

## 열분해법으로 제조된 (MnX)O<sub>2</sub> 전극의 전기화학적 특성

김현식\*, 이해연, 허정섭, 김종령, 이동윤\*\*

(주)매트론 기술연구소, 한국전기연구원

### Electro chemical characteristics of (MnX)O<sub>2</sub> electrode prepared by thermal decomposition method

Hyun-Sik Kim\*, Hae-Yon Lee, Jeoung-Sub Huh, Jong-Ryung Kim, and Dong-Yoon Lee\*\*

MATTRON Co., Ltd., KERI\*\*

#### Abstract

산소 과전압이 낮은 MnO<sub>2</sub>를 촉매로 사용하여 반도체 산화물계의 산소선택성 전극을 제조하고 산화물 coating층의 미세구조와 전기화학적 특성을 분석하였다. Ti 기판에 열분해 법을 이용하여 MnO<sub>2</sub> 피막을 형성하였고, 또한 PVDF : MnO<sub>2</sub>의 함량비를 1 : 1에서 1 : 40까지 정량적으로 변화시키고 DMF의 함량을 각각의 고정된 PVDF : MnO<sub>2</sub>의 함량비에서 변화시켜 Pb전극에 1.5 mm/sec의 속도로 5회 dipping하여 MnO<sub>2</sub> 피막층을 형성 하였다. 450°C에서 1시간 열분해하여 약 1 μm의 MnO<sub>2</sub> 피막층이 형성되었으나 Ti 기판과의 접착력이 약하여 피막자체에 대한 전기화학적 특성을 관찰할 수 없었다. 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 μm의 피막층을 형성하였다. PVDF : MnO<sub>2</sub>의 함량비가 1:1에서 1:6 까지는 DMF의 함량에 무관하게 전극 특성이 나타나지 않았지만 MnO<sub>2</sub>의 양이 상대적으로 증가하면 cycle이 증가하더라도 거의 일정한 전류 값을 갖고 MnO<sub>2</sub>와 PVDF의 비가 20:1 이상의 조성에서는 균일한 CV 특성을 나타냈다. 이는 MnO<sub>2</sub>가 효과적으로 촉매 작용을 한 것으로 판단되며 anodic polarization에 의한 산소 발생 과전압도 약 1.4V 정도로 감소되었다.

**Key Words** : 열분해법, 이산화망간, 산소선택성 전극, 과전압, 전기화학

#### 1. 서 론

최근에 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 좋고, 환경 친화적이며, 산의 회수를 용이하게 하는 장점을 지니고 있다. 따라서 공해성 때문에 사용할 수 없었던 염산 공정에 사용이 가능하게 되어 다양한 종류의 금속을 회수할 수 있게 해 준다. 그러나 현재 개발되어 있는 산소선택성 양극은 Ti-RuO<sub>2</sub>를 중심으로 한 Ti-백금족산화물계로써 가격이 너무 높아서 아연, 구리 등의 회수에 사용하기에는 경제성 확보

가 쉽지 않으며 이를 극복하기 위해서는 금속-반도체산화물의 복합화, 도전성 플라스틱과 산화물 또는 금속과의 복합화 기술이 개발되어야 한다 [1-3].

따라서 본 연구는 Ti, Pb 기판에 산소 과전압이 낮은 MnO<sub>2</sub>를 열분해 법과 dipping 법으로 코팅하여 저가격, 고에너지절약형의 반도체 산화물계의 산소선택성 전극을 개발하고자 한다

#### 2. 실험

##### 2.1. 전극제조

0.5 M HF, 80°C의 10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 Ti 전극 표면을 세척하고 에칭한 후 전극의 화학적 안정성을 높이기 위해서 0.2 M H<sub>2</sub>IrcI<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O 용액을

dipping 방법으로 코팅하고 450 °C/ 1시간 열분해하여 IrO<sub>2</sub> 피막층을 형성시켰다. IrO<sub>2</sub> 피막층이 형성된 Ti 전극을 0.2 M Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 용액에 20회 dipping하고 450 °C/ 1hr 열분해하여 전극을 제조하였다. 또한 Pb 전극을 이용하여 PVDF : MnO<sub>2</sub>의 함량비를 1 : 1에서 1 : 40까지 정량적으로 변화시키고, 용제의 점도에 지배적인 영향을 미치는 DMF의 함량을 각각의 고정된 PVDF : MnO<sub>2</sub>의 함량비에서 변화시켜 제조한 용제에 1.5 mm/sec의 속도로 dipping 방법을 이용하여 5회 코팅하고 건조시켰다.

## 2.2. 특성평가

주사전자현미경을 이용하여 제조된 전극의 미세구조를 분석하였으며, 전기 화학적 특성을 파악하기 위해 Potentiostat 273A(Perkin-Elme)를 사용하여 cyclic voltammetry를 측정하였다. X-선 회절분석기를 이용하여 결정상을 분석하였고, EDS를 이용하여 산화물 층의 정성분석을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1에 450°C에서 1시간 열분해된 MnO<sub>2</sub> 전극의 X-ray 회절 분석 결과를 나타냈다. MnO<sub>2</sub>가 전극 표면에 형성되어 있는 것을 확인할 수 있으며 Ti 기판에 대한 피크가 다수 관찰되었다. 이것은 Ti 기판위에 코팅된 MnO<sub>2</sub>층이 균일하지 않고 또한 두께가 너무 얇기 때문에 MnO<sub>2</sub>와 Ti의 피크가 동시에 나타난 것으로 판단된다.

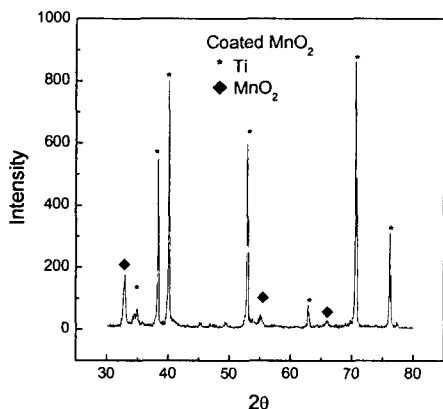


그림 1. MnO<sub>2</sub>가 코팅된 DSA 전극

그림 2는 세척 및 에칭된 Ti 기판과 IrO<sub>2</sub> 층이 형성된 Ti 기판의 미세구조 사진이다. 그림 2-(a)의 에칭된 Ti 기판은 벌집 모양의 표면을 가지고 있으며 IrO<sub>2</sub>가 코팅된 그림 2-(b)의 미세구조와 큰 차이가 없는 것을 볼 수 있다. 또한 형성된 IrO<sub>2</sub> 피막층을 미세구조 사진을 통해서 확인할 수 없었다. 그러나 그림 3의 EDS 정성 분석결과에서 Ti 기판위에 IrO<sub>2</sub> 피막층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

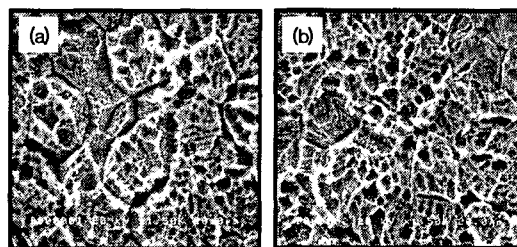


그림 2. Ti 전극의 미세구조 사진:

(a) 세척 및 에칭후, (b) IrO<sub>2</sub> 코팅후

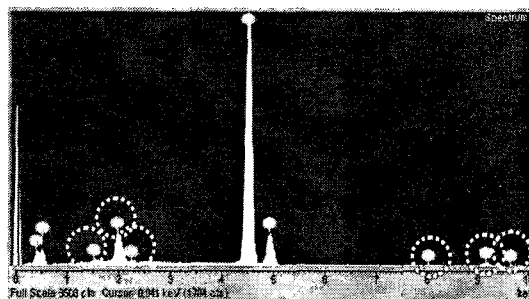


그림 3. IrO<sub>2</sub> 코팅 후의 EDS 분석결과

그림 4는 0.2 M Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 용액에 20회 dipping하고 450 °C에서 1시간 열분해된 MnO<sub>2</sub> 전극의 미세구조 사진을 나타낸 것이다. 그림 2와 비교했을 때 전극 표면에 MnO<sub>2</sub>가 코팅되어 입체와 벌집형상의 Ti 표면 미세구조가 변화된 것을 볼 수 있으며, 약 1 μm의 얇은 MnO<sub>2</sub> 코팅 층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. MnO<sub>2</sub> 코팅 층이 얇은 것은 0.2M의 너무 낮은 농도의 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 용액을 사용하였기 때문인 것으로 판단되며, 이것은 전기화학적 특성에 좋지 않은 영향을 미칠 것으로 생각된다.

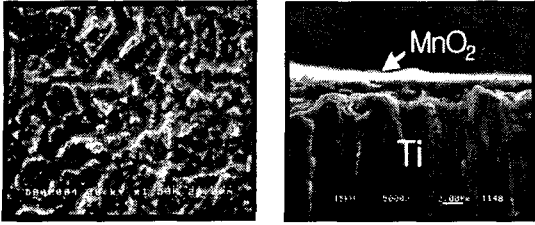


그림 4 MnO<sub>2</sub>가 코팅된 전극의 미세구조 사진

그림 5에 Ti 전극을 기판으로 하여 450 °C에서 1시간 열분해 된 MnO<sub>2</sub> 전극의 CV 특성을 나타내었다. Ti 전극 위에 증착되어 제조된 Mn 산화물은 Ti 전극과 접착력이 약하여 CV 실험 중에 대부분이 박리되어, 피막 자체에 대한 CV 특성은 관찰할 수 없었다. Ti 전극을 기판으로 사용하고자 할 경우에는 Ti와 Mn의 접착력을 개선이 반드시 필요한 것으로 생각된다.

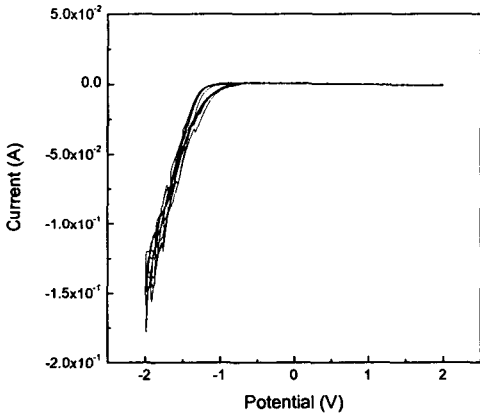


그림 5. Ti 전극의 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 에 대한 cyclic voltammogram

PVDF : MnO<sub>2</sub> = 1 : 6인 경우의 DMF 함량 변화에 따른 Pb 전극에 피막된 MnO<sub>2</sub>의 SEM 사진을 그림 6에 나타냈다. PVDF의 양이 증가하고 DMF의 양이 감소할수록 피막층이 두꺼워지고 이것은 PVDF : MnO<sub>2</sub> 함량비에 무관하게 동일하였다. PVDF : DMF = 4 : 96인 그림 6-(a)의 경우 pb 전극의 피막층이 얇기 때문에 박리현상이 일어났으며 이는 산화물 용제의 낮은 점도 때문인 것으로 판단된다. 그림 6-(d)의 PVDF : DMF = 10 : 90의 조성에서 약 150 μm의 가장 두꺼운 피막층이 형성되었다.

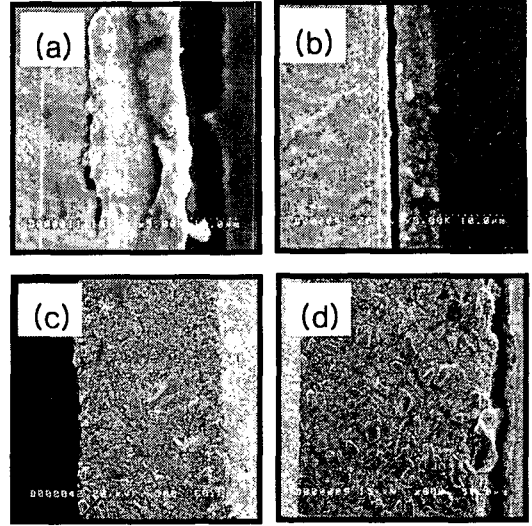


그림 6. DMF 함량에 따른 Pb 전극의 미세구조  
( PVDF : DMF = (a) 4 : 96, (b) 6 : 94,  
(c) 8 : 92, (d) 10 : 90)

그림 7은 Pb 전극의 cyclic voltammetry를 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<sup>0</sup>=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.

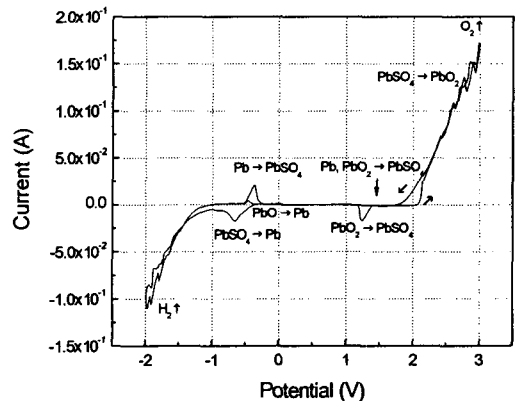


그림 7. Pb 전극의 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 에 대한 Typical cyclic voltammogram

PVDF : MnO<sub>2</sub>의 함량비가 1:1에서 1:6 까지는 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, MnO<sub>2</sub>의 양을 증가시키면서 C-V 특성을 그림 8에 나타냈다. -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<sup>0</sup>=0.280 V)이고, 반응 면적은 1 cm<sup>2</sup>로 하였다.

각 피크에서의 전류의 크기는 MnO<sub>2</sub>의 양이 증가할수록 증가하였는데, 이것은 각 반응에 대하여 전극 표면에서의 MnO<sub>2</sub> 상대 면적이 증가하게 되면 반응이 효과적으로 진행됨을 알 수 있다. 즉 그림 7과 8을 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<sub>2</sub>가 피막되어 있는 경우에는 각 반응에 대한 전류값이 크게 증가하였다. 이것은 각 반응에 대한 반응속도가 증가하였음을 의미하는 것으로 MnO<sub>2</sub>가 효과적으로 촉매 작용을 한 것으로 판단된다. 또한 anodic polarization에 의한 산소 발생 과전압도 약 1.4V 정도로 감소되었음을 알 수 있다.

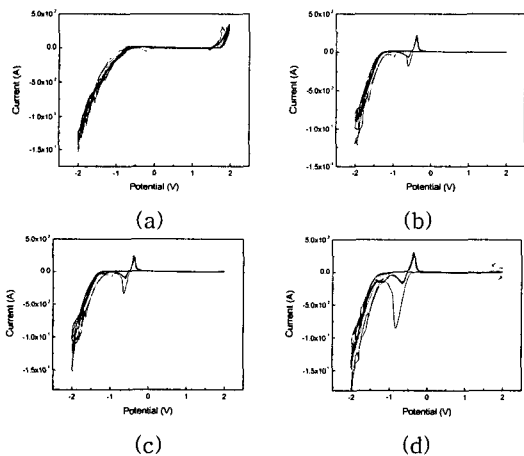


그림 8. MnO<sub>2</sub> 함량에 따른 pb 전극의 Cyclic voltammograms  
( PVDF : DMF : MnO<sub>2</sub> = (a) 1:30:20,  
(b) 1:37.5:25, (c) 1:45:30, (d) 1:60:40)

#### 4. 결론

비철금속의 전해 채취용 산소 선택성 전극을 개발하기 위해서 Ti, Pb 금속에 MnO<sub>2</sub>를 이용한 표면 코팅형 복합재료 전극을 제조하고 전기화학적 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti 전극에 열분해 법으로 약 1 μm 두께의 MnO<sub>2</sub> 산화물 층을 형성되었으나 전극과의 접착력이 약하여 피막 자체에 대한 CV 특성은 관찰할 수 없었다.
2. 기존의 순수 Pb 전극의 경우에는 각 반응에 대한 전류 값이 제한적이고 anodic polarization에 의한 산소의 발생 과전압도 약 2.1V 이상에서 시작하지만, MnO<sub>2</sub>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 μm의 피막층을 형성하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2002년도 산업자원부 산업기술개발 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] Ryuichi, Otagawa, Masatsugu Morimitsu, "Effect of microstructure of IrO<sub>2</sub>-based anodes on electrocatalytic properties", *Thermochimica Acta*, Vol. 44, P. 1509, 1998.
- [2] S. Trasatti, "Electrocatalysis : understanding the success of DSA", *Electrochimica Acta*, Vol. 45, P. 2377, 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.