

## 졸-겔 공정을 이용한 미세다공성 RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 전극의 제조

황규연 · 고희찬\* · 여태환†

중앙대학교 화학공학과

\*한화그룹종합연구소 신소재연구센터

(1999년 4월 2일 접수, 1999년 5월 3일 채택)

## Preparation of Microporous RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Electrodes by the Sol-Gel Process

Kyuyeun Hwang, Heechan Ko\* and Taewhan Yeu†

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, 221, Huksuk-Dong, Dongjak-Ku, Seoul 156-756, Korea

\*Hanwha Group R&E Center, 6 Shinsung-Dong, Yusong-Ku, Taejeon 305-345, Korea

(Received 2 April 1999; accepted 3 May 1999)

### 요 약

졸-겔 공정으로 다양한 조성의 미세다공성 RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 전극을 제조하고 그 물리적 및 전기화학적 특성을 분석하였다. Titanium isopropoxide와 ruthenium chloride hydrate를 전구체로 사용하고 isopropyl alcohol을 용매로 사용하여 상온에서 안정하고 균일한 졸을 얻었다. 산화물 중에서 RuO<sub>2</sub>의 mole 비율이 증가할수록 활성물질의 절대량은 증가하였으나, 입자가 성장하여 표면이 거칠어지고 비표면적이 감소하였다. Tafel plot과 anodic polarization curve로부터 40 mol%의 RuO<sub>2</sub>를 함유하는 전극이 산소 발생 반응에 대한 높은 교환전류밀도와 낮은 과전압으로 전기화학적 활성이 높고 에너지 효율이 우수함을 확인하였다.

**Abstract** – Microporous RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> binary metal oxide electrodes with various compositions were prepared by the sol-gel process. Ruthenium chloride hydrate and titanium isopropoxide were used as precursors, and isopropyl alcohol was used as a solvent. Sol solutions were stable and uniform at room temperature. With increasing mole ratio of RuO<sub>2</sub> in the metal oxide electrode, RuO<sub>2</sub> particle grew on the electrode surface and specific surface area was decreased. From Tafel plots and anodic polarization curves, the binary metal oxide electrode with 40% RuO<sub>2</sub> showed the highest exchange current density and the lowest overpotential for oxygen evolution.

**Key words:** Sol-Gel Process, Metal Oxide Electrode, Ruthenium Oxide Electrode, Titanium Oxide Electrode, Oxygen Evolution

### 1. 서 론

Ruthenium chloride와 titanium chloride를 혼합하여 titanium 기관 위에 열분해법으로 피복시킨 혼합 금속 산화물 전극이 Beer[1]에 의하여 보고된 이후로, iridium dioxide(IrO<sub>2</sub>), ruthenium dioxide(RuO<sub>2</sub>), titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>), zirconium dioxide(ZrO<sub>2</sub>) 등의 전이 금속 산화물을 사용한 전극의 전기화학적 거동 및 응용에 관한 연구가 활발하게 진행되어 왔다[2-7]. 이러한 연구 노력의 결과로, 현재 RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 등의 혼합 금속 산화물을 titanium 기관 위에 피복시킨 전극이 chloro-alkali 전해공업에서 염소 가스 제조용 전극으로 탄소 전극을 대체하여 널리 사용되고 있다[6-7].

일반적으로 RuO<sub>2</sub>를 활성물질로 하고 TiO<sub>2</sub>를 지지체로 하여 titanium 기관 위에 피복시키는 금속 산화물 전극의 제조에 열분해법이 사용되고 있으나, 전극 표면의 입자 모양과 화학적 조성이 균일하지 못하다는 문제점을 지니고 있다[6-8]. 이러한 문제점을 극복함과 동시에, 산소 및 염소 발생 반응에 대한 교환전류밀도를 높이고 과전압을 낮

추어 에너지 효율을 높이고 내구성을 증진시키기 위한 연구가 다양하게 진행되고 있다. 이러한 노력의 일환으로 유리 및 세라믹 제조에 널리 사용되고 있는 sol-gel 공정을 이용한 금속 산화물 전극 제조가 시도되고 있으며, Gulielmi 등[9]과 Kameyama 등[10]에 의하여 RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 미세 입자 및 박막이 제조되고 그 물리적 특성이 보고된 바 있다.

본 연구에서는 sol-gel 공정과 dip-coating 법을 사용하여 다양한 조성의 RuO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub>로 구성된 미세다공성 혼합 금속 산화물 박막 전극을 제조하고 그 물리적 및 전기화학적 특성을 분석하여, 산화물 전극의 화학적 성분 및 조성이 전극의 표면 형상과 전기화학적 활성에 미치는 영향을 알아보려고 하였다. 전구체로 ruthenium chloride hydrate와 titanium isopropoxide를 다양한 mole 비율로 isopropyl alcohol에 용해시키고, 가수분해 반응을 통하여 상온에서 안정되고 균일한 sol을 제조한 다음, dip-coating 법으로 titanium 기관 위에 피복시키고 적절한 온도로 건조·소성하여 미세다공성 RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 전극을 제조하였다.

박막 전극을 구성하는 혼합 산화물의 조성에 따라 비표면적 및 평균 기공크기, 결정성, 표면 상태 등의 변화를 관찰하기 위하여 x-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope(SEM), Baunauer-Emmett-

†E-mail : twyeu@cau.ac.kr

Teller sorptometer(BET), x-ray fluorescence spectrometer(XRF) 등의 분석을 실시하였다. 또한, 금속 산화물을 지지 전극으로 하여 three-electrodes electrochemical system을 구성하고 Tafel plot 및 anodic polarization curve 등의 분석을 실시하여 산소 발생 반응에 대한 교환전류밀도, 과전압, 그리고 분극의 정도 등을 알아보았다.

2. 실험

금속 산화물 전극을 제조하기 위한 기관으로 부착성이 좋으며 내식성이 강한 순도 99.9%의 Ti plate(10×10×1 mm)를 사용하였다. 표면적을 넓히고 산화물과의 부착성을 높이기 위하여 사포로 연마하여 거울상을 만든 다음, 3% hydrofluoric acid 용액에 3분, 10% oxalic acid 용액에 1시간 동안 etching하여 사용하였다.

전구체로 titanium isopropoxide[Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]와 ruthenium chloride hydrate(RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O)를 사용하고, isopropyl alcohol[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH]을 용매로 사용하였으며, precipitation을 억제하기 위한 촉매로 hydrochloric acid(HCl)를 사용하였다. Sol 제조를 위하여 RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O+Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O:HCl:(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH의 mole 비율을 1:1:0.05:50으로 하였으며, 전구체인 Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>와 RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O의 mole 비율은 각각 20:80, 40:60, 60:40, 80:20, 100:0으로 다섯 가지 조성을 사용하였다. 상온에서 안정되고 균일한 sol 용액을 얻은 다음, 전처리된 Ti 기관 위에 자체 제작한 dip-coater를 사용하여 10회 coating하고 programmable furnace에서 건조·소성하여 미세다공성 RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 박막 전극을 제조하였다. 비교 분석을 위한 순수 RuO<sub>2</sub> 전극은 RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O를 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH에 용해시키고 밀봉된 상태로 30분간 교반하여 0.1 M의 용액을 제조한 다음, sol-gel 공정에서와 같은 조건으로 coating하여 제조하였다.

제조된 금속 산화물 전극의 조성비, 비표면적과 평균 기공크기, 결정성, 표면 상태 등을 알아보기 위하여 XRF(Quanx, Spectrace Co.), XRD(XDS-2000, Scintag Co.), SEM(JSM-5200, JEOL Co.), BET(PMI Automated BET meter, Porous material Co.) 등의 분석을 실시하였다. SEM 분석을 제외한 물리적 특성 분석에는 전극 제조 후 남은 sol 용액을 열처리하고 분말화하여 사용하였다.

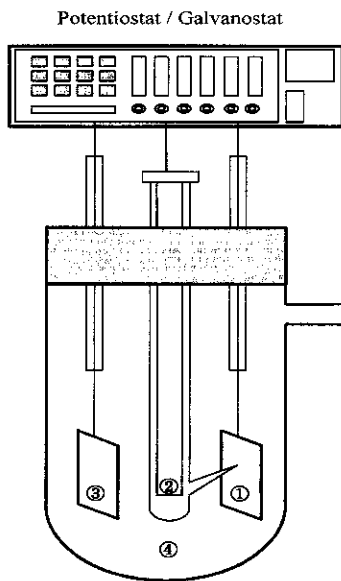


Fig. 1. A schematic diagram of a three-electrodes electrochemical system.  
 1. Metal oxide working electrode      3. Pt/Rh counter electrode  
 2. SCE reference electrode            4. 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte

금속 산화물 전극의 전기화학적 분석을 위하여 Fig. 1과 같은 three-electrodes electrochemical system을 사용하였다. 제조한 금속 산화물, platinum과 rhodium 합금으로 된 gauze, 그리고 포화 칼로멜 전극을 각각 지지 전극, 상대 전극, 그리고 기준 전극으로 구성하였으며, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 전해질로 사용하였다. 산소 발생 반응에 대한 교환전류밀도, 과전압, 분극성 등을 알아보기 위하여 EG&G PAR model 273A potentiostat/galvanostat에 연결하고 주사 속도를 1 mV/s로 하여 0 V에서 1.4 V의 범위에서 주사하여 Tafel plot과 anodic polarization을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

전구체인 RuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O와 Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>의 mole 비율에 상관없이 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH을 용매로 사용하여 상온에서 안정되고 균일한 sol 용액을 얻을 수 있었으며, coating 횟수에 따라 균일한 두께를 가지는 미세다공성 RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 박막 전극을 제조할 수 있었다. 제조된 전극의 산화물 조성을 XRF로 확인하고 그 결과를 Table 1에 요약하였다. 전극의 산화물 조성이 ±3.0%의 오차 범위 내에서 sol제조에 사용된 전구체의 조성과 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

제조된 금속 산화물 전극의 결정성을 알아보기 위하여 XRD 분석을 실시하고 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 비교 분석을 위하여 그림의 상단은 표준 rutile-type RuO<sub>2</sub>의 XRD pattern을 도시하였으며, 하단은 표준 anatase-type TiO<sub>2</sub>의 XRD pattern을 도시하였다. Rutile-

Table 1. Chemical composition of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> electrodes(Ti : Ru, atom percent)

Starting material	RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> electrode <sup>†</sup>
20 : 80	21.8 : 78.2
40 : 60	42.7 : 57.3
60 : 40	62.3 : 37.7
80 : 20	81.8 : 18.2

<sup>†</sup>based on XRF spectrometer

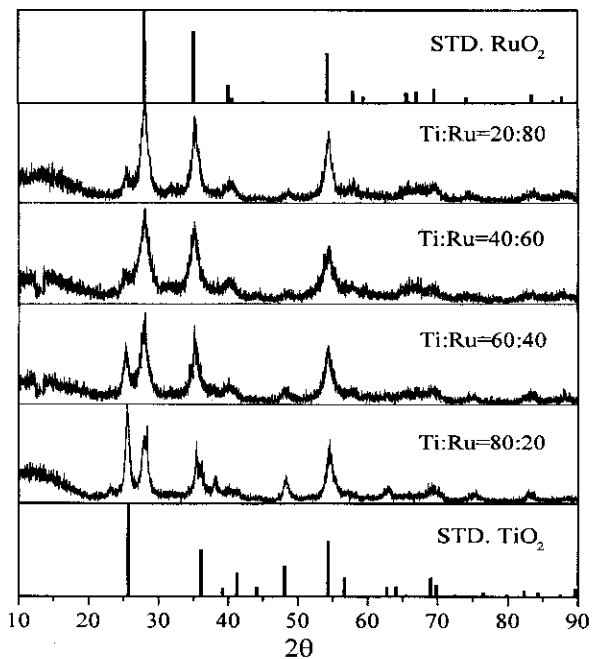


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by the sol-gel process.

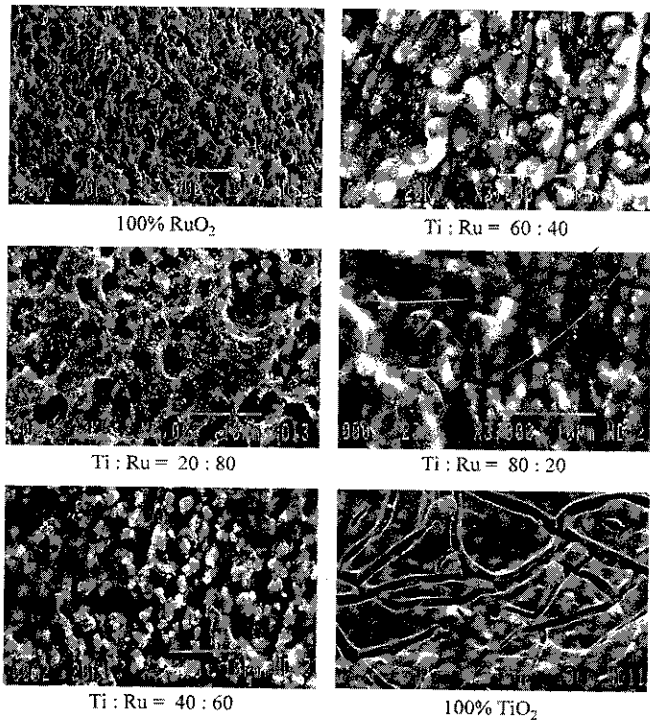


Fig. 3. SEM micrographs of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by the sol-gel process.

type RuO<sub>2</sub>의 주 peak는 28°에서 관찰할 수 있으며 anatase-type TiO<sub>2</sub>의 주 peak는 25.5°에서 관찰할 수 있었다. 제조된 금속 산화물 전극에서 RuO<sub>2</sub>의 mole 비율이 증가할수록 25.5°에서의 intensity는 감소하고 28°에서의 intensity는 증가하였으며, RuO<sub>2</sub>는 rutile 구조이고 TiO<sub>2</sub>는 anatase 구조임을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 전극의 표면 상태와 입자 형상을 알아보기 위하여 3,000배율로 촬영한 SEM 사진들이다. 졸-겔 법으로 얻은 순수 TiO<sub>2</sub> 전극에서는 평판 형태의 매끈한 표면을 관찰할 수 있었으며, 열분해법으로 얻은 순수 RuO<sub>2</sub> 전극에서는 입자가 발달된 거친 표면을 관찰할 수 있었다. 졸-겔 법으로 얻은 혼합 금속 산화물 전극에서 RuO<sub>2</sub>의 조성이 증가할수록 입자들이 성장하고 표면이 거칠어지는 것을 알 수 있었다. 또한, 순수 TiO<sub>2</sub> 전극에서는 crack을 선명하게 관찰할 수 있으나, RuO<sub>2</sub>의 첨가로 없어졌으며, 이러한 현상은 titanium 기판, TiO<sub>2</sub>, 그리고 RuO<sub>2</sub>의 서로 다른 열팽창 계수에 기인하는 것으로 사료된다.

전극의 비표면적과 평균 기공크기를 알아보기 위하여 질소 물리흡착법을 사용하였고 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 졸-겔 법으로 제조한 순수 TiO<sub>2</sub> 전극의 비표면적은 약 25 m<sup>2</sup>/g이고, 열분해법으로 제조한 순수 RuO<sub>2</sub> 전극의 비표면적은 약 28 m<sup>2</sup>/g인데 비하여, TiO<sub>2</sub>와 RuO<sub>2</sub>로 구성된 혼합 전극의 비표면적은 조성에 상관없이 40 m<sup>2</sup>/g 이상으로 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 20%의 RuO<sub>2</sub>를 함유하는 혼합 전극이 58 m<sup>2</sup>/g으로 가장 높은 비표면적을 나타내었으며, RuO<sub>2</sub>의 조성이 증가하면서 서서히 비표면적이 감소하고, 80%의 RuO<sub>2</sub>를 함유하는 전극에서는 40 m<sup>2</sup>/g의 값을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 Fig. 3의 SEM 사진에 나타나는 RuO<sub>2</sub> 입자 크기와도 밀접한 관련이 있는데, 소량의 RuO<sub>2</sub>를 첨가하면 작은 RuO<sub>2</sub> 입자가 미세 기공 내부에 위치하여 표면적을 증가시키게 되지만, RuO<sub>2</sub>의 양이 증가하면서 입자가 커지고 전극의 표면으로 나타나 미세 기공을 막아버리기 때문인 것으로 생각된다[11].

Fig. 5는 제조된 금속 산화물 전극의 산소 발생 반응에 대한 교환전류밀도와 과전압을 알아보기 위하여 1M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해질에서 실시

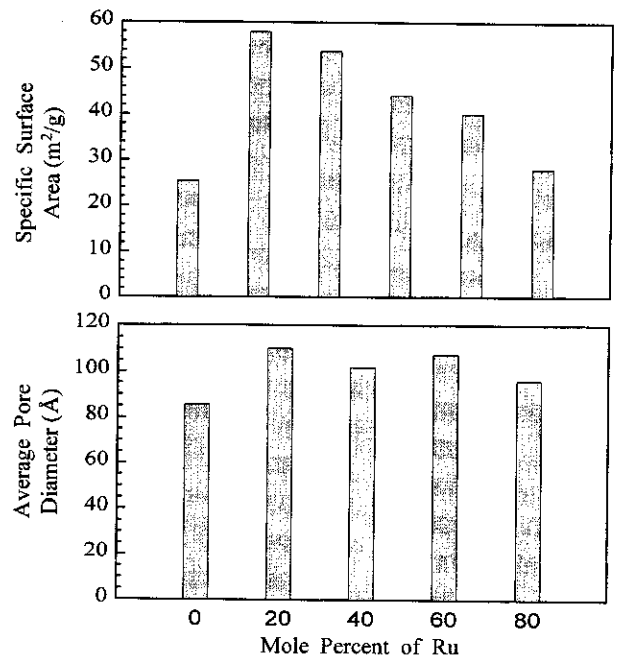


Fig. 4. Specific surface areas and average pore diameters of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by the sol-gel process.

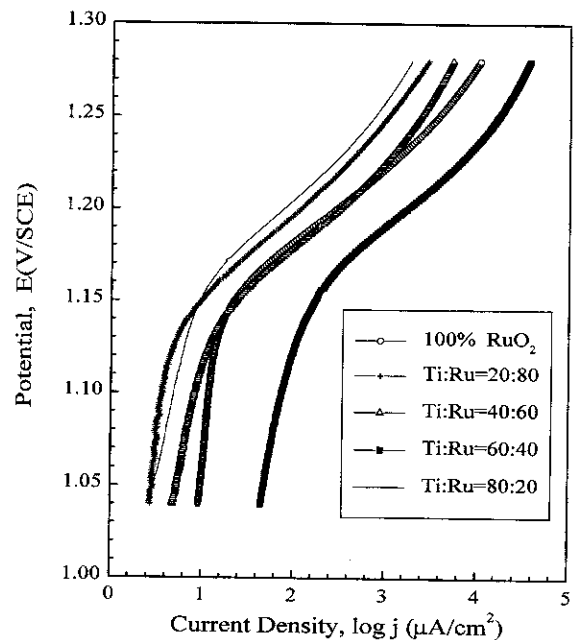


Fig. 5. Tafel plots of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by the sol-gel process.

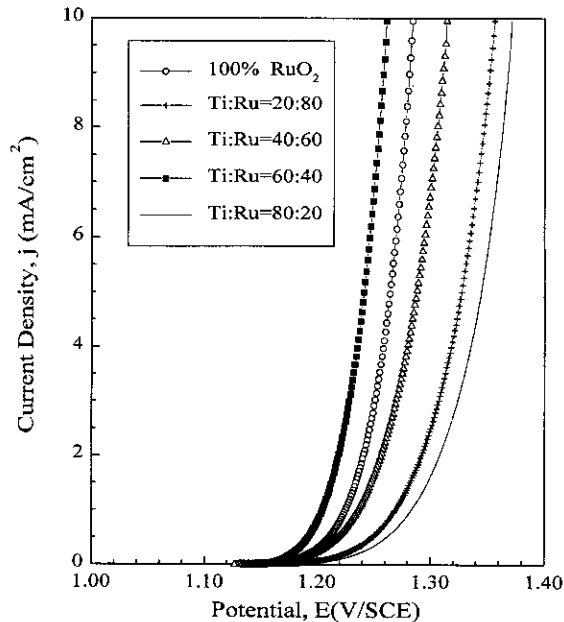
한 Tafel plot이다. 전구체의 조성에 관계없이 1.14-1.22 V의 전위 범위에서 Tafel 거동을 관찰할 수 있었다. 다양한 산화물 조성을 가지는 전극에 대하여 Tafel 거동이 관찰되는 직선 부분을 연장하여 각각의 기울기와 절편을 구한 다음, Tafel equation을 이용하여 전이 계수( $\alpha$ ), 교환전류밀도( $i_0$ ), 그리고 과전압( $\eta$ )을 구하여 Table 2와 3에 요약하였다[12]. 대부분의 조성에서 sol-gel 공정으로 제조한 혼합 금속 산화물 전극이 순수 RuO<sub>2</sub> 전극에 비하여 낮은 교환전류밀도와 높은 과전압을 얻었다. 그러나, 40%의 RuO<sub>2</sub>를 함유하는 혼합 전극에서는 오히려 순수 RuO<sub>2</sub>의 전극에 비하여 높은 교환전류밀도를 확인할 수 있었으며(0.098 mA/cm<sup>2</sup> vs. 0.050 mA/cm<sup>2</sup>), 같은 전류밀도(1, 10, 100 mA/cm<sup>2</sup>)의 경우에 낮은 과전압을 얻을 수 있었다.

**Table 2. Kinetic parameters of the oxygen evolution reaction for RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> electrodes in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte at 25 °C**

Ti : Ru	$\alpha$	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )
0 : 100	0.834	0.050
20 : 80	0.840	0.026
40 : 60	0.824	0.039
60 : 40	0.851	0.098
80 : 20	0.896	0.020

**Table 3. Oxygen overpotential( $\eta$ ) for RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> electrodes in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte at 25 °C**

Ti : Ru	$\eta$ (V)		
	at 1 mA/cm <sup>2</sup>	at 10 mA/cm <sup>2</sup>	at 100 mA/cm <sup>2</sup>
0 : 100	0.231	0.276	0.329
20 : 80	0.281	0.356	0.419
40 : 60	0.243	0.305	0.355
60 : 40	0.201	0.252	0.303
80 : 20	0.293	0.392	0.443



**Fig. 6. Anodic polarization curves of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by the sol-gel process.**

Fig. 6은 다양한 산화물 조성에 따라 제조된 전극들의 산소 발생 반응에 대한 분극의 정도를 알아보기 위하여 1 M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해질에서 얻은 anodic polarization curve를 도시한 것이다. 같은 전류밀도를 사용하는 경우에 대부분의 조성에서 sol-gel 공정으로 제조한 혼합 금속 산화물 전극의 분극성이 열분해법으로 제조한 순수 RuO<sub>2</sub> 전극에 비하여 떨어지지만, 40%의 RuO<sub>2</sub>를 함유하는 혼합 전극에서는 순수 RuO<sub>2</sub> 전극에 비하여 오히려 뛰어남을 알 수 있었다. 예를 들어, 전류밀도가 6 mA/cm<sup>2</sup>인 경우를 살펴보면, 40%의 RuO<sub>2</sub>를 함유하는 혼합 전극이 순수 RuO<sub>2</sub> 전극에 비하여 23 mV의 depolarization 효과가 있는 것을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 졸-겔 공정으로 다양한 조성의 미세다공성 RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 전극을 제조하고 그 물리적 및 전기화학적 분석을 실시하였다. Mole 비율로 40%의 RuO<sub>2</sub>를 함유하는 전극이 열분해법으로 제조한 순수 RuO<sub>2</sub> 전극에 비하여 전기화학적으로 활성을 가지는 RuO<sub>2</sub>의 절대량이 적음에도 불구하고, 산소 발생반응에 대하여 높은 전류밀도와 낮은 과전압으로 전기화학적 활성도가 뛰어나고 에너지 효율이 우수한 것을 알 수 있었다. Mole 비율로 20%의 RuO<sub>2</sub>를 함유하는 전극에서는 큰 비표면적에도 불구하고 RuO<sub>2</sub>의 절대량이 작아 전류밀도가 낮고 과전압이 높았으며, mole 비율로 40%보다 많은 RuO<sub>2</sub>를 함유하는 전극에서는 충분한 RuO<sub>2</sub>의 절대량을 확보하고 있으면서 그 활용도가 낮아 전류밀도가 낮고 과전압이 높은 것을 알 수 있었다.

전극으로서의 실용 가능성을 확인하기 위하여 내구성 분석을 위한 cyclic voltammetry와 염기성 전해질에서의 전기화학적 특성 분석이 반드시 수반되어야 할 것이다. 또한, 전구체의 종류, sol 제조 조건, 박막 제조 조건의 최적화를 위한 연구도 필요하다고 생각된다.

## 감 사

이 논문은 1998년도 중앙대학교 학술연구조성비 지원에 의한 것입니다.

## 사용기호

$\alpha$  : transfer coefficient  
 $i_0$  : exchange current density  
 $\eta$  : overpotential

## 참고문헌

- Beer, H. B.: South Africa Patent No. 6490(1967).
- Iwakura, C., Harao, K. and Tamura, H.: *Electrochim. Acta*, **22**, 329 (1977).
- Loutzy, R. O. and Leroy, R. L.: *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 549(1978).
- Coulter, M. O.: "Modern Chlor-Alkali Technology," Ellis Horwood, London(1980).
- Burke, L. D. and McCarthy, M.: *Electrochim. Acta*, **29**, 211(1984).
- Camara, O. R. and Trasatti, S.: *Electrochim. Acta*, **41**, 419(1996).
- Trasatti, S.: "Electrodes of Conductive Metallic Oxides," Elsevier Scientific Publishing Company, New York(1980).
- Trasatti, S.: *Electrochim. Acta*, **36**, 225(1991).
- Guglielmi, M., Colombo, P., Rigato, V., Battaglia, G., Boscolo-Boscoletto, A. and DeBattisti, A.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1655(1992).
- Kameyama, K., Shohji, S., Onoue, S., Nishimura, K., Yahikozawa, K. and Takasu, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1034(1993).
- Kameyama, K., Tsukada, K., Yahikozawa, K. and Takasu, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 643(1994).
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R.: "Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications," John Willy & Sons, Canada(1980).