

PF7)

3, 4성분계 DSA 전극의 제조와 성능 평가

박영식*, 김동석¹

대구대학교 보건과학부, ¹대구가톨릭대학교 환경과학과

1. 서 론

생물학적 처리공정의 한계 때문에 난분해성 폐수를 처리할 수 있는 다양한 물리, 화학적 공정들이 연구되었다. 이들 공정 중에서 전기화학적 공정은 지난 이십년 이래로 주목을 받아 왔다. 전기화학적 공정은 종래 공정과는 다른 다음의 장점이 있다. 다양성: 전기응집(electrocoagulation)과 전기부상(electroflotation)공정은 물론 직접과 간접 유기화합물 산화, 금속 환원, 전기 석출(electrodeposition) 공정에 의한 액상과 고상 폐기물 처리에 이용될 수 있다. 2) 자동화: 전류와 전위는 쉽게 제어할 수 있어 처리 공정의 자동화가 용이하다. 3) 환경 친화성: 전기화학적 공정은 전극 표면의 전자 교환에 의해 처리하는 공정으로 다른 화학물질의 첨가가 필요하지 않은 친 환경적 공정이다.(Coast et al., 2008)

금속 산화물 전극이 오염물질의 산화를 촉진시키기 때문에 고농도의 오염물질을 함유하고 있는 폐수의 처리에 이용된다. 금속 산화물 전극인 DSA 전극(dimensionally stable anode)이 촉매 활성도가 높고, 양극 부식에 대한 높은 내구성, 기계적인 안정성이 우수하기 때문에 폐수 처리에 많이 이용되고 있다.(Malpass et al., 2006) DSA 전극은 Ti과 같은 금속 지지체에 전기적으로 전도성이 있는 산화층을 침적시켜 제조한다. DSA 전극은 오염물질과 전극 표면 사이의 직접 전자 교환에 의하여 오염물질이 산화되거나, H₂O₂, O₃, ClO₂ 및 Cl₂ 등의 높은 산화력을 가진 산화제가 생성되어 이들 산화제에 오염물질 산화를 촉진시키는 간접 산화에 의해 산화시킨다. DSA 전극은 살충제, 염료, 페놀 및 포름알데히드 등과 같은 여러 가지 유기 화합물 산화에 효율적인 것으로 알려져 있다.(Rajkumar et al., 2006)

DSA 전극의 전도층(conductive layer)은 일반적으로 활성 금속 산화물과 불활성 금속 산화물의 혼합물로 형성되어 있다. 활성 금속 산화물(active oxide)은 전기 촉매(electrocatalysts)와 같이 거동을 하고, 불활성 금속 산화물은 활성 성분의 촉매 활성과 수명과 관계되는 전기화학적 특성을 조절하는 것으로 알려져 있다.

현재까지 널리 사용되는 활성 금속 산화물은 Ir, Ru, 및 Pt 등을 산화할 때 생기는 IrO₂, RuO₂ 및 PtO₂ 등의 물질인데, 이들 금속은 고가이고 전극 활성이 좋지 못하거나 수명이 짧은 단점 등을 가지고 있어 이들 단일 성분의 물질에 다른 물질을 보조 성분으로 첨가하여 전극 활성을 높이고, 수명을 늘리는 등의 시도가 이루어지고 있다.(Yang et al., 2000)

본 연구진들은 Ru, Pt, Sn, Sb 및 Gd 다섯 종류의 물질을 이용하여 1, 2성분계 전극을 제조하여 성능과 생성 산화제 농도를 평가한 결과 1성분계 전극에서는 Ru의 성능이 가장 우수하였으며, 2성분계 전극에서는 Ru:Sn=9:1(몰 비) 전극의 성능이 가장 우수하였다고 보고하였다.(박영식, 2008) 본 연구는 바탕금속으로 Ti 메쉬를 사용하고 1, 2성분계 전극 실험자료를 기초로하여 전극의 주성분으로 Ru를 선택하고 보조성분으로 Pt, Sn, Sb 및 Gd를 선정

하여 3, 4성분계 전극의 성능과 산화제 생성 경향을 고찰함과 동시에 산화제 생성능과 난분해성 물질 제거율이 높은 다성분계 전극 개발을 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

2. 재료 및 실험 방법

전극 코팅 성분은 Ru, Pt, Sn, Sb 및 Gd(RuCl_3 , K_2PtCl_6 , $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 및 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 사용하였다. 전극은 다음과 같은 방법에 의하여 제조하였다. 63 x 115 mm 크기의 메쉬형 Ti 판을 40% NaOH 용액에 함침하고 80°C에서 2시간동안 유지하여 Ti 판에 묻어 있는 기름기를 제거하고 35% HCl로 61±2°C에서 1시간동안 에칭하고 초순수로 세척한 뒤 자연 건조하여 전처리 하였다. 3성분계 전극은 Ru:Sn:Gd=9:1:1, Ru:Sb:Gd=9:1:1, Ru:Sn:Sb=9:1:1 및 Ru:Pt:Gd=5:5:1 전극을 제조하였으며, Ru 0.05 M을 기준으로 다른 전극 성분의 몰 비를 맞추었다. 전극 성분을 HCl(35%)과 n-butanol이 2:8의 비율로 혼합된 용액 50 mL에 투입하고 교반하여 코팅액을 제조하였다. 혼합 용액을 붓으로 도포하고 80°C로 유지되는 건조기에서 5분 동안 건조시켜 용매를 증발 시킨 뒤, 500°C로 유지되는 전기로에서 5분 동안 소성시킨 뒤 상온으로 냉각시켰다. 이 과정을 20회 반복하고 최종적으로 500°C로 유지되는 전기로에서 1시간동안 소성시켜 전극을 제조하였다.

4성분계 전극 중 Ru:Sn:Sb:Gd=9:1:1:1 전극과 Ru:Sn:Sb:Pt=9:1:1:1 전극은 4 성분을 몰 비(기준 : Ru, 0.05 M)에 맞게 혼합하여 코팅액을 제조하고 3성분계 전극과 같은 방법으로 제조하였으며, Ru:Sn:Sb:Gd 전극과 Ru:Sn:Sb:Pt 전극은 0.05 M의 Gd와 Pt를 각각 Ti 판에 먼저 1차 코팅하고 Ru:Sn:Sb=9:1:1를 3성분계 전극과 같은 방법으로 2차 코팅하여 제조하였다. Ru:Sn:Sb:Gd 전극과 Ru:Sn:Sb:Pt 전극은 0.025 M의 Sb와 Gd, Sb와 Pt 혼합물을 각각 Ti 판에 먼저 1차 코팅하고 Ru:Sn=9:1(기준 : Ru, 0.05 M)를 3성분계 전극과 같은 방법으로 2차 코팅하여 제조하였다(4성분계 전극 중 2차 코팅한 전극은 전극 표기시 1차 코팅한 전극의 성분을 진하게, 밑줄을 그어 표시하였음). 제조한 전극의 성능평가는 양이온성 염료인 Rhodamine B의 분해를 이용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 3성분계 전극의 성능 평가

전류는 2 A로 흘러주었지만 전극에 걸리는 전압이 전극마다 다르기 때문에 적용 전력(W)이 달라지므로 2분 동안 단위 W당 제거된 RhB 농도를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 Ru:Sn:Sb=9:1:1와 Ru:Pt:Gd=5:5:1 전극이 2성분계인 Ru:Sn=9:1 전극보다 성능이 우수한 것으로 나타났고 Ru:Sn:Gd=9:1:1 전극은 Ru:Sn=9:1 전극과 유사하게, Ru:Sb:Gd=9:1:1 전극은 성능이 떨어지는 것으로 나타났다.

각 전극에 따른 단위 전력당 산화제 생성량을 측정한 결과 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극에서 발생하는 모든 산화제 농도가 Ru:Pt:Gd=9:1:1 전극보다 높은 것으로 나타나 산화제 생성경향과 RhB 분해율과는 상관관계가 있는 것으로 사료되었다.

3.2. 4성분계 전극의 성능 평가

Fig. 2에 2분 동안 단위 W당 제거된 RhB 농도를 나타내었다. 그림에서 보듯이 Ru:Sn:Sb=

9:1:1 전극의 성능이 가장 우수한 것으로 나타났다. 4성분계 전극 중 Gd를 1차 코팅하고 Ru:Sn:Sb=9:1:1을 2차 코팅한 Ru:Sn:Sb:Gd 전극의 성능이 우수한 것으로 나타났다.

Fig. 3에 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극과 4성분계 전극 중 성능이 우수하였던 2 종류의 전극(Ru:Sn:Sb:Gd와 Ru:Sn:Sb:Pt 전극) 등 3 종류의 전극에서 발생하는 산화제를 나타내었다. 모든 전극에서 염소계 산화제인 free Cl과 ClO₂가 많이 생성되는 것으로 나타났다. Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극에서 생성되는 산화제 농도가 다른 두 종류의 4성분계 전극에서 발생하는 산화제 농도보다 높은 것으로 나타났고 4성분 전극의 경우 Ru:Sn:Sb:Gd 전극의 산화제 농도가 Ru:Sn:Sb:Pt 전극이 높거나 유사한 경우로 나타나 산화제 생성 경향과 RhB 분해능과는 유사한 결과를 나타내었다. 실험한 모든 전극에서 OH 라디칼은 검출되지 않았다.

3.3. Ru:Sn:Sb 전극과 Ru:Sn:Sb:Gd 전극의 표면 특성

Fig. 4 (a)에 전처리로 에칭하기 전의 바탕금속인 Ti 메쉬와 염산으로 에칭한 Ti 메쉬를 나타내었다. 에칭을 하기 전의 Ti 메쉬는 표면이 매끄러운 것으로 나타났으며, 35% 염산으로 에칭한 후의 Ti 메쉬는 매우 거친 표면조직을 가지는 것을 관찰할 수 있었다. 염산 에칭에 의해 ~1 μm 정도 깊이까지 에칭된 것을 볼 수 있었다. 염산 에칭 후 밝은 금속 Ti의 색이 회색으로 변화되었는데, 이는 염산 에칭시 용해되어 생성된 Ti 이온이 수소 이온과 반응하여 titanium hydride(TiH₂)이 표면에 형성되었기 때문이라고 사료되었다. Kim 등(2000)은 옥살산으로 에칭한 Ti보다 염산으로 에칭한 Ti가 미세한 흠이 많아 코팅 용액을 도포할 때 모세관 현상에 의해 표면에 대한 젖음도(wettability)가 좋아져 균일하게 도포된다고 보고한 결과로 볼 때 Fig. 10 (b)의 Ti 메쉬의 염산 에칭으로

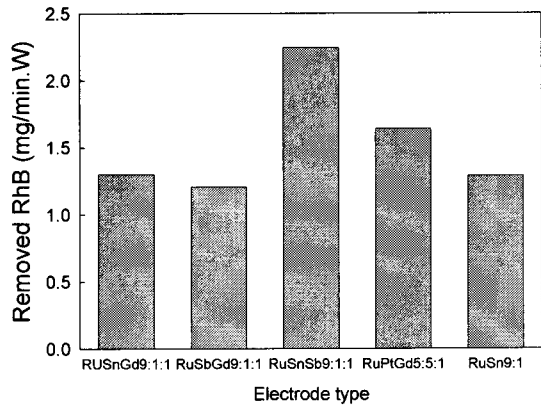


Fig. 1. Effect of electrode material on the removed RhB with unit W at 2 min in three components electrode.

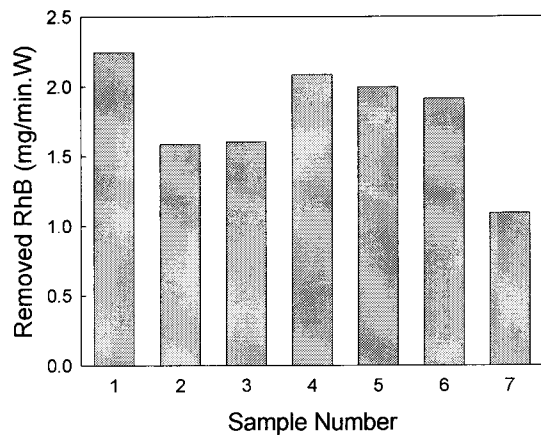


Fig. 2. Effect of electrode material on the removed RhB with unit W at 2 min in four components electrode(1, Ru:Sn:Sb=9:1:1; 2, Ru:Sn:Sb:Gd=9:1:1:1; 3, Ru:Sn:Sb:Pt=9:1:1:1; 4, Ru:Sn:Sb:Gd; 5, Ru:Sn:Sb:Pt; 6, Ru:Sn:Sb:Gd; 7, Ru:Sn:Sb:Pt).

인해 Ti 메쉬 표면이 거칠게 되어 코팅 용액이 균일하게 도포될 것이라고 판단되었다.

Fig. 5 (a)는 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극, (b)는 Ru:Sn:Sb:Gd 전극의 SEM 사진을 나타내었다. 두 전극 모두 전극 물질이 균일하게 도포되어 있었으며, 열 소성을 통해 전극 성분을 코팅할 때 발생하는 "mud crack"이 발생한 것이 관찰되었으나 Ru 전극에서 보고된 것과 같은 잘 발달된 mud crack은 아닌 것으로 나타났다. Kim 등(2001)은 Ru 단일성분은 전극 표면에 mud crack이 잘 발달되지만 Sn이나 Ti가 혼합된 경우는 특정한 조성 비율의 경우에만 mud crack이 발달된다고 보고한 결과와 같이 유사한 결과를 얻었다.

Fig. 6 (a)와 (b)에 Ru:Sn:Sb와 Ru:Sn:Sb:Gd 전극의 EDX 스펙트럼을 나타내었다.

Ru:Sn:Sb 전극의 경우 모재로 사용한 Ti와 Ru, Sn, Sb가, Ru:Sn:Sb:Gd 전극의 경우 Gd도 관찰되었다. 두 전극 모두 Cl이 나타나는데, Ru, Sn, Sb 및 Gd의 precursor 용액 속의 RuCl_3 , $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 및 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 소결시 완전한 양론적 산화물 RuO_2 , SnO_2 , SbO_2 및 GdO_2 등으로 산화되는데, 500°C 이하에서 소결시 완전 산화하지 못해 비양론 산화물인 RuCl_3 , SnCl_4 , SbCl_3 및 GdCl_3 형태로 남아 있는 것으로 사료되었다. Kim 등(2001)은 이 현상을 금속이온과 산소가 비양론적 산화물 상태로 결합하기 때문이라고 보고하였다. 산화물 전극이 촉매적 활성을 갖기 위해

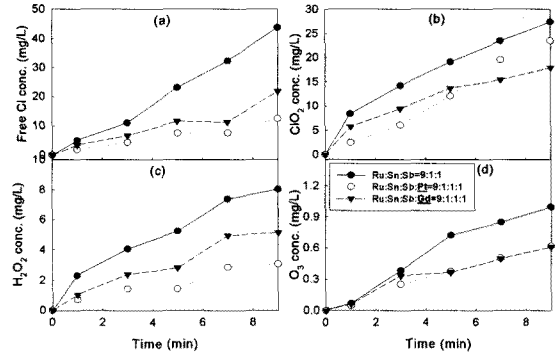


Fig. 3. Effect of electrode type on the oxidants formation per electric power in four component electrode (a) free Cl, (b) ClO_2 , (c) H_2O_2 , (d) O_3 .

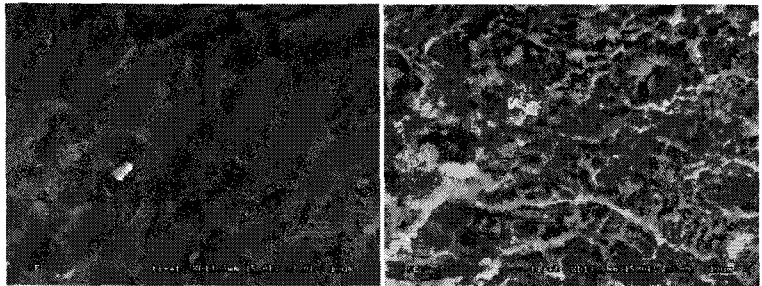


Fig. 4. SEM photographs of the Ti mesh (a) raw Ti (b) after etching with 35% Hcl for 1 h (x 3000).

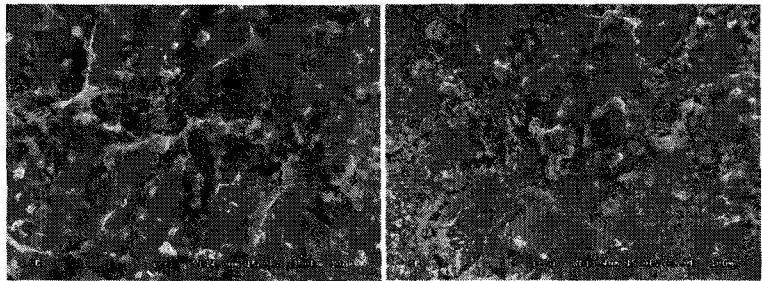


Fig. 5. SEM photographs of the electrode (a) Ru:Sn:Sb (b) Ru:Sn:Sb:Gd (x 3000).

서는 산화층 내에 RuO_2 , SnO_2 등의 양론적 산화물의 비양론율(degree of non-stoichiometry)이 존재하여야 한다고 알려진 보고로 볼 때 500°C 에서 소성한 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극의 높은 RhB 분해능과 관련 있는 것으로 사료되었다.(Yao et al.m, 1981)

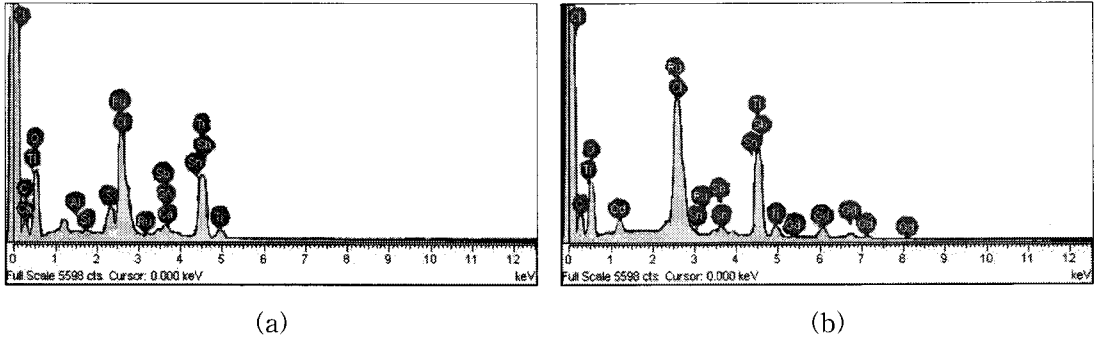


Fig. 6. EDX spectrum of Ru:Sn:Sb and Ru:Sn:Sb:Gd electrode((a) Ru:Sn:Sb=9:1:1, (b) Ru:Sn:Sb:Gd).

4. 요약

성능이 우수한 다성분계 전극을 개발하기 위하여 Ru를 주 전극성분으로 Pt, Sn, Sb 및 Gd를 보조 전극성분으로 하여 3, 4성분계 전극의 성능과 산화제 생성량 및 전극 표면 분석을 행하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 2분 동안 단위 W당 제거된 RhB 농도는 Ru:Sn:Sb=9:1:1 > Ru:Pt:Gd=5:5:1 > Ru:Sn=9:1 > Ru:Sn:Gd=9:1:1 > Ru:Sb:Gd=9:1:1로 나타났다. Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극에서 발생하는 free Cl, ClO_2 및 H_2O_2 농도가 다른 전극보다 높은 것으로 나타나 산화제 생성경향과 RhB 분해율과는 상관관계가 있는 것으로 사료되었다. 4성분계 전극 중에서 Ru:Sn:Sb:Gd 전극의 성능이 가장 우수한 것으로 나타났으나 3성분계 전극인 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극보다 성능이 떨어지는 것으로 나타났다. Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극에서 생성되는 산화제 농도가 다른 두 종류의 산화제 농도보다 높은 것으로 나타났고 4성분 전극의 경우 Ru:Sn:Sb:Gd 전극의 산화제 농도가 Ru:Sn:Sb:Pt 전극이 높거나 유사한 경우로 나타나 산화제 생성 경향과 RhB 분해능과는 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 초기 RhB 분해 속도가 높은 전극의 COD 제거율도 높은 것으로 나타났다. OH 라디칼은 발생하지 않지만 염소계 산화제 농도가 높고 RhB 제거율이 높아 Ru를 주 성분으로 한 전극의 RhB 분해는 주로 간접 산화작용에 의한 것이며, 개발된 3, 4 성분계 산화물 전극은 간접 산화용 전극임을 알 수 있었다. 에칭을 하기 전의 Ti 판은 표면이 매끄러운 것으로 나타났으며, 35% 염산으로 에칭한 후의 Ti 메쉬는 매우 거친 표면조직을 가지는 것을 관찰할 수 있었다. Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극과 Ru:Sn:Sb:Gd 전극의 SEM 사진을 관찰한 결과 두 전극 모두 전극 물질이 균일하게 도포되어 있었으며, 두 전극 모두 열소성을 통해 전극 성분을 코팅할 때 발생하는 “mud crack”이 발생한 것이 관찰되었다. EDX 분석에서 Cl이 관찰되었는데, 전극 성분의 불완전 산화로 인한 비양론적 산화물 때문이며

이는 RhB 분해성능과 관련 있는 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 2007년도 지방대학육성지원과제(지역대학우수과학자)의 지원을 받아 진행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Coast, C.R., Botta, C.M.R., Espindola, E.L.G., Oliva, P., 2008, Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA[®] electrodes, *J. of Hazard. Mater.*, 153, 616-627.
- Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Machado, S.A.S., Olivi, P., Motheo, A.J., 2006, Oxidation of the atrazine at DSA[®] electrodes, *J. of Hazard. Mater. B*, 137, 565-572.
- Rajkumar, D., Kim, J.G., 2006, Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment, *J. Hazard. Mater.*, 136, 203-212.
- Yang, C.H., Lee, C.C., Wen, T.C., 2000, Hypochlorite generation on Ru-Pt binary oxide for treatment of dye wastewater, *J. Appl. Electrochem.*, 30, 1043-1051.
- 박영식, 2008, 산화제 생성율이 높은 4성분계 촉매성 산화물 전극(DSA)을 이용한 염료의 간접 산화처리, 한국학술진흥재단 2007년도 지역대학우수과학자 최종보고서, pp. 8-22.
- Kim, K.W., Lee, E.H., Kim, J.S., Choi, J.G., Shin, K.H., Lee, S.H., Kim, K.H., 2000, Fabrication and material properties of Ru-Sn-Ti ternary mixed oxide/Ti electrode (I), *Korean J. Chem. Eng.*, 38(6), 774-782.
- Kim, K.W., Lee, E.H., Kim, J.S., Choi, J.G., Shin, K.H., Lee, S.H., Kim, K.H., 2001, Electro-activity and life time properties of Ru-Sn-Ti ternary mixed oxide/Ti electrode(II), *Korean J. Chem. Eng.*, 39(2), 138-143.
- Yao, R.S., Orehtsky, J., Visscher, W., Srinivasan, S., 1981, Ruthenium-based mixed oxides as electrocatalysts for oxygen evolution in acid electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 128(9), 1900-1904.