

물의 電氣 分解에 의한 오존의 發生에 관하여

朴 相 潤*

On The Ozone Production by Electrolysis of Water

Sang-Yun Park

Abstract

We considered the problems of electrode materials and electrolyte related to ozone produced by Electrolysis of water through the primary model of electrode reaction.

Pt, PbO₂, graphite carbon which indicate the highest oxygen overvoltage were proved suitable ozone producing materials. Especially, we consider it will be very important to search for the possibility of increasing corrosion proof of β -PbO₂ electrode which indicates the highest catalic activity. It is also suggested that in the future research the solution of reaction system as well as searching for materials be the major tasks because the solution of reaction system can be used as indicates in choosing materials.

1. 序 論

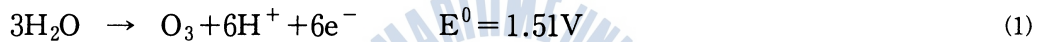
工業的인 오존의 製造方法으로서 이전부터 活用되고있는 無聲放電法에 비교하면 現在의 경우 規模로서는 작지만 물을 電氣分解해서 오존을 製造하는 方法이 주목되고있다. 물의 電氣分解에 의한 오존의 製造法은 無聲放電法에 비교하면 첫째는 高濃度의 오존이 얻어지며, 둘째는 無聲放電法과 같이 生成되는 오존속

* 한국해양대학교 교양과정부 교수

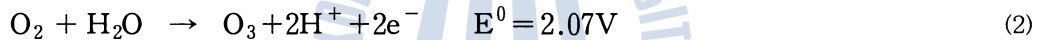
에는 微量의 金屬이 包含되는 일이 없으며, 여러가지 問題를 야기시키게 되는 NO_x를 發生시키지 않고 다만 오존만을 生成시킬수 있는 優秀한 特性을 가졌다. 現在 高分子固體電解質膜(SPE)을 使用한 물의 電氣分解에 의한 오존의 生成에 대해서는 太田에 의한 總說¹⁾이 있다. 本 論文에서는 지금까지 발표된 오존의 電氣分解에 의한 生成反應에 관하여 研究를 概觀하고 電極材料및 電解質에 관한 問題點등을 電極反應의 基礎的 觀點에서 考察해 보고저한다.

2. 물의 電氣 分解에 의한 오존 生成反應의 熱力學

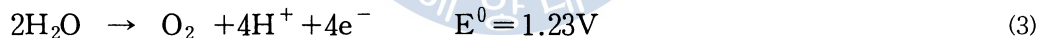
오존은 Shonbein²⁾가 貴金屬電極을 이용해서 黃酸水溶液의 電解를 試驗함으로써 처음 發見되어졌다고 한다. 오존의 電解에 의한 生成反應은 酸性溶液중에서



혹은



식으로 表示된다^{3,4)}. 여기서 E⁰는 표준전극전위(25℃)이다. 그러나 물을 電氣分解시켰을 경우에는 보통 熱力學的으로 낮은 電位에서 容易하게 反應을 일으키는 酸素의 發生



의 쪽이 먼저 일어난다. 이 電極反應의 電位는 pH에 依存하며 그 關係는 그림 1에 표시된 pH-電位圖의 直線(a)~(c)에 따라서 각각 나타났다. 電位는 標準 水素電極基準으로 表示되어져있고 그림1에 비교하기 위해서



의 電位도 表示되어져 있다. (直線(d))

平衡論에서 보면 (1)-(4)의 反應가운데서 (3)의 反應이 가장 잘 일어나기 쉬우므로 食鹽電解工業에 있어서는 이미 잘 알려진 바와같이 이전에도 黑鉛電極을 사용했고 최근에는 RuO₂을 主成分으로하는 DSA를 陽極으로 利用하게됨에 따라서 酸素의 發生反應 (3)을 抑制시키고 熱力學的으로 불리한 鹽素의 生成反應 (4)가 주로 일어나게 되었다. 이것은 電極反應速度가 大部分의 경우 利用한 電極材料의 種類에 依存해서 變한다. 즉 위의 電極에는 酸素生成反應의 速度가 느리고 또한 鹽素發生反應의 速度가 빠르다는 性質을 利用하고 있기 때문일 것이다. 같은 方式으로 생각해보면 오존을 優先적으로 얻을 수 있는 電極으로서는, 酸素發

물의 電氣 分解에 의한 오존의 發生에 關하여

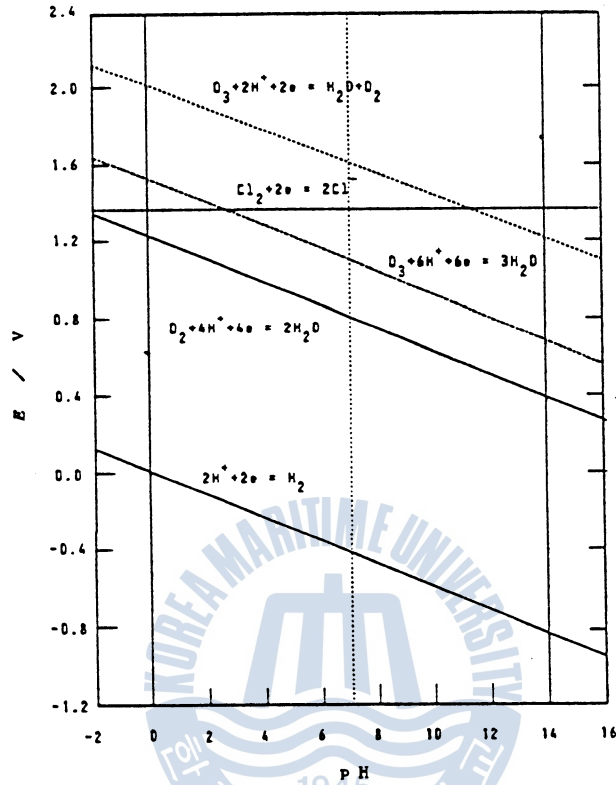


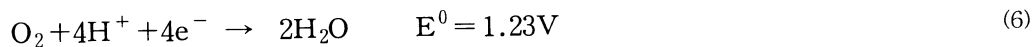
그림1. 오존 發生反應 및 關聯된 反應에 대한 pH-電位圖

생의 速度가 느리다는 性質을 가지고 있는 것이 不可能의 條件으로 指摘 되고있다.

한편 陽極에서 일어나는 이와같은 反應에 對應해서 電解工業에서는 陰極에서의 反應을 適當하게 짝을 맞추어서 電解를 일으킬수도 있다. 오존 生成의 경우에는 水素의 發生 反應



혹은 酸素의 還元反應



의 利用이 實際로 活用되고 있으며, 여기에 關해서 研究가 進行되고있다. 오존의 生成에 要하는 自由 에너지는 (1)과(5)를 짝맞추었을 경우에는 $874.2 \text{ kJ/mol} = 5.06 \text{ kWh}$ 이고 또한 (1)과 (6)을 짝맞추었을 경우에는 $163.2 \text{ kJ/mol} = 0.944 \text{ kWh/kg}$ 가된다.

3. 電極材料 電解質에 要求되는 性質

電解에 使用되는 電極材料 및 電解質이 어떠한 特性을 가져야되는가에 一般的으로 생각해보면 電氣材料는 다음과 같은 特性이 要求된다.

- (1) 物理的으로 安定한것 즉, 充分한 機械的強度를 갖고 耐寢食性 (電解液, 氣泡의 流動에 의한)이 클것
- (2) 化學的으로 安定한것 즉 電解環境下에서 再腐植性이 크고 바라지도 않는 酸化物이나 水素化合物등을 生成하지않고 또 妨害가 되는 有機物被膜등이 析出되지않는 性質을 가질것
- (3) 適切한 物理形狀을 얻을 수 있는것 즉 電解槽(反應器)의 設計에 適當한 形狀으로 加工이 可能하며 電源과의 電氣的 接觸이 容易할 것
- (4) 원하는 反應이 選擇的으로 또한 充分한 速度로 進行 할것
- (5) 電氣傳導性이 클것. 이 性質은 電解에 있어서 電壓 損失을 적게하기 때문만이 아니고 電解槽내에서 均一한 電位및 電流分布를 얻기 위해서도 必要하다.
- (6) 價格이 싸야하며 耐久性을 갖을것 또한 電解質에 대해서는
 - ① 電極 容器등에 腐植따위의 惡影響을 미치지 않을것
 - ② 높은 電氣傳導性을 가져야 한다.
 - ③ 副反應은 可能하면 일으키지 않을것 등의 性質이 要求된다.

오존 電解生成反應에 대해서 電極材料및 電解質에 의해서 要求되는 特性을 그림2와 같이 電流- 電位曲

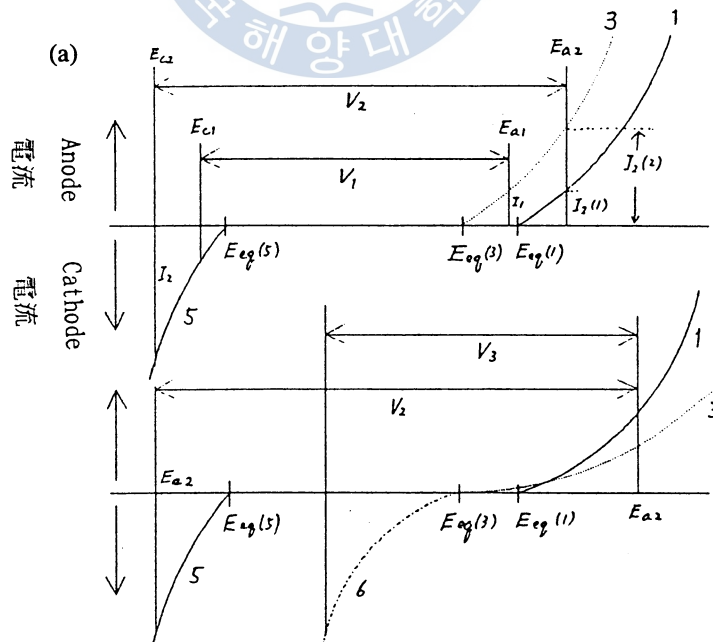


그림 2. 오존 發生電解槽에 있어서 電流-電位曲線의 模式圖

박 상 윤

線模式圖를 使用해서 考察해보면 橫軸은 어떤 基準電極에 대해서 測定한 電位를 표시하며, 왼쪽에서부터 오른쪽으로 移動해갈수록 電位는 正이 되어지게 한다. 또, 縱軸은 電流를 表示하며 밑에서부터 윗쪽으로 올라갈수록 Anode(酸化)電流, 아래쪽으로 내려올수록 Cathode (還元) 電流를 표시하고 있다. 그림 2a는 Anode(陽極)에서 물이 分解되어 酸素및 오존이 生成되는 反應이 部分電流- 電位曲線(曲線 3 및 1) 과 Cathode(陰極)에서 水素 生成의 部分 電流-電位 曲線(曲線5)으로 表示되고 있다. 이러한 曲線의 番號를 위의 反應式番號에 각각 對應한다. 曲線의 型은, 反應種의 濃度, 電極反應速度, 電極面積등에 의해서 決定되어지며 曲線이 (그림2) 오존 發生電解槽에 있어서 電流- 電位曲線의 模式圖, 曲線上的 數値는 反應式에 對應한다.

電位軸(電流 =0) 과 만나는 점의 電位가 平衡電位 E_{eq} 이다. 電解槽에

$$V_{eq} = E_{eq(3)} - E_{eq(5)} \quad (7)$$

이상의 電壓 V 를 加하므로써 電流I가 흘러간다. Anode 電流와 Cathode 電流는 그 絶對值는 같으나 흐르는 方向이 反對이다. 電流- 電位 曲線이 그림2a와 같이 表示되었을 境遇에 電解槽에 V_1 의 電壓을 加할 것 같으면 I_1 의 電流가 흘러가지만, 이때에 Anode 電流는 全部 酸素의 發生에 쓰여진다. 어떤 電流值가 흘러갔을 때 電極의 電位를 E 라고 하면 $\eta = E - E_{eq}$ 를 過電壓이라고 한다. 過電壓은 電流의 函數이다. 어떤 一定한 電流가 흘러가기 때문에 電極에 주어지지 않으면 아니되는 餘分의 電壓을 말한다. Anode 過電壓은 正 Cathode 過電壓은 負의 값을 갖는다. 電極反應의 速度가 빠를수록 電流- 電位曲線의 기울기는 커지며 작은 過電壓에 의해서 큰 電流가 흐른다. 따라서 어떤 電極反應에 대해서 過電壓이 큰 電極 또는 작은 電極이라는 것은 그 反應의 速度가 느린가. 또는 빠른가하는 意味를 나타낸다.

Anode 및 Cathode 電位를 각각 E_{A1}, E_{C1} 이라고 하면 다음 關係가 成立된다.

$$\begin{aligned} V_1 &= E_{A1} - E_{C1} = E_{eq(3)} + \eta_{A1}(I_1) - \{E_{eq(5)} + \eta_{C1}(I_1)\} \\ &= V_{eq} + \{ \eta_{A1}(I_1) + | \eta_{C1}(I_1) | \} \end{aligned} \quad (8)$$

이식은 Ohm 損은 包含되어있지 않다. 電解槽에 加해준 電壓을 다시한번 增大시켜 V_2 로 하면 Anode에서 酸素發生과 오존 發生이 同時에 일어난다. 酸素 發生에 寄與 하는 電流를 $I_2(3)$ 오존 發生에 寄與하는 電流를 $I_2(1)$ 이라고 하면 오존 發生의 電流 效率은 $I_2(1) / \{I_2(3) + I_2(1)\}$ 로서 表示할 수가 있다.

Cathode로 흐르는 電流의 絶對值 I_2 는 $I_2(3) + I_2(1)$ 와 같다. 이때 電解槽의 電壓은 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} V_2 &= E_{A2} - E_{C2} \\ &= E_{eq(3)} + \eta_{A2}(I_2(3)) - \{E_{eq(5)} + \eta_{C2}(I_2)\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= V_{eq} + \{ \eta_{A2}(I_2(3)) + | \eta_{c2}(I_2) | \} \\
 &= E_{eq}(1) + \eta_{A2}(I_2(1)) - \{ E_{eq}(5) + \eta_{c2}(I_2) \} \\
 &= V_{eq'} + \{ \eta_{A2}(I_2(1)) + | \eta_{c2}(I_2) | \}
 \end{aligned} \tag{9}$$

단 $V_{eq'} = E_{eq}(1) - E_{eq}(5)$ 이다.

그러므로 이와같이 Anode에서 電流의 大部分은 酸素發生에 쓰여지고 있다. 여기서 酸素 및 오존의 發生에 대해서 그림 2b의 曲線 3과 1에 나타난 電流-電位 曲線으로 表示된 바와같은 特性을 가진 Anode를 얻어 질수있을것 같으면 보다 效率이 좋은 오존을 發生시킬수가 있다. 즉 이 電極은 酸素發生反應의 過電壓이 크고, 오존 發生反應의 過電壓은 작은 電極이라고 말할수가 있다. 이경우 電解槽 電壓과 過電壓등의 關係도 식 (9)를 適用시킬수 있다. 이와같은 性質을 갖는 電極의 開發, 探索이 效率이 높은 오존의 電解製造方法으로 만들어질수 있는 條件이 된다. Cathode 反應에서 水素發生反應 대신에 酸素를 보내고 그 還元反應을 利用하는 것이 提案되었다. 이 方法을 利用할것 같으면 그림 2b의 曲線 5대신에 曲線 6과 같이 電流-前衛曲線을 利用하게 되는데 같은 電流值로 操作함에 있어서 電解槽에 加해준 電壓을 V_2 로부터 V_3 로 크게 減少시킬수가 있다.

電解質로서 加해지는 ion이 물보다도 容易하게 酸化되는 경우에는 그 ion의 反應이 오존의 發生效率을 低下시킬 수가 있다. 이 ion 反應이 오존의 發生 效率을 低下시키므로서 바람직한 것이 못된다. 이와같은 現狀에서 使用되는 電解質의 種類에 따라서 制限이 주어지게 된다. 그리고 現在까지 報告된 물의 電氣分해에 의한 오존 生成 反應의 研究에 관하여 概觀해서 이와같은 特徵을 整頓해보면 다음과 같다.

4. 물의 전기 분해에 의한 오존 발생 - 지금까지의 研究

이제까지 實行되고 있는 물의 電氣分해에 의한 오존의 製造法은 두 가지로 나누어 볼 수가 있다. 즉 電解質 水溶液의 電氣分해에 의한 方法과 SPE 電解法이 있다. 뒤의 것은 水素製造法으로서 물의 電氣分해의 한 가지 方法으로서 進行되어져온 高 分子固體電解質 (SPE)의 膜을 사용하는 물의 電氣分해法으로부터 派生된 技術이다. 現在實用化 되고있는 電解에 의한 오존 製造法의 大部分은 이 方法이다.

4.1 電解質 水溶液의 電氣分해

電解質 水溶液의 電氣分해에 의한 오존 生成에 관해서는 옛날부터 많은 報告가 있었다. 參考하기 위해서 (Chem. Abs 集錄 開始以後의) List를 收錄했다^{6-72), 75-77)}. 1980년 以前의 研究 結果는 Foller와 Tobias⁵³⁾에 의해서 整頓되어져 있다. 여기에 의하면 매우 높은 오존 發生의 電流效率을 報告한 예도 있다. 研究者에

의해서 資料는 가지 각색이며 그것은 測定待에 있어서의 電極表面의 變化, 電極面의 溫度 등 電解條件의 變化, 오존 定量法의 不確定性 등에 起因되었다고 생각된다.

Foller와 Tobis⁵⁸⁾는 여러가지 Anode 材料에 관해서 오존 發生의 電流效率을 檢討하였다. 그림3은 5M H₂SO₄ 중에서의 結果를 報告했다. 이 가운데에서 β-PbO₂ 가 가장 效率이 좋은 材料중의 하나로 指摘되었다. 그 다음에는 α-PbO₂ > SnO₂ > Pt 의 順序로, DSA (Cl₂ 용), Pd, Au, 白金黑, DSA (O₂용) 등의 效率은 낮다. 初期의 研究에서는 Anode 材料로서 Pt가 주로 使用되어졌다. Pt는 酸性에서도 安定하며 酸素過 電壓도 높다. -63.5°C, 3.25 M H₂SO₄ 중에서 0.75 A/cm² 의 電流密度로 32.4%의 電流效率을 얻었다는 報告²⁷⁾도 있으며 一般적으로 보아서는 매우 높지 않았다. Foller⁵³⁾나 太田⁶⁷⁾이 얻은 結果는 1~2% 程度이다. 또한 황산중에는 peroxosulfuric 황산ion이 生成하므로 實用化되기에는 適當하지 않았다. PbO₂ 가 使用되는 것은 比較的 새로운 것이며 Semchenko^{43,46)} 등에 의해서 오존 發生의 效率이 높다는 事實을 發見한 뒤부터 많은 報告가 있다. Foller⁵⁸⁾는 약 8% (5M 黃酸中) 太田⁶⁷⁾ 등은 약 4% (4.8M 황산中) 의 電流效率을 얻었다는 報告도 있었다. PbO₂는 電着法으로 만들어지며 電着의 條件이 다름에 따라서 그 特性이 크게 달라진다. 오존의 電流效率은 rutile형의 結晶構造를 갖는 β형이 斜方晶形의 α형보다도 더 좋은 것이다. (그림4) 오존 發生의 電流效率은 電流密度가 낮을 경우에는 電流密度의 增大에 따라서 높아지므로 어느 程度의 電流密度值에 到達하면 거의 一定하게 되어진다. 오존 發生의 電流效率을 올리기 위해서는 그 以上の 電流密度를 높일 必要는 없다. PbO₂ Anode 에서 오존 發生反應에 대한 電解質의 種類와 濃度の 效果에 대해서는

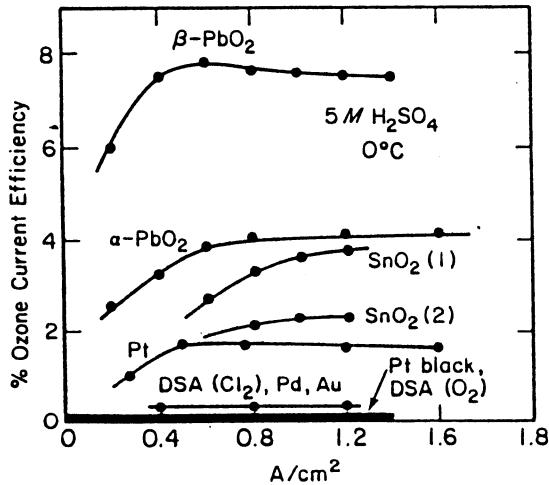


그림 3. 5M 황산속에서 여러가지 Anode재료에서의 오존 발생 전류효율의 비교

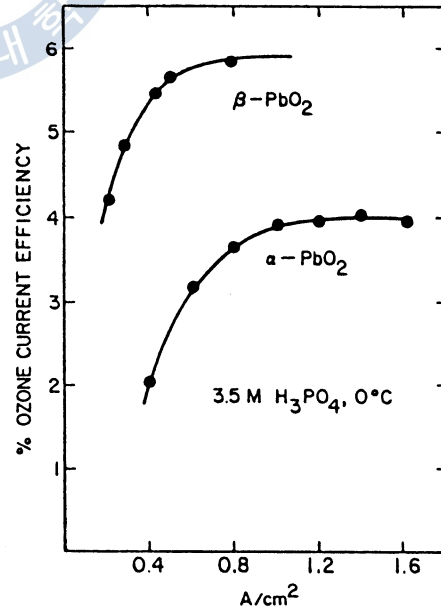


그림 4. 3.5M 인산속에서의 α 및 β-PbO₂에의 오존 發生 電流效率의 比較

Foller⁵³⁾과 Wabner⁶³⁾ 등에 의해서 擴範圍하게 調査를 했다. Foller⁵⁸⁾는 H₂SO₄ 및 H₃PO₄ 중에서 濃도가 8.5M 일때 電流效率이 最大가 되며 (약 9.5%와 8%) 또 HBF₄ (7.3 M)중에서는 17%, HPF₆ (7.3 M)중에서는 50% 등의 電流效率을 얻어졌으므로 電流密度가 높아지면 Anode의 崩壞가 일어난다는 事實을 알았다. 다시말 하면 Pt電極에도 HPF₆에는 40% 程度의 電流效率을 얻었고 電解質의 種類가 重要하다고 說明하고 있다. 또, 電流效率의 溫度 依存性을 調査해보면 5M H₂SO₄중에서는 -40°C 附近에서 最大가 된다. H₃PO₄ 중에서는 -10°C에서 最大가 되는 것을 알았다.또 F⁻ ion의 添加에 의해서 H₂SO₄, H₃PO₄ 중에서는 오존 發生의 效率이 增大하고 그 比率는 酸의 濃도가 낮을 때에 뚜렷하게 나타났다. (그림 5) 그러나 HPF₄ 혹은 NaBF₄ 의 溶液에 NaF를 添加해도 오존 發生 效率의 增大는 나타나지 않았다. Waber⁶³⁾ 등은 약 30종이상의 酸, 鹽, 알카리 緩衝劑 등의 電解質에 대해서 Anode로부터의 發生 氣體중의 오존 濃도를 調査했다. 그 結果의 一部를 表1에 나타내었다. 電解質이 變化해도 오존 濃도가 그다지 變化하지 않는다고 說明하고있다. Foller⁵⁸⁾ 등과 Waber⁶³⁾ 등의 結果에 서로 一致하지 않는 경우도 있었다. Wabner⁶³⁾ 등에 의하면 少量의 F⁻의 添加에 의해서 오존의 電流效率은 增大하지만 계속해서 添加시킬것 같으면 電流效率은 오히려 低下한다. 이것은 Foller⁵⁸⁾ 등의 결과와는 正反對가 된다. PbO₂는 오존 發生反應에 있어서는 優秀한 電極이지만 酸性霧圍氣에 서는 崩壞한다는 缺點도 가지고 있다. Foller⁵⁹⁾ 등은 이 崩壞의 mechanism은 pb⁴⁺가 生成된 뒤에 崩壞가 進行된다는 事實을 說明하고있다. 또 Waber⁶⁵⁾는 HClO₄, H₂SO₄ 및 磷酸緩衝溶液중에서 β-PbO₂의 構造 變化를 調査해 보았다. 낮은 pH에서는 β-PbO₂의 溶解가 일어나지만 磷酸緩衝溶液중에서는 溶解-析出 過程이

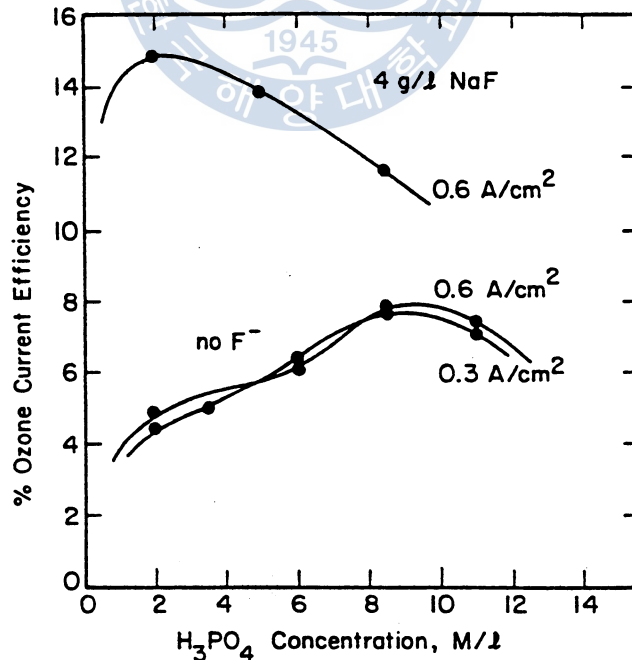


그림 5. 여러가지 인산濃度에서의 오존 發生電流率에 대한 弗化物 ion의 添加의 效果

일어나고 酸素過電壓은 높은 狀態 그대로이기 때문에 電極을 오래도록 使用할 수 있다는 結論을 내리고 있다. 周⁷¹⁾ 등은 β -PbO₂ 를 電解析出시켰을 때에는 Cl⁻ 와 Fe³⁺ 을 共同析出되면 生成하는 β -PbO₂ 가 緻密하게 되고 耐蝕性이 增大한다고 說明하고 있다. Foller^{61,64,78)} 등은 β -PbO₂를 바꾸어서 Fluoro-Carbon을 含浸시킨 多空性 黑鉛炭素를 使用해서 48% HBF₄ 水溶液을 10°C에서 0.4A/cm²의 電流密度로 電解시켜서 35% 程度의 높은 電流效率을 얻었다. 黑鉛炭素는 HBF₄의 낮은 濃度에서 浸蝕되며 48%의 높은 濃度에서는 安定하다고 說明하고 있다. 또 Cathode反應으로서 식 (6)의 酸素還元反應을 맞추어진 電解法을 提出했다. 그 原理圖는 그림 6에 나타내었다.

4.2 SPE 電氣分解法

SPE 電氣分解法은 高分子 固體 電解質인 Perfluorosulfonic acid로 만들어진 cation 交換膜을 사이에 두고 Cathode에 Pt 觸媒層, Anode에 β -PbO₂ 로 被服시킨 多空性 티탄을 接合시킨 電解槽로 만들어졌다. 그 大略은 그림 7⁷⁵⁾에 나타나 있다. 膜은 ion 傳導體와 電極의 separator 두가지 役割을 하고 있다. 電流은 格子狀의 集電體를 통해서 電極에 供給된다. 純粹한 물을 供給시키면 Anode에서 오존과 酸素가 發生하고 오존은 供給된 純粹한 물에 溶解한다. 이 물은 冷却媒로서의 機能을 갖는다. 生成된 Proton는 膜내로 移動해서 Cathode에서 還元되어 水素로 되므로 一般的으로 이 水素는 내버려진다. 이 電解槽는 0.5 ~ 2A의 높은

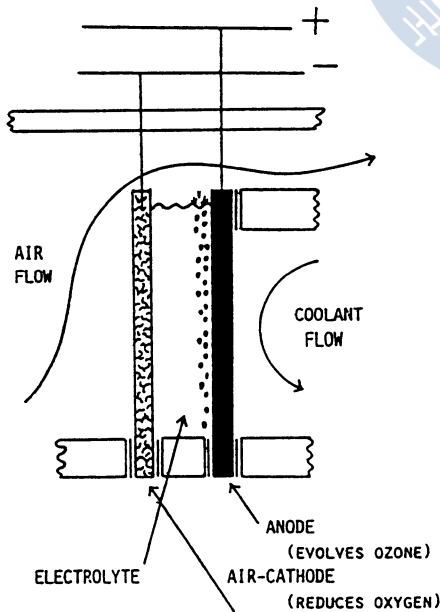


그림 6. 酸素 cathode와 조합시킨 오존 發生用電解槽의 模式圖

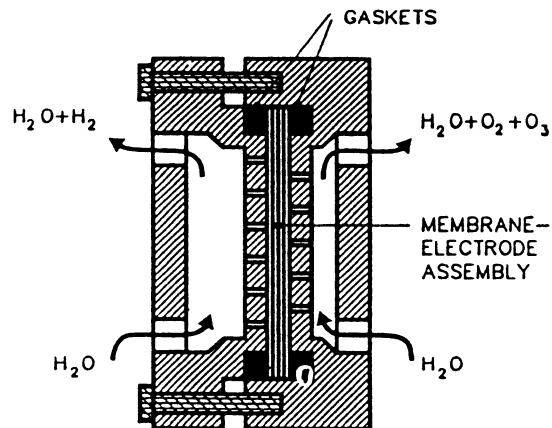


그림 7. SPE電解 오존 發生裝置의 模式圖

물의 電氣 分解에 의한 오존의 發生에 관하여

電流密度를 使用하게되므로서 高壓下에서 操業할 것 같으면 高濃度の 오존수를 直接 發生시키게 된다. 膜의 汚染을 防止하기 위해서는 可能하면 純粹한 물을 供給시킬 必要가 있다. 現在로서는 Anode로서 β - PbO_2 가 주로 쓰여지고있다. 4.1에서 說明한 水溶液의 電解의 境遇에 비해서 Gas의 衝突등에 의해서 Erosion 이 달아나 버리는데 電極의 壽命은 어느정도 길어지나 亦是 腐植의 問題는 떠나지를 않고 그대로 남는다.

5. 오존 發生의 機構

물의 電氣分解에 의한 오존 發生機構는 아직 確實하게 알려져 있지는 않다. 酸化物로부터 만들어지는 電極에서는 酸素移動 電極으로서의 機能이 考案되어져있다. 例로서 PbO_2 電極에서는



이와같은 機構로 酸化가 進行되고 있다는 說이 있다. Waber⁶⁶⁾ 등은 ^{13}O 로(라벨) 標識된 물을 使用해서 調査해본 結果, 오존의 酸素原子는 電解質의 Anion에서 만들어지는것이 아니고 물로부터 만들어지는 것이라고 結論내리고 있다.

電流密度의 높은 條件下에서 물로부터 酸素發生의 機構는 다음과 같이 생각되어진다. 吸着된 OH^- Radical 은 H_2O 또는 OH^- ion의 放電에서 生成되어



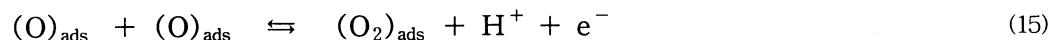
계속해서



또는



의 빠른 反應이 있다. 따라서 O_2 가



로 發生한다.

오존을 發生시키는 하나의 過程으로서



가 있다. kotz와 Stucki⁷⁵⁾는 氣狀에 있어서의 反應



의 活性化 에너지가 12kJ/mol로 매우 작다는 것을 指摘하고 식 (17)의 可能性을 示唆했다. 또, 加壓下에서
의 SPE 電解의 結果로 오존 發生의 電流效率은 壓力의 影響을 받지 않는다는 것으로부터 O^{\cdot} (電解로 生成
된 酸素 Radical)가 中間體로 되어져 있다는 事實을 說明하고 있다. 어느것이든지간에 오존의 發生機構를
지금까지의 實驗結果만으로서 單純하게 結論을 내릴 수가 없다. F^- 의 존재로 오존의 電流效率이 增大한다
는 事實⁷⁵⁾은 酸素의 發生을 妨害하기 때문이라고도 생각된다. 또 弗素를 包含한 ion의 存在하에, 혹은
Fluore-Carbene의 存在하에서 오존의 生成이 많아진다는 것은 疏水性의 場이 電極表面에 存在하고 있음이
오존의 發生에 有利하다는 事實을 나타내고있는지도 모른다.

6. 結 論

지금까지의 研究結果로부터 오존 發生用 電極材料로서는 酸素過電壓이 높은 物質이 優秀한것임을 밝혀
졌다 지금까지 研究해온 Pt, PbO_2 黑鉛炭素는 그 代表的인 것이다. 酸素過電壓이 높은 材料인 것으로서 酸
化錫 SnO_2 는 Foller등에 의해서 약간 實驗은 했으나 溶解의 問題와 낮은 傳導性의 問題가 있다. Glass 나
石英에 비해서 電氣傳導性이 좋고 安定한 SnO_2 被膜을 形成하려는 基體의 探索이 問題 解決을 위한 하나
의 단서가 될 수 있다. 疏水性의 場을 갖는 炭素係의 材料로서 弗化黑鉛 및 PTFE와의 複合電極材料도 檢
討해볼만한 價値가 있을는지도 모르겠다. 또 지금까지의 電極材料로서 觸媒活性이 가장 높은 β - PbO_2 電
極의 耐蝕性을 增大시킬 수 있는 可能性을 追及하는 것도 今後의 課題라고 생각된다.

反應機構를 解明함으로서 材料의 選擇에 있어서 큰 影響을 줄 수 있다. 材料의 探索과 同時에 행해져야
될 課題이다.

參考文獻

- 1) 太田健一郎, ソーダと鹽素, 37, 198 (1986)

물의 電氣 分解에 의한 오존의 發生에 관하여

- 2) C.F.Schonbein, Pogg. Ann., 50, 616 (1840)
- 3) A.J. Bard (Ed.), Encyclopedia of Electrochemistry of Elements, vol. II, Marcel DEkker, New York, 1974
- 4) A.J. Bard, R. Parsons and J. Jordan (Ed.), standard Potentials in Aqueous Solution, Marcel Dekker, New York, 1985.
- 5) F.Fisher, German Pat. 187,493 (1905). CA 2, 601
- 6) F.fisher and K. Massenez, Z. Anorg. Chem., 52, 202 (1907). CA 1,827
- 7) F.fisher and K. Massenez, Z. Anorg. Chem., 52, 202 (1907). CA 1,1221
- 8) O.Reitlinger, Z. Electrochem., 20, 261, (1914). CA 8, 3533.
- 9) W.Turrentine and J. M. olin, J. Am. chem. Soc., 37, 1114 (1915).
- 10) O. Ruff, J.Fisher and F. Lurt, Z. Anorg. Allg. Chem., 172, 417, (1928). Ca 22,4398
- 11) E. Duhme and H. Gerdien, Wiss. Veroffentlich. Siemens-Konzern, 7, 304 (1928). CA 32, 2845.
- 12) E. Briner, R.haefeli and H. Paillard, Helv. chim. Acta, 20
- 13) E. Briner and A.Yalda, Helv. Chim. Acta, 24, 109 (1941). CA 36, 6020⁶
- 14) E. Briner and A.Yalda, Helv. Chim. Acta, 24, 1328 (1941). CA 37, 1939⁷
- 15) E. Briner and A.Yalda, Helv. Chim. Acta, 24, 1188 (1942). CA 37, 6197²
- 16) E. Briner and A.Yalda, Helv. Chim. Acta, 25, 109 (1943). CA 38, 2275⁵
- 17) E. Briner and A.Yalda, Helv. Chim. Acta, 26, 109 (1943). CA 38,2275⁸
- 18) E. Briner and A.Yalda, Helv. Chim. Acta, 26, 1829 (1943). CA 38,2275⁶
- 19) G. L. putnum, R. W. Moulton, W. W. fillmore and L. H. Clark, Trans. Eltrochem. Soc. chim. Acta. 31, 172 (1948). CA 42, 4471f
- 20) E.Briner and R. Tolun, Helv. Chim. Acta, 31, 172 (1948). CA 42, 4471f
- 21) E.Briner, Bull. Soc. Chim., Fr., 1 (1948). CA 42, 4723a.
- 22) H.Boer, Recl. Trav. Chim., 67, 217 (1948). CA 42, 7167a
- 23) T.R. Beck and L. Putum, Ind. Eng. Chem., 43, 1123 (1951). CA 45.6511f
- 24) E.I.Lash.R.D.Hornbeck, G.L.Puntum and E.D.Boetler, J. Electrochem. Soc., 98,134(1951)
- 25) E.D. Boetler, Thesis, University of Washington, Searrle, WA,1952
- 26) H.D. Boetler, Thesis,University of Washington, Seattle, WA, 1952
- 27) J.D.Seader and C.W. Tobias, Ind. Eng. Chem., 44, 2207 (1952).
- 28) T.R. Beck and R,M, Moulton, J.Electrochem. Soc., 103, 247 (1956)
- 29) A.A.Rakov, V.I.Veselouvskaa, K.I.Nesova, E.V.kasatkin and T.I.Borisova, Zh.Fiz.Khim., 32, 2702 (1958). CA 53,12888i.

- 30) A.A.Rakov, K.I.Nesova, E.V.kasatkin, Tr. Chetvertogo Soveshaniya Elektrokhim. 1956 (Moscow), 834 (1959). CA 54, 9553b.
- 30) A.Engelbrecht and E.Nachbaur . Montsh., 90,367,(1959),CA54.13900e.
- 31) M.A. Gerovich, R.I.Kaganovich, Yu.A.Mazitov and L.N.Gorokhov, Dokl. Acad. nauk SSSR, 137, 634 (1961).CA 57,3194f.
- 32) V.A.Luneok-Burmakina, A.P.Potemskaya and A.I. Brodskii, Dokl.Acad. nauk SSSR, 137,1402 (1961).CA 56 8451g.
- 33) G.G.Rozoviskis and A.Pprokopikas, Liet. T.S.R>Mokslu Akad Darb. Ser>B, (2), 57 (1963). CA 59, 1360 ld.
- 34) M.M. Flosskii and L.M. Surova, Elektrikgin., 1, 1005 (1965). CA 64, 1644b.
- 35) J.A.Dinahye, and T,D Nevitt and A, Zletz, Adv. Chem. Ser., 54 192 (1965).CA 65, 5017c.
- 36) J.A.Dinahye, and W.A.wilson, U.S. Pat.3,256,164 (1966). CA 65, 8357f.
- 37) J.A.Dinahye, and W.A.wilson, U.S. Pat.3,276,981 (1966). CA 66, 25495r.
- 38) J.A.Dinahye, and A.Xlet, J.Electrichem.Sic.,115,1039 (1968).
- 39) N.V.Pospelova, A.A. Rikiv and V.I. Veselivskii, Elektrikgin.,5. 797 (1969).CA 71, 108360x.
- 40) N.V.Pospelova, A.A. Rikiv and V.I. Veselivskii, Elektrikgin., 6,57 (1970). CA72,117177r.
- 41) G.F. Potapova and A.A Rakov, Elektrokhim., 7, 537 (1971). CA 75, 14185z
- 42) C.W.Nam and H.J. kim, Taehan Hwahakhoe Chi, 15,223 (21971).
- 43) D.P.semchenko, VV.I.Lyubushkin and E.T.Lyuvyshkinam Tr. novochrkassk. Politekh. insr., (266), 43 (1972).CA 78 105313t.
- 44) V.I.Veselovskii, A.A. Rakovm E.V.Kasatkin and A.A Takovleva, Adsorvtsiya Cvoinoi Elk. Sloi Elektrokhim., 132, #d., A.N.Frumkin, Nauka, Moscow, USSR (1972). CA 79, 12761t.
- 45) Y.Nishimura. Hapan. Kokai 27,991 (1973). CA 79, 12761t.
- 46) D.P.Semchenko, V.I.Lyubushkin and E.T Lyubushkina, Elektrokhim.,9. 1744 (1973).CA80 66110u.
- 47) D.P.Semchenko, V.I.Lyubushkin and E.T Lyubushkina,USSR Pat. 380,106 (1974)CA 82, 66161c.
- 48) J.BAlej and M. Thumova, Coll. Czech. Chem, Comm., 39, 3409 (1974).
- 49) D.P.Semchenko, V.I.Lyubushkin and E.T Lyubushkina, izv. Sev,-kavk Naudhn, Tsentra Vyssh. Shk. Ser. Tekh. Nauk. 2. 87 (1972). CA 85, 132728h.
- 50) Y.Nishimura. Hapan. Kokai 3, 995 (1975).CA 83, 50048f.
- 51) D.P.Semchenko, E.T Lyubushkina,and V.I.Lyubushkin izv. Sev,-kavk Nauchn, Tsentra Vtssh. Shk. Ser.Trkh. Nauk, 3, 98 (1975). CA 83, 105409g.
- 52) E.V.Kasktkin, G.F.potapova, V.I. Veselovskii and V.I.Veselovskii, A.A. Rakov,mater.-Vses. Mexh-

물의 電氣 分解에 의한 오존의 發生에 관하여

- vuz.Konf. Ozonu 2nd, 94, Ed., YU.A. Mal'tsev, Moskovskii Gos.Univ., Moscow. USSR (1977). CA 89, 187992c.
- 53) H.P.Fritz, J.C.G Thanos and D.W.wabner, Z. Naturforsch., 34B, 1617 (1979). CA 92, 101404q.
- 54) P.C. Foller, Thesis, University of California, Berkeley, CA, 1979.CA 93, 139977n.
- 55) P.C.Foller and C.W.Tobias, J.Phts. Chem., 85, 3238 (1981).
- 56) H.P.Fritz, J.C.G Thanos and D.W.wabner nad P. Faber, German Oggen., 3, 003, 781 (1981). CA 96, 26378m.
- 57) P.C. Foller, M.L. Goodwin and D.W. Tobias, European Pat. Appl. 41, 365 (1981).U.S Pat. 4.316.782. CA 96, 94040b.
- 58) P.C. Foller and C.W.Tobias, J. Electrochem. Soc., 129,567 (1982)
- 59) P.C. Foller and C.W.Tobias, J. Electrochem. Soc., 129,567 (1982)
- 60) G.F. Potapova, E.V.Kasatkin, A.A. Rakov, V.I.Veselovskii, Zh. prikl. Khim., 55, 1314 (1982).CA 97, 63041n.
- 61) P.C. Foller, Handbook of Ozone Technology and Applications, 1,85, Ed., R.G.Tice and A. Netzer, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1982.
- 62) P.C. Foller, M.L.Goodwin and C. W. Tobias, electrochem. Soc. Eztended Absrracts, 83-1, 873 (1983).
- 63) J.C.G. Thanos, H.P.Gritz and D. Wabner,j. app.Electrochem.,14,389 (1984).
- 64) P.C. Foller, and M.L. Goodwin. Pzone: Sci. Eng., 6, 29 (1984).
- 65) J.C.G.Yhanos and D.Wabner.J. Electroanal. Chem., 182, 37 (1985).
- 66) J.C.G.Yhanos and D.Wabner.J. Electrochm. Acta, 30, 753 (1985).
- 67) 太田健一郎, 岡田佳巳, 神谷信行, 電氣化學, 54, 890 (1966).
- 68) 太田健一郎, 具田浩一, 神谷信行, 電氣化學, 55, 465 (1987)
- 69) 太田健一郎, 具田浩一, 神谷信行, 電氣化學, 56, 206 (1988)
- 70) 太田健一郎,具田浩一, 電氣化學,56, 741 (1988)
- 71) 周元全,周 鴻, 高 榮, 高等學校化學學報,11,729,(1990)
- 72) S.Stucki and G. Theis, Electrochem. Soc. Extended Abstracts, 83-1, 866 (1983).
- 73) A. Menth and S. Stucki. European pat. Appl. 63, 522 (1983). CA 98, 206561R.
- 74) S.Stucki and G. Theis, R. Kotz, H. Devantay and H.J. Christen, J. Electrochem. Soc., 132, 367 (1985).
- 75) E.R.Kotz and S. Stucki. J. Electroanal. Chem., 228, 407 (1987).
- 76) S.Stucki, H.Baumann, H.J.Christen and R. Kotz,J.Appl. Electrochem., 17, 773 (1987).

박 상 윤

77) D.Pletcher, Industrial Electrochemistry, 2nd Ed., Chapman And Hall, 1.

78) P.C.Foller and M.L. Goodwin, Chem. Eng. Prog., 81, 49 (1985)



