

3성분 혼합 Ru-Sn-Ti/Ti 산화물 전극의 제조 및 재료 특성(I)

김광욱[†] · 이일희 · 김정식* · 최정길* · 신기하** · 이상훈*** · 김광호***

한국원자력연구소

*한남대 학교 화학공학과

**신환경기술엔지니어링㈜

***부산대학교 무기재료공학과

(2000년 5월 29일 접수, 2000년 10월 27일 채택)

Fabrication and Material Properties of Ru-Sn-Ti Ternary Mixed Oxide/Ti Electrode (I)

Kwang-Wook Kim[†], Eil-Hee Lee, Jung-Sik Kim*, Jeong-Gil Choi*,
Ki-Ha Shin**, Sang-Hoon Lee*** and Kwang-Ho Kim***

Korea Atomic Energy Research Institute

*Hannam U., Department of Chem. Eng.

**New Environ. Tech. Eng. Ltd.

***Pusan National U., Department of Inorg. Mat. Eng.

(Received 29 May 2000; accepted 27 October 2000)

요 약

난분해성 유기물 분해에 효과적인 것으로 알려진 촉매성 산화물 전극의 제조 및 재료 특성이 연구되었다. Ti 지지체에 Ru, Ru-Sn, Ru-Sn-Ti 산화막을 제작하는 과정에서 전극의 재현성을 높이기 위한 방법이 연구되었으며, 에칭조건, 소결 온도 및 산화물의 조성 비율을 변화시켜가며 제작된 전극의 여러 가지 물리적, 재료적 성질 및 코팅물질의 접착강도 등이 TGA, AES, XPS, EPMA, SEM 그리고 tape test를 사용하여 측정되었고, 촉매 전극의 활성을 갖게 하는 전극 표면의 촉매산화물의 비양론율(degree of non-stoichiometry)이 측정되었다. 초기 Ti 지지체의 에칭 상태가 전극 제작 재현성과, 전극의 morphology, 코팅되는 산화물의 양에 영향을 미치며, 산화물내의 조성은 소결 온도에 따라 변화하며 600 °C 이전에는 비양론적 산화물인 MO_{2-x}(0<x<1)이 존재하는 것을 확인하였다.

Abstract – Fabrication and material properties of the catalytic oxide electrode, which is known to be so effective to destruct refractory organics in aqueous waste, were studied. A method to enhance the fabrication reproducibility of the oxide electrodes was tested for Ru, Ru-Sn, Ru-Sn-Ti oxide on the Ti substrate, and various physical and material characteristics of the oxide electrodes and an adhesive degree of the oxides to the substrate were examined with changes of sintering temperature, composition of metal oxides, and etching condition, using TGA, AES, XPS, EPMA, SEM and a tape test. The degree of non-stoichiometry in the oxide, being attributed to the catalytic property of the oxide electrode, was evaluated. The etching condition of Ti substrate was found to have a severe effect on the fabrication reproducibility, the surface morphology, and the amount of oxide coated on the substrate of the oxide electrode. The metal oxide sintered below 600 °C was confirmed to have a non-stoichiometric compound of MO_{2-x} (0<x<1).

Key words: Catalytic Oxide Electrode, DSA, Organic Oxidation, Organic Combustion, Ru Oxide, Etching, Mixed Oxide Electrode

1. 서 론

산업화에 따른 폐수의 증가는 수질 오염의 주요 원인이 되고 있어 이에 대한 효과적인 처리기술의 필요성이 중요하게 부각되고 있다. 폐수중의 오염원이 저농도인 경우 이를 연소(incineration)하는 방법은 용

액 이송비와 연료비 때문에 적절치 않고, 대신 습식 화학적 산화방식이 사용될 수 있으나, 할로겐 화합물(halogenated organics)과 같은 독성 유기물이 함유된 경우에는 적절치 않다고 알려져 있다. 폐수중의 유기물이 생물학적 분해 가능한(biocompatible) 폐수인 경우는 생물학적 처리가 가장 경제적이고 쉬운 방법이 되지만, 유기물이 독성을 가지거나 난분해성(refractory or non-biocompatible organics)인 경우에는 전기화학적 산화가 보다 효과적인 것으로 알려져 있다[1-10]. 전기

[†]E-mail: nkwkim@nanum.kaeri.re.kr

화학적 유기물 산화에서는 저온, 원격 운전, 강력한 산화물질 발생, 그리고 이차 폐기물을 발생시킬 수 있는 화학제의 첨가가 없다는 것이 큰 장점으로 최근 이에 대한 많은 연구가 선진국을 중심으로 이루어지고 있다[3-10]. 이론적으로 유기물의 전기화학적 산화 시 대부분의 유기물은 산소가 발생하는 전위 전에서 분해된다고 하나, 실제로 유기물 산화의 속도, 유기물 산화과정에서 전극표면에 생성되는 독성 유기물에 의한 전극 활성의 감소, 그리고 전극 자체의 용해 등이 문제가 되어 전기 화학적인 방법의 적극적 사용이 저해되어 왔다. 그러나 70년대 후반 이후 개발된 불용성 촉매성 산화물 전극(catalytic oxide anode 또는 dimensionally stable anode)은 산소 발생에 대한 과전압이 비교적 낮으며, 산소가 발생하는 전위 전후에서 발생하는 강력한 산화력을 갖는 여러 형태의 활성산소에 의해 기존에 문제가 되었던 전극 표면에 전극 독성 유기물 자체도 산화되며, 대상 폐수 내의 유기물 자체를 기본적으로 이산화탄소와 물로 변화시켜 유기물을 연소(incineration)시킬 수 있는 것으로 알려져 있으며, 또한 이러한 전극은 표면 자체가 일종의 세라믹 이어서 일반 금속 전극에 비해 매우 오랜 동안 건전성을 유지할 수 있는 등 전극으로서 특성이 뛰어나 난분해성 유기물 분해처리에 효과적인 것으로 알려져 있다[4-10]. 비록 전기 화학적인 방법이 우수한 장점이 있지만 양극 산화(anodic oxidation)에 의한 유기물의 완전 산화는 쉽지 않고, 또한 에너지 소모, 전류 효율면에서도 불리한 면이 있으므로 환경기준에 적합하고 생물학적으로 쉽게 분해될 수 있는 수준 정도로 유기물의 부분적 산화를 시키는 방법이 통상 사용된다[2]. 촉매성 산화물 전극으로는 rutile 구조의 촉매 산화물인 RuO₂/Ti과 IrO₂/Ti이 가장 대표적이며, 이들 금속 산화물 자체만으로 만들어진 전극은 장시간 사용시 용해되어 전극의 건전성을 유지할 수 없어, 이들과 함께 적당한 전극 활성을 유지하면서 장시간의 전극 수명을 가질 수 있게 보조 금속 산화물 즉, 전극 산화물 안정제나 조절제로 사용되는 Sn, Ti, Ta, Ir(RuO₂의 경우) 등이 함께 사용된다. 지금까지 이에 관련한 자료는 많이 발표되고 있지만[1-15], 제조 과정에 따라 전극 특성 변화와 재료적 관점에서 전극의 활성을 정량적으로 설명하는 논문은 매우 적은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 먼저 전극 제작단가가 Ir에 비하여 10배 이하인 Ru과 보조제로 Sn과 Ti를 사용한 복합 산화물/Ti 전극 제작시 전극의 재현성을 높이기 위한 에칭 방법과 제작 변수로 소결 온도와 산화물의 조성 비율에 따른 제작된 전극의 여러 가지 물리적, 재료적 성질 변화를 TGA, AES, XPS, EMPA, SEM 그리고 tape test에 의한 산화물의 접착강도 평가를 통해 제작된 전극 특성을 평가하였고, 촉매 전극의 활성을 갖게 하는 전극 표면의 촉매산화물의 비 양론율(degree of non-stoichiometry)을 측정하였다.

2. 실험

본 연구에서 전극 산화물 제작에 사용된 시약은 모두 G.R 급으로 RuCl₃(Adlich), TiCl₄(Yakuri Chem.), SnCl₂(Mallinckrodt)을 사용하였으며, 용액을 만들거나 Ti 지지체 세척을 위한 물은 2차 증류와 이온 교환수지(Mill-Q plus)를 거쳐 전도성이 18.2 MΩcm⁻¹ 초 순수를 사용하였다. 불용성 전극의 지지체로는 순도 99.4% 크기 2 cm × 4 cm × 2 mm Ti를 사용하였다.

Ti 지지체 표면의 오염은 재현성 있는 전극을 제작하는데 있어 많은 영향을 준다는 것을 기초실험을 통해 확인되었기 때문에 산화물 코팅 전까지 Ti 지지체는 여러 단계에 거쳐 전처리 되었다. 먼저 시편은 세정 액을 함유한 80°C의 초음파 세척기에서 30분간 세척, 아세톤 용액에 의한 세척, 증류수로 수회 세척된 후, Tri-chloroethylen에서 24시간 이상 탈지(degriasing)되었다. 세척이 이루어진 후 Ti 지지체는 온도를 조절할 수 있는 이중 재킷 비이커에 넣어져 에칭이 수행되었다. 일반적으로 촉매 산화물 전극 제작과 관련한 대부분의 문헌에서 Ti 에칭을

위해 옥살릭 산을 사용하나, 본 연구에서는 여러 번의 기초 실험을 통해 옥살릭 산에 의한 Ti 지지체 에칭 시 Ti 지지체에 precursor 용액이 도포 후 소결된 전극 표면 외형 재현성이 떨어짐을 관찰하여, 이를 극복하기 위한 방안으로 옥살릭 산 에칭 이외에 Ti 지지체를 보다 강력하게 에칭시킬 수 있는 염산도 함께 사용하여 각각의 에칭 방법에 의한 전극 특성을 비교하였다. 옥살릭 산 에칭은 Ti 지지체를 86±1°C 상태의 10 wt% 농도의 옥살릭 산에 1시간 동안 담가 수행하였고, 염산 에칭은 Ti 지지체를 61±1°C 상태의 35% 염산에 1시간 동안 담가 수행하였다. 에칭 후에는 다시 Ti 지지체를 초 순수에 의한 3회 이상의 세척과 약 1시간 정도의 초음파세척기에 의해 다시 세척하였다. 에칭 후 세척이 철저히 이루어지지 않아 불순물이 표면에 존재하는 경우 소결시 전극의 모양이 매우 불규칙한 색을 갖게 됨을 관찰할 수 있었다.

상기 방법으로 조심스럽게 전처리 된 Ti 지지체에 RuCl₃ 용액(0.4M in 1:1 v/o 염산), TiCl₄(0.4M in 1:1 v/o 염산), SnCl₂(0.4M in 1:1 v/o 염산) 각각 또는 이들의 혼합용액을 도포하였다. 평판 지지체는 현재까지 본 연구에서 찾은 결과로는 붓에 의한 코팅이 가장 균일하였다. 문헌에 나타난 Ti 지지체에 코팅된 금속 염화물을 열분해 산화시키는 방법은 여러 가지가 있고 그 방법이 조금씩 다르다. 본 연구에서는 상기 precursor 용액을 60°C 분위기에서 brushing하고 이를 10분간 90°C에서 건조를 한 후 350°C에서 10분 소결을 하고 최종 열분해를 410°C에서 1시간 열처리하였으며, 소결 온도의 영향을 보기 위해서는 열처리 온도를 410-650°C로 변화시켰다. 지지체 표면의 산화물 코팅 두께를 증가시키기 위해서는 위의 과정을 반복하여 전극을 제작하였다. 제작된 전극 시편의 물리, 화학적 특성, 소결된 후 전극의 morphology, 전극 표면의 조성, 전극의 활성 변화를 보기 위해 다양한 방법으로 전극을 정량, 정성 분석하였다. 제조된 전극의 표면 morphology는 SEM(scanning electron microscopy : JSM-5200), 전극 표면의 조성은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy : VG scientific ESCALB-200R), 표면에서 깊이에 따른 조성은 AES(Auger electron spectroscopy : VG Microlab 300R)과 RBS(Rutherford Backscattering spectrometer : NEC 3SDH), 표면 내부의 조성은 EPMA에 의해 측정되었으며, 제작된 전극의 표면 저항은 일정 간격의 probe를 갖는 multi-meter에 의해 측정되었다. 또한 Ti 지지체의 에칭 전후의 무게 및 에칭된 시편에 precursor 용액이 코팅된 후 소결된 무게를 측정하여 에칭의 정도 및 Ti 지지체 표면 위의 산화물의 무게 변화를 측정하였다. 그리고 코팅된 물질이 Ti 지지체에 얼마나 잘 접착되었는지를 보기 위해 재료 측정을 위한 ASTM의 D330(Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitivity Tape of 180° Angle)과 D3359-89(Test Method for Measuring Adhesion by Tape Test)[11] 방법에 따라 0.5" 반투명 pressure-sensitive tape(3M)을 사용하여 표면 산화물의 접착 강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 에칭 효과

여러 번의 기초실험을 하여 Ti 지지체의 에칭 상태에 따라 전극의 조도(roughness)가 달라지고 이에 따라 Ti 지지체 표면의 코팅되는 촉매 산화물의 양과 산화물의 표면 형태(morphology)가 달라지며 또한 산화물의 접착 강도가 달라지는 것을 관찰하였다. 지지체 표면에 존재하는 산화물의 양과 표면 morphology는 전극의 활성과 전극 수명에 큰 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서는 먼저 Ti 지지체를 옥살릭 산과 염산에서 에칭 후 이들의 morphology 변화, 코팅된 산화물의 양, 접착 강도 등을 비교하여 보았다. 옥살릭 산과 염산에서 각각 1시간 에칭된 Ti 지지체의 SEM 사진 결과가 Fig. 1에 나타나 있다.

옥살릭 산 에칭을 하는 경우 에칭 후 표면이 밝은 금속 Ti의 색이 나타나나, 염산의 경우는 에칭 후 표면이 회색으로 변화되는 것을 볼



Fig. 1. SEM micrographs of the Ti substrate after etching in oxalic acid and HCl.



Fig. 2. Weight loss of the Ti substrate after etching in HCl and oxalic acid with etching time.

수 있었다. 또한 염산 에칭 후 표면 색은 에칭 용액 부피 대비 처리되는 Ti 지지체의 면적 비에 따라 다소 변화됨도 관찰 할 수 있었다.

이것은 염산 에칭시 용해되어 생성된 Ti 이온이 수소이온과 반응하여 titanium hydride(TiH₂)가 표면에 형성되기 때문으로 사료된다[10, 12, 13]. 옥살릭 산 에칭의 경우 전체적으로 초기 Ti 외형 즉, 결정 입계를 유지하며 내부로 에칭에 의해 깊이가 깊어지는 것과 그때의 에칭의 두께는 약 3-4 μm 정도 됨을 볼 수 있었고, 반면에 염산에 의한 에칭은 Ti 전체에서 결정 입계가 모호해지며 표면이 보다 균일하고 깊게 에칭되어 약 8-9 μm 정도 깊이까지 에칭되는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 2에는 옥살릭 산에서 에칭 시간에 따른 Ti 지지체 무게 변화율이 나타나 있다. 10회 이상 수행하여 평균하여 얻은 염산과 옥살릭 산에 의한 에칭된 정도는 1시간에 무게 감소는 각각 1.34 wt%(7.08 mg/cm²-hr)와 0.48 wt%(2.57 mg/cm²-hr) 정도로 염산에 의한 Ti 에칭 정도가 약 2.79배 높음을 알 수 있었다. Precursor 용액을 에칭된 Ti 지지체에 도포시, 옥살릭 산 에칭된 것보다 염산 에칭된 Ti 지지체에 더 균일하게 잘 도포됨을 실험적으로 관찰할 수 있었다. 이는 에칭된 Ti 지지체에 precursor 용액을 칠할 때 염산으로 에칭된 경우가 보다 많은 미세한 홈이 많아 용액을 칠할 때 모세관 현상에 의해 용액의 표면에 대한 wet ability가 좋아져 균일하게 도포되기 때문으로 생각된다.



Fig. 3. SEM micrographs showing the crack patterns of the oxide after sintering at 410 °C on the Ti substrates etched in oxalic acid and HCl.



Fig. 4. SEM micrographs of the cross-sections of the oxides after sintering at 410 °C on the Ti substrates etched in oxalic acid and HCl.

Fig. 3과 4에는 precursor 용액이 칠해진 후 400 °C에서 1시간 소결된 시편의 전단면 SEM 사진이 나타나 있다. 옥살릭 산에서 에칭한 경우에는 Crack의 모양이 Fig. 1에서 보여진 에칭 결과에 따라 결정 입계 안쪽으로 깊이 파진 공간 내로 precursor 용액이 모여져 소결되어 crack이 직경이 약 10 μm 이상의 불균일한 반달 모양(semi-circle pattern)으로 형성됨을 볼 수 있고, 염산 에칭을 하는 경우는 에칭이 결정 입계 구분이 없이 보다 균일하게 되어 있어 precursor 용액이 표면에 균일하게 도포된 상태에서 소결되어 crack이 5-7 μm 정도의 격자 무늬 모양(check pattern)으로 발달함을 볼 수 있다. 1회 코팅 시 금속 산화물 코팅 두께는 Fig. 4에서 보듯이 초기 에칭된 후의 표면 조도(roughness)에 크게 영향을 받아 염산 에칭을 한 경우는 산화물 층 두께가 8-9 μm이고 옥살릭 산 에칭의 경우는 3-4 μm 정도가 됨을 볼 수 있다.

3-2. Painting 용액의 조성변화에 따른 산화막 표면 morphology

전극 표면 상태는 전극 면적과 밀접한 관계가 있어 바로 전극 활성화에 큰 영향을 줄 수 있고 전극의 물리적 강도에도 영향을 줄 수 있으므로 이에 대한 주의 깊은 관찰이 필요하다. 따라서 Ru 산화막의 내구성을 높이기 위한 보조 성분으로 첨가되는 각각의 Sn과 Ti과 이들의 혼합 조성이 표면 morphology에 어떠한 영향을 미치는가를 보기 위하여 Ru-Sn, Ru-Ti, Ru-Sn-Ti painting 용액에서 Ru/Sn, Ru/Ti, Sn/Ti 비율의 변화에 따른 410 °C에서 소결 후 표면 상태를 SEM으로 관찰하였으며, 이를 비교 평가한 결과를 Table 1-3에 나타냈다. 표에서 1의 의미는 crack 모양이 Fig. 3의 (b)나 (d)의 격자모양(check pattern) crack 형상이고, 2의 의미는 (a)나 (c)의 반달모양(semi-circle pattern)

Table 1. Morphologies of Ru oxides by SEM after sintering at 410 °C for 1 hr with changes of etching condition and nominal ratio of Ru to Sn in precursor

Nominal Ru/Sn in precursor solution		100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	10/90	0/100
HCl etching	Morphology(Crack size) (*Crack shape)	>10 μm 1-clear	~6-7 μm 1-relatively clear	~5 μm 1-clear	~5 μm 1-clear	~6-7 μm 3-unclear	3-unclear	<10 μm 1-relatively clear
Oxalic acid etching	Morphology(Crack size) (*Crack shape)	~10 μm 2-clear	~10 μm 2-relatively clear	2-relatively clear	2-relatively clear	3-unclear	3-unclear	3-unclear

*Prefix number (1: Mud-check pattern, 2: Semi-circle pattern, 3: Compact pattern)

Table 2. Morphologies of Ru oxides by SEM after sintering at 410 °C for 1 hr with changes of etching condition and nominal ratio of Ru and Ti in precursor solution

Nominal Ru/Ti in precursor solution		100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	10/90	0/100
HCl etching	Morphology(Crack size) (*Crack shape)	~10 μm 1-clear	3-unclear	3-unclear	3-unclear	3-unclear	3-unclear	~5 μm 1-relatively clear
Oxalic acid etching	Morphology(Crack size) (*Crack shape)	>10 μm 2-clear	3-unclear	3-unclear	3-unclear	~5 μm 2-relatively clear	3-unclear	3-unclear

*Prefix number(1: Mud check pattern, 2: Semi-circle pattern, 3: Compact pattern)

Table 3. Morphologies of Ru oxides by SEM after sintering at 410 °C for 1 hr with changes of etching condition and nominal ratio of Sn and Ti in precursor solution of fixed 35% Ru

Nominal Sn/Ti in precursor solution		20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
HCl etching	Morphology(Crack size) (*Crack shape)	3-unclear	~10 μm 1-relatively clear	~5 μm 1-clear	~5 μm 1-clear	~10 μm 1-relatively clear
Oxalic acid etching	Morphology(Crack size) (*Crack shape)	3-unclear	3-unclear	>10 μm 2-clear	>10 μm 2-clear	~10 μm 2-relatively clear

*Prefix number(1: Mud check pattern, 2: Semi-circle pattern, 3: Compact pattern)



Fig. 5. Adhesive forces of several oxide coatings on the Ti substrates etched in HCl and oxalic acid.

crack) 형상을 의미한다. 또 3은 산화물 표면이 격자 모양이 없이 치밀한(compact) 표면 형상을 하는 것을 의미한다. 염산 에칭을 한 경우가 옥살릭 산 에칭을 한 경우보다 전체적으로 격자 모양으로 그 크기가 약 $5\ \mu\text{m}$ 정도로 비교적 균일하게 발달하는 반면, 옥살릭 산 에칭을 한 경우 발달 모양의 약 $10\ \mu\text{m}$ 정도 크기로 전체적으로 불균일하게 crack이 형성됨을 볼 수 있다. Sn이 Ru에 혼합될 때 precursor 용액에서 Ru과의 비율이 50:50일 때 격자 모양으로 가장 잘 발달함을 볼 수 있었다. Ti이 존재하는 경우에는 표면이 격자 모양으로 전혀 발달하지 못하고 compact 형으로 발달하는 것을 볼 수 있고 오히려 Ti 단독으로 존재하는 경우가 crack의 모양이 좋다. Ru/Sn/Ti의 3성분계에서는 약 Sn/Ti이 50%일 때 Ru-Sn계와 같이 crack이 잘 발달함을 볼 수 있고, 전체적으로 Rn/Sn의 비율이 1에 가까워야 산화물 표면이 뚜렷한 crack을 갖을 수 있다.

Fig. 5에는 Ru, Sn, Ti 단일성분과 35Ru-37%Sn-38%Ti 표면 산화물 층이 염산과 옥살릭 산에 에칭된 Ti 지지체와 얼마나 견고하게 접촉되었는지를 보기 위한 tape test에 의한 산화물의 접착강도 결과가 나타나 있다. 전체적으로 염산 에칭을 한 경우가 옥살릭 산 에칭을 한 경우보다 산화 층의 물리적 결합력이 더 높은 것으로 보인다. 이는 염산 에칭을 한 경우 옥살릭 산 에칭한 경우보다 표면 조도가 균일하게 발달되어 표면 산화물 층과 Ti 지지체가 보다 치밀하게 접촉되어 있기 때문으로 생각된다. 이러한 결과로부터 에칭조건이 전극의 재현성과 산화물의 비표면적에 영향을 주는 morphology 뿐만 아니라 표면 산화물의 물리적 내구성에도 매우 중요한 영향을 주는 것으로 판단된다. 따라서 일반적으로 많은 연구자들이 에칭의 중요성에 큰 관심을 가지지 않고 일반적으로 택한 10 wt% 옥살릭 산 에칭 보다는 염산 에칭이 DSA 전극을 제작하는데 더 효과적임을 알 수 있다. 소결 온도와 소결 시간에 따라서는 산화물의 morphology의 변화는 관찰되지 않았다.

3-3. Firing 온도에 따른 산화 코팅 물질의 저항

Fig. 6에는 각 온도에서 소결된 Ti 지지체의 산화물 표면의 저항 값이 나타나 있다. Ti 지지체의 표면저항은 $500\ ^\circ\text{C}$ 전까지는 $0.1\ \Omega\text{cm}$ 이하의 값을 보이나, $600\ ^\circ\text{C}$ 이상부터는 급격히 증가하여 $700\ ^\circ\text{C}$ 에서는 거의 절연체가 됨을 볼 수 있다(여기서 표면저항 측정은 일반적인 multi-meter로 측정되어 기기의 분해능 때문에 측정치 $0.1\ \Omega\text{cm}$ 이하의 측정 표면저항 값은 실제 값 보다 높을 수 있다.). 반면에 표면에 Ru 물질이 코팅이 된 경우는 Ru 산화물이 전도성이 있어 Ti 산화물 전극



Fig. 6. Changes of surface resistivities of several coatings with sintering temperature.

의 표면 전도성이 좋을 수 있다.

산화물 전극이 촉매적 활성을 갖기 위해서는 산화층 내에 소량이지만 산화물의 비양론율(degree of non-stoichiometry)이 존재하여야 한다고 알려져 있다[3, 4, 14-16]. 아직까지 문헌에서 이에 대하여 정량적인 양으로 언급하지는 않았지만 이러한 산화물 내에 mixed valence state (예로서, Ru의 경우 Ru^{3+} 와 Ru^{4+} 의 혼합 산화 상태)가 필요하다고 알려져 있다. 산화층의 non-stoichiometry는 소결 온도, 그때 산소 분위기 및 산화층 내의 불순물에 영향을 받는다. 이러한 이유로는 소결 온도 $500\ ^\circ\text{C}$ 이전까지는 Sn, Ti, Ru의 precursor 용액 속의 SnCl_2 , TiCl_4 , RuCl_3 가 완전한 양론적 산화물 SnO_2 , TiO_2 , RuO_2 로 산화되지 못해 금속이온과 산소가 비양론적 산화물 상태로 결합되기 때문으로 생각된다. 즉, 산화물 결정 격자에 존재하게 되는 양이온의 침입형 자리(cation interstitial) 또는 산소의 빈자리(oxygen vacancy)가 전기전도도에 기여한다고 판단된다. 또한 완전히 분해되지 못하고 산화막 내에 남아 있는 Cl 성분은 산화물 결정에서 산소이온이나 산소 빈자리(vacancy)를 치환하여 존재하면서 전자 공여체로 존재하게 되어 전기 전도성을 높이는 역할을 하는 것으로 생각된다[17]. $350\ ^\circ\text{C}$ 와 $550\ ^\circ\text{C}$ 에서 소결된 산화코팅 막내의 Cl 존재는 다음 절의 AES 및 XPS 결과로부터 확인될 수 있다(Fig. 11, Fig. 13 참조). 문헌에 따르면 TiO_{2-x} 에서 x가 2부터 0.75까지는 전도성이 매우 좋고, x가 0.75에서 0.5까지는 떨어지다 x가 0.5에서 0.25구간에서의 전도성은 다시 매우 높으며 x가 0.25에서 0으로 되는 구간에서는 전도성이 떨어져 x가 0이 되면 전도성이 사라지는 것으로 알려져 있다[1]. 이러한 사실과 Fig. 6의 결과로부터 소결 온도가 $500\ ^\circ\text{C}$ 미만까지는 Ti 지지체 표면이 완전히 TiO_2 로 되지 않고 TiO_{2-x} 에서 $0 < x < 0.5$ 상태로 있는 것으로 추정된다.

3-4. Firing 온도에 따른 산화 코팅 무게 변화

Fig. 7에는 염산에서 1시간 에칭 후 각각 100% Ru, Sn, Ti와 35%Ru+39%Sn+29%Ti 용액을 1회 코팅한 후 여러 온도에서 소결한 후 측정된 무게변화가 나타나 있다. Ru, Sn의 경우는 약 $400\ ^\circ\text{C}$ 에서 무게가 최저가 된 후 온도에 따라 무게가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 precursor 용액에서 오는 SnCl_2 , RuCl_3 이 소결 온도가 증가함에 따라 분해되어 MO_{2-x} ($0 < x < 1$)되는 과정에서 무게가 감소하다 점차 양론적 산화물 SnO_2 , RuO_2 로 됨에 따라 다시 무게가 증가하는 것으로 설명될 수 있다. Ti의 경우는 Ru, Sn의 결과와는 다소 다르게 $400\ ^\circ\text{C}$ 근처에서 무게 감소가 보이질 않고 온도에 따라 완만히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Ti 염화물은 precursor 용액으로부터 오는 대부분



Fig. 7. Change of metal oxide weight on the Ti substrate etched in HCl with sintering temperature.

의 Cl이 비교적 저온에서부터 산소로 쉽게 치환되어 350°C와 500°C 사이에 무게 감소가 없이 산화되어 무게가 소결 온도에 따라 증가하는 것으로 생각된다. 각 단일성분 Ru, Ti, Sn 산화물 무게 변화로부터 35%Ru+39%Sn+29%Ti 경우의 무게 변화를 예측한 결과는 실제 35%Ru+39%Sn+29%Ti painting 용액이 코팅된 후의 무게변화와 비교적 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

Ti 지지체 표면 위의 금속 염화물이 완전히 양론적 금속 산화물이 된다 하더라도 350°C에서 650°C까지 무게 변화가 초기에 비해 2배 이상 증가될 수는 없다. 이렇게 Ti 지지체 표면의 금속 산화물의 단위 면적당 산화물 무게가 크게 증가하는 것은 Ti 지지체 자체가 고온 산화되면서 무게가 증가하는 것으로 생각된다. 이를 확인하기 위하여 어떠한 precursor 용액도 코팅 되지 않은 Ti 지지체 자체의 단위 면적당 무게 변화를 측정하였으며 그 결과가 Fig. 7에 같이 나타나 있다. Ti 지지체 자체가 온도에 산화되어 그 무게가 크게 증가하는 것을 볼 수 있다.

이를 다시 확인하기 위한 염산에서 에칭된 Ti 지지체 자체와 여기에 35%Ru+39%Sn+29%Ti 용액이 코팅된 Ti 각각의 TGA와 DTA 결과가 Fig. 8에 나타나 있다. Fig. 7에서처럼 Ti 지지체 자체는 150°C부터 온도에 따라 일정하게 증가하다가 약 600°C 이후부터는 급격히 증가하는 것을 볼 수 있고, 35%Ru+39%Sn+29%Ti 성분이 코팅된 경우는 약 400°C 부근에서 최저 점을 보이나 완만히 증가하며 600°C 이상



Fig. 8. TGA and DTA spectra of 35%Ru-39%Sn-26%Ti coating on the Ti substrate and the Ti substrate with sintering temperature.



Fig. 9. Net metal oxide weight from precursor solution on the Ti substrate etched in HCl with sintering temperature.

에서의 무게 증가율이 Ti 지지체만의 경우보다 떨어지는 것을 볼 수 있는데 이것은 고온에서 코팅된 Sn과 Ti가 휘발되어 날아가거나 [18, 19] Ti 지지체 표면에 Ru, Sn 등의 코팅 막이 있어 Ti 지지체 자체에서처럼 산소가 쉽게 Ti 지지체 표면으로 이동이 어려워 Ti 산화물 형성 속도가 늦기 때문으로 생각된다. 이러한 현상은 Fig. 7에서 동일하게 관찰된다. 고온에서 Ti 지지체 자체의 산화물은 지지체 위에 코팅된 다른 산화물 내의 다공성의 구조 틈 사이로 고체 확산(solid diffusion)하면서(Fig. 13 참조) 표면으로 이동하는 것으로 생각된다[20, 21].

Fig. 9에는 Fig. 7로부터 계산된 Ti 지지체 표면에 precursor 용액의 코팅에 의한 순수한 Ru, Sn, Ti 산화물만의 무게 변화가 나타나 있다. RuCl₃ 염 자체는 TGA와 DTA 실험에서 약 350°C부터 Cl 이온이 떨어져 급격히 무게가 감소하며 산화물로 되기 시작하여 390°C부터는 염소성분이 거의 다 휘발되는 것으로 알려져 있다[4, 22]. 이러한 결과는 본 연구에서도 실험적으로 확인하였다. 이러한 사실로부터 RuCl₃은 350°C 부근에서부터 서서히 RuO_{2-x}(0<x<1)으로 변화함에 따라 무게 감소하다가 온도가 400°C 이상으로 증가함에 따라 점차 x가 1로부터 0으로 되어 무게가 증가한다. 550°C 이상에서는 무게가 다소 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 고온에서는 Ru이 일부 휘발되기 때문으로 생각된다. 고온산화 생성 물질일 수 있는 RuO₄는 휘발성이 있는 것으로 알려져 있다[17]. Sn과 Ti의 경우는 Ru에 비하여 고온에서 휘발 손실이 더욱 많은 것으로 생각된다[10, 18, 19](Fig. 11, Fig. 12 참조). 이러한 결과로부터 Sn 전극이나 Ti 전극의 산화물 내의 조성이 precursor 용액의 초기 조성을 유지하기 위해서는 소결 온도가 550°C 이하로 유지되어야 함을 알 수 있다. 일반적으로 문헌[1-4]에서는 촉매산화물 전극 제작시 소결 온도가 400-550°C를 사용한다. Fig. 7에서 보듯이 온도에 따라 Ru의 무게는 일정하다 하더라도 전체 산화물의 무게는 거의 2배 이상 증가할 수 있음을 볼 수 있으므로 단순히 소결 전후의 산화물 무게 변화로 지지체 표면에 함침된 Ru 양을 표시하여서는 안 된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 10에서는 Ti 지지체 표면에 산화물 코팅 횟수를 증가시킬 때 지지체 표면의 단위면적 당 산화물 무게 변화는 선형적으로 증가함을 볼 수 있고 염산 에칭을 한 경우가 옥살릭 산 에칭을 한 경우보다 거의 일정하게 보다 많은 양이 코팅되어 있음을 볼 수 있다. 이것은 앞서 언급한 것처럼 초기 코팅 양은 에칭 조건에 달라지며, 그 이후 코팅되는 양은 같다는 것을 의미한다. 소결 시간 변화에 따른 산화물 무게 변화는 관찰할 수 없었다.



Fig. 10. Change of oxide weight on the Ti substrate with the number of coating layers after sintering at 410 °C.



Fig. 11. Depth profile of Ru, Sn, and Ti components in 35%Ru-39%Sn-26%Ti on a HCl-etching Ti substrate measured by AES.

3-5. Ti 지지체 표면 금속 산화막의 내부 조성

전절에서 소결 온도가 400-500 °C인 산화물의 무게가 감소하다 증가하는 원인으로 400 °C부터 RuCl₃가 전체적으로는 RuO₂로 전환되나 일부는 RuCl₃로 존재하거나 RuO_{2-x}(0<x<1) 형태로 전환된다고 하였고, Sn의 경우는 고온에서 휘발이 심하여 손실이 많다고 하였다. Sn의 휘발이 존재할 경우 산화막 내부의 Sn이 표면으로 이동되어 표면에서 Sn의 농도가 산화막 내부의 농도보다 높을 것으로 예측된다. 이러한 사실을 확인하기 위하여 35%Ru+39%Sn+29%Ti 용액을 코팅한 후 410 °C에서 소결한 시편의 내부 농도를 AES를 사용하여 깊이 에 따라 측정하였고 그 결과가 Fig. 11에 나타나 있다. 여기에서 표면부터 내부까지 Ru 산화물에 불순물로 작용하여 산화물의 전기 전도성을 높이는 역할을 할 수 있는 Cl이 존재하는 것을 알 수 있고, Sn은 표면에서 농도가 Ru보다 높다가 깊이에 따라 급격히 감소 하는 반면 Ru은 표면으로부터 다소 떨어진 곳에서 최고의 농도를 보이다 서서히 감소하는 것을 볼 수 있다[8]. Sn과 Ru 농도분포선 내의 전체 면적은 산화막 내에서 이들의 총량을 의미하는데, Sn은 precursor 용액의 조성 비율과 비교할 때 Ru에 비하여 매우 적은 면적을 갖는 것을 볼 수 있는데 이는 앞서 설명한 것처럼 산화막내의 Sn이 휘발되어 손실되었기 때문으로 생각된다.

XPS는 기기 특성상 20-30 Å 깊이까지의 농도 분석이 가능하고 EPMA는 빔의 표면 침투 능력이 수백 Å까지 되므로 XPS는 산화막 표면 근처의 Ru과 Sn의 농도 비율을 구할 수 있고, EPMA는 산화막내의 bulk



Fig. 12. Ratios of Sn/Ru near surface and in bulk of coating measured by XPS and EPMA after sintering at 410 °C with the change of nominal ratio of Sn/Ru at a constant Ru of 35% in the precursor solution.

에서 Ru과 Sn의 평균 농도 비율 구할 수 있다. 산화막 내에서 Sn이 휘발되는 과정에서 Sn이 표면에 많이 몰려 있다는 Fig. 11의 결과를 Fig. 12에서 다시 확인 할 수 있다. 여기서 점선은 precursor 용액의 Ru과 Sn이 소결되는 과정에서 전혀 손실하지 않고 용액에서의 비율과 같은 양으로 산화막내에서도 존재할 경우의 값이 된다. 그러나 EPMA에 의한 산화막 내 Bulk의 Sn/Ru값이 점선보다 낮은 것은 Ru에 비하여 Sn이 많이 휘발되어 손실되었음을 의미하고, 표면에서 XPS에 의한 Sn/Ru 값이 점선 값보다 매우 높다는 것은 Ru에 비하여 Sn이 휘발되는 과정에서 표면에 많이 몰려 있다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 Fig. 11에서 Sn의 농도 분포가 표면에서 매우 높고 이후 급격히 낮아지는 결과와 일치하는 것이다. 옥살릭 산 에칭을 한 경우도 Fig. 11과 Fig. 12의 경우와 유사하게 나타났다.

Fig. 13에는 350 °C와 650 °C에서 소결된 Ru 산화물만의 XPS wide scanning을 한 결과가 나타나 있다. 350 °C에서 소결된 Ru 산화물 표면에는 454.1eV에서 Ti 2p_{3/2}의 피크가 나타나지 않으나 650 °C에서 소결된 Ru 산화물 표면에는 Ti의 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 7과 8에서 언급한 것처럼 고온에서는 Ti 지지체 자체가 급격히 산화되면서 그 산화물이 Ru 산화물 다공성의 구조 틈 사이로



Fig. 13. Wide scanned XPS spectra of Ru oxides sintered at 350 °C and 650 °C.



Fig. 14. Deconvolution of XPS spectrum of 35%Ru-39%Sn-26%Ti oxide sintered at 400 °C.



Fig. 15. Compositions of Ru compounds near the coating surface of 35%Ru-39%Sn-26%Ti oxide electrode analyzed by XPS with sintering temperature.

고체 확산하면서 표면으로 이동한다는 것을 보이는 결과가 된다.

Fig. 14에는 500 °C에서 1시간 소결한 35%Ru+39%Sn+29%Ti 산화막내의 Ru의 화합물의 상태를 보기 위하여 Ru에 대한 XPS의 피크 분리(de-convolution)를 수행한 결과를 보여준다. Ru 화합물에 대한 Ru_{3d} XPS 결합 에너지(Binding energy)를 보이는 XPS database에 따르면 Ru 금속은 280.1 eV, RuCl₃는 281.8 eV, RuO₂는 280.7 eV, RuO₃는 282.5 eV로 나타난다. 여기서 Ru에 다른 원자가 늘어날수록 Ru_{3d}에 대한 결합에너지가 커지는 것을 알 수 있다. RuO₂만을 가지고 curve-fitting을 하는 경우 280.7 eV 전후 모두에서 fitting이 이루어지지 않고 RuO₃와 RuCl₃의 결합에너지 만을 사용할 때는 280.7 eV 이전에서 피크 분리를 할 수 없었다. 따라서 Ru⁰과 Ru⁴⁺의 중간 값에 해당하는 [Ru_{3d}]와 단일 산소의 결합 Ru^{δ+}(0<δ<2): (예 Ru-O)] 화합물의 존재를 가정할 때의 결합 에너지 값인 약 280.5 eV과 400 °C에서 완전한 RuCl₃이 존재하기 어려우므로 RuCl₃ 결합 에너지에 가까운 281.7 eV를 가정하여[23] curve-fitting할 때 Fig. 15에서 보이는 것과 같은 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 앞서 설명한 것처럼 precursor 용액으로부터 오는 RuCl₃이 RuO₂로 완전 산화되지 않고 비양론적 Ru 산화물 즉, RuO_{2-x}(0<x<1)을 보이는 전이 과정을 말해주는 것이다. 이러한 Ru XPS spectrum의 피크분리 방법으로 소결 온도에

따른 산화막에서 Ru 화합물에 대한 분석을 수행한 결과가 Fig. 15에 나타나 있다. Ru이 온도에 따라 완전 산화될 때까지 3단계의 산화물 형태를 거치는 것으로 보인다. 저온에서 약 500 °C까지는 precursor에서 오는 염화물이 비양론적 Ru 산화물을 거쳐 양론적 Ru 산화물로 되는 과정에서 여러 가지 Ru 화합물이 공존하는 구간과, 500-600 °C에서 산화물내의 Cl과 산화물내의 비 양론성이 급격히 없어지는 전이 구간, 그리고 600 °C 이후에는 완전 양론적 산화물인 RuO₂만 존재하는 구간으로 나누어 질 수 있다.

4. 결 론

Ti 지지체의 예칭결과가 전극의 제작 재현성과 산화물 비표면적에 영향을 주는 코팅되는 산화물의 양, morphology 뿐만 아니라 표면 산화물의 내구성에도 매우 중요한 영향을 주었고, 옥살릭 산 예칭 보다는 염산 예칭이 촉매성 산화 전극을 제작하는데 더 효과적임을 알 수 있다. Ti 지지체 표면에 산화물 코팅 횟수를 증가시킬 때 지지체 표면의 단위면적 당 산화물 무게 변화는 선형적으로 증가함을 볼 수 있고, 고온 소결시 Ti 지지체 자체의 Ti 산화물은 지지체 위에 코팅된 다른 산화물 내 다공성의 구조 틈 사이로 고체 확산을 통해 표면 위로 이동된다. Sn 산화물은 표면에 많이 물려있어 혼합 산화물에서 산화물 분리현상을 야기시키는 것을 알 수 있었다. 산화물내의 조성은 소결 온도에 따라 변화하며 600 °C 이전에는 비양론적 산화물인 MO_{2-x}(0<x<1)이 존재하는 것을 확인하였다.

참고문헌

1. Rajeshwar, K. and Ibanez, J. G.: "Environmental Electrochemistry," Academic press Inc., London(1997).
2. Scott, K.: "Electrochemical Process for Clean Technology," The Royal Society of Chemistry, U.K.(1995).
3. Kinoshida, K.: "Electrochemical Oxygen Technology," John Willey & Sons, Inc., N.Y.(1992).
4. Trasatti, S.: "Electrode of conductive Metallic Oxides," Part A, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam(1980).
5. Trasatti, S.: *Electrochimica Acta*, **29**(11), 1504(1984).
6. Comniellis, C.: *Electrochimica Acta*, **39**(11/12), 1857(1994).
7. Boodts, J. F. C. and Trasatti, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**(12), 3784 (1990).
8. Battisti, A. D., Lodi, G., Cappadonia, M., Battaglin, G. and Kotz, R.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(9), 2596(1989).
9. Krysa, J., Kule, L., Mraz, R. and Rousar, I.: *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1996(1996).
10. Silva, L. D., Alves, V. A., Silva, M. A. P. D., Trasatti, S. and Boots, J. F. C.: *Can. J. Chem.*, **75**, 1483(1997).
11. Annual Book of STM Standars, Vol. 06.01.
12. Krysa, J., Kule, L., Mraz, R. and Rousar, I.: *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 999(1996).
13. Krysa, J. and Mraz, R.: *Electrochimica Acta*, **40**(12), 1997(1995).
14. Galizzioli, D., Tantardini, F. and Trasatti, S.: *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 203(1975).
15. Galizzioli, D., Tantardini, F. and Trasatti, S.: *J. Appl. Electrochem.*, **4**, 57(1974).
16. Teo, R. S., Orehotsky, J., Visscher, W., Srinivasan, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **128**(9), 1900(1981).
17. Kim, K. H., Lee, S. W., Shin, D. W. and Park, C. G.: *J. Am. Cermic.*

- Soc.*, **77**(4), 915(1994).
18. Kotz, R., Lewwewnz, H. J. and Stucki, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **130**(4), 825(1983).
19. Lassali, T. A. F., Bulhoes, L. O. S., Abeid, L. M. C. and Boodts, J. F. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **144**(10), 3348(1997).
20. Angelinetta, C. and Trasatti, S.: *Materials Chem. Phys.*, **22**, 231(1989).
21. Battisti, A. D., Brina, R., Gaveeli, G., Benedetti, A. and Fagherazzi, G.: *J. Electroanal. Chem.*, **200**, 93(1985).
22. Kim, H. S., Cho, B. W. and Yun, K. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 279(1990).
23. Choi, J. G.: *J. Catalysis*, **182**, 104(1999).