얇기 때문에 박리현상이 일어났으며 이는 산화물 용제의 낮은 점도 때문인 것으로 판단된다. 또한 그림 2-(d)의 PVDF : DMF = 10 : 90의 경우는 5회 dipping 하여 약 150 μm의 피막층을 형성하였다. 따라서 dipping 횟수에 의한 피막층 두께 조절이 용이할 것으로 판단된다.

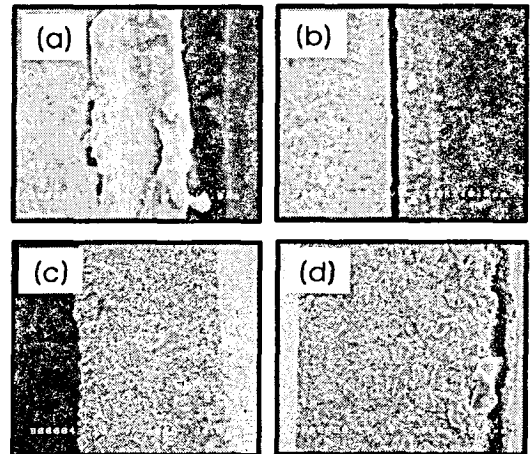


그림 2. DMF 함량에 따른 Pb 전극의 미세구조  
( PVDF : DMF = (a) 4 : 96, (b) 6 : 94,  
(c) 8 : 92, (d) 10 : 90)

그림 3은 Pb 전극의 cyclic voltammetry (CV)를 나타낸 것으로, -2.0~3.0V의 범위에서 10 mV/sec의 scan rate로 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 얻어진 결과이다. 사용된 참조 전극은 포화 칼로멜 전극 (SCE, E°=0.280 V)이고, 반응 면적은 1 cm<sup>2</sup>로 하였다. 초기의 open circuit potential이 -0.515 V를 나타냈고 이때 반응은 Pb → PbSO<sub>4</sub>와 Pb, PbO<sub>2</sub> → PbSO<sub>4</sub> 그리고 PbSO<sub>4</sub> → PbO<sub>2</sub>로 산화되는 것이다.

cycle을 2회로 하였을 때의 결과를 그림 4에 나타냈다. 각 반응 피크가 조금씩 지연됨을 알 수 있는데 이것은 산화-환원 반응이 연속됨에 따라 전극 표면에 생성된 화합물이 다른 반응을 지체시키기 때문이며 anodic polarization에서 산소가 발생되고, cathodic polarization에서 수소가 발생한다.

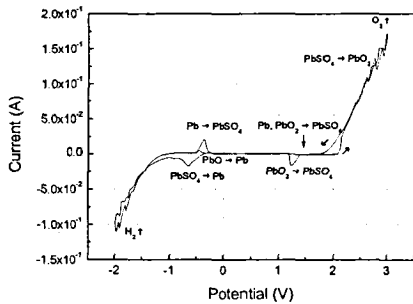


그림 3. Pb 전극의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 에 대한 Typical cyclic voltammogram

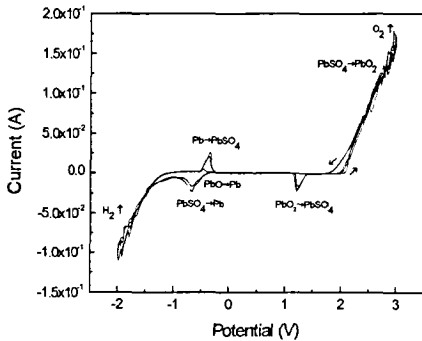


그림 4. Pb 전극의 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 대한 Cyclic voltammetry

PVDF : MnO<sub>2</sub>의 함량비가 1:1에서 1:6까지는 DMF의 함량에 무관하게 전극 특성이 나타나지 않았는데 이는 polymer인 PVDF의 함량이 많아서

MnO<sub>2</sub>의 촉매역할이 저하되었기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 PVDF : MnO<sub>2</sub> = 1 : 8인 경우부터 전극특성이 나타났으며, DMF의 양을 감소시키고, PVDF와 MnO<sub>2</sub>의 양을 증가시키면서 C-V 특성을 그림 5에 나타냈다. DMF의 양이 감소하고, PVDF와 MnO<sub>2</sub>의 양이 증가할수록, cycle 증가와 함께 전류값은 감소하고, 일정 전위에 있어서 각 전극 반응에 대한 피크의 크기가 감소하였다. 그러나 그림 5-(c),(d)에서는 각 반응에 대한 전위가 명확하지 않은 것을 볼 수 있는데 이것은 PVDF와 MnO<sub>2</sub>의 비가 일정하더라도 점도에 지배적인 영향을 미치는 DMF의 양이 감소하고, PVDF의 양이 증가하게 되면 점도가 낮아져서 피막 형성능이 증가하고 피막층이 두꺼워지지만, 피막층에서의 MnO<sub>2</sub> 부피 분율이 감소하게 되어 전극 특성은 저하됨을 알 수 있다. 또한 동일 조성의 전극 제조 온도를 80℃, 90℃, 100℃로 변화시켜 제조하고, 그 전극의 C-V 특성을 측정된 결과 용제의 건조 온도에 따른 특성은 큰 차이가 없었다.

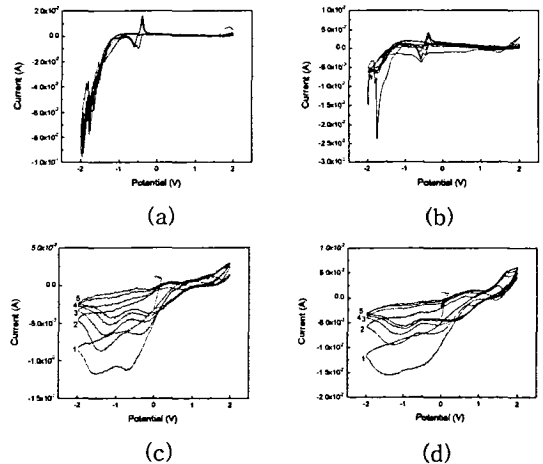


그림 5. 80℃에서 건조된 Pb 전극의 Cyclic voltammograms ( PVDF : DMF : MnO<sub>2</sub> = (a) 4:96:32, (b) 6:94:48, (c) 8:92:64, (d) 10:90:80 )

그러나 그림 6에서와 같이 MnO<sub>2</sub>의 양이 상대적으로 증가하게 되면 cycle이 증가하더라도 거의 일정한 전류값을 갖고 MnO<sub>2</sub>와 PVDF의 비가 20:1 이상의 조성에서는 균일한 CV 특성을 가짐을 알 수 있다. 또한 각 피크에서의 전류의 크기는 MnO<sub>2</sub>

의 양이 증가할수록 증가하였는데, 이것은 각 반응에 대하여 전극 표면에서의  $MnO_2$  상대 면적이 증가하게 되면 반응이 효과적으로 진행됨을 알 수 있다. 즉 그림 3과 6을 비교해보면, 전극이 순수 Pb로 되어 있는 경우에는 각 반응에 대한 전류 값도 제한적이고 또한 anodic polarization에 의한 산소의 발생 과전압도 약 2.1V 이상에서 시작하지만,  $MnO_2$ 가 피막되어 있는 경우에는 각 반응에 대한 전류값이 크게 증가하였다. 이것은 각 반응에 대한 반응속도가 증가하였음을 의미하는 것으로  $MnO_2$ 가 효과적으로 촉매 작용을 한 것으로 판단된다. 또한 anodic polarization에 의한 산소 발생 과전압도 약 1.4V 정도로 감소되었음을 알 수 있다. 물론 이 피크는  $PbSO_4 \rightarrow PbO_2$  반응 피크와 겹치기 때문에 정확한 반응 전압을 표시하기는 어렵지만, 산소 과전압이 상당히 감소한 것임을 알 수 있다.

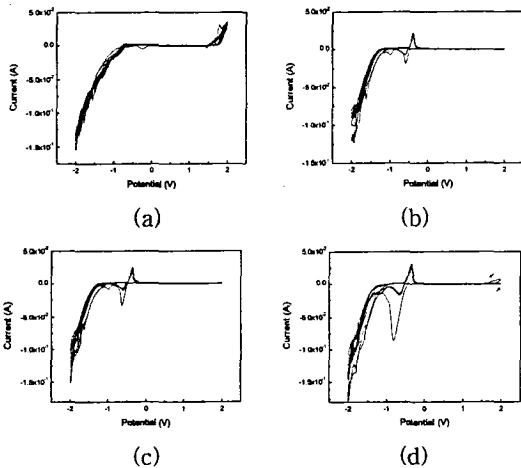


그림 6.  $MnO_2$  함량에 따른 pb 전극의 Cyclic voltammograms

( PVDF : DMF :  $MnO_2$  = (a) 1:30:20, (b) 1:37.5:25, (c) 1:45:30, (d) 1:60:40)

내산성 특성평가를 위해서 PVDF와  $MnO_2$  산화물이 coating된 전극을 증류수와  $H_2SO_4$ 를 2:1의 부피비를 가지는 산성 용액에 200시간 이상 침적시킨 결과 무게 감량은 거의 발견되지 않았고, 표면 또한 초기 상태와 다르지 않았다. 또한 cyclic voltammetry로 시험을 한 후에도 표면 상태는 변하지 않은 것으로 부터 내산성 특성 및 수명 특성은 매우 우수할 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

비철 금속의 전해 채취용 산소 선택성 전극을 개발하기 위해서 기존의 Pb 합금 전극에  $MnO_2$ 를 첨가하여  $MnO_2$ -PVDF binder를 이용한 표면 코팅형 복합재료 전극을 제조하고 전기화학적 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기존의 순수 Pb 전극의 경우에는 각 반응에 대한 전류 값이 제한적이고 anodic polarization에 의한 산소의 발생 과전압도 약 2.1V 이상에서 시작하지만,  $MnO_2$ 가 피막되어 있는 경우에는 각 반응에 대한 전류 값이 크게 증가하였고, anodic polarization에 의한 산소 발생 과전압도 약 1.4V 정도로 상당히 감소하였다.
2. PVDF의 양이 증가하고 DMF의 양이 감소할수록 높은 점도 때문에 피막층이 두꺼워지고 PVDF : DMF = 10 : 90의 경우는 5회 dipping 하여 약 150  $\mu m$ 의 피막층을 형성하였다.
3.  $MnO_2$ 의 양이 상대적으로 증가하면 cycle이 증가하더라도 거의 일정한 전류 값을 갖고  $MnO_2$ 와 PVDF의 비가 20:1 이상의 조성에서는 균일한 CV 특성을 나타냈다. 이는  $MnO_2$ 가 효과적으로 촉매 작용을 한 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2001년도 산업자원부 산업기술개발 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] G. P. Vercesi, J. folewicz and Ch. Comninellis, "Characterization of dsa-type oxygen evolving electrodes choice of base metal", *Thermochinica Acta*, 176, P. 31, 1991.
- [2] S. Nijjer, J. Thonstad, G. M. Haarberg, "Oxidation of manganese(II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid", *Electrochimica Acta*, 46, P. 395, 2000.
- [3] CH. Comninellis, G. P. Vercesi, "Characterization of dsa-type oxygen evolving electrodes choice of a coating", *J. of APP. Electrochemistry*, Vol. 21, p. 335, 1991.