

산화코발트 전극의 산성용액에서의 양극산소발생

김형선·조병원·윤경석

한국과학기술원 제련·전기화학연구소
(1987년 11월 2일 접수, 1988년 4월 28일 채택)

The Anodic Evolution of Oxygen on Co_3O_4 Film Electrodes in Acid Solutions

Hyung-Sun Kim, Byung-Won Cho and Kyung-Suk Yun

Ext. Met. & Electrochem. Eng. Lab., KAIST, Seoul 139-791, Korea
(Received 2 November 1987; accepted 28 April 1988)

요 약

수용액의 전기분해에 있어서 양극에서 일어나는 산소발생반응의 높은 과전압을 줄이기 위한 산화물전극을 제조하였다. 전이금속중 코발트 산화물을 Pb 및 Ti 소지상에 여러 방법으로 형성하여 산소발생 전극으로서의 특성을 조사하였다. 전극 표면의 산화코발트층은 용융염 침적 또는 용액도포 등의 방법으로 질산 코발트 용액을 피복시킨 후 공기중 열처리하여 형성하고 TGA, XRD, SEM 등으로 산화층의 형성과정, 표면조성 및 조적을 조사하였다. 전극에 도포된 코발트염은 약 280°C 에서 산화코발트로 산화되었으며 소지금속과 처리조건에 따라 산소발생반응에 대해서 다소 차이를 보였으나 피복되지 않은 소지금속 전극보다 약 200~350 mV의 소극성 효과가 나타났다. 소지금속에 따라 산소발생에 대한 소극성 효과가 다소 차이가 나는 것은 열처리 과정에서 소지금속과 코발트산화물의 혼합산화물이 형성됨에 기인하는 것으로 해석되며 산화코발트 전극의 산성용액에서의 용해속도는 $31.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ 으로 나타났다.

Abstract—To reduce oxygen overvoltage, the cobalt oxide film on lead and titanium anodes were prepared by thermal decomposition of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and their anodic polarization characteristics were investigated in acid solutions. The characteristics of Co_3O_4 were investigated by TGA, X-ray analysis. The oxidized layer of Pb/ Co_3O_4 electrode was analyzed by ESCA and observed by SEM.

Pb/ Co_3O_4 electrode shows the good anodic characteristics with a relatively low overvoltage for oxygen evolution and the good adhesion of the oxide film with the lead support.

Dissolution rate of Pb/ Co_3O_4 electrode at $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ was $31.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$.

1. 서 론

수용액의 전기분해에 있어서 양극에서 일어나는 산소 발생반응은 과전압이 상당히 높기 때문에 막대한 에너지 소모의 주원인이 되고 있는데 근래에 이르러 이러한

산소과전압이 낮은 전극이 개발되고 있다[1, 2].

이러한 전극들은 티타늄이나 납 등 내식성이 강한 지지위에 백금, 팔라듐, 로듐 등 귀금속 박막을 입히거나, Co_3O_4 , IrO_2 , MnO_2 , RuO_2 등의 금속전도성을 가진 전이금속산화물을 형성시킴으로써 제조된다. 일반

적으로 전이금속류의 산화물은 전기화학적인 방법[3, 13, 14]으로 제조하거나, 금속자체를 열처리하여 제조하는 방법[4]이 있으나 현재는 거의 해당 금속염을 열처리하여 만드는 방법이 많이 사용되고 있다. 전극으로써 사용되는 금속산화물은 보통 3가지 형태로 분류되고 있는데 그 형태를 보면 Co_3O_4 , Fe_3O_4 등의 Spinel 형태, RuO_2 , IrO_2 , MnO_2 등의 Rutile 형태, NiLa_2O_4 , LiCo_2O_4 등의 Perovskite 형태로 분류된다. 이러한 전극들은 전기화학분야에서 다방면으로 사용되는데, 대표적인 예로는 식염수 전해, 금속전해석출(Zinc, Nickel, Cobalt), 유기전해 등을 들 수 있다. 촉매전극중에서 현재 널리 사용되고 있는 이른바 DSA(Dimensionally Stable Anode)는 양극의 산소발생과 전압 및 염소과전압이 낮으며, 내식성이 강하기 때문에 전기분해에 소요되는 에너지를 절약하고 장기간 사용할 수 있는 등 효과를 거둘 수 있으나 실제 기술적인 면에서는 표면적 확대, 전기전도성 향상, 소지와 산화물층간의 기계적, 화학적 안정성의 재고 등 아직 개선해야 될 문제점이 있다[5]. 위와같은 조건을 충족시키기 위해서는 소지의 전처리, 피복 용액의 조성, 전극의 열처리 온도, 피복기술[12]이 중요 변수로 작용된다.

Spinel 구조의 형태인 Co_3O_4 전극에 대한 연구는 Nidola, Antonio 등[6]이 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용융염에 단순히 Pb나 Pb-Ag(0.5wt%) 등의 소지를 침적하여 제조한 전극으로 아연전해석출 등에 응용한 바 있으며, Hideo Tamura 등[7]이 Ti, Fe, Ni 등을 소지로 하여 알칼리 용액에서의 산소발생 특성을 연구한 결과 소지의 종류에 따라 산소발생전위가 각기 다르게 나타났으며 열처리 온도에 따라 표면조직이 다르게 형성된다고 보고한 바 있다. 위와같은 현상은 열처리 과정에서 소지와 해당금속염이 함께 산화된 형태, 즉 혼합산화물로서 전극특성이 나타나는 것으로 알려져 있으며 이러한 혼합산화물은 전극의 물리적, 화학적 특성 및 안정성에 크게 영향을 미치며 특히 일정한 과전압에서 산소발생을 위한 활성화에너지가 달라진다[7].

본 연구에서는 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 isopropanol에 용해하여 다양한 방법으로 Pb, Pb-Ag, Ti 등의 소지 위에 피복한 다음 이를 열처리하여 촉매전극을 제조, 산성 용액 및 아연전해석출용 용액에서의 전극특성을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 촉매전극제조

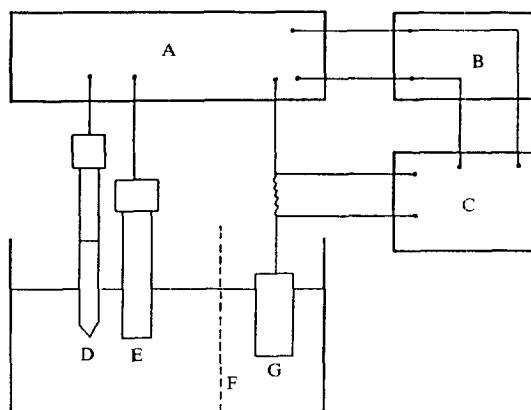


Fig. 1. Experimental apparatus for investigation of potential-current characteristics.

A: Potentiostat / Galvanostat
B: Programmer
C: X-Y Recorder
D: Reference electrode(SCE)
E: Working electrode
F: Membrane
G: Counter electrode

본 실험에 사용된 전극은 모두 열분해 방법에 의하여 만들었다. 사용된 소지는 Pb, Pb-Ag(0.5wt%), Ti판 등을 #600 사포로 기계적 연마를 실시한 후 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액(0.2M in isopropanol)을 피복하였다. 피복방법으로는 brushing 방법과 spraying 방법, dipping 방법 등을 이용하였다.

전기적 촉매역할을 할 수 있는 산화층을 얻기 위해서 피복횟수를 3회 이상 반복 실시하였다. 피복과정은 약 170°C 에서 예열된 소지위에서 하였으며, 10분간 이 온도에서 더 가열한 후 냉각하고 다시 170°C 로 가열하는 과정을 반복하였다. 일단의 피복과정이 끝나면 마지막으로 $280 \sim 300^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 최종 열처리하였는데 최종 열처리하는 공기분위기하의 전기로에서 실시하였다.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 열적상태를 조사하기 위하여 TGA 방법을 이용하였으며, 열분해에 의해 얻어진 코발트 산화물은 일정한 크기로 분쇄한 다음 X-ray(Jeol JDX IIT3A)로 분석하였다. 소지위에 형성된 산화피막조직은 SEM(Hitachi S510)으로 관찰하였다. 산화층내에 형성된 성분은 ESCA를 이용하여 분석하였다.

2-2. 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 다음과 같다. Fig. 1은 전극의 전위-전류특성을 조사하기 위한 실험장치이다. 전위-전류특성조사 실험에서는 양극과 음극반응이 서로 간섭하지 않도록 양극실과 음극실이 양이온교환막

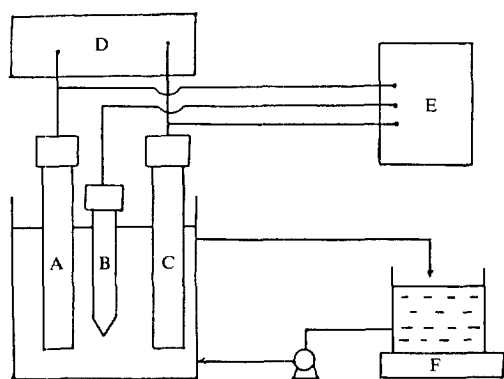


Fig. 2. Experimental apparatus for continuous electrolysis process.

A: Anode B: S.C.E.
C: Cathode (Al) D: D.C. power supply
E: Chart recorder F: Hot plate

(Asahi Chemicals K-401)으로 분리된 3전극 전해조를 사용하였는데 양극으로는 백금전극, Pb 전극, Pb-Ag(0.5 wt%) 전극, 촉매(산화물)전극 등을 사용하였으며, 음극으로는 백금망전극을 사용하였다. 양극 전위는 포화칼로멜전극(S.C.E.)을 기준전극으로 하여 PAR 173 Potentiostat/Galvanostat와 PAR 175 Universal Programmer를 사용하여 변화시켰으며 전류-전위분극곡선은 X-Y recorder를 사용하여 기록하였다.

촉매전극특성 실험을 위한 연속전해공정 실험에서는 Fig. 2와 같이 3전극 전해조를 사용하였는데 양극으로는 Pb, Pb-Ag(0.5 wt%), 촉매전극 등을 사용하였으며 음극으로는 알루미늄 전극을 사용하였다.

연속전해공정 실험은 본 촉매전극을 현행 아연전해공정에 적용시 전압강하 효과를 보기 위한 것으로 전해액은 1.5M 황산용액에 Zn^{++} 의 농도가 0.8M 되도록 조제된 용액과 Table 1의 조성과 같은 산업용 전해액을

Table 1. Results of industrial electrolyte analysis.

Components	Concentration (g/l)
Zn	55.49
H ₂ SO ₄	159.89
Mn	15.01
MgO	8.39
NH ₃	3.06
Co	0.35×10^{-3}
Fe	5.82×10^{-3}
Cl	0.35-0.5

사용하였다. 전해는 Trialectron Industries사의 D.C power supply를 사용하여 일정전류밀도하에서 실험하였으며 양극간의 전해전압과 양극전위는 time chart recorder(Pantos. Unicorder u-228)를 사용하여 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 TGA

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 열분해 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 40~120°C의 온도범위에서는 느린 무게감소변화를 나타내었는데 이는 물리적으로 흡착된 수화물의 탈수와정상으로 보인다 [$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 융점은 약 50°C이다].

약 210°C 부근에서는 초기의 시료무게와 비교해 볼 때 1개의 물분자를 포함하는 상태에 이르게 되며 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 는 마지막 물분자가 없어지면서 분해가 시작되는데 그 온도는 약 285°C 부근으로 추정된다. 285°C 이상에서는 더 이상의 무게감소변화없이 Co_3O_4 의 화합물을 나타내고 있으며 이를 X-ray 분석으로 확인하였다. 900°C 이상에서는 Co_3O_4 가 CoO 로 분해된다[11].

3-2. 상조성(Phase composition)

상조성은 X-ray 분석에 의하여 확인되었는데 Table 2는 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 열분해로 부터 얻어진 결과를 나타낸 것이다. 상온에서는 수화물이 6개이상 존재하고 40~200°C 사이에서는 수화물이 거의 없어지나 열분해 시간을 짧게 했을 때는 200°C에서도 수화물이 존재한다. Co_3O_4 는 150°C에서도 열분해를 장시간 실시하면 형성되나 250~700°C 온도범위에서는 1시간 내에 완전히 형성할 수 있음을 알 수 있다.

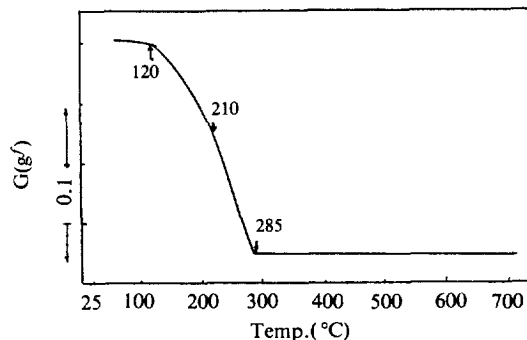


Fig. 3. TGA curve of $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Table 2. Phase composition of powders obtained by thermal decomposition of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Calcination Temp. (°C)	Calcination Time (hr)	Phase
25	—	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
40	12	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
130	24	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
150	24	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
150	48	Co_3O_4
170	24	Co_3O_4
200	1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
200	3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, Co_3O_4
200	4	Co_3O_4
250	1	Co_3O_4
300	1	Co_3O_4
400	1	Co_3O_4
500	1	Co_3O_4
700	1	Co_3O_4

Co_3O_4 의 표면적은 열분해온도에 의해서 많은 영향을 받는데 일반적으로 Table 3과 같이 Garavaglia 등 [8]에 의한 실험결과를 보면 Co_3O_4 의 결정크기는 열분해 온도가 낮을수록 결정크기가 작아지는 경향을 나타내고 있다. 결정크기가 작을수록 표면적은 상대적으로 커지므로 일정전류밀도에서 전해할 경우 전극 표면적의 관점으로 볼 때 낮은 온도에서 열분해하는 것이 바람직하다.

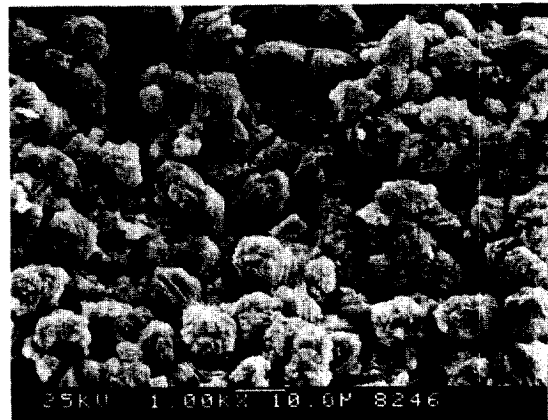
Table 3. Average crystallite size of Co_3O_4 powder obtained by thermal decomposition of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Calcination Temp. (°C)	Calcination Time (hr)	Crystallite Size d(nm)
150	24	27.3
170	24	60.6
200	5	64.6
250	1	>100
250	20	>100
300	1	>100
400	1	>100
500	1	>100
700	1	>100

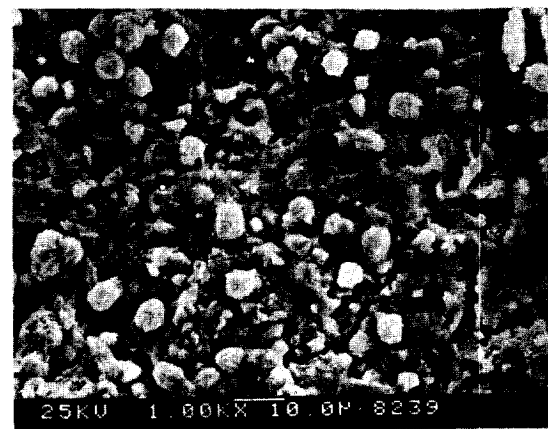
3-3. 피복방법에 따른 표면조직 양상

납판위에 형성된 산화피막의 표면조직을 SEM으로 관찰하였다. Fig. 4는 brushing 방법에 의해 형성된 촉매전극에 대한 전해특성실험(Potentiodynamic method, 5mV/sec, 1.5M H_2SO_4) 전과후의 표면조직을 나타낸 것이고 Fig. 5는 spraying 방법에 의해 형성된 촉매전극의 표면조직이며 Fig. 6은 dipping 방법에 의해 형성된 촉매전극의 표면조직을 각각 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 각각의 경우 모두 전해특성 전과후에는 Co_3O_4 의 분계현상이 나타나고 있으며, 5mV/sec의 scanning 속도로 계속 실험한 결과, brushing 방법에 의해 얻어진 전극이 일정안정조건에 도달하는 시간이 가장 긴 것으로 나타나 brushing 방

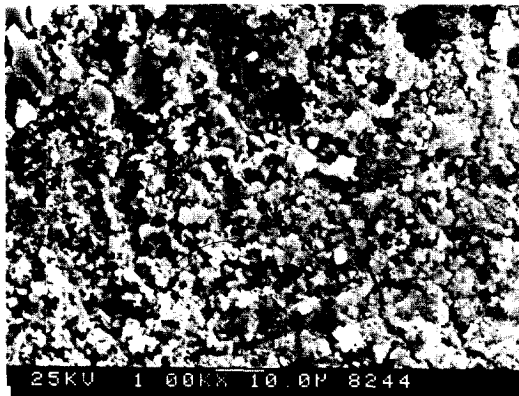


(a)

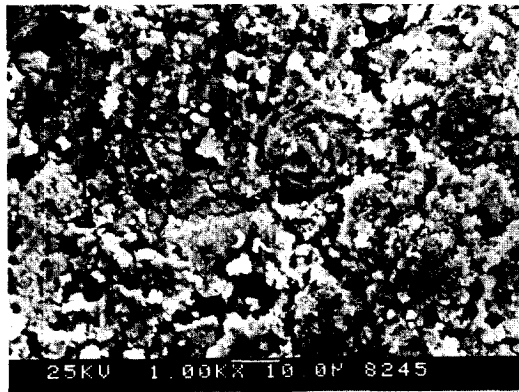


(b)

Fig. 4. Coating on lead at 300°C deposited by brushing an aqueous $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\times 1,000$).
a; before potentiodynamic experiment
b; after potentiodynamic experiment



(a)



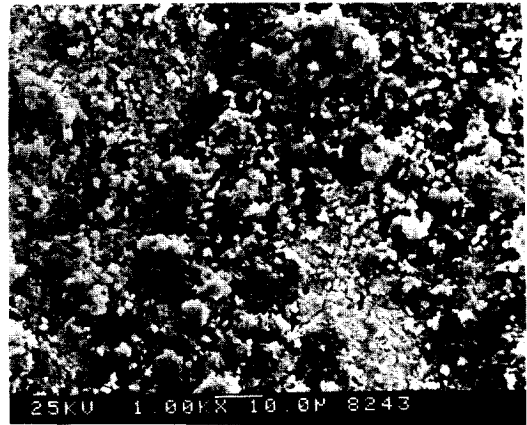
(b)

Fig. 5. Coating on lead at 300°C deposited by spraying an aqueous $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\times 1,000$).
a; before potentiodynamic experiment
b; after potentiodynamic experiment

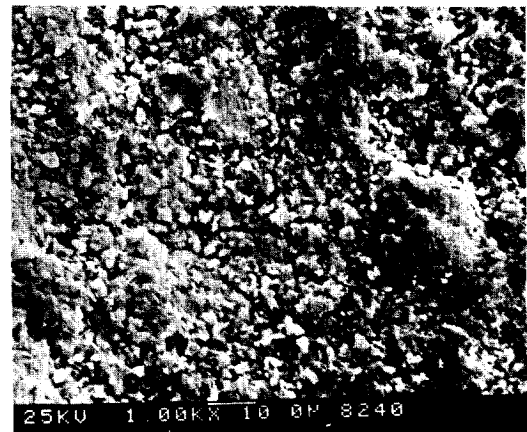
법이 표면조직을 더 조밀하게 형성하게 하고 Pb판과의 부착력이 더 양호하게 하는 것으로 추정된다.

3-4. 촉매전극특성

Fig. 7은 1.5M 황산용액에서의 Pb전극과 촉매전극간의 전위-전류곡선을 나타낸 것으로 산소발생이 시작되는 전위는 촉매전극이 Pb전극보다 비촉전위에서 나타남을 알 수 있다. 특히, 50 mA/cm^2 에서는 촉매전극이 Pb전극과 Pb-Ag전극보다 약 350mV 정도의 산소과전압이 낮아졌다. 소지의 종류에 따라 전위-전류특성이 각각 다르게 나타나는데 이는 열처리 과정에서 소지와 촉매간에 혼합산화물 형성 때문인 것으로 사료되며, Hideo Tamura 등[7]이 알카리용액에서 Fe, Ni 등을 소지로 한 산화코발트 전극특성실험에서 이와 유사한 경향이 나타난 것과 일치한다. Trasatti[1, 5]



(a)



(b)

Fig. 6. Coating on lead at 300°C deposited by dipping an aqueous of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\times 1,000$).
a; before potentiodynamic experiment
b; after potentiodynamic experiment

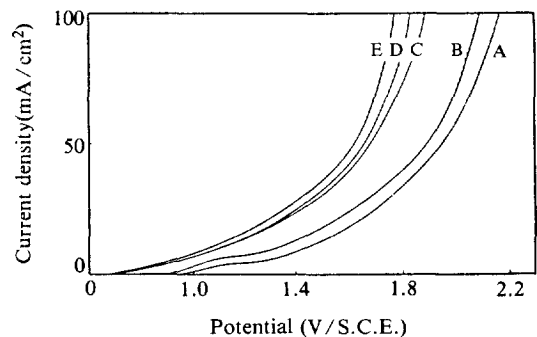


Fig. 7. I-E curves of various electrodes in 1.5M H_2SO_4 .
A; Pb, B; Pb-Ag (0.5 wt%), C; Pb/ Co_3O_4 , D; Pb-Ag/ Co_3O_4 , E; Ti/ Co_3O_4

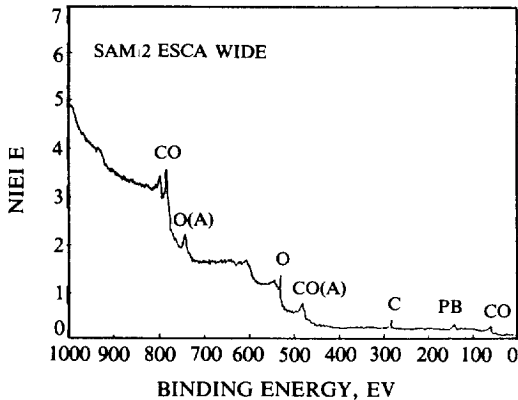


Fig. 8. Surface analysis of Pb/Co₃O₄ electrode active layer.

는 소지와 촉매는 열처리과정에서 서로 다른 혼합산화물을 형성한다고 보고한 바 있다. 본 실험에서 제조된 전극, 즉 Pb를 소지로 한 산화코발트 전극의 표면분석 및 depth 분석을 Fig. 8과 9와 같이 ESCA로 실시한 결과 sputter time 초기에 Pb산화물이 나타나는 것으로 보아 Pb₃O₄-Co₃O₄ 형태의 혼합산화물이 촉매전극의 특성을 나타내는 것으로 사료된다. 산화코발트 전극은 Fig. 10에서 보는 바와 같이 일단의 전극산화반응없이 바로 산소발생(점선 3)을 시작하는 반면에 Pb전극은 산소발생전에 산화반응, 즉 PbO₂(Peak 1)를 생성한 후 산소발생이 일어난다. 환원전류는 두 전극 모두 나타내는데 전극의 표면상태를 관찰한 결과 Pb전극은 생성된 PbO₂가 다시 PbSO₄(Peak 2)로 환원되는 것으로 보이며 산화코발트 전극은 열처리과정에서 생성된 산화물 형태가 환원되는 것으로 보인다. 이를 확인하기 위해서 백금전극을 이용하여 전위-전류특성을 실험한

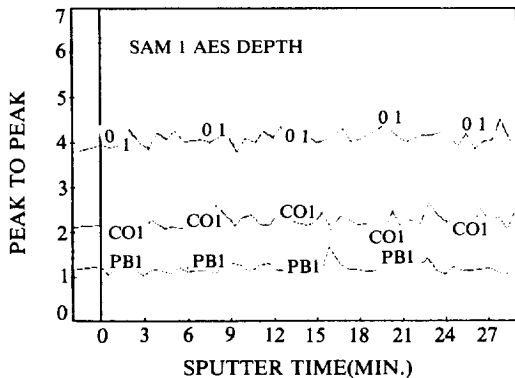


Fig. 9. Depth analysis of Pb/Co₃O₄ electrode active layer.

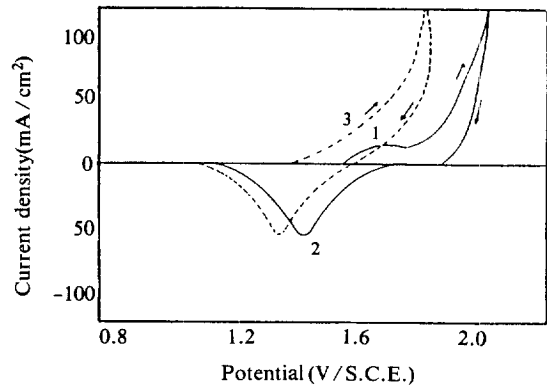


Fig. 10. Cyclic voltammograms in 1.5M H₂SO₄ solution of (---) Pb/Co₃O₄ and (—) Pb-Ag electrode at room temperature.

결과 비슷한 전위에서 환원전류가 나타나지 않았다. 따라서 이 환원전류는 전해액의 환원에 의하여 나타난 것이 아니고 촉매전극의 특성임을 알 수 있다. Fig. 11은 전해액의 온도변화에 따른 산화코발트 전극에서의 양극분극곡선을 나타낸 것으로 온도가 증가함에 따라 전류가 증가하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 활성화에너지의 감소로 전기화학적 반응속도상수, 즉 반응속도가 증가하기 때문으로 사료된다. 산화반응이 일어나기 시작하는 전위는 온도에 관계없이 거의 일정하였다.

Fig. 12는 소지의 종류에 따른 산화코발트 전극들의 50mA/cm² 전류밀도에서 시간에 따른 양극전위 변화를 나타낸 것으로 Ti를 소지로 했을 때 초기에는 Pb를 소지로 한 전극보다는 다소 낮은 전위를 나타내나 시간이 지남에 따라 전위가 상승됨을 볼 수 있다. 이는 Ti

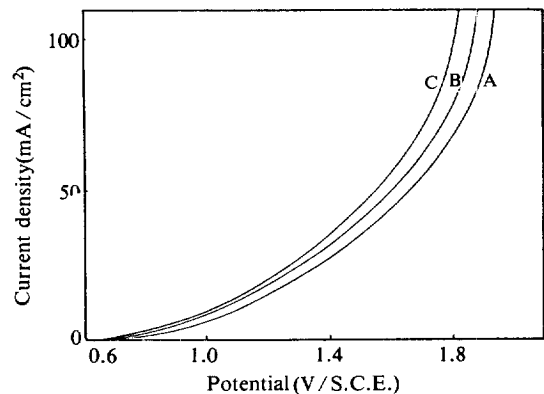


Fig. 11. Potentiodynamic curves of Pb/Co₃O₄ electrode at different temp. in 1.5M H₂SO₄. A: 20°C, B: 35°C, C: 50°C

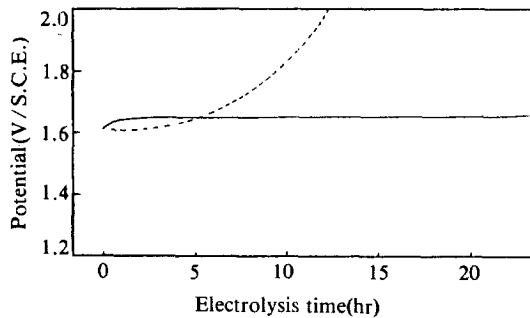


Fig. 12. Variation of under the anodic polarization at 50 mA/cm^2 on catalytic electrode in 1M ZnSO_4 .

—; Pb/Co₃O₄, ----; Ti/Co₃O₄

와 산화코발트의 기계적 부착력이 Pb보다는 불량하기 때문에 장시간 양극으로써 사용될 경우에 산화코발트 혹은 Co₃O₄-TiO₂ 혼합산화물이 Ti판으로 부터 분리 되기 때문인 것으로 추정된다.

Fig. 13은 Pb를 소지로 한 산화코발트 전극에 대한 이연전해석출 실험동안에 용해된 코발트의 농도를 나타 낸 것이다. 전해하는 동안 코발트의 용해속도는 일정하게 나타났으며, 전극의 면적과 전해액부피, 전해시간에 따른 용해속도를 계산한 결과 50 mA/cm^2 및 3.0 V 의 전해전압에서 $31.5 \mu\text{g/cm}^2 \cdot \text{hr}$ 로 나타났다. 이는 Shub 등[10]이 1M HClO_4 용액에서 Potential 변위에 따른 산화코발트 전극의 용해속도 결과와 거의 비슷한 경향을 나타내고 있다.

촉매전극 손실현상은 산소침투에 의한 활성층의 파괴, 활성층 산화현상, 전해액내에 존재하는 부유물질의 침해, short circuit, 전류반전 등의 직접적인 원인 등을 들 수 있는데 본 실험에 사용된 Spinel 구조의 산화코발트 전극은 다음과 같이 simple oxide 형태로 분해되

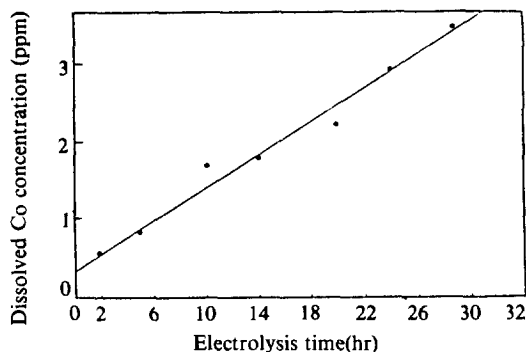
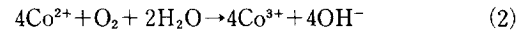


Fig. 13. Dissolution rate of Pb/Co₃O₄ electrode in industrial electrolyte (50 mA/cm^2).

는 것으로 보인다.



위의 반응은 주분해 생성물인 simple oxide 형태의 CoO로 계속 용해되고 산소분자의 존재하에 +3가의 Co 형태로 다시 산화된다.



이 반응은 거의 비가역 반응이기 때문에 Co(OH)₃ 형태의 침전으로 떨어진다.

Co₃O₄의 용해는 공기 대신에 불활성 분위기를 이용할 때 억제되어질 수 있으나 이 경우에 이 반응은 산화제의 부족으로 인한 용해속도가 감소되는 것으로 사료된다. 전극의 손실현상은 위에서 언급한 직접적인 원인 이외에도 간접적인 원인으로 인하여 안정성이 떨어지는 경우가 있는데 대표적인 원인으로는 표면적의 이상물질의 전착, 비가역적인 부동태에 의한 양극전위증가, 소지와 활성층간의 산소 확산으로 인한 절연층간물질성장 등에 의한 양극전위증가와 혹은 피복층 파괴 현상 등을 들 수 있다. 위와같은 촉매의 직접적, 간접적인 손실현상을 줄이기 위하여 한편으로는 전해조건, 가령 전해액의 조성, 전류밀도, 전류분포, 온도, cell shut down operation 등을 적절하게 유지시키며 또 다른 한편으로는 조밀하고, 부착력이 좋으며, 균일한 피복을 위해서 촉매전극 제조시에 이들 피복조건을 조절할 수 있는 기능조건을 유지하여야만 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

1. Co(NO₃)₂·6H₂O를 280°C 이상에서 1시간 이상 열처리하였을 때 Co₃O₄로 완전하게 분해된다.

2. Co(NO₃)₂·6H₂O 용액을 Pb판위에 피복할 때 brushing 방법이 가장 조밀한 표면조직을 형성하는 것으로 보이며, 소지와 부착력이 양호하였다.

3. 촉매전극은 황산용액에서 Pb전극보다 일정전류 밀도 (50 mA/cm^2)에서 $200 \sim 350 \text{ mV}$ 낮은 전위에서 산소가 발생하였다.

4. Pb/Co₃O₄ 전극이 Ti/Co₃O₄ 전극보다 기계적 수명이 길게 나타났다.

5. Pb/Co₃O₄ 전극의 Co 용해속도는 $31.5 \mu\text{g/cm}^2 \cdot \text{hr}$ 로 나타났다.

REFERENCES

1. Trasatti, S.: "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", Elsevier, Amsterdam (1980).

2. Angelinetta, C and Trasatti, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **214**, 535 (1986).
3. Bagoazky, S.V., Shumhova, A.N. and Khrushcheva, A.E.: *Electrochimica Acta*, **21**, 919 (1976).
4. Savy, M.: *Electrochimica Acta*, **13**, 1359 (1968).
5. Trasatti, S.: *Electrochimica Acta*, **29**, 1503 (1984).
6. Nidola and Antonio: Ger. Offen. DE 3,405,059.
7. Iwakura, C., Honji, A. and Tamura, H.: *Electrochimica Acta*, **26**, 1319 (1981).
8. Garavaglia, R., Mari, M.C. and Trasatti, S.: *Surface Technology*, **19**, 197 (1983).
9. Brey, S.W. and Davis, H.B.: *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 10 (1979).
10. Shub, D.M., Chemodanov, N.A. and Shalaginov, V.V.: *Elektrokhimiya*, **14**, 595 (1978).
11. King, J.W. and Tseung, C.C.A.: *Electrochimica Acta*, **19**, 493 (1974).
12. Beer, B.H.: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 303C (1980).
13. Chernyi, V.V., Znikova, S.V., Vasil'ev, B. Yu., Gryaznov, M.V., Gorina, B.N. and Bagotskii, S.V.: *Elektrokhimiya*, **8**, 1341 (1978).
14. Hadzi-Jordanov, S., Angerstein Kozłowska, H., Vukovic, M. and Conway, B.E.: *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1569 (1978).