이산화납 전극 제조 시 전기화학적 증착인자가 수산화라디칼 발생에 미치는 영향

Effects of Electrodeposition Parameters on Electrochemical Hydroxyl Radical Evolution of PbO₂ Electrode

심수진* · 윤제용***,†

Soojin Shim* · Jeyong Yoon***,†

*서울대학교 아시아에너지환경지속가능발전연구소 · **서울대학교 화학생물공학부

*Asia Institute of Energy, Environment and Sustainability (AIEES), Seoul National University

**School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University

(Received November 2, 2016; Revised November 22, 2016; Accepted December 13, 2016)

Abstract : Lead dioxide (PbO₂) is an electrode material that is effective for organic pollutant degradation based on hydroxyl radical ([•]OH) attack. Representative parameters for PbO₂ electrodeposition are summarized to current, temperature, reaction time, concentration of Pb(II) and electrolyte agent. In this study, Ti/PbO₂ electrodes were fabricated by electrodeposition method under controlled reaction time, current density, temperature, concentration of HNO₃ electrolyte. Effects of deposition parameters on [•]OH evolution were investigated in terms of electrochemical bleaching of p-Nitrosodimethylaniline (RNO). As major results, the [•]OH evolution was promoted at the PbO₂ that was deposited in longer reaction time (1-90 min), lower current density (0.5-50 mA/cm²), higher temperature (5-65 °C) and lower HNO₃ concentration (0.01-1.0 M). Especially, the PbO₂ which was deposited in 0.01 M of lowest HNO₃ concentration by applying 20 mA/cm² for above 10 min was most effective on [•]OH evolution. The performance gap between PbO₂s that was best and worst in [•]OH evolution was about 41%. Among the properties of PbO₂ related on [•]OH evolution performance, conductivity of Ti/PbO₂ significantly influenced on [•]OH evolution. The increase in conductivity promoted [•]OH evolution. In addition, the increase in crystal size of PbO₂ interfered [•]OH evolution at surface of some PbO₂ deposits.

Key Words : Lead Dioxide, Electrodeposition, Hydroxyl Radical, RNO Bleaching

요약 : Lead dioxide (PbO₂)는 전기화학적 고도산화공정(electrochemical advanced oxidation process, EAOP)에서 hydroxyl radical ([•]OH) 발생에 기반한 유기오염물 분해에 효과적인 전극물질이다. PbO₂ 전극의 대표적인 제조방법인 전기화학적 증착법(electrodeposition)의 주요 인자로는 전류/전압세기, 온도, 반응시간, Pb(II)의 농도, 전해질 종류 및 농도가 있다. 본 연구에서는 Ti/PbO₂ 산화전극을 전기화학적 증착법을 통해 전류인가 시간, 전류밀도, 온도, HNO₃ 전해질 농도를 각각 조절하여 제조하였고, [•]OH 검출물질인 p-Nitrosodimethylaniline (RNO)의 전기화학적 탈색 측면에서 [•]OH 발생에 대한 PbO₂ 증착인자의 영향을 조사하였다. 주요 결과로, PbO₂의 [•]OH 발생 성능은 PbO₂ 증착과정에서 대체로 전류인가 시간이 길어질수록(1-90 min), 전류밀도가 감소할수록(0.5-50 mA/cm²), 증착온도가 증가할수록(5-65 °C), HNO₃ 전해질 농도(0.01-1.0 M)가 감소할수록 향상되었다. 특히, 0.01 M의 낮은 HNO₃ 농도 상에서 20 mA/cm² 전류를 10분 이상 인가하여 증착시킨 PbO₂에서 [•]OH 발생이 가장 촉진되었다. RNO 탈색속도 측면에서 가장 성능이 좋은 PbO₂와 저조한 PbO₂ 사이에 최대 41% 정도 차이가 나타났다. PbO₂의 [•]OH 발생 성능을 결정짓는 특성으로 PbO₂ 층 전도도, Ti 기판 산화, PbO₂ 결정크기를 고려한 결과, PbO₂ 층의 전도도 및 Ti 기판의 산화가 [•]OH 발생에 주요하게 영향을 미치는 것으로 확인되었다. PbO₂ 층의 전도도 향상과 Ti 표면 산화 억제로 인한 Ti/PbO₂ 계면에서 전도도 향상이 [•]OH 발생을 촉진시키는 효과를 가져왔다. 그리고 일부 전극에서는 표면에서 PbO₂ 결정 크기 증가가 [•]OH 발생을 저감시키는 역할을 하였다.

주제어 : 이산화납 전극, 전기화학적 증착, 수산화라디칼, RNO 탈색

1. 서론

수중 유기오염물 분해 및 살균 기술로 주목 받아온 전기화학적 고도산화 공정(electrochemical advanced oxidation process, EAOP)은 주로 hydroxyl radical ([•]OH), ozone (O₃), hydrogen peroxide (H₂O₂), hypochlorous acid (HOCl), hypochlorite ion (OCl⁻) 등과 같이 전기화학적으로 발생하는 산화제의 작용에 기반을 두고 있다.^{1,2)} 전기화학적 산화제 발생에는 전극물질, 전해질 조성, pH, 온도, 전기화학 셀 구조 등 전기화학 시스템 내에서 여러 가지 영향인자들이 영향을 미친다. 특히 전극물질은 산화제 종류와 산화제와의

상호작용, 그리고 그로 인한 유기오염물질 분해 및 살균 성능을 결정짓는 가장 중요한 인자로 알려져 왔다.^{3,4)} 대표적인 EAOP용 전극으로는 ruthenium oxide (RuO₂), iridium oxide (IrO₂), tin oxide (SnO₂), PbO₂, 보론도핑다이아몬드(boron-doped diamond, BDD) 등이 있으며, 이러한 전극들은 크게 염소계열 산화제 발생 전극과 물 분해를 통한 활성산소종 발생 전극으로 분류할 수 있다.⁴⁾

PbO₂는 BDD와 함께 [•]OH 발생에 효과적인 금속산화물 전극으로,^{5,6)} O₃ 발생에도 효과적인 전극물질이다.^{7,8)} 전기화학적으로 발생된 [•]OH의 강한 산화력에 기반하여 PbO₂ 전극은 다양한 수중 유기오염물질에 대해 강력한 분해 성능

† Corresponding author E-mail: jeyong@snu.ac.kr Tel: 02-880-8927 Fax: 02-876-8911

을 가진다.^{6,9-19)} 수처리용 전극물질로써 PbO₂는 독성문제를 가지고 있으나, 효과적인 유기물 산화와 함께 경제성, 간편한 제조과정, 높은 전도성과 화학적 안정성, 높은 산소발생과전압과 같은 이점으로 꾸준히 연구되어 왔다.⁴⁾

PbO₂ 전극의 제조법에는 크게 열분해법(thermal decomposition), 전기화학적 증착법(electrodeposition)이 있으며, 이 중에 전기화학적 증착법이 주로 사용되어오고 있다.²⁰⁾ PbO₂의 전기화학적 증착법은 반응조에 산화전극으로 적용한 금속 기판 상에 Pb(II) 이온을 포함한 용액에서 전기화학 반응을 통해 PbO₂를 코팅하는 방법이다.²¹⁾ 증착과정에 관여하는 주요인자로는 Pb(II) 농도와 전해질 종류 및 농도, 전압/전류 세기, pH, 온도 등이 있다. 증착과정에서 인자 조절은 PbO₂ 층에 물리화학적 특성 변화를 가져온다.²²⁻²⁴⁾ Mohd & Pletcher²²⁾에 따르면 앞서 제시한 다양한 증착인자 조절이 PbO₂ 표면의 입자 모양, 크기, 색깔 및 코팅 안정성에 영향을 가져다 줬고, 결과적으로 높은 전구체 농도와 온도에서 증착한 PbO₂가 높은 화학적 안정성을 가지고 있는 것으로 보고되었다. 하지만 증착인자 조절에 의해 전기화학적 산화제 발생 및 유기물 분해가 받는 영향에 대해서는 분석이 이루어지지 않았다. Munichandraiah²³⁾는 PbO₂의 증착과정에서 전류밀도 증가가 α-PbO₂ 결정구조의 저감과 그로 인한 전기이중층 전기용량(capacitance) 향상 효과를 가져오는 것으로 보고한 바 있다. EAOP와 관련해서는 유일하게 Velichenko 등²⁵⁾에 의해 증착과정에서 온도 인자 영향이 연구되었고, 증착온도 증가가 PbO₂ 결정구조 내에 β-PbO₂의 발달을 촉진시킴에 따라 전기화학적 O₃ 발생을 향상시킨 것으로 보고되었다. 이처럼 PbO₂ 증착조건과 전극 성능의 상관관계에 대해 다양한 연구들이 수행되었지만, PbO₂의 EAOP에서 가장 핵심적인 역할을 하는 'OH 발생에 대해서는 증착인자 영향이 조사된 바 없기에 연구의 필요성이 높아지고 있다.

본 연구에서는 전기화학적 증착법으로 전류인가 시간, 전류밀도, 온도, HNO₃ 전해질 농도로 구성된 증착인자를 조절하여 PbO₂ 전극을 제조하였으며, 'OH 검출물질인 RNO의 전기화학적 탈색 측면에서 증착인자 영향을 조사하였다. 또한 PbO₂ 전극 성능에 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 PbO₂ 층의 전도도, Ti 기판에서의 산화층 형성, PbO₂의 결정크기와 같은 PbO₂ 특성과 'OH 발생 간의 상관관계에 대해서 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 재료

본 실험에 사용된 모든 시약(Sigma-Aldrich Co. USA)은 reagent grade 등급 이상으로 추가 정제 없이 사용하였다. PbO₂ 증착 및 산화제 발생을 위한 전해질 용액은 Millipore purification system (Mili-Q Direct 8, USA)을 통해 정제된 증류수를 이용하여 제조하였다.

2.2. Ti/PbO₂ 전극 제조

모든 PbO₂ 전극은 정전류 조건의 전기화학적 증착법으로 제조하였고, HNO₃ 전해질 상에서 전류인가 시간, 전류밀도, 온도, HNO₃ 전해질 농도 증착인자를 각각 조절하여 제작하였다. PbO₂ 증착에 앞서, 기판으로 사용한 Ti 호일(30 mm × 20 mm × 0.25 mm)는 600# 사포로 연마한 후, 끓는 10% oxalic acid에서 5분 동안 에칭시켰다. 전처리를 거친 Ti 호일은 증류수로 세척하고 질소 가스로 건조시킨 뒤, Ti 기판의 한쪽 면에만 PbO₂가 증착되도록 한쪽 면을 에폭시 레진으로 실링하였다. PbO₂ 증착은 무격막 전기화학셀(V=100 mL)에서 수행되었다. Ti 기판은 산화전극으로, 스테인레스 스틸(SUS316)은 환원전극으로 각각 적용하였고, 두 전극간 거리는 2.5 cm였다. 20 mA/cm² 전류를 0.5 M Pb(NO₃)₂을 포함한 상온(23 ± 2 °C)의 0.1 M HNO₃ 전해질 상에서 10분 동안 인가하는 것을 Ti/PbO₂ 제조의 기준 증착조건으로 설정하였고, 이로부터 전류인가 시간(1-90 min), 온도(5-65 °C), HNO₃ 전해질 농도(0.01-1.0 M) 증착인자를 각각 조절하여 제조하였다. 예외적으로 전류밀도(0.5-50 mA/cm²)를 조절하는 과정에서는 동일한 양의 PbO₂가 증착되도록 총 12 C/cm²의 전하량을 기준으로 전류인가 시간도 함께 조절하였다. 증착을 마친 Ti/PbO₂ 전극들은 증류수로 세척한 뒤, 질소가스로 건조시켰다. 전류 인가에는 Laboratory DC power supply (UDP-150I, Unicorn Tech Co., Korea)를 사용하였고, 온도 조절에는 항온조(Model RW-2025G, JEIO TECH, Korea)를 사용하였다.

2.3. 'OH 검출

전기화학적 증착법으로 제조한 Ti/PbO₂ 전극의 'OH 발생 성능은 p-Nitrosodimethylaniline (RNO)의 전기화학적 탈색을 통해 평가하였다. RNO는 'OH의 지표물질(probe compound)로 널리 적용되어온 물질로, 440 nm의 가시광 영역에서 강한 흡수대역을 보인다. 용액 상에서 노란색을 띠는 RNO는 'OH와 매우 빠르게 반응하면서 탈색되고(k = 1.2 × 10¹⁰ M⁻¹ s⁻¹), 불안정한 특성을 지닌 'OH와의 결합으로 안정적인 라디칼 중으로 전이된다.²⁶⁾ RNO는 'OH에 대한 선택성과 함께 PbO₂ 전극에서의 직접산화 반응에 대한 불활성 특성과 폭 넓은 적용범위를 가지고 있어,²⁷⁾ 다양한 고도산화 기술들의 반응시스템 설계나 운전인자 최적화를 위한 대상물질로 제안되어 왔다.^{28,29)}

제조된 Ti/PbO₂ 전극의 전기화학적 RNO 탈색은 100 mL의 산화전극 영역과 50 mL의 환원전극 영역이 Nafion 117 양이온 교환막(Sigma-Aldrich Co., USA)으로 나뉘어진 격막 셀에서 조사되었다. PbO₂ 전극은 working geometric area 기준 6 cm² (20 mm × 30 mm)의 산화전극으로 사용되었고, 환원전극으로는 같은 크기의 SUS 316을 사용하였다. 이 때 두 전극 간 거리는 2.5cm 였다. 상온(23 ± 2 °C)의 2 × 10⁻⁵ M RNO를 포함한 0.2 M KH₂PO₄ (pH 7.1)의 전해질에 50 mA/cm²의 전류를 600초 동안 인가하면서 반응시간에 따라 채취한 RNO 시료의 흡광도를 UV spectrophotometer

(Hewlett- Packard 8453, USA)로 측정하였다. PbO₂ 표면에 대한 RNO의 물질전달한계(mass transport limitation)를 최소화하기 위하여 RNO를 포함한 전해질을 1,000 rpm으로 교반시켰다. 50 mA/cm² 전류 조건은 기존 연구에서 PbO₂의 유기물질 산화능이 명백하게 관찰된 결과에 기반하여 선정하였다.^{6,10-13,19,30-32)}

2.4. 전극 분석

전기화학적 증착법으로 제조한 PbO₂의 'OH 발생 성능에 영향을 미치는 전극 특성으로 PbO₂의 전기촉매적 활성 차이를 가져오는 것으로 알려진 전극의 전도도와 실제표면적 측면에서 증착인자와 RNO 탈색 간의 상관관계를 살펴보았다.²¹⁾ 그리고 전극의 전도도는 PbO₂ 코팅층의 전도도와 Ti 기판 산화로 인한 Ti-PbO₂ 계면에서의 저항 두 가지 측면에서 살펴보았다.

전극 분석방법으로 먼저 PbO₂의 결정구조는 X-선 회절 분석기(XRD, D-MAX2500-PC, Rigaku Co. Japan)를 이용하여 분석하였다. PbO₂ 전극의 실제표면적을 나타내는 결정크기는 도출된 XRD 분석 결과에서 가장 강도가 높은 피크에 대해 다음 Scherrer 식을 적용하여 계산하였다(식 (1)).

$$d = K \frac{\lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

d는 결정크기, K는 dimensionless shape factor로 약 0.9이고, λ는 X-선의 파장, θ는 Bragg angle, B는 peak 높이 1/2 지점의 폭이며, 단위는 라디안으로 산출시 B에 2π/360을 곱하여 계산하였다.

주사전자현미경(SEM, JSM-6701F, JEOL Japan)은 각 전극의 표면형태를 분석하기 위하여 사용되었다. 또한, SEM에 장착된 에너지분광검출기(EDS, INCA Energy, Oxford Instruments Analytical Ltd. UK)로 Ti 기판 표면의 산화정도를 평가하였다. Ti 기판 표면 상의 산소량을 측정하기 위하여 증착을 마친 Ti/PbO₂ 전극에 외부힘을 가하여 PbO₂층을 탈착시켰고, PbO₂ 층이 완전히 떨어져 Pb가 검출되지 않는 지점에서 산소량(at%)을 측정하였다.

PbO₂ 층 전도도는 four-point probe system (Mode systems Co. Korea)으로 측정하였고, 증착량은 저울(Explorer®, Ohaus USA)로 측정한 Ti 기판 무게와 증착 후 Ti/PbO₂ 무게 차이를 통해 도출하였다.

PbO₂ 전극을 이용한 전기화학적 물 분해 과정에서 전극으로부터 Pb 용출여부를 평가하기 위하여, Pb 최소 검출한계가 0.07 ng/L인 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS, ELAN 6100, Perkin-Elmer, USA)를 이용하여 전기화학적 RNO 탈색 실험에서 전류인가 후에 전해질 용액 내의 Pb 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착인자 조절에 따른 PbO₂의 전기화학적 증착

Fig. 1은 증착과정에서 전류인가 시간(1-90 min), 전류밀도(0.5-50 mA/cm²), 온도(5-65 °C), HNO₃ 전해질 농도(0.01-1.0 M)를 조절하여 증착시킨 PbO₂의 X선 회절분석 패턴을 나타내고 있다. 증착인자 조절 하에 증착시킨 PbO₂의 XRD 분석 결과, 모든 PbO₂에서 주로 β상으로 이루어진 α + β 혼

Fig. 1. XRD diffractograms of PbO₂ electrodeposited under controlled (a) time (1-90 min), (b) current density (0.5-50 mA/cm²), (c) temperature (5-65 °C), (d) HNO₃ concentration (0.01-1.0 M).

Fig. 2. SEM images of PbO_2 s surface electrodeposited under controlled (a) time (1-90 min), (b) current density (0.5-50 mA/cm^2), (c) temperature (5-65°C), (d) HNO_3 concentration (0.01-1.0 M), (scale bar: 10 μm).

합 결정구조가 나타났다. XRD 패턴에서 나타난 피크 중 대부분이 β 상 PbO_2 의 피크와 일치하였으며, 강도가 가장 강한 주요 회절피크도 모두 β 상으로 나타났다. α 상 피크는 (0 0 2), (1 1 1) 배위에서 관찰되었으나, 피크 강도가 β 상에 비해 현저히 낮게 나타났다. 크게 α 와 β 상으로 분류되는 PbO_2 의 결정구조는 PbO_2 의 전극성능에 영향을 미치는 것으로 알려진 대표적인 특성이다. β 상은 α 상 보다 높은 전자이동 (electron mobility) 특성과 넓은 표면적을 가지고 있어 상대적으로 전극 활성도가 높은 것으로 보고되고 있다.^{20,21,25,33)}

Fig. 2는 증착과정에서 전류인가 시간(1-90 min), 전류밀도 (0.5-50 mA/cm^2), 온도(5-65°C), HNO_3 전해질 농도(0.01-1.0 M)를 조절하여 증착시킨 PbO_2 표면의 SEM 이미지로, 증착 인자에 따라 표면에서 PbO_2 입자 크기에 차이가 발생하는 것으로 확인되었다. 먼저 전류인가 시간을 조절하여 증착시킨 PbO_2 의 표면구조를 살펴보면(Fig. 2(a)), Ti 기판 표면에 PbO_2 입자의 형성과 확산을 거쳐 전류를 인가한지 10분 후에 완전한 PbO_2 층이 형성되었고, 그 이후로 90분까지 결

정이 성장하여 PbO_2 입자 크기가 증가하였다. 이 과정에서 증착시간 90분까지 PbO_2 의 증착량은 131.5 mg/cm^2 로 일정하게 증가하였다. 증착온도와 HNO_3 전해질 농도 측면에서는 온도가 증가할수록, HNO_3 전해질 농도가 감소할수록 PbO_2 입자 크기가 확연하게 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 2(c), 2(d)). 전류밀도에 대해서는 전류밀도가 감소하면서 PbO_2 입자 간 경계가 불분명해져 입자 크기 차이를 명확하게 판별하기 어려웠다(Fig. 2(b)).

3.2. 증착인자에 따른 전기화학적 RNO 탈색

Fig. 3은 기준 증착조건에서 제조한 Ti/PbO_2 를 이용한 전류인가 시간에 따른 RNO의 농도변화를 나타낸다. RNO는 전류인가 시간에 따라 탈색되는 양상을 보였고, 이는 PbO_2 전극에서 'OH'이 활발하게 발생하였음을 의미한다. 반응속도 측면에서 전류인가 시간에 따라 RNO 농도가 선형으로 감소하는 영차반응을 따르다가, 5분을 기점으로 일차반응으로 전환되었다. 이는 'OH'에 의한 RNO 탈색반응이 전류

Fig. 3. Electrochemical RNO bleaching at PbO_2 electrode deposited in standard deposition condition ($[\text{KH}_2\text{PO}_4]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{RNO}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.1$, $i = 50 \text{ mA/cm}^2$ under room temperature ($23 \pm 2^\circ\text{C}$)).

지배반응(current-controlled reaction)에서 확산지배반응(diffusion-controlled reaction)으로 전환되었음을 의미하고,³³⁾ 전류지배반응에서는 반응속도가 RNO 농도의 영향을 받지 않는다. 이러한 반응속도 경향은 RNO 탈색반응이 PbO_2 표면 상에서 일어났기 때문에 나타난 것으로 해석할 수 있다.³⁴⁾ RNO 탈색반응이 PbO_2 표면에서 일어나는 경우에 PbO_2 표면에 접촉할 수 있는 RNO 분자 수가 일정하므로, RNO의 농도가 증가해도 반응속도에 영향을 주지 않고 영차반응으로 나타난다. 즉 영차반응에서 일차반응으로 전환은 RNO

농도가 높은 반응 초기에는 PbO_2 표면에서의 활성점(active site)이 RNO로 포화상태를 이루다가, RNO 농도가 감소하면서 발생한 것으로 해석할 수 있다.³⁵⁾ 유사한 결과로 BDD를 이용한 sulfamethoxazole의 전기분해 연구와 BDD, PbO_2 , $\text{SnO}_2\text{-Sb-Ce}$ 전극을 이용한 perfluorocarboxylic acids 전기분해 연구를 통해 영차반응과 일차반응이 혼재된 반응속도 양상이 보고된 바 있다.^{31,36)} 이와 같은 반응속도 경향성은 전류인가 시간, 전류밀도, 온도, HNO_3 전해질 농도를 조절하여 증착시킨 모든 Ti/PbO_2 전극에서 공통적으로 관찰되었다.

한편, RNO가 $\cdot\text{OH}$ 외에 O_3 및 염소 계열 산화제에 의해서도 탈색될 수 있다는 가능성이 제시된 바 있다.^{27,28)} 하지만 O_3 의 경우에는 자가분해를 통해 $\cdot\text{OH}$ 를 발생시키기에,³⁷⁾ RNO 탈색이 O_3 에 의해서 일어날 수 있다고 단정짓기는 어렵다. 염소 계열 산화제에 의한 영향은 전해질 상에 염소 이온이 존재해야 가능하기 때문에, 본 연구에는 해당되지 않는다.

Table 1은 전류인가 시간, 전류밀도, 온도, HNO_3 전해질 농도를 조절하여 제조한 각 PbO_2 전극들의 상세한 증착조건과 RNO 탈색과정에서 도출된 0차반응 영역의 겉보기 반응속도 상수(apparent rate constant, k_{obs})를 3회 반복실험을 통해 요약한 결과이다. k_{obs} (M s^{-1})값을 구하는 과정에서 전류인가 시간에 대한 RNO 농도변화 fitting curve의 R^2 값은 모든 Ti/PbO_2 에서 0.99 이상인 것으로 확인되었다.

먼저, 증착시간이 길어짐에 따라 한계범위 내에서 RNO 탈색속도가 빨라졌다. 증착시간 5-10분을 기점으로 RNO 탈색 속도가 약 30% 상승하였고, 그 이후로는 증착시간이 길

Table 1. PbO_2 electrodeposition conditions and k_{obs} in the area of pseudo-zero order kinetics of RNO bleaching

Deposition parameters	HNO_3 concentration (M)	Current density (mA/cm^2)	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Time (min)	k_{obs} (M s^{-1})
Time	0.1	20	Room temperature ($23 \pm 2^\circ\text{C}$, RT)	1	$3.1 \times 10^{-8} \pm 1.4 \times 10^{-9}$
	0.1	20	RT	5	$3.1 \times 10^{-8} \pm 7.1 \times 10^{-10}$
	0.1	20	RT	10	$4.6 \times 10^{-8} \pm 5.0 \times 10^{-10}$
	0.1	20	RT	30	$4.8 \times 10^{-8} \pm 2.1 \times 10^{-9}$
	0.1	20	RT	90	$4.9 \times 10^{-8} \pm 3.4 \times 10^{-9}$
Current density & Time ($Q = 12 \text{ C/cm}^2$)	0.1	0.5	RT	400	$4.9 \times 10^{-8} \pm 8.5 \times 10^{-10}$
	0.1	5	RT	40	$4.7 \times 10^{-8} \pm 3.5 \times 10^{-10}$
	0.1	20	RT	10	$4.6 \times 10^{-8} \pm 5.0 \times 10^{-10}$
	0.1	50	RT	4	$3.6 \times 10^{-8} \pm 9.9 \times 10^{-10}$
Temperature	0.1	20	5	10	$3.1 \times 10^{-8} \pm 1.7 \times 10^{-9}$
	0.1	20	25	10	$3.5 \times 10^{-8} \pm 6.5 \times 10^{-10}$
	0.1	20	45	10	$3.6 \times 10^{-8} \pm 7.8 \times 10^{-10}$
	0.1	20	65	10	$4.2 \times 10^{-8} \pm 4.1 \times 10^{-10}$
HNO_3 concentration	0.01	20	RT	10	$5.1 \times 10^{-8} \pm 3.4 \times 10^{-9}$
	0.1	20	RT	10	$4.6 \times 10^{-8} \pm 5.0 \times 10^{-10}$
	0.5	20	RT	10	$3.5 \times 10^{-8} \pm 2.7 \times 10^{-9}$
	1.0	20	RT	10	$3.0 \times 10^{-8} \pm 8.9 \times 10^{-10}$

* Bold characters indicate the standard deposition conditions.

여저도 k_{obs} 에 큰 변화가 나타나지 않았다. 앞선 표면구조 및 증착량 변화(Fig. 2)와 결부지어 보면, PbO_2 전극에서 'OH 발생은 PbO_2 입자가 흡착, 확산되는 초기 증착과정에서 증가하다가, PbO_2 층이 완전히 형성된 이후로는 증착량이 증가해도 'OH 발생이 더 이상 증가하지 않는다. 즉, 레이어 형태로 증착된 PbO_2 에서는 증착량이 'OH 발생반응에 참여하는 활성지점(active site) 수에 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 해석된다.

전류밀도 측면에서는 높은 전류의 인가가 PbO_2 의 'OH 발생을 저감시켰다. 0.5-20 mA/cm²에서 증착한 PbO_2 전극들 사이에서는 k_{obs} 값들 사이에 큰 차이가 없었던 반면에 50 mA/cm²에서 제조한 PbO_2 에서 k_{obs} 값이 30% 가량 감소하였다.

증착온도에 대해서는 5-65℃까지 온도를 증가시키기에 따라 PbO_2 의 k_{obs} 값이 꾸준히 증가하였고, PbO_2 의 k_{obs} 사이에 최대 25% 차이가 나타났다. 이러한 결과는 전기화학적으로 발생한 'OH이 O₂와의 반응을 통해 O₃로 전환된다는 전제 하에,³⁸⁾ 증착온도 증가가 PbO_2 의 O₃ 발생효율 촉진을 가져 온다고 보고한 Velichenko 등²⁵⁾의 연구결과와 일치한다.

Velichenko 등²⁵⁾의 연구에서는 PbO_2 전극을 20-60℃ 온도 범위에서 제조하였고, 20℃에서 제조한 PbO_2 보다 60℃에서 제조한 PbO_2 에서 O₃ 발생 전류효율이 약 1% 높게 나타났을 뿐만 아니라 O₃의 반감기도 상대적으로 긴 것으로 나타났다. 그리고 증착온도에 따른 O₃ 발생 성능 증가는 PbO_2 의 XRD 분석 결과, β- PbO_2 결정구조의 발달에 의한 것으로 해석되었다.

하지만, 'OH 발생성능과 증착온도와의 관계 측면에서는 선행연구 결과와 일치하는 반면, 다른 증착인자 결과와 비교하면 증착온도의 증가로 인한 β- PbO_2 결정구조의 발달이 'OH 발생 향상에 기여했다고 단정짓기 어렵다. Fig. 1에서 모든 PbO_2 전극 중에 60℃에서 제조한 PbO_2 에서 β- PbO_2 결정구조의 발달이 가장 두드러졌음에도 불구하고, RNO 탈색 속도는 중간 정도에 속하기 때문이다. 오히려 온도를 조절하여 증착한 PbO_2 전극들은 전반적으로 전류인가 시간, 전류밀도, HNO₃ 전해질 농도를 조절하여 제조한 PbO_2 전극들과 비교하여 k_{obs} 가 떨어지는 것으로 나타났다. 예를 들어, 25℃ 항온 조건에서 증착된 PbO_2 전극에서 k_{obs} 가 상온(23±2℃)에서 증착된 PbO_2 에 비해 23% 떨어졌다. 이러한 현상의 원인에 대해서는 'OH 발생에 영향을 미치는 PbO_2 특성에 대한 차후 파트에서 더 고찰해보고자 한다.

HNO₃ 전해질 농도 측면에서는 HNO₃ 전해질 농도가 1.0 M에서 0.01 M까지 감소함에 따라 k_{obs} 값은 꾸준히 증가하였다. 특히, 전기화학적 증착으로 제조한 모든 PbO_2 를 통틀어 0.01 M HNO₃ 상에서 증착한 PbO_2 에서 5.1×10^{-8} M s⁻¹로 가장 높은 k_{obs} 를 보였다. 반면에 1.0 M HNO₃ 상에서 증착한 PbO_2 에서는 3.0×10^{-8} M s⁻¹의 가장 낮은 k_{obs} 값을 보였다. 두 PbO_2 전극에서 k_{obs} 값 사이에는 41% 정도 차이가 확인되었다.

RNO 탈색을 위한 전류인가가 종료된 후 전해질 용액에

대하여 ICP-MS로 Pb 용출농도를 분석한 결과, 최소 검출한계인 0.07 ng/L 상에서는 Pb가 검출되지 않았다. RNO가 탈색되는 과정 동안에는 PbO_2 의 안정성을 확인하였지만 600초의 짧은 전류인가 시간이었기에, 향후 PbO_2 전극의 실제 적용을 위해서는 장기적인 안정성이 재평가되어야 할 것이다.

3.3. 'OH 발생에 영향을 미치는 PbO_2 의 특성

Fig. 4는 전기화학적 증착법으로 제조한 Ti/ PbO_2 전극에서 증착인자(전류밀도, 온도, HNO₃ 전해질 농도)에 따른 RNO 탈색의 k_{obs} 와 (a) PbO_2 층의 전도도, 그리고 (b) 증착 후 Ti 기판 표면에 생성된 산소량과의 상관관계를 나타내고 있다. 전류인가 시간을 조절하여 제조한 PbO_2 전극은 PbO_2 증착량에 주요한 변화를 주기에 본 파트에서 제외하였다. Fig. 4(a)에 따르면, 전류밀도, 온도, HNO₃ 전해질 농도를 조절

Fig. 4. Correlation of k_{obs} value in pseudo-zero-order kinetics of RNO bleaching with (a) the conductivity of PbO_2 layers electrodeposited under controlled current density (●), temperature (○), HNO₃ concentration (▽) and (b) the amount of atomic oxygen on Ti substrate surface after PbO_2 electrodeposition under controlled current density (●), temperature (○), HNO₃ concentration (▽).

Fig. 5. Correlation between crystal size of PbO_2 s electrodeposited under controlled current density (●), temperature (○), HNO_3 concentration (▽) and k_{obs} value in pseudo-zero-order kinetics of RNO bleaching.

하여 증착한 모든 PbO_2 에서 공통적으로 PbO_2 층의 전도도에 따라 k_{obs} 가 증가하는 양상을 보였다. 전극 활성물질 층의 전도도 증가는 층 내에서의 전자 전달(electron transfer)을 원활히 함으로써 전기촉매적 활성을 향상시키는 역할을 한다.²¹⁾ 증착인자에 따라서는 PbO_2 의 전도도- k_{obs} 의 추세선(fitting curve)에 기울기 차이가 발생함을 확인할 수 있었다. 온도를 조절하여 제조한 PbO_2 에서는 RNO 탈색에 대한 PbO_2 전도도의 영향이 상대적으로 떨어지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 PbO_2 전극 활성에 영향을 미칠 수 있는 또 다른 특성인 전극 실제표면적의 영향이 복합적으로 반영된 결과일 것으로 추정되며, 이에 대해서는 Fig. 5를 통해서 고찰해보고자 한다.

Fig. 4(b)는 증착과정에서 Ti 기판 산화로 인한 Ti- PbO_2 계면의 전도도 저감이 'OH 발생에 미치는 영향을 증착 후 Ti 기판 표면에 생성된 산소량(at%)과 RNO 탈색의 k_{obs} (M s^{-1})의 관계로 나타내고 있다. 모든 PbO_2 증착인자 상에서 Ti 기판 표면의 산화로 산소량이 증가할수록 k_{obs} 가 감소하는 양상이 나타났다. Ti 기판의 산화로 형성된 TiO_2 는 전자전도(electron conduction)의 장애물인 저항으로 작용하고 전기화학 반응을 제한하여 전극 활성을 저감시키는 대표적인 특성이다.^{39,40)} 이러한 결과는 전기화학적 'OH 발생에서도 Ti 산화층이 전자전도의 장애물로 작용하였고, 전기화학적 증착법으로 제조한 Ti/ PbO_2 의 전기촉매적 성능을 결정짓는 중요 요인으로 작용하였음을 나타낸다.

Fig. 5는 'OH 발생에 대한 PbO_2 실제표면적의 영향을 알아보기 위하여, PbO_2 결정크기와 RNO 탈색의 k_{obs} 의 상관관계를 증착인자 별로 나타낸 것이다. PbO_2 의 결정크기는 실험방법에 명시한 바와 같이 Fig. 1의 XRD 분석결과로부터 관찰된 가장 강도가 높은 피크에 대해서 Scherrer 식을

적용하여 계산하였다(식 (1)). PbO_2 결정크기는 전기화학 반응에 참여하는 실제 표면적, 즉 활성지점 수를 결정짓는 인자로서, 결정크기가 작아질수록 PbO_2 층의 구조가 조밀하게 형성되고 실제표면적이 증가하여 전극의 전기촉매적 활성이 향상되는 효과를 가져온다.^{41~43)} 하지만 Fig. 5 결과에서는 모든 증착인자에서 PbO_2 의 결정크기와 'OH 발생 사이에 기존에 알려진 상관관계가 나타나지 않았다. 이에 대해서는 앞서 살펴본 Ti/ PbO_2 전도도의 영향이 상대적으로 우세해지면서 결정크기의 영향이 상쇄된 결과로 추정된다.

먼저, 전류밀도를 조절하여 증착한 PbO_2 의 결정크기- k_{obs} 관계에서는 기호들이 무작위하게 흩어져 결정크기의 영향이 있다고 보기 어렵다. 온도와 HNO_3 전해질 농도를 조절하여 증착한 PbO_2 에서는 결정크기 증가와 함께 k_{obs} 가 명확하게 증가하여, 기존에 알려져 있는 결정크기-전극활성 관계와 반대되는 결과를 보였다. 특히 온도를 조절하여 증착한 PbO_2 간에 결정 크기 차이가 최대 20 nm 정도로 가장 크게 나타났고, 그로 인하여 증착온도 증가와 함께 전극 표면에서 PbO_2 입자크기의 현저한 증가를 관찰할 수 있었다(Fig. 2). 앞서 Fig. 4에서 온도를 조절하여 증착한 PbO_2 의 RNO 탈색에 대한 PbO_2 전도도 영향이 상대적으로 떨어져 나타났던 것은 PbO_2 의 표면적 감소가 반영된 결과인 것으로 해석할 수 있다. 결과적으로 증착온도의 증가에 따른 PbO_2 표면적의 현저한 감소는 다른 증착인자와 비교하여 전반적으로 'OH 발생 촉진을 둔화시키는 결과를 가져온 것으로 사료된다(Table 1).

4. 결론

본 연구에서는 전기화학적 증착법으로 Ti/ PbO_2 산화전극을 제조하였고, 제조과정에서 전류인가 시간, 전류밀도, 온도, HNO_3 전해질 농도와 같은 증착인자 조절이 'OH 검출 물질인 p-Nitrosodimethylaniline (RNO)의 전기화학적 탈색에 미치는 영향을 조사하였다.

PbO_2 의 증착과정에서 전류인가 시간이 길어질수록(1-9 min), 전류밀도가 낮아질수록(0.5-50 mA/cm^2), 온도가 높아질수록(5-65°C), HNO_3 전해질 농도가 감소할수록(0.01-1.0 M) PbO_2 의 'OH 발생에 의한 RNO 탈색이 촉진되었다. 특히, 0.01 M의 낮은 HNO_3 전해질 농도 상에서 20 mA/cm^2 전류를 10분 이상 인가하여 제조한 PbO_2 의 RNO 탈색 속도가 가장 높게 나타났다. RNO 탈색 속도가 가장 빠른 전극과 느린 PbO_2 전극 사이에 성능 차이는 약 41% 정도로 확인되었다. 전기화학적 증착법으로 제조한 Ti/ PbO_2 전극의 'OH 발생 성능은 전극의 전도도와 밀접한 관련성을 보여, PbO_2 층의 전도성이 증가하고 Ti 기판의 산화작용이 억제될수록 RNO 탈색이 촉진되었다. 또한, 일부 전극에서는 PbO_2 결정크기의 현저한 증가로 인한 실제표면적 저감이 'OH 발생을 저하시키는 작용을 하였다.

Acknowledgement

이 논문은 미래창조과학부 대구특구기술사업화사업(과제번호 2015DG0016), 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업(과제번호 E616-00211-0608-0) 연구비지원과 2016년도 미래창조과학부 여성과학기술인 R&D 경력복귀 지원사업(과제번호 제2016-267호)으로 한국연구재단과 한국여성과학기술인 지원센터의 지원을 받아 연구되었습니다.

KSEE

References

- Jeong, J., Kim, J. Y. and Yoon, J., "The Role of Reactive Oxygen Species in the Electrochemical Inactivation of Microorganisms," *Environ. Sci. Technol.*, **40**(19), 6117~6122 (2006).
- Martinez-Huitle, C. A. and Ferro, S., "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes," *Chem. Soc. Rev.*, **35**(12), 1324~1340 (2006).
- Jeong, J., Kim, C. and Yoon, J., "The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes," *Water Res.*, **43**(4), 895~901(2009).
- Panizza, M. and Cerisola, G., "Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants," *Chem. Rev.*, **109**(12), 6541~6569(2009).
- Cao, J., Zhao, H., Cao, F., Zhang, J. and Cao, C., "Electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol on F-doped PbO₂ anodes," *Electrochim. Acta.*, **54**(9), 2595~2602(2009).
- Martinez-Huitle, C. A., Quiroz, M. A., Comninellis, C., Ferro, S. and Battisti, A. D., "Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes," *Electrochim. Acta.*, **50**(4), 949~956(2004).
- Babak, A. A., Amadelli, R., De Battisti, A., Fateev, V. N., "Influence of anions on oxygen/ozone evolution on PbO₂/spe and PbO₂/Ti electrodes in neutral pH media," *Electrochim. Acta.*, **39**(11-12), 1597~1602(1994).
- Da Silva, L. M., De Faria, L. A. and Boodts, J. F. C., "Green processes for environmental application Electrochemical ozone production," *Pure. Appl. Chem.*, **73**(12), 1871~1884(2001).
- Aquino, J. M., Pereira, G. F., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N. and Biaggio, S. R., "Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or β -PbO₂ as anode," *J. Hazard. Mater.*, **192**(3), 1275~1282(2011).
- Ciriaco, L., Anjo, C., Correia, J., Pacheco, M. J. and Lopes, A., "Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes," *Electrochim. Acta.*, **54**(5), 1464~1472(2009).
- Flox, C., Arias, C., Brillas, E. and Savall, A., "Groenen-Serrano, K., Electrochemical incineration of cresols: A comparative study between PbO₂ and boron-doped diamond anodes," *Chemosphere.*, **74**(10), 1340~1347(2009).
- Gherardini, L., Michaud, P. A., Panizza, M., Comninellis, C. and Vatisstas, N., "Electrochemical Oxidation of 4-Chlorophenol for Wastewater Treatment: Definition of Normalized Current Efficiency (ϕ)," *J. Electrochem. Soc.*, **148**(6), D78~D82(2001).
- Hmani, E., Chaabane Elaoud, S., Samet, Y. and Abdelhédi, R., "Electrochemical degradation of waters containing O-Toluidine on PbO₂ and BDD anodes," *J. Hazard. Mater.*, **170**(2-3), 928~933(2009).
- Martínez-Huitle, C. A., De Battisti, A., Ferro, S., Reyna, S., Cerro-López, M. and Quiro, M. A., "Removal of the Pesticide Methamidophos from Aqueous Solutions by Electrooxidation using Pb/PbO₂, Ti/SnO₂, and Si/BDD Electrodes," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(18), 6929~6935(2008).
- Panizza, M. and Cerisola, G., "Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol: Part 1. Cyclic voltammetry and potential step experiments," *Electrochim. Acta.*, **48**(23), 3491~3497(2003).
- Panizza, M., Cerisola, G., "Electrochemical Oxidation as a Final Treatment of Synthetic Tannery Wastewater," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(20), 5470~5475(2004).
- Panizza, M. and Cerisola, G., "Electrochemical Degradation of Methyl Red Using BDD and PbO₂ Anodes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(18), 6816~6820(2008).
- Sirés, I., Brillas, E., Cerisola, G. and Panizza, M., "Comparative depollution of mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes," *J. Electroanal. Chem.*, **613**(2), 151~159(2008).
- Zhu, X., Tong, M., Shi, S., Zhao, H. and Ni, J., "Essential Explanation of the Strong Mineralization Performance of Boron-Doped Diamond Electrodes," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(13), 4914~4920(2008).
- Carr, J. P. and Hampson, N. A., "Lead dioxide electrode," *Chem. Rev.*, **72**(6), 679~703(1972).
- Li, X., Pletcher, D. and Walsh, F. C., "Electrodeposited lead dioxide coatings," *Chem. Soc. Rev.*, **40**(7), 3879~3894 (2011).
- Mohd, Y. and Pletcher, D., "The Influence of Deposition Conditions and Dopant Ions on the Structure, Activity, and Stability of Lead Dioxide Anode Coatings," *J. Electrochem. Soc.*, **152**(6), D97~D102(2005).
- Munichandraiah, N., "Physicochemical properties of electrodeposited β -lead dioxide: Effect of deposition current density," *J. Appl. Electrochem.*, **22**(9), 825~829(1992).
- Sirés, I., Low, C. T. J., Ponce-de-León, C. and Walsh, F. C., "The characterisation of PbO₂-coated electrodes prepared from aqueous methanesulfonic acid under controlled deposition conditions," *Electrochim. Acta.*, **55**(6), 2163~2172(2010).
- Velichenko, A. B., Amadelli, R., Benedetti, A., Girenko, D. V., Kovalyov, S. V. and Danilov, F. I., "Electrosynthesis and Physicochemical Properties of PbO₂ Films," *J. Electrochem. Soc.*, **149**(9), C445~C449(2002).

26. Comninellis, C., "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment," *Electrochim. Acta.*, **39**(11-12), 1857~1862(1994).
27. Wabner, D. and Grambow, C., "Reactive intermediates during oxidation of water lead dioxide and platinum electrodes," *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, **195**(1), 95~108 (1985).
28. Muff, J., Bennedsen, L. R. and Søgaard, E. G., "Study of electrochemical bleaching of p-nitrosodimethylaniline and its role as hydroxyl radical probe compound," *J. Appl. Electrochem.*, **41**(5), 599~607(2011).
29. Simonsen, M. E., Muff, J., Bennedsen, L. R., Kowalski, K. P. and Søgaard, E. G., "Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies," *J. Photoch. Photobio. A.*, **216**(2-3), 244~249(2010).
30. Andrade, L. S., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N., Biaggio, S. R., Iniesta, J., García-García, V. and Montiel, V., "Degradation of phenol using Co- and Co, F-doped PbO₂ anodes in electrochemical filter-press cells," *J. Hazard. Mater.*, **153** (1-2), 252~260(2008).
31. Lin, H., Niu, J., Xu, J., Huang, H., Li, D., Yue, Z. and Feng, C., "Highly Efficient and Mild Electrochemical Mineralization of Long-Chain Perfluorocarboxylic Acids (C9-C10) by Ti/SnO₂-Sb-Ce, Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂, and Ti/BDD Electrodes," *Environ. Sci. Technol.*, **47**(22), 13039~13046(2013).
32. Weiss, E., Groenen-Serrano, K., Savall, A., "A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes," *J. Appl. Electrochem.*, **38**(3), 329~337(2008).
33. Mindt, W., "Electrical Properties of Electrodeposited PbO₂ Films," *J. Electrochem. Soc.*, **116**(8), 1076~1080(1969).
34. Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J. and Robert, D., *Environmental Chemistry for a Sustainable World: Volume 2: Remediation of Air and Water Pollution*, 2012th edition, Springer Netherlands(2014).
35. Zumdahl, S. S., Zumdahl, S. A., *Chemistry: Media Enhanced Edition*, 7th ed, Cengage Learning, Boston(2009).
36. Li, S., Bejan, D., McDowell, M. S., and Bunce, N. J., "Mixed first and zero order kinetics in the electrooxidation of sulfamethoxazole at a boron-doped diamond (BDD) anode," *J. Appl. Electrochem.*, **38**(2), 151~159(2008).
37. von Gunten, U., "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation," *Water Res.*, **37**(7), 1443~1467(2003).
38. Michaud, P. A., Panizza, M., Ouattara, L., Diaco, T., Foti, G. and Comninellis, C., "Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes," *J. Appl. Electrochem.*, **33**(2), 151~154(2003).
39. Shen, P. K. and Wei, X. L., "Morphologic study of electrochemically formed lead dioxide," *Electrochim. Acta.*, **48** (12), 1743~1747(2003).
40. Yeo, I. H., Wen, S. and Mho, S. I., "Effect of Interfacial Oxides on the Electrochemical Activity of Lead Dioxide Film Electrodes on a Ti Substrate," *Anal. Sci.*, **26**(1), 39~44(2010).
41. Chen, Q., Ai, S., Li, S., Xu, J., Yin, H. and Ma, Q., "Facile preparation of PbO₂ electrode for the electrochemical inactivation of microorganisms," *Electrochem. Commun.*, **11**(11), 2233~2236(2009).
42. Liu, H., Liu, Y., Zhang, C. and Shen, R., "Electrocatalytic oxidation of nitrophenols in aqueous solution using modified PbO₂ electrodes," *J. Appl. Electrochem.*, **38**(1), 101~108(2008).
43. Liu, Y. and Liu, H., "Comparative studies on the electrocatalytic properties of modified PbO₂ anodes," *Electrochim. Acta.*, **53**(16), 5077~5083(2008).