*Journal of the Korean Chemical Society*
**2001**, *Vol. 45, No. 5*
Printed in the Republic of Korea

# 불소전해용 양극탄소전극의 전극특성에 미치는 첨가 결합제의 영향

安洪柱* · 吳翰俊† · 池忠洙‡ · 金永哲* · 高永信§
한양대학교 화학과
†한서대학교 재료공학과
‡국민대학교 금속재료공학부
§서울교육대학교 과학교육과
(2001. 8. 6 접수)

# Effects of Additive Binder Contents on Electrode Properties of Carbon Anode for Fluorine Electrolysis

**Hong-Joo Ahn*, Han-Jun Oh†, Choong-Soo Chi‡, Young-Cheul Kim*, and Young-Shin Ko§**
*Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*
*†Department of Materials Science, Hanseo University, Seosan 352-820, Korea*
*‡Department of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea*
*§Dartment of Science Education, Seoul National University of Education, Seoul 137-742, Korea*
(Received August 6, 2001)

**요 약.** 결합제인 coal tar pitch와 petroleum cokes를 주원료로 결합제 함량을 변화시켜 불소 전해용 탄소 전극을 제조한 후 결합제 함량의 변화가 전극특성에 미치는 영향을 조사하였다. 탄소 전극의 특성 조사는 1 mM의 $[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$가 첨가된 0.5 M $K_2SO_4$ 용액에서의 cyclic voltammogram 거동, 기계적 강도, 그리고 KF · 2HF 용액에서의 전기화학적 거동을 통하여 평가되었으며 이 결과 40 wt% 의 결합제가 첨가된 경우 제일 양호한 전극특성을 나타내었다. 이러한 양호한 전극특성은 탄소전극 표면에 생성된 기공이 적절하게 분포하여 실질적으로 전극의 비표면적을 향상시켰기 때문이다.

**ABSTRACT.** The carbon electrodes for fluorine electrolysis were prepared from petroleum cokes containing coal tar pitch as binder and the effects of binder contents on electrode properties were investigated. The evaluations were performed by cyclic voltammogram in the 0.5 M $K_2SO_4$ solution with 1 mM $[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$ redox couple, mechanical strength, and electrochemical behaviour in molten KF·2HF electrolyte. It was revealed that the carbon anode formed with 40wt% of coal tar pitch as binder has a better electrode properties compared to those of the other carbon anode, which led to the increase in the effective internal surface area due to proper size and distribution of pores on carbon anode.

## 서 론

일반적으로 탄소 재료는 비교적 높은 전기전도성과 여러 종류의 전해질에 대하여 내식성이 우수하며 가격이 저렴하기 때문에 전극재료로서 가장 많이 사용되고 있으며, 또한 이들 재료는 내부조직을 변화시키기가 비교적 용이하며 전극으로 사용되고 있는 형태(고체, 분말, fiber, foil)가 다양하게 존재하기 때문에 아주 광범위하게 전기화학적 적용이 기대되고 있는 전극재료이다. 특히 양극으로서의 넓은 사용범위와 전해 작업시 부식에 대한 저항성이 매우 높기 때문에 용융 불화칼륨염(KF · 2HF)을 중온(80~150 °C)에서 전기분해할 경우 양극전극으로서 자주 이용되고 있다.[1,2] 그러나 불화칼륨염의 전해시 탄소전극의 표면에 생성된 불소기체 또는 탄소전극 계면의 고농도 불소와 표면탄소가 반응하여 전극표면에 부도체의 특성을 갖는 불화탄소의 고분

자 피막, -(CF)n-, 이 형성되면 전해도중 전류가 차단되는 양극효과의 문제가 자주 발생되고, 이러한 현상은 탄소전극의 표면에 미세한 기공의 형태와 분포를 조절해 줌으로써 해결 될 수 있다고 보고되어 왔다.[3-7]

이러한 탄소전극의 표면에 나타나는 다양한 미세기공의 분포형태는 대부분 전극 제조시 첨가되는 결합제의 비율과 성형압력에 의해 의존되는 경향이 있으며 전극표면의 기공크기 및 분포에 따라 전극 계면에서 표면 작용기의 피막층 이나 화학 흡착현상 등의 다양한 표면 반응이 진행될 뿐 아니라 전극계면 반응의 kinetics에 직접적인 영향을 미치게 된다. 또한 H. Groult[3]는 불소 전해용 탄소전극의 특성을 기공상태에 따라 해석하였으며, 탄소전극 표면에 20~183 μm 크기의 기공이 분포되어 있을 때 피크전류가 증가하였다고 보고하였으며 이러한 크기의 기공 분포는 탄소 전극 표면적을 증가시켜 피크 전류의 증가를 초래하므로 전류효율의 증가뿐 아니라 전극 사용시간의 단축에 대한 가능성도 제시하였다.

따라서 본 연구에서는 높은 내식성과 적절한 표면의 미세기공이 요구되는 불소 전해용 탄소전극의 제조를 목적으로 탄소전극 제조시 첨가되는 결합제의 첨가량이 탄소전극의 물리적 기계적 특성과 전기화학적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 이때 탄소전극의 충진제는 74 μm이하의 입도를 가진 petroleum cokes를 사용하고 결합제로는 경질 coal tar pitch를 여러 비율로 첨가하여 사용하였다.

## 실험방법

**원료 및 시편제작.** 충진제는 일본의 新越化成(株)의 시제품으로 생산되는 petroleum cokes를 사용하였으며, 이 원료는 고정탄소의 함량이 96.439 wt% 로 높은 탄소 함유량을 나타내고 있으며 휘발분질은 2.769 wt%가 포함된 것으로 나타났다. 결합제로는 벤젠 불용분(BI)이 21.1%, 퀴놀린 불용분(QI)가 4.4%포함된 coal tar pitch를 사용하였으며 시편제작은 충진원료인 petroleum cokes를 74 μm으로 선정하여 충진제와 결합제인 중질 coal tar pitch를 30~45 wt%로 혼련하고, 혼련된 시료를 2 g 분취하여 40 mm×10 mm의 금형에서 2000 kg cm$^{2}$의 성형압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 1 °C/min의 속도로 1300 °C까지 서서히 가열하여 열처리하였다. 열처리 과정에서 전극시편의 산화와 변형을 방지하기 위하여 petroleum coke을 채운 알루미나에 장전하여 열처리한후 전극재료로 사용하였으며 충진제 및 결합제의 자세한 특성은 *Table* 1과 *Table* 2에 나타내었다. 이렇게 제작된 시편은 부피밀도, 기공율, SEM, 꺽임강도, 경도 등 기계적 특성과 전기분해에 필요한 전기전도성을 조사하였다.

**Cyclic Voltammetry 측정.** 실험에서 제작한 탄소시편은 동일한 조건에서 전기화학적 특성을 비교를 위하여 기하학적 표면적이 1 cm$^{2}$ 되도록 가공하고, 최종적으로 Emery paper #1200로 연마 탈지한 후 시편으로 사용하였다. 이때 사용된 전해액으로 0.5 M $K_2SO_4$ 용액에 각각 1 mM의 $[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$ 이온이 첨가된 용액을 사용하였다. 전해액 제조를 위해 탈이온수를 이용하였으며 모든 시약은 Merck제(GR. grade, Germany)를 사용하였으며 시험전 순수한 질소를 이용하여 용액의 탈산소처리를 실시하였다. 또한 cyclic voltammetry 측정을 위하여 전기화학 측정기(IM6, Zahner-Elektrik, Kronach)를 사용하여 5, 30, 100 mV/sec.의 주사속도로 전극특성을 조사하였으며 3전극계를 통하여 모든 시험이 이루어졌고, 기준전극은 Hg/$Hg_2SO_4$ 전극을 이용하였으며 측정시의 확산 전위차를 방지하기 위하여 Hg/$Hg_2SO_4$ 기준전극의 용액은 측정조와 동일한 전해액을 사용하였다. Hg/$Hg_2SO_4$ 전극에서 전기화학적 평형반응은

$$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-} \quad E_o = 0.6158\ V \qquad (1)$$

이며, 표준수소전극에 대한 0.5 M $K_2SO_4$의 기준전극의 전압은 전해질의 활동도 $a = c\gamma_\pm$에 의한 Nernst 식

*Table* 1. The properties of petroleum cokes

| Elemental analysis (wt% daf) | | | Ash (wt%) | FC[a] (wt%) | TG[b] (g cm$^{-3}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| C | H | N | | | |
| 96.765 | 0.127 | 0.668 | 0.396 | 96.439 | 2.023 |

[a] Fixed carbon.
[b] True gravitiy.

*Table* 2. The properties of coal tar pitch as binder

| Elemental analysis (wt% daf) | | | | BI[a] (wt%) | BI/QI | QI[b] (wt%) | C/H | Ash (wt%) | SP[c] (°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | H | N | S | | | | | | |
| 92.16 | 5.76 | 0.92 | – | 21.1 | 16.7 | 4.4 | 1.65 | 2.5 | 109 |

[a] Benzene insolubles.
[b] Quinoline insolubles.
[c] Softening point.

$E = E^0 - RT/(nF)\ln(\gamma_{\pm}C)$에 따라 25 °C, 0.5 M $K_2SO_4$ 용액의 $\gamma_{\pm} = 0.261$를 통해서 표준수소전위로 나타낼 수 있다. 따라서, 본 실험에 사용된 전압은 다음과 같이 표준수소전위로 환산하여 표시되었다.

$$0.5M\ K_2SO_4\ EH(Hg\ Hg_2SO_4) = 0.676\ V \qquad (2)$$

이 전위는 포화칼로멜 전극(S.C.E.)에 대한 상대적 전위를 환산하면 $Hg/Hg_2Cl_2$(S.C.E.) = 0.2409 V에 해당된다. 이때 상대전극(counter electrode)으로는 백금전극을 이용했으며 시험전에 진한 황산용액으로 세척 후 사용하였다.

**불소전해.** 전해조는 SUS304 재질로된 직육면체 구조로서 가운데에 양극인 탄소전극을 설치하고 탄소전극 양면에 마주하여 두 개의 니켈전극을 음극으로 설치하였다. 각각의 전극은 테프론 재질의 지지대를 이용하여 전해조와 전기적으로 분리시켰으며, 전해조 벽면과 바닥에서의 수소 발생을 방지하기 위하여 전극을 마주보는 전해조 내면과 바닥에도 테프론 재질의 고정판을 설치하였다. 양극과 음극에서 생성된 불소와 수소는 전해액 중이나 기체 포집방에서 혼합되면 HF로 재결합하므로 이를 방지하기 위해 전해액에 조금 잠기는 격리판을 양극, 음극 사이에 설치하여 두 가스를 분리하여 포집할 수 있도록 하였다. KF · 2HF 전해액은 흡습성이 강한데 일단 수분을 흡수하면 탄소전극에 양극효과가 쉽게 일어나므로 대기로부터 수분이 흡입되는 것을 방지하기 위하여 전극은 질소분위기에서 설치하였고, 불소 전해제조 실험을 하지 않을 때에는 두 가스방에 질소를 5cc/min 흘리면서 전해조를 보관하였다.

실험에서 제작한 탄소시편은 동일한 구조적 조건에서 전해특성을 비교를 위하여 기하학적 표면적이 2 $cm^2$ 되도록 가공하고, 최종적으로 Emery paper #1200로 연마 탈지한 후 시편으로 사용하였다. 전해액은 KF·2HF를 유지하도록 HF 농도를 맞추었으며, 불소 전해온도는 85±0.05 °C를 유지하였다. 탄소전극의 전해특성을 조사하려면 전해액 중의 수분이 철저히 제거되어야 하므로 매 실험 처음에는 니켈전극을 양극으로 사용하여 2.5 V에서 수 시간 동안 전해하여 전해액을 전처리한 후, 즉시 탄소전극으로 교체하여 2전극계를 통해서 탄소전극의 전해특성을 측정하였다. 불소 전해조건은 0~10 V 범위에서 100 mv/sec로 전류-전압을 상승시키는 변전위를 50회 반복한 이후에 추가로 10회 변전위 전류-전압을 시행한 후 조사 비교하였다.

## 결과 및 고찰

**탄소전극의 물리적 특성.** 제조된 탄소전극은 여러 공정 변수에 의하여 특성이 달라지며 그 중에 가장 중요한 변수는 결합제의 성질이다. Yamada등[8]에 따르면 QI 성분은 열처리 과정에서 mesophase의 생성과 성장을 촉진하며, cokes등에 혼합되면 cokes 표면에서 부착되어 기계적 성질을 향상시키지만 액정의 입도 증가에는 방해가 된다고 하였다. 본 실험에서 결합제인 coal tar pitch는 벤젠 불용분(BI)이 21.1%, 퀴놀린 불용분(QI)은 4.4%을 나타내고 있고, 일반적으로 탄소 제품에 사용되는 coal tar pitch의 특성은 QI가 10~16% 내외를 요구하고 있으므로, BI성분이 톨루엔 성분과 거의 비슷하다는 점을 고려 해 볼 때, 본 실험에서 사용된 결합제인 coal tar pitch는 불소 전해용 탄소전극의 결합제로서 불용분 성분을 구비하고 있으며 특히 소성시 용융 연화하여 결정성이 뛰어난 cokes를 제공할뿐 아니라 탄소전극의 수축율에 직접적으로 영향을 주는 β-resin이 적절하여 결합제로 적합하다는 것을 나타내고 있다.

*Table* 3은 결합제 함량에 따른 부피 밀도와 기공율을 결합제 함량별, 성형압별로 각각 나타내었으며, 부피밀도 특성과 기공율 특성은 서로 반비례하는 경향이 나타났다. 제조된 탄소전극은 전체적으로 부피밀도는 1.071~1.453 g/$cm^3$ 사이의 값을 가졌으며, 기공율은 25.27~44.90%로 다양하게 나타났다.

이러한 탄소전극에서 가장 큰 부피밀도를 나타낸 경우는 결합제 함량 35 wt% 첨가된 경우이며 이때 1.453 g/$cm^3$의 부피밀도를 나타냈으며 기공율은 25.27%로 가장 작게 나타났다. 이는 결합제의 함량이 적절하여 열처리할 때 휘발 가스의 배출을 최대한 억제하고 탄소전극의 수축이 원만하게 이루어진 것을 의미하며 탄소전극 표면의 전자현미경(SEM) 관찰한 사진 *Fig.* 1을 통하여 기공 직경이 10에서 20 μm 정도의 작은 직경 크기의 기공이 분포하고 기공을 제외한 나머지 부분은 치밀한 구조를 갖는 것을 알 수 있었다. 또한 결합제 함량이 비교적 낮은 30 wt%인 경우에는 결합제의 휘발

*Table* 3. The characteristics of bulk density and porosity for carbon anodes

| | Binder Content (wt%) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 30 | 35 | 40 | 45 |
| Bulk density (g/$cm^3$) | 1.430 | 1.453 | 1.110 | 1.071 |
| Porosity(%) | 32.61 | 25.27 | 41.72 | 44.90 |

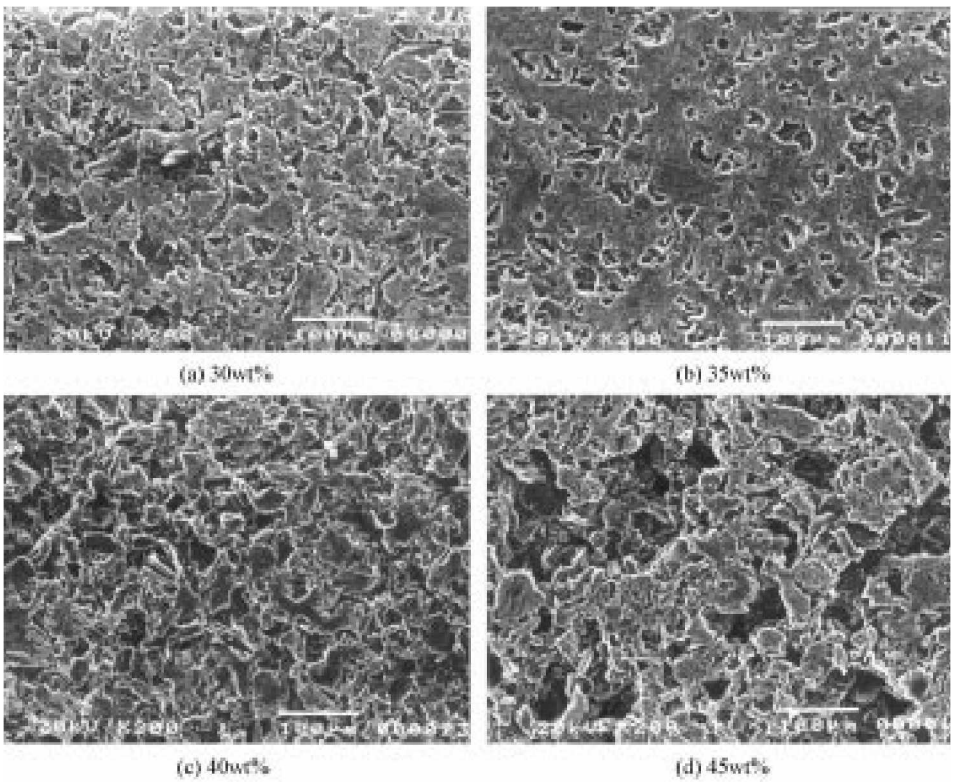


*Fig.* 1. Micrographs of carbon anodes formed with various binder contents.

가스량이 적어 탄소 전극 표면에 새로운 기공을 만들지 못하고 입자간의 공극을 통해서만 휘발 가스가 배출되므로 petroleum cokes의 입자간에 존재하는 공극을 결합제가 충분히 채워 주지 못한다. 따라서 *Fig.* 1으로부터 그 기공 직경은 수 μm-30 μm 정도를 형성하였고, 부피밀도가 가장 큰 결합제인 35 wt%의 경우와는 달리 기공이 서로 연결되어진 형태를 가지고 있어 부피밀도는 감소하고 기공율은 미세하게 증가하였다. 그리고, 결합제 함량이 40-45 wt%에서는 결합제 함량이 다소간 과량이므로 열처리할 때 결합제에서 발생한 기체로 내부압이 상승하여 수축율이 저하되고, 일부의 기체는 탄소전극 중심으로부터 탄소전극 표면으로 다양한 직경의 배출 통로를 생성시켜 기공율은 상당히 증가하고 부피밀도는 감소하게 된다. 결합제 40 wt% 첨가된 경우 수 μm에서 40 μm정도의 직경을 갖는 기공이 다수 존재하는 것을 *Fig.* 1로 부터 확인하였으며, 결합제 함량이 더욱 증가된 45 wt%인 경우에는 기공 직경이 100 μm을 넘는 거대한 기공이 나타나 기공율은 증가하는 경향을 보이나, 결합제 40 wt%와 비교하여 기공의 개체수는 비교적 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 부피밀도와 기공에 관한 경향성은 결합제의 특성에 의하여 결정되는 경우도 있으나 본 실험에서는 결합제의 첨가량에 의해 영향을 많이 받는 것으로 나타났다.

탄소 전극에서는 결합제의 첨가량이 탄소전극 표면의 기공 생성에 영향을 주는 일반적 이유는 주로 열처리 과정에서 나타나는 탄소의 반응에 기인되는 것으로 사료된다. 즉 탄소전극의 열처리시 200-300 °C에서 pitch가 용융되고 300-500 °C에서 일부는 휘발분으로 기화되지만, 액상중 대다수는 열분해, 중축합 반응에 따라 비점이 낮은 물질이 증류하면서 고리화, 방향족화 하며 이때 생성된 평면적인 다환방향족 분자들은 축합환의 π 전자의 영향을 받아 van der waals 힘에 의해 평면분자 상호간에 적층, 배향이 일어나 mesophase라는 액정을 형성하는 메카니즘으로 진행된다.[10-12] 이러한 반응 과정에서 결합제인 pitch의 휘발에 따른 기공 형성과 탄소전극의 수축에 따른 기공 직경 감소가 동시에 일어나는 현상이 나타나며, 수축이 작고 휘발이 크면 기공율이 큰 탄소 전극이 제조되고, 반대로 휘발이 작고 수축

이 크면 기공율이 적은 탄소 전극이 제조된다. 이러한 현상은 본 실험결과와 동일한 경향을 나타내고 있었다.

**전기저항성과 기계적 강도.** 탄소는 일반적으로 전도성과 내식성 문제를 동시에 해결할수 있는 전극재료로서 일반적으로 전기 저항성은 전극 자체의 저항과 전기회로 내에서의 저항의 두가지로 구분할 수 있다. 전자의 경우 일반적인 기준은 52.25 μΩ·m이며, 후자의 경우는 전극자체 저항을 포함하여, 전해질의 상태, 회로의 구성과 상태등의 많은 변수을 포함한다. 이중 한 변수라도 심각한 이상이 발견되면 회로의 저항은 과도하게 걸리고 직접적으로 전극의 파쇄를 초래한다. 따라서 전극의 파쇄를 방지하기 위해서는 전극의 기계적 강도가 우수해야 하며, 일반적으로는 꺽임강도 147 kg/cm$^2$와 경도 72정도를 기준으로 사용된다. 본 실험에서 제조된 전극 자체의 비 저항특성과 기계적 강도를 의미하는 꺽임강도와 경도 특성을 *Table* 4에 나타냈다. 비 저항특성은 부피밀도와 반비례하며 꺽임강도와 경도 특성은 비례하는 경향을 나타냈다. 본 실험에서 부피밀도가 가장 우수한 전극, 즉 결합제 첨가가 35 wt% 로 제조된 탄소전극의 경우 비저항성은 51.87 μΩ·m로서 가장 낮은 저항값을 나타냈으며 꺽임강도와 경도는 각각 564.8 kg/cm$^2$와 89로 일반적인 경우와 비교하여 동등 이상의 우수한 특성을 나타냈다.

**변 전위 전류 전압곡선.** 첨가제의 함량에 따른 탄소전극의 전기화학적 거동의 차이를 보기 위해 1 mM의 산화환원 이온쌍 $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ 이 첨가된 0.5 M $K_2SO_4$용액을 사용하여 25 °C에서 변전위 전류 전압 곡선을 측정하였다. 여기서 상당히 높은 전도성염의 농도가 전제되어 있으므로 전극 표면 근처의 산화환원 쌍이온들의 전달은 단지 농도 기울기에 의한 확산에 의하여 진행되며 이때 전압의 주사속도는, dE/dt = ±5, 30, 100 mV/sec로 실시 하였으며 기준 전극하에 전압범위는 250 mV부터 750 mV 사이에서 측정했다. 이 전압범위에서 전극 반응은 산화 환원 반응이 진행되며 아래와 같다.

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- = [Fe(CN)_6]^{4-} \quad (3)$$

이 조건하에서 변전위 곡선은 단지 전극 표면으로의 반응물들의 확산, 이중층의 전하, 전하이동반응의 진행에 의해서만 영향을 받는다. 음극과 양극방향으로 전압 주사시 전류곡선에는 음극 및 양극 피크전류($I_{pc}$ 및 $I_{pa}$)이 나타나며 이 크기 값은 예상 될 수 있다. 문헌[13,14]에 의하면 전하이동 반응이 가역적으로 진행된다면 표면적 A를 갖는 전극표면에서 피크전류($I_p$)는 확산계수 D인 확산종의 농도 c에 의해 계산되어 진다.

$$I_p = (2.72\times 10^5)z^{3/2}\ (A/cm^2)(D/cm^2s^{-1})^{1/2}\ (c\ molcm^{-3})(dE/dt)^{1/2}\ (Vs^{-1})^{1/2} \quad (4)$$

본 실험에 사용된 전해액에서의 확산계수[12]는 다음과 같다.

$$D([Fe(CN)_6]^{3-}) = 7.63\times 10^{-6} cm^2\cdot s^{-1},$$
$$D([Fe(CN)_6]^{4-}) = 6.32\times 10^{-6} cm^2\cdot s^{-1}$$

따라서 25°C 가역 반응인 경우 전하(z)가 1일 때 두 피크전류($I_{pa}$, $I_{pc}$)가 나타나는 전압차, $\Delta E_p$는 59 mV로 나타나며 만약 전기화학적 반응의 가역성의 편차가 나타나면 59 mV보다 큰 값이 나타난다. 이것이 전극 반응의 비가역성의 척도로 자주 이용되며, 이 가역 정도는 사용되는 전극재료에 따라 차이가 나타난다. 이와 같이 가역성을 통하여 탄소 및 흑연재료에서 산화환원 이온의 전기화학적 거동에 대해서는 많이 보고[16-18]되고 있다.

본 실험에서 제조된 탄소전극의 표면에서 측정된 변전위 전류 전압곡선(cyclic voltammogram) 은 *Fig.* 2에 나타냈으며 이 곡선에서 얻어진 결과는 *Table* 5에 나타냈다. 변전위 전류 전압곡선으로부터 결합제 첨가량에 따른 전기화학 거동은 모두 유사하게 나타났으며, 산화환원 피크 전류값 ($I_{pa}$, $I_{pc}$)과 두 피크 전위차($\Delta E_p$)로 나타나는 비가역 척도는 각기 다르게 나타났다. *Fig.* 2과 *Table* 5을 통하여 결합제가 35 wt% 첨가된 경우 산화환원 피크전류가 가장 작게 나타났으며 이에 비해 결합제 함량이 이 보다 적은 30wt%일 경우는 산화 환원 피크전류가 10% 정도 크게 나타났다. 결합제 함량이 클 경우인 40, 45 wt%에서는 각각 35%와 12% 정도 높게 나타나고 있으며 이것은 탄소전극 계면에 존재하는 기공의 차이에 의해 탄소전극의 실제 표면적이 차이가 나

*Table* 4. The characteristics of specific resistivity, and mechanical strength for carbon anodes

| | Binder Content (wt%) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 30 | 35 | 40 | 45 |
| Specific resistivity (μΩ·m) | 53.79 | 51.87 | 75.64 | 73.27 |
| Tensile Strength (kg/cm$^2$) | 369.4 | 564.8 | 204.8 | 170.7 |
| Hardness | 83 | 89 | 67 | 66 |

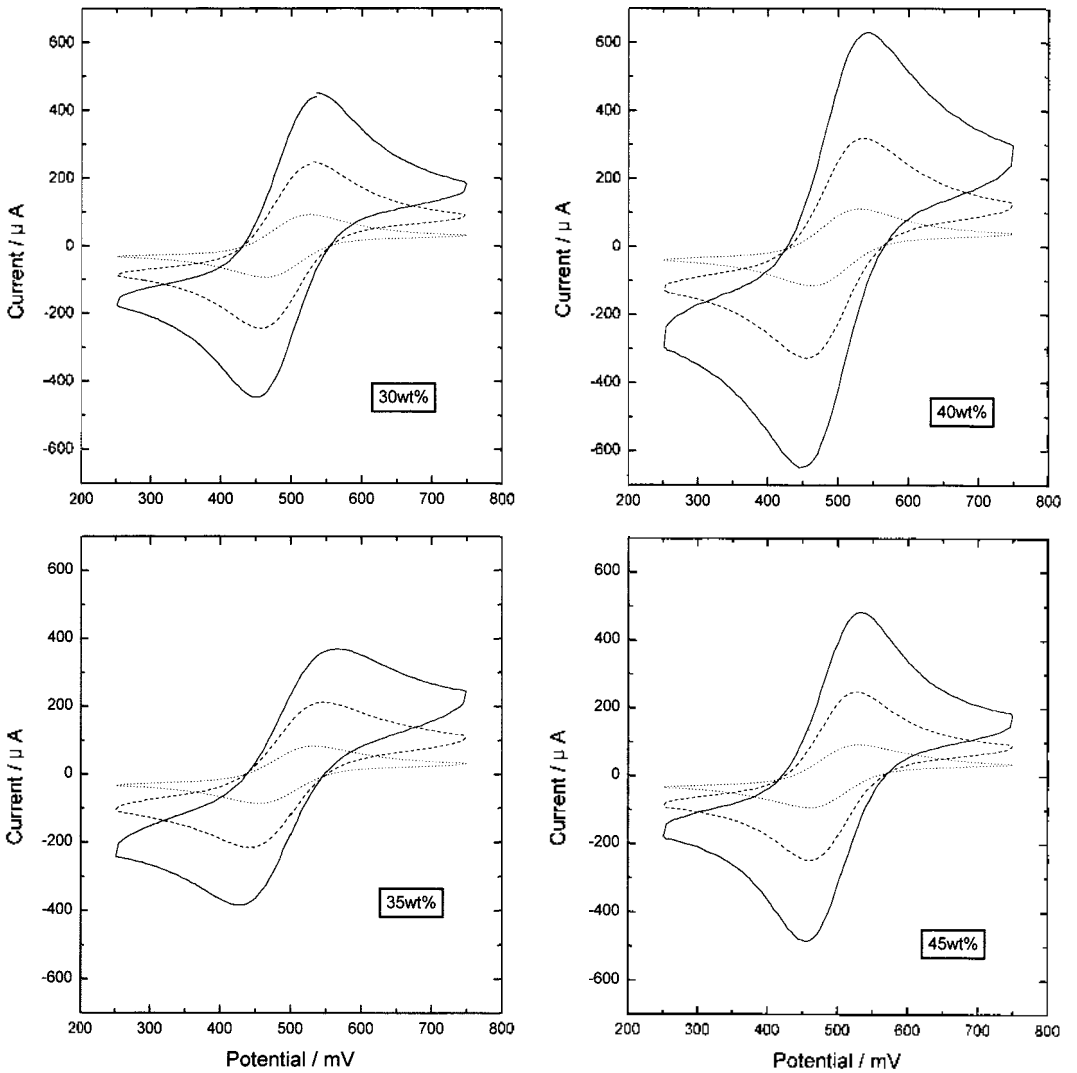


*Fig.* 2. Cyclic voltammograms for 1.0 mM $Fe(CN)_6^{3-}$/$Fe(CN)_6^{4-}$ on various carbon anodes in 0.5 M $K_2SO_4$ solution. dot (5 mV/sec.), dash (30 mV/sec.), straight (100 mV/sec.).

기 때문으로 사료된다. 전반적 경향성은 피크전류가 기공율 특성에 비례하는 것으로 나타났지만, 45 wt%의 결합제가 첨가된 경우는 40 wt%의 결합제가 첨가된 경우와 비교하여 기공율은 증가하였지만, 탄소전극 표면에 분포하는 기공은 100 μm이상의 거대기공들이 전극표면에 분포하는 형태로 나타나 오히려 전기화학적 표면적을 감소시키는 역할을 하였으며, 이러한 탄소전극 계면의 표면적 차이는 결합제 첨가량에 의해 열처리 공정 중에서 발생되는 기공의 분포와 크기에 의한 영향과 정확히 일치하고 있으며 *Table* 3과 *Fig.* 1의 설명에서 이미 언급되었다.

비가역 척도로 구분되는 산화 환원 피크전위차는 피크전류가 가장 높게 나타나는 40 wt% 결합제의 경우에서 가장 작아 다른 결합제의 경우보다 가역성임을 알 수 있었다. 이러한 가역성은 피크전류의 크기 순서로 나타나 결합제가 40, 45, 30, 35 wt%의 순서로 비가역성이 높은 것으로 나타나 본 실험에서 사용된 시편들은 피크전류 증가에 따라 가역성도 동시에 양호함을 알 수 있었다.

따라서 변전위 전류 전압곡선을 통하여 가장 효율적

*Table* 5. Voltametric data for 1.0 mM $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ with various carbon anodes prepared by changing binder contents in 0.5 M $K_2SO_4$. Pick current $I_{pa}$ and $I_{pc}$, pick potential $E_a$ and $E_c$. For a reversible system execpected $\Delta E_p = 59$ mV for 25 ℃ and $z = 1$. Potential vs. $Hg/Hg_2SO_4$. 1 $cm^2$ geometric electrode surface

| Binder Content (wt%) | Scan rate (mV/sec.) | Anodic dir. | | Cathodic dir. | | $\Delta E_p$ (mV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $E_a$ (mV) | $I_{pa}$ (μA) | $E_c$ (mV) | $I_{pc}$ (μA) | |
| 30 | 5 | 526 | 78.1 | 465 | -78.1 | 61 |
| | 30 | 531 | 213 | 456 | -213 | 75 |
| | 100 | 535 | 395 | 452 | -395 | 83 |
| 35 | 5 | 536 | 70.9 | 455 | -73.4 | 81 |
| | 30 | 543 | 184 | 447 | 189 | 96 |
| | 100 | 548 | 310 | 442 | 326 | 106 |
| 40 | 5 | 526 | 96.3 | 465 | -101 | 61 |
| | 30 | 530 | 271 | 462 | -273 | 68 |
| | 100 | 532 | 480 | 457 | -491 | 75 |
| 45 | 5 | 526 | 80.0 | 464 | -80 | 62 |
| | 30 | 527 | 225 | 459 | -228 | 68 |
| | 100 | 533 | 447.5 | 455 | -456 | 78 |

인 탄소전극은 결합제의 첨가량이 40 wt%에서 제조된 경우이며 이때 전극 경계면이 실제적으로 가장 큰 비표면적을 갖기 때문에 전극 상경계면에서 높은 capacitance로 예상되었다.

**불소전해특성.** 여러 조건으로 제조된 탄소을 양극전극으로 사용하여 용융 KF · 2HF의 85 ℃ 전해액에서 불소전해 특성을 조사한 결과를 *Fig.* 3에 나타냈다. 사용된 양극전극은 40 wt% 결합제가 첨가된 상태에서 성형압을 변화시켜 제조하였다. 측정된 전류 전압곡선에서는 전압의 증가와 더불어 4~6 V에서부터 전류밀도가 서서히 증가를 하며 불산 전해가 이루어지고 8 V 부근에서 전류밀도가 가장 큰 징점을 나타내는 임계 전류밀도가 나타났다. 이 구간 사이에서 발생되는 전극반응으로는 Arvia와 de Cusminsky[15]등에 의해 다음의 반응과 같은 반응이 진행된다고 제안되었으며 이 경우 불소 이온의 탄소 전극에 대한 흡착 반응이 속도결정단계라 보고하였다.

$$HF_2^- + C \rightarrow HF + C(F)_{ads} + e \quad (5)$$

$$C(F)_{ads} + C(F)_{ads} \rightarrow F_2 + 2C \quad (6)$$

그러나 Watanabe[6]에 의해 탄소 전극에 흡착된 불소이온과 불산 용액과의 반응에 의해 불소가 생성되는 과정이 속도결정단계라는 보고도 있다.

$$C(F)_{ads} + HF_2^- \rightarrow F_2 + HF + C + e^- \quad (7)$$

이러한 과정이 지나 전압이 더욱 증가하여 8 V 부근을 지나면 전류밀도는 급격한 감소를 보이고 있다. 이러한 현상은 전압증가와 더불어 탄소전극 표면에 비전도성의 불화탄소화합물이 형성되고 급격히 생성된 불소기체가 불화탄소화합물상에 부착되면서 실제의 전해면적을 감소시키고 전해액과의 접촉을 방해하여 전류밀도를 감소시키기 때문인 것으로 알려져 있다. 이러한 과정에서 전해효율에 대한 가장 중요한 변수는 전극표면의 기공분포 상태이며 *Fig.* 3에서 결합제 40 wt%의 경우 가장 전해효율이 높고 임계 전류밀도가 22.780 A $dm^2$으로 가장 크게 나타났다. 따라서 이 조건에서 제조된 탄소전극이 가장 효율적으로 불소 전해특성에 적합한 기공의 분포특성을 나타냈기 때문이며, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ $Fe(CN)_6]^{4-}$이 첨가된 0.5 M $K_2SO_4$ 용액의 cyclic voltammogram의 경향성과 일치하고 있는 것으로 나타났다.

## 결 론

불산전해를 위한 목적으로 양극 탄소전극을 제조하였다. 이때 충진제로서 petroleum cokes을 사용하고 결합제로는 coal tar pitch를 원료로 사용하였다. 또한 표면특성의 변화를 통하여 높은 전해효율의 전극을 제조하기 위하여 결합제의 함량을 변화시켜 첨가하여 탄소전극을 제조한 후 결합제 함량 변화에 따른 전극특성의 변화를 측정했으며 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 결합제인 coal tar pitch는 벤젠 불용분(BI)이

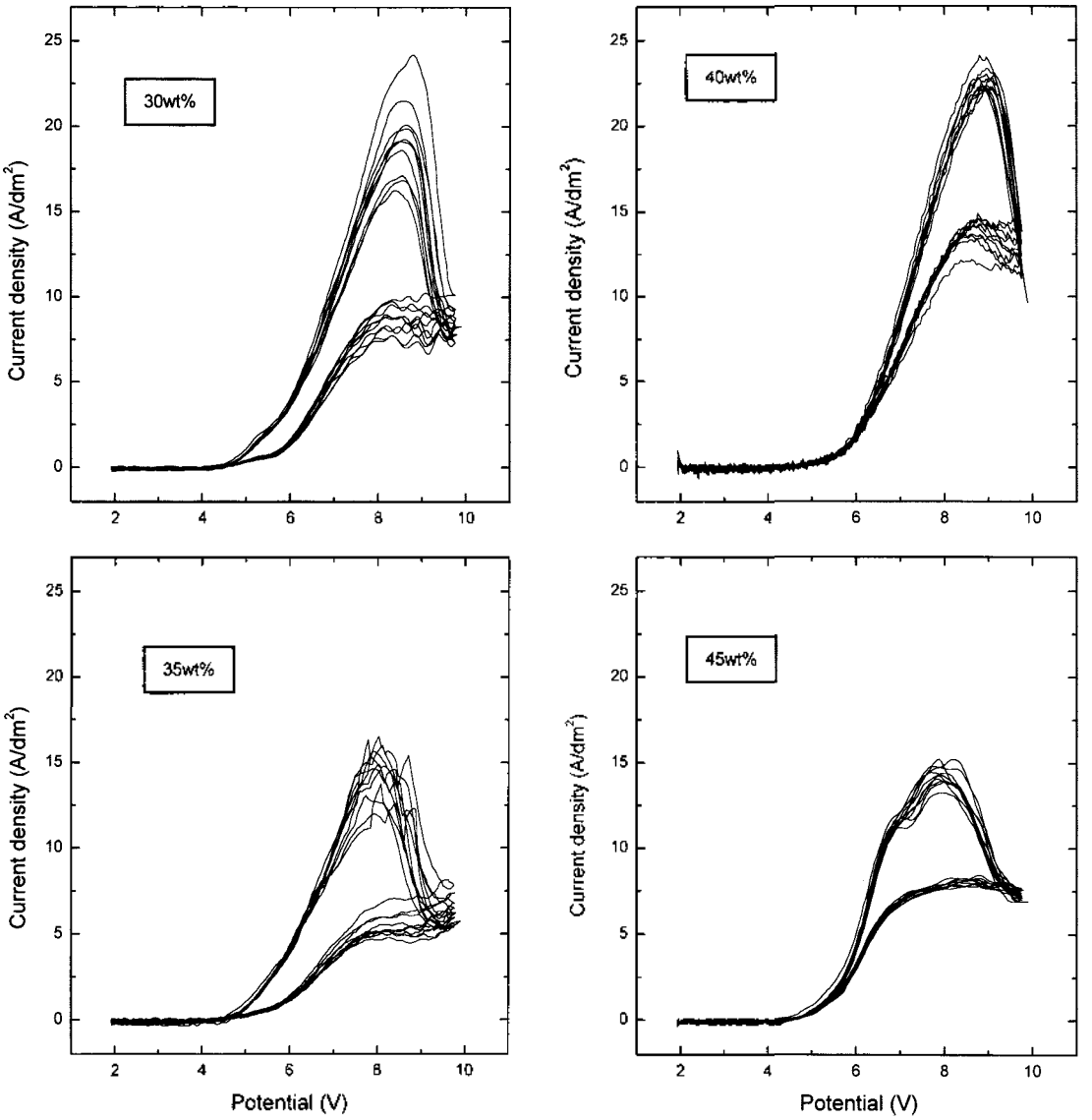


*Fig.* 3. Cyclic voltammograms for various carbon anodes in Molten KF · 2HF electrolyte.

21.1%. 퀴놀린 불용분(QI)는 4.4%로 나타나 수축율에 영향을 주는 β-resin이 적절하여 결합제로 적합하였다.

2. 탄소전극의 부피밀도는 35 wt%의 결합제 함량에서 1.453 g cm$^3$의 가장 높은 부피밀도와 가장 낮은 기공율인 25.27%을 나타냈다. 또한 기공율은 45 wt%의 결합제 함량에서 44.90%로 가장 높게 나타났다. 결합제 35 wt%에서는 비저항성도 가장 낮은 값인 50.98 μΩ · m이고, 꺾임강도와 경도는 각각 362 kg cm$^2$와 88로 나타났다.

3. 변전위 전류곡선에서 35, 30, 45, 40 wt%의 결합제 함량 순서에 따라 산화 환원 피크전류의 크기가 증가하였으며, 가장 높은 피크전위를 나타낸 40 wt%의 결합제에서 다른 결합제와 비교하여 최대 33%와 최소 7%의 피크전류의 차이를 보였다. 비가역적도인 산화 환원 피크 전위차를 통한 가역성도 같은 경향으로 나타났다. 이러한 피크전위와 전위차는 탄소전극 표면에 존재하는 기공의 크기 및 분포에 기인하는 것으로 위 결합제 함량 순서에 따라 실제 표면적이 넓음을 의미했다.

4. 불소전해 평가에서 나타나는 임계전류 밀도는 결합제 함량 40 wt%에서 22.780 A/dm$^2$로 가장 높은 임계전류밀도를 보였으며, 이는 기공의 크기 및 분포에 따라 결정되므로 변전위 전류곡선의 피크 전류와 같은 경향성을 나타냈다.

## 인 용 문 헌


1. Nakakima, T. *Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon materials*; Macel Dekker Inc.:New York, U.S.A., 1995; p. 251.
2. Allen J. Bard *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*; Macel Dekker Inc.:New York, U.S.A., 1976; p.103.
3. Groult, H. *J. Appl. Electrochem.* **1994**, *24*, 870.
4. Childs, W. V. *J. Electrochem Soc.* **1995**, *142*, 2286.
5. Bai, L. *J. Appl. Electrochem* **1988**, *18*, 839.
6. Watanabe, N. *Denki Kagaku* **1963**, *31*, 756.
7. Nakajima, T. *J. Fluor. Chem.* **1988**, *40*, 407.
8. Yamada, Y.; Imamura, H.; Kakiyama, H. *Carbon* **1974**, *12*, 307.
9. Oh, H. J.; Lee, J. H.; Lee, Y. H.; Ko, Y. S. *J. K. Chemical Soc.* **1996**, *40*, 308.
10. Miyazaki, K. *J. mater. Sci.* **1981**, *16*, 752.
11. Ogawa, I. *J. mater. Sci.* **1981**, *16*, 1281.
12. Bermejo, *J. Fuel* **1997**, *76*, 179.
13. Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706.
14. Delahay, P. *New Instrumental Methods in Electrochemistry*; Interscience Publishers Inc.: New York, U.S.A., 1954; p. 119.
15. Arvia, A. J.; de Cusminsky, J. B. *Trans. Faraday Soc.* **1962**, *58*, 1019.
16. Hu, I.; Karweik, D. H.; Kuwana, T. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *188*, 59.
17. Wightman, R. M.; Deakin, M. R.; Kovach, P. M.; Kuhr, W. G.; Stutts, K. J. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 1578
18. Deakin, M. R.; Stutts, K. J.; Wightman, R. M. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *182*, 113.