

총 설

DSA 전극에서 염소 발생 메커니즘

김지예* · 김춘수* · 김성환* · 윤제용***†

*서울대학교 공과대학 화학생물공학부, 화학공정신기술 연구소
08826 서울특별시 관악구 관악로 1
**서울대학교 아시아 에너지환경 지속가능발전 연구소
08826 서울특별시 관악구 관악로 1

(2015년 1월 2일 접수, 2015년 1월 26일 수정본 접수, 2015년 1월 30일 채택)

A Review of Chlorine Evolution Mechanism on Dimensionally Stable Anode (DSA®)

Jiye Kim*, Choonsoo Kim*, Seonghwan Kim* and Jeyong Yoon***,†

*School of Chemical and Biological Engineering, College of Engineering, Institute of Chemical Process, Seoul National University,
1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

**Asian Institute for Energy, Environment & Sustainability (AIEES), Seoul National University,
1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

(Received 2 January 2015; Received in revised form 26 January 2015; accepted 30 January 2015)

요 약

클로로알카리 산업은 염화나트륨 수용액의 전기분해로 연간 약 7천만 톤의 가성소다 및 염소를 생산하는 전 세계적으로 가장 큰 전기화학 공정 중 하나이다. 클로로알카리 공정에서는 DSA(Dimensionally Stable Anodes) 전극인 RuO₂ 및 IrO₂를 주로 사용하여 염소를 생산하며 상업적으로 사용되고 있는 전극에 비하여 염소 발생 효율이 높은 전극을 개발하려는 연구가 계속되고 있다. 그러나 보다 염소 발생 효율이 좋은 전극을 개발하기 위해서는 DSA 전극에서의 염소 발생 메커니즘에 대한 이해가 뒷받침되어야 한다. 따라서 본 글에서는 기존 연구를 중심으로 DSA 전극에서 염소 발생 메커니즘 연구가 현재까지 어떻게 발전되어 왔는지 검토하고 염소 발생 메커니즘의 핵심적인 요인들을 분석 및 정리하여 DSA 전극에서 염소 발생을 체계적으로 이해하는데 도움이 되고자 한다.

Abstract – Chlor-alkali industry is one of the largest electrochemical processes which annually producing 70 million tons of sodium hydroxide and chlorine from sodium chloride solution. DSA® (Dimensionally Stable Anodes) electrodes such as RuO₂ and IrO₂, which is popular in chlor-alkali process, have been investigated to improve the chlorine generation efficiency. Although DSA electrode has been developed with various researches, understanding of the chlorine evolution mechanism is essential to the development of highly efficient DSA electrode. In this review paper, chlorine generation mechanisms are summarized and that of key factors are identified to systematically understand the chlorine generation mechanism. Rate determining step, effect of pH, reaction intermediate, and electrode crystal structure were intensively overviewed as key factors of the chlorine mechanism.

Key words: Chlor-alkali process, Chlorine evolution mechanism, DSA (Dimensionally Stable Anodes, DSA®)

1. 서 론

염소(Cl₂)는 수처리, 플라스틱, 의약품 및 살충제 등 일상 생활에서 사용되는 수천 가지 소비재의 필수 화합물로, 전 세계적으로 높은 공업적 관심을 받고 있다. 예를 들면, 서유럽 화학 산업에서 염소 관련 공업은 약 50% 이상을 차지하고 있으며, 북미에서는 시장의 구

모가 연간 460조 달러에 달하는 것으로 알려져 있다. 특히, 중국의 경제 성장과 더불어서 염소 관련 시장은 점차 확대되어 가고 있으며, 이에 따른 염소 생성 관련 기술 및 제품의 수요가 급증하고 있는 것이 현실이다[1-3].

전 세계적으로 산업에서 사용되는 염소는 클로로알카리 공정을 통하여 생성되며, 이는 Fig. 1에서 확인할 수 있는 것과 같이 전 세계적으로 연간 6천만 톤 이상의 염소 및 가성소다를 생산하는 기술적·학문적 성공을 거둔 전기화학 공정 중 하나이다. 클로로알카리 공정은 염소이온 공급원으로 대부분 바닷물 또는 고농도 소금물을 이용해서 전기 분해가 이루어진다. Fig. 2에서 보는 것과 같이 클로로알카리 공정은 물의 전기 분해과정에서 양극에서 염소이온의 산

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jeyong@snu.ac.kr

‡이 논문은 서울대학교 김화용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. 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.

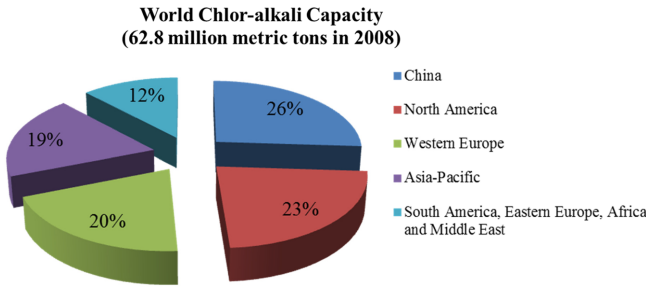


Fig. 1. World chlor-alkali capacity.

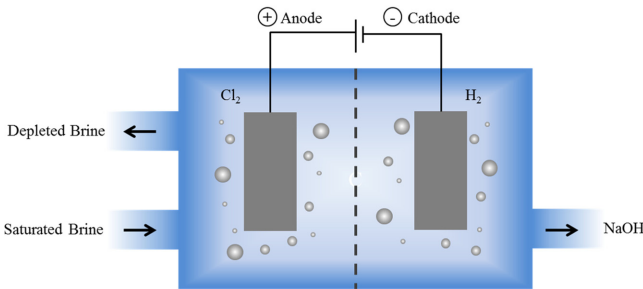


Fig. 2. Schematic diagram of chlor-alkali process.

화 반응($2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$, $E^0 = 1.36$ V vs. NHE)과 음극에서 물의 분해 반응($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + OH^-$, $E^0 = -0.83$ V vs. NHE; Basic condition)에서 생성되는 가성소다 생성 반응으로 구성된다[4-7].

클로로알카리 공정에서 염소 생성에 영향을 주는 주요 인자들은 크게 pH, 온도, 전해질 조성, 반응기 구조 및 전극 물질 등으로 구분할 수 있으며, 이 중 전극 물질은 염소 생성의 수득율 및 클로로알카리 공정의 운전 전력 소비량을 결정하는 가장 중요한 인자로 알려져 있다. 염소 생성용 전극으로는 DSA(Dimensionally Stable Anodes) 전극이라고 하는 전이금속 산화물 전극(transition metal oxide)이 대표적이며, 현재 대부분의 클로로알카리 공정에서는 DSA 전극을 양극으로 사용하고 있다[8-12].

DSA 전극은 클로로알카리 전해 공정에서 중요한 전극 물질로 사용될 뿐 아니라[1,8], 전기화학적 수처리 공정에도 사용되고 있다. 기존 소독 공정과 달리 전기화학적 수처리 공정은 독성 화학 약품을 사용하지 않아 환경 친화적인 공정이며 유독 물질의 운반을 필요로 하지 않아 안전하다는 장점을 가지고 있어 최근 전기화학적 수처리 공정에 대한 관심이 증가하고 있다. 이 뿐 아니라 동남아시아나 아프리카 등 개발도상국 지역과 같이 기반시설이 부족하고 안전한 먹는 물 공급이 제한된 지역에서 전기화학적으로 염소를 생성하는 기술은 지속 가능하고 용이한 기술의 현장 적용으로 분산형 수처리 시스템(decentralized water treatment system)을 제공할 수 있다[13-15].

DSA 전극은 Ti 기판 위에 전도성이 높은 전이금속 산화물(ex. Ru 및 Ir)을 활물질로 일반적으로 열 분해법(thermal decomposition)을 통하여 제조한다. 이러한 DSA 전극은 지난 50년간 염소 발생용 전극으로 널리 사용되었으며, 열적, 화학적으로 안정하고 저항이 작으며 산소 및 염소 발생에 대한 과전압이 작아 클로로알카리 전해 공정에서 가장 중요한 전극으로 생각되어 왔다[1,2,8,9].

현재까지도 DSA 전극의 염소 생성 효율을 높이기 위하여 노력하고 있으며, 최근에는 나노 크기의 RuO_2 및 IrO_2 전극의 제조 및

복합 활물질을 활용한 제조 등 다양한 시도를 통해 고효율 염소 생성용 DSA 전극 개발이 진행 중에 있다[16-19]. 하지만, 기존의 연구들은 실용적 측면(practical aspect)에만 초점을 두고 있어 염소 생성 특성에 대한 근본적인 이해가 부족하여 전극 개발에 대한 정확한 청사진이 제시되지 않은 상태이다. 이 뿐 아니라 염소 메커니즘이 정리되어 있는 기존 논문 또한 염소 메커니즘에 대하여 포괄적으로 이해하기 어려운 부분이 있어 현재까지 염소 메커니즘 발전 현황과 메커니즘에 대한 종합적인 이해를 돕는 연구가 필요한 실정이다. 고효율 염소 생성용 DSA 전극 개발을 위해서 전극 표면에서의 염소 발생 메커니즘을 살펴보고, 염소 발생에 영향을 미치는 인자들을 체계적으로 검증할 필요가 있다[9]. 따라서, 본 총설에서는 1987년 Trasatti와 2013년 Over의 리뷰논문을 기본 틀로 하여 DSA 전극에서 염소 발생 메커니즘에 대하여 현재까지 연구된 내용을 종합적으로 정리하고, DSA 전극에서 염소 발생 메커니즘의 핵심적인 인자들을 이해하고자 한다.

2. 염소 발생 메커니즘 연구의 발전

RuO_2 , IrO_2 로 대표되는 DSA 전극은 산소 및 염소 발생용 전극으로 전기화학적 활성 측면에서 가장 적합한 물질이다. Fig. 3은 전극 표면에서 물분해 반응이 일어나 산화물 전극의 산화수가 증가할 때의 엔탈피 변화에 따른 산소 발생 과전압을 도시하였다. PbO_2 , NiO , MnO_2 , PtO_2 등과 같이 산소원자의 표면 흡착 에너지가 작은 경우 전극과 산소원자 간의 결합이 약해서 전극의 산화가 어려워지고, 물이 전극에 결합하는 과정이 속도 결정 단계가 되어 산소 발생이 잘 일어나지 않는다. 한편, Co_3O_4 , Fe_3O_4 와 같이 전극의 산화가 쉽게 일어나고, 산소원자가 전극 표면에 강하게 결합되어 있는 경우 생성된 산소가 전극 표면으로부터 탈착되기 어려워 산소 발생이 적게 일어난다. 따라서, 전극물질과 산소원자 간 적절한 결합 에너지를 갖는 RuO_2 , IrO_2 의 경우 산소가 많이 발생할 수 있다. 산소 발생은 염소 발생과 선형적인 관계를 갖는 것으로 알려져 있기 때문에[1] Fig. 3을 전극 물질에 따른 염소 발생 반응의 전기화학적 활성도로 이해할 수 있다. 최근 라만 분광법(Raman Spectroscopy)을 사용하여

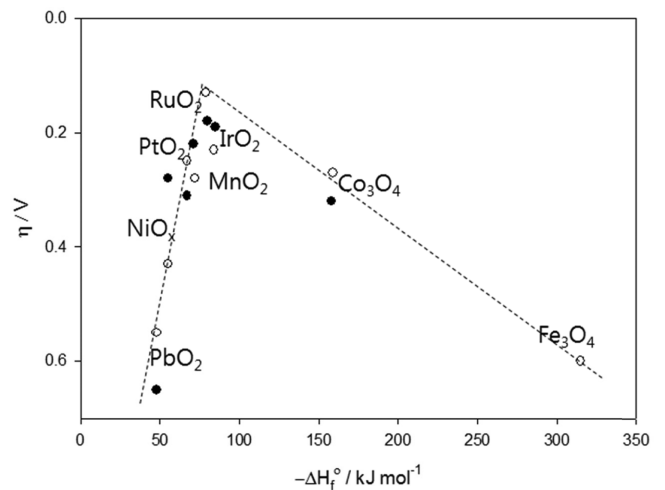


Fig. 3. Electrocatalytic activity in O_2 evolution at various oxide electrodes as a function of the enthalpy of the lower to higher oxide transition ○ alkaline and ● acid solutions are indicated.

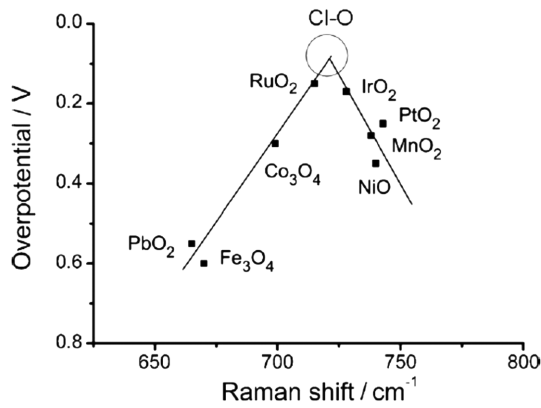


Fig. 4. Overpotentials of the chlorine generation as a function of the characteristic Raman shift.

염소 발생의 라만 이동(Raman shift)을 측정된 연구를 살펴보면, Fig. 4와 같이 전극 물질에 따른 라만 이동과 염소 발생 과전압을 도식한 결과 Cl-O 결합의 진동에너지가 Ru-O 또는 Ir-O의 진동 에너지와 가장 유사함을 보여 RuO₂와 IrO₂ 전극에서 다른 전극에 비해 염소 발생이 잘 일어날 수 있음을 확인할 수 있다. 다음에서는 RuO₂ 전극에서 염소 발생 메커니즘을 살펴보고자 한다[1,20-25].

1972년 Erenburg로부터 시작하여 현재까지 제시된 염소 발생 메커니즘은 Table 1에 정리해 놓았다. 1971년 RuO₂ 전극에서 염소 발생 메커니즘의 이해에 대한 필요성이 처음 언급되었으며[26], 1972년 Erenburg, Faita 등의 연구자들은 고체 표면에 액체가 흡착할 때의 촉매 이론을 기반으로 전극 표면에 화학종이 흡착한다고 가정하여 식 (1)과 같이 염소이온이 전극 표면에 흡착(Cl_{ad})하여 전자 전달 반응이 일어날 것이라고 제시하였다(Table 1, Mechanism (1)-(3)).

Table 1. Literature summary on chlorine generation mechanisms

No.	Mechanism	Author	Year
(1)	$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2(\text{surf}) + 2e^-$ $Cl_2(\text{surf}) \rightarrow Cl_2(\text{bulk})$	R. G. Erenburg, L. I. Krishtalik et al.	1972 [27]
(2)	$Cl^- \rightleftharpoons Cl_{ad} + e^-$ $2Cl_{ad} \rightarrow Cl_2$	G. Faita and G. Fiori	1972 [38]
(3)	$Cl^- \rightleftharpoons Cl_{ad} + e^-$ $2Cl_{ad} \rightarrow Cl_2$ and $Cl_{ad} + Cl^- \rightarrow Cl_2 + e^-$	R. G. Erenburg, L. I. Krishtalik et al.	1972 [50]
(4)	$Cl^- \rightleftharpoons Cl_{ad} + e^-$ $Cl_{ad} \rightarrow (Cl_{ad})^+ + e^-$ $(Cl_{ad})^+ + Cl^- \rightleftharpoons Cl_2$	R. G. Erenburg, L. I. Krishtalik et al.	1975 [36]
(5)	$Cl^- \rightleftharpoons Cl_{ad} + e^-$ $Cl_{ad} + Cl^- \rightarrow Cl_2 + e^-$	L. J. J. Janssen et al.	1977 [51]
(6)	$RuO_2 + H_2O \rightarrow RuO_3 + 2H^+ + 2e^-$ $RuO_3 + Cl^- \rightarrow RuO_2(ClO_{ad})^-$ $(ClO_{ad})^- + Cl^-_{ad} \text{ (or } Cl^-) + 2H^+ \rightarrow Cl_2 + H_2O$	J. Augustynski et al.	1978 [40]
(7)	$Cl^- \rightleftharpoons Cl_{ad} + e^-$ $H_2O \rightarrow OH + e^-$	D. A. Denton, J. A. Harrison et al.	1979 [52]
(8)	$O_{ad} + Cl^- \rightarrow OCl_{ad} + e^-$ $OCl_{ad} + Cl^- \rightarrow O_{ad} + Cl_2 + e^-$	L. K. Burke and J. F. O'Neill	1979 [45]
(9)	$(M^Z) \rightleftharpoons (M^{Z+1}) + e^-$ $(M^{Z+1}) + Cl^- \rightarrow (M^{Z+1})Cl_{ad} + e^-$ $(M^{Z+1})Cl_{ad} + Cl^- \rightleftharpoons (M^Z) + Cl_2$	L. I. Krishtalik	1981 [46]
(10)	$H_2O \rightleftharpoons OH_{ad} + H^+ + e^-$ $M-OH_{ad} + Cl^- \rightarrow M(OH)Cl + e^-$ $HOCl + HCl \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O$	L. I. Krishtalik and R. G. Erenburg	1981 [41]
(11)	$M-OH_2^+ \rightleftharpoons M-OH + H^+$ $M-OH \rightleftharpoons M-O + H^+ + e^-$ $M-OCl + Cl^- + H^+ \rightleftharpoons M-OH + Cl_2$ or $M-OCl + Cl^- \rightleftharpoons M-O + Cl_2 + e^-$	R. G. Erenburg	1984 [53]
(12)	$O_{ot} + Cl^- \rightarrow O_{ot}-Cl^- + 2e^-$ or $O_{br} + Cl^- \rightarrow O_{br}-Cl^- + 2e^-$	T. Hapel et al.	1986 [44]
(13)	Cl ₂ diffusion limitation	V. V. Losev et al.	1989 [35]
(14)	$M^Z + H^+ \rightleftharpoons MH^{Z+1}$ $M^Z \rightleftharpoons M^{Z+1} + e^-$ $M^{Z+1} + Cl^- \rightleftharpoons MCl^{Z+1} + e^-$ $MCl^{Z+1} + Cl^- \rightleftharpoons M^Z + Cl_2$ $2MCl^{Z+1} \rightleftharpoons 2M^{Z+1} + Cl_2$	J. L. Fernandez et al.	2002 [47, 54, 55]
(15)	Radical spillover mechanism	S. Ferro et al.	2002 [17]
(16)	RuO ₂ nanocrystals	J. Jirkovsky et al.	2006 [16]
(17)	$M^Z-OH_2^+ \rightleftharpoons M^{Z+1}-OH + H^+ + e^-$ $M^{Z+1}-OH + Cl^- \rightleftharpoons M^{Z+1}-OHCl + e^-$ $M^{Z+1}-OHCl + Cl^- + H^+ \rightleftharpoons M^Z-OH_2^+ + Cl_2$ $M^{Z+1}-OHCl + Cl^- \rightleftharpoons M^{Z+1}-OH + Cl_2 + e^-$	M. Thomassen et al.	2006 [48]
(18)	pH dependence in different surface orientation	E. Guerrini, S. Trasatti	2006 [42]
(19)	$O_{ot}-O_{ot} + 2Cl^-_{(aq)} \rightarrow (O_2)_{ot}-Cl + Cl^- \rightarrow O_{ot}-O_{ot} + Cl_2(g) + 2e^-$	H. A. Hansen et al.	2010 [29]

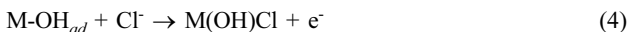
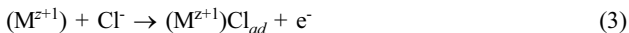


이와 같은 촉매 이론을 기반으로 한 염소 발생 메커니즘 연구의 첫 번째 논점은 식 (2)와 같이 제시될 수 있다. 두 염소이온이 표면에 흡착한 상태에서 결합하여 Cl_2 가 되는지(식 (2a)), 또는 흡착한 하나의 염소원자가 전해질 속의 염소이온과 결합하여 Cl_2 가 생성되는지(식 (2b)) 논의가 진행되었다(Table 1, Mechanism(2)-(5))[27,28]. 그러나 실제 어떤 경로를 통하여 염소가 발생하는지는 실험적으로 증명하기 어려우며 식 (2)의 메커니즘을 제시한 논문에서도 뒷받침하는 실험적 결과를 제시하고 있지 않다.



그후 염소 생성 메커니즘은 1975년부터 1981년까지 Erenburg, Krishtalik, Janssen, Burke 등에 의하여 반응차수, 속도결정단계 및 반응의 중간물질에 대한 해석을 통해서 더욱 발전하였다. 이 과정에서 Tafel slope를 측정할 결과 반응차수가 1로 관찰됨이 보고 되었으며, 전극 표면에 흡착한 염소와 전해질 속의 염소이온이 반응하는 과정(식 (2b))을 따라 염소가 생성됨이 확인되었다. 그러면서 $(\text{Cl}_{ad})^+$, $(\text{ClO}_{ad})^-$ 등 전극 표면에 흡착해 있는 흡착종의 형태가 중요한 논의 대상이 되었다(Table 1, Mechanism (4)-(6)).

한편, 표면 분석기술의 발전과 함께 전극의 산화 상태의 변화를 실험적으로 입증하게 되었다. 1978년 Augustynski의 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 실험을 통하여 전극으로 사용한 Ru(IV)뿐 아니라 Ru(VI)가 발견되면서 염소 발생 과정 중 전극 표면이 산화된다는 것이 제기되며 이 과정에서 전자만이 관여하는지, 산소가 전극 표면에 흡착하여 전극 산화가 진행되는지 또한 염소 발생 메커니즘 연구에서의 중요한 논의 대상으로 떠올랐다. 즉, 식 (3), (4)에 나타난 바와 같이 반응 과정에서 전극 표면(M)이 전자에 의해 산화(M^{Z+1})되면서 염소이온이 직접 전극과 반응하는지 혹은 물분해로 인한 산소원자가 전극에 먼저 결합(M-OH_{ad})하고 염소이온이 전극 표면의 산소원자와 반응하는지에 대한 다양한 의견이 제시되었다(Table 1, Mechanism (5)-(11)).



이를 확인하기 위하여 산소가 전극 산화에 관여할 경우 물분해를 통해 산소가 공급되기 때문에 염소 생성 반응에서 물분해로 발생하는 산소의 중요성이 제기되면서 염소 발생 반응에 pH가 주는 영향에 대한 연구가 진행되기 시작했다. Krishtalik, Erenburg 등은 식 (5)와 (6)에 나타난 바와 같이 전극 표면의 물분해 과정에서 형성되는 수산화이온이 염소생성에 큰 영향을 주고 있음을 확인하였고, 특히 흡착된 수산화이온의 형성과정에서 생성되는 수소이온의 형성으로 pH가 염소생성에 영향을 주는 과정을 해석하였다(Table 1, Mechanism (10), (11), (13), (14), (17)). 낮은 pH에서는 물분해가 저해되며 표면에 흡착한 수산화 이온이 감소하여 염소이온이 반응할 site가 줄어들기 때문에 pH가 염소 발생에 영향을 줄 수 있게 된다.



최근에는 전극의 제조기술과 분석기술의 발달과 더불어 단결정 구조를 갖는 DSA[®] 전극을 제조하여 각각의 결정 구조에서의 표면

반응을 정밀한 분석기술 및 밀도범함수이론(Density Functional Theory, DFT) 등 여러 계산화학 이론들을 활용하여 정확한 염소 발생 메커니즘을 규명하려는 연구가 진행되고 있다(Table 1, Mechanism 12-19)[18,19,29-33].

지금까지 염소 발생 메커니즘의 발전 방향과 각 발전 단계의 주요 내용들을 염소이온의 흡착 형태, 전극 표면 산화, 그에 따른 pH의 영향 등으로 살펴보았다. Table 1에서 나타난 바와 같이 1972년부터 현재까지 DSA 전극에서의 염소 발생 메커니즘에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 여러 메커니즘이 제시되어 왔다. 이러한 메커니즘 연구에서 속도결정단계, pH, 전극 조성 및 표면 구조, 염소 발생 중간 물질 등의 요인들에 따라 메커니즘이 어떻게 결정되는지 다음 파트에서 보다 심층적으로 살펴보고자 한다.

3. 염소 발생 메커니즘의 주요 인자

3-1. 속도 결정 단계

초기의 염소 발생 메커니즘 연구는 DSA 전극에서 염소 발생 반응의 속도 결정 단계를 밝히는 것부터 시작되었다. 속도 결정 단계의 규명은 주로 Tafel slope를 이용하였는데, 전극 조성 및 전해질 농도에 따른 Tafel slope의 변화, 높은 과전압 영역에서 Tafel slope 등을 관찰함으로써 각 인자들이 염소 발생에 주는 영향을 확인하였고, 이를 통하여 염소 발생 메커니즘을 예측하여 제시하였다(Table 1, Mechanism 1-9) [34-36].

1983년 Janssen에 의하여 염소 발생의 각 단계별 Tafel slope가 계산되었으며, 그 결과는 Fig. 5와 같다[37]. Fig. 5에서 보는 바와 같이 염소이온이 전극 표면에 흡착하는 단계의 Tafel slope는 118.4 mV/dec로 계산되고, 표면에 흡착된 염소가 전자를 잃는 두번째 단계의 Tafel slope는 39.5 mV/dec, 염소가 표면에서 떨어져 나가는 마지막 단계의 Tafel slope는 29.6 mV/dec로 계산되었다. 이러한 결과를 바탕으로 여러 연구에서 측정된 Tafel slope가 30 mV/dec임을 확인하면서 염소가 전극 표면에서 확산되어 나가는 반응 경로가 염소 발생 반응의 속도 결정 단계임을 알려졌다[37].

이에 대한 실험적 근거로, Faita and Fiori의 연구인 Fig. 6에서 전극 물질에 따른 분극곡선(polarization curve)을 보면 RuO_2 전극이 Pt 전극 또는 Pt-Ir 합금 전극과 유사한 Tafel slope를 보임을 알 수 있다. 이는 기준에 Pt 전극에서 연구된 내용과 같이 약 30-40 mV의 Tafel slope는 염소가 전극 표면에서 떨어져 나가는 과정이 속도결정단계임을 뒷받침 할 수 있는 결과이다(Table 1, Mechanism 2)[38].

또한, 이후의 연구에서도 RuO_2 전극은 염소 발생 반응이 활발하게

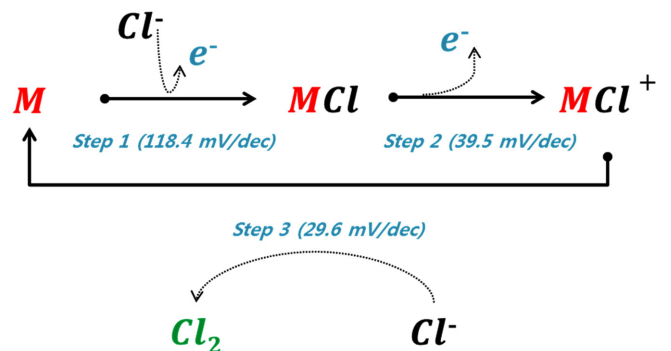


Fig. 5. Tafel slope of each step in chlorine generation mechanism.

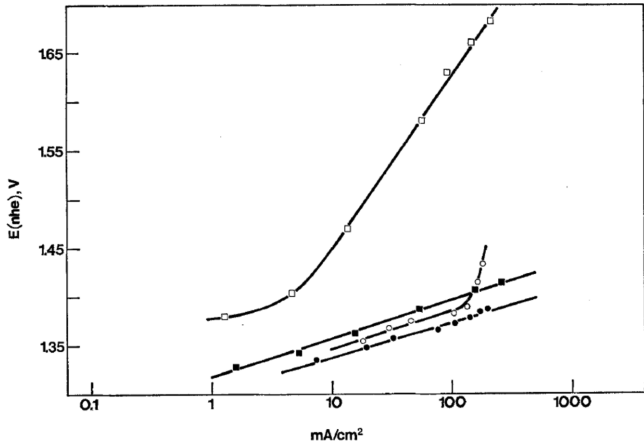


Fig. 6. Polarization curves for various electrode materials. □ graphite ■ RuO₂ ○ Pt ● Pt-Ir(4%).

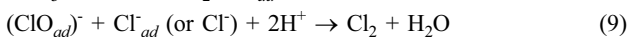
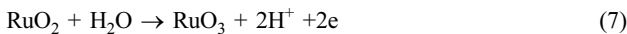
일어나기 때문에 염소이온의 흡착이나 전자 전달 등의 단계가 아닌 최종적으로 발생한 Cl₂의 확산 속도가 염소 발생 속도를 제어한다고 설명하고 있다(Table 1, Mechanism 13)[35]. 이러한 연구 결과는 현재까지 정설로 받아들여져 DSA 전극에서의 염소 발생 메커니즘에서의 속도 결정 단계는 발생한 염소가 전극 표면으로부터 확산하여 나가는 단계로 알려져 있다[39].

3-2. 염소 발생 메커니즘에 영향을 주는 요인

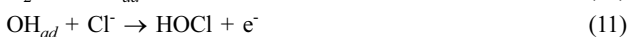
3-2-1. 전극 표면의 산화

속도 결정 단계와 함께 염소 발생 반응이 일어날 때의 전극 표면 변화 또한 염소 발생 메커니즘을 알 수 있는 주요한 요인 중 하나이다. 전극 표면의 변화는 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)로 염소 발생 시 전극 표면이 산화됨을 관찰할 수 있으며 전극 표면이 산화될 때 산소원자의 관여 여부는 pH를 측정하여 알 수 있다. 초기의 메커니즘 연구에서는 pH의 영향을 고려하지 않았지만 물분해를 통해 생성된 산소가 전극 표면의 산화 과정으로 염소 발생에 관여할 수 있음이 밝혀짐에 따라 pH를 고려한 메커니즘이 제시되었다(Table 1, Mechanism 10)[40].

1978년 Augustynski의 논문에서는 XPS 결과에 의해 전극의 Ru(IV)가 Ru(VI)로 산화됨을 관찰하고 산소에 의해 표면이 산화되는 과정이 염소이온 흡착에 앞서 일어난다고 제시하고 있다(식 (7)-(9)) (Table 1, Mechanism 6)[40].



이 때, 전극 산화에 관여하는 산소종은 물분해를 통해 발생한다. 물분해 시 수소 발생으로 pH 변화가 있기 때문에 pH에 따른 염소 발생 정도를 관찰하게 되었다.



pH 영향은 1981년에 Krishtalik에 의해 처음 제시되었으며, pH 영향을 고려하여 식 (10)-(12)와 같은 메커니즘을 제시하였다[41].

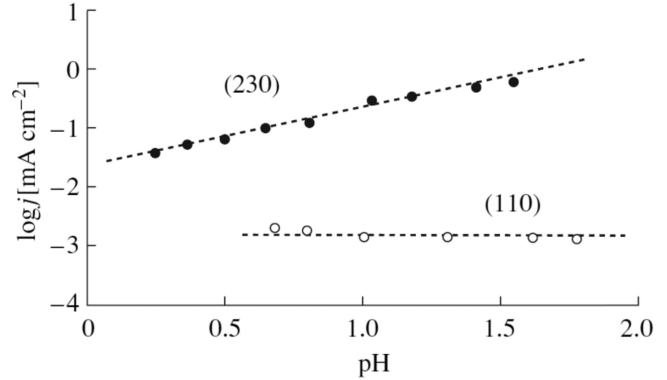


Fig. 7. The pH dependence of the rate of Cl₂ evolution from 5 M NaCl solution on RuO₂ single-crystal face electrodes.

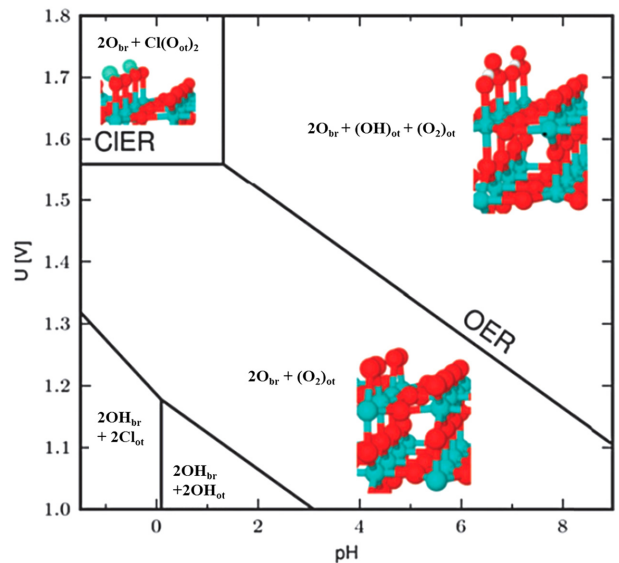


Fig. 8. Surface phase diagram for RuO₂ (110) in equilibrium with Cl⁻, H⁺ and H₂O at 298.15 K. The regions where we expect chlorine or oxygen evolution to become significant have been marked. ot and br denote on-top and bridge sites, respectively.

그러나, 최근의 논문을 통하여 Fig. 7에 나타난 바와 같이 전극의 표면 구조에 따라 염소 발생과 pH의 상관관계가 달라지며, RuO₂ (230) 표면에서는 염소 발생 반응 치수가 H⁺ 농도의 역수에 비례하는 반면, RuO₂ (110) 표면에서는 염소 발생과 pH가 무관함이 밝혀졌다[29,42]. 이를 통하여 전극 표면의 구조가 염소 발생에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 일반적으로 사용되는 RuO₂ 전극의 경우 대부분 (110) 표면으로 나타나며[29,42], pH에 따라 산소 발생과 염소 발생 정도가 달라지는 것으로 알려져 있지만[43], Fig. 7과 같이 pH 2 이하의 낮은 영역에서는 RuO₂(110) 표면의 경우 pH 영향을 받지 않는다. Fig. 8에서는 넓은 pH 범위에서 pH에 따라 염소 발생 반응이 어떻게 달라지는지 보여주고 있다[29]. 중성 pH 영역에서는 물분해로 인하여 형성된 산소에 의해 전극 표면의 대부분이 덮임을 알 수 있으며, 낮은 potential에서 bridge site에만 OH가 결합하고 potential이 증가함에 따라 OH가 on-top site에 결합함을 보여준다.

현재까지 염소 발생 반응에 pH가 주는 영향은, 단결정(Single crystal)인 경우와 다결정 (Polycrystal)의 경우 pH의 영향이 다르게 나타나며,

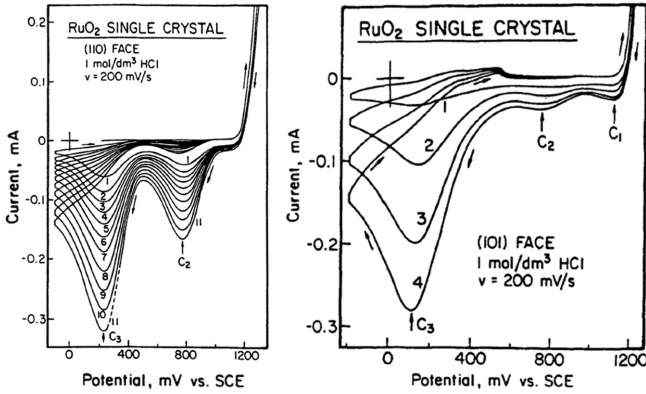


Fig. 9. Difference of the cyclic voltammograms for the RuO₂ (110) and RuO₂ (101) electrode in 1 M HCl.

(230), (110) 등 표면 구조에 따라 서로 다르게 나타난다고 알려져 있다. 일반적으로 사용하는 다결정의 경우 pH와 염소 발생은 선형적 관계를 보이고[43], 단결정인 경우 (110) 표면에서는 pH에 염소 발생이 영향을 받지 않는 것으로 나타났다[29].

3-2-2. 전극 표면 구조

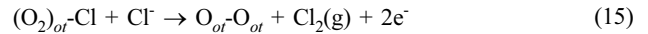
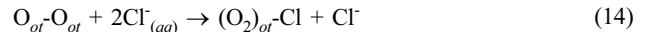
앞서 언급한 바와 같이 (110), (101), (230) 등 전극 표면 구조에 따라 염소 발생 메커니즘이 달라질 수 있으며 염소 발생에 영향을 줄 수 있다.

전극의 표면 구조에 따라 염소 발생 메커니즘이 달라진다는 것은 Fig. 9에 나타난 바와 같이 1986년 Hepel 연구에서 제시되었다. RuO₂ (110) 표면과 RuO₂ (101) 표면에서 전기화학적 특성이 다르게 나타남을 의미하며 RuO₂ (110) 표면에서의 염소 발생 메커니즘을 식 (13)과 같이 제시하였다(Table 1, Mechanism 12)[44]. 식 (13)에서 O_{on}은 on-top 산소원자, O_{br}은 bridge 산소원자로, 전극 표면의 Ru와 O의 배치에서 산소원자가 위치한 자리를 나타낸다. 식 (13)에서는 염소이온이 결합하는 산소원자의 위치에 따라 (110) 표면에서 염소 발생의 중간 단계가 달라짐을 보여주고 있다.



또한 Fig. 7에서와 같이 2006년 Guerrini의 연구 결과는 (110), (230) 표면에서 염소 메커니즘이 다르게 나타남을 설명하고 있다. (230) 표면은 (110) 표면에 비해 defect site가 더 많으며, 이 영역은 쉽게 수화되기 때문에 (230) 표면이 (110)에 비해 친수성을 띤다. 따라서, (230) 표면에서는 염소이온이 산화되기 전에 물의 산화 반응이 일어나며 그에 따라 Fig. 7에 나타난 바와 같이 pH의 영향을 더 받게 된다. 한편, (110) 표면은 상대적으로 소수성을 띤기 때문에 물의 산화보다 염소이온의 산화가 먼저 일어나 pH의 영향을 받지 않는다고 설명하며 표면의 구조에 따라 염소 발생 메커니즘이 다를 가능성을 제시하고 있다[42]. 일반적으로 염소 발생 반응에 사용되는 RuO₂ 전극은 (110) 표면을 가지기 때문에 이후 염소 발생 메커니즘을 연구한 논문은 주로 RuO₂ (110) 단결정에서 진행되었다[29]. RuO₂ (110) 단결정에서의 염소 발생 메커니즘은 식 (14), (15)와 같이 제시되었는데, (Table 1, Mechanism 19) (110) 표면에 흡착한 두 개의 on-top 산소원자 위에 염소이온이 결합하며 전극 표면에 결합해 있는

염소원자가 전해질 속의 염소이온과 결합하여 염소를 형성하게 된다.



위의 식 (14), (15)가 RuO₂ (110) 표면에서의 염소 발생에 대하여 가장 최근 제시된 메커니즘으로, DFT를 사용하여 이론적으로 가장 가깝게 예측한 메커니즘으로 볼 수 있다.

3-3. 염소 발생 중간 물질

염소 발생 메커니즘을 연구하는데 있어서 또 하나의 중요한 인자는 Cl⁻가 Cl₂로 산화되는 반응의 중간 물질을 확인하는 것이다. 지금까지 메커니즘 연구에서 제시된 염소 발생 중간 물질로는 Cl_{ad}⁻ (Cl_{ad})⁺, (ClO_{ad})⁻, OCl_{ad}⁻ (M^{Z+1})Cl_{ad}⁻, M(OH)Cl, M-OCl, (O₂)_{on}-Cl 등이 있다. 초기 연구에서는 식 (16), (17)와 같이 단순히 용액 속의 Cl⁻ 이온이 전극 표면에 흡착해 있는 상태인 Cl_{ad}⁻만이 중간물질로 생각하였다 (Table 1, Mechanism 3)[27].



그러나 1975년 Cl⁻에 대한 전체 반응차수가 1이라는 것이 확인되면서 Cl_{ad}⁻와 Cl⁻가 결합하는 반응을 설명하기 위하여 Cl_{ad}⁻가 (Cl_{ad})⁺로 산화되고(식 (19)), 전해질 속의 Cl⁻ 이온과 반응하여 Cl₂가 형성되는(식 (20)) 메커니즘이 제시되었다(Table 1, Mechanism 4)[36].

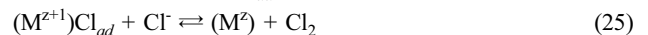
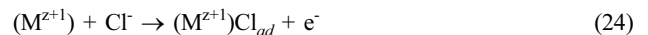


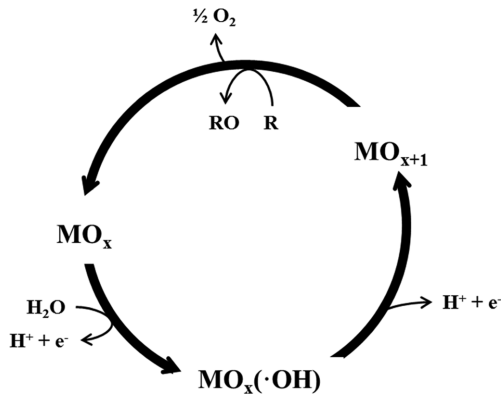
이 연구에서는 중간물질인(Cl_{ad})⁺의 특성은 제시하지 않았고, 전극이 산화된 형태인(HClO)_{ad}⁻의 형태일 수도 있다고 설명하였다. 이어서, 1978년 Augustynski의 연구에서는 XPS 결과에 의해 전극의 산화를 관찰하고 물분해로 발생된 산소에 의해 표면이 산화되는 과정이 Cl⁻ 산화에 앞서 일어난다고 제시하며 (ClO_{ad})⁻를 염소 발생 반응의 중간 물질로 언급하고 있다(식 (7)-(9)). 그러나 염소가 전극 표면에 붙어(trapped)있는지 흡착(adsorbed)되어 있는지, 혹은 전극 산화층(oxide layer) 내부로 들어가 있는지 알 수 없어서 반응 중간 물질이 무엇인지 정확하게는 알 수 없었다(Table 1, Mechanism 6)[40].

또한, 1979년 Burke는 표면의 산소(Oxygen surface site)가 염소이온이 붙는 자리가 되지만 표면의 산소는 산화환원반응(redox reaction)에 참여하지 않는다고 생각하였다. 즉, 식 (21), (22)와 같이 전극 표면에 산소가 먼저 결합하고 그 위에 염소가 결합한 OCl_{ad}⁻가 염소 발생 반응의 중간 물질이라고 설명하고 있다(Table 1, Mechanism 8)[45].



그리고 식 (23)-(25)와 같이 1981년 Krishtalik의 리뷰 논문에서 표면 site에서의 산화환원반응이 가장 중요한 인자이며, 표면 M^Z가 산화된 M^{Z+1}, 그리고 그 표면에 Cl⁻가 붙은 (M^{Z+1})Cl_{ad}⁻가 염소 발생의 중간 물질이라고 제시하였다(Table 1, Mechanism 9)[46].





5. 결 론

본 총설에서는 염소 발생 메커니즘의 연구 진행 상황을 개괄적으로 소개하고, 속도 결정 단계, pH, 전극 구조, 및 염소 발생 중간 물질 등의 인자들이 염소 발생 메커니즘 발전에 어떠한 영향을 주었는지 기존 연구들을 중심으로 정리하였다. 염소 발생 메커니즘은 염소이온의 표면 흡착 상태, 반응 중간 물질의 형태, 전극 표면의 산화 여부, pH 영향, 전극 구조의 영향 등 5가지의 논점을 중심으로 연구가 진행되어 왔으며 최근까지도 보다 정확한 염소 메커니즘을 규명하려는 노력이 계속되고 있다. 염소 발생 메커니즘에 주요한 인자로는 속도 결정 단계, pH, 전극 구조, 염소 발생 중간 물질 등이 있다. 염소 발생 메커니즘에서 속도 결정 단계는 전극 표면에서 발생한 염소가 용액으로 확산되어 나가는 단계로 알려져 있으며, 전극 구조에 따라 pH 영향을 받는 여부가 달라진다. 주로 사용하는 다결정 RuO₂ 전극의 경우 pH와 염소 발생이 선형적 관계를 갖는다. 또한 전극 구조에 따라 염소 발생 메커니즘이 달라지며(110) 표면에서의 메커니즘이 앞서 제시되었다. 염소 발생 중간 물질로는 Cl_{ad} (Cl_{ad})⁺, (ClO_{ad}), OCl_{ad} (M²⁺)Cl_{ad}, M(OH)Cl, M-OCl, (O₂)_{or}-Cl 등 여러 가지가 제안되었지만 현재로서는 명확하게 밝혀지지 않았다. 따라서 추가적인 연구를 통해 염소 발생 메커니즘에 대한 체계적인 연구가 지속되어야 할 것이다.

Fig. 10. Generalized scheme of the electrochemical oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution.

그 이후에도 표면 site의 산화환원반응을 염소 발생 메커니즘의 한 단계로 기술하고 있으며, 표면에 흡착된 OHCl을 반응 중간 물질이라고 하였다(Table 1, Mechanism 12, 14, 17)[44,47,48]. 또한, Fig. 10에 나타난 바와 같이, 1994년 Comninellis는 RuO₂로 대표되는 산화물 전극에 대하여 산소 발생 및 유기물 산화 메커니즘을 제시하였다 [49]. 전극 표면에서 물이 분해되어 수산화라디칼(hydroxyl radical)이 흡착되고(MO_x(·OH)), 전극 표면이 이어서 산화되어(MO_{x+1}) 산화된 전극으로부터 산소가 발생하고 유기물이 산화된 후 다시 초기의 MO_x 형태로 돌아가는 과정으로 요약할 수 있다.

이 뿐 아니라, 2010년 Hansen *et al.*은 DFT를 통해 Cl(O_{ad})₂를 중간 물질로 확인하여 기존의 메커니즘과 부합함을 밝혔다(Table 1, Mechanism 19)[29].

현재까지 염소 발생의 중간물질을 밝히기 위한 수많은 연구가 진행되었지만 아직 명확하게 제시되어 있지 않은 상태이다. 현재까지 연구를 종합해보면, 우선 전극 표면이 산화되고, 그 위에 염소가 결합한 형태가 중간물질이 될 수 있지만 실제 어떤 형태로 존재할지에 대해서는 추가적인 연구가 필요한 실정이다.

4. 제시된 메커니즘의 한계

현재까지의 염소 발생 메커니즘 관련 연구는 대부분 RuO₂ 전극에서 진행되었다. 그러나 산업용으로 일반적으로 사용되고 있는 전극은 RuO₂에 TiO₂, IrO₂ 등이 함유된 복합 전극이며, 복합 전극에서는 RuO₂ 전극과 염소 발생 메커니즘이 달라질 수 있다는 한계점이 있다. 또한 위에서 정리한 바와 같이, 약 40년에 걸쳐 수많은 연구가 진행되었지만 염소 발생 시 실제 관여되는 중간물질이 무엇이며 반응 메커니즘이 어떻게 되어 있는지는 아직 상충되는 결과들로 인해 명쾌한 결론이 도출된 상황이 아니다. 이러한 상충되는 결과의 원인 중 하나는 지금까지의 연구가 전기화학적 반응 속도를 측정하는데 치우쳐져 있기 때문이라고 할 수 있다. 전기화학적 반응 속도 측정 결과는 현재 제시되어 있는 메커니즘과 상충하는 부분을 확인하는 데는 적합하지만, 상충되는 부분을 보완할 수 있는 새로운 메커니즘을 제시하는 측면에서는 한계가 있다. 따라서 반응 메커니즘을 규명하려면 *in situ* 분광법 또는 이미징화 기법(imaging technique) 등을 사용하여 반응 중간 물질을 확인하는 것이 필요하다고 할 수 있다 [9].

Acknowledgements

이 논문은 2014년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단 사회문제해결형기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(과제번호: 2014M3C8A4031054).

References

- Trasatti, S., "Electrocatalysis in the Anodic Evolution of Oxygen and Chlorine," *Electrochimica Acta*, **29**, 1503(1984).
- Trasatti, S., "Electrocatalysis: Understanding the Success of DSA[®]," *Electrochimica Acta*, **45**, 2377(2000).
- Hong-li, F., "Review on Domestic Chlor-alkali Industry," *Chlor-Alkali Industry*, **9**, 41(2000).
- Walton, C. W. and White, R. E., "Utility of An Empirical Method of Modeling Combined Zero Gap/attached Electrode Membrane Chlor-alkali Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, **134**, 565C(1987).
- Khelifa, A., Moulay, S., Hannane, F., Benslimene, S. and Hecini, M., "Application of An Experimental Design Method to Study the Performance of Electrochlorination Cells," *Desalination*, **160**, 91 (2004).
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R., "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications," 2nd Ed., Wiley, New York(2001).
- Tatum, L., "Cw's Asia Chemical Prices for the Week Ended May 26, 2009," *IHS Chemical Week*, New York(2009).
- Trasatti, S., "Progress in the Understanding of the Mechanism of Chlorine Evolution at Oxide Electrodes," *Electrochimica Acta*, **32**, 369(1987).
- Over, H., "Atomic Scale Insights Into Electrochemical Versus Gas Phase Oxidation of Hcl Over RuO₂-based Catalysts: A Comparative Review," *Electrochimica Acta*, **93**, 313(2013).

10. Trasatti, S., "Electrocatalysis by Oxides-attempt at a Unifying Approach;" *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **111**, 125(1980).
11. Harrison, J., Caldwell, D. and White, R., "Electrocatalysis and the Chlorine Evolution Reaction;" *Electrochimica Acta*, **28**, 1561(1983).
12. Harrison, J., Caldwell, D. and White, R., "Electrocatalysis and the Chlorine Evolution Reaction-ii. Comparison of Anode Materials;" *Electrochimica acta*, **29**, 203(1984).
13. Choi, J., Shim, S. and Yoon, J., "Design and Operating Parameters Affecting An Electrochlorination System;" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19**, 215(2013).
14. Luu, T. L., Kim, J. and Yoon, J., "Physicochemical Properties of RuO₂ and IrO₂ Electrodes Affecting Chlorine Evolutions;" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21**, 400(2015).
15. Choi, J., Park, C. G. and Yoon, J., "Application of An Electrochemical Chlorine-generation System Combined with Solar Energy as Appropriate Technology for Water Disinfection;" *Transactions of The Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, **107**, 124 (2013).
16. Jirkovský, J., Hoffmannová, H., Klementová, M. and Krtil, P., "Particle Size Dependence of the Electrocatalytic Activity of Nanocrystalline RuO₂ Electrodes;" *Journal of The Electrochemical Society*, **153**, E111(2006).
17. Ferro, S. and Battisti, A. D., "Electrocatalysis and Chlorine Evolution Reaction at Ruthenium Dioxide Deposited on Conductive Diamond;" *The Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 2249(2002).
18. Cao, H., Lu, D., Lin, J., Ye, Q., Wu, J. and Zheng, G., "Novel Sb-doped Ruthenium Oxide Electrode with Ordered Nanotube Structure and Its Electrocatalytic Activity Toward Chlorine Evolution;" *Electrochimica Acta*, **91**, 234(2013).
19. Trieu, V., Schley, B., Natter, H., Kintrop, J., Bulan, A. and Hempelmann, R., "RuO₂-based Anodes with Tailored Surface Morphology for Improved Chlorine Electro-activity;" *Electrochimica Acta*, **78**, 188(2012).
20. Pankratiev, Y. D., "Correlation Between Oxygen Binding Energy and Catalytic Activity of Oxides;" *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **20**, 255(1982).
21. Cordfunke, E. and Konings, R., "The Enthalpy of Formation of RuO₂;" *Thermochimica acta*, **129**, 63(1988).
22. Ruetschi, P. and Delahay, P., "Influence of Electrode Material on Oxygen Overvoltage: a Theoretical Analysis;" *The Journal of Chemical Physics*, **23**, 556(1955).
23. O'M, B. J., "Kinetics of Activation Controlled Consecutive Electrochemical Reactions: Anodic Evolution of Oxygen;" *Journal of Chemical Physics*, **24**, 817(1956).
24. Conway, B. and Salomon, M., "Electrochemical Reaction Orders: Applications to the Hydrogen-and Oxygen-evolution Reactions;" *Electrochimica Acta*, **9**, 1599(1964).
25. Zeradjanin, A. R., Menzel, N., Strasser, P. and Schuhmann, W., "Role of Water in the Chlorine Evolution Reaction at RuO₂-based electrodes-understanding Electrocatalysis as a Resonance Phenomenon;" *ChemSusChem*, **5**, 1897(2012).
26. Bianchi, G., "Fundamental and Applied Aspects of the Electrochemistry of Chlorine;" *Journal of Applied Electrochemistry*, **1**, 231(1971).
27. Erenburg, R., Krishtalik, L. and Bystrov, V., "Mechanism of Chlorine Evolution and Ionization on a Ruthenium Oxide Electrode;" *Elektrokhimiya*, **8**, 1740(1972).
28. Kuhn, A. and Mortimer, C., "The Kinetics of Chlorine Evolution and Reduction on Titanium-supported Metal Oxides Especially RuO₂ and IrO₂;" *Journal of the Electrochemical Society*, **120**, 231(1973).
29. Hansen, H. A., Man, I. C., Studt, F., Abild-Pedersen, F., Bligaard, T. and Rossmeisl, J., "Electrochemical Chlorine Evolution at Rutile Oxide (110) Surfaces;" *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 283(2010).
30. Vallet, C., Tilak, B., Zuhr, R. and Chen, C. P., "Rutherford Backscattering Spectroscopic Study of the Failure Mechanism of (RuO₂+TiO₂)/Ti Thin Film Electrodes in H₂SO₄ Solutions;" *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 1289(1997).
31. Zeradjanin, A. R., Schilling, T., Seisel, S., Bron, M. and Schuhmann, W., "Visualization of Chlorine Evolution at Dimensionally Stable Anodes by Means of Scanning Electrochemical Microscopy;" *Analytical chemistry*, **83**, 7645(2011).
32. Ardizzone, S., Carugati, A., Lodi, G. and Trasatti, S., "Surface Structure of Ruthenium Dioxide Electrodes and Kinetics of Chlorine Evolution;" *Journal of The Electrochemical Society*, **129**, 1689(1982).
33. Zeradjanin, A. R., Mantia, F. L., Masa, J. and Schuhmann, W., "Utilization of the Catalyst Layer of Dimensionally Stable Anodes-interplay of morphology and Active Surface Area;" *Electrochimica Acta*, **82**, 408(2012).
34. Lodi, G., Sivieri, E., Battisti, A. D. and Trasatti, S., "Ruthenium Dioxide-based Film Electrodes;" *Journal of Applied Electrochemistry*, **8**, 135(1978).
35. Losev, V., Bune, N. Y. and Chuvaeva, L., "Specific Features of the Kinetics of Gas-evolving Reactions on Highly Active Electrodes;" *Electrochimica Acta*, **34**, 929(1989).
36. Erenburg, R., Krishtalik, L. and Yaroshevskaya, I., "Mechanism of Chlorine Evolution at a Ruthenium-titanium Oxide Electrode;" *Soviet Electrochemistry*, **11**, 989(1975).
37. Janssen, L., Visser, G. and Barendrecht, E., "Effect of Molecular Chlorine Diffusion on Theoretical Potential-current Density Relations for Chlorine Evolving Electrode;" *Electrochimica Acta*, **28**, 155(1983).
38. Faïta, G. and Fiori, G., "Anodic Discharge of Chloride Ions on Oxide Electrodes;" *Journal of Applied Electrochemistry*, **2**, 31 (1972).
39. Chen, R., Trieu, V., Zeradjanin, A. R., Natter, H., Teschner, D., Kintrop, J., Bulan, A., Schuhmann, W. and Hempelmann, R., "Microstructural Impact of Anodic Coatings on the Electrochemical Chlorine Evolution Reaction;" *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 7392(2012).
40. Augustynski, J., Balsenc, L. and Hinden, J., "X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of RuO₂-based Film Electrodes;" *Journal of The Electrochemical Society*, **125**, 1093(1978).
41. Krishtalik, L. and Erenburg, R., "Kinetika Slozhnykh Elektrokhimicheskikh Reaktsii (the kinetics of complex electrochemical reactions);" *Moscow: Nauka*, 240(1981).
42. Guerrini, E. and Trasatti, S., "Recent Developments in Understanding Factors of Electrocatalysis;" *Russian Journal of Electrochemistry*, **42**, 1017(2006).
43. Consonni, V., Trasatti, S., Pollak, F. and O'Grady, W., "Mechanism of Chlorine Evolution on Oxide Anodes Study of Ph Effects;" *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochem-*

- istry*, **228**, 393(1987).
44. Hepel, T., Pollak, F. H. and O'Grady, W. E., "Chlorine Evolution and Reduction Processes at Oriented Single-crystal RuO₂ Electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, **133**, 69(1986).
 45. Burke, L. D. and O'Neill, J. F., "Some Aspects of the Chlorine Evolution Reaction at Ruthenium Dioxide Anodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **101**, 341(1979).
 46. Krishtalik, L., "Kinetics and Mechanism of Anodic Chlorine and Oxygen Evolution Reactions on Transition Metal Oxide Electrodes," *Electrochimica Acta*, **26**, 329(1981).
 47. Fernández, J., M. Gennero de Chialvo and Chialvo, A., "Kinetic Study of the Chlorine Electrode Reaction on Ti/RuO₂ Through The Polarisation Resistance: Part III: Proposal of a Reaction Mechanism," *Electrochimica Acta*, **47**, 1145(2002).
 48. Thomassen, M., Karlsen, C., Børresen, B. and Tunold, R., "Kinetic Investigation of the Chlorine Reduction Reaction on Electrochemically Oxidised Ruthenium," *Electrochimica Acta*, **51**, 2909 (2006).
 49. Comninellis, C., "Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion/combustion of Organic Pollutants for Waste Water Treatment," *Electrochimica Acta*, **39**, 1857(1994).
 50. Erenburg, R., Krishtalik, L. and Bystrov, V., "Chlorine Evolution Mechanism at a Ruthenium Dioxide-titanium Dioxide Electrode," *Sov. Electrochem*, **8**, 1240(1972).
 51. Janssen, L., Starmans, L., Visser, J. and Barendrecht, E., "Mechanism of the Chlorine Evolution on a Ruthenium Oxide/titanium Oxide Electrode and on a Ruthenium Electrode," *Electrochimica Acta*, **22**, 1093(1977).
 52. Denton, D., Harrison, J. and Knowles, R., "Chlorine Evolution and Reduction on RuO₂/TiO₂ Electrodes," *Electrochimica Acta*, **24**, 521(1979).
 53. Erenburg, R., "Mechanism of the Chlorine Reaction of Ruthenium-titanium Oxide Anodes," *Soviet Electrochemistry*, **20**, 1481 (1984).
 54. Fernández, J., M. Gennero de Chialvo and Chialvo, A., "Kinetic Study of the Chlorine Electrode Reaction on Ti/RuO₂ Through the Polarisation Resistance: Part I: Experimental Results and Analysis of the pH Effects," *Electrochimica Acta*, **47**, 1129(2002).
 55. Fernández, J., M. Gennero de Chialvo and Chialvo, A., "Kinetic Study of the Chlorine Electrode Reaction on Ti/RuO₂ Through the Polarisation Resistance: Part II: Mechanistic Analysis," *Electrochimica Acta*, **47**, 1137(2002).