

산화제 생성율이 높은 촉매성 산화물 전극(DSA)의 개발에 관한 연구(II)

박영식 · 김동석*

대구대학교 보건환경전공, *대구가톨릭대학교 환경과학과
(2008년 8월 9일 접수; 2008년 9월 11일 수정; 2008년 9월 29일 채택)

A Study on the Preparation of the Dimensionally Stable Anode (DSA) with High Generation Rate of Oxidants(II)

Young-Seek Park and Dong-Seog Kim*

Department of Health & Environment, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea

*Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea

(Manuscript received 9 August, 2008; revised 11 September, 2008; accepted 29 September, 2008)

Abstract

Fabrication and oxidants production of 3 or 4 components metal oxide electrode, which is known to be so effective to destruct non-biodegradable organics in wastewater, were studied. Five electrode materials (Ru as main component and Pt, Sn, Sb and Gd as minor components) were used for the 3 or 4 components electrode. The metal oxide electrode was prepared by coating the electrode material on the surface of the titanium mesh and then thermal oxidation at 500°C for 1 h. The removed RhB per 2 min and unit W of 3 components electrode was in the order: 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=9:1:1. Although RhB decolorization of Ru:Sn:Sb:Gd electrode was the highest among the 4 components electrode, the RhB decolorization and oxidants formation of the Ru:Sn:Sb=9:1:1 electrode was higher than that of the 3 and 4 components electrode. Electrogenated oxidants (free Cl and ClO₂) of chlorine type in 3 and 4 components electrode were higher than other oxidants such as H₂O₂ and O₃. It was assumed that electrode with high RhB decolorization showed high oxidant generation and COD removal efficiency. OH radical which is electrogenerated by the direct electrolysis was not generated the entire 3 and 4 components electrode, therefore main mechanism of RhB degradation by metal oxide electrode based Ru was considered indirect electrolysis using electrogenerated oxidants.

Key Words : Electrochemical oxidation, Dimensionally stable anode, Anode material, Oxidants

1. 서 론

오늘날 산업의 발달과 함께 다양한 제품의 생산

됨에 따라 환경문제가 점점 심각한 문제로 대두되고 있다. 특히 폐수처리에 있어 난분해성 물질 및 독성 물질의 유입으로 처리에 어려움이 많다. 생분해성 유기오염물질은 생물학적 처리공법을 이용하여 경제적, 효율적으로 처리되고 있으나 난분해성 유기오염물질에 의한 수질오염 문제는 매우 심각한

Corresponding Author: Dong-Seog Kim, Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea
Phone: +82-53-850-3250
E-mail: kimds@cu.ac.kr

상태이며, 생물학적 공법에 의해 생분해성 유기오염물질만 처리하여서는 배출허용기준을 만족시키기 어려운 실정에 있다¹⁾.

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. 1) 다양성: 전기응집(electrocoagulation)과 전기부상(electrofloatation) 공정은 물론 직접과 간접 유기화합물 산화, 금속 환원, 전기석출(electrodeposition) 공정에 의한 액상과 고상 폐기물 처리에 이용될 수 있다. 2) 자동화: 전류와 전위는 쉽게 제어할 수 있어 처리공정의 자동화가 용이하다. 3) 환경 친화성: 전기화학적 공정은 전극 표면의 전자 교환에 의해 처리하는 공정으로 다른 화학물질의 첨가가 필요하지 않은 친 환경적 공정이다^{2,3)}.

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 있다⁴⁾. 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 산화시킨다⁵⁾. DSA 전극은 살충제, 염료, 페놀 및 포름알데히드 등과 같은 여러 가지 유기 화합물 산화에 효율적인 것으로 알려져 있다^{6,7)}.

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 있다⁸⁾.

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^{9,10)}.

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 보고하였다¹¹⁾. 본 연구는 바탕금속으로 Ti 메쉬를 사용하고 1, 2성분계 전극 실험자료를 기초로하여 전극의 주성분으로 Ru를 선택하고 보조성분으로 Pt, Sn, Sb 및 Gd를 선정하여 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 방법

2.1. 실험재료

전극 코팅 성분은 Ru, Pt, Sn, Sb 및 Gd(RuCl₃, K₂PtCl₆, SnCl₄·5H₂O, SbCl₃ 및 GdCl₃·6H₂O)를 사용하였다. 전극은 다음과 같은 방법에 의하여 제조하였다. 63×115 mm 크기의 메쉬형 Ti 판을 40% NaOH 용액에 침투하고 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 증발시킨 뒤, 500°C로 유지되는 전기로에서 5분 동안 소성시킨 뒤 상온으로 냉각시켰다. 이 과정을 20회 반복하고 최종적으로 500°C로 유지되는 전기로에서 1시간동안 소성시켜 전극을 제조하였다¹¹⁾.

4성분계 전극 중 Ru:Sn:Sb:Gd=9:1:1:1 전극과 Ru:

Sn:Sb:Pt=9:1:1 전극은 4성분을 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.

2.2. 실험방법

RhB 분해와 산화제 생성 실험에 사용한 반응기는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 회분식으로 제작하였으며, 반응 부피는 1.0 L이다. 직류 전원공급기(Hyunsung E&E, 50 V 20 A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다. 실험에 사용한 전극은 양극과 음극 모두 같은 재질을 사용하였고 전극 간격은 2 mm이다. RhB 분해 시험과 산화제 생성 실험은 모두 NaCl 농도 1.0 g/L, 전류 2 A, 교반기로 교반하는 조건에서 실험하였다.

2.3. 분석 및 측정

RhB의 농도는 UV-VIS spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수파장인

554 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 농도로 나타내었다. Free chlorine 및 ClO₂는 HACH pocket colorimeter와 free chlorine 및 ClO₂ reagents를 사용하여 DPD방법(N, N-diethyl-p-phenylenediamine)으로 측정하고, O₃ 농도는 Indigo법을 이용하여 측정하였다. H₂O₂의 측정은 1 M NaOH 50 μL를 첨가하여 phenol red를 알칼리 용액으로 발색시켜 UV-Vis spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 596 nm에서 흡광도를 측정하고, 과산화수소 표준용액으로 작성한 검량선과 비교하여 농도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 3성분계 전극의 성능 평가

1성분계 전극 중 가장 성능이 우수하였던 Ru/Ti 전극과 2성분계 전극 중 가장 성능이 우수하였던 Ru:Sn=9:1 전극, 그 다음 성능이 우수하였던 Ru:Sb=9:1 전극, Ru:Pt계 전극에서 성능이 가장 우수하였던 Ru:Pt=1:9 전극 등의 성능을 기초로 하여¹⁾ 주 전극성분을 Ru, 보조 전극성분을 Sn, Sb 및 Gd로 제조한 전극 3종과 Ru와 Pt를 주 전극성분, Gd를 보조 전극성분으로 한 전극 1종 등 4 종류의 3성분 전극을 제조하고 3성분계 전극의 RhB 분해 성능과 성능 비교를 위하여 2성분계인 Ru:Sn=9:1 전극의 RhB 분해 성능도 Fig. 2에 나타내었다.

실험한 전극 모두 빠른 RhB 분해성능을 나타내

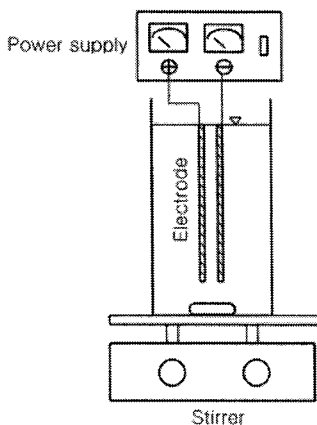


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical reactor.

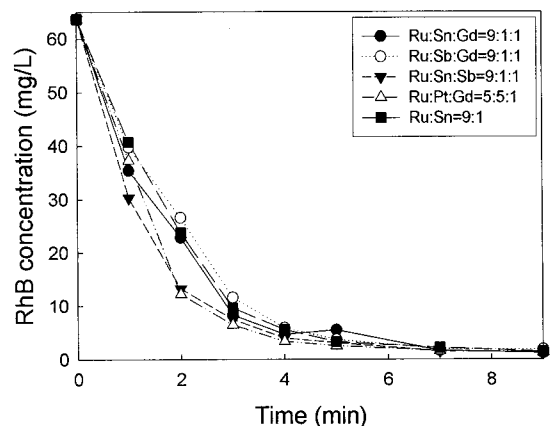


Fig. 2. Effect of electrode material on the RhB concentration in three components electrode(NaCl conc., 1.0 g/L; Current, 2 A).

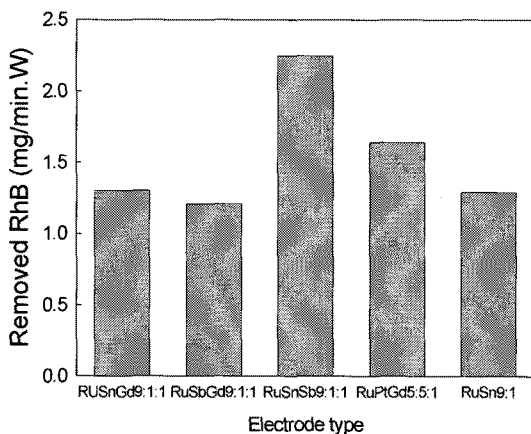
Table 1. Electric power with electrode type

Electrode	Ru:Sn=9:1	Ru:Sn:Gd=9:1:1	Ru:Sb:Gd=9:1:1	Ru:Sn:Sb=9:1:1	Ru:Pt:Gd=5:5:1
Electric power (W)	15.48	15.70	15.38	11.23	15.68

었으며, 9분후 98%이상의 색이 제거되었다. 9분의 반응종료 후 전극 성분간 성능차이를 구별하기 어려워 반응속도가 차이나는 2분의 초기 반응시간동안 RhB 분해 농도를 비교한 결과 2분의 반응시간동안 RhB 농도감소는 Ru:Pt:Gd=5:5:1 > Ru:Sn:Sb=9:1:1 > Ru:Sn:Gd=9:1:1 > Ru:Sn=9:1 > Ru:Sb:Gd=9:1:1의 순서로 나타났다.

전류는 2 A로 흘러주었지만 전극에 걸리는 전압이 전극마다 다르기 때문에 적용 전력(W)이 Table 1과 같이 달라지므로 2분 동안 단위 W당 제거된 RhB 농도를 Fig. 3에 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.

실험한 모든 전극에서 RhB 분해에 대한 초기반

**Fig. 3.** Effect of electrode material on the removed RhB with unit W at 2 min in three components electrode.

응속도가 차이나지만 9분의 반응 종결시 RhB 색도 차이가 거의 나지 않아 실험한 전극 중 2분간 RhB 탈색능이 가장 많이 차이 난 Ru:Sb:Gd=9:1:1 전극과 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극의 시간에 따른 COD 농도 변화를 Table 2에 나타내었다. 9분의 반응시간동안 RhB 색도는 거의 제거되지만 유기물 제거에는 7시간이 소요되어 유기물은 색도보다 느리게 제거된다는 것을 알 수 있었으며, 초기 RhB 제거율이 높은 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극의 COD 농도 감소가 초기 RhB 제거율이 느린 Ru:Sb:Gd=9:1:1 전극에서의 COD 농도 감소보다 빠른 것으로 나타났다. 향후 전극성능의 고찰을 위해서는 반응속도가 빨라 비교가 어려운 탈색보다는 유기물질 제거를 비교하여야 할 것으로 사료되었다.

전극에서 발생하는 산화제를 비교하기 위하여 3 성분계 전극 중 성능이 우수하였던 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극과 Ru:Pt:Gd=5:5:1 전극을 선정하고 2 성분계와 비교하기 위하여 Ru:Sn=9:1 전극에서 발생하는 산화제를 Fig. 4에 나타내었다. Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극과 Ru:Pt:Gd=5:5:1 전극에서 발생하는 산화제 농도는 4 종류의 산화제 모두 비슷한 것으로 나타났으며, 오존을 제외한 3 종류의 산화제 농도가 2 성분계 전극보다 3 성분계 전극에서 많이 생성되는 것으로 나타나 3 성분계 전극의 높은 성능은 높은 산화제 생성 농도와 관계있는 것으로 나타났다. 실험한 모든 전극에서 OH 라디칼은 생성되지 않았다.

Fig. 5에 각 전극에 따른 단위 전력당 산화제 생성량을 나타내었다. Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극에서 발생하는 모든 산화제 농도가 Ru:Pt:Gd=5:5:1 전극보다 높은 것으로 나타나 산화제 생성경향과 RhB 분해율과의 상관관계가 있는 것으로 사료되었다.

전기분해에 의한 오염물질의 산화에서는 전극에

Table 2. COD concentration with electrode type

Electrode	COD concentration (mg/L)							
	Time 0	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h
Ru:Sb:Gd=9:1:1	174	127	92.5	75.4	75.4	52.5	45.2	33
Ru:Sn:Sb=9:1:1	174	110	75.5	54	32.3	25	16	7

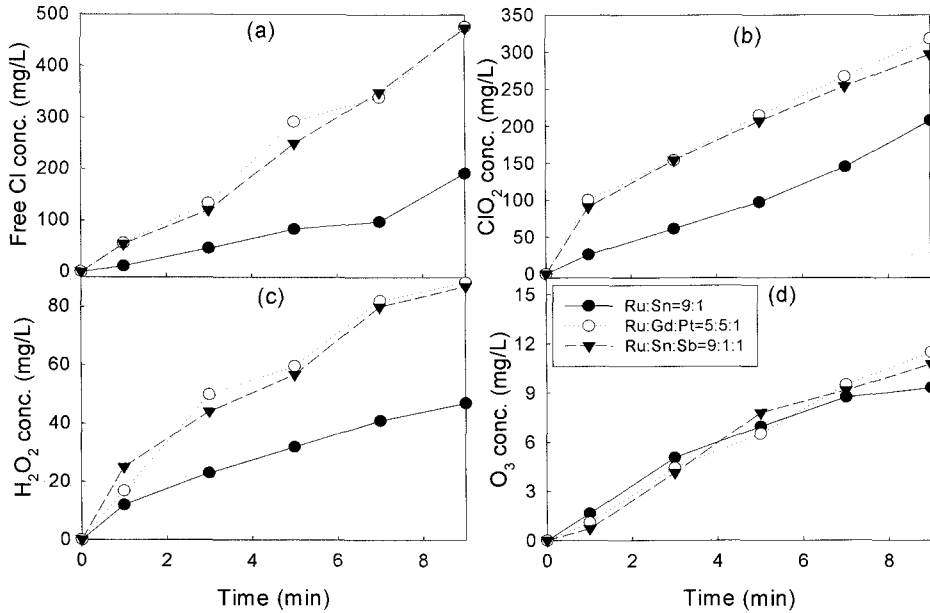


Fig. 4. Effect of electrode type on the oxidants formation in three component electrode (a) free Cl, (b) ClO₂, (c) H₂O₂, (d) O₃.

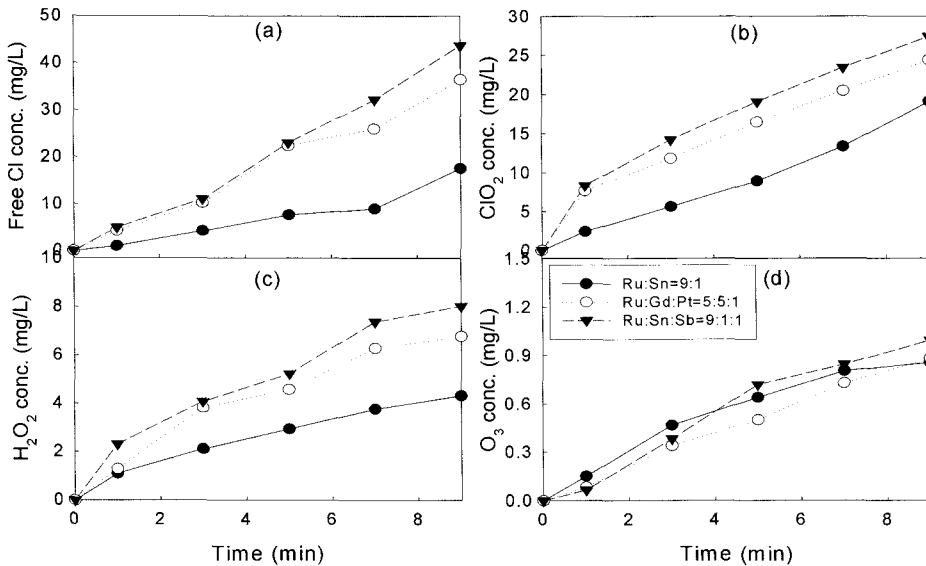


Fig. 5. Effect of electrode type on the oxidants formation per electric power in three component electrode (a) free Cl, (b) ClO₂, (c) H₂O₂, (d) O₃.

의한 직접 산화와 발생하는 산화제에 의한 간접 산화가 동시에 일어나며, 간접 산화는 발생하는 산화제 농도를 비교하면 알 수 있다. Fig. 4와 5에서 각 전극에서 발생한 산화제 농도와 Fig. 2와 3의 각 전

극의 종류에 따른 RhB 분해율과는 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 산화제 발생량이 적은 반응초기의 RhB 분해율 차이는 전극의 성분에 따른 직접 산화의 결과라고 판단되지만, 전기를 흘려줄 경우 산

화제가 발생하기 때문에 전기분해에서 직접 산화에 의한 오염물질 제거에 대한 기여도만 측정하기 곤란한 점이 있어 전기분해 반응에 있어 전극의 직접 산화에 대한 부분은 향후 연구할 필요가 있는 것으로 판단되었다.

3.2. 4성분계 전극의 성능 평가

3성분계 전극 중 가장 성능이 우수하였던 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극을 기준으로 하여 Gd와 Pt를 첨가한 4성분계 전극(Ru:Sn:Sb:Gd=9:1:1:1과 Ru:Sn:Sb:Pt=9:1:1:1 전극)과 Gd와 Pt를 Ti 판에 1차 코팅하고 3성분계 전극 중 가장 성능이 우수하였던 Ru:Sn:Sb=9:1:1:1을 2차 코팅한 전극(Ru:Sn:Sb:Gd, Ru:Sn:Sb:Pt), Sb:Gd=1:1과 Sb:Pt=1:1을 Ti 판에 먼저 코팅하고 2성분계 전극 중 가장 성능이 우수하였던 Ru:Sn=9:1을 2차 코팅한 전극(Ru:Sn:Sb:Gd, Ru:Sn:Sb:Pt)의 RhB 농도감소와 3성분계 전극과의 성능을 비교하기 위하여 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극의 RhB 농도감소도 Fig. 6에 나타내었다.

가장 성능이 우수한 전극은 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극으로 나타났고 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극에 Gd와 Pt를 첨가하여 코팅한 Ru:Sn:Sb:Gd=9:1:1:1 전극과 Ru:Sn:Sb:Pt=9:1:1:1 전극의 성능이 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극보다 낮은 것으로 나타났다. Gd와 Pt를 1차 코팅한 Ru:Sn:Sb:Gd 전극과 Ru:Sn:Sb:Pt 전극을 제조하여 성능을 비교한 결과 Ru:Sn:Sb:Gd=9:1:1:1 전극과 Ru:Sn:Sb:Pt=9:1:1:1 전극보다 성능이 우수한 것으로

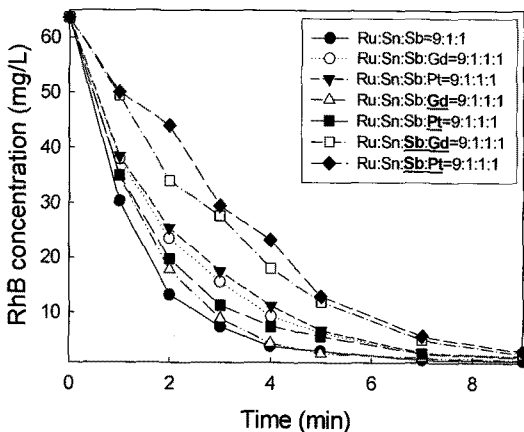


Fig. 6. Effect of electrode material on the RhB concentration in four components electrode.

나타났으나 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극보다 성능이 떨어졌다. 2성분계 전극에서 성능이 가장 우수하였던 Ru:Sn=9:1 전극을 기준으로 제조한 Ru:Sn:Sb:Gd와 Ru:Sn:Sb:Pt 전극도 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극보다 성능이 떨어지는 것으로 나타났다.

6종류의 4성분계 전극 중 가장 성능이 우수한 전극은 Ru:Sn:Sb:Gd 전극으로 나타났으며, Ru:Sn:Sb:Pt 전극의 성능이 가장 나쁜 것으로 나타났다. 4성분계 전극 중 Gd와 Pt가 코팅된 전극을 비교하면 Gd가 포함된 전극의 성능이 Pt가 포함된 전극의 성능보다 우수한 것으로 나타났다. 그러나 4성분계 전극 모두 3성분계 전극인 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극보다 성능이 떨어지는 것으로 나타나 3성분계 전극인 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극이 실험에 이용한 모든 전극 중에서 가장 성능이 우수한 것으로 나타났다.

Fig. 7에 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.

실험한 모든 전극 중 RhB 제거율이 가장 높았던 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극과 4성분계 전극 중 RhB 제거율이 가장 높았던 Ru:Sn:Sb:Gd=9:1:1:1 전극의 COD 농도 변화를 Table 3에 나타내었다.

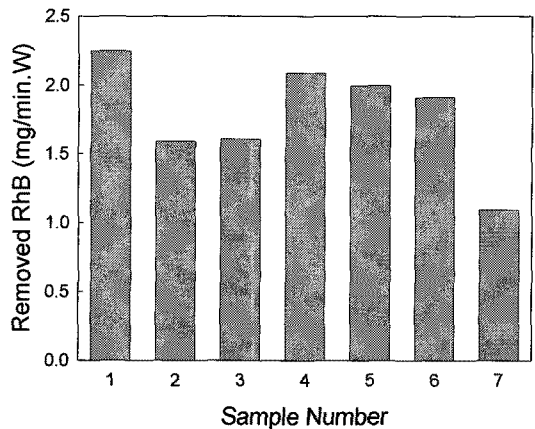


Fig. 7. Effect of electrode material on the removed RhB with unit W at 2 min in four components electrode(1, Ru:Sn:Sb=9:1:1; 2, Ru:Sn:Sb:Gd=9:1:1:1; 3, Ru:Sn:Sb:Pt=9:1:1:1; 4, Ru:Sn:Sb:Gd; 5, Ru:Sn:Sb:Pt; 6, Ru:Sn:Sb:Gd; 7, Ru:Sn:Sb:Pt).

Table 3. COD concentration with electrode type

Electrode	COD concentration (mg/L)							
	Time 0	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h
Ru:Sn:Sb=9:1:1	174	110	75.5	54	32.3	25	16	7
Ru:Sn:Sb:Gd=9:1:1:1	174	117	87	67	43	31	21	14

Table 3에서와 같이 초기 RhB 제거율이 높았던 전극의 COD 제거율도 높은 것으로 나타났다.

Feng 등¹²⁾은 Ru/Ti, Ru-Sn-Sb/Ti 및 Ru-Sn-Sb-Gd/Ti 전극을 이용한 폐놀 처리에서 순환 전압전류도표(cyclic voltammogram)를 측정한 결과 산소 방출로 인한 전류효율 저하와 관계되는 세 전극의 산소 방출 전위(potentials for oxygen evolution)가 비슷한 것으로 나타났는데, 폐놀 분해 성능은 Ru-Sn-Sb-Gd/Ti > Ru-Sn-Sb/Ti > Ru/Ti 전극의 순서로 나타났으며, 산화물 막(oxide film) 사이의 촉매 층 속으로의 Sn-Sb의 도핑은 전도도를 증가시키고 희토류 원소인 Gd는 촉매 출력(catalytic capability)을 증가시키기 때문에 Ru-Sn-Sb-Gd/Ti 전극의 성능이 가장 우수하지만 Gd의 정확한 역할은 알 수 없다고 보고하였다. 본 연구 결과와 Feng 등¹²⁾의 결과를 비교하면 다소 다른 결과가 나오는데, 이는 Feng 등¹²⁾의 Ru-Sn-Sb-Gd/Ti(Ru:Sn:Sb:Gd=24.2:11.9:1:8) 전극과 Ru-Sn-Sb/Ti 전극(Ru:Sn:Sb=15.3:12.3:1)의 성분 몰 비가 본 연구결과와 다른 것이 이유 중의 하나라고 사료되었다. Feng 등¹³⁾은 Sb-SnO₂/Ti 전극에 2%의 Gd(Gd/Sn 몰 비)를 첨가할 경우 폐놀 분해율이 증가하지만 그 이상의 첨가율에서는 분해율이 감소하는데, 이는 Gd 원자가 결정 격자(crystal lattice)와 조화를 이루지 못하고 전극 표면에 침적되어 활성 촉매점(active catalytic sites)의 수를 줄이기 때문이라고 추정하였다. 전극의 성분과 몰 비가 달라 정확한 비교는 어렵지만 Gd의 첨가가 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극의 성능 저하를 일으키는 것은 Feng 등¹³⁾의 설명과 같이 Gd가 전극 표면에 침적되어 활성 촉매점을 줄인 결과라고 사료되었다.

Chen 등¹⁴⁾은 Ir-Sn-Sb/Ti 전극에서 Sn은 분산제(dispersing agent), Sb는 물들이개(dopant)로 작용하며, Ir-Sn-Sb는 소성(calcination)과정 동안 형성된 TiO₂ interlayer와의 결합을 향상시켜 코팅 안정성에 영향을 줄 수 있는 전도도가 증가된다고 하였다. Correa-Lozano 등¹⁵⁾도 Chen 등¹⁴⁾과 같이 Ir-Sn-Sb/Ti 전

극에서 Sn(SnO₂)는 분산제로 작용하고, Sb(Sb₂O₃)는 물들이개로, Ir는 촉매로 작용하며, Sn-Sb(SnO₂-Sb₂O₃)는 Ir 전극의 수명을 증가시킨다고 보고하였다. Kim 등¹⁶⁾은 Ru-Sn-Ti/Ti 전극에서 전극 활성을 주는 물질은 Ru이며, Ti가 같이 존재할 때 전극활성이 없는 Ti가 Ru-Ti 산화물 층에서 Ru만의 전극 층에서보다 미세구조(micro-structure)를 만들어 같은 양의 Ru에 대하여 보다 많은 전극 활성점(active site)을 만들고 적절한 Sn/Ti 비율에서 가장 큰 전극 표면적을 가질 수 있는 구조로 된다고 보고하였다. Yang 등⁹⁾은 Ru 산화물 전극(RuO₂/Ti)은 산소와 염소 방출에 대해 높은 촉매 활성도를 보이지만 RuO₂는 양극 분극화 동안(anodic polarization) RuO₄²⁻나 휘발성 RuO₄를 생성하여 촉매 활성이 감소하며 이를 극복하기 위하여 높은 촉매 활성도와 안정성을 유지하기 위하여 여러 종류의 불활성 금속 산화물을 소량 혼합한다고 보고하였다.

상기 연구자들의 결과와 본 연구 결과에서 가장 성능이 우수하였던 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극을 비교하면 전극 성분이 달라 정확한 판단은 어려우나 Ru는 전극 촉매이며, Sn와 Sb는 전기 전도도 증가와 분산제로서의 작용으로 전극 활성점을 높여 전극의 성능이 높아진 것으로 사료되었다. 그러나 Correa-Lozano 등¹⁵⁾의 결과와 같이 전극 수명과 관련한 사항은 향후 전극 수명 테스트를 거쳐 판단하여야 한다고 사료되었다.

Fig. 8에 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. Fig. 9에 각 전극에 따른 단위 전력당 산화제 생성량을 나타내었는데 Fig. 8과 유사한 경향을 나타내었

다. 실험한 모든 전극에서 OH 라디칼은 검출되지 않았다. Panizza 등¹⁷⁾은 직접 산화용 전극으로 붕소-도핑 다이아몬드 전극과 간접 산화용 전극으로

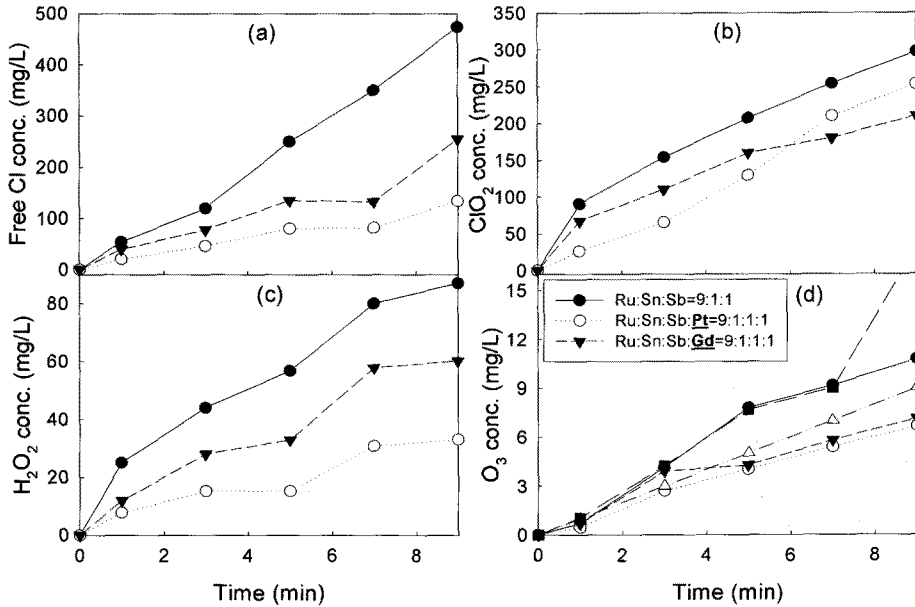


Fig. 8. Effect of electrode type on the oxidants formation in four component electrode (a) free Cl, (b) ClO₂, (c) H₂O₂, (d) O₃.

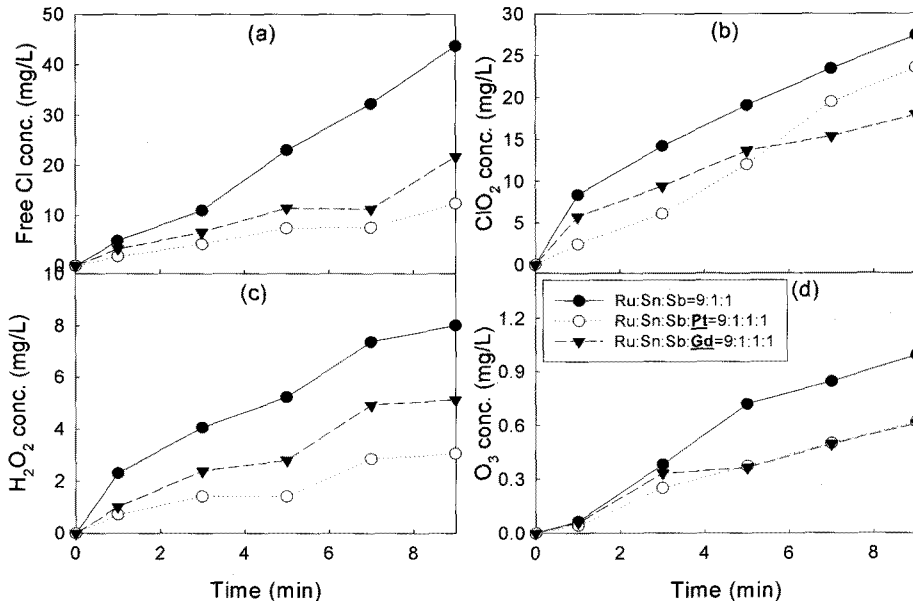


Fig. 9. Effect of electrode type on the oxidants formation per electric power in four component electrode (a) free Cl, (b) ClO₂, (c) H₂O₂, (d) O₃.

RuO₂/Ti 전극을 사용한 메틸렌 블루 제거에서 붕소-도핑 다이아몬드 전극은 높은 산소 방출 과전압을 가지기 때문에 OH 라디칼이 많이 발생되어 처리율이 높고, RuO₂/Ti 전극은 첨가한 염소가 활성 염소종으로 전화되기 때문에 표백작용이 높아 직접 산화보다는 발생 산화제에 의한 간접 산화의 색도 제거율이 빠르다고 보고하였다. 또한 Ru에 Sn을 첨가한 Ru-Sn/Ti 전극은 염소 발생 과전압(low overpotential for chlorine evolution)이 낮기 때문에 염소계 산화제 발생량이 많다고 보고한 Nanni 등¹⁸⁾의 결과로 볼 때 본 연구에서 실험한 모든 Ru계 전극은 OH 라디칼이 검출되지 않지만 산화제 생성농도가 높고 RhB 제거율이 높아 간접 산화용 전극임을 알 수 있었다. 4성분계 전극의 성능 차이는 산화제 농도와 관계있는 것으로 나타났으나, 산화제 생성 농도가 낮은 반응 초기의 RhB 분해율 차이는 3.1절에 기술한 바와 같이 직접 산화의 기여도를 고찰하여야만 정확한 것을 있는 것으로 판단되었으며, 향후 연구과제로 판단되었다.

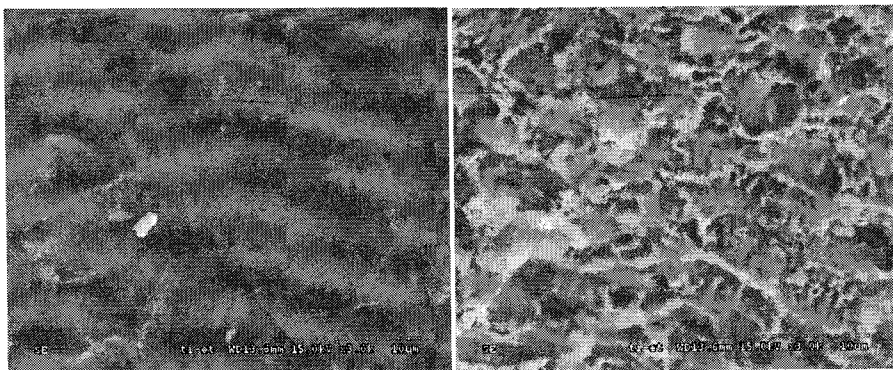
3.3. Ru:Sn:Sb 전극과 Ru:Sn:Sb:Gd 전극의 표면 특성

Fig. 10 (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 에

칭된 것을 볼 수 있었다. 염산 에칭 후 밝은 금속 Ti의 색이 회색으로 변화되었는데, 이는 염산 에칭 시 용해되어 생성된 Ti 이온이 수소 이온과 반응하여 titanium hydride(TiH₂)이 표면에 형성되었기 때문이라고 사료되었다¹⁹⁾. 김 등²⁰⁾은 옥살산으로 에칭한 Ti보다 염산으로 에칭한 Ti가 미세한 홈이 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 인해 Ti 메쉬 표면이 거칠게 되어 코팅 용액이 균일하게 도포될 것이라고 판단되었다.

Fig. 11 (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 나타났다¹⁹⁾. 김 등¹⁶⁾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. 12 (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 RuCl₃, SnCl₄·5H₂O, SbCl₃ 및 GdCl₃·6H₂O가 소결시 완전한 양론적 산화물 RuO₂, SnO₂, SbO₂ 및 GdO₂ 등



(a) X 3000

(b) X 3000

Fig. 10. SEM photographs of the Ti mesh (a) raw Ti (b) after etching with 35% HCl for 1 h.

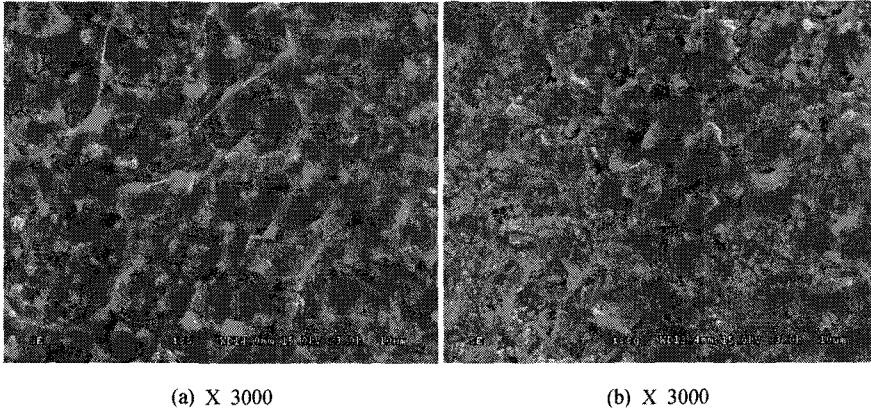


Fig. 11. SEM photographs of the electrode (a) Ru:Sn:Sb (b) Ru:Sn:Sb:Gd.

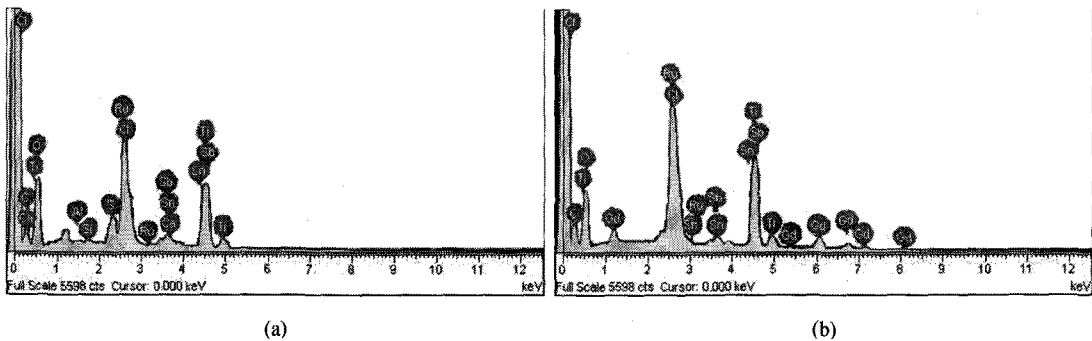


Fig. 12. EDX spectrum of Ru:Sn:Sb and Ru:Sn:Sb:Gd electrode((a) Ru:Sn:Sb=9:1:1, (b) Ru:Sn:Sb:Gd).

으로 산화되는데, 500℃이하에서 소결시 완전 산화하지 못해 비양론 산화물인 RuCl_3 , SnCl_4 , SbCl_3 및 GdCl_3 형태로 남아 있는 것으로 사료되었다. 김 등¹⁶⁾은 이 현상을 금속이온과 산소가 비양론적 산화물 상태로 결합하기 때문이라고 보고하였다. 산화물 전극이 촉매적 활성을 갖기 위해서는 산화층 내에 RuO_2 , SnO_2 등의 양론적 산화물의 비양론율(degree of non-stoichiometry)이 존재하여야 한다고 알려진 보고로 볼 때 500℃에서 소성한 Ru:Sn:Sb=9:1:1 전극의 높은 RhB 분해능과 관련 있는 것으로 사료되었다²¹⁾.

4. 결 론

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. 2분의 초기 반응시간동안 RhB 분해 농도를 비교한 결과 2분의 반응시간동안 RhB 농도감소는 Ru:Pt:Gd=5:5:1 \approx Ru:Sn:Sb=9:1:1 > Ru:Sn:Gd=9:1:1 \approx Ru:Sn=9:1 > Ru:Sb:Gd=9:1:1의 순서로 나타났으나 전력을 고려한 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. 2분 동안 단위 W당 제거된 RhB 농도 차이가 많았던 두 전극의 COD를 측정된 결과 COD 제거에는 7시간 이상이 소요되는 것으로 나타

나 색도 제거보다는 유기물질 제거에 소요되는 시간이 더 긴 것으로 나타났다.

2. 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.

3. 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 열 소성을 통해 전극 성분을 코팅할 때 발생하는 “mud crack”이 발생한 것이 관찰되었다. EDX 분석에서 Cl 이 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.

참고 문헌

- 1) Lee K. W., Kim H. K., 2008, A study on the interrelation among organic pollutant indices of non-biodegradable paper wastewater, *J. of Korean Soc. of Wat. Sci. and Tech.*, 16(1), 15-23.
- 2) Chen G., 2004, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 38, 11-41.
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) Bertazzoli L., Pelegrini R., 2002, Photoelectrochemical discoloration and degradation of organic pollutants in aqueous solutions, *Quim. Nova*, 25, 477-482.
- 6) 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.
- 7) Alves P. D. P., Spagnol M., Tremilinosi G., Andrade A. R. de, 2004, Investigation of the influence of the anode composition of DSA-type electrodes on the electrocatalytic oxidation of phenol in neutral medium, *J. Braz. Chem. Soc.*, 15, 626-634.
- 8) Profeti D., Lassali T. A. F., Olivi P., 2006, Preparation of Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ti_xO₂ electrodes by the polymeric precursor method: characterization and lifetime study, *J. Appl. Electrochem.*, 36, 883-888.
- 9) 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.
- 10) Vincent F., Morallón E., Quijada C., Vázquez J. L., Aldaz A., Cases F., 1998, Characterization and stability of doped SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 607-612.
- 11) 박영식, 2008, 산화제 생성율이 높은 4성분계 촉매성 산화물 전극(DSA)을 이용한 염료의 간접 산화처리, 한국학술진흥재단 2007년도 지역대학우수과학자, 최종보고서, 8-22.
- 12) Feng J., Li X. Y., 2003, Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution, *Wat. Res.*, 37, 2399-2407.
- 13) Feng Y., Cui Y., Logan B., Liu Z., 2008, Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol, *Chemosphere*, 70, 1629-1636.
- 14) Chen X., Chen G., Yue P. L., 2001, Stable Ti/IrO_x-Sb₂O₅-SnO₂ anode for O₂ evolution with low Ir Content, *J. Phys. Chem. B*, 105(20), 4623-4628.
- 15) Correa-Lozano B., Comminellis C., Battisti A. D., 1996, Electrochemical properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes prepared by the spray pyrolysis technique, *J. of Appl. Electrochem.*, 26, 683-688.
- 16) 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.
- 17) Panizza M., Barbucci A., Ricotti R., Cerisola G., 2007, Electrochemical degradation of methylene blue, Sep. and Purifi. Tech., 54, 2007, 382-387.
- 18) Nanni L., Polizzi S., Benedetti A., Battisti A. D., 1999, Morphology, microstructure, and electrocatalytic properties of RuO₂-SnO₂ thin films, J. Electrochem. Soc., 146, 220-225.
- 19) Silva L. A., Alves V. A., Silva M. A. P., Trasatti S., Boodts J. F. C., 1997, Morphological, chemical and electrochemical properties of Ti/(TiO₂+IrO₂) electrodes, Can. J. Chem., 75, 1483-1493.
- 20) 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.
- 21) 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.