

ZrO<sub>2</sub>/Ti 막의 제조와 전기화학적 성질

홍경미, 손원근, 김태일\*, 박수길  
충북대 공업화학과, 충남대\*, (주)시온텍\*\*

Preparation and electrochemical characterization of Zirconium oxide

Kyeong-Mi Hong, Won-Keun Son, Tae-Il Kim, Soo-Gil Park\*\*

Dept. of Industrial chemical Eng. Chungbuk Nat'l Univ., Chungnam Nat'l Univ., Siontech. Co\*\*

**Abstract** - This study has investigated the effects of the etching method of a Ti substrate for a metal oxide electrode on the electrochemical characteristics of the electrode. The HCl etching develops a fine and homogeneous roughness on the Ti substrate. Fabrication and material properties of the catalytic oxide electrode, which is known to be so effective to destruct refractory organics in aqueous waste, were studied. A method to enhance the fabrication reproducibility of the oxide electrode was tested for Ru, Zr, Sn oxide on the Ti substrate using SEM, XRD, Cyclic voltammetry.

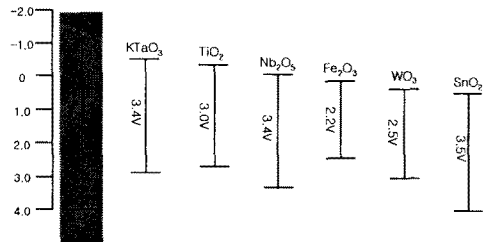


Fig.1 Potential window of materials

2. 본 문

1. 서 론

산업화에 따른 폐수의 증가는 수질 오염의 주요 원인이 되고 있어 이에 대한 효과적인 처리기술의 필요성이 중요하게 부각되고 있다.

현재 처리 기술로

이와 같이 현재 이러한 수처리를 위해 다양한 방법이 연구 되고 있다. 본 연구에서는 수처리를 위해 살균과 탈취 및 수질 정화의 기능을 가지는 차아염소산을 발생에 대한 연구를 목표로 하여 이에 알맞은 전극을 연구하고 있다. 가장 이상적인 전극으로 넓은 전위장을 가지기 때문에 과전위에서도 잘 견디고 화학적 물리적으로 안정된 물질이기 때문에 영구성을 가지는 BDD (boron-doped diamond)전극이 있지만 고가인 단점으로부터 공업적으로는 널리 이용되지 못하고 있다. 현재 공업적으로 차아염소산 발생을 위해 사용되는 전극은 성능적인 면에서 뛰어나고 BDD전극보다는 저렴한 RuO<sub>2</sub>/Ti 이나 IrO<sub>2</sub>/Ti이 많이 이용되고 있으나 이 또한 루테튬이나 이리듐 혼합물 자체가 저렴한 것은 아니고 뿐만 아니라 오랜시간 사용시 용액 전극이 용액 자체에 용해되는 문제 때문에 영구적으로 사용할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 따라서 가격적인 면에서 저렴하면서 성능이 뛰어난, 수명이 안정적인 전극에 개발이 요구되고 있다. 이런 이유로 본 연구는 BDD전극과 비교하여 물질 고유의 전위장을 조사해보았다. 그 결과 다음 Table 1.[1]과 같은 내용을 얻을 수 있다. 그와 같은 내용에 따라서 넓은 전위장을 가지는 물질로써 ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>에 대해 초점을 맞추어 다양한 코팅 방법에 따라서 표면과 전위장을 확인하였으며 RuO<sub>2</sub>/Ti전극과 비교하여 연구해보았다.

2.1 실험 방법

본 연구에서 지르코늄 산화물을 제조하기 위해 같은 전처리 후 각각 다른 두가지 방법으로 하여, 하나는 dip-coating의 방법으로 brushing을 통해 이루어졌으며, 다른 하나는 pluse기술을 통해 전해코팅의 방법으로 이루어졌다.

2.1.1 전극 전처리

본 연구에서 시약은 RuCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 을 (Aldrich.Co) 사용하였으며, 용액을 만들거나 Ti 지지체를 세척하기 위한 물은 전도성이 18.2μm인 초순수를 사용하였다. 불용성 전극의 지지체로는 Ti mesh 형태를 사용하였다.

Ti 지지체 표면의 오염은 재현성 있는 전극을 제작하는데 있어 많은 영향을 준다는 것을 기초 실험을 통해 확인되었기 때문에 산화물 코팅 전까지 Ti 지지체는 여러 단계에 거쳐 전처리 되었다. 먼저 시편은 세정액을 함유한 80℃의 초음파 세척기에서 30분간 세척, 아세톤 용액에 의한 세척, 증류수로 수회 세척된 후, Tri-chloroethylen에서 24시간 이상 탈지되었다. 세척이 이루어진 후 Ti 지지체는 온도를 조절할 수 있는 이중 재킷 비이커에 넣어져 에칭이 수행되었다. 일반적으로 촉매 산화물 전극 제작과 관련한 대부분이 문헌에서 Ti 강력하게 에칭시키기 위해 염산을 사용하여 에칭을 수행하였다. 염산 에칭은 Ti 지지체를 60℃에서 35% 염산에 1시간 동안 담가 수행하였다. 에칭 후에는 다시 Ti 지지체를 초순수에 의해 3회 이상의 세척과 약 1시간 정도의 초음파 세척기에 의해 다시 세척하였다. 에칭 후 세척이 철저하지 이루어지지 않아 불순물이 표면에 존재하는 경우 소결시 전극의 모양이 매우 불규칙한 색을 갖게 됨을 관찰할 수 있었다.

2.1.2 덩코팅(1)

앞의 방법으로 전처리 된 Ti 지지체에 RuCl<sub>3</sub> 용액, SnCl<sub>2</sub> 용액, ZrCl<sub>4</sub>을 제조하여 brushing 코팅을 시켜준다. 코팅 후 전극을 90℃에 건조하고 350℃에서 소성시킨다.

그리고 최종적으로 450°C에서 소결시킨다. 그 후 SEM, XRD, Cyclic voltammetry를 사용하여 전극의 표면 상태와 전기화학적 성질을 알아본다.

### 2.1.3 전해코팅(2)

0.0125M  $Zr(NO_3)_2$  용액을 제조 후, polarization 테스트 이후에 코팅되는 전압범위를 알아본다. 그 범위에서 알맞은 전압값을 정해주고 pulse 기술을 이용해 일정시간 전압을 가해준다. (문헌[3]을 참고하여 10분동안 코팅시 가장 좋은 코팅을 효율을 나타냈으므로 그렇게 정하였다.) 코팅 후, 마지막으로 450°C에서 소결 시켜준다. 그 후 SEM, XRD, Cyclic voltammetry를 사용하여 전극의 표면 상태와 전기화학적 성질을 알아본다.

## 2.2 결과 및 고찰

우선 에칭을 통해 표면의 상태의 변화를 보고 그에 따른 전처리 효과를 확인하고, 코팅 방법에 따라 코팅된 전극의 표면상태를 확인해본다. 그리고 마지막으로 여러 전극의 전기화학적 성질을 비교해본다.

### 2.2.1 전처리-염산 에칭

35% 염산에 60°C에서 1시간 에칭 후 초순수로 여러차례 세척 후 1시간동안 초음파 세척을 한 전극은 처음 Ti 기판과 유관상 비교하면, 처음 Ti은 반짝임이 많은 은색 빛을 띄었으나 에칭 후에는 반짝임을 없애지고 회색이 고루 띄었다. Fig.3은 SEM 이미지를 통해 에칭전과 에칭후의 전극 표면의 변화를 확인할 수 있었다.

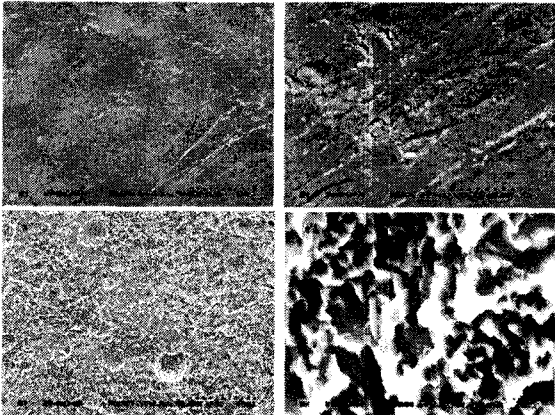


Fig.2 SEM image of before etching((a);  $\times 300$  and (b);  $\times 10000$ ) and After etching((c);  $\times 300$  and (d);  $\times 10000$ )

SEM 이미지로 표면 확인 결과 평편하던 Ti 지지체가 염산에칭을 통하여 많은 흠이 생긴 것을 확인할 수 있었다.

에칭으로 얼마만큼의 질량의 감소가 있었는지 확인하기 위해 에칭 전후에 질량을 측정한 그래프가 Fig.2에 나타나 있다.

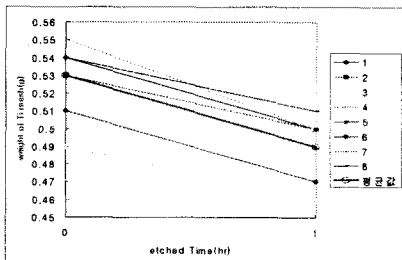


Fig.3 The weight loss of etched Ti substrate

Fig.3를 이용해 질량 감소량을 확인해보면,

Table.1 calculation of coating efficiency

(에칭 전) 평균값	$4.23/8 \approx 0.53$ ①
(에칭 후) 평균값	$3.94/8 \approx 0.49$ ②
(① - ② =) 평균값	$0.29/8 \approx 0.04$

다음과 같이 평균 0.04g(40mg)의 질량감소량을 보인다. 이를 면적  $4cm^2$ 로 나누어 보면,  $10mg/cm^2 \cdot hr$ 을 보인다. 이는 참고 문헌[4]의 실험에서 제시된 감소량보다 좀더 큰 값이긴 하지만 실험의 오차로 생각하여 무시할 정도의 차이로 볼 수 있다.

### 2.2.2 딥코팅과 전해 코팅의 표면 비교

서로 다른 코팅 방법 중 어떤 방법이 코팅 효율이 좋은지 성능 면에서 어떤 방법이 나올지 알아보기 위해 우선 코팅 상태를 확인한다.

따라서 Fig.4에서 코팅 방법에 따른 SEM 이미지와 Fig.5에서 XRD 분석에 대해 알아보았다.

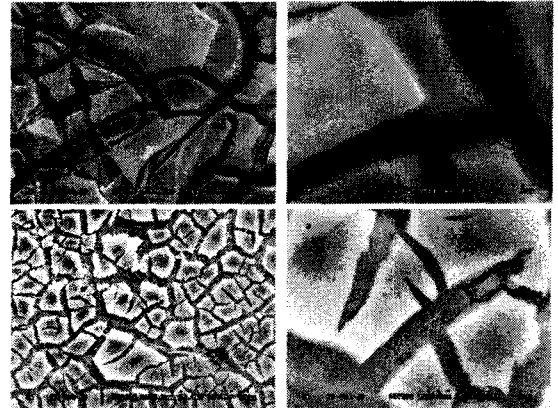


Fig.4 SEM image of  $ZrO_2/Ti$  by dip-coating((a);  $\times 1000$  and (b);  $\times 10000$ ) and electrodeposition((c);  $\times 1000$  and (d);  $\times 10000$ )

SEM 이미지를 보면 전체적으로 코팅이 잘 되어 겹겹으로 사려되나 표면에 crack이 보인다. 두 방법 다 고루 코팅이 되어 지는 듯 보인다. 따라서 좀 더 정확히 알아보기 위해 XRD를 통해 전극 물질을 확인해 보았다. 이를 통해 전극에 문헌을 통해 확인해 본 바에 의하면  $ZrO_2$  패턴이 딥코팅 시 더욱 정확하게 나타나 있다. 하지만 두 경우 다 소결하면서 Ti 기판에서 티타늄 산화물이 형성 되어 티타늄 산화물 피크가 함께 나타났다. 문헌에 E라면  $TiO_{2-x}$ 에서 x가 2부터 0.75까지는 전도성이 매우 좋고, x가 0.75에서 0.5까지는 떨어지다 x가 0.5에서 0.25구간에서의 전도성이 떨어져 x가 0이 되면 전도성이 사라지는 것으로 알려져 있고, 이것은 소결 온도가 500°C 미만까지는 Ti 지지체가 표면이 완전히  $TiO_2$ 로 되지 않고  $TiO_{2-x}$ 에서  $0 < x < 0.5$  상태로 있는 것으로 추정된다. [6]따라서 450°C 소결 후의 티타늄 산화물은 전기전도성이 좋아진다. 이와 더불어 넓은 전위창을 가지는  $ZrO_2$ 을 더불어 차이염소산을 발생 시킬 수 있는 전극 제조가 가능할 것으로 예측된다.

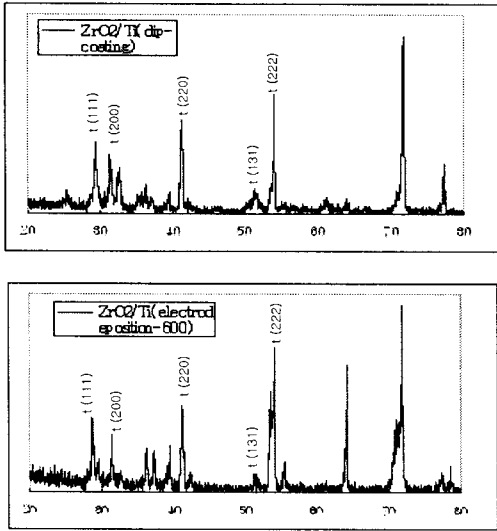
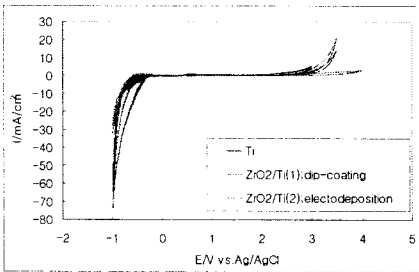


Fig.5 XRD image of ZrO<sub>2</sub>/Ti by dip-coating(a) and electrodeposition(b) after annealing at 450°

### 2.2.3 전극의 전위창

Fig. 5와 Fig. 6에서 Cyclic voltmetry 통해 전극 물질의 전위창을 확인 하였다. 과전위 신소재 전극은 차아염소산을 생산 할 수 있는 전극을 목적으로 연구 되어지고 있다. 이러한 전극은 BDD 전극이 3.0V의 넓은 전위창을 가지므로 전위창이 3.0V 이상의 전극을 필요로 한다.



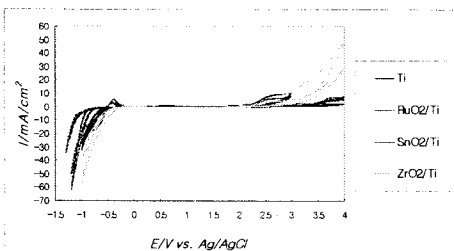
Electrochemical window of Titanium coated ZrO<sub>2</sub>;

Counter electrode-Pt, Reference electrode- Ag/AgCl, Electrolyte-1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Fig.6 Cyclic voltmetry of Ti, ZrO<sub>2</sub>/Ti by dip coating(1), electrodeposition(2)

Table.2 Potential window of ZrO<sub>2</sub>/Ti by dip-coating(1) and electrodeposition(2)

Ti	ZrO <sub>2</sub> /Ti(1)	ZrO <sub>2</sub> /Ti(2)
-0.05~1.95V (2.0V)	0.0~2.5V (2.5V)	-0.25~2.15V (2.4V)



Electrochemical window of Titanium, Tantalum, Titanium coated SnO<sub>2</sub>;  
Counter electrode-Pt, Reference electrode- Ag/AgCl, Electrolyte-1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Fig.7 Cyclic voltmetry to compare potential window of materials

Table.3 Potential widow of materials

Electrode	Ti	RuO <sub>2</sub> /Ti	SnO <sub>2</sub> /Ti	ZrO <sub>2</sub> /Ti
Potential window	-0.25~1.75V (2.0V)	-0.3~2.2V (2.5V)	0~2.5V~ (>2.5V)	-0.25~2.25V (2.5V)

아직 BDD 전극과 같이 3.0V정도는 만족시키지 못하나, 순수 티타늄보다는 전위창이 넓어진 것을 확인 할 수 있었다. 우선 Fig.5를 통해 전해코팅이 담코팅보다 좀더 적은 전위창을 확인 할 수 있었다. 또한, Fig. 6 RuO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>를 전위창을 비교해 볼수 있다. 이를 통해 세 물질 다 전위창이 넓어짐을 알 수 있는데, 이는 SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 물질이 현재 공업적으로 사용되고 있는 RuO<sub>2</sub> 전극과 비슷한 성능을 가질 것으로 예측되어진다. 추후에 차아염소산의 발생량을 비교해 보고 발생량과 수명에 대해 확인해 볼 예정이다.

### 3. 결 론

수질 정화를 위한 차아염소산 발생에서는 높은 전위에서도 견딜 수 있는 과전위 전극이 필요로 한다. 현재는 RuO<sub>2</sub>/Ti 전극이 많이 사용되고 있으나, 루테튬 혼합물이 고가 인 점과 오랜 수명을 가지지 못한다는 단점 때문에 이를 개선하기 위해 과전위 신소재 전극에 대한 연구를 진행하고 있다. 본 연구는 이중의 한 연구 중에 순수 물질만으로 넓은 전위창을 가지는 ZrO<sub>2</sub> 물질에 대한 다양한 코팅 방법을 통해 제조 후 전기화학적 성질을 평가해 보았다. 코팅방법은 담코팅 방법이 비교적 정확한 XRD 패턴을 보이고 전위창도 좀더 넓은 전위창을 가짐을 보아 담코팅의 방법이 우수한 듯 보이나, 이는 전해코팅이 담코팅보다 기술이 더욱 필요하므로 정확하지는 않다. 하지만 담코팅은 손쉽게 누구나 제조할 수 있으므로 공업화하기는 쉬운 방법이다.

지르코늄 산화물의 전위창을 다른 전극과 비교하여 알아본 결과는 2.5V정도의 전위창을 보이고 있다. 이는 지르코늄 이론상의 전극의 전위창인 5.0V에 미치지 못하는 값이지만 과전위 전극으로 사용하기에 적합한 것으로 보인다. 앞으로 더욱 넓은 전위창을 나타내게 하기 위해서는 다양한 방법이 강구 되어야 할 것이다. 또한 이런 전극을 사용하여 그 실험 목적인 차아염소산 발생에 대한 연구가 이루어져야 할 것이다.

### [참 고 문 헌]

- [1] Kinoshida, "Electrochemical Oxygen Technology", John Wiley & Sons, Inc., N.Y.(1992)
- [2] Trasatti, "Electrode of conductive Metallic oxides", Part A, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam(1980)
- [3] Shiow K.Y, "Mechanism of electrolytic ZrO<sub>2</sub> coating on commercial pure titanium", Materials Chemistry and Physics 63 (2000)
- [4] K.W Kim, "Effect of an Etching Ti Substrate on a Catalytic Oxide Electrode", Journal of the Electrochemical Society 148 (2001)
- [5] Weimin Liu, "Preparation and characterization of doped sol-gel zirconia films", Ceramics International 28(2002)