



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

극 전환 후

백금 코팅 전극 표면의 Pt/PtO_x 비율과

염소 발생 효율 간의 관계

The Relationship between Pt/PtO_x Ratio
on Pt Coated Electrode Surface and
Chlorine Generation Efficiency
after Polarity Reversal

2019년 2월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

이 응 희

극 전환 후

백금 코팅 전극 표면의 Pt/PtO_x 비율과

염소 발생 효율 간의 관계

서울대학교 대학원

화학생물공학부

이 옹 희

최근 들어, 전기화학적 염소 발생 시스템으로 DSA 전극 이외에 백금 코팅 전극을 주기적으로 극 전환시켜 저 농도 소금물에서 염소를 발생시키는 공정이 주목 받고 있다. 백금 코팅 전극은 장시간 산화 전류에 노출될 경우 전극 표면에 산화물층이 형성되는 부동화 현상으로 인해 염소 발생 효율이 감소하는데, 극 전환을 통해 염소 발생 효율을 향상시키고 유지하는 것은 물론 반대 전극의 스케일 생성을 억제할 수 있다. 이 때, 극 전환 주기에 따라 극 전환 후 백금 코팅 전극의 염소 발생 효율이 향상되는 정도가 달라진다. 이는 백금 코팅 전극에 환원 전류가 인가될 때 백금 활성 사이트가 재생성 되어 염소 발생 효율이 향상되는 메커니즘 때문으로 알려져 있으나 그 원인에 대한 정량적 분석이 부족하다. 본 논문에서는 전극 표면의 백금과 백금 산화물의

정량적 비율이 염소 발생 효율과 어떠한 관계를 갖는지에 주목하여 극 전환 주기에 따라 (30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 600 s) 백금 코팅 전극 표면의 Pt/PtO_x 비율과 염소 발생 효율 간의 관계를 알아보고자 하였다. 이를 위해 먼저 극 전환하지 않았을 때와 극 전환했을 때 염소 발생 효율 변화를 관찰하였고, 0.1 M NaCl 용액에서 극 전환 주기 별로 1 시간 극 전환 후 백금 코팅 전극 표면의 Pt/PtO_x 비율을 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 정량 분석을 통해 측정하였다. 이를 통해, 백금 코팅 전극 표면의 Pt/PtO_x 비율과 염소 발생 효율이 로그함수적 비례 관계를 갖고 있음을 실험적으로 확인하였다.

주요어: 백금 코팅 전극, 염소 발생 효율, 극 전환

목차

List of Figures.....	VI
제 1장 서론.....	1
제 2장 문헌 연구.....	5
2.1. 전기화학적 산화제 발생 전극의 특성.....	5
2.2. 전기화학적 염소 발생 전극.....	10
2.2.1. DSA.....	10
2.2.2. 백금 코팅 전극.....	11
2.3. 백금 코팅 전극에서 염소 및 산소 발생 메커니즘.....	12
2.4. 백금 코팅 전극의 부동화.....	14
2.5. 백금 코팅 전극의 극 전환.....	18

제 3장	연구 방법	22
3.1.	염소 발생 시스템 구성.....	22
3.1.1.	백금 코팅 전극	22
3.1.2.	전해질 농도	23
3.2.	실험 조건.....	23
3.3.	분석 방법	24
3.3.1.	염소 발생량 측정 및 효율 계산.....	24
3.3.2.	전기화학적 특성 분석	25
3.3.3.	전극 표면 분석	25
제 4장	연구 결과 및 고찰.....	27
4.1.	백금 코팅 전극의 염소 발생	27
4.1.1.	백금 코팅 전극의 부동화 및 염소 발생 효율	27
4.1.2.	극 전환 후 백금 전극의 염소 발생 효율 향상.....	33

4.2. 백금 코팅 전극의 전기화학적 특성 및 표면 구성.....	35
4.3. Pt/PtO _x 비율과 염소 발생 효율 간의 관계.....	38
제 5장 결 론.....	45
참고 문헌.....	46
Abstract.....	53

List of Figures

Figure 1 Classification of active and inactive electrodes[40].

Figure 2 Electrocatalytic activity in O₂ evolution at various oxide electrodes as a function of the enthalpy of the lower → higher oxide transition; (o) Alkaline and (•) acid solutions are indicated[4].

Figure 3 Electrocatalytic activity in O₂ evolution at various oxide electrodes as a function of the activation energy for the homomolecular isotopic O₂ exchange in the gas phase; (o) Alkaline and (•) acidic solutions are indicated[4].

Figure 4 Change in the active chlorine production rate with time (t) following polarity reversal (polarity reversal at t=0 min) at 60 °C, 15 A (current density 34 mA cm⁻²), flow rate of 120 l h⁻¹ on IrO₂ and Pt coated titanium sheet electrodes[7].

Figure 5 Comparison between the cumulative current efficiency of cyclic and DC modes. Both modes are operated with 0.5 M NaCl at a cell voltage of 2.81 V, with an electrolyte flow rate of 100 mLmin⁻¹; the volume of solution in the reservoir was 50 mL, and the solution temperature was 298 K. A switching time of 10 s is used in cyclic mode, which is represented by the red line; that used in DC mode is shown by a black line[13].

Figure 6 Effect of polarity switching period on cumulative productivity and current efficiency. The cell is operated for 900 s with 0.5 M NaCl, at a cell voltage

of 2.81 V and an electrolyte flow rate of 100 mLmin⁻¹. The volume of solution in the reservoir was 50 mL, and the solution temperature was 298 K. The black line represents the productivity, and the red line represents the current efficiency[13].

Figure 7 Chlorine generation efficiency (%) on Pt coated electrode during galvanostatic (16.7 mA/cm²) electrolysis for (a) 60 h and (b) 10 min (pH 7, stirring 300 rpm, 25°C) at different electrolyte concentration (0.1 M, 1 M and 5 M).

Figure 8. Pt/PtOx ratio and Chlorine generation efficiency (%) on Pt coated electrode after 60 h galvanostatic (16.7 mA/cm²) electrolysis (pH 7, stirring 300 rpm, 25°C) at different electrolyte concentration (0.1 M, 1 M and 5 M).

Figure 9. Chlorine generation efficiency (%) in 0.1 M NaCl solution after 20 h, 40 h , and 60 h galvanostatic (16.7 mA/cm²) electrolysis in 1 M and 5 M, 1 M NaCl solution after 20 h, 40 h and 60 h galvanostatic electrolysis in 0.1 M NaCl solution and 5 M NaCl solution after 20 h, 40 h and 60 h galvanostatic electrolysis in 0.1 M NaCl solution (pH 7, stirring 300 rpm, 25°C).

Figure 10. Chlorine generation efficiency (%) after 1 h, 2 h, 4 h polarity reversal operation with different polarity reversal periods (30, 60, 90, 120, 600 s) during galvanostatic (16.7 mA/cm²) electrolysis (0.1 M NaCl 30 mL, pH 6.95, stirring at 300 rpm) for 2 min.

Figure 11. (a) LSV of Pt coated electrode with different polarity reversal periods for 1 h operation; electrolyte 0.1 M NaCl 30 mL, stirring at 300 rpm, pH 7, 25 ° C, scan

range from 0 to 2.0 V, scan rate 10 mV/s. (b) XPS spectra of pristine Pt coated electrode, after anodic current for 20 h and 1 h polarity reversal operation with polarity reversal period of 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 600 s.

Figure 12. Pt/PtO_x ratio on Pt coated electrode surface after 1 h polarity reversal operation in 1 M NaCl solution with different polarity reversal periods (30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 600 s) from XPS quantitative analysis.

Figure 13. Plot of chlorine generation efficiency vs. Pt/PtO_x ratio on the electrode surface. The amount of Pt and Pt oxides on each Pt coated electrode is calculated by XPS quantitative analysis; 1 h polarity reversal operation in 1 M NaCl with polarity reversal period 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 600 s and only anodic current for 20 h.

Figure 14. Pt/PtO_x ratio on Pt coated electrode surface after 1 h polarity reversal operation in 0.1 M NaCl solution with different polarity reversal periods (30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 600 s) from XPS quantitative analysis.

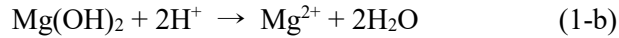
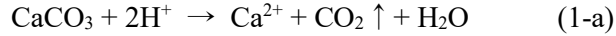
Figure 15. Plot of chlorine generation efficiency vs. Pt/PtO_x ratio on the electrode surface. The amount of Pt and Pt oxides on each Pt coated electrode is calculated by XPS quantitative analysis; 1 h polarity reversal operation in 0.1 M NaCl with polarity reversal period 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 600 s and only anodic current for 20 h.

제 1장 서론

전기화학적 수처리 시스템에서 강력한 산화제를 발생시켜 물을 소독하는 연구는 오랜 기간 동안 전세계적으로 많은 관심을 받아왔다. 전기화학적 방법으로 물을 소독하는 연구는 크게 전기 분해 시스템 개발, 산화제 발생 전극 물질 그리고 적용에 관한 연구로 구분할 수 있는데, 그 중에서도 산화제를 발생시키는 전극 물질을 개발하는 것은 전기화학적 수처리 시스템을 통해 먹는 물 또는 생활용수를 소독하는 데 있어 매우 중요하다[1]. 지금까지 전기화학적 고도 산화 공정 (Electrochemical advanced oxidation process) 의 산화제 발생 전극 물질로써 OH라디칼(OH·)발생에 유리한 BDD (Boron doped diamond) 전극과 염소 (Cl₂) 를 발생시키는 데 적합한 DSA (Dimensionally stable anode) 전극 등이 잘 알려져 있다[2, 3]. 특히, 저 농도의 소금물에서 on-site/in situ 방법으로 염소를 생산하는 데 널리 사용되는 DSA에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다[4-9]. DSA 전극을 이용한 전기화학적 염소 발생 공정은 기존의 염소 가스를 운반, 저장 및 수송에 따른 위험요소를 제거하고 그 비용을 절감할 수 있는 친환경적 방법으로 각광받아왔다. 또한, DSA 전극은 열적, 화학적 안정성이 높고 저항이 작으며 산소 및 염소 발생에 대한 과전압이 작아 대규모 염소 발생용 전극으로 가장 적합하다고 알려져 있다.[4, 8, 10-12]. 이와 같

은 전기화학적 염소 발생 반응은 물의 전기 분해 과정 중에 일어나며 양극에서 염소이온의 산화 반응 ($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$, $E^0 = 1.36 \text{ V vs. NHE}$), 산소 발생 반응 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$, $E^0 = 1.23 \text{ V vs. NHE}$) 과 음극에서 물 분해 ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, $E^0 = -0.83 \text{ V vs. NHE}$) 를 통한 가성소다 (NaOH) 생성반응으로 구성된다[1]. 한편, 소규모 염소 발생 공정을 위한 전극으로 백금 코팅 전극도 DSA 전극과 함께 많은 연구가 진행되어 왔다. 백금 코팅 전극의 초기 염소 발생 효율은 0.1 M NaCl 용액에서 약 65% 수준으로 우수하나 가격이 비싸고 장시간 산화 전류에 노출될 경우 백금 산화물 층이 표면에 생성되는 부동화로 인해 초기 활성이 급격히 감소하는 문제를 갖고 있음이 보고 되어왔다[13–19]. 전기화학적 염소 발생 시스템에서 장기 운전 시 반대 전극 표면에 물 속에 존재하는 칼슘 이온, 마그네슘 이온, 탄산염 등의 침전반응으로 탄산칼슘 (CaCO_3), 수산화 마그네슘 (Mg(OH)_2) 등이 생성되어 전극의 염소 발생 효율과 수명을 감소시키는 것으로 알려져 있다[7, 20–23]. 이에 따라 기존 산화제 발생 시스템에서는 이온 교환 수지 필터 등을 이용한 전 처리 공정을 통해 미리 경도를 제어하거나, 사후 약산을 이용한 전극 세척 혹은 교체가 필수적이거나, 장시간 운전시에도 이러한 과정없이 반대 전극의 스케일 생성을 억제하고자 극 전환 운전이 고려되어왔으며 극 전환을 통해 반대 전극에 주기적으로 산화 전류가 인가될 경우 생성된 스케일이 다음과 같은 반응(식 (1))에

의해 용해되어 제거된다.



그러나 DSA 전극은 환원 전류에 노출될 경우 전극 표면에 코팅되어 있는 활물질 IrO_2 , RuO_2 가 용출되어 염소 발생 성능이 저하되고 전극 수명이 감소함이 보고 되어 왔다[5, 8, 13]. 반면에, 백금 코팅 전극은 환원 전류에도 안정하여 극 전환을 통해 전극 수명에 지장없이 반대 전극의 스케일 생성을 억제할 수 있다[5, 13].

최근 들어, 반대 전극의 스케일 생성을 억제하는 것뿐만 아니라 염소 발생 효율을 향상시키기 위해 백금 코팅 전극을 주기적으로 극 전환시켜 장시간 운전 시에도 높은 염소 발생 효율을 유지할 수 있음이 보고되었다. 이와 같이 주기적인 극 전환을 통해 고효율의 염소 발생 성능을 유지하는 것이 가능해 짐에 따라 소규모 염소 발생용 전극으로써 백금 코팅 전극이 다시 각광받고 있다[13]. 이와 관련해 극 전환 시 백금 코팅 전극이 환원 전류에 노출될 경우, 산화 전류 인가 시 형성되었던 백금 산화물이 백금으로 환원되어 재생되는 메커니즘으로 인해 염소 발생 효율이 증가함 보고되었다[7, 15]. 또한 극 전환 주기에 따라 염소 발생 효율이 달라지고 최대 염소 발생 효율을 나타내는 최적 극 전환 주기가 존재함도 함께 보고 되었다[13]. 그러나 선행 연구에서는 극 전환 주기에

따라 염소 발생 효율이 달라지는 것에 대해 정량적 설명이 부족하다. 따라서 본 연구에서는 극 전환 주기를 달리하여 극 전환 후 백금 코팅 전극의 염소 발생 효율을 향상시킨 후, 그에 따른 전극 표면의 백금과 백금 산화물의 구성인 Pt/PtO_x 비율 변화와 염소 발생 효율과의 관계를 알아보고자 한다. 이를 위해 극 전환하지 않았을 때와 극 전환했을 때 장시간 운전시 염소 발생 효율 변화를 관찰하고 백금 코팅 전극 표면의 Pt/PtO_x 비율 변화와 저 농도 소금물에서 염소 발생 성능과의 관계를 파악함으로써 극 전환 후 백금 코팅 전극의 염소 발생 성능이 향상될 때의 정량적 관계를 확인하여 향후 백금 코팅 전극에서 염소 발생 반응을 최적화하는데 기여하고자 한다.

제 2장 문헌 연구

2.1. 전기화학적 산화제 발생 전극의 특성

전기화학적 산화제 발생 시스템에서 전극의 특성을 나타내는 지표로써 active/inactive 전극 구분과 Volcano Plot 이 잘 알려져 있다. Active/inactive 전극 구분은 산화제 발생 전극이 염소와 같은 산화제를 발생시킬 때 전극 표면의 산화수가 달라지는지 여부에 따른다. Volcano plot 은 결합에너지에 따른 산소발생 과전압을 나타내어 염소 발생 반응에 대한 활성을 간접적으로 시사한다.

먼저, 산화제 발생 전극은 Figure 1 과 같이 active 전극과 inactive 전극으로 구분할 수 있다[40, 41]. Active 전극은 물 분자가 분해되어 $\text{OH}\cdot$ (hydroxyl radical) 이 전극 표면과의 상호작용으로 전극 표면 금속의 산화수를 증가시킨다. 그 후, 산소 발생 반응이나 염소 발생 반응 후 다시 전극 표면이 환원되어 원래의 상태로 되돌아오게 된다. Active 전극의 예로는 DSA 전극을 들 수 있다. 반면에, inactive 전극은 산화제 발생 반응 중에 $\text{OH}\cdot$ 이 전극 표면과 상호작용하지 않아 전극 표면 금속의 산화수의 변화가 없다. 단지 전극 표면에 $\text{OH}\cdot$ 이 잠시 흡착되었다 탈착하며 산소 또는 염소를 발생시키고 최종적으로 오존(O_3) 과 과산화수소(H_2O_2)를 발생시키는 것으로 알려져 있다.

또한, 전극의 전기화학적 활성을 나타내는 Figure 2 와 같은 Volcano Plot 이 보고되었다[4]. 가로 축에는 더 높은 산화 상태로 변이하는데 필요한 결합에너지를 엔탈피로 표현하고 세로축에는 전극의 활성을 산소 발생 반응에 대한 과전압으로 표시하였다. Figure 3 과 같이 산소 발생 반응은 염소 발생 반응과 경쟁 관계에 있기 때문에 이는 산소와 염소 발생 반응에 대한 전극 활성을 나타내는데, Figure 2 와 Figure 3 을 통해 DSA 전극의 코팅 물질인 IrO_2 , RuO_2 가 산소 발생 반응에 대한 과전압이 가장 낮아 전기화학적 활성이 우수하기 때문에 DSA 전극이 왜 염소 발생 전극으로 적합한지를 설명할 수 있다. [11].

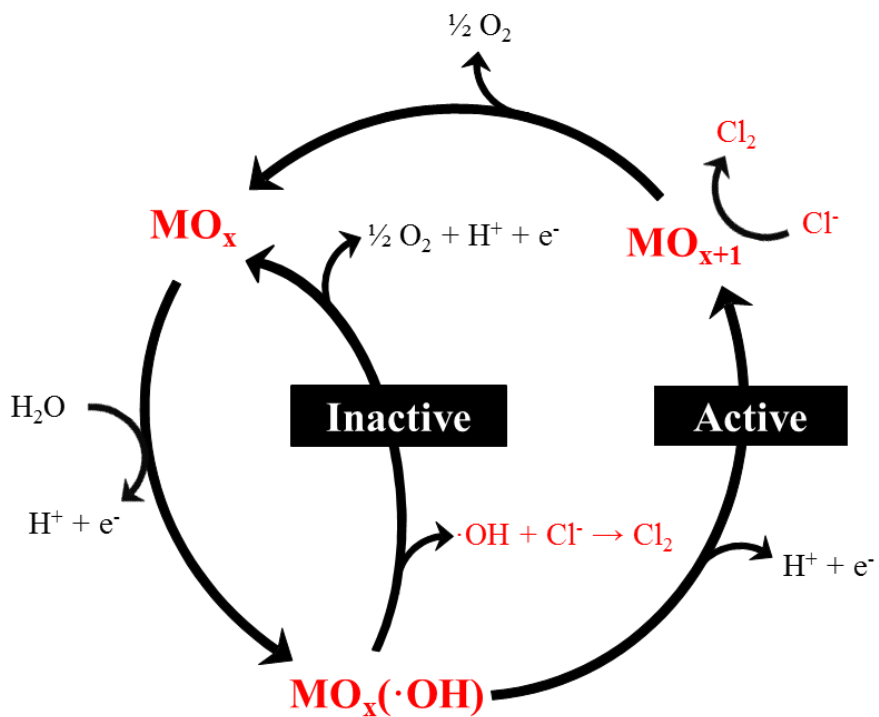


Figure 1. Classification of active and inactive electrodes (Comninellis, 1994).

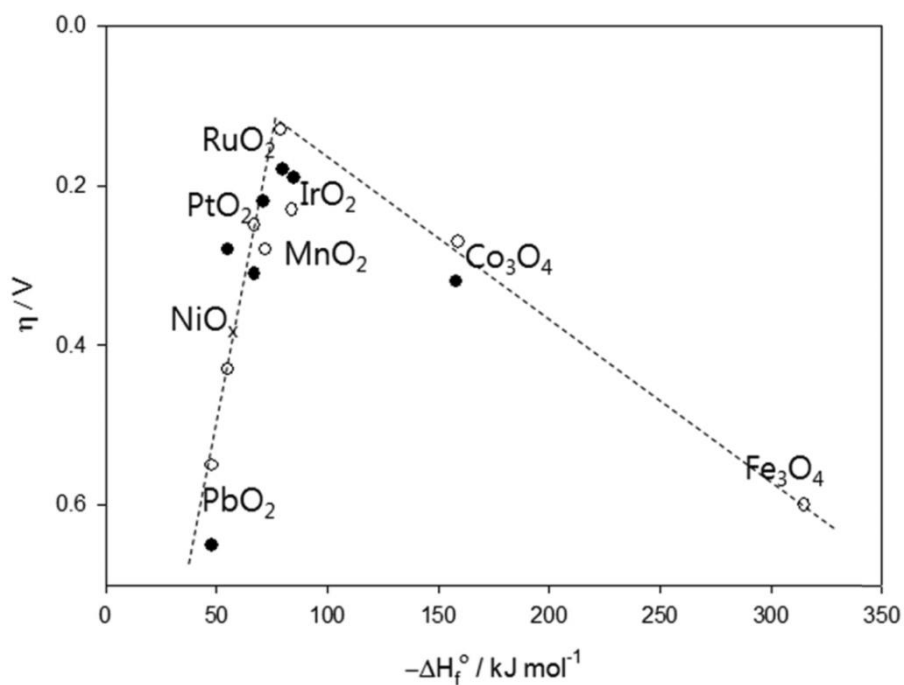


Figure 2. Electrocatalytic activity in O_2 evolution at various oxide electrodes as a function of the enthalpy of the lower \rightarrow higher oxide transition; (o) Alkaline and (•) acid solutions are indicated (S. Trasatti, 1984).

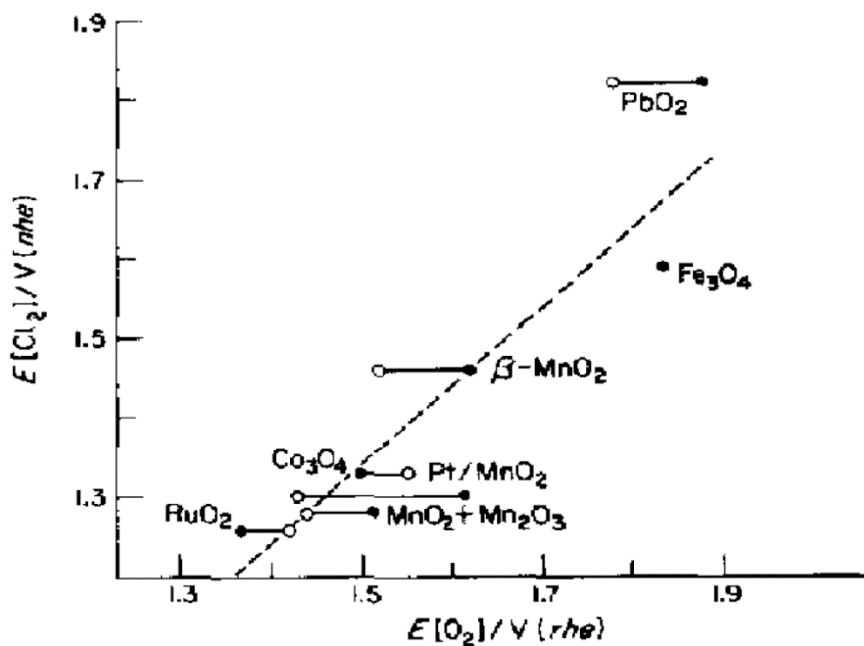


Figure 3. Electrocatalytic activity in O_2 evolution at various oxide electrodes as a function of the activation energy for the homomolecular isotopic O_2 exchange in the gas phase; (o) Alkaline and (•) acidic solutions are indicated (S. Trasatti, 1984).

2.2. 전기화학적 염소 발생 전극

2.2.1. DSA

50여년 전부터 클로로-알카리(Chlor-alkali) 산업을 포함해 여러 산업 분야에서 전기분해로 염소 (chlorine) 를 발생시키는 산화 전극 물질로써 DSA 전극이 널리 사용되어 왔다[1, 8, 18]. DSA 전극은 대부분 티타늄 기판 위에 IrO_2 와 RuO_2 를 열 분해 (Thermal decomposition) 법으로 코팅하여 제조한다[1, 24]. 염소 발생용 전극과 관련하여 1999년 Kraft et al. 은 저농도의 NaCl 용액에서 차아염소산염(Hypochlorite) 발생에 대해 연구하면서 장시간 전해 시 DSA 전극이 백금 코팅 전극보다 염소 발생 성능이 우수함을 발견하였다[6, 7]. 또한, 백금 코팅 전극에 비해 가격이 비싸지 않아 대규모 염소 발생 공정에 적합하다. 그러나 DSA 전극은 장시간 사용시 반대 전극 주변의 pH가 증가하여 전극 표면에 스케일이 생성되고 이에 의해 전극 수명과 염소 발생 성능이 감소하는 문제점을 갖고 있다 [5, 6, 12, 16, 21, 25]. 또한, 스케일 제거를 위해 극 전환 운전할 경우 장시간 환원 전류에 노출 시 IrO_2 또는 RuO_2 active coating 층이 녹아 나와 수명이 감소하기 때문에 전극 안정성 측면에서 극 전환에 적합하지 않은 것으로 알려져 있다[5, 13].

2.2.2. 백금 코팅 전극

백금 코팅 전극은 염소 발생에 대한 초기 활성이 우수하고 전극 안정성이 높아 가정용 이온수기 또는 소규모 염소 발생 공정에 많이 사용되고 있다[13, 16]. 또한, 최근에는 용존 수소수용 가정용 알칼리이온수기에도 많이 사용되고 있다. DSA 전극과 마찬가지로 백금 코팅 전극은 티타늄 기판 위에 H_2PtCl_6 등의 활물질을 열 분해법으로 코팅하여 제조한다[23]. 전기화학적 염소 발생용 전극으로써 백금 코팅 전극은 DSA 전극에 비해 가격이 비싸 대규모의 산업공정에는 부적합하나 극 전환을 통해 염소 발생 성능 향상 및 유지할 수 있음이 보고되어 가정용 또는 소규모 *in situ* 염소 발생 장치로 더 각광받고 있다[5, 16]. 한편, 백금 코팅 전극은 장시간 산화 전류에 노출될 경우 부동화 현상으로 인해 전극 표면에 부도체인 백금 산화물층이 형성된다. 이로 인한 염소 발생 성능이 감소하는 문제점이 보고되어 왔다. 그러나 환원 전류에 노출 시 전기화학적 특성 및 물리적 변화가 없어 극 전환을 통한 반대 전극의 스케일 제거 가능하고 극 전환 후 전극 수명에 거의 영향이 없이 염소 발생 효율이 향상됨이 보고 되어 극 전환 운전이 적합한 것으로 알려져 있다[5, 13, 16].

2.3. 백금 코팅 전극에서 염소 및 산소 발생 메커니즘

지금까지 많은 연구자들에 의해 백금 코팅 전극에서 염소 및 산소 발생 메커니즘과 반응 속도에 대한 연구가 진행되어 왔다. Frumkin, Tedoradze 그리고 Chang and Wick 등은 백금과 염화 이온의 결합 형성 ($\text{Cl}^- + \text{Pt} \leftrightarrow \text{PtCl} + \text{e}^-$) 을 염소 발생 반응의 속도 결정단계로 보았지만, Thomassen et al. 은 염화 이온의 화학적 흡착 ($\text{Pt} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{PtCl}$) 이 염소 발생 반응의 속도 결정 단계라고 보았다[26–29]. 한편, Tilak, Conway and Novak 등은 염소를 생성하기 위한 백금-염화 이온의 재결합 ($\text{PtCl} + \text{PtCl} \leftrightarrow 2\text{Pt} + \text{Cl}_2$) 이 속도 결정 단계라고 주장하였다[30, 31]. 그러나 Burrows et al. 에 의해 백금 전극 표면에서 백금과 염화 이온의 결합 형성이 속도 결정단계임이 최종적으로 확인되었다[34].

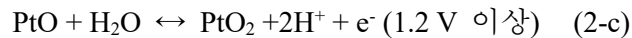
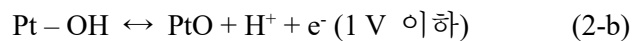
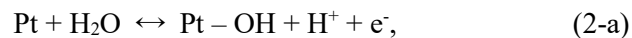
한편, 백금 코팅 전극에서 염소 발생 반응의 주요 부반응으로 산소 발생 반응을 들 수 있는데, 염소 발생 반응과 달리 산화물층이 산소 발생에 큰 영향을 미친다[33, 34]. Damjanovic et al. 은 Tafel slope 를 통해 산소 발생 반응에 대한 메커니즘을 제시했는데, 산소 발생 반응에 대한 속도 결정단계로 물이 분해되어 백금 전극 표면에 결합을 생성 ($\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$) 한다고 주장하였다[37]. 이에 따르면, 백금 전극 표면의 물 분자 수에 따라 산화물층 형성 정도가 달라지게 되고 NaCl 수용액 농도가 높아질수록 염화 이온과 물 분자 사이 사이에 백금 전극 표면을 차지

하기 위한 경쟁이 적어진다고 생각할 수 있다[36, 37]. 또한, 염화 이온과 같은 할로겐족 원소는 백금 금속 표면에 특히 강하게 흡착하는 경향을 갖고 있다고 알려져 있어 0.01 M NaCl 수용액에서 이미 전극 표면에 염소를 발생하는데 필요한 염화 이온과 백금의 물리화학적 흡착이 일어남이 알려져 있다[38, 39]. 이를 통해 NaCl 수용액의 농도에 따라 염소 발생 반응에 대한 속도 결정단계가 달라질 수 있음을 알 수 있다.

2.4. 백금 코팅 전극의 부동화

백금 코팅 전극은 장시간 산화 전류에 노출 시 전극 표면에 일산화백금 (PtO) 과 이산화백금 (PtO₂) 같은 백금 산화물 (Platinum oxides) 층이 생성되는 부동화(Passivation) 현상이 일어나고, 이는 물 분자와 전극 표면 반응에 기인한다고 알려져 있다[16]. 백금 산화물 층은 부도체로 전기적 활성을 저하시켜 전자 전달 반응을 억제하고 이로 인해 백금 코팅 전극의 초기 염소 발생 효율이 급격하게 감소하게 되는데, 전기화학적으로 전극을 환원 시켜 백금을 재생 (PtO_x ↔ Pt) 시킬 수 있다[42, 43].

백금 전극의 부동화 메커니즘은 크게 염화 이온이 없는 조건과 있는 조건으로 구분 해 많은 연구가 진행되어 왔다[29–31, 42]. 먼저, 염화 이온이 없는 조건에서 산화물층의 형성이 전극의 부동화에 어떠한 영향을 미치는지 연구되어왔다. Gillman 은 전극에 인가되는 전압에 따라 다음과 같이 식 (2)에 따라 2 단계의 부동화 메커니즘이 일어남을 제안하였다 [19].



또한, Biegler and Woods 는 백금 원자 한 개 당 2.66 개의 산소 원자가 백금 전극 표면에 덮일 수 있는 최대 값을 밝히고 이 범위 내에서는

전극에 인가 되는 전위에 비례해서 백금 산화물층이 생성됨을 규명하였다[45].

다음으로, 염화 이온이 있는 조건에서도 마찬가지로 산화물층의 형성이 전극의 부동화에 영향을 미치지만 염화 이온이 산화물층 형성을 지연시키거나 방해하는 것으로 알려져 있다[36–38, 46]. Kuhn and Wright 는 Gillman과 유사하게 일산화백금이 형성되는 단계와 이산화 백금이 형성되는 단계를 전이 전압 (Transition potential) 으로 구분하였는데, 이 전이 전압은 NaCl 수용액 농도와 온도에 따라 달라진다고 보고하였다[47].

한편, 2011년 Rajkumar S. Patil et al. 은 NaCl 수용액에서 백금 전극이 부동화 될 때 염화 이온의 산화 속도에 관한 식을 유도하였다[16]. 이에 따르면, 백금 전극은 빠른 부동화와 느린 부동화 단계를 거치는데, 빠른 부동화 단계에서는 전류 밀도가 다음과 같은 식 (3)에 따라 시간에 지수함수적으로 감소한다고 주장하였다.

$$\ln \frac{i}{i_{t=0}} = -0.2047t \exp(0.774V_e) \quad (3)$$

느린 부동화 단계에서는 Butler-Volmer 식을 이용해 아래와 같은 식 (4)에 따라 교환 전류 밀도 (i_0) 가 시간의 제곱근에 반 비례한다고 보고하였다.

$$i_0 = i_{0_0} + 2F \left(\frac{i_{0m}}{i_{0p}} \right) \left(e^{-\left(\frac{\alpha_p F}{RT} \right) V_e} \right) \sqrt{D/\pi t} \quad (4)$$

이 때, 부동화 속도가 느린 이유는 백금 전극 표면에 흡착된 산소종이

금속 벌크 안으로 이동하며 자리 바꿈 (*Place-exchange mechanism*) 을 하여 백금의 활성 사이트가 재생되기 때문이다[48, 49].

Figure 4 을 보면 백금 코팅 전극의 염소 발생 성능이 산화 20 분 이내에 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다[7]. 따라서 부동화를 억제하여 백금 코팅 전극의 염소 발생에 대한 초기 활성을 유지할 수 있다면 DSA 전극 보다 우수한 염소 발생 성능을 보일 수 있음을 알 수 있다.

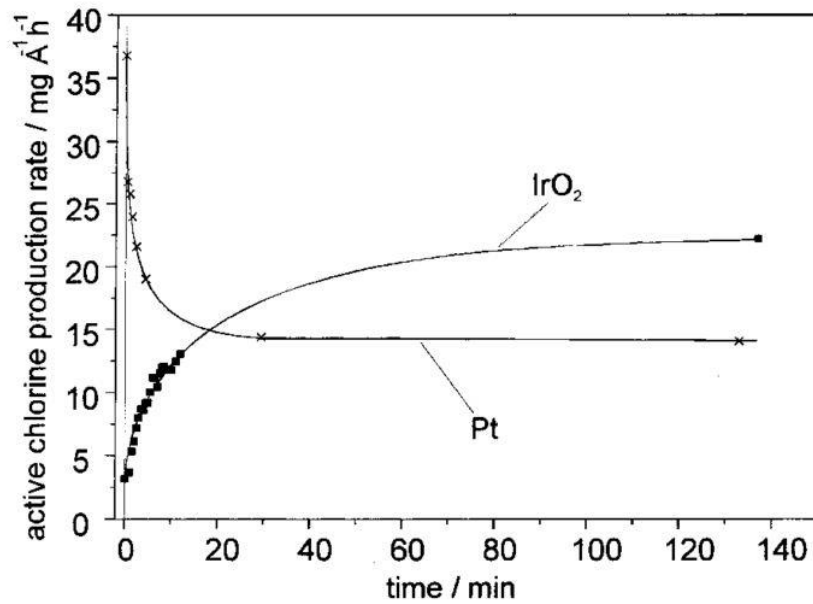


Figure 4. Change in the active chlorine production rate with time (t) following polarity reversal (polarity reversal at $t=0$ min) at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 A (current density 34 mA cm^{-2}), flow rate of 120 l h^{-1} on IrO₂ and Pt coated titanium sheet electrodes (A. Kraft et al., 1999).

2.5. 백금 코팅 전극의 극 전환

극 전환이란 전극에 주기적으로 산화 전류와 환원 전류를 번갈아 인가해 주는 전기화학적 시스템 작동법을 의미하는데 백금 전극을 극 전환으로 작동시키면 전극 표면의 산화물층 형성을 억제할 수 있다.

DSA 전극은 극 전환 후 active coating 이 부식되어 벗겨져 수명이 감소하는 것으로 알려져 있다[5]. 이와 달리, 백금 코팅 전극은 극 전환 후 백금 산화물층이 환원되어 활성 백금 사이트가 재 생성되어 염소 발생 성능이 향상되고 동시에 DSA 전극과 마찬가지로 반대 전극에서는 스케일 생성을 억제할 수 있다. Rajkumar S. Patil et al. 은 백금 코팅 전극을 주기적인 극 전환 모드로 작동시켜 DC 모드로 작동한 경우보다 염소 발생량과 효율이 향상됨을 보고하였다[13, 50, 51]. 또한 최대 염소 발생 효율을 보이는 최적 극 전환 주기가 존재함을 확인함과 동시에 유속, NaCl 수용액 농도 등에 따라 염소 발생 성능이 어떻게 달라지는지에 대해 보고하였다. Figure 5 에서 극 전환 주기를 10 초로 극 전환 운전했을 때와 극 전환하지 않고 운전했을 때 전해시간에 따른 염소 발생량과 염소 발생에 대한 전류 효율을 비교하였다. 이를 통해, 극 전환으로 운전한 경우 염소 발생 효율이 확연히 우수함을 알 수 있다. Figure 6 에서는 극 전환 주기에 따라 염소 발생량과 염소 발생 효율이 달라짐을 나타내면서 최적 극 전환 주기가 10 초 전후에서 존재함을 보여주고 있다. 극 전환 주기

가 너무 짧으면 $H_{2(ads)}$ 가 산화되어 Cl_2 발생 성능이 감소하고 극 전환 주기가 길어질수록 전극 표면의 $H_{2(ads)}$ 가 소모되면서 활성 표면이 증가하여 최적 염소 발생 성능 지점에 도달한다고 보고하였다. 그러나 극 전환 주기가 더 길어지면 전극 표면의 부동화로 인해 산화물층이 현저하게 증가하고 다시 염소 발생 성능이 감소하게 된다[13].

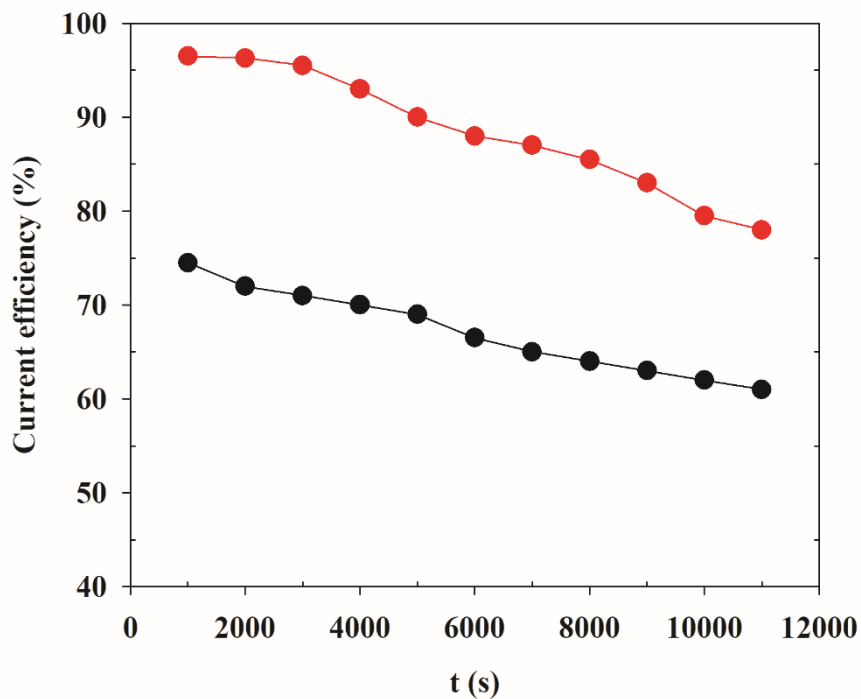


Figure 5. Comparison between the cumulative current efficiency of cyclic and DC modes. Both modes are operated with 0.5 M NaCl at a cell voltage of 2.81 V, with an electrolyte flow rate of 100 mLmin⁻¹; the volume of solution in the reservoir was 50 mL, and the solution temperature was 298 K. A switching time of 10 s is used in cyclic mode, which is represented by the red line; that used in DC mode is shown by a black line (Rajkumar S. Patil et al., 2014).

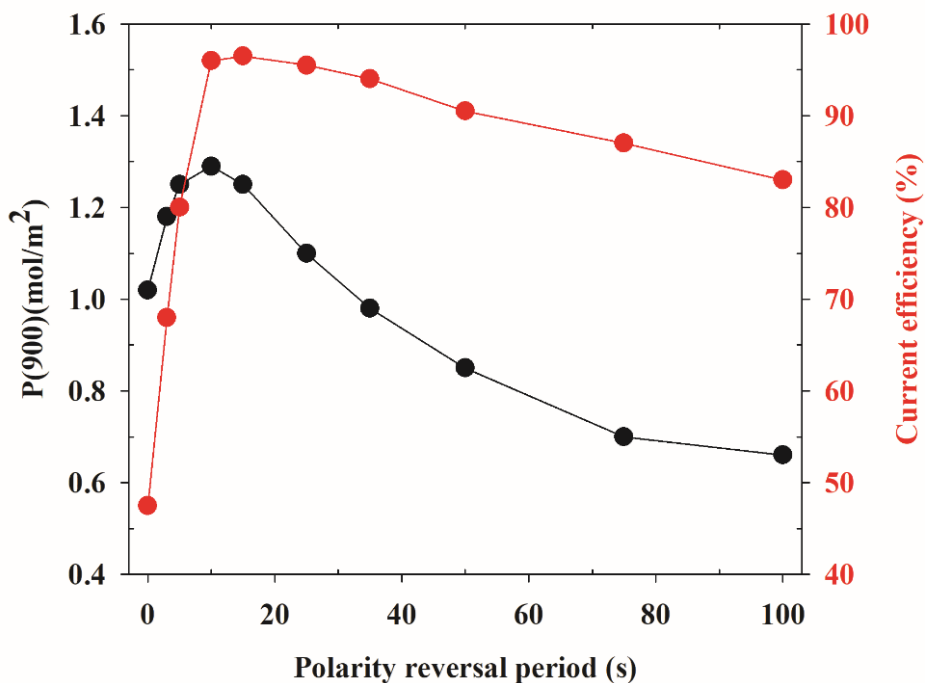


Figure 6. Effect of polarity switching period on cumulative productivity and current efficiency. The cell is operated for 900 s with 0.5 M NaCl, at a cell voltage of 2.81 V and an electrolyte flow rate of 100 mLmin⁻¹. The volume of solution in the reservoir was 50 mL, and the solution temperature was 298 K. The black line represents the productivity, and the red line represents the current efficiency (Rajkumar S. Patil et al., 2014).

제 3장 연구 방법

3.1. 염소 발생 시스템 구성

3.1.1. 백금 코팅 전극

백금 코팅 전극은 Wescro Electrode Co. 에서 구입하여 사용하였다. 구입한 백금 코팅 전극의 크기는 5 cm x 10 cm였으며, 백금 코팅층의 두께는 0.2 μ m이고, 티타늄(Titanium)기판 위에 백금(Platinum)을 딥 코팅(Dip coating)방법으로 양면 코팅 하였다. 실험을 위해 구입한 백금 코팅 전극을 1 cm x 2 cm 크기로 잘라 실험했으며 한쪽 면은 3M 사의 양면테이프를 붙여 2 cm² 작동 면적을 갖는 단면 백금 코팅 전극으로 실험하였다. 극 전환을 통해 반대 전극 또한 산화제 발생 전극으로 사용하기 때문에 반대 전극으로도 동일한 백금 코팅 전극을 사용하였다.

DSA 전극은 TANAKA Co. 에서 구입하였다. 구매한 전극 크기는 2 cm x 3 cm였으며, active coating 층에는 IrO₂ 0.5 mg/m² 가 loading 되었고 두께는 0.5 mm였다. 백금 코팅 전극과 마찬가지로 구매한 전극을 1 cm x 2 cm 크기로 잘라 실험했으며 한쪽 면은 3M 사의 양면테이프를 붙여 2 cm² 작동 면적을 갖는 단면 DSA 전극으로 실험하였다. 반대 전극으로는 동일한 크기의 백금 코팅 전극을 사용하였다.

3.1.2. 전해질 농도

0.1 M, 1 M, 5 M NaCl 30 ml 를 전해질로 사용하였고, 모든 실험에서 용액을 제조할 때 3차 증류수를 사용하였다(Milli-Q® Direct 8 system, Millipore, USA, <math><18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}</math>). 또한, 사용된 99.5% NaCl 시약은 Sigma-Aldrich Co. 에서 구입하였다.

3.2. 실험 조건

백금 코팅 전극의 부동화에 따른 염소 발생 성능 감소를 확인하기 위해 전해질로 0.1 M, 1 M, 5 M NaCl 30 mL 를 사용했고 60시간 동안 전류 밀도 16.7 mA/cm^2 를 일정하게 인가하였다. 처음 1 시간 동안에는 10분 간격으로 염소 발생량을 측정하였고, 1시간 이후에는 20시간 마다 염소 발생 효율을 측정하였다. 또한, Pristine 백금 전극의 성능을 평가하기 위해 동일한 조건에서 10분 동안 2 분 간격으로 염소 발생량을 측정하였다. 모든 실험에서 극간 거리는 1 cm, 교반 속도는 300 rpm, 초기 전해질의 pH는 6.95-7.05였으며 작동 전극에 인가되는 전압은 2.2–3.6 V였다. 한편, 극 전환 주기에 따른 극 전환 후 염소 발생량을 측정하기 위해 극 전환 주기는 30, 60, 90, 120, 600 초로 총 1시간, 2시간 그리고 4 시간 동안 극 전환 운전하였다.

3.3. 분석 방법

3.3.1. 염소 발생량 측정 및 효율 계산

염소 발생량은 N,N-diethyl-p-phenylenediamine(DPD)로 DR-900 분광 광도계(HACH Co., USA)를 사용하여 530 nm에서 측정하였다. 부동화 현상을 확인하기 위해 1 시간 동안은 10 분 간격으로 전해 2분일 때 염소 발생량을 측정하였으며 이후 20 시간, 40 시간, 60 시간 동안 연속적으로 산화전류를 인가하면서 전해 2 분일 때 염소 발생량을 측정하여 효율을 계산하였다. 이 때, 10 mL 셀을 이용해 200 배 희석 (50 μ l)하여 mg/L 단위로 염소 발생량을 측정하였다.

전해 2분 이하 일 경우 염소 발생량의 오차가 크고 절대적인 염소 발생량이 너무 적어(data not shown), 본 연구에서는 극 전환 후 전해 2분 일 때의 값을 기준으로 염소 발생 성능을 전극 별로 비교하였다.

염소 발생 효율은 아래와 같은 식 (5)를 이용해 계산하였다.

$$\text{Current Efficiency (\%)} = \frac{C \times V \times n \times F}{I \times t} \times 100 \quad (5)$$

여기서 C 는 전해질 농도(M), V 는 전해질 부피(0.03 L), n 은 염소 발생 반응에 참여하는 전자 수(1 mol \cdot eq⁻¹), F 는 패러데이 상수(96485 C \cdot eq⁻¹), I 는 전류 밀도(A), 그리고 t 는 전해 시간(s)이다. 정 전류(16.7 mA/cm²) 실험을 하여 I 값은 고정하고 위 식을 계산하였다[52].

3.3.2. 전기화학적 특성 분석

기준 전극으로 Ag/AgCl (sat' KCl)을 이용한 3전극 시스템을 사용하였다. Potentiostat (2A/VERSASTAT, AMTEK-AMT, USA)을 이용하여 극 전환 전/후 백금 코팅 전극과 DSA 전극의 선형주사전압전류그래프 (Linear sweep voltammogram)을 얻었다. 전해질은 0.1 M NaCl 용액을 사용하였으며 주사 속도는 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 주사 범위는 0 - 3.5 V에서 측정하였다. 전기화학적 분석을 위해 백금 코팅 전극과 DSA 전극을 극 전환 주기별로 (30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 600 s) 0.1 M NaCl 수용액에서 1 시간 동안 극 전환시킨 후 DI (Deionized water) 로 세척하였다.

3.3.3. 전극 표면 분석

극 전환 전/후의 백금 코팅 전극의 표면 분석을 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, SIGMA PROBE(Thermo VG, U.K.))를 사용하였다. XPS 소스는 Al Ka (1486.6 eV) anode를 사용하였으며, 정량분석의 기준 peak 로 탄소 (Carbon) 의 binding energy 285 eV 를 사용하여 각 조건의 데이터들을 alignment 하였고 at% 단위로 백금과 백금 산화물 비율을 측정하였다. Pt metal 의 Binding energy 는 71.30 eV, 74.60 eV, PtO 의 Binding energy 는 72.40 eV, 75.70 eV 그리고 PtO₂ 의 Binding energy 는 74.20 eV, 77.50 eV 를

사용하였다[53]. XPS 정량분석을 위해 극 전환 주기별로 (30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 600 s) 0.1 M NaCl 수용액에서 1 시간 극 전환 운전 한 후 진공오븐에서 30분씩 건조하였다. 또한, 극 전환 없이 NaCl 수용액 농도별로 (0.1 M, 1 M, 5 M) 산화전류만 20 시간 인가 한 후 진공오븐에서 30분 건조하였다.

제 4장 연구 결과 및 고찰

4.1. 백금 코팅 전극의 염소 발생

4.1.1. 백금 코팅 전극의 부동화 및 염소 발생 효율

Figure 7 은 전해질 농도를 0.1 M, 1 M, 5 M NaCl 수용액으로 했을 때, (a) 60 시간 동안 염소 발생 효율과 (b) 10 분 동안 염소 발생 효율을 나타낸다. (a) 를 통해 극 전환하지 않았을 때 전해질 농도에 따른 전해 60 시간 후 부동화에 의한 급격한 염소 발생 효율 감소 경향을 확인할 수 있다. 0.1 M NaCl 수용액의 경우, 전해 초기에는 약 65%의 염소 발생 효율을 보이다가 전해 60 시간 이후 약 28%로 감소하며 안정되는 것을 확인하였다. 이를 통해 0.1 M NaCl 용액과 같은 저 농도 용액에서는 백금 코팅 전극의 활성을 회복시켜 염소 발생 효율을 높게 유지할 필요가 있음을 알 수 있다.

Figure 7 (b) 에서는 전해질 농도에 따른 초기 백금 코팅 전극의 일반적인 염소 발생 성능을 알아보기 위해 각각의 전해질 농도에서 전해 10분 동안 백금 코팅 전극의 평균적인 염소 발생 효율을 확인하였다. 0.1 M NaCl 일 때, 전해 2분에서 약 65% 로 최대 염소 발생 효율을 나타내고 서서히 감소하였다. 이를 통해, 10 분 이내에도 염소 발생 효율이 감소하

기 때문에 극 전환 주기를 10 분 이내로 짧게 하여 염소 발생 효율을 향상시킬 필요가 있음을 알 수 있다. Figure 7 (a), (b) 를 보면 1 M, 5 M NaCl 수용액에서는 염소 발생 효율이 전체적으로 약 80% 이상으로 매우 높고 저 농도 NaCl 용액과 달리 감소하는 경향을 나타내지 않았다. 한편, 전극 표면의 백금 코팅의 균일도가 전극마다 상이할 수 있는데 위와 같은 실험결과를 보아 0.1 M NaCl 용액에서 백금 코팅 전극의 전해 2분일 때의 평균적인 염소 발생효율은 약 65%로 생각할 수 있다.

하지만 1 M, 5 M NaCl 용액에서는 전해 60시간 이후에도 급격한 염소 발생 효율 감소가 나타나지 않았다. Figure 8 은 60 시간 전해 후 전해질 농도에 따른 Pt/PtO_x 비율 및 염소 발생 효율을 나타내는데, 이 그래프를 통해 1 M, 5 M NaCl 용액에서도 0.1 M NaCl 용액과 마찬가지로 부동화 현상이 일어나 전극 표면의 Pt/PtO_x 비율이 감소 했음을 알 수 있다.

한편, 이와 같이 전극의 산화가 유사하게 진행됨에도 불구하고 고농도에서는 장기 운전 시 성능 감소가 나타나지 않는 이유를 알아보기 위해 Figure 9 와 같이 20 시간 이상 전해 후 전해질을 교체하여 0.1 M NaCl 용액에서 장기 운전한 전극을 1 M, 5 M NaCl 용액에서, 그리고 1 M, 5 M NaCl 용액에서 장기 운전한 전극을 0.1 M NaCl 용액에서 추가로 전해 시켜 보았다. Figure 9 를 통해 장기 운전한 조건과 상관없이 전극이 산화된 후에 염소 발생 성능은 저 농도 전해질에서는 염소 발생 효율이 감소하

고 농도 전해질에서는 증가하는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 장기 운전에 의해 전극이 산화되면서 염화 이온의 물질전달 (Mass transfer) 특성이 변화하는 것이 염소 발생 효율 감소의 주요 원인임을 알 수 있다. 이는 만약 전극의 표면 상태가 변화함에 따라 전극 표면과 염화 이온 사이의 interaction 자체가 변화하여 염소 발생에 대한 선택성이 달라진 것이라면 즉, 전하전달 (charge transfer) 문제라면 고 농도 전해질에서도 염소 발생 효율이 감소했어야 하는데 그렇지 않았기 때문이다. 결과적으로, 1 M, 5 M NaCl 용액에서는 같은 정도로 부동화 현상이 일어나 전극 표면의 Pt metal site 의 개수가 같을지라도 전해질 자체의 염화 이온이 충분하여 Pt-Cl 결합을 통해 직접 산화에 의한 염소를 생성할 가능성이 높아지게 된다[54]. 따라서 1 M, 5 M NaCl 용액에서는 장 시간 산화 전류를 인가할 지라도 염소 발생 효율이 감소하지 않는 것으로 판단할 수 있다. 또한, 물질전달 측면에서도 1 M, 5 M NaCl 용액과 같이 고 농도에서는 염화 이온의 전극 표면으로 전달이 잘 일어나 염소 발생 가능성이 높아지고, 산소 발생 반응은 4개의 전자가 관여하는 반응으로 2개의 전자가 관여하는 염소 발생 반응에 비해 속도가 느려 염소 발생 효율이 높게 유지될 수 있다.

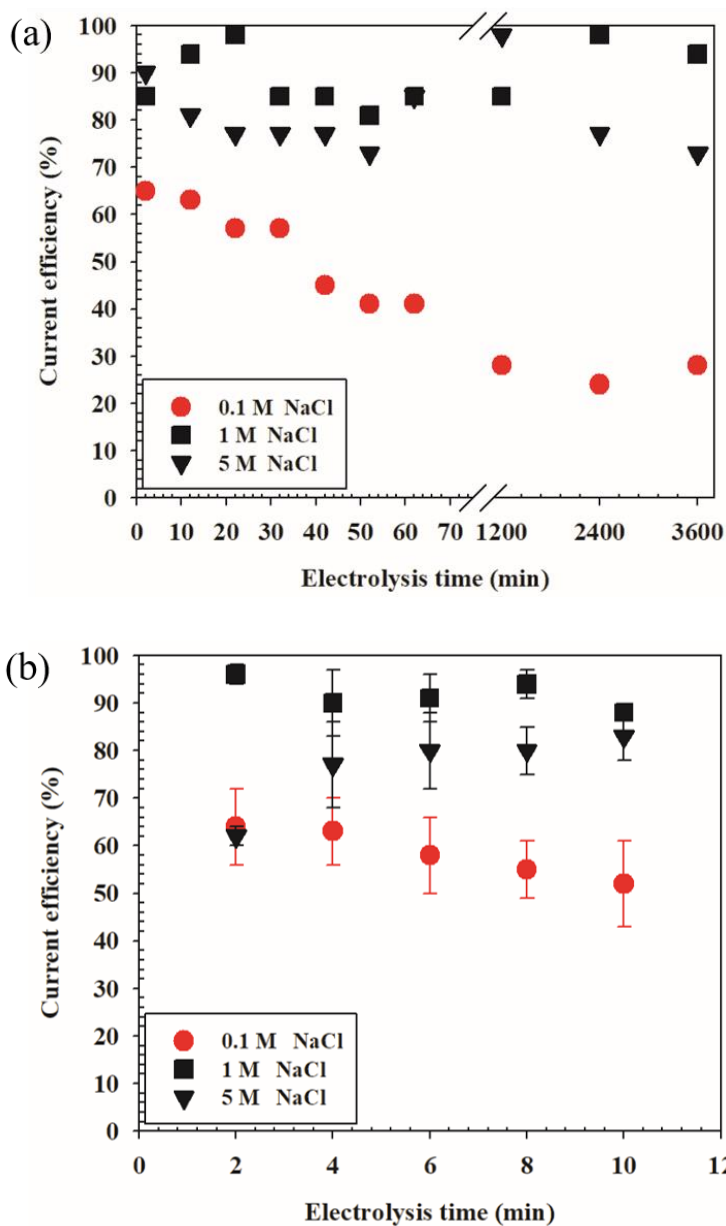


Figure 7. Chlorine generation efficiency (%) on Pt coated electrode during galvanostatic (16.7 mA/cm^2) electrolysis for (a) 60 h and (b) 10 min (pH 7, stirring 300 rpm, 25°C) at different electrolyte concentration (0.1 M, 1 M and 5 M).

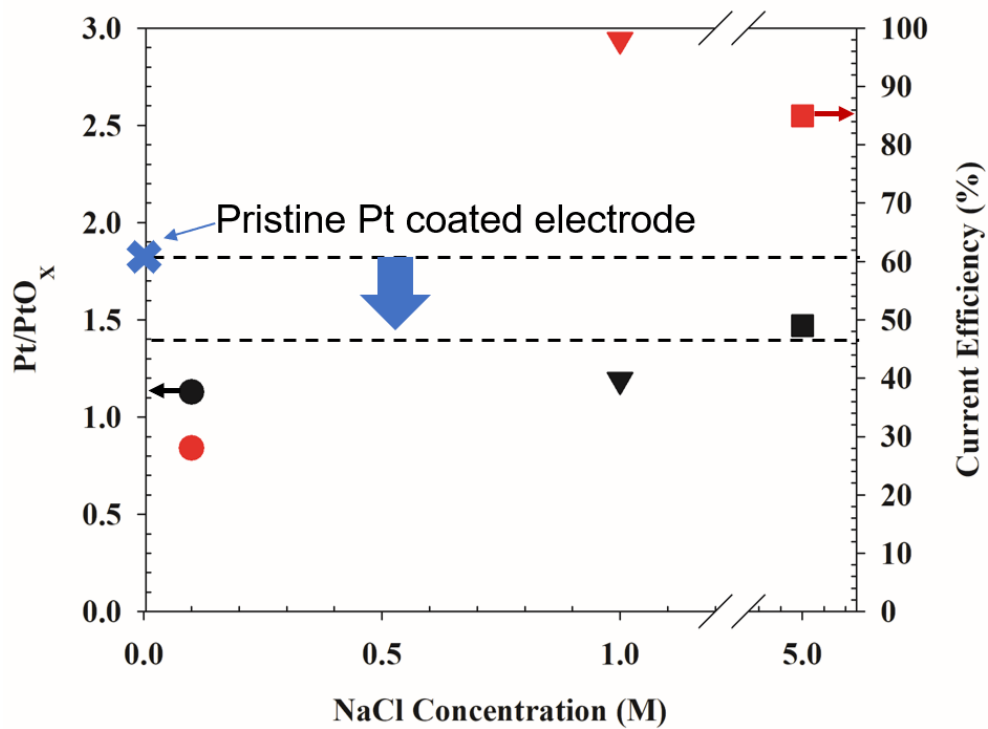


Figure 8. Pt/PtO_x ratio and Chlorine generation efficiency (%) on Pt coated electrode after 60 h galvanostatic (16.7 mA/cm²) electrolysis (pH 7, stirring 300 rpm, 25°C) at different electrolyte concentration (0.1 M, 1 M and 5 M).

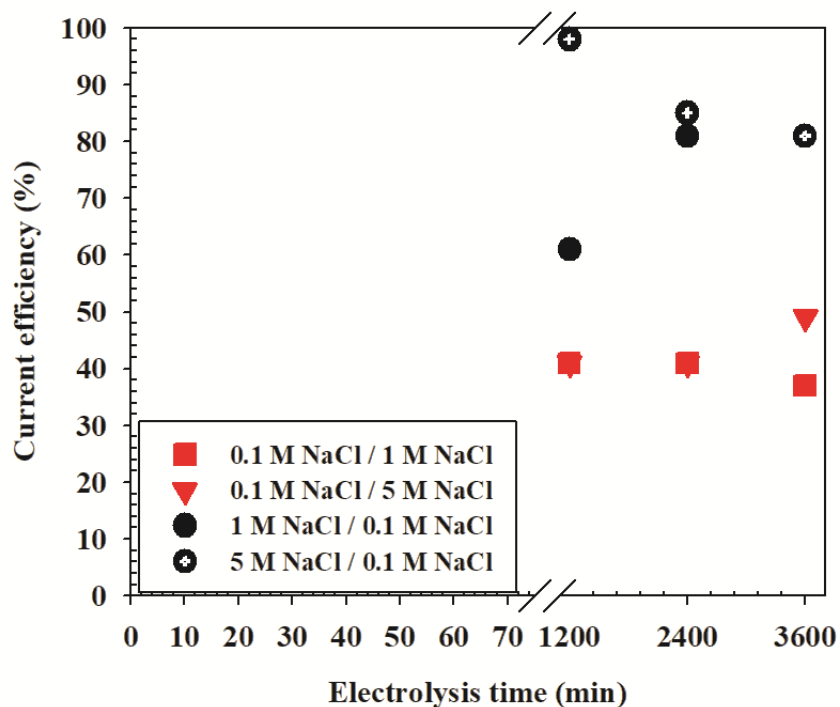


Figure 9. Chlorine generation efficiency (%) in 0.1 M NaCl solution after 20 h, 40 h , and 60 h galvanostatic (16.7 mA/cm^2) electrolysis in 1 M and 5 M, 1 M NaCl solution after 20 h, 40 h and 60 h galvanostatic electrolysis in 0.1 M NaCl solution and 5 M NaCl solution after 20 h, 40 h and 60 h galvanostatic electrolysis in 0.1 M NaCl solution (pH 7, stirring 300 rpm, 25°C).

4.1.2. 극 전환 후 백금 전극의 염소 발생 효율 향상

Figure 10 에서 극 전환 주기를 달리하여 극 전환 운전 했을 경우 염소 발생 효율의 증가를 나타내고 있다. 극 전환 주기가 90 초 일 때를 제외하고 전체적으로 극 전환 주기가 짧아질수록 염소 발생 효율이 더 많이 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 또한, 극 전환 운전시간이 1 시간, 2 시간 그리고 4 시간 일 경우 모두 극 전환 주기에 따른 염소 발생 효율이 유사하게 증가한 것을 확인할 수 있다. 염소 발생 효율은 극 전환 주기가 30 초 일 때 최대 약 92%까지 증가하였고 이는 극 전환하지 않은 경우에 비해 50% 이상 염소 발생 효율이 향상되었음을 나타낸다. 이를 바탕으로 이후 분석에서 극 전환 후 염소 발생 효율 향상된 대표 값으로 극 전환 1 시간 후 백금 코팅 전극을 전극 표면 분석에 사용하였다.

극 전환 후 백금 코팅 전극의 염소 발생 효율 향상 원인 극 전환 운전 시 환원 전류 인가에 따른 백금 산화물층의 환원으로 인한 활성 Pt metal site 의 재생성 메커니즘을 보고한 Kraft et al. 의 선행 연구결과와 일치한다[7].

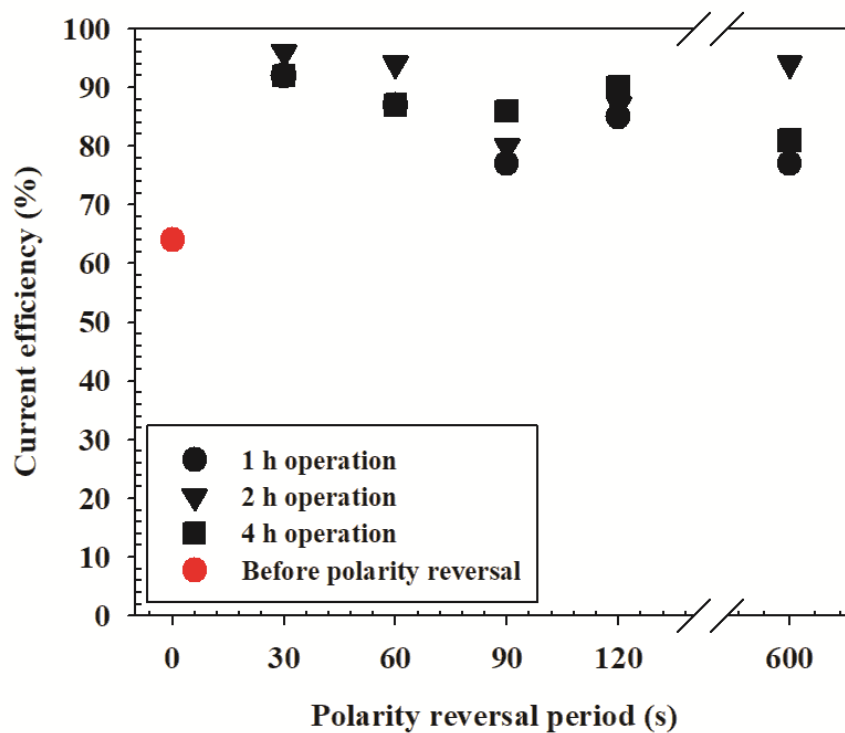


Figure 10. Chlorine generation efficiency (%) after 1 h, 2 h, 4 h polarity reversal operation with different polarity reversal periods (30, 60, 90, 120, 600 s) during galvanostatic (16.7 mA/cm^2) electrolysis (0.1 M NaCl 30 mL, pH 6.95, stirring at 300 rpm) for 2 min.

4.2. 백금 코팅 전극의 전기화학적 특성 및 표면 구성

Figure 11 에서는 백금 코팅 전극의 전기화학적 특성으로 (a) 선형 주사 전압-전류 그래프 (Linear sweep voltammogram)와 표면 결정구조 분석으로 (b) XPS 패턴을 보이고 있다. LSV는 전극의 전기화학적 특성을 정성적으로 분석할 수 있는 방법으로 전극의 염소 발생 반응에 대한 과전압 (Overpotential), On-set Potential, 용액 저항 (Solution resistance, R_s) 그리고 염소 발생 구간에서 일정 전압에서 인가되는 전류를 통해 반응속도 등을 확인할 수 있다. Figure 11 (a) 를 보면 극 전환 후 백금 코팅 전극은 전기화학적 특성 변화가 없어 극 전환에 적합함을 확인할 수 있다. On-set potential 이 약 1.48 V (vs. Ag/AgCl sat' KCl) 로 초기 백금 코팅 전극의 그것에 비해 거의 변화가 없고 그래프의 기울기도 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이때, 기울기는 전해질 용액의 저항인 R_s (Solution resistance)을 나타내는데, 전극 자체의 저항인 R_{ct} (Charge transfer resistance)와는 다른 값을 가지며 이 값만으로는 전극의 저항이 증가했다고는 할 수 없다. 한편, 전류가 전압에 선형 비례하는 구간은 염소 발생 반응이 활발한 구간을 나타낸다. 극 전환 후에도 염소 발생 반응에 대한 과전압의 변화가 없어 염소 발생이 활발히 일어남을 알 수 있다. 또한, 정 전류 실험 조건 (33.4 mA) 에서 만약 전극 부동화 때문에 active site 가 감소한 문제라면, 같은 전압에서 active site 가 많은 순서대로 전류가 많이 흘렀을 것이므로

약 2.0 V 에서 전류 값을 살펴 보았지만 이와 정확히 일치하는 결과를 얻지는 못하였다. 즉, 약 2.0 V 에서 Figure 10 과 같이 극 전환 주기가 짧을수록 더 높은 전류가 흐르는 것을 확인하지는 못하였다. 그러나 Figure 10 에서 극 전환 주기에 따라 염소 발생 효율이 달라지는 것과 마찬가지로 극 전환 주기에 따라 일정 전압에서 흐르는 전류의 양이 달라지는 것으로 보아 전극 표면의 전기화학적 활성이 변하고 있음을 간접적으로 확인할 수 있다.

Figure 11 (b) 를 보면 백금 코팅 전극의 표면을 구성하고 있는 결정구조를 정성적으로 확인할 수 있고 극 전환 전/후 그 구성비율을 정량적으로 확인할 수 있다. 처음부터 백금 코팅 전극 표면은 Pt metal, PtO, PtO₂ 로 구성되어 있으며 극 전환에 따라 그 구성이 달라지게 된다.

극 전환 주기에 따라 전극 표면의 Pt metal, PtO, PtO₂ 구성비율이 변하는 것은 환원 전류가 인가되는 시간에 따라 백금 산화물이 백금으로 환원되는 정도가 다르기 때문이다.

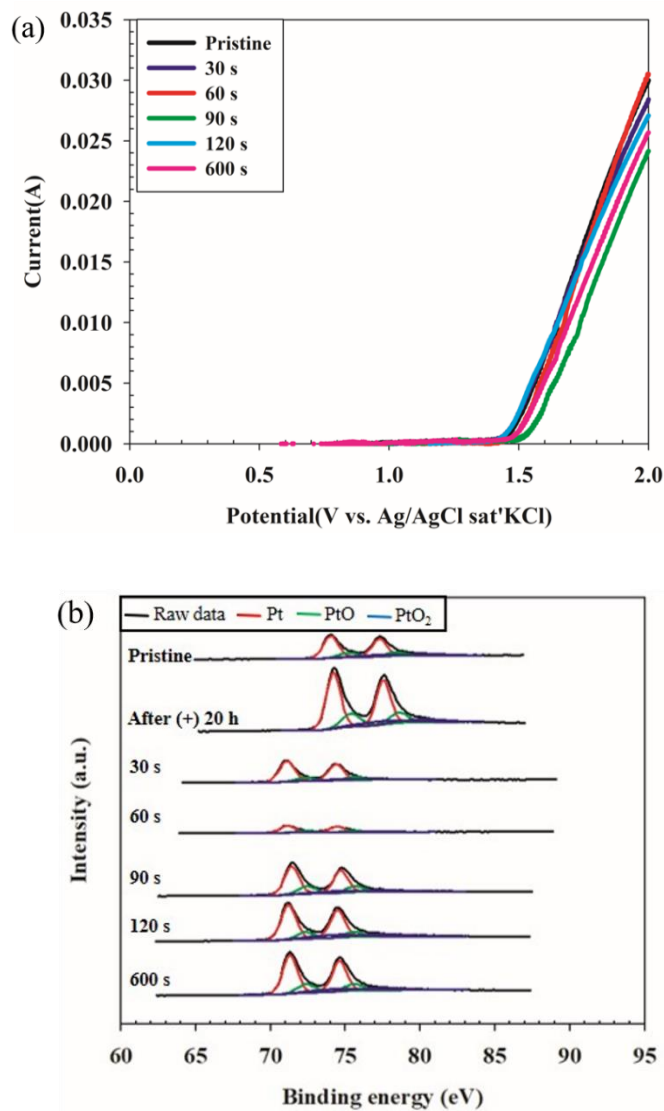


Figure 11. (a) LSV of Pt coated electrode with different polarity reversal periods for 1 h operation; electrolyte 0.1 M NaCl 30 mL, stirring at 300 rpm, pH 7, 25 ° C, scan range from 0 to 2.0 V, scan rate 10 mV/s. (b) XPS spectra of pristine Pt coated electrode, after anodic current for 20 h and 1 h polarity reversal operation with polarity reversal period of 30 s, 60 s 90 s, 120 s, 600 s.

4.3. Pt/PtO_x 비율과 염소 발생 효율 간의 관계

Figure 12 는 1 M NaCl 용액에서 극 전환 주기에 따른 1 시간 극 전환 후 전극 표면의 Pt/PtO_x 비율을 나타낸다. 고 농도 용액에서도 마찬가지로 극 전환하지 않았을 때는 Pristine 백금 코팅 전극에 비해 Pt/PtO_x 비율이 감소하고, 극 전환 후에는 Pt/PtO_x 비율이 증가한 것을 확인할 수 있다. 그러나 0.1 M NaCl 용액과 달리 극 전환 주기에 따른 Pt/PtO_x 비율의 경향성을 나타내지 않았다. 이를 바탕으로 Figure 13 에 1 M NaCl 용액에서 Pt/PtO_x 비율에 따른 염소 발생 효율을 그래프로 나타내 보면, 고 농도 용액에서는 Pt/PtO_x 비율과 관계없이 염소 발생 효율이 높게 나타나는 것을 관찰하였다. 이는 앞서 고 농도 NaCl 용액 (1 M, 5 M NaCl) 에서 장시간 전극이 산화되더라도 염소 발생 효율이 감소하지 않는 것 과 같이 고 농도 NaCl 용액에서는 물질 전달이 활발히 일어나 염소 발생 효율이 전극 표면의 산화 상태에 영향을 받지 않는 것을 나타낸다.

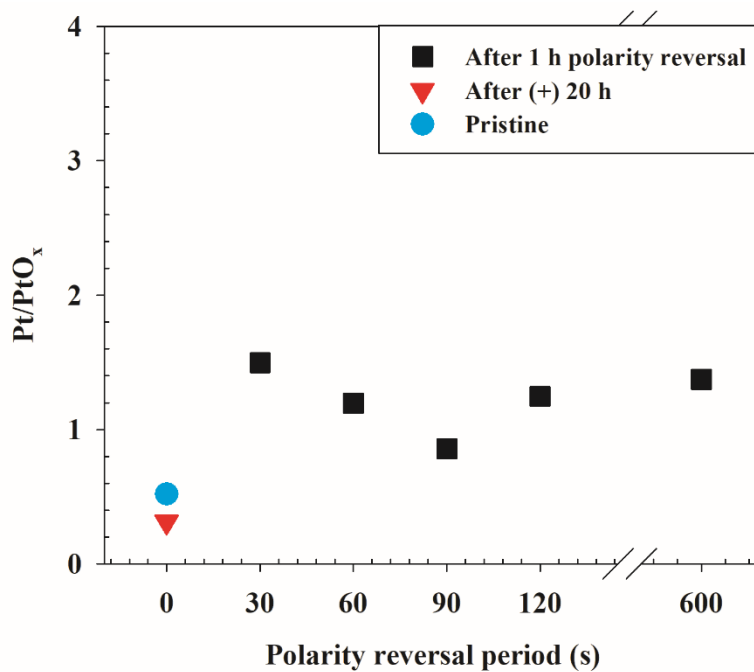


Figure 12. Pt/PtO_x ratio on Pt coated electrode surface after 1 h polarity reversal operation in 1 M NaCl solution with different polarity reversal periods (30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 600 s) from XPS quantitative analysis.

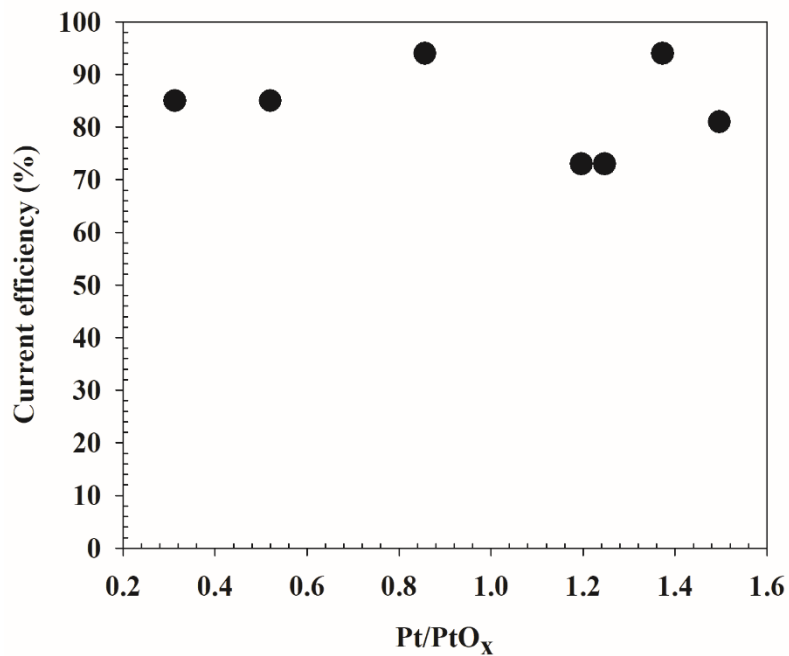


Figure 13. Plot of chlorine generation efficiency vs. Pt/PtO_x ratio on the electrode surface. The amount of Pt and Pt oxides on each Pt coated electrode is calculated by XPS quantitative analysis; 1 h polarity reversal operation in 1 M NaCl with polarity reversal period 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 600 s and only anodic current for 20 h.

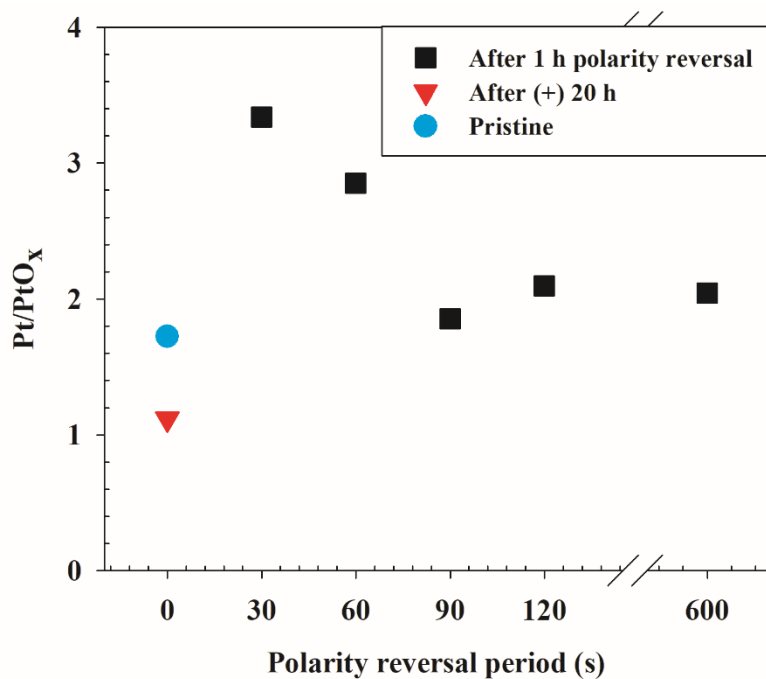


Figure 14. Pt/PtO_x ratio on Pt coated electrode surface after 1 h polarity reversal operation in 0.1 M NaCl solution with different polarity reversal periods (30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 600 s) from XPS quantitative analysis.

한편, Figure 14 를 보면 XPS 정량 분석을 통해서 극 전환 주기에 따른 0.1 M NaCl 용액에서 극 전환 1 시간 후 백금 코팅 전극 표면의 Pt/PtO_x 비율을 알 수 있다. 앞서 Figure 11 (b) 에서 극 전환 주기에 따른 전극 표면의 백금과 백금 산화물의 변화를 정성적으로 확인한 것과 같이 XPS 정량분석을 통해 전극 표면의 Pt/PtO_x 비율이 실제 변화가 있음을 위와 같이 확인하였다. 이를 통해, 극 전환을 하지 않은 경우에는 20 시간 후에 Pt/PtO_x 비율이 감소했는데, 극 전환을 한 후에는 Pt/PtO_x 비율이 증가했음을 알 수 있다. 또한, 극 전환 주기가 90초 일 때는 제외하고 극 전환 주기가 짧을수록 Pt/PtO_x 비율이 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 앞서 Figure 10 에서 염소 발생 효율도 극 전환 주기가 짧을수록 증가한 것과 마찬가지로 결과로써 Pt/PtO_x 비율과 염소 발생 효율의 연관성을 더 강화하는 결과라고 할 수 있다.

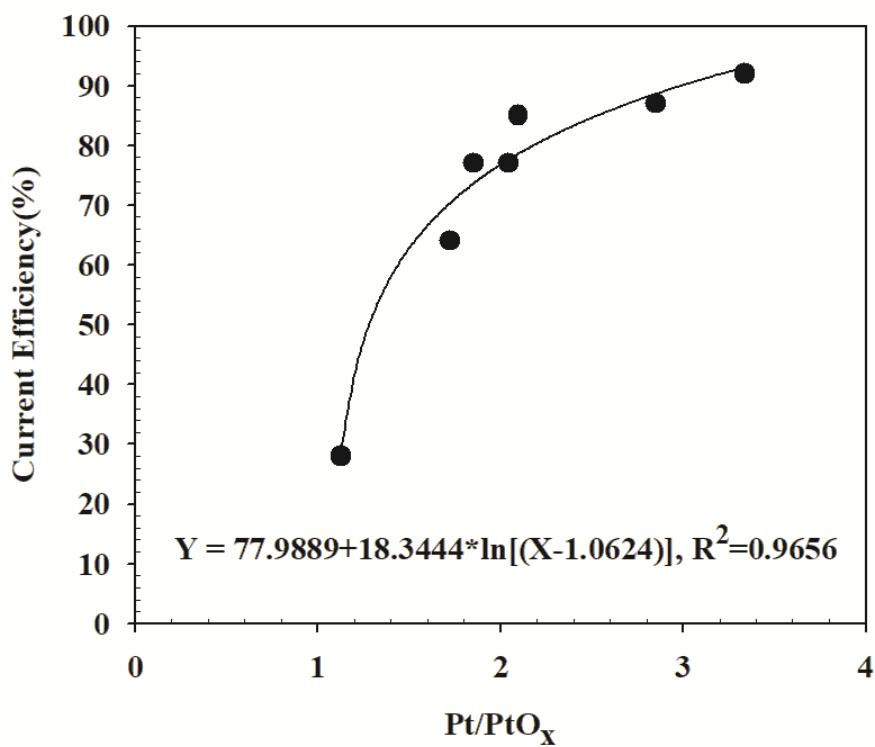


Figure 15. Plot of chlorine generation efficiency vs. Pt/PtO_x ratio on the electrode surface. The amount of Pt and Pt oxides on each Pt coated electrode is calculated by XPS quantitative analysis; 1 h polarity reversal operation in 0.1 M NaCl with polarity reversal period 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 600 s and only anodic current for 20 h.

Figure 15 에서 Figure 14 를 바탕으로 각 전극 표면의 Pt/PtO_x 비율에 따른 염소 발생 효율을 도시하였다. 0.1 M NaCl 용액에서는 극 전환 주기 별로 1 시간 극 전환 후 각 전극의 염소 발생 효율은 위와 같이 Pt/PtO_x 비율과 로그 함수적 비례 관계를 갖는다. 선형 증가를 보이는 구간을 보면 극 전환 후 Pt/PtO_x 비율이 증가할수록 염소 발생 효율이 향상됨을 알 수 있다. 한편, 오직 산화 전류만 20 시간 동안 인가할 경우 Pt/PtO_x 비율은 1.1174 로 위의 로그함수 관계를 더욱 극명하게 보여주는 값이라 할 수 있다. 이는 백금 산화물에 비해 Pt metal site 가 많을 경우, 백금 코팅 전극의 전기화학적 활성이 좋아지는 선행 연구결과와 일치함과 더불어 실제로 Pt/PtO_x 비율이 염소 발생 효율을 결정짓고 특히 염소 발생 반응에 있어서는 그 관계가 로그함수적 비례관계를 보이면서 염소 발생 효율이 증가함을 나타내는 결과이다.

제 5장 결론

0.1 M NaCl 용액과 같은 저 농도 용액에서 백금 코팅 전극의 염소 발생 효율이 급격히 감소함을 확인하였고, 이는 전극이 산화되면서 염화 이온의 mass transfer 특성 변화가 주요 원인임을 알 수 있었다. 또한, 1 시간 극 전환 후 백금 코팅 전극은 극 전환 주기에 따라 염소 발생 효율이 약 96%까지 향상됨을 관찰하였다. 이 때, 0.1 M NaCl 용액에서 극 전환 후 염소 발생 효율과 Pt/PtO_x 비율은 극 전환 주기가 짧을수록 증가하는 경향을 나타내는데, 이는 장기 운전 시 염소 발생 효율의 감소, 그리고 극 전환 후 염소 발생 효율의 증가는 전극 표면의 산화상태와 연관이 있음을 간접적으로 보여준다. 이를 바탕으로 전극 표면의 Pt/PtO_x 비율과 염소 발생 효율 사이의 관계를 그래프로 도시해 보면 전극 표면의 Pt/PtO_x 비율에 따라 염소 발생 효율은 로그 함수적 비례 관계를 보이며 증가함을 실험적으로 확인하였다. 따라서 이러한 극 전환 후 백금 코팅 전극 표면의 Pt/PtO_x 비율과 염소 발생 효율 간의 관계를 바탕으로 최적 극 전환 주기를 찾아 전극 표면의 Pt/PtO_x 비율을 조절할 수 있다면 백금 코팅 전극의 염소 발생 효율을 실제 현장 요구를 맞추는데 큰 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] J. Kim, C. Kim, S. Kim, and J. Yoon, “A Review of Chlorine Evolution Mechanism on Dimensionally Stable Anode (DSA ®),” vol. 53, no. 5, pp. 531–539, 2015.
- [2] A. Kraft, “Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material - Open Access Library,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 2, pp. 355–385, 2007.
- [3] K. H. Ek, G. M. Morrison, and S. Rauch, “Environmental routes for platinum group elements to biological materials - A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 334–335, pp. 21–38, 2004.
- [4] S. Trasatti, “Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine,” *Electrochim. Acta*, vol. 29, no. 11, pp. 1503–1512, 1984.
- [5] A. Kraft, “Electrochemical water disinfection: A short review,” *Platin. Met. Rev.*, vol. 52, no. 3, pp. 177–185, 2008.
- [6] A. Kraft *et al.*, “Electrochemical water disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 29, pp. 861–868, 1999.
- [7] A. Kraft, M. Blaschke, D. Kreysig, B. Sandt, F. Schröder, and J. Rennau, “Electrochemical water disinfection. Part II: Hypochlorite production from potable water, chlorine consumption and the problem of calcareous deposits,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 29, no. 8, pp. 895–902, 1999.
- [8] S. Trasatti, “Electrocatalysis: understanding the success of DSA®,” *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15–16, pp. 2377–2385, 2000.
- [9] N. Menzel, E. Ortel, K. Mette, R. Kraehnert, and P. Strasser,

- “Dimensionally stable Ru/Ir/TiO₂-anodes with tailored mesoporosity for efficient electrochemical chlorine evolution,” *ACS Catal.*, vol. 3, no. 6, pp. 1324–1333, 2013.
- [10] S. Kim, G. Yu, T. Kim, K. Shin, and J. Yoon, “Rapid bacterial detection with an interdigitated array electrode by electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochim. Acta*, vol. 82, pp. 126–131, 2012.
- [11] S. Trasatti, “Progress in the understanding of the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes,” *Electrochim. Acta*, vol. 32, no. 3, pp. 369–382, 1987.
- [12] H. Over, “Atomic scale insights into electrochemical versus gas phase oxidation of HCl over RuO₂-based catalysts: A comparative review,” *Electrochim. Acta*, vol. 93, pp. 314–333, 2013.
- [13] R. S. Patil, V. A. Juvekar, and V. M. Naik, “A polarity switching technique for the efficient production of sodium hypochlorite from aqueous sodium chloride using platinum electrodes,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 50, pp. 19426–19437, 2014.
- [14] B. E. Conway, “Electrochemical At Noble Metals Oxide Film Formation As a Surface-Chemical Process,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 49, no. 95, pp. 331–452, 1995.
- [15] T. T. P. Xuan, T. T. T. Le, P. D. Tran, B. Van Pham, D. H. Tong, and M. C. Dang, “Oxidation of a platinum microwire surface applied in glucose detection,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 1, no. 2, pp. 2–6, 2010.
- [16] R. S. Patil, V. A. Juvekar, and V. M. Naik, “Oxidation of chloride ion on platinum electrode: Dynamics of electrode passivation and its effect on oxidation kinetics,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 23, pp. 12946–12959, 2011.

- [17] I. Eis, X. P. S. Studies, A. Sun, J. Franc, and D. D. Macdonald, "Growth and Properties of Oxide Films on Platinum," pp. 260–277, 2006.
- [18] P. Hayfield, "Development of the Noble Metal / Oxide Coated Titanium Electrode. Part 2: The Move From Platinum/Iridium To Ruthenium Oxide Electrocatalysts," *Platin. Met. Rev.*, vol. 42, no. 2, pp. 46–55, 1998.
- [19] S. Gilman, "Electrochemical surface oxidation of platinum," *Electrochim. Acta*, vol. 9, no. September 1963, 1964.
- [20] D. Hasson, G. Sidorenko, and R. Semiat, "Calcium carbonate hardness removal by a novel electrochemical seeds system," *Desalination*, vol. 263, no. 1–3, pp. 285–289, 2010.
- [21] I. Zaslavski, H. Shemer, D. Hasson, and R. Semiat, "Electrochemical CaCO₃ scale removal with a bipolar membrane system," *J. Memb. Sci.*, vol. 445, pp. 88–95, 2013.
- [22] D. Hasson, V. Lumelsky, G. Greenberg, Y. Pinhas, and R. Semiat, "Development of the electrochemical scale removal technique for desalination applications," *Desalination*, vol. 230, no. 1–3, pp. 329–342, 2008.
- [23] D. Hasson, G. Sidorenko, and R. Semiat, "Low electrode area electrochemical scale removal system," *Desalin. Water Treat.*, vol. 31, no. 1–3, pp. 35–41, 2011.
- [24] C. Comninellis, "Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion / Combustion of Organic Pollutants," *Electrochim. Acta*, vol. 39, no. 1, pp. 1857–1862, 1994.
- [25] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M. A. Rodrigo, and C. Comninellis, "Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 3, p. D79, 2003.

- [26] C. Comninellis and G. P. Vercesi, "Problems in DSA® coating deposition by thermal decomposition," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, no. 2, pp. 136–142, 1991.
- [27] A. Kraft, M. Blaschke, and D. Kreysig, "Electrochemical water disinfection Part III: Hypochlorite production from potable water with ultrasound assisted cathode cleaning," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, no. 6, pp. 597–601, 2002.
- [28] G. A. Frumkin, A. N.; Tadoradze, "The Mechanism of Ionization of Molecular Chlorine at a Platinum Electrode.," *Z. Electrochem.*, no. 62, p. 251, 1958.
- [29] G. A. Tedoradze, "Oxidation Kinetics of Chloride Ions on Platinum.," *Zh. Fiz. Khim.*, no. 33, p. 129, 1959.
- [30] H. Chang, F. T.; Wick, "Halogen Overvoltage.," *Z. Phys. chem.*, no. A172, p. 448, 1935.
- [31] M. Thomassen, B. Børresen, G. Hagen, and R. Tunold, "Chlorine reduction on platinum and ruthenium: The effect of oxide coverage," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 5, pp. 1157–1167, 2005.
- [32] B. V. Tilak, "Kinetics of Chlorine Evolution—A Comparative Study," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, no. 8, pp. 1343–1348, 1979.
- [33] B. E. Conway and D. M. Novak, "Electrocatalytic effect of the oxide film at Pt anodes on Cl• recombination kinetics in chlorine evolution," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 99, no. 2, pp. 133–156, 1979.
- [34] J. A. Burrows, I. R.; Entwisle, J. H.; Harrison, "The Mechanism of Oxidation of Chloride Ions on Platinum and Ruthenium(IV) Oxide/Titanium Oxide Electrodes, and the Reduction of Molecular Chlorine on Platinum.," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, no. 77, p. 21,

1977.

- [35] T. P. Hoar, "628 T. P. Hoar.," vol. 28, no. 31, pp. 628–646, 1969.
- [36] J. O. M. Bockris, "Kinetics of Activation Controlled Consecutive Electrochemical Reactions: Anodic Evolution of Oxygen," *J. Chem. Phys.*, no. 24, p. 817, 1956.
- [37] A. Damjanovic, A. Dey, and J. O. Bockris, "Kinetics of oxygen evolution and dissolution on platinum electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 11, no. 7, pp. 791–814, 1966.
- [38] S. Butler, "The anodic behaviour of metals. part 1.-platinum.," 1944.
- [39] J. Llopis and L. Jorge, "Electrochemical Corrosion of Iridium in Hydrochloric Acid Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110, no. 9, pp. 947–951, 1963.
- [40] M. W. Breiter, "Voltammetric study of halide ion adsorption on platinum in perchloric acid solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 8, no. 12, pp. 925–935, 1963.
- [41] H. M. Laboratorg and N. Haven, "The Capacity of Polarized Platinum Electrodes in Hydrochloric Acid," *J. Electrochem. Soc.*, 1953.
- [42] F. C. Anson and J. J. Lingane, "Chemical Evidence for Oxide Films on Platinum Electrometric Electrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 79, no. 18, pp. 4901–4904, 1957.
- [43] A. Hickling and W. H. Wilson, "The anodic decomposition of hydrogen peroxide," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 98, no. 11, pp. 425–433, 1951.
- [44] J. O. Bockris and A. K. M. S. Huq, "The Mechanism of the Electrolytic Evolution of Oxygen on Platinum," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 237, no. 1209, pp. 277–296, 1956.

- [45] T. Biegler and R. Woods, "Limiting oxygen coverage on smooth platinum anodes in acid solution," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 20, no. 1, pp. 73–78, 1969.
- [46] T. P. Hughes and G. Whittingham, "S T U D I E S IN ELECTRODE POLARISATION .," pp. 27–33, 1941.
- [47] A. T. Kuhn and P. M. Wright, "A study of the passivation of bright platinum electrodes," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 38, no. 2, pp. 291–311, 1972.
- [48] N. Sato and T. Notoya, "Measurement of the Anodic Oxide Film Growth on Iron for Hours Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals," *Fuel Cell*, vol. 114, no. 6, pp. 4–5, 1965.
- [49] M. Nagayama and M. Cohen, "The Anodic Oxidation of Iron in a Neutral Solution," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110, no. 6, p. 670, 1963.
- [50] E. H. Justin, A. A.; Kevin, S. A.; Rodney, "Reverse polarity cleaning and electronic flow control systems for flow intervention electrolytic chemical generation.," 2009/0229992A1, 2009.
- [51] W. M. James, A. T.; Brian, R. H.; Ajit, K. C.; Jeremy, J. V.; Dennis, E. B.; Myron, F. M.; Karl, "Method and apparatus for the electrochemical treatment of liquids using frequent polarity reversal.," 2011/0079520A1, 2011.
- [52] H. Kim, J. Kim, H. Lee, H. Park, K. Kang, and J. Yoon, "Article Characteristics of Energy Requirement for Chlorine Production by Portable Chlorine Disinfection Device," vol. 2, no. 1, pp. 55–60, 2016.
- [53] G. M. Bancroft, I. Adams, C. D. Bennewitz, J. D. Brown, and W. D. Westwood, "ESCA Study of Sputtered Platinum Films," *Anal. Chem.*, vol. 47, no. 3, pp. 586–588, 1975.

- [54] J. Jeong, C. Kim, and J. Yoon, “The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes,” *Water Res.*, vol. 43, no. 4, pp. 895–901, 2009.

Abstract

Pt coated electrode undergoes passivation because of the formation of an oxides film on the electrode surface and loses its initial activity quickly. And calcareous deposits which are formed on the counter electrode cause to reduce a disinfection performance. In order to solve these problems, periodic polarity reversal operation using platinum coated electrode has been introduced as an enhanced electrolytic chlorine generation from dilute aqueous solution. However, the reason for enhanced chlorine generation efficiency on Pt coated electrode after polarity reversal is still unknown.

The primary objective of this research is to investigate the relationship between the ratio of platinum to platinum oxides (Pt/PtO_x ratio) on Pt coated electrode surface and chlorine generation efficiency with different polarity reversal periods (30, 60, 90, 120, 600 s). It is observed that Pt coated electrode shows dramatic decrease in chlorine generation efficiency in 0.1 M NaCl solution and chlorine generation efficiency increased with Pt/PtO_x ratio after polarity reversal operation. In this regard, we confirmed that the relationship between Pt/PtO_x ratio on the electrode surface and chlorine generation efficiency shows logarithmic increase.

With this result, we propose that chlorine generation efficiency on Pt coated electrode can be optimized by controlling Pt/PtO_x ratio on the electrode surface.

Keywords: Pt coated electrode, Chlorine generation efficiency, Polarity reversal

감사의 글

아직 입학이 엿그제 같은데 벌써 졸업을 한다고 하니 그 동안 연구실에서의 힘들고 기뻐던 순간들이 주마등처럼 스쳐지나 갑니다.

늦은 나이에 대학원 생활을 시작하여 적응하기 쉽지 않았지만, 따뜻한 우리 연구실 사람들을 만나 여러 방면에서 도움을 받을 수 있어 고맙고 행복했습니다. 돌이켜보면 생각했던 것 보다 부족한 부분들이 더 많았던 것 같아 아쉬움이 남지만, 고마운 분들께 짧게나마 감사의 말씀을 남기며 새로운 시작을 하려 합니다.

먼저, 연구지도 뿐만 아니라 여러 방면으로 지도 해 주신 윤제용 교수님께 진심으로 감사드립니다. 또한, 논문 심사를 위해 귀한 시간 내 주신 최장욱 교수님과 이창하 교수님께 감사드립니다.

언제 어디서든 아들을 위해 항상 기도 해주시고 아낌없이 지원해주시는 아빠, 엄마 그리고 누나. 주말마다 사랑스럽고 귀여운 몸짓으로 삼촌을 기쁘게 해주는 하나밖에 없는 조카 태현이. 뒤에서 묵묵히 응원해주시는 매형. 그리고 엄마 같은 영숙이모. 우리 가족 모두 사랑하고 감사합니다. 몸과 마음이 지치고 힘들 때 마다 옆에서 힘이 되어준 희수, 고맙고 사랑합니다.

걱정, 고민거리 들어주며 항상 든든하게 옆에서 응원해준 “四色” 친구들, 동렬이, 정근이, 지현이 그리고 표군. 2년 동안 매일같이 함께하며 기쁨과 슬픔을 함께 나눈 태영이 형, 민준이. 연구가 막힐 때마다 사이다 같은 조언을 해 준 성수, 성필이, 규식이, 선이, 지예 그리고 미국 스타일 방장 지호. 세상에 둘도 없는 동기 성일이 형, 재욱이 형. 다시 곧 만나 먼 여정을 함께할 석이, 제주도에서 잊지 못할 추억을 만들어 준

화주. 귀엽고 발랄한 동생들 규린, 나영이. 연구실 밖에서도 큰 힘이 되어준 한선이, 홍식이, 춘수 형, 성환이 형, 재환이 형, 병호 형, 영빈이 형, 지현이, 성근이, 효현이, 동우. 그리고 외국인 친구들 Trung 과 Pallavi.

모두에게 진심으로 감사한 마음을 전하며, 앞으로도 이 글을 읽는 모두가 건강하고 행복하기를 기원하겠습니다.

2019 년 1월

이용희 드림