

TECHNICAL NOTE

촉매성 산화물 전극 (DSA, Dimensionally Stable Anode)의 가속수명 테스트 방법과 장치에 관한 기초 연구

김동석 · 박영식^{1)*}

대구가톨릭대학교 환경과학과, ¹⁾대구대학교 창조융합학부

A Basic Study on Accelerated Life Test Method and Device of DSA (Dimensionally Stable Anode) Electrode

Dong-Seog Kim, Young-Seek Park^{1)*}

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 38430, Korea

¹⁾Division of Creative Integrater General Studies, Daegu University, Gyeongsan 38453, Korea

Abstract

The lifetime of the electrode is one of the most important factors on the stability of the electrode. Since the lifetime of the DSA (Dimensionally stable anode) electrode is long, an accelerated lifetime test is required to reduce the test time. Because there is no basis or standard method for accelerated lifetime testing, many researchers use different methods. Therefore, there is a need for basis and methods for accelerated lifetime testing that other researchers can follow. We designed a reactor system for accelerated lifetime testing and planned specific methods. Reactor system was circulating batch reactor. Reactor volume and cooling water tank were 12.5 L and 100 L, respectively. Electrode size was 2 cm x 3 cm (real electrolysis area, 5 cm²). In order to maintain the harsh conditions, accelerated lifetime test was carried out in a high current density (0.6 A/cm²) and low electrolyte concentration (NaCl, 0.068 mol/L). Maintaining a constant temperature was an important operation parameter for exact accelerated lifetime test. As the accelerated lifetime test progressed, the active component of electrode surface was consumed and desorption occurred. At the point of 5 V rise, corrosion of the surface of the base material(titanium) also started.

Key words : Dimensionally stable anode, Accelerated lifetime test, Electrolysis, Stability, Temperature preserve

1. 서론

인구의 증가로 인해 오염된 물의 양이 증가하고 있고, 산업화와 공업화로 인해 다양한 종류의 오·폐수가 발생하고 있어, 기존의 처리 공정으로는 처리하기 어려운 난분해성 물질들도 많이 배출되어 이들을 처리

할 수 있는 새로운 수처리 공정이 필요한 실정이다 (Chen, 2004).

최근 많이 연구되고 있는 수처리 공정 중 전기화학적 처리공정은 약품을 사용하지 않아 환경 친화성이 있고, 장치와 운전이 간단한 장점이 있는 고도산화공정이다. 전기화학적 처리공정은 용해성 전극이 용해

Received 9 May, 2017; Revised 25 July, 2017;

Accepted 10 August, 2017

*Corresponding author: Young-Seek Park, Division of Creative Integrater General Studies, Daegu University, Gyeongbuk 38453, Korea

Phone: +82-53-850-4571

E-mail: yspark@daegu.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

되어 응집제로 작용하여 오염물질을 응집·침전시키는 전기응집 공정, 스테인리스 스틸, 티타늄 표면에 주로 백금족 원소를 코팅한 촉매성 산화물 전극(DSA, Dimensionally Stable Anode) 등의 불용성 전극을 이용하여 물을 전기분해할 때 발생하는 산소와 수소 기포로 부유물질을 부상시키는 전기부상 공정과 오염물질을 수중에서 산화시키는 전기산화 공정으로 나눌 수 있다(Jüttner et al., 2000; Kim and Park, 2009).

전기산화 공정에 주로 이용되는 촉매성 산화물 전극에 전류를 인가할 경우 산소가 발생하는 전위 전후에서 여러 종류의 활성종이 생성되는 데, 이들 활성종은 산화력이 높기 때문에 수중의 난분해성 유기물을 분해할 수 있는 공정이다. DSA 전극을 이용한 전기산화 공정은 최근 선박평형수를 비롯한 다양한 수처리 분야에서 많은 관심을 받고 있다(Kim et al., 2002; Jung et al., 2013). 많은 연구자들이 여러 가지 종류의 전극을 이용하여 다양한 오염물질의 산화, 전극의 활성도와 전극 재료의 전기화학적 안정성의 개선과 공정의 성능에 영향을 주는 인자와 오염물질 분해에 대한 제거기작과 동력학에 대해 연구하여 왔었다(Chen, 2004).

DSA 전극의 특성은 전극의 활성과 같은 전기화학적 특성, 전극의 유기물 분해 성능 및 DSA 전극의 수명 등이 있다. 이중 전극의 수명은 전극 성능과 같이 전극의 제조나 선정 과정에서 평가되어야 할 매우 중요한 인자 중의 하나이다(Kim et al., 2002; Song et al., 2007; Jia et al., 2010). DSA 전극은 수명이 짧게는 수백 시간에서 수년에 이르기 때문에, 전극 수명 테스트의 경우 테스트 시간을 줄이기 위하여 실제 전기분해 반응보다 가혹한 조건에서 운전하는 것이 대부분이며, 이를 가속수명 테스트(ALT, Accelerated Lifetime Test)라고 한다. 가속수명 테스트는 황산이나 NaCl 용액 등의 전해질 용액 중에 전기분해를 실시하여 초기 전압에 대해 최종 전압이 5 V ~ 10 V 증가할 때 전극의 수명이 다한 것으로 평가한다(Yi et al., 2007). 그러나 전극 개발에 있어서 전극 수명은 매우 중요한 인자이지만, 전극에 대한 연구 대부분은 성능 연구에 치우쳐져 있고, 가속수명 테스트에 대한 표준적인 방법이나 기준이 없이 운전 전압의 증가를 기준으로 하여 각 연구자에 따라 다른 테스트 방법을 사용

하고 있다(Chen et al., 2011; Park et al., 2013).

그러므로 본 연구에서는 여러 문헌에서 간단하게 제시된 DSA 전극의 가속수명 테스트법을 확립하기 위하여 가속수명 테스트를 위한 실질적인 반응기 시스템과 테스트 방법을 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 예비 가속수명 테스트

예비 가속수명 테스트는 회분식으로 실시하였으며, 사용한 반응기는 5 L 규모로 10 cm × 10 cm 크기의 메시형 전극을 사용하여 실험하였다(Fig. 1) 전해질로 6 mol/L의 황산 용액을 사용하여 실험을 수행하였다.

실험에 사용한 양극은 티타늄 표면에 Ru-Ir과 Ru-Pd을 코팅한 전극, 음극은 백금 코팅 전극이었다. 본 연구에서는 편의상 Ru-Ir 전극을 A 전극, Ru-Pd 전극을 B 전극이라고 칭하였다. A 전극과 B 전극은 주성분이 같고 보조성분만 다를 뿐 같은 제조법으로 제조하였다. 전극을 두 종류 사용한 것은 가속수명 테스트 시험을 검증하기 위한 것이다.

A 전극은 15 A에서 실험을 수행하였고, B 전극은 5 A에서 실험을 수행하였으며, 직류 전원 공급장치(Hyunsung, 50 V, 20 A)를 사용하였다.

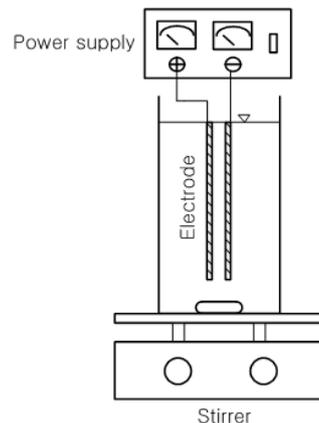


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical reactor.

2.2. 가속수명 테스트

예비 가속수명 테스트에서 나타난 문제점을 개선하여 전극의 크기를 줄이고 반응기를 12.5 L로 증가

시킨 후, 온도 유지를 위해 아이스 팩을 투입하였으나 온도가 상승하였다. 따라서 본 가속수명 테스트는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 2차로 개선하여 순환 회분식 반응기를 가속수명 테스트에 사용하였다. 예비 테스트에서는 큰 전극을 사용하여 높은 전류에서 실험하였는데, 발열이 높아서 안정적인 테스트가 어려워 전극의 크기를 예비 테스트보다 20배 줄여서 실험하였다. 전극은 2 cm × 3 cm(실제 전기분해 면적, 5 cm²) 크기의 메시형 전극을 사용하였으며, 전원 공급장치의 집게와 연결 부근에서의 과열 현상을 방지하기 위하여 전극 상부에 1 cm × 2 cm 크기의 다리를 가지도록 전극을 제작하여 전극이 수면 위로 올라오게 제작하였다. 수온의 변화가 전원 공급장치의 전류 상승과 직접적인 관련이 있는 것으로 나타나, 냉각을 위하여 반응기 하부에 반응기보다 8배 큰 100 L 규모의 냉각 수조를 두고 냉각장치를 연결하여 물을 연속적으로 순환시켜 22±1 °C의 항온상태를 유지하였다. 냉각 수조의 물을 펌프로 반응기로 유입시키고 반응기의 물을 냉각 수조로 배출하여 냉각시켰다(Fig. 2). 가속수명 테스트용 반응기의 부피는 12.5 L이며, 전극 사이의 간격을 5 mm로 유지한 조건에서 전해질로 NaCl을 용해시켜 가속수명 테스트를 하였다(Park et al., 2013).

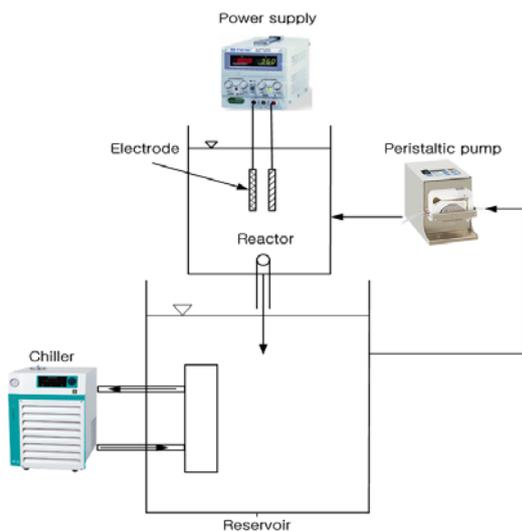


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for accelerated life test.

실험에 이용할 전압과 전류량을 결정하기 위한 예비 테스트 결과, NaCl 4 g/L의 전해질 조건에서 전극 수명이 다할 때의 전압 상승(5 V)과 여유치 전압 5V 정도를 고려하여 전원 공급장치의 최고 전압인 50 V와의 전압 간격이 10 V 정도가 되도록 초기 전압을 33~35 V를 높여 인가할 수 있는 전류인 3 A(0.6 A/cm²)를 인가하여 실험하였다.

2.3. 분석 및 측정

SEM은 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, HITACHI, S-4300, Japan)을 이용하여 전극의 표면을 촬영하였으며, 전극의 표면 물질은 EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, HORIBA, 6853-H, Japan)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 예비 가속수명 테스트

전해질로 6 mol/L의 황산용액을 사용하여 5 L 규모의 회분식 반응기와 10 cm × 10 cm 크기의 A (Ru-Ir) 전극을 이용한 가속 수명 테스트가 15 A(0.15 A/cm²), 초기 전압 3.3 V에서 실시하였다. 전원 공급 후 양극과 전원 공급기의 집게 부분이 붉게 변하고 연기가 많이 발생하는 과열현상이 생겼다. 양극과 음극의 전극 집게가 실험 15분 만에 녹아서 교체하였으며, 35분 후 전극 집게를 다시 교체하였다. 이후 20~30분 간격으로 양극과 음극의 전극 집게를 교체한 후 총 103.5분 만에 실험을 중단하였다. 특이한 현상은 실험 시간에 따라 전압이 계속 낮아져 실험 중단 시는 2.7 V까지 감소하였다. 이는 스테인리스 스틸로 이루어진 전극 집게가 녹아 황산용액의 전기전도도를 높여 전압이 감소한 것으로 생각되었다(Chen and Chen, 2005).

A 전극 실험에서 전류가 너무 높아 전극이 과열되었다고 판단하여 Ru-Pd 성분으로 이루어진 B 전극을 사용하여 실험하였다. A 전극에서 적용 전류가 너무 높다고 판단하여 B 전극의 경우 전해질 농도는 일정하게 유지하면서 전류 조건을 완화하여 적용 전류를 5 A(0.05 A/cm²)로 낮추어 실험하였으며 이때 적용 전압은 2.3 V이었다. 그러나 B 전극도 실험 2시간 만에

전극 집계가 녹는 현상이 발생하였으며, 6.8시간에는 전극 집계가 있는 부분의 양극이 녹아 구멍이 발생하였다. 7.6시간에는 집계와 연결되는 부분의 음극도 파손되었으며, 7.63시간에는 전원 공급장치의 전원이 꺼져 실험을 중단하였다(Park et al., 2013). A 전극과 B 전극을 구성하는 중 주성분이 Ru이므로 성분이 비슷하므로 가속수명 테스트를 위한 전극의 조건은 유사하다. 따라서 같은 전해질 조건에서 전류를 낮추면 테스트 시간이 당연하게 길어졌다. 가속수명 테스트를 위해서는 전극에 부하가 걸려야하는데, 전극 집계와 전극의 연결 부위에 부하가 걸리기 때문에 다른 방법을 찾아야한다고 판단되었다.

3.2. 예비 가속수명 테스트 분석과 본 테스트를 위한 준비

전극의 본 가속수명 테스트를 위해 타 연구자들이 보고를 분석하여, 가속수명 테스트에 이용한 전해질 종류, 전해질 농도, 적용 전류밀도 및 실험 온도를 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용한 전해질은 H₂SO₄, NaCl, NaOH 및 Na₂SO₄ 등으로 산, 염기, 염

등 다양한 종류의 전해질이 이용되는 것으로 나타났으며, 그 중 H₂SO₄을 이용한 경우가 가장 많았다. 가속수명 테스트에 이용된 전해질 농도의 범위는 0.01 mol/L부터 3 mol/L이었는데, 3 mol/L과 0.5 mol/L을 가장 많이 이용하여 실험하였다. 실험은 25~80℃의 다양한 온도 범위에서 이루어졌고, 25℃와 35℃에서 가장 많은 실험이 이루어졌다. 전류밀도의 범위는 0.35~4 A/cm²이었고, 1 A/cm²의 전류밀도에서 가장 많은 실험이 이루어졌다(Park et al., 2013). 연구자들에 따라 다양한 실험조건에서 가속수명 테스트가 이루어졌는데, 이는 일정한 규칙이나 명확한 방법이 제시되거나 알려지지 않아 연구자에 따라 각자의 조건으로 연구한 것으로 판단되었다.

타 연구결과를 분석한 결과, 전해질과 전류밀도 조건은 주어졌으나 전압과 전극의 크기에 대한 자료 및 실험에 대한 구체적인 내용이 제시되지 않은 경우가 대부분이므로 문헌상에 제시된 조건만으로는 가속수명 테스트 수행을 위한 필요조건을 충분히 파악하기 힘든 것으로 판단되었다.

Table 1. Experimental conditions of accelerated life test proposed by several researchers

| Electrolyte type | Researcher | Electrolyte concentration (mol/L) | Current density (A/cm ²) | Temperature (°C) |
|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------|
| H ₂ SO ₄ | Comminellis and Vercesi, 1991 | 1.5 | 0.75 | 80 |
| | Chae et al., 2002 | 4 | 1 | 25 |
| | Kim et al., 2002 | 1 | 0.345 | 65 |
| | Cestarolli et al., 2003 | 0.5 | 0.4 | 25 |
| | Chen and Chen, 2005 | 3 | 0.5 | 25 |
| | Ding et al., 2007 | 0.5 | 0.1 | not shown |
| | Song et al., 2007 | 3 | 1 | 35 |
| | Xu et al., 2009 | 0.01 | 2 | 40 |
| | Zheng et al., 2011 | 0.5 | 4 | 80 |
| | Liu et al., 2011 | 3 | 1 | 25 |
| | This study 1 st experiment | 6 | 0.15 | 25 |
| NaOH | Jia et al., 2010 | 1 | 1 | 35 |
| NaCl | Yi et al., 2007 | 0.5 | 2 | 35 |
| | Chen et al., 2011 | 0.5 | 1 | 35 |
| Na ₂ SO ₄ | This study 2 nd experiment | 0.068 | 0.6 | 22 |
| | Hu et al., 2008 | 0.05 | 0.5 | |
| | Cui et al., 2009 | 0.1 | 0.1 | not shown |

또한, 전원 공급장치에서 15 A를 인가하면서 부하가 가해져 전극의 끝단과 집게 부분에서 가열 현상이 발생하였으므로, 전원 공급장치의 용량을 늘려야 하지만 한계가 있으므로 전극의 크기를 줄여 실험할 필요가 있을 것으로 판단되었다. 본 실험에 사용한 50 V, 20 A라는 직류 전원 공급장치의 특성상 전류를 높이는 방법보다는 전압이 높은 조건에서 원하는 범위의 전류량으로 변화시켜 운전하는 것이 적합한 방법으로 생각되었다(Hyunsung E&E, 2013). Yi et al.(2007)는 가속수명 테스트는 통상적인 산업적 전기분해 조건보다 전류밀도는 상대적으로 높게, 전해질 농도는 낮게 유지하여 실험하여야 한다고 보고한 바 있다. 예비 테스트는 전해질 농도가 다른 연구자들보다 높은 것으로 나타났고, 전류밀도는 0.15 A/cm²로 다른 연구자들보다 낮은 것으로 나타나 본 테스트는 전극의 크기를 줄여 전류를 높이고 전해질 농도를 낮추어 예비 테스트와 다르게 실험하였다.

전극을 2 cm × 3 cm 크기로 제작한 후, 가속 조건에서 실험하기 위하여 전해질 농도를 NaCl 4 g/L(0.068 mol/L)로 낮추어 본 테스트를 위한 예비 테스트를 다시 실시하였다. 본 실험 조건은 전해질 종류는 다르지만 Hu et al.(2008)의 전류밀도와 전해질 농도가 비슷한 것으로 나타났다.

NaCl 0.068 mol/L를 첨가한 A 전극의 경우, 3 A (0.6 A/cm²)의 전류를 인가하는데 37.5 V의 전압이 필요한 것으로 나타나, 최대 전압 50 V인 조건에서 수명 판단 기준인 5 V 전압 상승을 제하고 7.5 V의 전압 여유가 있으므로 실험에 적절한 전압 상태인 것으로 판단되었다. 예비 테스트의 경우 전극의 면적이 100 cm²으로 전원공급기의 운전한계 전류인 20 A에 가까운 총 15 A의 전류를 인가하여도 전류밀도는 0.15 A/cm²로 상대적으로 낮았으나, 2차 테스트의 경우는 전기분해 면적은 5 cm²이기 때문에 3 A의 전류 인가만으로도 0.6 A/cm²의 비교적 높은 전류밀도를 유지할 수 있었다(Park et al., 2013).

가장 많이 사용되지만 위험한 황산대신 NaCl을 전해질로 사용하였다. 0.068 mol/L의 NaCl 농도는 전해질 농도는 낮고 전압은 높은 가속한 조건을 만들 수 있는 것으로 나타났다. 12.5 L의 회분식 반응기에서 실험 시작과 함께 전압이 급격하게 감소하는 현상이 관

찰되어, 이에 대한 원인을 규명하기 위하여 반응기 온도를 측정하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 수온이 증가하는 경우 전압이 내려가서, 수온의 변화에 따른 전압의 변화를 없애기 위해 반응기 내에 얼음 팩을 투입하였다. 온도 조절 후 전압과 온도 변화를 고찰한 결과, 온도가 감소하면 전압은 올라가며 온도가 일정하게 유지될 경우 전압도 일정하게 유지되는 것으로 나타났다. 전압의 증가를 전극의 수명에 대한 판단 지표로 활용하기 위해서는 수온을 일정하게 제어할 필요성이 나타났지만 얼음 팩만으로는 수온을 일정하게 유지하기 어려웠다. 온도를 일정하게 제어한 상태에서 실험하기 수행하기 위해 새로운 시스템의 반응기를 구성하는 것이 필요하다고 판단되었다.

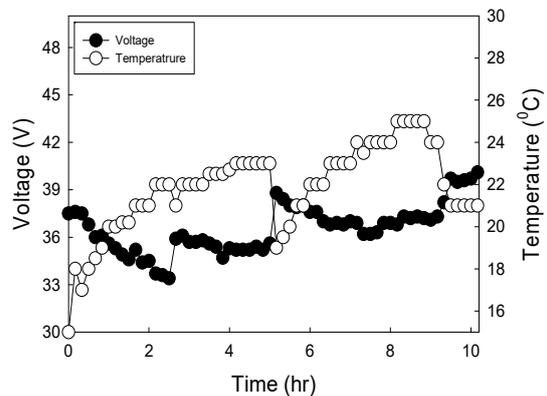


Fig. 3. Variation of voltage and temperature with accelerated life test (A electrode).

수온의 상승을 막기 위하여 반응기를 Fig. 2와 같이 순환 회분식 시스템으로 제작하였고, 냉각 수조는 100 L 규모로 제작하고 냉각기를 연결하였다.

3.3. 가속수명 테스트

A 전극을 양극으로 이용하고 백금 전극을 음극으로 사용하여 초기 전압은 35.1 V에서 실험하였다. 실험은 하루 3-4시간 수행하였다. 음극에 흡착물이 계속 부착되기 때문에 음극의 영향을 배제하기 위하여 실험 시 6 mol/L 황산 용액에 비연속적(하루 실험 후 다음날 실험 시 전극 세척 후 실험)으로 5초간 함침시킨 다음 증류수로 세척한 후 사용하였으며, 총 실험기간 동안 7회 세척을 실시하였다. Fig. 4에 나타난 바와

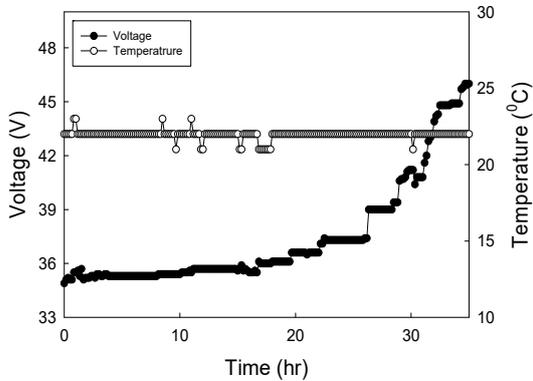


Fig. 4. Variation of electrode voltage and temperature with time in A electrode.

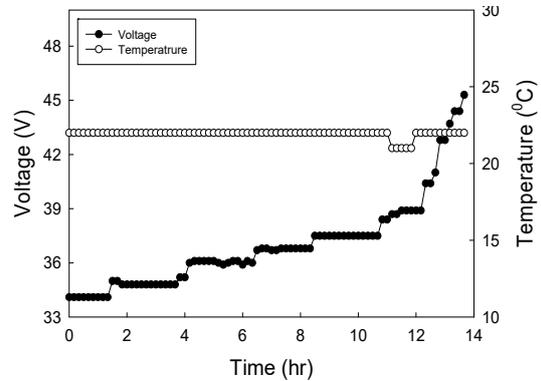


Fig. 5. Variation of electrode voltage and temperature with time in B electrode.

같이 실험 시작시 냉각기나 히터에 의해 온도가 21°C 나 23°C로 일시적인 상승 또는 하강하였으나 전체적으로 설정 온도인 22°C를 일정하게 유지하는 것으로 나타났다.

26.5시간 후 음극인 백금 전극 주변에 흰색의 침전물이 관찰되었으며, 침전물을 제거한 후 전압이 37.4 V에서 39.0 V로 상승하였다. 28.6시간에 양극 상단에 부식이 발생하였으며, 음극인 백금 전극 주변에 흰색의 침전물이 관찰되었다.

Kim et al.(2014)과 함께 실시한 유사한 실험 조건에서 실시한 전기분해 반응의 이전 실험자료를 보면 백금 전극 표면에 부착되는 백색물질을 EDX로 분석한 결과 전기분해 전의 백금 전극표면의 경우 질량비는 O가 5.60%, Ti가 0.50%, Pt가 93.90%로 나타났다. 전기분해 후 해수 성분중의 하나인 C(12.93%), O(12.78%), Ca(0.2%), Mg(0.97%), Ti(0.55%)가 검출되었으며, Pt는 표면에 다른 성분이 덮이기 때문에 93.9%에서 72.33%로 감소하는 것으로 나타났다.

백금 전극의 흰색 침전물을 제거한 후 전압이 39.0 V에서 39.4 V로 상승하였다. 전극에 인가되는 전압 변화를 보면 반응 15시간까지 변화가 거의 없으며 15시간부터 27시간까지 서서히 증가하다 29시간부터 빠른 전압 상승을 보이는 것으로 나타났다. 전극수명이 다한 것으로 판단하는 전압 상승인 5 V 전압 상승에 소요되는 시간은 29.9시간으로 나타났으며, 10 V 상승에는 34.3시간이 소요되었다. 5 V 상승에는 29.9

시간이 소요되지만, 추가 5 V의 상승에는 불과 4.4시간이 소요되어 일단 전압 상승이 시작되면 전극의 빠른 활성 감소와 부식으로 인해 전압 상승속도가 빨라지는 것으로 판단되었다. 5 V 상승에는 29.9시간이 소요되는데, 전극의 부식은 28.6시간부터 관찰되었다. 전극수명 테스트 후 전해질인 NaCl의 농도는 변화가 없는 것으로 나타났다.

A 전극에서 확립한 실험 전극 가속수명 테스트 조건에 위한 검정을 위하여 A 전극과 같은 크기의 B 전극을 양극으로, 같은 크기의 백금 전극을 음극으로 사용하였다. 본 실험은 총 4회 6 mol/L 황산으로 세척하였다. 실험 초기 3 A의 전류를 인가하는 데 필요한 전압은 34.1 V이었다.

Fig. 5에 실험시간에 따른 전압 변화와 온도 변화를 나타내었다. 온도는 22°C를 잘 유지하였다. 11.2시간에 21°C에서 실험하고 11.8 시간까지 유지된 후 12시간에서는 22°C로 상승한 것으로 나타났으나, 온도는 비교적 일정하게 유지될 수 있는 것으로 나타났다.

전압은 초기 34.1 V에서 12시간까지 계단식 상승을 하지만 12시간 이후부터 급격하게 상승하여 전극수명이 12시간 경과 후에는 빠르게 감소하는 것으로 나타났다. 5 V 전압 상승에는 12.3시간이 소요되는 것으로 나타났으며, 10 V 상승에 필요한 시간은 13.3시간으로 나타났다. 초기 5 V 상승에는 12.3시간이 소요되지만, 이후 추가 5 V 상승에는 불과 1시간이 소요되었다.

B 전극의 표면을 관찰한 결과 12시간(4.8 V의 전압 차이)에서 양극의 상단 부분이 부식이 발생하여 전극 코팅 부분은 물론 모재인 티타늄까지 부식되어 소실된 것이 발견되었다. 13.16시간에서 양극의 하단 부분에서도 전극 부식이 발생하였다. 따라서 전극의 수명이 다한 것으로 판단하는 5 V 부근의 전압 상승 이전부터 전극의 활성을 잃어버리고 티타늄 모재의 부식이 일어나기 시작하는 시점이며, 이 시점 이후부터는 빠른 전극 활성점 소실과 함께 부식도 빠르게 진행되는 것으로 판단되었다.

A 전극과 B 전극의 수명 차이는 전극 성분 차이가 주요 원인인 것으로 생각되었다. A 전극은 Ru-Ir이 구성 성분이며, B 전극은 Ru-Pd가 구성 성분이다. Ru는 전극의 주성분으로 전극 활성이 좋은 성분이지만 수명이 짧아 전극 수명을 증가시키고 성능도 향상하기 위하여 Ru 외에 여러 가지 물질을 첨가하여 제조하여 사용하고 있다(Kim and Park, 2009). Ir도 수명이 긴 장점이 있어 전극의 주성분으로 사용되고 있지만 전극 활성이 Ru보다 적고 비용이 많이 소요되기 때문에 주로 Ru를 전극 활성용 주성분, Ti, Pd, Ir 등은 보조 성분으로 사용한다(Kim et al., 2001; Kim and Park, 2007). 각 성분들의 정확한 성분비는 모르지만 첨가된 성분의 성질만 보면 수명 차이는 수명이 길다고 알려진 Ir이 첨가된 A 전극의 수명이 B 전극보다 긴 것으로 판단되었다.

3.4. 전극의 표면 사진

Fig. 6에 실험에 사용한 전극을 실험 종료 후 사진 촬영하여 나타내었다. 사진에서 위쪽은 양극이고, 아래쪽은 음극을 나타내고 있다. A 전극의 경우 양극 상단과 하단에 부식이 심하게 일어난 것으로 나타났다. B 전극의 경우 전극 상부와 하부에 부식이 일어나기 시작한 상태임을 보여 주었다. B 전극의 경우 상단은 부식이 일어나 표면의 전극 활성 성분은 떨어져 소실되고 모재인 티타늄도 소실된 것을 볼 수 있으며 그 아랫부분의 전극 색이 떨어진 부분은 모재인 티타늄은 소실되지 않았으나 전극 활성 성분 막의 색깔이 떨어진 것을 알 수 있다. Liu et al.(2011)은 전극 불활성 기작은 모재 금속 부동화(passivation), 막 소모, 막 탈착, 기계적인 손상으로 나타난다고 하였다. 따라서 이 부

분은 전극의 막이 소모되고 탈착되는 부분으로 판단되었으며, 막이 소모되거나 탈착되지 않은 부분은 모재인 티타늄의 소실이 일어나지 않는 것으로 나타나 Liu et al.(2011)이 보고한 현상과 유사한 것으로 판단되었다. Yi et al.(2007)도 Ru-Ir 전극에서 가속수명 테스트 전과 후의 전극 표면 성분을 측정된 결과 전극 활성 성분인 Ru와 Ir 성분이 감소했지만 모재 성분과 같은 성분인 Ti의 경우 성분 비율이 증가하였다고 보고한 결과와도 비교할 때, 전극 표면의 색깔 변화에서도 전극 활성 성분의 감소 현상을 추정할 수 있었다.

양극의 왼쪽과 오른쪽의 5 mm 부분은 플라스틱으로 지지되어 전기분해가 일어나지 않는 곳이기 때문에 전극의 소실이 일어나지 않는 것으로 판단되었으며, 전극의 소실은 중앙이 아니라 양쪽 끝에서 시작되는 것으로 나타났다.

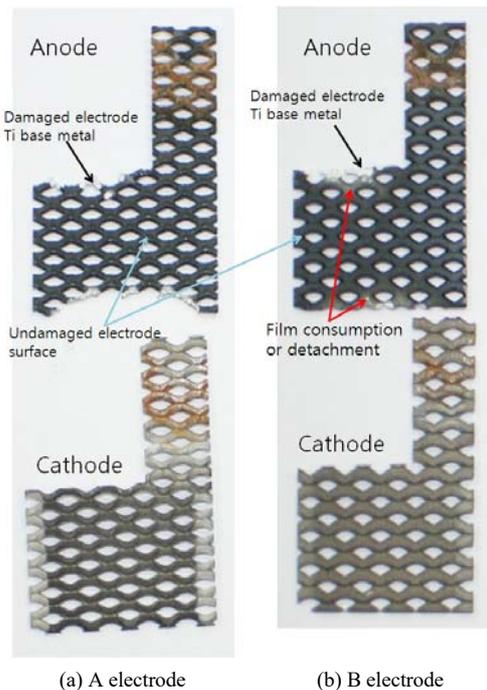


Fig. 6. Photographs of electrode after accelerated life test.

Fig. 7에 A 전극의 표면을 SEM으로 촬영한 사진을 나타내었다. Fig. 7에 나타내었듯이 전극 막이 소모되거나 탈착되지 않은 부분과 전극 막이 탈착된 후 모재인

티타늄까지 손실된 부분이 경계를 형성하며 나타나 있다. 본 사진은 전극 일부분이기 때문에 전극 활성 막 소모와 탈착되는 부분은 관찰되지 않았다.

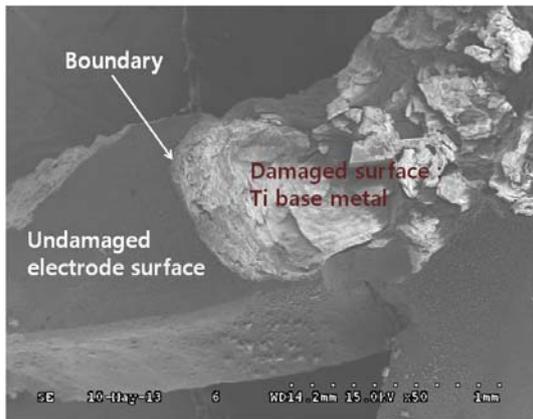


Fig. 7. SEM photographs of A electrode after accelerated life test.

4. 결론

DSA 전극의 수명을 평가하기 위한 가속수명 테스트의 조건은 연구자마다 다르고 실험장치 및 조건에 대한 내용이 자세하게 소개되지 않아 연구자가 전극을 개발한 후 수명을 테스트하기가 어렵다. 따라서 전극 가속수명 테스트에 대한 실험 조건과 장치에 대한 기초 조건을 확립하기 위한 실험을 수행하여 다음과 같은 조건을 찾았다.

1. 전극의 가속수명 테스트는 전극의 크기를 작게 하여 전원 공급장치의 부하를 줄여야 한다. 본 실험에서는 전극을 면적을 5 cm^2 로 실험하였다. 또한 낮은 전해질 농도에서 전압을 높여서 전류밀도를 높은 가혹 조건에서 실험하는 것이 가속수명 테스트의 전제 조건이었다. 본 실험은 전해질로 NaCl을 사용하여 전해질 농도가 0.068 mol/L , 전류밀도가 (0.6 A/cm^2)인 조건에서 실험하였다.

2. 또한, 온도가 일정하게 유지되지 않으면 전압이 변화하므로 정확한 전압 상승점을 찾기 어려우므로 온도를 일정하게 유지하는 것이 정확한 가속수명 테스트를 할 수 있는 필요조건이다. 본 실험에서는 순환 회분식 장치와 냉각기를 사용하여 수온을 $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 로

일정하게 유지하였다. 이때 반응기 부피와 냉각 수조 부피는 각각 12.5 L와 100 L이었다.

3. 전류가 일정한 조건에서 전극에 인가되는 전압이 상승함에 따라 전극활성 성분의 소모 및 활성 성분 탈착 등이 발생한 후, 5 V 상승된 시점에서는 모재인 티타늄 표면도 부식이 시작되며 5 V 상승 이후에서는 전극의 부식이 빠르게 진행되는 것으로 나타났다. 또한 전극의 소실은 중앙이 아니라 양쪽 끝에서 시작되는 것으로 나타났다.

REFERENCES

- Cestarolli, D. T., De Andrade, A. R., 2003, Electrochemical and morphological properties of $\text{Ti/R}_{0.3}\text{Pb}(0.7-x)\text{Ti}_x\text{O}_2$ -coated electrodes, ELECTRO-CMICA Acta, 48, 4137-4142.
- Chae, K. S., Choi, H. K., Ahn, J. H., Song, Y. S., Lee, D. Y., 2002, Effect of organic vehicle addition on service lifetime of $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ electrodes, Mater. Let., 55, 211-216.
- Chen, G., 2004, Electrochemical technologies in wastewater treatment, Sep. Puri. Tech., 38, 11-41.
- Chen, S., Zheng, Y., Wang, S., Chen, X., 2011, $\text{Ti/RuO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ electrodes for chlorine evolution from seawater, Chem. Eng. J., 172, 47-51.
- Chen, X., Chen, G., 2005, Stable $\text{Ti/RuO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ -electrodes for O_2 evolution, ELECTROCMICA Acta, 50, 4155-4159.
- Comminellis, C., Vercesi, G. P., 1991, Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes: Choice of a coating, J. Appl. Electrochem., 21, 335-345.
- Cui, X., Zhao, G., Lei, Y., Li, H., Li, P., Liu, M., 2009, Novel vertically aligned TiO_2 nanotubes embedded with Sb-doped SnO_2 electrode with high oxygen evolution potential and long service time, Mater. Chem. Phys., 113, 314-321.
- Ding, H. Y., Feng, Y. J., Liu, J. F., 2007, Preparation and properties of $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ electrodes by electrodeposition, Mater. Let., 61, 4920-4923.
- Hu, J. M., Sun, X. J., Hou, Y. Y., Zhang, J. Q., Cao, C. N., 2008, Degradation characteristics of IrO_2 -type DSA in methanol aqueous solutions, ELECTROCMICA Acta, 53, 3127-3138.
- Hyunsung E&E, 2013, <http://www.hsene.com/>.

- Jia, J., Li, X., Chen, G., 2010, Stable spinel type cobalt and copper oxide electrodes for O₂ and H₂ evolutions in alkaline solution, *ELECTROCMICA Acta*, 55, 8197-8206.
- Jung, Y. M., Yoon, Y. J., Hong, E. K., Kwon, M. H., Kang, J. W., 2013, Inactivation characteristics of ozone and electrolysis process for ballast water treatment using *B. subtilis* spores as a probe, *Mar. Pol. Bull.*, 72, 71 - 79.
- Jüttner, K., Galla, U., Schmieder, H., 2000, Electro-chemical approaches to environmental problems in the process industry, *ELECTROCMICA Acta*, 45, 2575-2594.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2007, Electrochemical decolorization of a rhodamine B using dimensionally stable anode, *J. Kor. Soc. Wat. Qual.*, 23, 377-384.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2009, A Study on the preparation of the Dimensionally Stable Anode(DSA) with high generation rate of oxidation(I), *J. Environ. Sci.*, 18, 49-60.
- Kim, D. S., Park, H. J., Yoon, J. M., Park, Y. S., Park, Y. D., 2014, Effect of cathode in electrochemical reaction for treating ballast water, *J. Environ. Sci. Int.*, 23, 1175-1182.
- Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Shin, K. H., Jung, B. I., Kim, K. H., 2002, Performance improvement of Ir oxide electrode for organic destruction, *HWAHAK KONGHAK*, 40, 146-151.
- Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Shin, K. H., Kim, K. H., 2001, Electro-activity and life time properties of Ru-Sn-Ti ternary mixed oxide/ti electrode(II), *HWAHAK KONGHAK*, 39, 138-143.
- Liu, Y., Liu, H., Ma, J., Li, J., 2011, Investigation on electrochemical properties of cerium lead dioxide anode and application for elimination of nitrophenol, *ELECTROCMICA Acta*, 56, 1352-1360.
- Park, Y. S., Lee, J. H., Park, Y. S., Kim, D. S., 2013, Study on accelerated life test of insoluble electrode, *Proceeding of the Kor. Environ. Sci. Soc. Conf.*, 22, 260-265.
- Song, Y., Wei, G., Xiong, R., 2007, Structure and Properties of PbO₂-CeO₂ anodes on stainless steel, *ELECTROCMICA Acta*, 52, 7022-7027.
- Xu, L., Xin, Y., wang, J., 2009, A Comparative study on IrO₂-Ta₂O₅ coated titanium electrodes prepared with different methods, *ELECTROCMICA Acta*, 54, 1820-1825.
- Yi, Z., Kangning, C., Wei, W., Wang, J., Leem, S., 2007, Effect of IrO₂ loading on RuO₂-IrO₂-TiO₂ anodes: A Study of microstructure working life for the chlorine evolution reaction, *Ceramics Int.*, 33, 1087-1091.
- Zheng, Y., Su, W., Chen, S., Wu, X., Chen, X., 2011, Ti/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂/α-PbO₂/β-PbO₂ electrodes for pollutants degradation, *Chem. Eng. J.*, 174, 304-309.