

전착 이산화납전극의 제조 및 특성에 관한 연구

김재관·이충영*·남종우

인하대학교 화학공학과

*인하공업전문대학 공업화학과

(1992년 6월 29일 접수, 1993년 3월 2일 채택)

A Study on the Preparation and Characteristics of Electrodeposited Lead Dioxide Electrodes

Jae Kwan Kim, Chung Young Lee*, and Chong Woo Nam

Dept. of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Dept. of Industrial Chemistry, Inha Technical Junior College, Incheon 402-752, Korea

(Received June 29, 1992, Accepted March 2, 1993)

요약: 티타늄마드라스 소지에 PbO_2 를 전착하는 과정에서 전해액에 여러 가지 산과 유기물질의 첨가는 PbO_2 전착층의 물성에 큰 영향을 준다. XRD결과 β - PbO_2 가 산성 전해액에서 전착되는 것을 확인하였다. 본 실험에서 사용된 첨가제 중 전해액에 sodium lauryl sulfate를 첨가할때 산소과전압이 가장 높은 PbO_2 가 전착되었으며 polyethylene glycol을 첨가할때는 염소과전압이 가장 낮은 PbO_2 가 전착되었다. PbO_2 의 산소과전압과 염소과전압은 PbO_2 를 전착하는 동안 행하는 교반에 크게 의존한다. SEM결과 전착하는 동안 교반하지 않고 전착한 PbO_2 결정이 교반하여 전착한 PbO_2 보다 더욱 크다는 것을 관찰하였다. 또한 산성전해액에서 PbO_2 를 전착할 경우, PbO_2 결정 크기가 클수록 산소과전압은 커지며 PbO_2 결정 크기가 작을수록 염소과전압은 낮아졌다. $HClO_4$ 의 존재하에서 PbO_2 를 전착할 경우 560g/l $Pb(NO_3)_2$, 65~70°C, pH>1에서 최적의 전착전류효율을 나타내었다.

Abstract: Addition of various acids or organic compounds to the electrolyte solution during the electrodeposition of PbO_2 on titanium madras substrate strongly affected performance of the deposited PbO_2 layer. Results of X-ray diffractometry ascertained that β - PbO_2 was deposited in acidic electrolyte. Among additives used in this experiment, PbO_2 with a high oxygen overvoltage was electrodeposited when sodium lauryl sulfate was added, and PbO_2 with a lower chlorine overvoltage was electrodeposited when polyethylene glycol was added to the electrolyte solution. The oxygen and chlorine overvoltage of PbO_2 was strongly dependent on the stirring provided during the electrodeposition experiment. It was observed by the SEM results that the PbO_2 grains deposited when stirring was not provided during the electrodeposition have larger than PbO_2 grains deposited by stirring. In the PbO_2 deposition under acidic electrolyte, the oxygen overvoltage increased with larger PbO_2 grains and the chlorine overvoltage decreased with smaller PbO_2 grains. The optimal current efficiency of PbO_2 in the presence of perchloric acid was observed at $Pb(NO_3)_2$ 560g/l, 65~70°C, and pH>1.

1. 서 론

최근에 PbO_2 , RuO_2 , MnO_2 , IrO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 , V_2O_5 , C_3O_4 등 이들 복합산화물을 주성분으로 한 금속산화물 전극에 관하여 연구되고 있다[1, 2]. 그 중 PbO_2 는 양극재료로서 낮은 전기 저항, 불용성 및 높은 산소과전압 등의 장점을 지니고 있다. PbO_2 는 사방정계 α -형과 정방정계 β -형의 두 가지 이성체가 존재하며 β - PbO_2 가 α - PbO_2 보다 산소과전압이 높은 것으로 보고되어 있는데 β - PbO_2 는 주로 산성 전해질용액에서 전착되며 α - PbO_2 는 알칼리성 전해질용액에서 전착된다[3, 4]. 그리고 PbO_2 는 산소과전압이 큰 백금전극의 경우와는 달리 상이한 유기전해반응이 일어나는 경우가 많이 있으며 백금에 비해 저렴하여 장차 새로운 유기 및 무기전해 공정용전극개발에 활용될 것으로 기대된다[5]. PbO_2 는 흔히 graphite, carbon, iron, steel, 귀금속 등을 소지로한 전착법으로 제작되었으며[6-8], 전착시 첨가물질에 따라 PbO_2 의 전기화학적 특성이 변화하게 된다. 또한 이들은 모두 PbO_2 의 강력한 산화력으로 인해 전기적 접촉이 매우 어려운데 이는 PbO_2 층과 전선 또는 소지간에 PbO_2 의 강력한 산화력에 의해 전도성이 낮은 산화물층이 형성되어 Joule열의 발생으로 용출 현상이 일어나기 때문이다. 귀금속은 이상과 같은 결함은 없지만 고가이므로 비경제적이다. 따라서 본 연구에서는 위의 결함을 없애고 내식성이 큰 PbO_2 를 전착시키기 위하여 티타늄을 전착용 소지로 사용하여[5, 6] 각종 산과 유기첨가제를 첨가한 전해액중에서 β -형의 PbO_2 를 전착하였다. 또한 전해시 전해전류효율을 크게 하기 위하여 기관형이 아닌 마드래스형의 티타늄소지금속에 PbO_2 를 전착시켰으며, 전착된 PbO_2 를 전착시켰으며, 전착된 PbO_2 의 무기물 및 유기물 전해용 전극으로서의 성능을 검토하기 위하여 전착 방법과 첨가제의 첨가에 따른 각 전극의 산소 발생과 염소발생 과전압을 측정하여 그 특성을 비교 검토하고자 하였다. 본 PbO_2 전착전극은 과염소산염, 과황산염, 브롬산염, 과요오드산염, 과할로겐산염 등과 같은 무기화합물 전해제조에도 활용될 것이며, 환경폐수의 살균, 분해, 탈색, 탈취 등에 사용되는 오존의 전해제조 양극산화용 전극으로서도 활용이 기대된다[7].

2. 실험방법

2. 1. 시약 및 소지금속 전처리

금속산화물 전착에 사용한 $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ 는 Aldrich제 일급시약이었으며, 각종 산은 Junsei 또는 Merck제, 유기첨가제는 모두 Hayashi 또는 Wako제 특급시약이었다. 전착소지용 티타늄은 Showa제로 순도 99.7%의 두께 1.2mm인 마드래스형으로 티타늄을 리드선으로 점용접하여 사용하였으며, 2.5×4 cm 크기로 절단한 후 Trichloroethylene에 하루정도 침적시켜 탈지한 다음 3% HF중에서 3분간, $80^\circ C$ 의 60% 황산중에서 20분간, $80^\circ C$ 의 10% 옥살산에서 3시간 에칭하여 전처리하였다.

2. 2. 이산화납 전착전극 제작

티타늄마드래스를 양극으로 하여 18-8 stainless steel 음극 사이에 설치하고 예비실험을 통한 전착조건 즉 농도 560g/l의 $Pb(NO_3)_2$ 및 $Cu(NO_3)_2$ 30g/l, $Al(NO_3)_3$ 5g/l인 전해질 용액을 기본조성으로 하여 여기에 각종 산과 유기첨가제를 첨가하여 pH 2, 온도 $65 \sim 70^\circ C$ 에서 $5A/dm^2$ 의 전류밀도에서 PbO_2 층의 두께가 대략 0.5mm될 때까지 전착시켰다.

2. 3. 전착층의 표면분석

티타늄마드래스 소지의 표면적은 BET 표면측정장치(AVSA, Micrometrics)를 이용하여 측정하였으며, PbO_2 의 결정구조를 검토하기 위하여 분말법에 의한 X-선 회절분석(XRD, Geigerflex, Rigaku)을 행하였다. 또한 PbO_2 의 결정표면 분석은 건조된 PbO_2 결정을 금으로 코팅하고 전자주사현미경(SEM, Hitach, X-650)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 이산화납의 전착전류효율

각종 전해질용액중에서 PbO_2 를 전착시킬경우 최적의 전착조건을 검토하기 위하여 용액의 pH, 온도, 질산납의 농도변화에 따라 측정된 PbO_2 전착전류효율을 Fig. 1에 도시하였다.

그 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 pH 2이하, 즉 용액의 액성이 강산성일수록 전착전류효율은 낮아진다. 강산성인 pH 1이하에서는 전착 초기에 티타늄소지표면에 흰피막이 형성되었다가 용출된 후 이산화

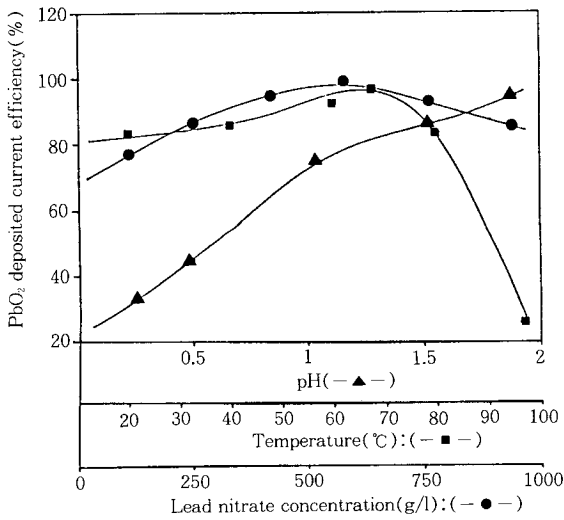


Fig. 1. Current efficiency for the deposition of PbO₂ at different pH, temperature, lead nitrate concentration.

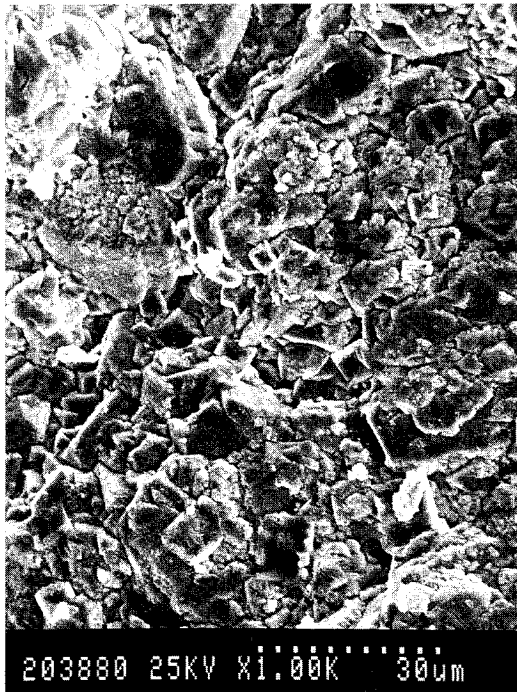
납이 전착되기 시작하였는데, 이로부터 티타늄금속 표면에 일단 비전도성의 TiO₂ 생성된 이후 PbO₂가 전착되거나 그 표면에서 산소발생이 동시에 일어나는 것으로 생각되며 이로 인해 전체적으로 전착전류 효율이 떨어지는 것으로 추정된다. 한편 Fig. 1에서 전착온도가 높아질수록 전착전류효율은 상승하나 70°C 이상에서는 전착전류효율이 떨어지는데, 전해액의 온도가 70°C 이상에서는 육안으로도 PbO₂ 전착표면에서 기포발생이 상당히 많아지는 것을 관찰할 수 있었던 점으로부터, 온도가 지나치게 높으면 PbO₂ 석출반응보다는 산소발생 반응이 더욱 격렬하게 되어 전착전류효율이 떨어지는 것으로 생각된다. 질산납의 농도의 영향을 볼때 질산납 농도가 높아질수록 전착전류효율은 높아지며 560g/l에서 가장 높은 값의 전착전류효율을 보이고 그 이상의 농도에서는 떨어진다. 이는 지나치게 전해액의 농도가 높아질 경우 오히려 전도도가 떨어지기 때문인 것으로 생각된다[9].

Table 1. XRD Peak Intensities of α - and β -PbO₂ Electrodeposited in the Presence of Various Additives, No Stirring

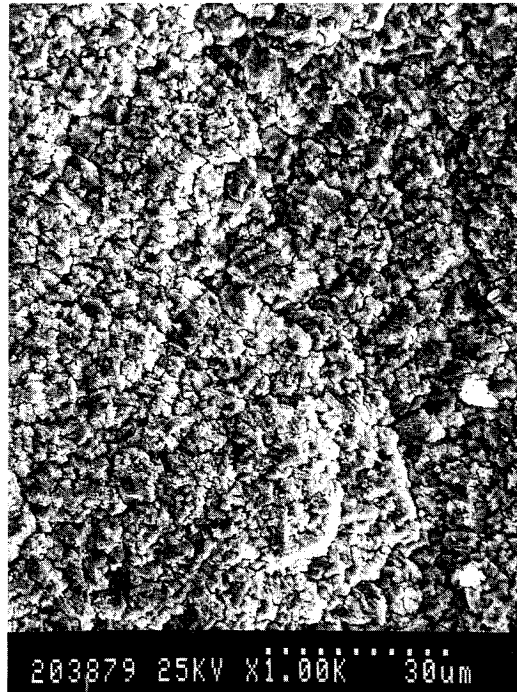
additives	Phase facet	α -PbO ₂				β -PbO ₂			
		(110)	(111)	(002)	(202)	(110)	(101)	(200)	(211)
H ₂ SO ₄		—	26	—	—	79	100	37	77
HClO ₄		—	—	—	—	75	100	26	58
HNO ₃		—	—	—	—	74	100	29	65
CH ₃ COOH		—	—	—	—	58	100	28	53
NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄		—	—	—	—	85	100	56	28
Gelatin		—	—	—	—	63	100	71	29
C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na		—	—	—	—	68	100	32	72
Triton×100		—	—	—	—	86	100	35	65

Table 2. XRD Peak Intensities of α - and β -PbO₂ Electrodeposited in the Presence of Various Acids, Stirring

additives	Phase facet	α -PbO ₂				β -PbO ₂			
		(110)	(111)	(002)	(202)	(110)	(101)	(200)	(211)
H ₂ SO ₄		—	23	—	—	72	100	26	61
HClO ₄		—	19	—	—	79	100	27	56
HNO ₃		—	—	—	36	78	100	27	64
CH ₃ COOH		—	—	—	—	56	100	33	58
NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄		—	—	—	63	72	100	28	42
Gelatin		—	—	—	62	50	100	53	78
C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na		12	—	—	—	68	100	32	72
Triton×100		—	—	27	—	36	100	84	44



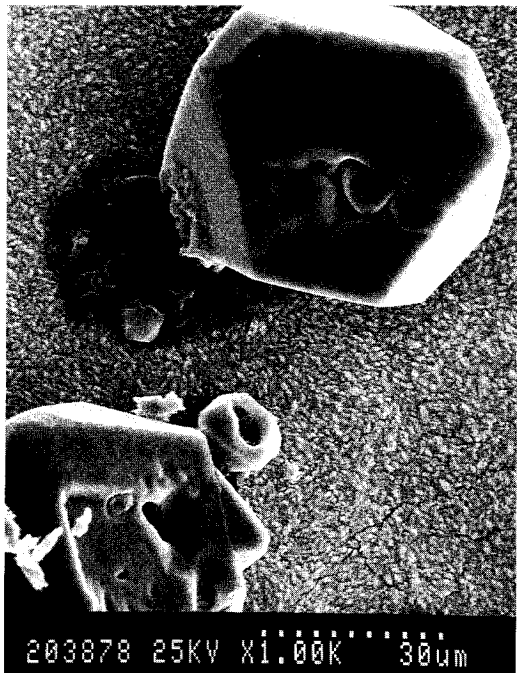
(a) HI(NO Stirring)



(b) HI(Stirring)



(c) HCl(No Stirring)



(d) HF(No Stirring)

Fig. 2. The surface morphology of PbO_2 electrodeposited in the presence of halogenic acids.

3.2. SEM 및 XRD분석

전착 PbO₂의 XRD분석결과 Table 1과 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 H₂SO₄ 존재하에 교반을 해주면 경우와 교반을 해주지 않은 경우 모두 α-PbO₂의 (111)면의 성장을 볼 수 있으며, HClO₄와 HNO₃의 존재하에서 교반을 하지 않고 전착할 때는 β-PbO₂만 생성되고 교반하여 전착할 때는 α-PbO₂의 (111)면과 (202)면의 성장을 볼 수 있다. 보통 β-PbO₂가 α-PbO₂보다 산소과전압이 큰 것으로 보고되어 있는데[3, 4] Table 1과 Table 2로부터 교반하지 않은 상태에서 전착한 PbO₂가 교반을 하여 전착한 PbO₂보다 산소과전압이 클 것으로 생각된다. 유기첨가제를 첨가하여 전착한 경우에도 교반을 하지 않고 전착한 경우 거의 β-PbO₂가 생성되었으나 교반을 하여 전착한 경우에 sodium lauryl sulfate와 gelatin의 첨가시에는 α-PbO₂의 (202)면이, sodium dodecylbenzene sulfate와 triton×100의 첨가시에는 각각 α-PbO₂의 (111)과 (002)면의 성장을 볼 수 있다.

전착물의 결정형태는 전위, 전류밀도, 첨가제, 전해액의 상태 등 여러 가지 요소에 따라 달라진다. Fig. 2의 (a)와 (b)는 HI를 첨가하여 전착한 PbO₂ 결정의 SEM결과로 교반을 하지 않고 전착한 PbO₂의 결정입자가 교반하여 전착한 PbO₂보다 큰 것을 볼 수 있다. Fig. 2의 (c)와 (d)는 HCl과 HF를 첨가하여 교반하지 않고 전착한 PbO₂결정으로 교반시 나타나지 않았던 거대입자의 흡착된 모습을 볼 수 있다. XRD결과와 연관지어 보면 교반을 하지 않은 상태에서 전착한 결정은 거의 β-PbO₂이며 결정입자의 크기도 커지는 것을 알 수 있다.

3.3. 산소과전압 측정

18-8 stainless steel을 음극으로 하고 각 전착조건에서 전착한 PbO₂전극을 양극으로 하여 25°C 1M KOH 수용액에서 양극전위를 설정하고, 1분이 경과한 후 전류값을 읽어 산소발생에 대한 분극곡선을 측정하였다.

0.5w/o로 각종 할로젠산을 첨가한 전해액중에서 용액의 교반효과에 대해 검토하기 위하여 교반 또는 교반을 하지 않은 상태로 전착한 PbO₂전극을 사용하여 측정한 전류-전위곡선을 Fig. 3에 도시하였다. 그 결과 교반 또는 무교반의 경우 모두 석출된 PbO₂결정의 크기에 따라 산소과전압이 커지는 경향이 나타났다. 할로젠산중 HCl을 제외하고 음이온의 입

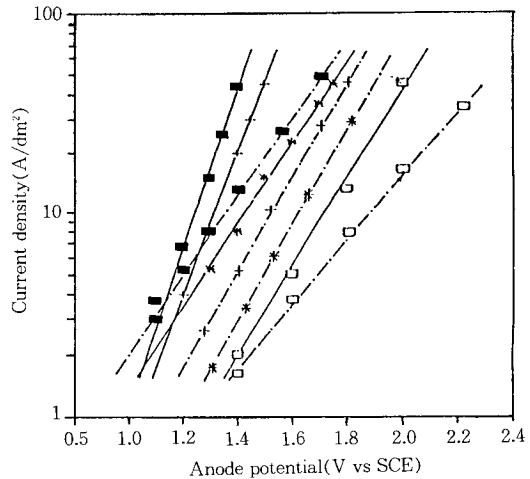


Fig. 3. Plots of oxygen overvoltage and current density for O₂ evolution at various PbO₂ electrodes in 1.0M KOH. deposition condition; 0.5w/o halogen acids. (+):HF, (■):HCl, (*):HBr, (□):HClO₄ (—):Stirring, (---):No stirring of electrolyte solution.

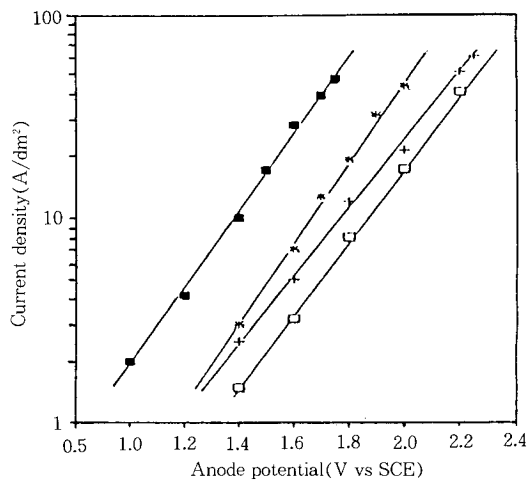


Fig. 4. Plots of oxygen overvoltage and current density for O₂ evolution at various PbO₂ electrodes in 1.0M KOH. deposition condition; 0.5w/o various acids, no stirring. (□):HClO₄, (■):HNO₃, (*):H₂SO₄, (+):CH₃COOH

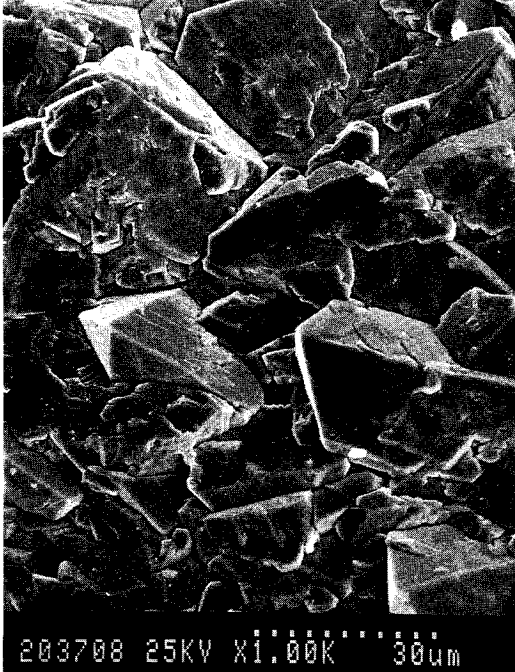
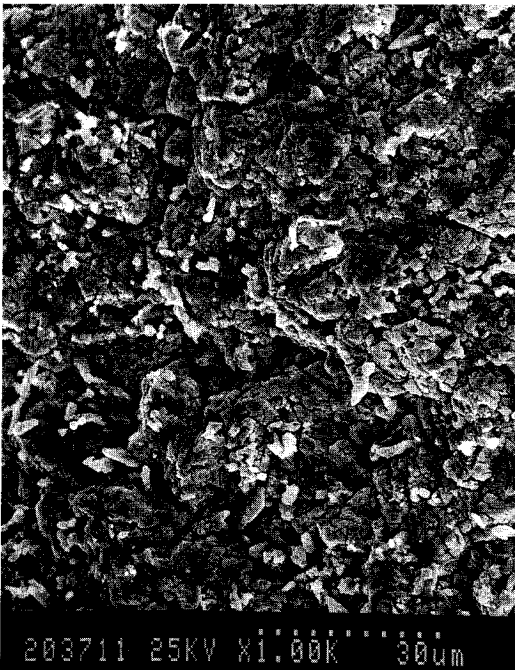
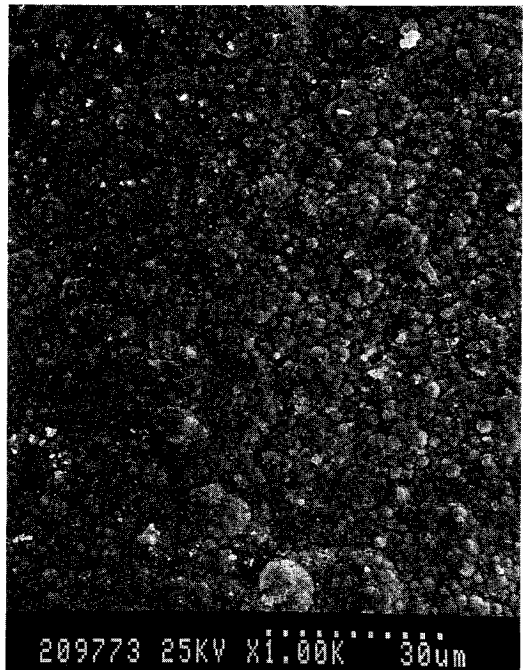
(a) with HClO_4 (b) with CH_3COOH (c) with H_2SO_4 (d) with HNO_3

Fig. 5. The surface morphology of PbO_2 electrodeposited in the presence of various acids.

자크기가 클수록 PbO₂입자들은 HCl을 첨가하였을 때 보다 HF를 첨가하였을 때 커진 것을 볼 수 있다. 결국 할로젠산을 첨가할 경우에는 첨가된 음이온이 석출되는 PbO₂입자의 크기에 영향을 주어 석출된 PbO₂입자의 크기가 클수록 산소과전압이 커지는 것을 알 수 있다. 또한 교반과 교반하지 않은 상태의 산소과전압을 비교할 때 모든 경우 무교반시 전착한 PbO₂의 산소과전압이 전반적으로 큰 것을 알 수 있으며, 이는 SEM분석결과로부터 모든 경우 무교반시 전착한 PbO₂결정의 크기가 교반시 전착한 결정의 크기보다 큰 것으로 나타난 점으로부터(Fig. 2) 앞에서와 같이 전착 PbO₂의 석출입자 크기에 의해 산소과전압이 지배를 받는 것으로 추정된다.

Fig. 4는 각종 산을 0.5w/o 농도로 첨가한 전해질 용액중에서 전착한 PbO₂전극을 사용하여 측정된 전류-전위값의 관계를 나타낸 것으로 HClO₄나 CH₃COOH의 경우가 HNO₃나 H₂SO₄를 첨가하였을 경우보다 산소과전압이 높은 것으로 나타났다. XRD결과를 볼 때 각각의 경우 모두 β-PbO₂가 주로 석출되는데 불구하고 산소과전압의 차이가 있는 것은 앞에서 검토한 바와 같이 석출된 결정의 입자크기 및 형태와 관련성이 있는 것으로 생각되며 이는 Fig. 5에 나타난 바와 PbO₂의 입자크기가 HClO₄, CH₃COOH, H₂SO₄, HNO₃를 첨가하는 순으로 작아지는 것으로부터 확인할 수 있다. 또한 첨가된 산의 농도가 산소과전압에 미치는 영향을 검토하기 위하여 HClO₄의 첨가농도를 변화시키면서 전착한 PbO₂전극을 사용하여 측정된 전류-전위곡선을 Fig. 6에 도시하였다.

그 결과 HClO₄를 2.5w/o 이상 첨가시에는 오히려 전혀 첨가하지 않았을 경우에 비하여 산소과전압이 낮은 것으로 나타났으며, HClO₄를 1.0w/o보다 낮은 농도로 첨가하였을 경우 산소과전압이 높은 것으로 나타났다. 이는 첨가된 산이 석출되는 PbO₂에 도핑됨으로서 결정의 형태에 영향을 주며, 특히 그 농도는 도핑효과뿐만 아니라 그 석출입자의 크기에 영향을 주므로 지나치게 높은 산의 농도는 오히려 불리하게 되는 것으로 추정된다. 따라서 결정에 도핑하는 이온의 종류 및 양은 석출입자의 형태에 많은 영향을 미쳐 산소과전압에 영향을 주는 것으로 생각된다.

한편 Wen[10] 등은 PbO₂전착시 각종 유기첨가제가 표면결정형태에 미치는 영향을 보고하였다. Fig. 7은 유기첨가제의 영향을 검토하기 위하여 앞의 결

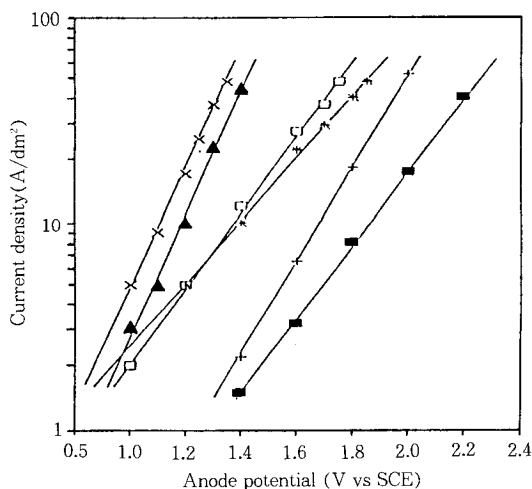


Fig. 6. Plots of oxygen overvoltage and current density for O₂ evolution at various PbO₂ electrodes in 1.0M KOH. deposition condition; different HClO₄ concentration, No stirring. (■):0.5w/o HClO₄, (+):1.0w/o HClO₄, (*):1.5w/o HClO₄, (□):2.0w/o HClO₄, (×):2.5w/o HClO₄, (▲):0.0w/o HClO₄

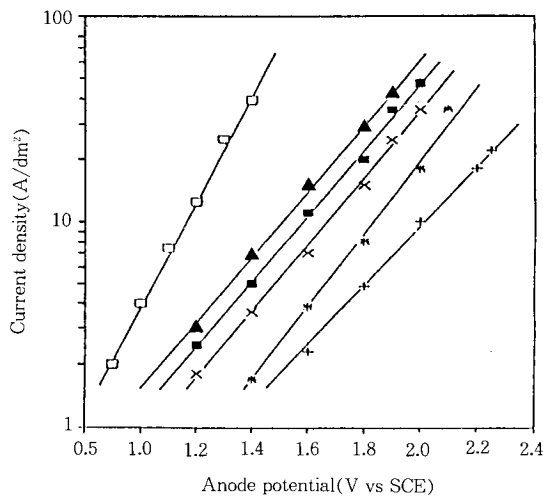
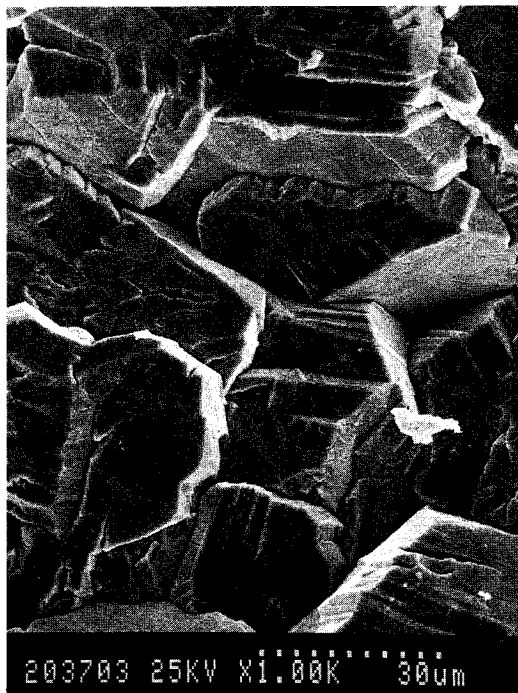
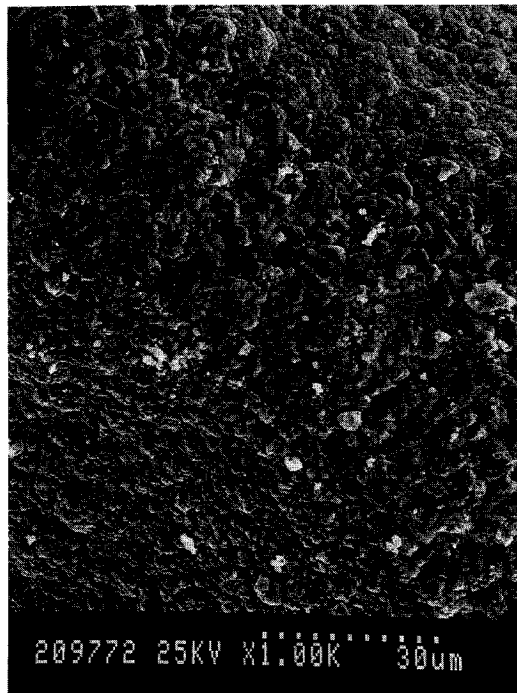


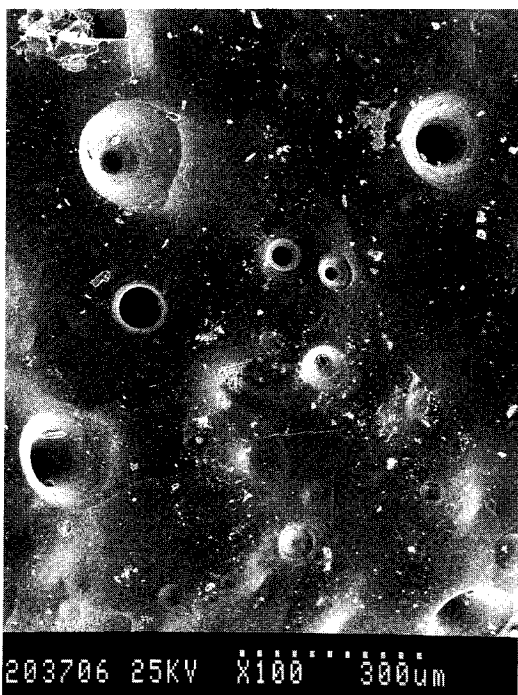
Fig. 7. Plots of oxygen overvoltage and current density for O₂ evolution at various PbO₂ electrodes in 1.0M KOH. deposition condition; 1g/l various additives, No stirring. (■):Guargum, (+):S. L. S., (*):S. D. B. S., (□):PEG, (×):Gelatin, (▲):Triton×100



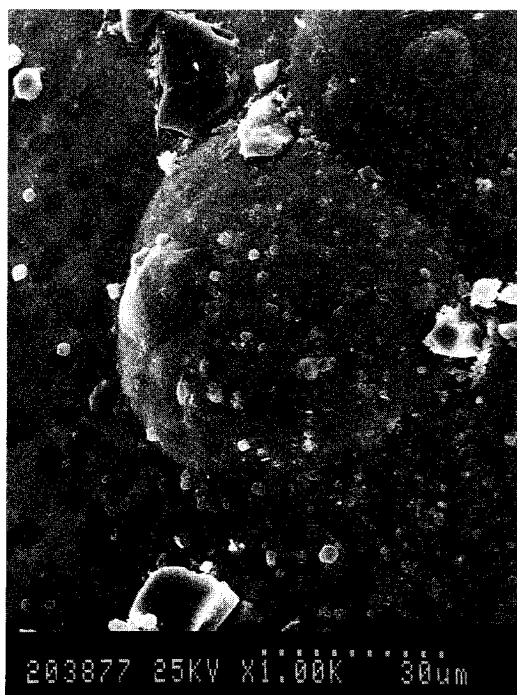
(a) with S. L. S



(b) with S. D. B. S



(c) with Gelatin



(d) with P. E. G

Fig. 8. The surface morphology of PbO_2 electrodeposited in the presence of perchloric acid.

과를 토대로 HClO₄를 0.5w/o로 첨가한 전해액에 각종 유기첨가제를 1g/l 첨가하여 전착한 PbO₂전극을 사용해 전류-전위곡선을 측정된 결과이다. 그 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 polyethylene glycol이나 기존에 사용하였던 gelatin, triton×100을 첨가하여 전착한 경우보다 sodium lauryl sulfate나 sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가하여 전착한 PbO₂의 산소과전압이 가장 높은 것으로 나타났다.

Fig. 8은 유기첨가제의 첨가와 산소과전압의 관계를 검토하기 위해 각종 유기첨가제의 첨가에 따라 측정된 SEM결과로 (a)는 HClO₄를 0.5w/o로 첨가한 전해액에 sodium lauryl sulfate를 첨가하여 전착한 PbO₂로 sodium lauryl sulfate를 첨가하지 않은 Fig. 5의 (a)와 비교할때 Fig. 8의 (a)가 결정크기가 더욱 커졌고 산소과전압도 높은 것을 알 수 있다. 그리고 Gelatin의 경우에는 Fig. 8의 (c)에서와 같이 그 표면이 다공질의 무정형으로 나타났으며, Triton×100이나 polyethylene glycol을 첨가할 경우에는 무정형의 거의 같은 결과의 표면이 관찰되었다. 또한 sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가할 경우에는 Fig. 8의 (b)와 같이 돛형의 결정이 반복되었다. 이상의 결과로부터 전착 PbO₂의 산소과전압은 전착시의 교반효과 및 첨가제에 따라 변화되며, 특히 석출되는 결정크기 및 형태에 영향이 지배적인 것을 알 수 있다.

3.4. 염소과전압 측정

식염전해공업에서 염소이온의 산화에 대한 높은 전류효율을 얻기 위해서는 사용하는 전극의 염소과전압이 낮은 것이 바람직하다[11]. 따라서 각 전착조건에서 제작한 PbO₂ 전극의 염소이온 산화에 대한 성능을 검토하기 위하여 25℃, 1M NaCl 수용액중에서 양극전위를 설정하고 1분이 경과한 후 전류값을 읽어 전류-전위 곡선을 측정하였다. 그 결과는 Fig. 9과 같으며 산소과전압의 경우와 마찬가지로 할로젠산의 종류에 따라 또는 교반 및 무교반시의 경우에 있어 각 전극이 현저한 차이를 보인다.

즉 석출결정의 크기가 작을수록 낮은 염소과전압을 나타내었으며, 교반한 경우가 무교반의 경우보다 염소과전압이 낮았다. 이는 앞에서 검토한 바와 마찬가지로 PbO₂석출시 첨가된 음이온의 종류에 따른 도핑 및 석출입자 크기에 따른 영향으로 생각된다.

각종 산을 전착용 전해액에 첨가하여 전착한 PbO₂

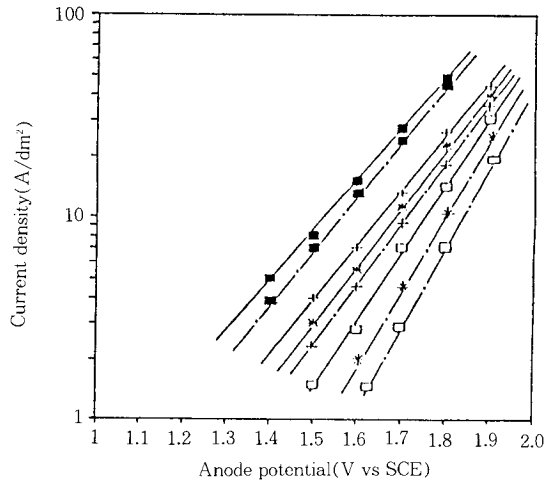


Fig. 9. Plots of chlorine overvoltage and current density for Cl₂ evolution at various PbO₂ electrodes in 1.0M NaCl. deposition condition; 0.5w/o halogenic acids.
(+) : HF, (■) : HCl, (*) : HBr, (□) : HI
(-) : Stirring, (---) : No stirring of electrolyte solution.

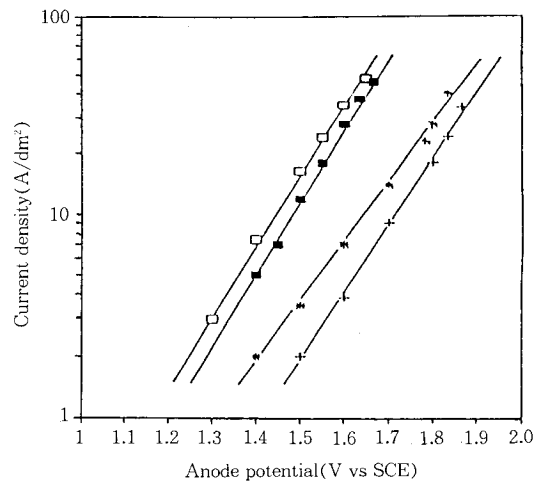


Fig. 10. Plots of chlorine overvoltage and current density for Cl₂ evolution at various PbO₂ electrodes in 1.0M NaCl. deposition condition; 0.5w/o various acids, stirring.
(□) : HClO₄, (■) : HNO₃, (*) : H₂SO₄, (+) : CH₃COOH.

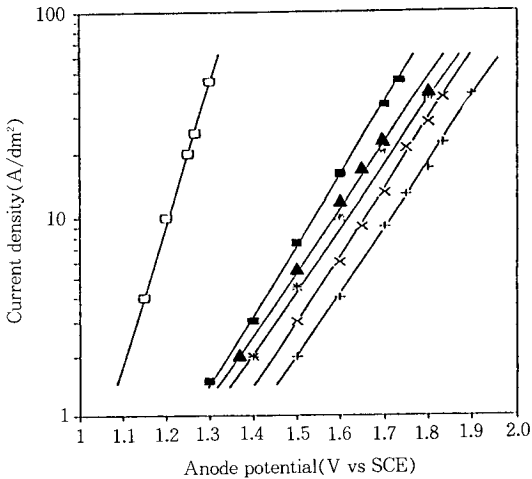


Fig. 11. Plots of chlorine overvoltage and current density for Cl_2 evolution at various PbO_2 electrodes in 1.0M NaCl. deposition condition; 1g/l various additives, stirring.

(■) : Guargum, (+) : S. L. S., (*) : S. D. B. S., (□) : PEG, (×) : Gelatin, (▲) : Triton×100.

의 전류-전위곡선을 Fig. 10에 도시하였다. Fig. 9와 Fig. 10에서 보는 바와 같이 PbO_2 결정입자가 작을수록 염소과전압이 낮은 것으로 나타났으며, 유일하게 Cl이 함유된 HCl과 HClO_4 의 존재하에 전착한 PbO_2 의 염소과전압이 낮은 것으로 나타났다. 이는 PbO_2 전극표면에 Cl이 흡착 또는 도핑됨으로서 용액중의 공통이온인 염소이온이 강하게 흡착되어 염소 발생을 촉진시키기 때문인 것으로 생각된다.

0.5w/o HClO_4 를 첨가한 전착용 전해액에 각종 유기첨가제를 첨가한 전해액에서 전착한 PbO_2 의 전류-전위곡선을 Fig. 11에 도시하였다.

염소과전압 역시 산소과전압과 마찬가지로 gelatin이나 triton×100보다 polyethylene glycol이나 guar-gum을 첨가하였을때 더욱 낮은 염소과전압의 PbO_2 가 전착되었다. 결국 염소과전압은 HCl이나 HClO_4 를 첨가한 경우를 제외하고 석출된 PbO_2 의 결정크기에 비례하여 결정의 크기가 작을수록 염소과전압도 낮아짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

산성 질산납수용액중에서 티타늄마드래스 소지금속에 PbO_2 를 전착시킬 경우 주로 산소과전압이 큰 β - PbO_2 가 석출되었으며, HClO_4 산성용액중에서 최적의 PbO_2 전착조건은 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 560g/l, 65~70°C, pH>1의 산성영역이었다. 전착시 전해액의 교반은 석출입자의 크기 및 산소과전압과 염소과전압의 크기에 영향을 미친다. 교반을 하지 않고 전착한 PbO_2 가 교반하여 전착한 PbO_2 보다 결정의 크기가 큰 것으로 나타났다. 산소과전압은 교반을 하지 않고 전착한 PbO_2 가 높고 염소과전압은 교반하여 전착한 PbO_2 가 낮은 것으로 보아 산성전해액중에서 PbO_2 를 전착시킬 경우 석출된 PbO_2 결정의 크기가 클수록 산소과전압은 높아지며, 크기가 작을수록 염소과전압은 작아진다. 본 실험에서 사용한 첨가제중 HClO_4 산성화 분위기에서 sodium lauryl sulfate를 전착용액에 첨가할 때 산소과전압이 가장 높았으며 염소과전압은 polyethylene glycol을 첨가했을때 가장 낮았다.

감 사

본 연구는 인하대학교 산업과학기술연구소 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 사의를 표합니다.

참고문헌

1. H. Bear, U. S. Pat. 3711, 385(1973).
2. H. Beer, U. S. Pat. 3622, 498(1972).
3. P. Jones, R. Lind, and W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 972(1954).
4. B. E. Conway and L. Bai, *Electrochim. Acta*, **31**, 1013(1986).
5. A. Watanabe and M. Sekimoto, *Denkikagaku.*, **10**, 819(1988).
6. S. Trasatti, "Electrodes of Conductive Metallic Oxides" Elsevier Sci. Pub., Amsterndam, Part. B., Chap. 10, p. 591(1981).
7. C. A. Hampel, "Encyclopedia of Electrochemistry", Reinhold, New York, p. 762(1964).
8. A. Fukasawa, Japan Kokai JP 52-19230[77/

- 19230] p. 4(Feb. 14, 1977).
9. D. A. MacINNES, "The Principle of Electrochemistry" Chap. 3, p. 47(1961).
 10. T. C. Wen and M. G. Wei, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2700(1990).
 11. 高橋正雄・増子昇, "工業電解化學" 第9章, p. 202(1979).