

전착이산화납 결정구조가 전해에 의한 오존발생에 미치는 영향

김인환 · 이충영* · 남종우

인하대학교 화학공학과 · *인하공업전문대학 공업화학과
(1995년 9월 21일 접수, 1996년 2월 2일 채택)

The Effects of Electrodeposited Lead Dioxide Structure on the Ozone Evolution.

In Hwan Kim, Choong Young Lee, and Chong Woo Nam.

Dept. of Chem. Eng., Inha Univ., Incheon 402-751, Korea

*Dept. of Industrial Chemistry, Inha Technical Junior College, Incheon 402-751, Korea

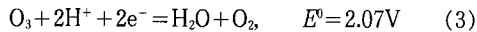
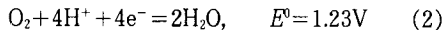
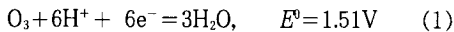
(Received September 21, 1995, Accepted February 2, 1996)

요약 : 여러 가지 전착 조건에서 티타늄 기관상에 이산화납을 전착시킨 전극을 사용하여 전해질 용액 중에서 오존을 발생시킬 경우 전착된 이산화납의 결정표면 양상이 오존발생 전류효율에 미치는 영향과 이산화납 전극의 표면구조 변화를 고찰하였다. 또한 백금 디스크전극 위에 이산화납을 전착시킨 회전전극을 이용하여 산소전반응이 오존발생에 미치는 영향과 오존발생용 전극으로 개발하기 위해 이산화납의 내식성과 오존발생 최적 전류밀도도 검토하였다. 전착한 이산화납의 결정표면 입자가 크고 결정성이 좋은 전극일수록 오존발생 전류효율이 높았으며 이러한 오존발생용 이산화납 전극을 전착시키기 위한 최적전류밀도는 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 이었으며 전착용액에 글리세린을 소량 첨가하면 오존발생에 유리한 결정구조를 갖는 이산화납이 전착되었다. 또한 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 이하의 너무 낮거나 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 이상의 너무 높은 전류밀도에서는 오존발생 성능이 떨어지고 소지금속에 대한 접착성이 좋지 않은 전극이 만들어 졌다. 새로 만들어진 이산화납전극을 오존발생용으로 사용할 때 사용 초기 단계에서 이산화납전극의 표면구조 변화가 일어나며 이는 오존발생에 유리한 효과를 가져왔다. 타원소를 도핑시킨 이산화납 전극에서는 오존발생보다 산소발생 반응이 활발하게 일어나 오존발생은 산소발생의 중간 단계를 거치지 않고 산소발생과는 경쟁적으로 일어나는 것으로 추정되며 $0.7\sim 0.8\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 최대의 오존발생 전류효율을 나타내었다.

Abstract: In the ozone evolution using PbO_2 , which was electrodeposited on Ti plate at various conditions in electrolyte, the effects of lead dioxide structure on the current efficiency and surface structure changes of lead dioxide were investigated. Also the effects of oxygen transfer reaction on the ozone evolution were investigated by means of a PbO_2 electrodeposited on the platinum rotating disk electrode. In order to develop an electrode for ozone evolution, durability of lead dioxide and optimum current density were investigated. At the electrodeposited lead dioxide with the larger grain size and higher crystallinity, the efficiency for ozone evolution was higher. Optimum current density to electrodeposit lead dioxide with large grain size and high crystallinity was $50\text{mA}/\text{cm}^2$. Lead dioxide deposited in the presence of glycerin showed the best advantage of ozone evolution. Also lead dioxide electrodeposited at less than $10\text{mA}/\text{cm}^2$ or at more than $100\text{mA}/\text{cm}^2$ has poor performance of ozone evolution and poor adhesive strength to substrate. In the beginning of ozone evolution, surface structure of lead dioxide was changed and this change resulted in good effects on ozone evolution. Lead dioxide doped with other elements was favorable not to ozone evolution but to oxygen evolution, so it is speculated that ozone evolution has not intermediate stage of oxygen evolution and occurs competitively with oxygen evolution. When ozone was evolved at $0.7\sim 0.8\text{A}/\text{cm}^2$, the current efficiency was highest.

1. 서 론

오존은 주로 무성방전법에 의해 제조되고 있는데 이 경우 오존의 생성과 분해가 동시에 일어나며 공기를 원료로 할 경우 1~2%, 산소를 사용할 경우에는 4~6%의 낮은 농도의 오존밖에 생성되지 않고, 공기를 원료로 할 경우 NO_x 등의 공해성 부산물이 동시에 생성된다[1,2]. 따라서 본 연구에서는 이와 같은 종래의 오존 제조법과는 달리 전해질용액 중에서 전해에 의해 오존을 발생시킬 때 이산화납 전극의 표면구조가 미치는 영향과 최적전해조건에 관하여 검토하였다. 오존발생에 관한 양극반응으로 다음과 같은 반응을 생각할 수 있다[3,4].



이산화납이 백금보다 산소과전압이 낮음에도 불구하고 오존발생 전류효율이 높은 것은[3,4] 식(1)과 같은 단일 과정인 6전자반응에 대한 촉매능이 백금보다는 이산화납의 경우가 크기 때문으로 생각되며 식(2) 및 (3)과 같은 반응과정에서 오존이 생성된다면, 이산화납이 산소과전압이 낮기 때문에 오존발생에 대한 전류효율이 높아지는 것을 알 수 있다. 그런데 이산화납의 경우 산소과전압이 낮은 α 형이 산소과전압이 높은 β 형보다 오존발생 전류효율이 낮은 것[3]으로부터 오존발생이 식(2)보다는 식(1)이나 식(3)에 의존하며 이산화납의 촉매능이 더 크게 작용하는 것으로 추정된다. 또한 오존발생 전류효율이 전해질의 종류 및 전극표면의 결정구조에 따라 달라진다는 연구도 보고 되어 있다[5].

따라서 본 연구에서는 여러 가지 전착조건에서 결정구조가 각기 다른 이산화납을 전착하여 오존발생 성능과 전해에 따르는 전극표면의 변화를 관찰하여 오존발생 전류효율에 미치는 인자에 관하여 검토하였다. 또한 이산화납을 오존발생용 양극으로 활용하기 위해 최적 전류밀도와 전극재질의 내식성에 관하여 검토하였다.

2. 실험

2.1. 이산화납 전극의 제작

이산화납 전착용 티타늄 소지금속을 전처리하여

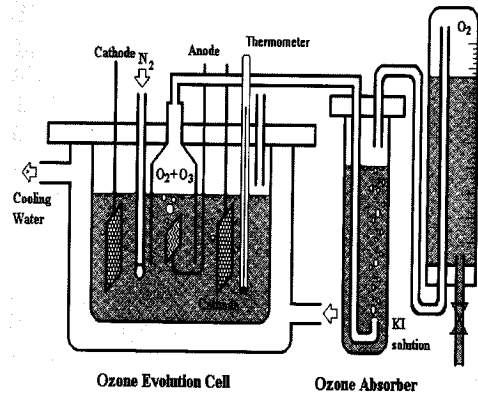


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

[3] 350g/l Pb(NO₃)₂, 30g/l Cu(NO₃)₂의 전착용액 중에서 온도를 65~70°C로 유지하면서 10분간 전착시킨 후 증류수로 충분히 세척하고 테스케이터에 보관하였다. 전착 이산화납의 특성을 변화시키기 위하여 기본 전착액에 글리세린, 폴리에틸렌글리콜 등의 유기첨가제 등을 소량 첨가하여 전착한 이산화납과 이산화납의 촉매적인 성질을 변화시키기 위하여 철, 아세테이트 등으로 도핑시킨 이산화납 전극도 제작하였다. 반응속도 측정용 PbO₂/Pt 회전전극은 위와 같은 조성의 전착액에서 동일한 전착조건에 의해 백금을 소지금속으로 하여 천천히 회전시키면서 이산화납을 전착시켰다. 전착된 PbO₂의 결정구조는 XRD (PHILIPS X-ray diffractometer, Cu-K α source, standard angular speed)에 의해 검토하였으며, 전극표면의 morphology는 PbO₂ 표면을 금 코팅하여 SEM(HITACH X-650 scanning electron microscope)으로 관찰하였다.

2.2. 오존발생장치 및 오존분석

본실험에 사용된 오존발생 장치는 Fig. 1과 같다. 온도를 일정하게 유지하기 위해 pyrex jacket cell을 사용하였으며 양쪽 전극에서 발생하는 기체를 분리하기 위해 양극실에 기체 포집기를 설치하고 포집된 기체가 연속적으로 흡수되도록 기체 포집기와 기체흡수관을 직접 연결하였다. 음극으로는 5×5cm 18-8 스테인리스강을 사용하였으며 양극과의 거리를 3cm가 되도록 설치하였다. 온도를 20°C로 유지하면서 1.5M K₂HPO₄+0.5M KH₂PO₄의 전해질 용액 중에서 정전

류 전해하여 오존을 발생시켰다.

발생된 오존은 즉시 200ml의 2% KI용액에 10분간 흡수시킨 후 0.005N Na₂S₂O₃ 표준용액으로 적정 분석하였으며 이론 오존 발생량, 실제 오존 발생량 그리고 오존발생 전류효율은 다음 식에 의해 구하였다[6].

$$\text{이론오존발생량(mg)} = \frac{\text{current} \times \text{time} \times 1000 \times 48}{F \times 6} \quad (4)$$

$$\text{실제오존발생량(mg)} = (A \pm B) \times N \times 24 \quad (5)$$

$$\text{오존발생 전류효율(\%)} = \frac{\text{실제오존발생량}}{\text{이론오존발생량}} \times 100 \quad (6)$$

여기서, *F*는 Faraday 상수, *A*는 시료 적정에 사용된 Na₂S₂O₃량(ml), *B*는 흡수 용액의 blank test에 사용된 Na₂S₂O₃량(ml) 그리고 *N*은 Na₂S₂O₃의 노르말 농도이다.

2. 3. 기체발생 속도 파라미터의 측정

양극에서의 산소발생에 대한 교환전류밀도와 전이 계수는 다음의 Tafel식의 절편 및 기울기로부터 구하였다.

$$\log I = \log I_0 + \frac{(1-\alpha)nF}{2.303RT} \eta \quad (7)$$

여기서 *I*₀는 교환 전류밀도, *α*는 전이계수, *η*는 과전압이다. 과전압은 SCE를 기준으로 한 양극전위에서 0.99V를 뺀 값으로 계산하였다.

양극에서의 산소발생반응에 대한 속도상수는 다음 식의 절편으로부터 구하였다.

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nFkC^*} + \frac{1.61\nu^{1/6}}{nFC^*D^{2/3}} \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (8)$$

여기서, *I* (mA/cm²)는 전류밀도, *n*(eq/mol)은 전극반응의 유효전자수, *k*(cm/s)는 불균일속도상수, *ν* (cm²/s)는 전해질 용액의 동적점도, *C**(mol/l)는 bulk 용액에서 반응물의 농도, *ω*(rad/s)는 rotating disk electrode의 각속도, *F*는 Faraday상수, *D*(cm²/sec)는 확산계수이다. 디스크 전극으로는 0.5cm²의 백금 위에 이산화납(PbO₂/Pt)을 전착시킨 전극을 사용하였으며, electrode rotator는 일본 HOKUTO DENKO사의 HR-103A를 사용하였다.

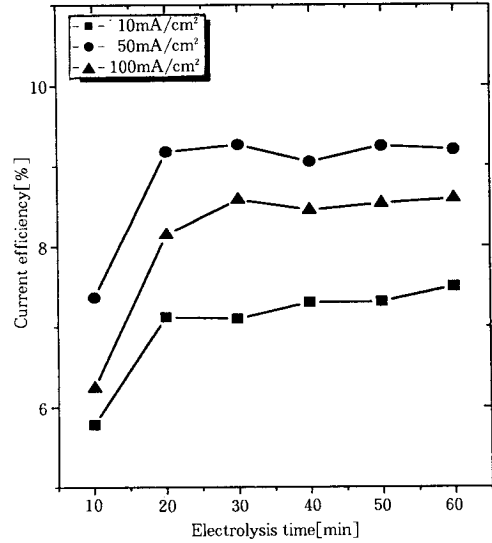


Fig. 2. Current efficiencies for ozone evolution at various PbO₂ electrodes deposited at different current densities.

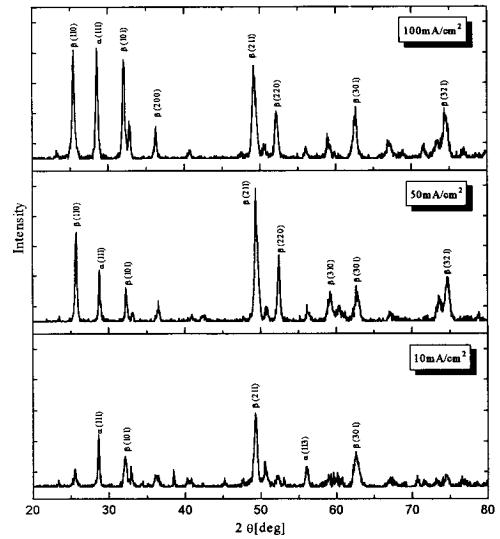


Fig. 3. XRD scans of PbO₂ deposited at different current densities.

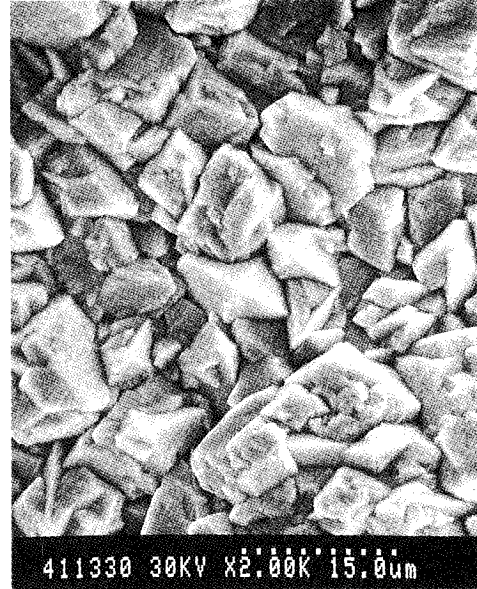
3. 결과 및 고찰

3. 1. 전착이산화납의 결정양상이 오존발생에 미치는 영향

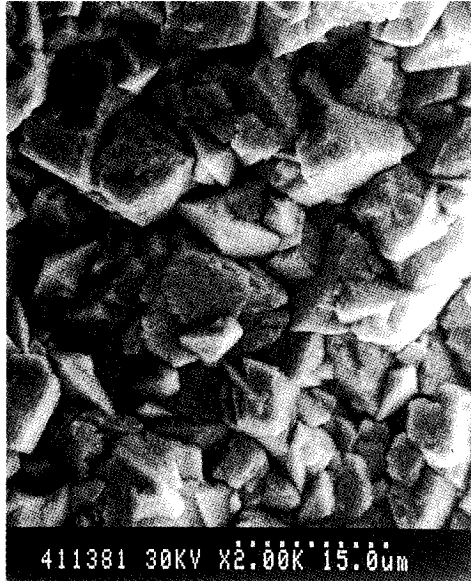
같은 조성의 전착용액에서 각기 다른 전착 전류밀



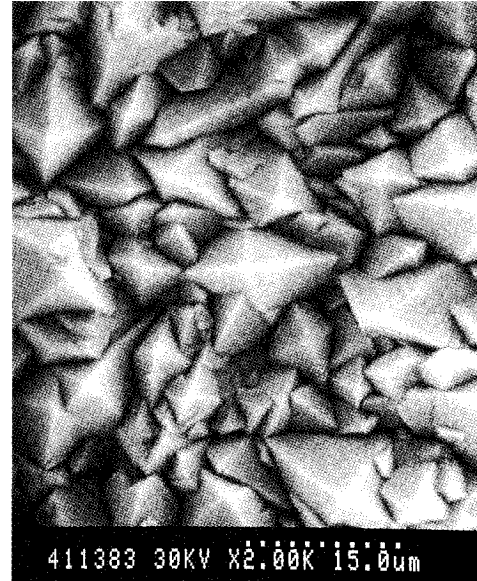
(a)



(c)



(b)



(d)

Fig. 4. Scanning electron micrographs of PbO_2 : (a) deposited at $10\text{mA}/\text{cm}^2$: (b) deposited at $50\text{mA}/\text{cm}^2$: (c) deposited at $100\text{mA}/\text{cm}^2$: (d) deposited in the presence of glycerin at $50\text{mA}/\text{cm}^2$.

도로 전착한 이산화납 전극을 사용하여 오존발생 전류효율을 측정하면 Fig. 2와 같다. XRD분석 결과 $10\text{mA}\sim 100\text{mA}$ 범위에서는 전류밀도에 따라 결정

peak가 큰 차이를 보이지 않고 $\alpha\text{-PbO}_2$ 와 $\beta\text{-PbO}_2$ 가 공존하였으며 다만 높은 전류밀도에서 전착한 이산화납일수록 결정 peak의 강도가 크게 나타나(Fig. 3)

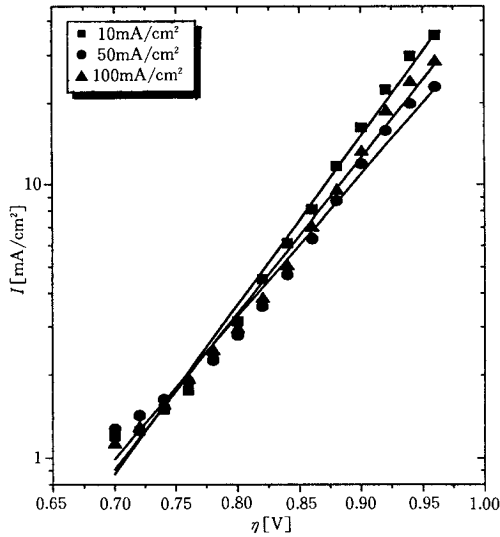


Fig. 5. Tafel plots for anodic discharge on PbO_2 electrodes deposited at different current densities.

전착 전류밀도 크기에 따라 결정구조는 크게 바뀌지 않고 결정성이 다른 이산화납이 만들어졌음을 알 수 있다. SEM으로 표면을 관찰한 결과 전류밀도가 증가함에 따라 결정 입자의 크기가 증가했음이 뚜렷이 나타났다(Fig. 4). $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 전착시킨 이산화납은 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 전착시킨 이산화납보다 결정입자의 크기가 월등히 크고 오존발생 전류효율도 역시 훨씬 높았다. 이산화납 전착전류밀도를 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 이상으로 너무 높으면 전착시 전극표면에서 기포가 발생하여 이산화납의 부착력이 떨어질뿐 아니라 오존 발생에도 불리한 $\alpha\text{-PbO}_2$ 가 많이 전착되었다. 또한 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 이하의 낮은 전류밀도에서 전착시킬 경우에는 β 형보다 α 형 이산화납이 많이 석출되어 오존 발생에 대한 성능이 좋지 않은 전극이 만들어짐을 알 수 있었다.

이들 전극들에 대한 Tafel plot[Fig.5]을 보면 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 전착한 이산화납의 산소과전압이 다른 전착 전류밀도에서 전착한 이산화납보다 다소 높지만 큰 차이는 나타나지 않았다. 따라서 산소과전압보다는 결정입자 크기나 결정성, 결정이성체 등이 오존발생 전류효율에 영향을 미치는 것으로 생각되며, 실제로 이산화납 결정입자가 크고 결정성이 양호한 이산화납에서 오존발생 전류효율이 높아졌다. 특히 글리세린을 소량 첨가하여 전착한 이산화납의 경우 β

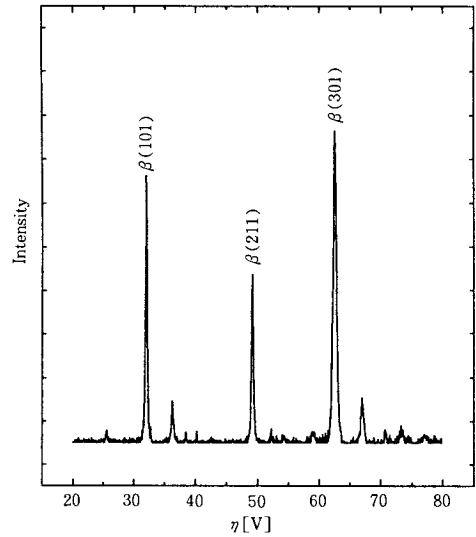
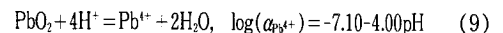


Fig. 6. XRD scans of PbO_2 deposited in the presence of glycerin.

(101)면과 $\beta(301)$ 면에 대한 피크 강도가 매우 크게 나타나는데(Fig. 6) 이 이산화납전극에서는 11% 이상의 상당히 높은 오존발생 전류효율을 나타냈다. 글리세린을 첨가하여 전착한 이산화납의 경우 $\beta(101)$ 면과 $\beta(301)$ 면만 크게 나타난 것으로 보아 이산화납 결정들이 배향을 가지고 성장했음을 알 수 있는데 오존이 이와 같은 이산화납 결정면에서 활발하게 발생되는 것으로 보인다.

3. 2. 이산화납전극의 표면상태 변화

오존발생은 일반적인 전해공정에 비해 상당히 높은 전류밀도에서 발생하기 때문에 장시간 전해할 경우 전극표면의 상태변화가 상당히 일어나는 것이 관찰되었다. 납에 대한 Pourbaix diagram에 의하면 전위가 높고 pH가 낮으면 다음 식과 같이 PbO_2 가 Pb^{4+} 로 해리될 수 있다[7].



식(1)~식(3)에서와 같이 오존 발생시 오존 한 분자당 6개의 H^+ 가 생기게 된다. 따라서 오존을 발생시키면 양극 부근의 전해질 용액에 H^+ 이온의 농도가 급격히 증가하여 pH가 낮아지게 된다. pH가 낮아지면 식(9)에서 정방향 반응이 촉진되어 PbO_2 가 해리되어 Pb^{4+} 이온이 형성된다. 해리된 Pb^{4+} 는 고농도의 H^+ 이온 분위기에서 불안정하기 때문에 즉시

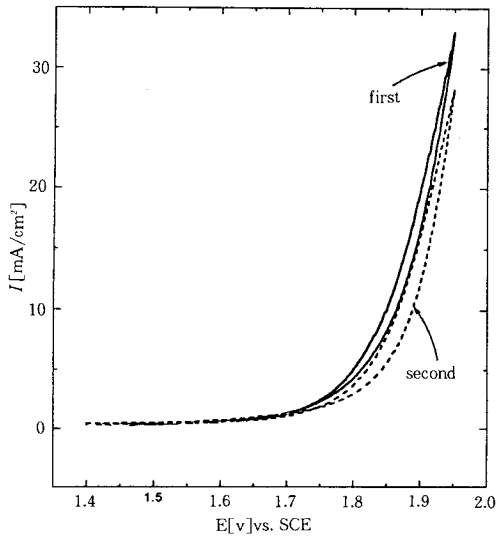


Fig. 7. Voltammetric response for anodic discharge on rotating PbO_2 electrode deposited at 50 mA/cm^2 . Rotation speed : 1000 rpm. Scan rate : 10 mV/sec .

역반응이 진행되어 PbO_2 로 재결정화하게 된다. PbO_2 와 Pb^{4+} 가 계속 반복해서 상호 전환되면서 새로운 형태의 표면구조를 형성하게 된다. 일반적인 이산화납 전착시 전착액의 pH가 낮고 Pb^{2+} 의 농도가 묽고 전위가 높으면 $\alpha\text{-PbO}_2$ 보다 $\beta\text{-PbO}_2$ 가 만들어지는 것으로 알려져 있다[8]. 그런데 오존발생시 양극 주변은 강산성 분위기를 형성하기 때문에 전해를 진행시킴에 따라 전극표면에 $\beta\text{-PbO}_2$ 가 형성되는 것으로 생각된다. 이것은 XRD로는 잘 관찰되지 않지만 $1.4 \sim 1.95 \text{ V vs. SCE}$ 범위에서 CV 측정 결과 산소발생 전위가 정방향으로 이동함을 관찰하였는데(Fig. 7), 이것은 $\beta\text{-PbO}_2$ 가 산소전압이 더 크다는 것과 잘 일치하는 결과이다. 또한 본 연구의 모든 오존발생 실험에서 새로 만들어진 전극의 경우 전해 초기에 시간이 경과함에 따라 오존발생 전류효율이 약간 증가하는 현상이 관찰되었는데 위와 같은 전극표면의 결정구조 변화 때문으로 생각된다.

그러나 전류밀도를 0.9 A/cm^2 이상으로 높게 할 경우 이산화납전극 자체가 부식되어 검은색 침전물이 전극으로부터 떨어져나와 전해조 바닥에 가라앉는 것이 육안으로 관찰되었다. 앞에서 언급했듯이 강산성 분위기 하에서 해리된 Pb^{2+} 는 곧 바로 역반응에 의해 다시 이산화납으로 돌아간다. 그러나 전위를 더욱

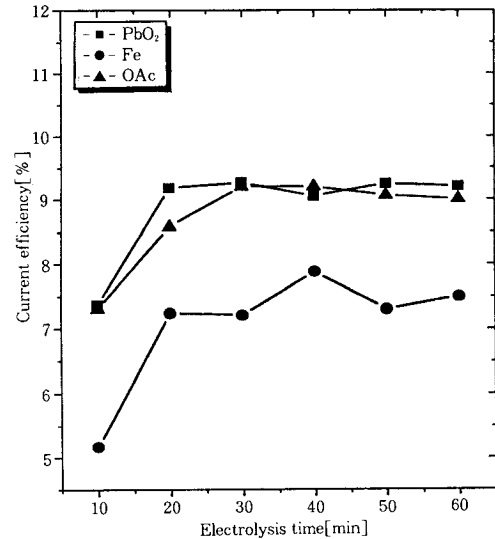


Fig. 8. Current efficiencies for ozone evolution on pure PbO_2 , Fe doped PbO_2 and acetate doped PbO_2 deposited at 50 mA/cm^2 .

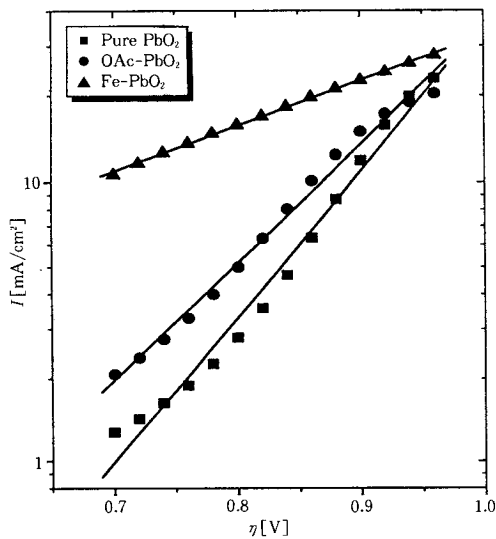
높이면 Pb^{3+} 의 해리 속도가 커지면서 이산화납 결정이 전극면에 전착되지 못하고 분말상태로 침전되는 것으로 추측된다[9]. 전류밀도가 더욱 높아지면 이산화납이 티타늄 기관으로부터 완전히 떨어져 버리는 현상이 나타났는데 이는 이산화납층과 티타늄 기관 사이의 저항으로 인한 줄열발생 때문으로 생각된다. 따라서 이산화납을 오존발생용 전극으로 사용할 경우 0.9 A/cm^2 이상의 전류밀도에서는 사용이 불가능하다. 본 연구에서 제작된 여러 전극들에 대한 내식성을 검토한 결과 글리세린을 첨가하여 전착한 이산화납이 비교적 양호한 내식성을 나타내었다.

3. 3. 산소전이 반응을 이용한 이산화납전극에서의 오존발생 과정의 추정

Johnson 등은 여러가지 비금속, 금속 물질들을 이산화납 전극에 도핑하면 전극이 활성화되어 많은 무기, 유기 물질들의 양극산화 반응에 있어서 필수적이라고 여겨지는 산소전이 반응에 대한 전기화학적 촉매능이 증가한다고 보고하였다[10-13]. 본 연구에서는 이산화납 전해 석출용 용액에 소량의 도핑제를 첨가하여 산소전이 반응에 촉매능을 갖는 이산화납을 전착시켜 오존발생 실험을 한 결과 철이나 초산납 등의 도핑제를 첨가하여 석출시킨 이산화납 전극에서는 오히려 도핑되지 않은 이산화납 전극보다 낮은 오존

Table 1. Values of Exchange Current Density(I_0) and Anodic Transfer Coefficient($1-\alpha$) for Anodic Discharge on Various PbO_2 Electrodes in 2M Phosphate Solution at 20°C

PbO ₂ deposition condition			exchange current density(I_0) (mA/cm ²)	transfer coefficient ($1-\alpha$)
current density(I) (mA/cm ²)	organic additive	doping agent		
10			$(3.98 \pm 0.147) \times 10^{-5}$	$(9.01 \pm 0.282) \times 10^{-2}$
50			$(2.20 \pm 0.095) \times 10^{-4}$	$(7.59 \pm 0.277) \times 10^{-2}$
100			$(9.20 \pm 0.305) \times 10^{-5}$	$(8.29 \pm 0.233) \times 10^{-2}$
50	Glycerin		$(1.69 \pm 0.030) \times 10^{-3}$	$(5.89 \pm 0.085) \times 10^{-2}$
50		Acetate	$(2.31 \pm 0.088) \times 10^{-3}$	$(6.09 \pm 0.174) \times 10^{-2}$
50		Fe	$(8.45 \pm 1.570) \times 10^{-1}$	$(2.30 \pm 0.024) \times 10^{-2}$

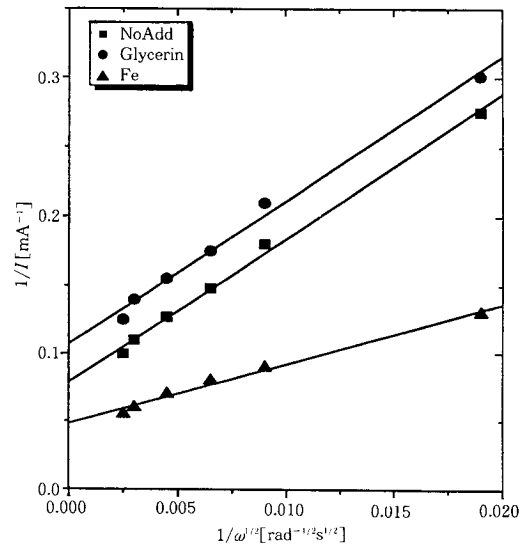
**Fig. 9.** Tafel plots for anodic discharge on pure PbO_2 , Fe doped PbO_2 and acetate doped PbO_2 deposited at 50mA/cm².

발생 전류효율을 나타내었다(Fig. 8). 이들 전극들에 대한 Tafel plot를 보면(Fig. 9) 과전압에 상당한 차이가 있음을 알 수 있다. 특히 오존발생 전류효율이 좋지 않은 Fe가 도핑된 이산화납의 경우 산소과전압과 Tafel 기울기가 상당히 작았다. Tafel plot으로부터 교환전류밀도와 전이계수를 계산하여 Table 1에 나타냈다. Fe가 도핑된 이산화납의 교환전류밀도가 다른 전극들에 비해 커 양극에서의 기체발생에 대한 촉매능이 클 것으로 생각되지만 오존발생에 대한 전류효율이 작은 것으로 보아 오존발생 반응보다는 산소발생에 대한 촉매능이 큰 것으로 생각된다.

RDE(rotating disk electrode)를 이용하여 회전속

Table 2. Values of Kinetic Constants for Anodic Discharge on Various PbO_2 Electrodes at 1.0 V vs. SCE in 2M Phosphate Solution at 20°C

Electrode	$10^3 nk(\text{eq cm mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
Pure PbO_2 /Pt	2.71 ± 0.178
OAc- PbO_2 /Pt	3.10 ± 0.230
Fe- PbO_2 /Pt	4.75 ± 0.285
PbO_2 /Pt(glycerin)	2.12 ± 0.017

**Fig. 10.** Plots of $1/I$ vs. $1/\omega^{1/2}$ for anodic discharge on various rotating PbO_2 electrodes at 1.0 V vs. SCE.

도와 전류와의 관계를 plot하여(Fig 10) 절편으로부터 속도상수를 구하여 Table 2에 나타냈다. 오존발생

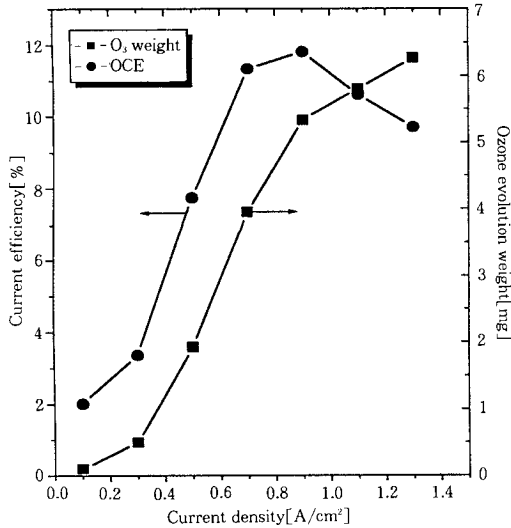


Fig. 11. Weight of ozone evolution and current efficiency on PbO₂ deposited in the presence of glycerin at 50mA/cm².

전류효율이 좋은 글리세린을 첨가하여 전착한 이산화납의 속도상수가 가장 작고 전류효율이 좋지 않은 Fe가 도핑된 전극의 속도상수가 가장 컸다. 즉 도핑되어 활성화된 이산화납에서는 산소발생반응은 활발하게 일어나지만 경쟁 반응인 오존발생반응은 잘 일어나지 않음을 알 수 있다. Johnson 등은 이산화납 전극표면 중 도핑된 Fe와 같은 부위에 산소가 먼저 흡착되었다가 이 산소가 양극산화에 필요한 산소로 공급되는 것으로 설명하였으나 자세한 반응경로는 아직 명확하게 보고된 바가 없다. 철이 도핑된 전극에서 반응이 더 활발하게 진행되지만 오존발생효율은 낮은 것으로 보아 이런 산소전달이 오존발생보다 산소발생에 더 크게 기여하는 것으로 생각된다. 발생하는 기체의 양을 측정한 결과 오존발생 전류효율이 낮은 Fe-PbO₂ 등의 경우 기체의 발생량이 더 많았다. 산소발생은 4전자 반응이고 오존발생은 6전자 반응이므로 같은 통전량에서 오존보다 산소가 많이 발생하는 것으로 생각된다. 산소발생에 유리한 전극이 오존발생에는 불리하다는 사실로부터 오존발생 반응이 산소발생 반응과 독립적으로 일어나고 있음을 추측할 수 있다. 따라서 산소와 물이 반응하는 식(2)보다는 물 3분자가 직접반응하는 식(1)의 반응을 통해서 오존이 발생하는 것이 더 유력할 것으로 생각된다.

3. 4. 오존발생 최적전류밀도

이산화납 전극을 오존발생용 전극으로 실용화하기 위해 최적전류밀도를 검토하고자 전류밀도를 0.1~1.3A/cm²까지 변화시키면서 오존 발생량과 오존발생 전류효율을 측정하였다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 전류밀도가 0.3A/cm² 이하일 때는 오존발생 전류효율이 2% 이하이지만 0.3A/cm² 이상이 되면 급격히 증가하였다가 0.9A/cm² 이상이 되면 다시 완만해졌다. 일반적으로 양극전위가 높을수록 오존발생 전류효율이 높는데[8] 전류밀도가 증가하면 양극전위가 증가하기 때문에 오존발생이 유리해져 오존 발생량이 증가하게 된다. 그러나 오존발생 전류효율이 전류밀도에 따라 계속해서 증가하지 않고 0.7~0.8A/cm²에서 최고점을 나타내는데 이는 전류밀도가 너무 높으면 오존발생보다 산소발생이 더욱 활발해지기 때문이라고 추정된다. 전해하는 동안 총 통전량에 대해 오존발생 전류효율을 구했기 때문에 오존의 발생량이 조금 증가할지라도 산소 발생이 많아지면 전류효율은 상대적으로 낮아지게 되어 0.9mA/cm²에서는 오존의 발생량이 증가함에도 불구하고 전류효율은 낮게 나타나게 된다. 따라서 최대의 오존발생 전류효율을 얻을 수 있는 양극 전류밀도는 0.7~0.8A/cm²이다.

4. 결 론

1. 전착한 이산화납의 결정표면 입자가 크고 결정성이 좋은 전극일수록 오존발생 전류효율이 높았으며 전착용액에 글리세린을 소량 첨가하여 50mA/cm²의 양극전류밀도에서 전착한 경우가 오존발생에 대해 가장 좋은 전류효율을 나타내었다. 10mA/cm² 이하로 너무 낮거나 100mA/cm² 이상으로 너무 높은 전류밀도에서 전착시킨 이산화납전극에서는 오존발생 성능이 나쁘고 소지금속과의 접촉성이 좋지 않은 이산화납이 전착되었다.

2. 전극을 새로 제작하여 오존발생용 양극으로 사용할 때 초기단계에서는 이산화납전극의 표면이 오존발생에 유리한 표면구조로 변화되는 것이 관찰 되었으며 이는 오존발생에 유리한 것으로 알려진 β형의 이산화납이 전극표면에 생기기 때문으로 생각된다.

3. 탄소소를 도핑시킨 이산화납 전극에서는 오존발생보다 산소발생 반응이 활발하게 일어나며 오존발생은 산소발생의 중간 단계를 거치지 않고 산소발생과 경쟁적으로 일어남을 알았다.

4. 전착이산화납을 양극으로 할 경우 $0.7\sim 0.8A/cm^2$ 의 전류밀도에서 최대의 오존발생 전류효율을 나타내었다.

감 사

이 연구는 인하대학교 산업과학기술연구소의 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

References

1. N. Tabata, "High power density Ozonizer", 3rd Int. Symp. on Ozone Technology, Paris (1977).
2. M. Sreinberg, M. Beller and J. R. Powell, "Large scale ozone production in Chemonuclear reactions for water treatment", 1st Int. Symp. on Ozone for water & Wastewater treatment, 10 (1973).
3. P. C. Foller and C. W. Tobias, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3238 (1981).
4. K. I. Ota, Y. Okada and N. Kamiya, *Denki Kagaku.*, **54**, 890 (1986).
5. Ten-Chin Wen and Chia-Chin Chang, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2764(1993).
6. American Public Health Association, American Water Works Association, American Pollution Control Federation : "Standard Methods for the examination of water and wastewater", Port City Press, 17th Edition, 4-162, Washington, D. C.(1989).
7. P. Delahay, M. Pourbaix and P. V. Pysselberghe, *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 57 (1951).
8. W. Mindt, *ibid*, **116**, 1076 (1969).
9. P. C. Foller and C. W. Tobias, *ibid*, **129**, 506 (1982).
10. IH Yeo and D.C. Johnson, *ibid*, **134**, 1973 (1987).
11. H. Chang, and D.C. Johnson, *ibid*, **136**, 17 (1989).
12. H. Chang, and D.C. Johnson, *ibid*, **137**, 3108 (1990).
13. Yun-Lin Hsido, J. E. Vitt and D.C. Johnson, *ibid*, **139**, 377 (1992).