

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

김동석 · 박영식\*

대구가톨릭대학교 환경과학과, \*대구대학교 보건환경전공  
(2008년 7월 25일 접수; 2008년 9월 10일 수정; 2008년 9월 29일 채택)

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

Dong-Seog Kim and Young-Seek Park\*

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

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

(Manuscript received 25 July, 2008; revised 10 September, 2008; accepted 29 September, 2008)

### Abstract

Fabrication and oxidants formation of 1 and 2 component metal oxide electrode, which is known to be so effective to destruct non-biodegradable organics in wastewater, were studied. Five electrode materials (Ru, Pt, Sn, Sb and Gd) were used for the 1 and 2 component 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 for one component electrode decreased in the following sequences: Ru/Ti > Sb/Ti > Pt/Ti > Gd/Ti > Sn/Ti. The concentration of oxidants generated in 1 and 2 component electrodes was in the order of: ClO<sub>2</sub> > free Cl > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > O<sub>3</sub>. OH radical was not generated from in entire one and two component electrodes. RhB degradation rate and generated oxidants of the Ru-Sn=9:1 electrode was higher than that of the two component electrode. The exact relationship between the removal of RhB and the generated oxidants concentration was not obvious. However, it was assumed that electrode with high RhB decolorization had high oxidant concentration.

**Key Words** : Electrochemical oxidation, DSA, Anode material, Oxidants, Dye

### 1. 서 론

최근 산업화와 공업화에 따른 산업폐수의 발생량이 증가하고 있으며, 이로 인한 수질오염이 날로 가중되고 있다. 특히 산업폐수에는 중금속, 농약, 유기

화학물질 등 인체에 직접적인 영향을 미치는 물질 뿐만 아니라 수계에 배출되어 수질오염, 토양오염 및 지하수 오염 등 자연생태계에 큰 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다<sup>1)</sup>. 난분해성 유기물질은 활성슬러지 공정, 응집·침전과 같은 기존의 처리 시설로서는 처리하기 어려우며 하수처리장 및 폐수처리장의 방류수 수질기준 강화로 인하여 처리 성능을 높일 수 있는 새로운 공정이 필요하다<sup>2)</sup>.

최근에 고급산화법(AOPs, advanced oxidation proc-

Corresponding Author : Young-Seek Park, Department of Health & Environment, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea  
Phone: +82-53-650-8043  
E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr

esses) 등을 비롯한 많은 공정들이 난분해성 물질 처리를 위하여 연구되고 있다<sup>3)</sup>. 그중에서 전기화학적 처리법은 용해성 전극을 이용하여 전해과정 중 양극에서 생성되어 용해된 금속이온들이 가수분해되어 생성된 금속 수산화물에 의해 오염물질을 응집, 침전시키는 전해응집법과 불용성 전극인 촉매성 산화물 전극(DSAs, dimensionally stable anodes)을 이용하여 오염물질을 산화시키는 전기산화법으로 나눌 수 있다. 전기산화법은 양극에 의한 직접 산화와 전극에서 발생하는 각종 산화제에 의한 간접 산화에 의한 2단계로 산화가 이루어진다<sup>4)</sup>.

전기화학적 처리법은 소규모 수처리에서도 처리 효율이 높고, 반응의 제어가 용이하며, 슬러지 발생량이 적으며, 난분해성 독성물질의 파괴능력이 우수한 장점이 있어 전기화학적 처리에 대한 관심이 높아지고 있다<sup>5,6)</sup>.

그러나 전극을 이용한 전기화학적 처리법 중 전기산화법은 스테인리스 스틸, 철, Ir, Ru, Pt 전극 등 주로 단일 성분계 전극의 성능에 초점을 맞추어 연구되고 있다. 단일 성분계 전극 중 Ti를 바탕 금속으로 하여 Ru와 Ir을 코팅한 Ru/Ti 전극과 Ir/Ti 전극이 가장 대표적인 촉매성 산화물 전극이다. 이들 전극은 전극 성능이 우수하지만 수명이 짧거나(Ru/Ti 전극) 수명은 길지만 유기물 분해율이 낮은 단점을 가지고 있어(Ir/Ti 전극) 성능이 우수하면서 수명이 긴 2성분계 이상의 전극의 개발이 필요하다<sup>7-9)</sup>. 전기산화법에 사용하는 전극 중 BDD(boron-doped diamond) 전극과 같은 비 금속성 전극은 높은 산소 방출 과전압(high oxygen overvoltage)을 가지고 있어 OH 라디칼이 많이 생성되어 OH 라디칼 생성에 의한 직접 산화용 전극으로 사용되고, 간접 산화는 양극 표면에서 전기분해시 발생하는 산소와 수소 등에 의해 생성되는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 등의 산화제와 전해질로 첨가하는 NaCl 등에 의해 생성되는 염소계 산화제 등에 의해 산화가 이루어지는데, 주로 Ir, Ru 등을 산화시킨 금속산화물 전극이 간접 산화에 주로 이용되는 것으로 알려져 있다<sup>10)</sup>.

본 연구진들은 Pt/Ti, Ir/Ti 및 Ru/Ti 전극을 이용한 *Legionella pneumophila* 소독에서 전극의 종류에 따라 발생하는 산화제 농도가 달라지며, Ru-흑연 전극을 이용한 염색폐수의 색 제거에서 다량의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가

나오는 것을 보고한 바 있다<sup>11,12)</sup>. 그러나 최근 연구되기 시작한 다성분계 전극의 성능과 특성에 대해서는 연구자들이 보고하고 있으나 산화제 생성량과 전극 성능과의 관계 및 전극재료의 성분조합에 따른 전극 성능에 체계적인 연구는 적은 편이다<sup>13)</sup>. 따라서 본 연구는 산화제 생성량이 우수하며 전극 활성이 우수한 다성분계 전극을 개발하기 위한 기초연구로 Pt, Ru, Sn, Sb 및 Gd를 전극재료로 선정하고 단일 성분 전극의 성능과 산화제 생성량을 관찰하고 2성분계 전극을 제조하여 전극의 성능과 산화제 생성 경향을 관찰하여 3, 4성분계 등 다성분계 전극 개발을 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

전극 코팅 재료로는 Ru, Pt, Sn, Sb 및 Gd를 사용하였다. Ru는 전극 활성이 좋은 것으로 알려져 있으나 수명이 짧은 것으로 알려져 있고, Pt는 산업용 전극으로 많이 사용되는 재료이며, Sn은 주 전극재료 또는 Ir이나 Ru를 주 전극재료로 사용할 경우 전극 산화물 안정제나 조절제로 사용되고<sup>14,15)</sup>, Sb는 단독 전극재료로 사용되는 일이 적으며 주로 Sn-Sb/Ti 전극에서 Sn의 물들이개(dopant)로 주로 사용하는 재료이다<sup>16)</sup>. Gd는 주 전극재료로 사용되지는 않으며, 보조재료로 사용된다<sup>17)</sup>. Ir 전극은 제조단가가 다른 전극에 비해 비용이 많이 들기 때문에(Ru에 비해 10배 이상)<sup>9)</sup> 산업적 응용에 문제가 있다고 판단하여 실험에 사용하지 않았다.

전극은 다음과 같은 방법에 의하여 제조하였다. 63×115 mm 크기의 메쉬형 Ti 판을 40% NaOH 용액에 침투하고 80℃에서 2시간동안 유지하여 Ti 판에 묻어 있는 기름기를 제거하고 35% HCl로 61±2℃에서 1시간동안 예칭하고 초순수로 세척한 뒤 자연 건조하여 전처리 하였다.

1성분계 전극 중 Pt/Ti 전극은 현재 상업적으로 이용 가능하므로 구매하여 사용하였으며, Sn/Ti, Sb/Ti, Ru/Ti 및 Gd/Ti 전극은 제조하여 사용하였다. 각 전극은 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, SbCl<sub>3</sub>, RuCl<sub>3</sub> 및 GdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.05 M을 HCl(35%)과 n-butanol이 1:9의 비율로 혼합된 용액 50 mL에 투입하고 교반하여 코팅액을 제조하였다. 혼합 용액을 붓으로 도포하고 80℃로 유지되

는 건조기에서 5분 동안 건조시켜 용매를 증발 시킨 뒤, 500℃로 유지되는 전기로에서 5분 동안 소성시킨 뒤 상온으로 냉각시켰다. 이 과정을 20회 반복하고 최종적으로 500℃로 유지되는 전기로에서 1시간 동안 소성시켜 전극을 제조하였다.

2성분계 전극은 Ru-Sn/Ti, Ru-Sb/Ti, Ru-Pt/Ti 및 Ru-Gd/Ti 등 Ru계 전극, Sn-Sb/Ti 전극, Pt-Gd, Pt-Sn/Ti 및 Pt-Sb/Ti 등 Pt계 전극을 각각 9:1, 7:3, 5:5, 3:7 및 1:9의 몰 비로 1성분계 전극과 같은 코팅액과 방법으로 제조하였다. 제조한 전극의 성능평가는 양이온성 염료인 Rhodamine B(RhB)의 분해를 이용하여 평가하였다.

## 2.2. 실험방법

RhB 분해와 산화제 생성 실험에 사용한 반응기는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 회분식으로 제작하였으며, 63×115 mm 크기의 매쉬형 전극을 설치하여 실험하였으며, 반응 부피는 1.0 L이었다. 직류 전원공급기 (Hyunsung E&E, 50 V 20 A)를 이용하여 전극에 전원을 공급한다. 실험에 사용한 전극은 양극과 음극 모두 같은 재질을 사용하였고 전극 간격은 2 mm이었다.

## 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 ClO<sub>2</sub>는 HACH pocket colorimeter와 free chlorine 및 ClO<sub>2</sub> reagents를 사용하여

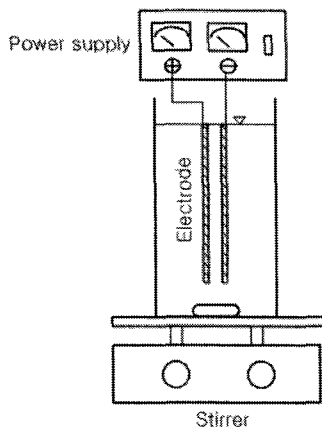


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical reactor.

DPD방법(N, N-diethyl-p-phenylendiamine)으로 측정하고, O<sub>3</sub> 농도는 Indigo법을 이용하여 측정하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 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. 1성분계 전극의 성능 평가

#### 3.1.1. 1성분계 전극의 성능

RhB 농도를 30.6 mg/L, NaCl 농도를 1 g/L, 전류를 2 A로 유지하면서 1성분계 전극의 종류에 따른 RhB 농도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 전극의 종류에 따른 RhB 농도감소는 큰 변화를 나타내었다. RhB 농도 감소는 Ru/Ti > Sb/Ti > Pt/Ti > Sn/Ti > Gd/Ti의 순서로 나타났다. 9분의 반응시간에서 95%이상의 RhB 제거율을 나타낸 전극은 Ru, Sb, Pt 전극이었다.

각 전극에 적용한 전류는 2 A이지만 전압은 Ru/Ti 전극은 12.45 V, Pt/Ti는 13.03 V, Gd/Ti는 28.68 V, Sn/Ti는 32.08 V 및 Sb/Ti 전극은 18.8 V로 다르기 때문에 같은 전력에서 성능을 비교하고 9분의 반응시간 후 대부분의 RhB가 제거되기 때문에 전극 성능 비교가 어려우므로 반응 속도가 차이나는 반응 초기에 전극의 RhB 분해능 비교가 쉬우므로 단위 전력당

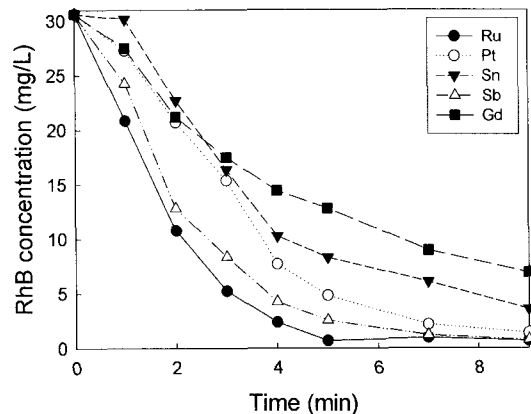


Fig. 2. Effect of electrode materials on the removal of RhB (initial RhB conc., 30 mg/L; NaCl conc., 1.0 g/L; Current, 2 A).

2분간 제거된 RhB 농도를 Fig. 3에 나타내었다. RhB 농도 감소는 Ru/Ti > Sb/Ti > Pt/Ti > Gd/Ti > Sn/Ti 전극의 순서로 나타났다. Gd/Ti와 Sn/Ti 전극의 순서가 달라진 것으로 나타났다.

유 등<sup>8)</sup>은 5종의 불용성 전극을 이용한 반응성 염료의 전기분해 연구에서 반응속도는 Ir/Ti > Ru/Ti > Pt/Ti > Sn-Pb-Ru/Ti > Sn/Ti 전극의 순서로 나타났

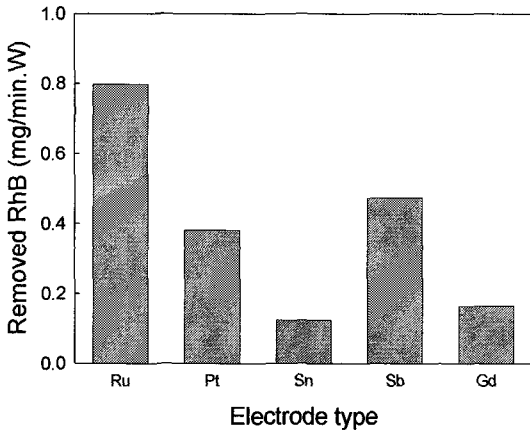


Fig. 3. Comparison of electrode materials for the removed RhB per 2 min and unit W (NaCl conc., 1.0 g/L; Current, 2 A).

다고 보고한 결과와 본 연구에서 사용한 전극 중 Ru, Pt 및 Sn 전극의 성능을 비교한 자료와 같은 결과를 얻었다. 이 등<sup>18)</sup>은 Sn/Ti 전극은 0.5 A/dm<sup>2</sup> 이상의 전류밀도에서 SnO<sub>2</sub>로 여겨지는 물질이 용출되었으며 1 A/dm<sup>2</sup> 이상의 전류 밀도범위에서는 전류가 거의 흐르지 않아 전해가 불가능하였는데, SnO<sub>2</sub>의 낮은 전도도 때문이었다고 보고하였는데, 본 연구에서 Sn/Ti 전극의 전압이 32.08 V로 가장 높게 나타난 사실과 일치하는 것으로 사료되었으며, Sn만으로는 주 전극 성분으로는 적절하지 않다고 사료되었다. Gd도 전극 성능이 떨어질 뿐만 아니라 적용 전압이 높기 때문에 단독의 주 전극재료로는 적절하지 않다고 사료되었다. 그러나 Feng 등<sup>19)</sup>은 SnO<sub>2</sub>-Sb/Ti 전극에 Gd를 소량 첨가할 경우(2-10%) 페놀제거율이 41% 이상 증가한다고 보고한 자료로 볼 때 Gd는 보조 전극재료로서의 가능성이 있는 것으로 사료되었다.

3.1.2. 1성분계 전극의 산화제 생성 경향

Fig. 4에 NaCl 농도를 1.0 g/L, 전류를 2 A로 유지하면서 전극의 종류에 따라 생성된 free Cl, ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 O<sub>3</sub> 농도를 나타내었다. 생성된 산화제 농도는 ClO<sub>2</sub> > free Cl > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > O<sub>3</sub>의 순서였으며 Gd의 경우 모든 산화제가 오차범위 내에 들 정도로 생성되어 산화제가 거의 생성되지 않는 것으로 나타났다. 이

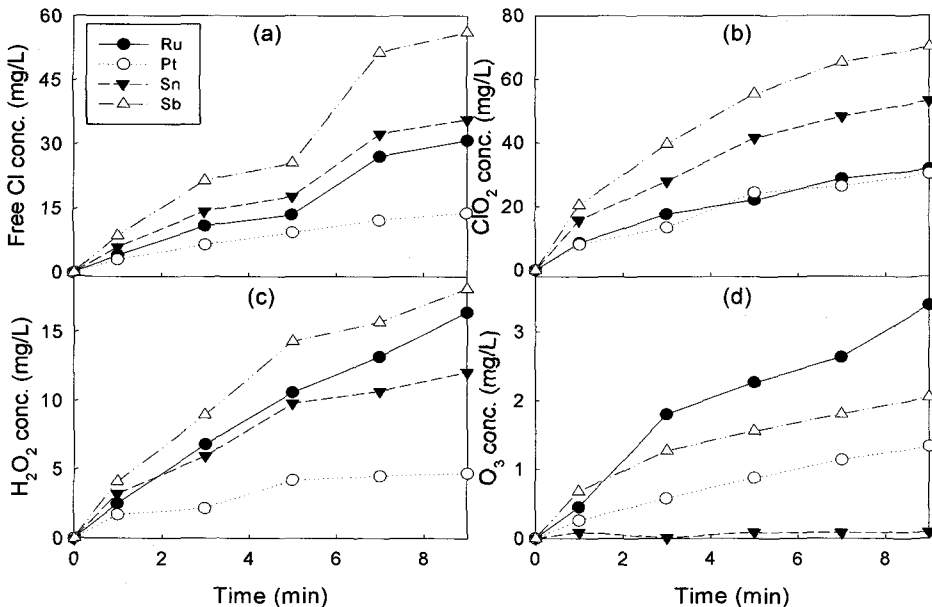


Fig. 4. Effect of electrode type on the oxidants formation (a free Cl; b ClO<sub>2</sub>; c H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; d O<sub>3</sub>).

와 같은 산화제 생성 경향은 Ru-흑연 전극을 사용한 박<sup>12)</sup>의 연구에서 적용 전류와 NaCl 농도는 달라 생성 산화제 농도는 다르지만 생성 산화제 종류의 농도 순서는 같은 경향을 나타내었다. 모든 전극에서 OH 라디칼이 거의 생성되지 않는 것으로 나타났다.

ClO<sub>2</sub>, free Cl 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 경우 Sb/Ti 전극의 생성 농도가 가장 높은 것으로 나타났고, O<sub>3</sub>는 Ru/Ti 전극의 생성량이 가장 높았다.

Fig. 4의 자료는 전류는 2 A이지만 2 A의 전류를 흘려주기 위한 전압이 달라 적용 전력(W)이 달라지므로 정확한 비교가 어려워 같은 전력에서의 생성량 비교를 위해 생성 산화제를 단위 전력(W)으로 나누어 전력당 생성 산화제 농도를 Fig. 5에 나타내었다. Free Cl은 Sb/Ti > Ru/Ti > Pt/Ti ≃ Sn/Ti 전극의 순서로 나타났고, ClO<sub>2</sub>는 Sb/Ti > Ru/Ti ≃ Pt/Ti > Sn/Ti의 순서로, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 Ru/Ti > Sb/Ti > Pt/Ti ≃ Sn/Ti, O<sub>3</sub>는 Ru/Ti > Sb/Ti > Pt/Ti > Sn/Ti의 순서로 나타났다. Sb/Ti 전극은 염소계 산화제 생성량이 가장 많았으며, Ru/Ti 전극은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub> 생성량이 가장 많은 것으로 나타나 Sb/Ti와 Ru/Ti의 산화제 생성량이 다른 전극보다 높은 것으로 나타났다. 이는 Ru/Ti와 Sb/Ti 전극의 높은 RhB 분해와 높은 산화제 생성 경향은 직접 정량화하기는 어렵지만 상관관계가 있는 것

로 나타났다. 이와 같은 결과는 촉매성 산화물 전극(DSA, dimensionally stable anode)을 이용하여 염색폐수 처리시 유리 염소와 hypochlorite 발생량이 Ir/Ti > Ru/Ti > Pt/Ti > Sn/Ti > Sn-Pb-Ru/Ti 전극 순이라고 보고한 결과와 유사하였다<sup>8)</sup>.

Szpyrkowitz 등<sup>20)</sup>은 Pt 전극은 높은 전극 활성도를 가지고 있어 직접 산화가 발생하며, 발생하는 산화제에 의한 간접 산화는 적다고 보고한 결과와 본 연구결과를 비교할 때 Fig. 3에서 나타난 Pt/Ti 전극에서의 중간 정도의 RhB 분해와 Fig. 4의 낮은 산화제 생성량과 어느 정도 일치하는 것으로 나타났다.

그러나 각 전극에서의 직접 산화와 간접 산화 정도와 각 산화제가 RhB 농도 감소에 미치는 영향이 완전히 밝혀지지 않아, 전극 성능과 생성 산화제와의 정확한 상관관계는 나타내기 어려운 것으로 사료되었다. 더욱이 Gd/Ti 전극은 Fig. 4와 5에서 나타낸 바와 같이 산화제가 거의 생성되지 않지만 전극에 의한 직접 산화에 의해 Fig. 2에서와 같이 상당한 농도의 RhB가 제거되는 것으로 나타나 때문에 직접 산화와 관계도 고려해야 하기 때문에 직접 산화, 간접 산화 및 생성되는 산화제 양과의 상관관계는 향후 연구해야 할 과제로 사료되었다.

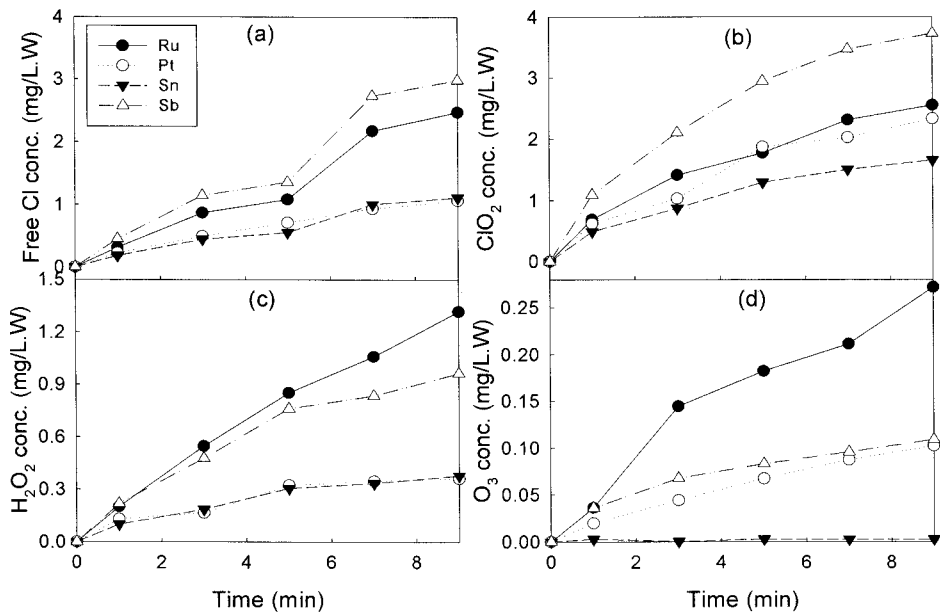


Fig. 5. Effect of electrode type on the oxidants formation per electric power (a free Cl; b ClO<sub>2</sub>; c H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; d O<sub>3</sub>).

### 3.2. 2성분계 전극의 성능 평가

#### 3.2.1. Ru계 2성분 전극

5종류의 전극재료 중 Ru와 Gd를 선정하여 Ru와 Gd의 몰 비율을 바꾸면서 제조하여 Ru-Gd/Ti 전극의 성분 몰 비에 따른 RhB 농도 감소를 Fig. 6에 나타내었다. 2분에 RhB 감소농도가 높은 전극 순서는 Ru:Gd=9:1 > Ru:Gd=7:3 > Ru/Ti > Ru:Gd=5:5 > Ru:Gd=3:7 > Ru:Gd=1:9 > Gd 전극의 순서로 나타났. Gd/Ti 전극 단일 성분의 RhB 분해율이 Ru/Ti 전극보다 낮지만 혼합하였을 경우 Ru:Gd=7:3의 비율까지는 Ru/Ti 단일성분보다 초기 RhB 분해속도가 높은 것으로 나타났다. Ru:Gd=5:5의 경우 Ru/Ti 전극에 비해 초기 분해속도는 느리지만 최종 농도는 비슷한 것으로 나타났다. Gd의 첨가량에 따라 전압이 달라지고 전극에 따라 초기반응속도가 크게 차이 나므로 Fig. 6의 자료를 2분간 단위 전력당 제거된 RhB 농도를 계산하여 Fig. 7에 나타내었다. 이하 모든 2성분계 전극의 성능 실험에서는 모두 2분간 단위 전력당 제거된 RhB 농도를 나타내었다. Ru:Gd=9:1 전극의 RhB 제거가 가장 높은 것으로 나타났으며, Ru/Ti 전극에 비해 1.28배의 제거율이 높아지는 것으로 나타

났다. Gd의 함량이 5:5이상일 경우 실험 후 전극의 코팅이 벗겨지는 현상이 발생하여 다성분계 전극 제조시 Gd의 함량을 줄일 필요성이 있는 것으로 사료 되었다.

Table 1에 Ru에 Gd 첨가량을 높일 경우의 전력 변화를 나타내었다. Gd의 첨가량이 증가하면서 전력이 증가하는 경향을 보여 소요 전압이 다른 전극 재료의 혼합시 전압 변화도 고려하여야 할 것이라고 사료되었다.

Ru와 Pt의 몰 비율을 바꾸면서 제조하여 2분간 단위 전력당 제거된 RhB 농도를 Fig. 8에 나타내었는데, RhB 제거농도가 높은 전극 순서는 Ru:Pt=1:9 > Ru:Pt=3:7 > Ru:Pt=5:5 > Ru:Pt=7:3 > Ru > Ru:Pt=9:1 > Pt의 순서로 나타났다. Ru-Gd/Ti 전극과는 다르게 Pt의 첨가율이 높으면 RhB 농도 감소율이 가장 높으나 Pt/Ti 전극의 경우는 가장 낮은 것으로 나타났다. Ru/Ti와 Pt/Ti 단일 전극의 전압이 비슷하게 나타나므로 Ru와 Pt 성분 변화에 따른 전압의 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. Ru/Ti 전극에 비해 Ru:Pt=1:9 전극의 성능이 1.44배 높은 것으로 나타났다.

Ru와 Sn의 몰 비율을 바꾸면서 제조하여 각 성분

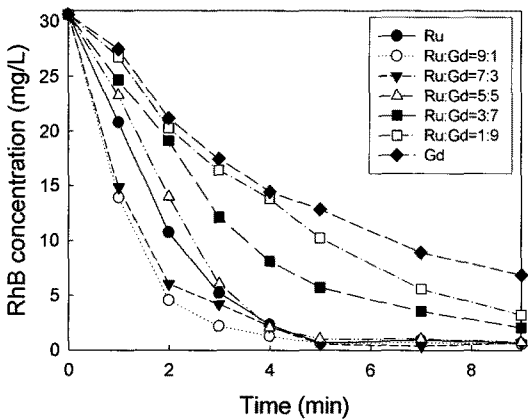


Fig. 6. Effect of mol ratio of electrode material on the removal of RhB in Ru-Gd/Ti electrode (initial RhB conc., 30 mg/L; NaCl conc., 1.0 g/L; Current, 2 A).

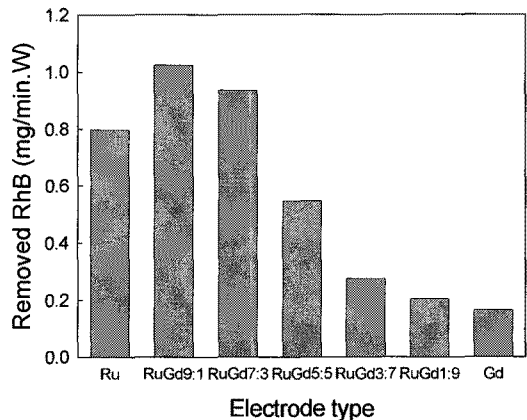


Fig. 7. Effect of mol ratio of electrode material on the removal of RhB per 2 min and unit W in Ru-Gd/Ti electrode (initial RhB conc., 30 mg/L; NaCl conc., 1.0 g/L; Current, 2 A).

Table 1. Electric power with electrode type

Electrode	Ru	Ru:Gd=9:1	Ru:Gd=7:3	Ru:Gd=5:5	Ru:Gd=3:7	Ru:Gd=1:9	Gd
Electric power (W)	12.45	12.72	13.12	15.23	20.95	25.50	28.68

의 몰 비에 따른 전극에서 2분간 단위 전력당 제거된 RhB 농도를 Fig. 9에 나타내었다. RhB 농도 감소가 높은 순서는 Ru:Sn=9:1 > Ru:Sn=3:7 > Ru:Sn=1:9 > Ru:Sn=5:5 > Ru:Sn=7:3 > Ru > Sn으로 나타났으나 두 성분이 혼합된 경우는 성능에서 큰 차이를 보여주지 않았다. RhB 제거 성능이 가장 우수한 Ru:Sn=9:1 전극과 Ru/Ti 전극의 성능 차이는 1.61배로 나타났다. Sn/Ti 전극의 경우 전극의 성능도 우수하지 않고 전압은 32.08 V로 실험에 사용한 전극 중 가장 높았지만 Ru-Sn/Ti 전극은 혼합 비율에 상관없이

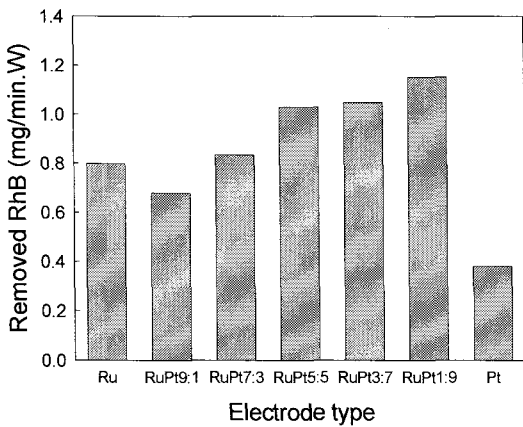


Fig. 8. Effect of mol ratio of electrode material on the removal of RhB per 2 min and unit W in Ru-Pt/Ti electrode (initial RhB conc., 30 mg/L; NaCl conc., 1.0 g/L; Current, 2 A).

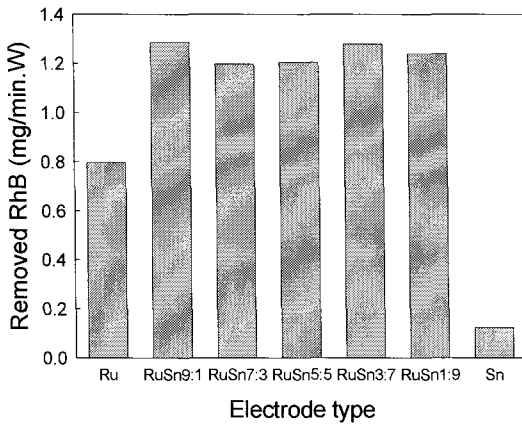


Fig. 9. Effect of mol ratio of electrode material on the removal of RhB per 2 min and unit W in Ru-Sn/Ti electrode (initial RhB conc., 30 mg/L; NaCl conc., 1.0 g/L; Current, 2 A).

10.7-11.7 V로 나타나 두 성분의 혼합은 전극 성능을 높일 뿐만 아니라 전압도 낮추어 주는 역할을 하는 것으로 나타났다.

단일 성분 전극 성능에서 가장 성능이 우수하였던 Ru와 Sb의 몰 비율을 바꾸면서 제조하여 2분간 단위 전력당 제거된 RhB 농도를 Fig. 10에 나타내었는데 가장 성능이 우수한 전극은 Ru:Sb=9:1로 나타났고 다른 혼합비를 가지는 전극의 성능은 비슷한 것으로 나타났다. Ru:Sb=9:1 전극은 Ru/Ti 전극보다 1.42배 우수한 것으로 나타났으나 Ru-Sn/Ti 전극의 최적 혼합비에서의 전극 성능보다 떨어지는 것으로 나타났다.

Ru계 2성분 전극(Ru-Gd/Ti, Ru-Pt/Ti, Ru-Sn/Ti 및 Ru-Sb/Ti)은 모두 단일 성분보다 RhB 분해성능이 높아지는 것으로 나타났으며, Ru계 2성분 전극 중 가장 성능이 우수하였던 전극은 Ru:Sn=9:1 전극으로 나타났다. Ru-Gd/Ti, Ru-Sn/Ti 및 Ru-Sb/Ti 전극은 Ru가 몰 비로 90%일 때 최고의 RhB 분해능을 나타내었는데 반해 Ru-Pt/Ti 전극은 Pt가 90%인 경우가 더 높은 것으로 나타났다. 각 전극 성분 변화에 따른 RhB 분해 성능의 변화는 RhB 분해 성능과 산화제 생성량의 일정전위(potentiostat)로 선형 분극곡선(linear polarization curve)을 그려 산소발생 과전압을 측정하고 순환 전압전류도표(cyclic voltammogram)를 측정하여 전극의 전체적인 전기화학적 거동을 고찰하여 종합적으로 판단하여야 한다고 사료되었다.

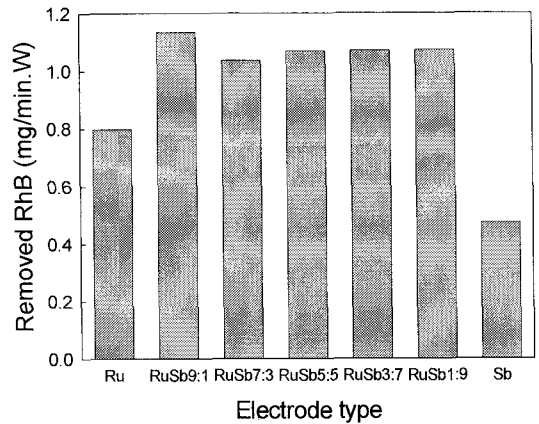


Fig. 10. Effect of mol ratio of electrode material on the removal of RhB per 2 min and unit W in Ru-Sb/Ti electrode (initial RhB conc., 30 mg/L; NaCl conc., 1.0 g/L; Current, 2 A).

### 3.2.2. Sn-Sb/Ti 전극

단일 성분 전극 실험에서 비교적 성능이 우수하였던 Sb와 성능이 나빴던 Sn의 몰 비율을 바꾸면서 제조하여 2분간 단위 전력당 제거된 RhB 농도를 Fig. 11에 나타내었다. 각 전극의 성능은 Sn:Sb=1:9 > Sb > Sn:Sb=3:7 > Sn:Sb=5:5 > Sn:Sb=7:3 > Sn:Sb=9:1 > Sn으로 나타났으나 단일 성분 전극인 Ru/Ti 전극보다 성능이 우수한 전극은 없으며, 전반적인 전극의 성능은 떨어지는 것으로 나타났다. Kötz 등<sup>21)</sup>에 의하면 Sn 산화시 생성되는 SnO<sub>2</sub>의 전도도는 Ar, B, Bi, F, P 및 Sb를 도핑할 때 크게 증가한다고 하였다. 이와 같은 결과는 2 A의 전류를 흘릴 때 32.08 V의 전압이 걸리지만 Sb의 첨가량이 증가할수록 전압이 감소하는 경향(Sn:Sb=1:9, 16.8 V)과 유사한 결과를 얻었다. Lipp 등<sup>22)</sup>은 2.44 V의 일정 전압에서 0.1 mol 황산용액에서 SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 전극의 수명을 테스트한 결과 몇 시간 내에 약 0.1 A의 전류가 초기의 약 20%로 떨어지는 전류 강하현상이 발생하였다고 보고하였다. Cossu 등<sup>23)</sup>은 매립장 침출수 처리에서 SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 전극이 우수한 산화성을 가지지만 전기화학적 안정성이 적다고 보고하였다. Correa-Lozano 등<sup>16)</sup>은 Ir-Sn-Sb/Ti 전극에서 Sn(SnO<sub>2</sub>)는 분산제(dispersing agent)로 작용하고, Sb(Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)는 물들이개(dopant)로, Ir는 촉매로 작용하며, Sn-Sb(Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)는 Ir 전극의 수명을 증가시킨다고 보고하였다.

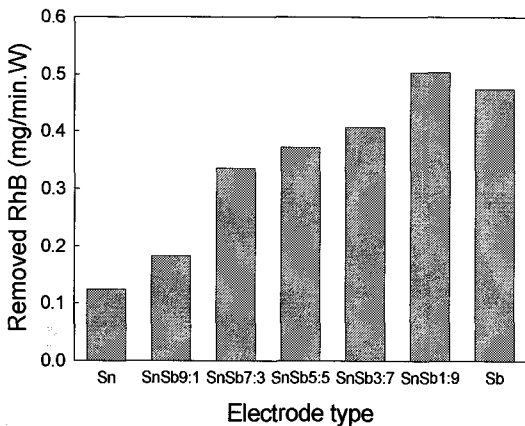


Fig. 11. Effect of mol ratio of electrode material on the removal of RhB per 2 min and unit W in Sn-Sb/Ti electrode (initial RhB conc., 30 mg/L; NaCl conc., 1.0 g/L; Current, 2 A).

타 연구자들의 결과와 본 연구를 종합해볼 때 Sn-Sb/Ti 전극의 성능을 비교하기 어렵지만 주 전극재료로 사용시 수명이 짧아 주 전극재료의 등의 전기화학적 안정성 증가와 성능 향상을 위한 보조 전극재료의 가능성을 고찰할 필요성이 있다고 사료되었다.

### 3.2.3. Pt계 2성분 전극

Pt와 Gd의 몰 비 변화에 따른 2분간 단위 전력당 제거된 RhB 농도를 Fig. 12에 나타내었는데 Pt > Pt:Gd=9:1 > Pt:Gd=7:3 > Pt:Gd=5:5 > Pt:Gd=3:7 > Pt:Gd=1:9 > Gd의 순서로 나타나 Gd 함량이 증가할수록 RhB 분해성능이 떨어지는 것으로 나타났다. Pt와 Gd의 성분 혼합에 따른 전극 성능 향상은 나타나지 않은 것으로 사료되었다. 또한 Ru-Gd/Ti 전극과 같이 Gd가 50%이상 첨가된 전극에서는 전극의 코팅이 벗겨지는 현상이 발생하였다.

Pt와 Sn의 성분비를 바꾸어 2분간 단위 전력당 제거된 RhB 농도를 Fig. 13에 나타내었는데 Pt:Sn=3:7 전극의 RhB 분해성능이 가장 우수한 것으로 나타났고, Pt:Sn=3:7과 Sn/Ti 전극을 제외한 전극은 Pt/Ti 전극과 유사한 성능을 나타내었다. Pt-Sn/Ti계 전극은 Ru/Ti 전극에 비해 성능이 떨어지는 것으로 나타났다. Pt:Sn=3:7 전극만 혼합 효과가 나타나는 것으로 사료되었다.

Pt와 Sb의 성분비를 바꾸어 2분간 단위 전력당 제

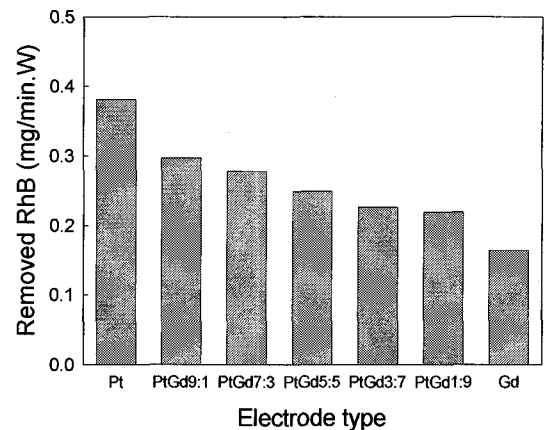


Fig. 12. Effect of mol ratio of electrode material on the removal of RhB per 2 min and unit W in Pt-Gd/Ti electrode (initial RhB conc., 30 mg/L; NaCl conc., 1.0 g/L; Current, 2 A).



거된 RhB 농도를 Fig. 14에 나타내었는데 Sb 성분이 증가됨에 따라 RhB 분해성능이 가장 우수한 것으로 나타났고, Pt:Sb=5:5 이상의 Sb 몰 비에서는 Sb/Ti 전극과 성능이 비슷한 것으로 나타났으며, 두 성분의 혼합으로 인한 RhB 분해 상승효과는 없는 것으로 나타났다.

Pt계 전극(Pt-Gd/Ti, Pt-Sn/Ti 및 Pt-Sb/Ti)은 대체로 두 성분 혼합에 따른 RhB 분해효과 상승은 없는 것으로 나타났고, Pt:Sn=3:7 전극만 RhB 분해 상승효과

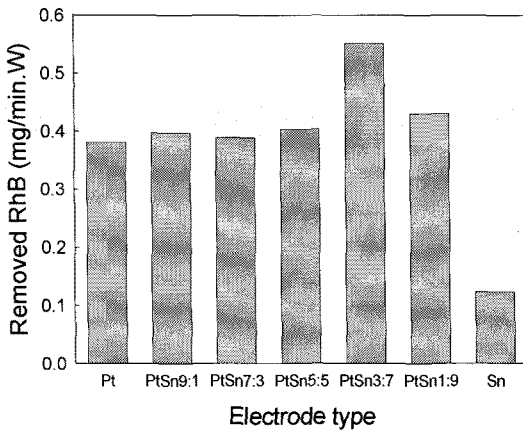


Fig. 13. Effect of mol ratio of electrode material on the removal of RhB per 2 min and unit W in Pt-Sn/Ti electrode (initial RhB conc., 30 mg/L; NaCl conc., 1.0 g/L; Current, 2 A).

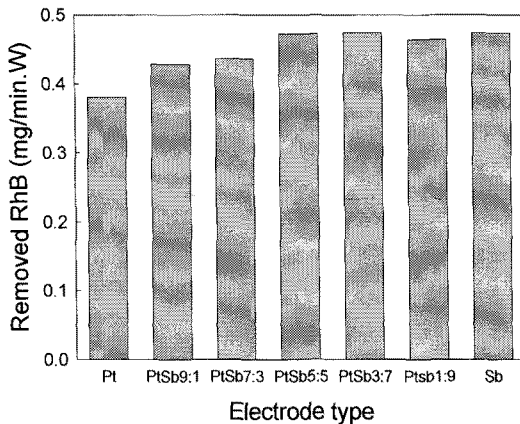


Fig. 14. Effect of mol ratio of electrode material on the removal of RhB per 2 min and unit W in Pt-Sb/Ti electrode (initial RhB conc., 30 mg/L; NaCl conc., 1.0 g/L; Current, 2 A).

가 나타났지만 Ru계 전극과 비교할 때 성능이 떨어지는 것으로 나타나 3, 4성분계 전극 제조시 Ru계 전극을 중심으로 제조하여야 한다고 사료되었다.

### 3.2.4. 2성분계 전극의 산화제 생성 경향

2성분계 전극 중 RhB 분해성능이 우수하였던 4 종류의 전극과 Ru-Pt계 전극 중 RhB 분해 성능은 떨어지지만(다른 Ru계 전극은 Ru 몰 비가 90%인 전극의 성능이 가장 우수하였기 때문에) Ru:Pt=9:1 전극도 같이 선정하여 전극 종류에 따른 산화제 생성 경향을 Fig. 15에 나타내었다. 9분에서의 Free Cl의 경우 생성 농도는 Ru:Sn=9:1 전극의 농도가 가장 높게 나타났으며, Ru:Pt=1:9와 Ru:Pt=9:1 전극은 1성분인 Ru/Ti 전극보다 낮은 것으로 나타났다. ClO<sub>2</sub>의 경우 Ru:Sn=9:1 전극의 생성량이 가장 높았으며, Ru:Pt=9:1 전극이 1성분인 Ru 전극보다 낮은 것으로 나타났다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 경우 Ru:Gd=9:1와 Ru:Pt=9:1 전극이 Ru/Ti 전극보다 농도가 낮은 것으로 나타났다. 반면 O<sub>3</sub>의 경우는 다섯 전극 모두 Ru/Ti 전극보다는 높은 농도가 발생하는 것으로 나타났다. 실험한 모든 2성분계 전극에서도 OH 라디칼은 검출되지 않았다. 산화제 실험에 사용한 전극의 2분간 단위 전력당 제거 RhB 농도를 Table 2에 나타내었다. 1성분인 Ru/Ti 전극보다 낮은 RhB 제거율을 나타내는 전극인 Ru:Pt=9:1 전극의 산화제 생성 농도가 대체로 Ru/Ti 전극보다 낮은 것(free Cl, ClO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)으로 나타났다.

Fig. 16에 각 전극에 따른 단위 전력당 산화제 생성량을 나타내었다. 9분에서의 모든 산화제의 생성 농도는 Fig. 15와 같은 경향을 나타내었다.

RhB 제거 성능이 가장 우수하였던 Ru:Sn=9:1 전극의 4종류의 산화제 생성 농도가 높은 것으로 나타났다. Ru:Pt=9:1 전극은 RhB 분해 성능이 5 전극 중 가장 낮았으며, 산화제도 생성량이 가장 적은 것으로 나타났다. 다른 전극들은 산화제 생성량과 RhB 분해 정도가 어느 정도의 상관관계를 보이지만 큰 경향은 나타나지 않았다. Ru-Sn/Ti 전극에서는 첨가한 염소가 활성 염소 중으로 바뀌기 때문에 전극에 의한 직접 산화보다는 산화제에 의한 간접 산화로 인한 염료의 색도 제거율이 높다고 보고한 Panizza 등<sup>24)</sup>의 결과와 Ru에 Sn을 첨가한 Ru-Sn/Ti 전극은 염소 발생 과전압이 낮기 때문에 염소계 산화제 발생량이 많다고 보고한 Nanni 등<sup>25)</sup>의 결과와 비교할

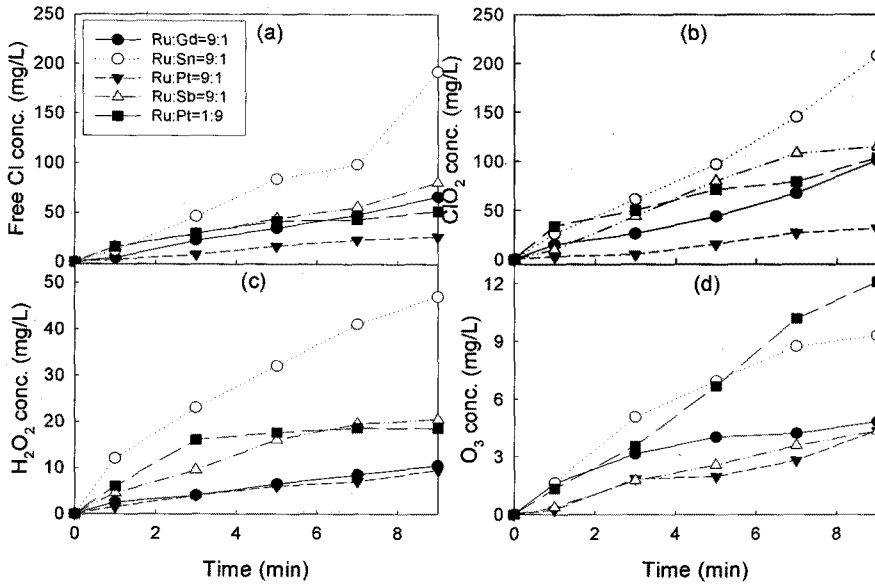


Fig. 15. Effect of electrode type on the oxidants formation in two component electrode (a free Cl; b ClO<sub>2</sub>; c H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; d O<sub>3</sub>).

Table 2. Removed RhB per 2 min and unit W with Ru and 2 component electrodes

Electrode	Ru	Ru:Gd=9:1	Ru:Sn=9:1	Ru:Pt=9:1	Ru:Sb=9:1	Ru:Pt=1:9
Removed RhB per 2 min and unit W (mg/min.W)	0.79	1.02	1.28	0.68	1.13	1.15

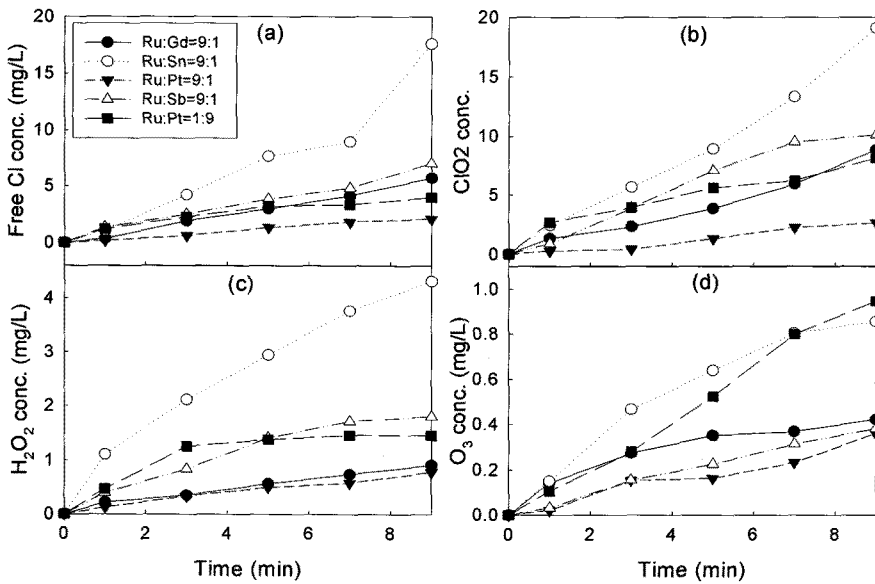


Fig. 16. Effect of electrode type on the oxidants formation per electric power in two component electrode (a free Cl; b ClO<sub>2</sub>; c H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; d O<sub>3</sub>).

때 본 연구에서의 Ru-Sn/Ti 전극의 빠른 RhB 제거능과 Fig. 15, 16의 높은 Cl계 산화제 농도와 일치하는 결과를 얻었다.

#### 4. 결 론

성능이 우수한 다성분계 전극을 개발하기 위하여 Pt, Ru, Sn, Sb 및 Gd의 5 종류 금속을 이용하여 1성분계 전극의 성능과 산화제 생성량 및 2성분계 전극의 성능과 산화제 생성 경향을 고찰하여 다음의 결과를 얻었다.

1. RhB 농도 감소는 Ru/Ti > Sb/Ti > Pt/Ti > Sn/Ti > Gd/Ti 전극의 순서로 나타났으나 단위 전력당 2분간 제거된 RhB 농도 감소는 Ru/Ti > Sb/Ti > Pt/Ti > Gd/Ti > Sn/Ti 전극의 순서로 나타났다. 생성된 산화제 농도는  $\text{ClO}_2 > \text{free Cl} > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{O}_3$ 의 순서였으며 Gd/Ti 전극의 경우 산화제가 거의 생성되지 않는 것으로 나타났다. 모든 전극에서 OH 라디칼이 거의 생성되지 않는 것으로 나타났다.  $\text{ClO}_2$ , free Cl 및  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 경우 Sb/Ti 전극의 생성 농도가 가장 높은 것으로 나타났고,  $\text{O}_3$ 는 Ru/Ti 전극의 생성량이 가장 높았다. 전력당 생성 산화제 농도의 경우 Free Cl과  $\text{ClO}_2$ 는 Sb/Ti 전극,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와  $\text{O}_3$ 는 Ru/Ti 전극의 생성량이 가장 많았으며 Ru/Ti와 Sb/Ti 전극의 높은 RhB 분해와 산화제 생성 농도는 정확하지는 않지만 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

2. Ru계 2성분 전극(Ru-Gd/Ti, Ru-Pt/Ti, Ru-Sn/Ti 및 Ru-Sb/Ti)은 모두 1성분계 전극보다 RhB 분해 성능이 높아지는 것으로 나타났으며, Ru계 2성분 전극 중 가장 성능이 우수하였던 전극은 Ru:Sn=9:1 전극으로 나타났다. Sn-Sb/Ti 전극은 Sn:Sb=1:9의 전극 성능이 우수한 것으로 나타났으나 Sb/Ti 전극과의 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. Pt계 전극(Pt-Gd/Ti, Pt-Sn/Ti, Pt-Sb/Ti)은 대체로 두 성분 혼합에 따른 RhB 분해효과 상승은 없는 것으로 나타났다. 2성분계 전극중 RhB 제거 성능이 가장 우수하였던 Ru:Sn=9:1 전극에서 4종류의 산화제 생성 농도가 높은 것으로 나타났다. Ru:Pt=9:1 전극은 RhB 분해 성능이 5 전극 중 가장 낮았으며, 산화제도 생성량이 가장 적은 것으로 나타났다.

3. Ru-Sn/Ti 계 전극의 RhB 분해 성능과 산화제 생성 농도가 실험한 모든 1, 2성분계 전극에서 높은

것으로 나타나 향후 3, 4성분계 전극 제조시 이를 바탕으로 제조하고 다른 물질들은 보조재료로서 사용할 필요성이 있는 것으로 사료되었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 이성기, 송영일, 김현중, 진성기, 이양래, 허필우, 임의수, 2000, 초음파를 이용한 난분해성 유해폐수물질 처리기술, 대한상하수도학회, 한국물환경학회 공동주최 학술발표회논문집, 263-266.
- 2) 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.
- 3) Ha D. Y., Cho S. H., 2003, Comparison of UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{TiO}_2$  photocatalytic oxidation in the dyeing wastewater treatment efficiency, J. of Korean Soc. of Environ. Eng., 25(9), 1123-1131.
- 4) Yoon Y. S., 2003, Electrolytic treatment of municipal wastewater, J. of the Korean Soc. for Environ. Anal., 6(2), 125-132.
- 5) Chae S. K., 2007, A study on the removal characteristics of hospital wastewater by electrolysis, J. of Korean Soc. of Wat. Sci. and Tech., 15(3), 71-79.
- 6) Chen G., 2004, Electrochemical technologies in wastewater treatment, Sep. and Purifi. Tech., 38, 11-41.
- 7) Yu H. C., Park S. C., 2007, Electrochemical treatment of wastewater containing Fluoride, J. of Korean Soc. of Environ. Eng., 29(10), 1126-1130.
- 8) Yu J. J., Min K. S., Park J. M., 2003, Treatment characteristics of refractory compounds in dyeing wastewater by electrocatalytic electrode, J. of Korean Soc. of Environ. Eng., 25(10), 1277-1282.
- 9) 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.
- 10) Simond O., Schaller V., Connillis C., 1997, Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes, Electrochimica Acta, 42(13/14), 2009-2012.
- 11) Park Y. S., Kim D. S., 2007, Inactivation of *Legionella pneumophila* by electrochemical disinfection, J. of Korean Soc. on Wat. Qual., 23(5), 613-619.
- 12) Park Y. S., 2008, Decolorization of a Rhodamine B using Ru-graphite electrode, J. of the Environ. Sci., 17(5), 547-553.
- 13) Yi Z., Kangning C., Wei W., Wang J., Lee S., 2007, effect of  $\text{IrO}_2$  loading on  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2$  anodes: a study of microstructure and working life for the chlor-

- ine evolution reaction, *Ceramics Int.*, 33, 1087-1091.
- 14) Chen X., Chen G., Yue P. L., 2001, Stable Ti/IrO<sub>x</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> Anode for O<sub>2</sub> Evolution with Low Ir Content, *J. Phys. Chem. B.*, 105, 4623-4628.
  - 15) Chen G., Chen X., Yue P. L., 2002, Electrochemical Behavior of Novel Ti/IrO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> Anodes, *J. Phys. Chem. B.*, 106, 4364-4369.
  - 16) Correa-Lozano B., Commninellis C., Battisti A. D., 1996, Electrochemical Properties of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Electrodes Prepared by the Spray Pyrolysis Technique, *J. of Appl. Electrochem.*, 26, 683-688.
  - 17) Feng J., Li X. Y., 2003, Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution, *Wat. Res.*, 37, 2399-2407.
  - 18) Lee B. H., Chung Y. J., Lee C. Y., Nam C. W., 1995, A study on the electrolytic ozone generation using Lead dioxide electrode, *Korean J. Chem. Eng.*, 33(1), 39-45.
  - 19) Feng Y., Cu Y., Logan B., Liu Z., 2008, Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO<sub>2</sub> anodes for electrochemical destruction of phenol, *Chemosphere*, 70, 1629-1636.
  - 20) Szyrkowitz L., Juzzolino C., Kaul S. N., 2001, A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hydrochloride and Fenton reagent, *Wat. Res.*, 35(9), 2129-2136.
  - 21) Kötzt R., Stucki S., Carcer B., 1991, Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. part I: physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes, *J. of Appl. Electrochem.*, 21, 14-20.
  - 22) Lipp L., Pletcher D., 1997, The preparation and characterization of tin dioxide-coated titanium electrodes, *Electrochem. Acta*, 42, 1091-1099.
  - 23) Cossu R., Polcaro A. M., Lavagnolo M. C., Mascia M., Palmas S., Renoldi F., 1998, Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub> anodes, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3570-3573.
  - 24) Panizza M., Cerisola G., 2007, Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes, *Appl. Catal. B: Environ.*, 75, 95-101.
  - 25) Nanni L., Polizzi S., Benedetti A., Battisti A. D., 1999, Morphology, microstructure, and electrocatalytic properties of RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> thin films, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 220-225.