

PF3) 1, 2성분계 DSA 전극의 제조와 성능 평가

박영식*, 김동석¹

대구대학교 보건과학부, ¹대구가톨릭대학교 환경과학과

1. 서 론

전기화학적 처리법은 소규모 수처리에서도 처리효율이 높고, 반응의 제어가 용이하며, 슬러지 발생량이 적으며, 난분해성 독성물질의 파괴능력이 우수한 장점이 있어 전기화학적 처리에 대한 관심이 높아지고 있다.(Chen, 2004)

그러나 전극을 이용한 전기화학적 처리법 중 전기산화법은 스테인리스 스틸, 철, Ir, Ru, Pt 전극 등 주로 단일 성분계 전극의 성능에 초점을 맞추어 연구되고 있다. 단일 성분계 전극 중 Ti를 바탕 금속으로 하여 Ru와 Ir을 코팅한 Ru/Ti 전극과 Ir/Ti 전극이 가장 대표적인 촉매성 산화물 전극이다. 이들 전극은 전극 성능이 우수하지만 수명이 짧거나 (Ru/Ti 전극) 수명은 길지만 유기물 분해율이 낮은 단점을 가지고 있어(Ir/Ti 전극) 성능이 우수하면서 수명이 긴 2성분계 이상의 전극의 개발이 필요하다.(Yu et al., 2007). 전기산화법에 사용하는 전극 중 BDD(boron-doped diamond) 전극과 같은 비 금속성 전극은 높은 산소 방출 과전압(high oxygen overvoltage)을 가지고 있어 OH 라디칼이 많이 생성되어 OH 라디칼 생성에 의한 직접 산화용 전극으로 사용되고, 간접 산화는 양극 표면에서 전기분해시 발생하는 산소와 수소 등에 의해 생성되는 H₂O₂, O₃ 등의 산화제와 전해질로 첨가하는 NaCl 등에 의해 생성되는 염소계 산화제 등에 의해 산화가 이루어지는데, 주로 Ir, Ru 등을 산화시킨 금속산화물 전극이 간접 산화에 주로 이용되는 것으로 알려져 있다.(Simond et al., 1997)

본 연구진들은 Pt/Ti, Ir/Ti 및 Ru/Ti 전극을 이용한 Legionella pneumophila 소독에서 전극의 종류에 따라 발생하는 산화제 농도가 달라지며, Ru-흑연 전극을 이용한 염색폐수의 색 제거에서 다량의 H₂O₂가 나오는 것을 보고한 바 있다.(Park, 2008) 그러나 최근 연구되기 시작한 다성분계 전극의 성능과 특성에 대해서는 연구자들이 보고하고 있으나 산화제 생성량과 전극 성능과의 관계 및 전극재료의 성분조합에 따른 전극 성능에 체계적인 연구는 적은 편이다. 따라서 본 연구는 산화제 생성량이 우수하며 전극 활성이 우수한 다성분계 전극을 개발하기 위한 기초연구로 Pt, Ru, Sn, Sb 및 Gd를 전극재료로 선정하고 단일 성분 전극의 성능과 산화제 생성량을 관찰하고 2성분계 전극을 제조하여 전극의 성능과 산화제 생성 경향을 고찰하여 DSA 전극 개발을 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

2. 재료 및 실험 방법

전극 코팅 재료로는 Ru, Pt, Sn, Sb 및 Gd를 사용하였다. 전극은 다음과 같은 방법에 의하여 제조하였다. 63 x 115 mm 크기의 메쉬형 Ti 판을 40% NaOH 용액에 함침하고 80°C

에서 2시간동안 유지하여 Ti 판에 묻어 있는 기름기를 제거하고 35% HCl로 61±2°C에서 1시간동안 에칭하고 초순수로 세척한 뒤 자연 건조하여 전처리 하였다.

1성분계 전극 중 Pt/Ti 전극은 현재 상업적으로 이용 가능하므로 구매하여 사용하였으며, Sn/Ti, Sb/Ti, Ru/Ti 및 Gd/Ti 전극은 제조하여 사용하였다. 2성분계 전극은 Ru-Sn/Ti, Ru-Sb/Ti, Ru-Pt/Ti 및 Ru-Gd/Ti 등 Ru계 전극, Sn-Sb/Ti 전극, Pt-Gd, Pt-Sn/Ti 및 Pt-Sb/Ti 등 Pt계 전극을 각각 9:1, 7:3, 5:5, 3:7 및 1:9의 몰 비로 1성분계 전극과 같은 코팅액과 방법으로 제조하였다. 제조한 전극의 성능평가는 양이온성 염료인 Rhodamine B(RhB)의 분해를 이용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 1성분계 전극의 성능 평가

RhB 농도를 30.6 mg/L, NaCl 농도를 1 g/L, 전류를 2 A로 유지하면서 반응 속도가 차이나는 반응 초기에 전극의 RhB 분해능 비교가 쉬우므로 단위 전력당 2분간 제거된 RhB 농도를 Fig. 1에 나타내었다. RhB 농도 감소는 Ru/Ti > Sb/Ti > Pt/Ti > Gd/Ti > Sn/Ti 전극의 순서로 나타났다.

단위 전력당 생성 산화제 농도를 Fig. 2에 나타내었다. Free Cl은 Sb/Ti > Ru/Ti > Pt/Ti ≃ Sn/Ti 전극의 순서로 나타났고, ClO₂는 Sb/Ti > Ru/Ti ≃ Pt/Ti > Sn/Ti의 순서로, H₂O₂는 Ru/Ti > Sb/Ti > Pt/Ti ≃ Sn/Ti, O₃는 Ru/Ti > Sb/Ti > Pt/Ti > Sn/Ti의 순서로 나타났다. Sb/Ti 전극은 염소계 산화제 생성량이 가장 많았으며, Ru/Ti 전극은 H₂O₂와 O₃ 생성량이 가장 많은 것으로 나타나 Sb/Ti와 Ru/Ti의 산화제 생성량이 다른 전극보다 높은 것으로 나타났다. 이는 Ru/Ti와 Sb/Ti 전극의 높은 RhB 분해와 높은 산화제 생성 경향은 직접 정량화하기는 어렵지만 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

3.2. 2성분계 전극의 성능 평가

Ru와 다른 재료를 혼합한 Ru계 2성분, Sn-Sb 전극 및 Pt와 다른 성분을 혼합한 Pt계 전극을 제조하여 RhB 분해 성능을 실험한 결과 Ru-Sn 계 전극의 성능이 가장 우수한 것으로 나타났다.

Fig. 3에 각 전극에 따른 단위 전력당 산화제 생성량을 나타내었다.

RhB 제거 성능이 가장 우수하였던 Ru:Sn=9:1 전극의 4종류의 산화제 생성 농도가 높은

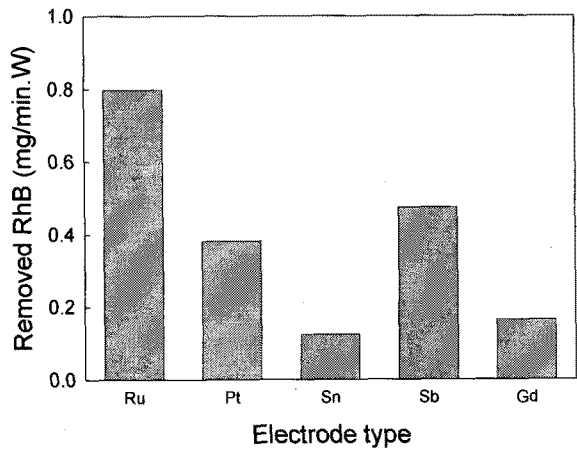


Fig. 1. Comparison of electrode materials for the removed RhB per 2 min and unit W(NaCl conc., 1.0 g/L; Current, 2 A).

것으로 나타났다. Ru-Sn/Ti 전극에서는 첨가한 염소가 활성 염소 종으로 바뀌기 때문에 전극에 의한 직접 산화보다는 산화제에 의한 간접 산화로 인한 염료의 색도 제거율이 높다고 보고한 Panizza 등(2007)의 결과와 Ru에 Sn을 첨가한 Ru-Sn/Ti 전극은 염소 발생 과전압이 낮기 때문에 염소계 산화제 발생량이 많다고 보고한 Nanni 등(1999)의 결과와 비교할 때 본 연구에서의 Ru-Sn/Ti 전극의 빠른 RhB 제거능과 Fig. 3의 높은 Cl계 산화제 농도와 일치하는 결과를 얻었다.

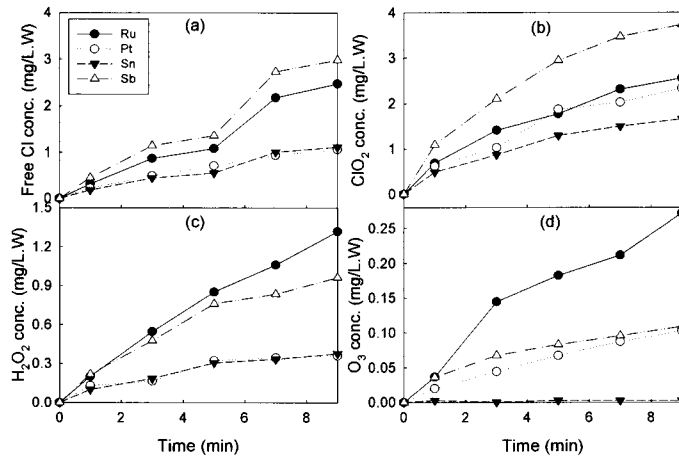


Fig. 2. Effect of electrode type on the oxidants formation per electric power (a free Cl; b ClO₂; c H₂O₂; d O₃).

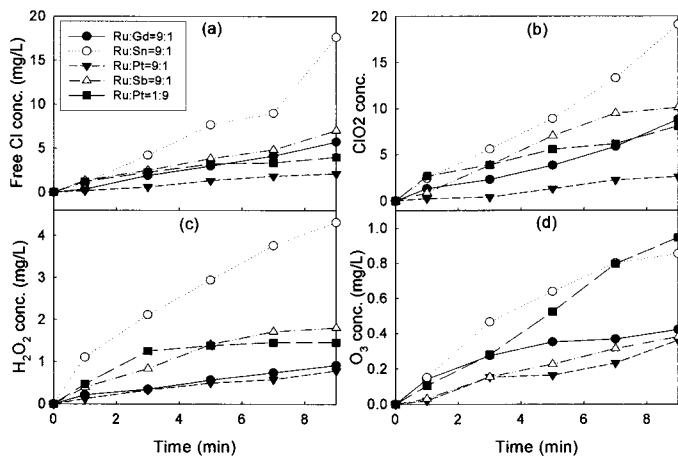


Fig. 3. Effect of electrode type on the oxidants formation per electric power in two component electrode (a free Cl; b ClO₂; c H₂O₂; d O₃).

4. 요약

성능이 우수한 다성분계 전극을 개발하기 위하여 Pt, Ru, Sn, Sb 및 Gd의 5 종류 금속을 이용하여 1성분계 전극의 성능과 산화제 생성량 및 2성분계 전극의 성능과 산화제 생

성 경향을 고찰하여 다음의 결과를 얻었다.

1. RhB 농도 감소는 Ru/Ti > Sb/Ti > Pt/Ti > Sn/Ti > Gd/Ti 전극의 순서로 나타났으나 단위 전력당 2분간 제거된 RhB 농도 감소는 Ru/Ti > Sb/Ti > Pt/Ti > Gd/Ti > Sn/Ti 전극의 순서로 나타났다. 생성된 산화제 농도는 $\text{ClO}_2 > \text{free Cl} > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{O}_3$ 의 순서였으며 Gd/Ti 전극의 경우 산화제가 거의 생성되지 않는 것으로 나타났다. 모든 전극에서 OH 라디칼이 거의 생성되지 않는 것으로 나타났다. Ru/Ti와 Sb/Ti 전극의 높은 RhB 분해와 산화제 생성 농도는 정확하지는 않지만 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

2. Ru계 2성분 전극(Ru-Gd/Ti, Ru-Pt/Ti, Ru-Sn/Ti 및 Ru-Sb/Ti)은 모두 1성분계 전극보다 RhB 분해성능이 높아지는 것으로 나타났으며, Ru계 2성분 전극 중 가장 성능이 우수하였던 전극은 Ru:Sn=9:1 전극으로 나타났다. Sn-Sb/Ti 전극은 Sn:Sb=1:9의 전극 성능이 우수한 것으로 나타났으나 Sb/Ti 전극과의 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. Pt계 전극(Pt-Gd/Ti, Pt-Sn/Ti, Pt-Sb/Ti)은 대체로 두 성분 혼합에 따른 RhB 분해효과 상승은 없는 것으로 나타났다. 2성분계 전극 중 RhB 제거 성능이 가장 우수하였던 Ru:Sn=9:1 전극에서 4종류의 산화제 생성 농도가 높은 것으로 나타났다. Ru:Pt=9:1 전극은 RhB 분해 성능이 5 전극 중 가장 낮았으며, 산화제도 생성량이 가장 적은 것으로 나타났다. Ru-Sn/Ti 계 전극의 RhB 분해 성능과 산화제 생성 농도가 실험한 모든 1, 2성분계 전극에서 높은 것으로 나타나 향후 3, 4성분계 전극 제조시 이를 바탕으로 제조하고 다른 물질들은 보조재료로서 사용할 필요성이 있는 것으로 사료되었다.

참 고 문 헌

- Chen, G., 2004, Electrochemical technologies in wastewater treatment, Sep. and Purifi. Tech., 38, pp. 11-41.
- Yu, H.C. and Park, S.C., 2007, Electrochemical treatment of wastewater containing Fluoride, J. of Korean Soc. of Environ. Eng., 29(10), pp. 1126-1130.
- Simond, O., Schaller, V. and Cornillis, C., 1997, Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes, Electrochimica Acta, 42(13/14), pp. 2009-2012.
- Park, Y.S., 2008, Decolorization of a Rhodamine B using Ru-graphite electrode, J. of the Environ. Sci., 17(5), pp. 547-553.
- Panizza, M. and Cerisola, G., 2007, Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes, Appl. Catal. B: Environ., 75, pp. 95-101.
- Nanni, L., Polizzi, S., Benedetti, A. and Battisti, A.D., 1999, Morphology, microstructure, and electrocatalytic properties of $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ thin films, J. Electrochem. Soc., 146, pp. 220-225.