RF Magnetron Sputtering을 이용하여 제작한 불용성 촉매전극의 해수전기분해 특성

이현석*** · 김세기*[†] · 석혜원* · 김진호* · 최현진** · 정하익***

*한국세라믹기술원, **연세대학교 대학원 신소재공학부, ***㈜엘라이저테크놀로지

Characterization of Seawater Electrolysis of Insoluble Catalytic Electrodes Fabricated by RF Magnetron Sputtering

Hyun-Seok Lee***, Sei-Ki Kim*[†], Hye-Won Seok*, Jin-Ho Kim*,
Hun-Jin Choi** and Ha-Ik Jung***

*Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), 77 10-gil, Digital-ro,
Geumcheon-gu, Seoul 153-801, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Han Yang University, 17 Heangdang-dong, Seongdong-gu,
Seoul 133-791, Korea

***Elyzer Technology Co., Ltd.

(2011년 12월 8일 접수 : 2012년 2월 1일 최종수정 : 2012년 2월 2일 채택)

Abstract Insoluble catalytic electrodes were fabricated by RF magnetron sputtering of Pt on Ti substrates and the performance of seawater electrolysis was compared in these electrodes to that is DSA electrodes. The Pt-sputtered insoluble catalytic electrodes were nearly 150 nm-thick with a roughness of 0.18 μm , which is 1/660 and 1/12 of these values for the DSA (dimensionally stable anodes) electrodes. The seawater electrolysis performance levels were determined through measurements of the NaOCl concentration, which was the main reaction product after electrolysis using artificial seawater. The NaOCl concentration after 2 h of electrolysis with artificial seawater, which has 3.5% NaCl normally, at current densities of 50, 80 and 140 mA/cm² were 0.76%, 1.06%, and 2.03%, respectively. A higher current density applied through the electrodes led to higher electrolysis efficiency. The efficiency reached nearly 58% in the Pt-sputtered samples after 2 h of electrolysis. The reaction efficiency of DSA showed higher values than that of the Pt-sputtered insoluble catalytic electrodes. One plausible reason for this is the higher specific surface area of the DSA electrodes; the surface cracks of the DSAs resulted in a higher specific surface area and higher reaction sites. Upon the electrolysis process, some Mg- and Ca-hydroxides, which were minor components in the artificial seawater, were deposited onto the surface of the electrodes, resulting in an increase in the electrical resistances of the electrodes. However, the extent of the increase ranged from 4% to 7% within an electrolysis time of 720 h.

Key words seawater, electrolysis, NaOCl, RF magnetron sputtering, Pt thin film.

1. 서 론

해수의 전기분해는 친환경적으로 수소와 산소, 알칼리류 및 차아염소산나트륨(NaOCl)과 같은 관련 부산물을 생성할 수 있는 유용한 공정이다.^{1,2)} 대부분의 화력발전소나 원자력발전소는 해안지역에 위치하여 대량으로 필요한 냉각수로서 해수를 사용하고 있다. 이러한 해수는 박테리아, 해조류나 패류 등의 다양한 미생물을 함유하고 있어서 발전소 냉각수로 사용 시, 냉각수 순환 계통

내부에 부착, 서식하게 되어 열 전달 및 유량 감소로 인한 냉각효율 저하 및 부식 촉진 등으로 여러 장애를 초래한다.³⁾ 이러한 생물학적 유기 부착물에 대한 경제적인 해결책은 염소처리법⁴⁾이며, 염소화합물은 박테리아나 바이러스와 같은 병원성 미생물이나 부패균 등에 대한 사멸능력이 있으며, 차아염소산나트륨(Sodium hypochlorite, NaOCl)은 저농도에서도 강한 살균력과 산화력으로 물의 소독 등에 사용되는 대표적 물질이다.³⁾ 그러나 차아염소산나트륨은 매우 부식성이 강하고 상온에서도 자발적인 분해 경향^{5,6)}이 있으므로 다량을 저장하여 해수에 희석하여 사용하는 것은 바람직하지 않다. 따라서 대부분의 발전소에서는 냉각수용 해수를 직접 전기분해하여 차아

[†]Corresponding author
E-Mail : kimseiki@kicet.re.kr (S. -K. Kim)

염소산나트륨(NaOCl)을 제조하여 냉각수에 주입시키는 방식을 채택하고 있다.

이러한 해수를 직접 전기분해하는 해수전해 장치에서의 전극반응은 다음과 같으며 양극에서는 염소가 발생하는 데, 염수 농도가 낮은 경우나 분해전압이 높으면 하기의 (2) 반응식에 나타난 바와 같이, 산소도 발생하는 경우도 있다. 따라서 양극은 염소와 반응하지 않는 불활성이어야 하고 염소과전압이 낮고 산소과전압이 높은 재질이 바람직하며, 백금족 원소는 이에 적합한 특성을 가지고 있으며, 티탄이나 티탄합금을 기판으로 Pt, Ir, Rh, Pd, Ru, Os등의 백금족 금속이나 합금의 산화물을 코팅한 DSA (Dimensionally Stable Anode)와 같은 금속전극이 사용되고 있는데, 이는 1965년 H. Beer가 특허를 출원한 바 있다.⁷⁾ 또한 해수는 많은 양의 마그네슘(Mg, 약 1,300 ppm)과 칼슘(Ca, 약 410 ppm)을 함유하고 있는데, 이들 성분이 해수전해 시에 음극 표면에 전기적 절연성을 가지는 수산화물 막을 형성하여 전극 성능 저하를 초래하므로, 이를 억제하기 위하여 전극 표면의 평탄화 등의 형상 면에서의 고려가 필요하다.

현재 기존의 DSA (Dimensionally Stable Anodes) 전극은 제조 단가 저감을 위하여 루테튬(Ru), 이리듐(Ir) 등과 같은 백금(Pt) 계열의 소재의 금속염화물 수용액을 금속 Ti를 기판 상에 브러쉬나 스프레이로 코팅하여 350~450°C의 비교적 고온에서 열처리하는 공정을 반복하여 금속산화물을 코팅하는 방식⁸⁻¹¹⁾을 채택하고 있는데, 코팅제의 부착력 및 성능 향상을 위하여 두텁게 코팅을 하므로 제조 단가가 상승하는 단점이 있다.

이러한 코팅물의 막두께를 줄이는 성막법의 일환으로서 진공증착, CVD (chemical Vapor Deposition), 스퍼터링과 같은 박막 형성 공정을 들 수 있으나, 부착력 면에서는 진공증착이나 CVD의 경우보다 높은 10~50 eV 정도의 높은 에너지로 코팅물을 가속시켜 성막하는 스퍼터링 방식이 유리하다.¹²⁾ 물론 스퍼터링 방식은 진공계를 요하는 공정으로서 공정단가의 상승이 예상되지만 스퍼터링 공정은 LCD, 터치패널 등과 같은 평판 디스플레이 분야에서 양산공정으로 채택되어 활용되고 있는

공정으로서, 본 불용성 촉매전극의 제조단가의 저감 차원에서는 귀금속 산화물의 코팅량 저감의 기여가 보다 결정적일 것으로 사료된다. 또한 전극의 내산화성을 고려하면, Ir 이나 Ru 귀금속의 산화물의 코팅 보다는 Pt 금속의 코팅이 유리할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 이러한 금속 Ti 기판 상에 코팅하는 고가의 백금족 코팅량의 저감과 부착력 향상을 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링 방식으로 Pt를 코팅한 불용성 촉매 전극을 제조하여 해수전해 특성을 상용의 DSA 전극과 비교 평가하였다.

2. 실험 방법

코팅용 타겟으로는 순도 99.99% 이상의 Pt 타겟과 버퍼층 용으로 Ti타겟을 사용하였고, 코팅 기판으로는 상용 Ti 판재를 6 cm × 6 cm로 가공한 순도 99.5% 이상의 Ti 기판을 별도의 표면 가공을 하지 않고 사용하였다. 전술한 Ti 타겟을 RF magnetron sputtering (JLSS-01, J&L Tech, Korea)에 장착하고, 아세톤과 알코올에 이어 증류수로 세정 전처리한 Ti 기판 위에 버퍼층으로 Ti를 성막하고, Pt타겟을 사용하여 기판은 가열하지 않고 12.75 Hz의 속도로 회전시키면서 성막하였다. 성막 전 챔버의 진공도는 6×10^{-4} Pa 이하로 제어하였고, 성막 중에는 2.6 Pa 압력의 Ar 분위기를 유지하였다. 성막 시의 출력과 기판-타겟 거리는 예비 실험을 통하여 최적 조건으로 도출된 1 W/cm² 과 7 cm로 고정하였다. 성막은 Ti 기판의 양면에 대하여 행하였고, 성막 후 코팅층과 기판과의 부착력 향상을 위하여 챔버 내부에서 400°C 에서 1 시간 열처리를 행하였다.

RF마그네트론 스퍼터로 성막한 박막의 결정상 분석은 X-Ray diffractometer (D/max 220V/pc, Rigaku, Japan - 40 kV, 30 mA/Cu Kα1)을 이용하여 행하였고, 박막의 두께 및 조도는 surface profiler (alpha-step 500, Tencor, USA)를 이용하여 50 μm/sec의 속도로 12.4 mg의 인가압으로 측정하였다. 해수전해 특성 평가는 아크릴로 제작된 5 리터 용량의 분해조에 전극모듈을 전력분석기에 연결하여 컴퓨터로 실시간으로 데이터를 처리하였다. 전극 모듈은 전술한 6 cm × 6 cm 크기의 Ti 기판 총 6 장을 한쪽 극 3 장씩으로 구성하였고 전극 간격은 약 1 mm로 하였다. 이러한 전극 모듈에 전류밀도가 50~140 mA/cm² 범위에서 정전류를 인가하여 전압 값을 측정하였다. 전기분해용 모의해수는 Kester 등의 보고¹³⁾에 따라서 제조하였고, 분해조에 3 리터를 채우고 전기분해를 행하여 30분 간격으로 전기분해한 모의해수 용액을 25 mL씩 채취하여 실시간으로 NaOCl 의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 본 연구에서 Ti 기판 상에 RF 마그네트론 스퍼터링으로 백금을 성막한 불용성 촉매 전극과 상용 DSA 전극 표면의 X선회절분석 결과를 나타내었다. Ti 기판 상에 Pt를 스퍼터링한 전극 시료의 경우, 기판인 금속 Ti의 결정상(JCPDS No. 44-1294) 외에 Pt의 결정상(JCPDS No. 87-0646)을 관찰할 수 있었다. 상용 DSA 전극은 주로 Ir 산화물과 기판으로 사용된 금속 Ti 외에 Anatase

Fig. 1. X-Ray diffraction pattern of commercial DSA and Pt-sputtered Ti electrode; (a) commercial DSA and (b) sputtered Pt on Ti.

상을 가진 Ti 산화물로 결정상이 이루어져 있음을 알 수 있다. 이러한 Anatase 결정상의 Ti 산화물은 전극 제조 공정 상, 코팅된 Ir 염(Ir 염화물)의 열처리 과정에서 금속 Ti 기판의 표면이 산화된 것으로서, 이러한 Ti 산화물은 전기저항이 높으므로 전극 반응의 전력 효율에 불리할 것으로 예상된다.

Table 1에 Ti 기판 상에 Pt를 스퍼터링한 전극과 상용 DSA 전극의 표면 조도를 측정한 결과를 나타내었다. Pt 성막 기판의 표면 조도는 약 $0.18 \mu\text{m}$ (표준편차 $0.017 \mu\text{m}$)를 나타내었고, 상용 DSA 전극의 표면 조도는 약 $2.25 \mu\text{m}$ (표준편차 $0.76 \mu\text{m}$)로서 Pt 성막 기판의 표면 조도에 비하여 약 12배 이상의 높은 조도를 나타내었는데, 이는 전기분해 시에 반응 생성물의 부착을 용이하게 하고 전극 표면에서의 전류밀도의 불균일화를 초래할 수 있다.

Fig. 2에 Pt를 스퍼터링한 전극과 상용 DSA 전극의 표면 및 단면 SEM 사진을 나타내었다. Pt를 스퍼터링한 전극의 표면은 매우 평탄한 면을 나타내는 것에 비하여

Table 1. Surface roughness of DSA and sputtered-Pt on Ti electrodes.

Classification	DSA(IrO ₂ on Ti)	Sputtered-Pt on Ti
Ra (μm)	2.25	0.181
Standard Deviation (μm)	0.76	0.017

Fig. 2. SEM photographs of (a) surface, (b) cross section of sputtered-Pt on Ti, (c) surface and (d) cross section of commercial DSA electrodes.

상용 DSA 전극의 표면은 전극 제조 공정 상, Ir 염(Ir 염화물)의 산화물 층을 형성하기 위한 열처리로 인하여 촉매층에 존재하는 다수의 균열이 존재함을 알 수 있고, 이러한 균열에 의한 기관인 금속 Ti의 산화를 방지하기 위하여 필연적으로 촉매층을 두텁게 조성해야 하므로 Ir 산화물 활성층의 두께가 약 100 μm 에 이르는 것에 비하여 Pt 스퍼터링 코팅 전극의 촉매층의 두께는 150 nm의 약 불과하여 촉매 귀금속의 두께를 1/600 이상 줄일 수 있음을 알 수 있어 제조 단가의 획기적 저감을 실현할 수 있다.

전극 및 전류밀도별 시간에 따른 해수 전기분해 성능을 Fig. 3에 나타내었는데, 전류밀도가 50 mA/cm^2 인 경우, 해수 전기분해반응 2 시간 경과 후에 생성된 NaOCl의 농도는 Pt를 스퍼터링한 전극이 0.76%, 상용 DSA 전극이 0.86%로서 각각 이론 생성량의 21.7%와 24.6%에 이르는 것을 알 수 있다. 통상 해수에 함유되어 있는 미생물이 냉각수 계통을 순환하는 동안 일시적으로 활동을 정지시키고 냉각수 계통을 통과한 후에 바다로 다시 방류된 후에 다시 활동을 개시할 수 있도록 차아염소산 나트륨(NaOCl)의 농도는 1,300 ppm 전후로 관리되고 있다.¹⁴⁾ 또한 전류밀도가 80 mA/cm^2 인 경우, 해수 전기분해반응 2 시간 경과 후에 생성된 NaOCl의 농도는 Pt를 스퍼터링한 전극이 1.06%, 상용 DSA 전극이 1.12%로서 각각 이론 생성량의 30.3%와 32.0%를 나타냈으며, 전류밀도가 140 mA/cm^2 인 경우, 해수 전기분해반응 2 시간 경과 후에 생성된 NaOCl의 농도는 Pt 스퍼터링 전극이 2.03%, 상용 DSA 전극이 2.79%로서 각각 이론 생성량의 58.0%와 79.7%를 나타내어 Pt 스퍼터링 전극과 상용 DSA 전극 모두 전류밀도가 높아짐에 따라서 해수전해 효율이 높아짐을 알 수 있다. 또한 본 실험 조건인 전류밀도 50~140 mA/cm^2 의 모든 범위에서 상용 DSA 전극의 NaOCl 생성 효율이 Pt 스퍼터링 전극보다 5~13% 정도 높게 나타났는데, 이는 Fig. 2에 나타

Fig. 3. Performance comparison of seawater electrolysis according to the types of electrodes and current densities.

낸 각 전극의 미세구조 관찰에서 확인되었듯이, 상용 DSA 전극의 무수히 많은 균열과 표면 요철로 인한 Pt 스퍼터링 Ti 전극보다 매우 높은 비표면적으로 인한 전극 반응 사이트의 증가에 기인한다고 생각된다. 그러나 이러한 균열 등으로 인한 넓은 표면적으로 단기간의 반응속도는 높아지나 장기간의 열화 특성에는 바람직하지 못한 결과를 초래할 것으로 예상된다.

전극의 내구성 평가를 위하여 정전류 (전류밀도 50 mA/cm^2)를 인가하여 720 시간 동안의 전압의 경시변화를 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 모의해수의 전기분해 시험 중에 전극 표면에 스케일이 부착되어, 점차적으로 전극의 저항(정전류 하에서의 전압)이 상승하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 스케일은 모의해수 중에 함유되어 있는 비교적 다량의 마그네슘과 칼슘 이온(Mg, 약 1,300 ppm, Ca 약 410 ppm)이 수산화물 상태로 전극 표면에 부착¹⁵⁾

Fig. 4. Time dependence of cell voltage and current of sputtered-Pt on Ti, and commercial DSA electrodes.

Fig. 5. X-Ray diffraction pattern of Pt-sputtered Ti electrode after seawater electrolysis.

되는 것으로서 모의해수에 의한 전기분해 후의 전극 표면 부착물에 대한 결정상 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었는데, 대부분이 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)으로 침착이 된 것을 알 수 있다. NaCl은 전기분해 직후 세척을 하지 않고 그대로 건조하여 결정상으로 검출된 것으로 사려되며, 일부 미지상은 칼슘이나 불소를 포함하고 있을 것으로 추측된다. 정전류 (전류밀도 50 mA/cm^2) 인가 하에서 720 시간 후의 전극에 인가되는 전압을 모니터링한 결과, 전압 상승률은 Pt 스퍼터링 Ti 전극은 약 6.8%, 상용 DSA 전극은 약 4.5%로서 전극의 저항 상승은 그다지 크지 않음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 금속 Ti 기판 상에 Pt 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링으로 성막하여 해수전해용 불용성 촉매전극을 제조하여, 기존의 상용 DSA 전극과의 해수전해 특성을 포함하여 조도, 미세구조 등의 제 특성을 비교하였다. 본 연구에서 RF 마그네트론 스퍼터링으로 Ti 기판 상에 Pt를 성막한 전극은 상용 DSA 전극에 비하여 불용성 촉매 귀금속 층의 두께가 약 150 nm 두께로서 1/660 정도를 나타내었고 조도는 $0.18 \mu\text{m}$ (표준편차 $0.017 \mu\text{m}$)로서 약 1/12의 평탄한 표면을 나타내었다.

해수전해 성능에 있어서는 반응 2 시간 경과 후에 생성된 NaOCl의 농도로부터 전류밀도가 $50 \sim 140 \text{ mA/cm}^2$ 로 높아질수록 해수 전기분해 효율은 21.7~79.7%로 Pt 스퍼터링 전극과 상용 DSA 전극 모두 전류밀도가 높아짐에 따라서 해수전해 효율이 높아짐을 알 수 있었다. 전류밀도 $50 \sim 140 \text{ mA/cm}^2$ 의 모든 범위에서 상용 DSA 전극의 NaOCl 생성 효율이 Pt 스퍼터링 전극보다 5~13% 정도 높게 나타났는데, 이는 상용 DSA 전극의 무수히 많은 균열과 표면 요철로 인한 Pt 스퍼터링 Ti 전극보다 매우 높은 비표면적으로 인한 전극반응 사이트의 증가에 기인한다고 생각된다. 이러한 성능 발현에 있어서 비표면적의 효과를 고려하면, Pt 코팅을 위한 Ti 기판의 비표면적 향상을 위한 형상 설계의 대책이 필요할 것으로 사료된다. 또한 모의해수의 전기분해 진행에 따라서 전극 표

면에 마그네슘과 칼슘 이온(Mg, 약 1,300 ppm, Ca 약 410 ppm)이 수산화물 상태로 전극 부착되어, 점진적으로 전극의 저항(정전류 하에서의 전압)이 상승하는 것을 알 수 있었다. 720 시간에 걸친 내구성 시험 결과 전극 저항의 상승은 약 4~7%로서 전기분해에 따른 전극의 열화는 그다지 크지 않음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부의 재원으로 중소기업청의 지원을 받아 수행된 연구사업(과제번호 S1077401)의 결과이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. El-Manharawy and A. Hafez, Desalination, **131**, 173 (2000).
2. A. A. Temeev, V. P. Belokopytov and S. A. Temeev, Renew. Energ., **31**, 225 (2006).
3. S. J. Tark, M. G. Kang, D. Kim, Kor. J. Mater. Res., **16**(7), 449 (2006) (in Korean).
4. G. Kiely, Environmental Engineering, p.1, McGraw Hill International, Boston, MA (1997).
5. M. E. Pulido, PhD Thesis, p.18, Department of Engineering and Applied Sciences, University of New Orleans, USA (2005).
6. K. Komiyama, Food Process., **33**, 8 (1998).
7. H. B. Beer, J. Electrochem. Soc., **127**, C303 (1980).
8. S. Trasatti, Electrochim. Acta, **29**, 1503 (1984).
9. C. Conniellis, Electrochim. Acta, **39**, 1857 (1994).
10. J. Krysa, L. Kule, R. Mraz and I. Rousar, J. Appl. Electrochem., **26**, 999 (1996).
11. C. Iwakura, K. Harao and H. Tamura, Electrochim. Acta, **22**, 335 (1977).
12. D. R. Kester, I. W. Duedall, D. N. Connors and R. M. Pytkowicz, Limnol. Oceanogr., **12**, 176 (1967).
13. Onsite Hypochlorite Generation from Seawater. Severn Trent De Nora Home Page. Retrieved Dec. 1, 2011 from <http://www.severntrentdenora.com>
14. S. -S. Park, K. -H. Kim, H. -S. An, K. -K. Park and T. -W. Lee, J. Korean Ind. Eng. Chem., **16**(4), 563 (2005) (in Korean).