

제조공정에 따른 MnO_2 산화물 전극의 전기화학적 특성

Electrochemical Characteristics of MnO_2 Electrodes as a Function of Manufacturing Process

김현식^{1,a}, 이해연¹, 허정섭¹, 이동윤²

(Hyun-Sik Kim^{1,a}, Hae-Yon Lee¹, Jeong-Seob Huh¹, and Dong-Yoon Lee²)

Abstract

Dimensionally stable anode(DSA) can be used for the hydro-metallurgy of non-ferrous metals like Zn, and the electrolysis of sea water. MnO_2 electrode satisfies the requirements of DSA, and has a good cycle life and a low overpotential for oxygen evolution. MnO_2 electrodes based on Ti matrix were prepared by using thermal decomposition method and also MnO_2 was coated on Ti and Pb matrix with DMF and PVDF compositions. The MnO_2 electrodes prepared by thermal decomposition method had very weak adhesive strength onto Ti matrix and MnO_2 layer was removed out so that electrochemical properties for MnO_2 were not investigated. The viscosity of solvent used as a binder of MnO_2 powder increased with the increasing PVDF contents. The thickness of the MnO_2 layer on Pb matrix in DSA, which was prepared with 5 times dipping at the solution mixed with PVDF : DMF = 1 : 9, was $150\mu m$. When the ratio of PVDF to MnO_2 was lower than 1 : 6, the Pb electrode didn't show any reaction irrespective of the concentrations of DMF. However, When the ratio of PVDF to MnO_2 was higher than 1 : 6, the Pb electrode showed constant current reactions and homogeneous cyclic voltammetry even though at a high cycle. The reason for the high current and homogeneous cyclic voltammetry is the good catalytic reactions of MnO_2 powder in electrode.

Key Words : Hydro-metallurgy, Thermal decomposition, MnO_2 , DSA, Overpotential

1. 서론

비철금속 제련용 또는 폐수 처리용으로 사용되고 있는 전극은 Ti계 전극과 Pb계 전극이 주종을 이루고 있다. 이러한 전극은 전극제조시의 경제성은 우수하지만, 효율이 낮고, 수명이 짧은 단점을 가지고 있다. 최근에 Dimensionally Stable Anode

(DSA)라고 불리는 일련의 산소선택성 전극이 개발되고 있는데, 이들은 전극의 수명을 떨어뜨리는 주원인이 되는 염소가스의 발생 대신 과전압이 낮은 산소가스를 발생시키므로 염소가스에 의한 금속 기판의 pitting 현상을 방지하여 전극의 수명을 연장시킬 수 있으며, 낮은 전압에서 비철금속의 전해가 이루어지기 때문에 에너지 효율이 좋다. 또한 사용된 DSA 전극의 금속 기판은 재활용이 가능하고, 산소가스가 발생하기 때문에 환경 친화적이며, 산의 회수를 용이하게 하는 장점을 지니고 있다. 그러나 지금까지 개발되어 있는 산소선택성 양극은 Ti- RuO_2 를 중심으로 한 Ti-백금족 산화물계로써 가격이 너무 높아서 아연, 구리 등의 회수에 사용하기에는 경제성 확보가 쉽지 않으며 이를 극복

1. (주)매트론 기술연구소
(경남 마산시 중리 1121-9 경남정보기술센터 711)
2. 한국전기연구원
a. Corresponding Author : hskim@matttrone.com
접수일자 : 2003. 10. 30
1차 심사 : 2003. 12. 19
2차 심사 : 2004. 2. 23
심사완료 : 2004. 3. 8

하기 위해서는 금속-반도체산화물의 복합화, 도전성 플라스틱과 산화물 또는 금속과의 복합화 기술이 개발되어야 한다[1-6]. 또한 현재 일반적으로 DSA 전극을 제조하기 위해서 열분해법, 전기증착법, 열증착법을 사용하고 있는데, 이러한 방법들은 전극의 대형화에 큰 어려움이 있으며 공정이 복잡하여 제조변수가 전극의 특성에 큰 영향을 미친다.

따라서 본 논문은 산소 과전압이 낮은 이산화망간(MnO_2)을 촉매로 사용하고, 전극 형성을 위해 Ti, Pb 기판에 일반적인 DSA 전극 제조방법인 열분해법과 제조공정 단순화와 전극의 경제성 확보를 위해서 유기 binder를 이용한 dipping 방법으로 열처리 공정을 배제할 수 있는 저가격, 에너지 절약형의 반도체 산화물계의 산소선택성 전극을 제조하여, 황산 수용액에서의 전기화학적 특성을 비교 조사하였다.

2. 실험 방법

열분해법과 binder를 이용한 MnO_2 산화물 전극을 제조하였다. 0.5 M HF, 80 °C의 10 M H_2SO_4 용액에 Ti 기판 표면을 세척하고 에칭한 후 전극의 화학적 안정성을 높이기 위해서 0.2 M $H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$ 용액을 dipping 방법으로 3회 코팅하고 450 °C/1시간 열분해하여 IrO_2 피막층을 형성시켰다. IrO_2 피막층이 형성된 Ti 전극 위에 MnO_2 산화물층이 코팅된 산소선택성 전극을 제조하기 위해서 0.2 M $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 용액에 20회 dipping하고 450 °C/1시간 열처리하여 전극을 제조하였다. 또한 Ti, Pb 기판에 binder를 이용한 MnO_2 코팅전극을 제조하기 위해서 유기 binder인 PVDF(Poly Vinylidene Fluoride) : MnO_2 함량비를 1 : 1에서 1 : 40까지 정량적으로 변화시키고 용제의 점도에 지배적인 영향을 미치는 DMF(Dimethyl formamide)의 함량을 각각의 고정된 PVDF : MnO_2 의 함량비에 서 변화시켜 용제를 제조하였다.

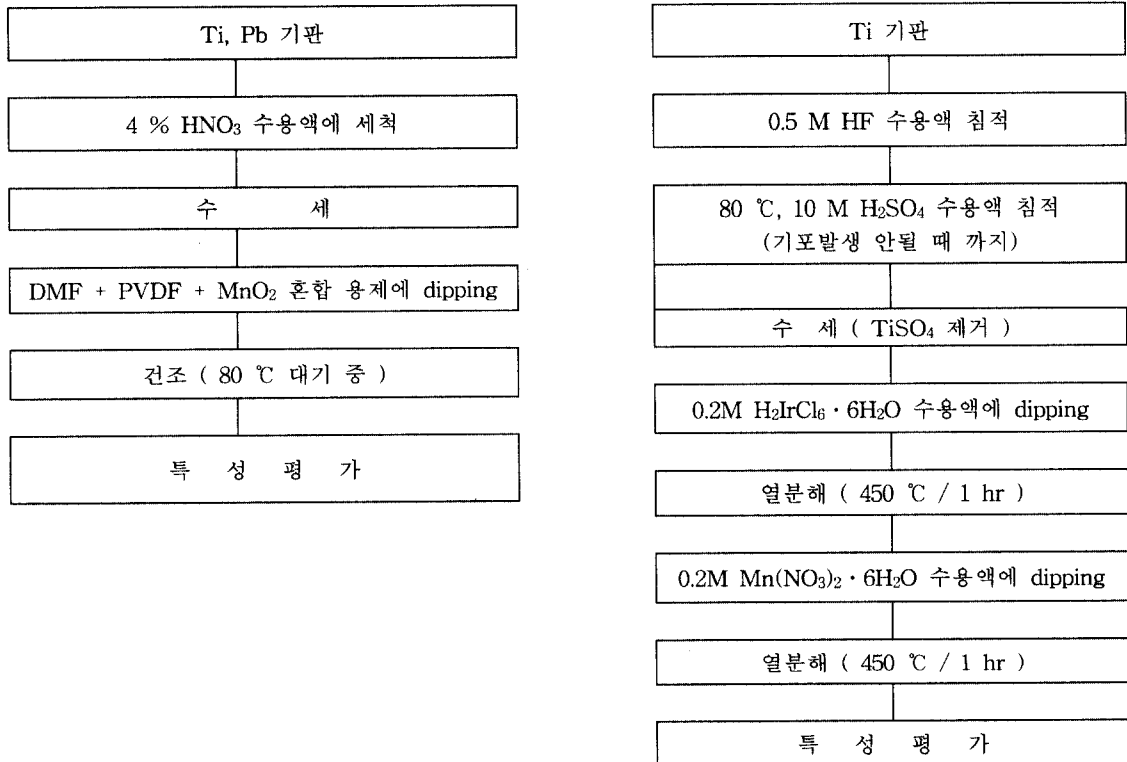


그림 1. DSA 전극 제조 공정도.

Fig. 1. Manufacturing process of DSA electrode.

제조한 용액에 dipping 방법을 이용하여 1.5 mm/sec의 속도로 5회 코팅하고 80 °C 대기중에서 건조시켜 전극을 제조하였다. 그림 1에 binder를 이용한 전극제조 방법과 열분해법을 이용한 전극제조 공정도를 나타내었다. 주사전자현미경(S-2700, Hitach)을 이용하여 제조된 전극의 미세구조를 분석하였고, 전기 화학적 특성을 파악하기 위해 Potentiostat(273 A, Perkin-Elmer)를 사용하여 cyclic voltammetry를 측정하였다. X-선 회절 분석기(X' Pert APD system, Philips)를 이용하여 결정상을 분석하였고, EDS(EMAX, Horiba)를 이용하여 산화물 층을 정성분석 하였다.

3. 결과 및 고찰

450°C에서 1시간 열분해된 MnO₂ 전극의 X-ray 회절 분석 결과를 그림 2에 나타냈다. MnO₂가 전극 표면에 형성되어 있는 것을 확인할 수 있으며 MnO₂ 뿐만아니라 Ti에 대한 피크도 다수 관찰되었다. 이것은 Ti 기판위에 코팅된 MnO₂ 층이 균일하지 않고 또한 두께가 너무 얇기 때문에 MnO₂와 Ti의 피크가 동시에 나타난 것으로 판단된다. 또한 Ti 기판위에 코팅된 IrO₂는 극소량이기 때문에 X-ray 회절 분석으로는 나타나지 않은 것으로 사료된다.

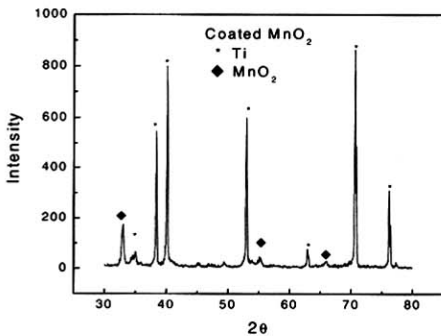


그림 2. MnO₂ 코팅된 Ti 전극의 X-선 회절분석.
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Ti electrode coated with MnO₂.

그림 3은 세척 및 에칭된 Ti 기판과 IrO₂ 층이 형성된 Ti 기판의 미세구조 사진이다. 그림 3 (a)의 에칭된 Ti 기판은 벌집 모양의 표면을 가지고 있으며 IrO₂가 코팅된 그림 3 (b)의 미세구조와 큰 차이가 없는 것을 볼 수 있다. 그러나 그림 4의 EDS 정

성 분석결과에서 Ti 기판위에 IrO₂ 피막층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 형성된 IrO₂ 피막층의 두께가 너무 얇기 때문에 미세구조 사진을 통해서서는 확인할 수 없는 것으로 판단된다.

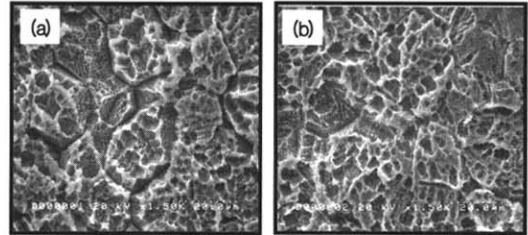


그림 3. Ti 기판의 미세구조 사진:
(a) 세척 및 에칭후, (b) IrO₂ 코팅후.

Fig. 3. Microstructure of Ti matrix after:
(a) cleaning and etching, (b) coating with IrO₂.

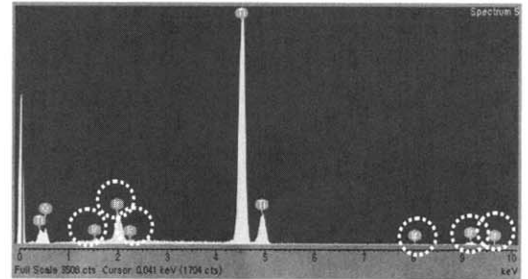


그림 4. IrO₂가 코팅된 Ti 기판의 EDS 분석결과.
Fig. 4. EDS analysis of Ti matrix coated with IrO₂.

그림 5는 0.2 M Mn(NO₃)₂ · 6H₂O 용액에 20회 dipping하고 450 °C에서 1시간 열분해 된 Ti 기판 MnO₂ 코팅 전극의 미세구조 사진을 나타낸 것이다. 그림 2와 비교했을 때 전극 표면에 MnO₂가 코팅되어 입체와 벌집형상의 Ti 표면 미세구조가 변화된 것을 그림 5 (a)에서 볼 수 있으며, 약 1 μm의 얇은 MnO₂ 코팅 층이 불균일하게 형성되어 있는 것을 그림 5 (b)의 횡단면 사진에서 확인할 수 있다. MnO₂ 코팅 층이 얇은 것은 0.2M의 너무 낮은 농도의 Mn(NO₃)₂ · 6H₂O 용액을 사용하였기 때문인 것으로 판단되며, 얇고 불균일한 MnO₂ 코팅 층 때문에 그림 2의 결과와 같이 Ti 기판과 MnO₂ 산화물 층의 피크가 동시에 나타나므로 전극의 전기화학적 특성을 저하시킬 것으로 생각된다.

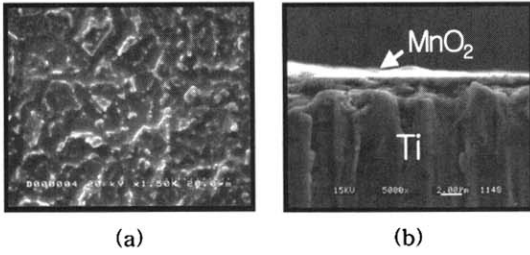


그림 5. MnO₂가 코팅된 Ti 전극의 미세구조 사진: (a) 전극표면, (b) 전극의 횡단면.
Fig. 5. Microstructure of Ti electrode coated with MnO₂: (a) surface, (b) cross section.

그림 6에 450 °C에서 1시간 열분해된 Ti 기판 MnO₂ 코팅 전극의 C-V(Cyclic Voltammetry) 특성을 나타냈다. Ti 기판위에 열분해되어 형성된 MnO₂ 산화물은 그림 5의 결과와 같이 너무 얇고 불균일 하기 때문에 Ti 기판과 접착력이 약하여 C-V 실험 중에 대부분이 박리되어, 피막 자체에 대한 C-V 특성은 관찰할 수 없었다. 따라서 Ti를 기판으로 사용하고자 할 경우에는 Ti와 MnO₂의 접착력 개선이 반드시 필요한 것으로 생각된다.

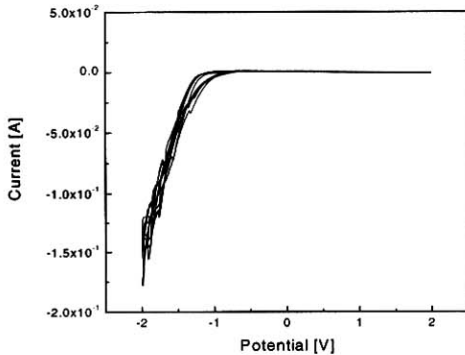


그림 6. MnO₂가 코팅된 Ti 전극의 1N H₂SO₄에 대한 cyclic voltammogram.
Fig. 6. Cyclic voltammogram of Ti electrode coated with MnO₂ in 1N H₂SO₄.

Binder를 이용한 방법으로 제조된 Pb 기판 MnO₂ 코팅 전극의 전자현미경 사진을 그림 7에 나타냈다. PVDF : MnO₂ = 1 : 6인 경우의 DMF 함량 변화에 따른 MnO₂ 코팅 두께를 나타낸 것으로써 PVDF의 양이 증가하고 DMF의 양이 감소할수

록 피막층이 두꺼워지고 이것은 PVDF : MnO₂ 함량비에 무관하게 동일하였다. PVDF : DMF = 4 : 96인 그림 7 (a)의 경우 Pb 전극의 피막층이 너무 얇기 때문에 박리현상이 발생하였으며 이는 산화물 용제의 낮은 점도 때문인 것으로 판단된다. 그림 7 (d)의 PVDF : DMF = 10 : 90의 조성에서 약 150 μm의 가장 두꺼운 피막층이 형성되었다. 이것은 PVDF의 양이 증가하고 DMF의 양이 감소할수록 용제의 점도가 증가하기 때문에 MnO₂ 피막층의 두께가 급속하게 증가한 것으로 생각된다.

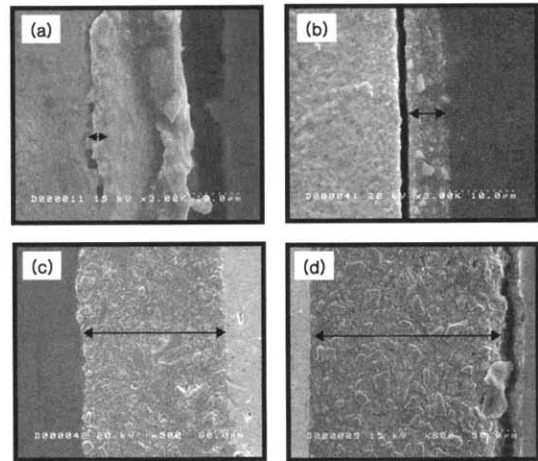


그림 7. DMF 함량에 따른 Pb 기판 MnO₂ 코팅 전극의 미세구조 (PVDF : DMF = (a) 4 : 96, (b) 6 : 94, (c) 8 : 92, (d) 10 : 90).
Fig. 7. Microstructure of MnO₂ coated Pb electrode with different DMF contents.

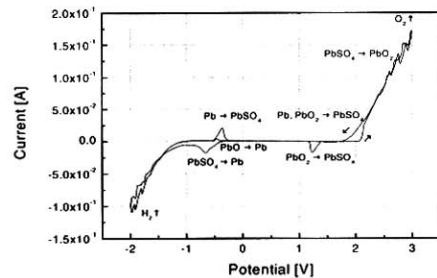


그림 8. Pb 전극의 1N H₂SO₄에 대한 typical cyclic voltammogram.
Fig. 8. Typical cyclic voltammogram of Pb electrode in aqueous H₂SO₄ solution.

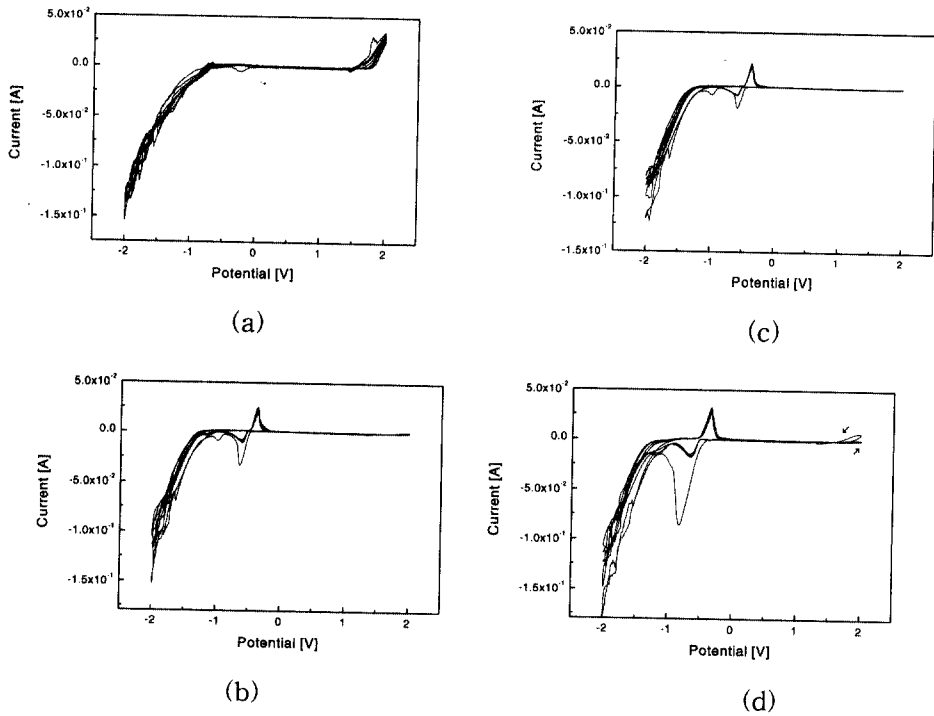


그림 9. MnO₂ 함량에 따른 Pb 전극의 cyclic voltammograms

(PVDF : DMF : MnO₂ = (a) 1:30:20, (b) 1:37.5:25, (c) 1:45:30, (d) 1:60:40).

Fig. 9. Cyclic voltammograms of Pb electrode coated with different MnO₂ contents.

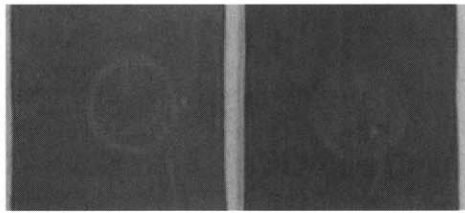
그림 8은 순수 Pb 전극의 cyclic voltammetry를 나타낸 것으로, -2.0~3.0V의 범위에서 10 mV/sec의 scan rate로 1N H₂SO₄ 수용액에서 얻어진 결과이다. 사용된 참조 전극은 포화 칼로멜 전극(SCE, E⁰=0.280 V)이고, 반응 면적은 1 cm²로 하였다. 초기의 open circuit potential이 -0.515 V를 나타냈고 이때 반응은 Pb → PbSO₄와 Pb, PbO₂ → PbSO₄ 그리고 PbSO₄ → PbO₂로 산화되는 것이다.

PVDF : MnO₂의 함량비가 1:1에서 1:6 까지는 DMF의 함량에 무관하게 전극 특성이 나타나지 않았는데 이는 polymer인 PVDF의 함량이 높아서 MnO₂의 촉매역할이 저하되었기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 PVDF: MnO₂ = 1 : 8인 경우부터 전극특성이 나타났으며, MnO₂ 함량에 따른 Pb 전극의 C-V 특성을 그림 9에 나타냈다. -2.0~2.0V의 범위에서 10 mV/sec의 scan rate로 1N H₂SO₄ 수용액에서 얻어진 결과이며 사용된 참조 전극은

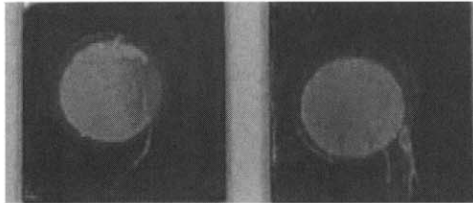
포화 칼로멜 전극(SCE, E⁰=0.280 V)이고, 반응 면적은 1 cm²로 하였다. 각 피크에서의 전류의 크기는 MnO₂의 양이 증가할수록 증가하였는데, 이것은 각 반응에 대하여 전극 표면에서의 MnO₂ 상대 면적이 증가하게 되면 반응이 효과적으로 진행됨을 알 수 있다. 즉 그림 8과 9를 비교해보면, 전극이 순수 Pb로 되어 있는 경우에는 각 반응에 대한 전류 값도 제한적이고 또한 anodic polarization에 의한 산소의 발생 과전압도 약 2.1V 이상에서 시작하지만, MnO₂가 피막되어 있는 경우에는 각 반응에 대한 전류 값이 크게 증가하였다. 이것은 각 반응에 대한 반응속도가 증가하였음을 의미하는 것으로 MnO₂가 효과적으로 촉매 작용을 한 것으로 판단된다. 또한 anodic polarization에 의한 산소 발생 과전압도 약 1.4V 정도로 감소되었음을 알 수 있다.

그러나 Ti 기판 MnO₂ 코팅 전극의 경우 Pb 기

판 MnO₂ 코팅 전극의 C-V 특성과 비교했을 때 산화 환원 반응 피크가 현저히 감소했는데, 이는 그림 10의 C-V를 5회 실험한 후의 전극 표면 사진에서 볼 수 있듯이 Ti 기판 MnO₂ 코팅 전극의 경우는 피막된 MnO₂ + PVDF 피막층이 C-V가 진행됨에 따라 박리가 일어나서 MnO₂의 촉매효과를 기대할 수 없기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 Ti 기판 위에 PVDF를 이용해서 MnO₂를 코팅시키기 위해서는 Ti 표면에서 접착력의 개선이 반드시 필요할 것으로 생각된다.



(a)



(b)

그림 10. 5회 C-V 후의 MnO₂ 코팅 전극:

(a) Pb, (b) Ti 기판.

Fig. 10. Photos of MnO₂ coated Pb(a) and Ti(b) electrodes after 5 times C-V measurements.

4. 결론

비철금속의 전해 채취용 산소 선택성 전극을 개발하기 위해서 Ti, Pb 기판에 MnO₂ 표면 코팅형 복합재료 전극을 제조하고 전기화학적 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti 전극에 열분해법으로 약 1 μm 두께의 MnO₂ 산화물 층이 형성되었으나 전극과의 접착력이 약하여 피막 자체에 대한 C-V 특성은 관찰할 수 없었다.
2. 기존의 순수 Pb 전극의 경우에는 각 반응에 대

한 전류 값이 제한적이고 anodic polarization에 의한 산소의 발생 과전압도 약 2.1V 이상에서 시작하지만, binder를 이용한 코팅 방법으로 MnO₂을 형성한 경우에는 각 반응에 대한 전류 값이 크게 증가하였고, anodic polarization에 의한 산소 발생 과전압도 약 1.4V 정도로 상당히 감소하여 실제 비철금속 제련용 전해 용액에서도 높은 에너지 효율 특성을 발휘할 것으로 판단된다.

3. PVDF : MnO₂ = 1 : 6인 경우 PVDF의 양이 증가하고 DMF의 양이 감소할수록 높은 점도 때문에 피막층이 두꺼워지고 PVDF : DMF = 10 : 90의 경우는 5회 dipping 하여 약 150 μm의 피막층을 형성하였다.
4. 도전성 플라스틱 binder를 이용한 dipping 방법으로 제조된 전극은 DSA 전극 제조를 위해 일반적으로 이용되고 있는 열분해법으로 제조된 전극에 비해서 MnO₂ 산화물 층의 두께 조절이 용이하며 우수한 전극특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] 김현식, 이해연, 허정섭, 김봉서, 이동윤, "비철금속 제련용 DSA 재료의 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회 2002 추계학술대회 논문집, p. 313, 2002.
- [2] S. Nijjer, J. Thonstad, and G. M. Haarberg, "Cyclic and linear voltammetry on Ti/IrO₂-Ta₂O₅-MnOx electrodes in sulfuric acid containing Mn²⁺ ions", *Electrochimica Acta*, Vol. 46, p. 3503, 2001.
- [3] R. Otogawa, M. Morimitsu, and M. Matsunaga "Effects of microstructure of IrO₂-based anodes on electrocatalytic properties", *Electrochimica Acta*, Vol. 44, p. 1509, 1998.
- [4] S. Trasatti, "Electrocatalysis : understanding the success of DSA", *Electrochimica Acta*, Vol. 45, p. 2377, 2000.
- [5] C. Comninellis and G. P. Vercesi, "Characterization of dsa-type oxygen evolving electrodes choice of a coating", *J. of APP. Electrochemistry*, Vol. 21, p. 335, 1991.
- [6] Bouzid Messaoudi, Suzanne Joiret, Michel Keddou, and Hisasi Takenouti, "Anodic behaviour of manganese in alkaline medium", *Electrochimica Acta*, Vol. 46, P. 2487, 2001.