

Sn-modified Platinized Ti 전극 제조를 위한 Ti의 백금 도금 특성

김광욱[†] · 김성민 · 이일희

한국원자력연구소
305-600 대전시 유성구 덕진동 150
(2006년 9월 19일 접수, 2006년 12월 22일 채택)

Characteristics of Ti Platinization for Fabrication Sn-modified Platinized Ti Electrode

Kwang-Wook Kim[†], Seong-Min Kim and Eil-Hee Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, 150, Deokjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 19 September 2006; accepted 22 December 2006)

요 약

본 논문에서는 Ti 모재에 대한 Pt 도금 특성 연구를 통하여 안정한 platinized Ti 전극의 제조 방법이 제시되었으며, Sn이 흡착된 platinized Ti 전극의 질산염 이온에 대한 전기화학적 특성이 연구되었다. 에칭된 Ti 모재 표면에 전착된 Pt 도금 층 내에 적당하게 공간적 틈을 갖도록 도금하는 것은 도금 후 표면에 잔존하는 도금 용액 오염원을 제거하는데 효과적이며, 또 용액과 접하게 되는 전극의 실제 표면적을 최대화할 수 있었다. 제작된 platinized Ti 전극을 끓이는 과정과 전해 세정 과정을 통해 안정적이며 재현성 있게 만드는 것은 Sn-modified platinized Ti 전극에서 표면의 Sn 덮힘율을 정량화하는데 있어 매우 중요하였다. 전해 세정 과정은 전극 표면에 형성된 솜털과 같은 미세한 돌기들이 없어지면서 전극 표면을 안정화된 구조로 변화시켰다. 본 연구의 경우 질산염 이온의 환원을 목적으로 하는 Sn-modified platinized Ti 전극은 약 30분 도금 시간을 통해 제조한 경우가 가장 좋았다.

Abstract – This work investigated a fabrication way of stable platinized Ti electrode and evaluated the electrochemical characteristics of the Sn-modified platinized Ti electrode in nitrate solution. A Pt electro-plating way to form some open special clearances within the Pt coating layer on etched Ti substrate was very important to remove effectively the residual contaminate due to plating solution out of the fabricated electrode surface and to maximize the actual electrode surface area contacting solution. Both boiling and electro-cleaning processes of the fabricated electrode was essential to obtain a stable platinized-Pt electrode with reproducible and stable surface property which was necessary for the correct evaluation of Sn coverage on the electrode. The electro-cleaning caused a morphology change of the platinized Ti electrode surface with some downy hair-like polyps formed during the deposition disappearing, which made the electrode stable. The Sn-modified platinized Ti electrode in this work showed the best electro-activity for nitrate reduction, when it was fabricated through the Pt electro-plating of about 30 minutes.

Key words: Nitrate Reduction, Sn-Adatom, Platinized Ti, Pt Electro-Deposition, Platinization

1. 서 론

질산염 이온을 함유한 폐수의 고도처리를 위해 전기화학적이 방법이 최근에 많이 사용되고 있으며, 백금 전극은 높은 촉매 활성과 넓은 전류 밀도 범위에서 뛰어난 전기화학적 안정성을 보이므로 전기화학 분야에서 매우 중요한 전극으로 사용되고 있다[1]. 그러나 질산염이온의 환원 분해를 위해 일반적으로 많이 사용되는 Pt, Ni, Ti 등의 금속 전극은 효과적이지 못하여, Pt 표면에 Sn, Cu, Ge 등 금속 입자를 submonolayer 상태로 흡착시켜(일명 adatom) Pt 전극의 활성을 높이는 연구가 최근에 활발히 진행되고 있고[2-5], 그 중

에서 Sn를 흡착시킨 Pt 전극이 매우 효과적이라고 보고되고 있다[6].

Sn이 흡착된 Pt 전극 개발을 위해 현재까지는 와이어나 판형 백금체에 Sn을 흡착시켜 연구하고 있으나, Pt의 높은 가격에 때문에 Pt 금속체 전극을 상업적 사용하기는 어렵다. 따라서 이러한 문제를 극복하기 위해서 적절한 금속 모재에 Pt를 얇게 코팅하여 만든 Pt 전극체 제조가 필수적이다. Pt를 도금하기 위한 모재로서는 전기전도성, 기계적 강도, 내식성, 환경 안정성 및 가격을 고려할 때 Ti이 적절하다. Ti 표면은 공기 중에서 쉽게 산화막 형성에 의한 부동태화가 일어나 기본적으로 Pt를 코팅하기 어려운 금속으로 알려져 있으며, Ti 표면에 Pt의 도금은 화학 결합이나 금속 결합이 아닌 기계적 결합 작용과 약한 Van der Waals 힘에 의해 접합작용에 의한 것으로 알려져 있다[7-9].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nkwwkim@kaeri.re.kr

Sn이 흡착된 Pt 전극 표면의 Sn 덮힘율(coverage)을 평가하기 위해서는 전하용량(charge capacity)의 측정이 필요하다. 이 전하용량은 Pt 전극의 수소 흡-탈착 전위 영역에서 cyclic voltammogram(순환 전압-전류 곡선)으로부터 얻어진다. 백금이 코팅된 Ti 전극체(platinized Ti)의 표면에는 물에 의한 세척에도 불구하고 도금 용액이 잔존하게 되며, 이는 전극 표면 오염원으로 작용하여 수소 흡-탈착 전위 영역에서 전하용량의 측정을 방해한다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 Pt 도금 후 전해세정(electrolytic cleaning)이 필요하지만, 이 과정에서 수소 흡-탈착 전위 영역에서의 cyclic voltammogram 형태가 지속적으로 변화되어 전극 특성을 정확히 평가하는데 어려움이 있음을 본 연구에서 관찰되었다. 따라서 정확히 Sn-modified platinized Ti 전극의 평가를 위한 안정된 platinized Ti 전극 제조와 제작된 전극의 처리 방법이 필요하다.

Pt에 Pt의 도금(platinized Pt)에 관해서는 많은 연구가 되어 있으나[10], Ti에 Pt의 도금(platinized Ti)에 대한 연구는 상대적으로 많이 되어 있지 않은 상태이며, 있다 하더라도 그것은 주로 산화용 Pt 전극 제조를 목표로 하고 있다[9, 11-12]. Iniesta는 메탄올을 산화 분해하기 위해 백금 산화물 전극 개발을 목적으로 백금이 코팅된 Ti 전극을 연구하였으며, platinized Ti 전극이 백금 금속체와 같은 특성을 보이기 위해서는 도금된 전극체를 수 시간 동안 물에서 끓이는 과정과 전해세정 과정이 중요함을 보고하였으나, 전해세정 과정에서 나타나는 전극 표면 특성 변화는 관찰하지 않았다[11]. Hu는 백금이 도금된 Ti 전극의 전해세정 과정에서 전압-전류 관계도의 변화가 Pt 표면의 Pt 원자의 place-exchange process에 의한 표면 구조(morphology)의 변화에 기인함을 언급하였으나 여기서는 수소 흡-탈착 전위 영역에서 뚜렷한 cyclic voltammogram을 측정하지 못하였으며, 전극 표면 변화가 어떤 형태로 일만큼 진행이 되었는지는 관찰을 하지 않았다[12].

본 논문에서는 Sn이 흡착된 Sn-modified platinized Ti 전극 제조를 위한 Ti에 Pt 도금 특성과 질산염이온 용액에서의 제작된 전극의 전기화학적 특성 연구를 통하여 최적 platinized Ti 전극 제조 방법과 Sn-modified platinized Ti 전극의 전해 특성이 연구되었다.

2. 실험 방법

Pt 코팅을 위한 Ti 모재는 직경 1.5 mm 길이 1 cm의 Ti 와이어를 사용하였다. Ti 표면의 이물질의 제거와 표면에 일정한 거칠기를 주기 위하여 Ti 모재는 Pt 도금 전에 90 °C에서 20 wt% oxalic acid(옥살산) 처리를 통해 에칭 처리 하였으며, 에칭된 Ti 모재는 표면에 잔존하는 oxalate를 제거하기 위하여 초음파 세척 10분, 끓이기 10분 및 추가적인 증류수 세척을 통하여 철저히 세척되었다. 에칭된 Ti 표면에 Pt 도금은 1.0 M HCl에 0.075M H_2PtCl_6 이 용해된 Pt 이온 용액에서 기준전극으로 silver silver-chloride electrode (SSE)를 사용하는 -0.05 V_{SSE} 정전압에서 수행되었다. 도금 용액의 온도가 올라갈수록 전류 효율과 전류밀도를 높여 도금 속도를 높일 수 있으나 도금 용액의 온도가 80 °C 이상에서는 용액의 증발속도가 크게 증가하여 도금 용액의 Pt 이온농도 및 산도가 변화 커지게 되고, 이는 도금용액 관리에 어려움을 유발시키므로, 본 연구에서는 도금용액 온도를 70 °C로 고정하여 사용하였다. 도금 용액은 사용 후 Pt 이온 농도와 산도를 측정하여 초기 상태로 조정 한 후 재 사용하였다. 도금된 Pt의 무게와 전류효율을 알기 위하여 Pt 도금 전

후의 무게 변화와 이때 공급된 전기량이 측정되었으며, 제작된 전극 표면 morphology의 SEM(scanning electron microscopy : JSM-5200) 이미지가 측정되었다. 제작된 Platinized Ti 전극은 증류수에서 일정 시간 끓여 도금 표면에 잔존하는 염소 이온을 제거하고 이후 -0.21~1.3 V_{SSE} 전위 구간에서 300 mV/sec 주사속도로 일정한 전해세정을 수행하였으며, 이후 매 50회의 cyclic voltammogram을 수행한 후 Pt 표면 특성 변화를 보기 위한 수소 흡-탈착 전위 구간과 수소와 산소 발생 전체 전위 구간에서 50 mV/sec 주사속도로 cyclic voltammogram이 측정하였다.

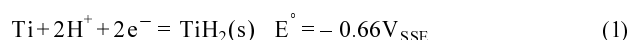
제작된 platinized Ti 전극 표면에 Sn을 흡착시키기 위해서는 0.1 M $HClO_4$ 용액에 0.5 mM $SnCl_2$ 이 용해된 용액에 10분간 담가두었으며[2, 3, 6, 13], 이후 전극 표면의 Sn 표면 덮힘율(coverage)을 평가하기 위하여 수소의 흡-탈착 전위 구간에서 cyclic voltammogram을 측정하였다. 질산염 이온(NO_3^-)에 대한 제작된 Sn-modified platinized Ti 전극의 특성을 보기 위하여 0.05 M $NaNO_3$ 을 가지는 0.1 M $HClO_4$ 용액에서 linear sweep voltammogram이 측정되었다. 질산염 이온 용액의 지지 전해액으로 $HClO_4$ 용액이 사용된 이유는 ClO_4^- 이온이 Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 이온에 비하여 Pt 음극에서 NO_3^- 과의 흡착 경쟁이 가장 적어 정확한 NO_3^- 의 전극 활성 반응을 평가할 수 있기 때문이다[14, 15].

본 연구의 모든 실험은 상온에서 수행되었으며, 사용된 모든 시약은 특급 시약으로 전처리 없이 사용하였고, 용액을 만들거나 전극 세척을 위한 물은 2차 증류와 이온 교환수지(Mill-Q plus)를 거쳐 전도성이 18.2 MΩcm인 초 순수를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Platinized Ti 전극 제조

Pt 금속체에 Pt를 도금하는 방법에 대하여는 비교적 잘 알려져 있으나, Ti에 Pt를 도금하는 방법에 대하여는 상대적으로 잘 알려져 있지 않은 상태이다. 따라서 Sn이 흡착된 platinized Ti 전극에서 질산염 이온의 전극 반응 특성을 평가하기 앞서서 안정적인 platinized Ti 전극체 제조 방법에 관한 연구를 먼저 수행하였다. Ti은 쉽게 산화막을 형성하는 특성 때문에 이중 금속의 도금이 어려운 금속으로 알려져 있어 Ti의 표면 처리가 특히 중요하다. 기초 실험을 통해 Pt가 도금되는 Ti의 표면 상태는 Pt 도금 막의 안정성에 큰 영향을 미치는 것을 확인되었다. Ti의 표면 에칭은 Ti 표면의 이물질 또는 산화막을 제거할 뿐만 아니라 에칭에 의한 표면 조도(roughness)를 높임으로서 도금된 Pt 막의 부착력을 증진시키는데 결정적으로 영향을 주며, 또한 제작된 전극의 표면적을 넓히는 역할을 한다. Ti을 산 에칭하는 방법으로는 크게 옥살산(20 wt%(COOH)₂, 90 °C) 에칭과 염산(30% HCl, 60 °C) 에칭이 알려져 있다[16]. 동일 시간 동안에 옥살산에 의한 에칭보다 염산에 의한 에칭이 Ti을 보다 균일하게 에칭이 하나, 염산 에칭은 Ti 표면에 짙은 회색의 TiH_2 막을 형성시킨다. TiH_2 은 식 (1)에서 보는 것과 같이 본 연구에서 사용하는 Pt 도금 전위(-0.05 V_{SSE}) 보다 높은 전위에서 쉽게 산화되어 수소 이온이 표면으로 발생되어 Pt 도금 시 Pt 막의 안정성이 떨어트리는 것을 기초 실험을 통해 확인하여 본 연구에서는 오직 옥살산에 의한 Ti 에칭만을 사용하였다.



Pt 코팅 시 코팅 막의 안정성을 확보하기 위하여 전극 표면으로부터 수소가 발생되지 않는 전압에서 도금하는 것이 중요하며, 급격한 도금 속도 보다는 초기에 완만한 도금 속도를 가지게 하는 것이 매우 중요함을 기초 실험을 통하여 관찰하였다. 따라서 환원 전압이 용액의 조건에 따라 변화될 수 있는 정전류 방법보다는 정전압 방법에 의해 Pt 도금을 하였다. 정확한 Pt 도금 전압은 Pt 용액에서 Ti의 환원 방향의 voltammogram 측정을 통해 결정되었다. Pt 도금은 식 (2)와 식 (3)처럼 $\text{Pt}(+4) \rightarrow \text{Pt}(+2) \rightarrow \text{Pt}(0)$ 의 두 단계를 거쳐 일어나는 것으로 알려져 있다[9-11].

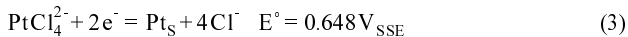
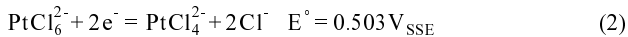


Fig. 1에는 Pt 용액에서 에칭된 Ti와 Pt에 대한 linear sweep voltammogram이 나타나 있다. Pt에 Pt를 도금하는 경우인 Fig. 1(A)에서는 $+0.1 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 에서 첫 피크가 관찰되고 $-0.15 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 에서 두 번째 피크가 나타나는 두 단계의 한계 전류(limiting current) 피크는 식 (2)와 식 (3)의 환원단계에 의한 것으로 생각된다. 첫 번째 주사와 두 번째 주사의 voltammogram이 거의 일치함을 볼 수 있다. 그러나 Ti에 Pt를 도금하는 경우인 Fig. 1(B)에서는 약 $-0.05 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 에서

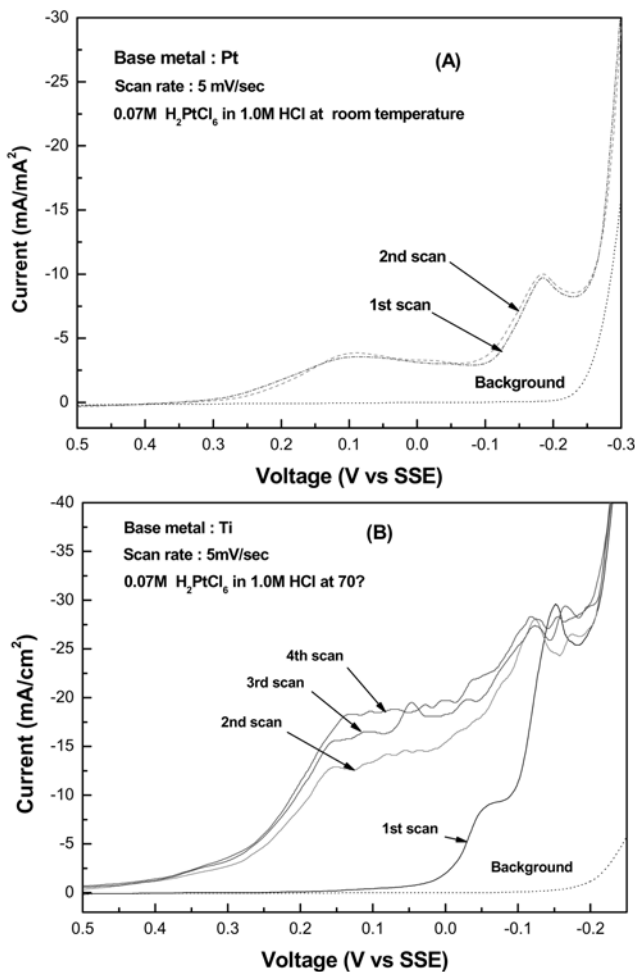


Fig. 1. Linear voltammograms of etched Ti and Pt in $0.07 \text{ M H}_2\text{PtCl}_6$ solution.

첫 피크가 보이고 두 번째 피크는 $-0.15 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 에서 나타나 식 (2)이 일어나기 위해 Pt 모재에서 보다 높은 과전압이 필요함을 볼 수 있다. 그러나 두 번째와 세 번째 주사 voltammogram에서는 Pt에서 Pt 도금과 같이 식 (2)를 보이는 첫 번째 피크가 $+0.1 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 에서 나타나며 voltammogram 측정을 반복함에 따라 전류가 증가하다 안정화됨을 보여준다. 이것은 처음 Ti에 대한 식 (2)의 과전압이 크나 일단 $-0.05 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 이하를 지나면서 $\text{Pt}(+2)$ 가 생성되고 Ti 표면에서 Pt로 도금이 진행됨에 따라 식 (2)에 대한 과전압이 점차 줄어 Pt에 도금하는 것처럼 특성이 변화하기 때문으로 생각된다. Ti에 도금을 위한 전압으로 $+0.2 \sim 0.0 \text{ V}$ 의 전위는 Pt 모재 표면에서는 쉽게 Pt가 전착이 되나, Ti에서는 초기 도금 속도가 느리므로 Pt 코팅 막이 잘 형성되지 않는다. 그러므로 식 (2)이 본격적으로 일어나는 $-0.05 \text{ V}_{\text{SSE}}$ ($+0.15 \text{ V}_{\text{SHE}}$) 이하를 선택하여야 Ti에 Pt의 도금이 원활히 시작되면서 점차 도금 전류가 점차 증가함을 관찰 할 수 있었다. Ti의 경우 voltammogram에서 전류의 흔들림은 70°C 온도를 가지는 도금 용액의 대류에 의한 전극 표면에서 용액 유동 때문으로 생각된다. 본 연구에서 Ti에 Pt의 도금은 생성된 Pt 막의 부착성을 고려하여 수소가 발생되지 않는 전위인 $-0.05 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 를 사용하여 도금을 수행하였다. Pt가 도금되는 과정에서 수소가 발생하는 경우 도금 후 Pt 막이 쉽게 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 Pt가 도금되는 과정에서 기포가 발생하면 Pt 도금이 진행되는 경우 Pt 막 내에 기포가 갇혀 이것이 Pt 막의 부착력을 떨어뜨리기 때문으로 생각된다.

Fig. 2에는 $-0.05 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 에서 에칭된 Ti에 Pt 도금하는 경우와 Pt와 이어 Pt를 도금하는 경우 시간에 따른 전류 변화가 나타나 있다. Pt와 Ti에 도금하는 경우 완전히 다른 시간-전류 곡선 형태를 보인다. Pt에 도금하는 경우 초기 충전전류(charging current)에 의한 급격한 전류 이후 점차 안정화되어 용액 농도가 크게 변화하지 않는 거의 일정한 시간-전류 관계를 보인다. 그러나 Ti의 경우는 시간-전류 곡선은 도금이 시작되면 환원 전류가 증가하다 약 5분 정도에서 일정한 전류 값을 보이다 다시 환원전류가 증가하며 일정해 지는 것을 관찰 할 수 있었다. 이것은 Ti의 백금화 과정과 식 (2)와 (3)의 Pt 이온의 2단계 환원 과정에 의해 설명될 수 있다. 다시 말해, 일단 Ti 표면에 Pt 도금화가 진행됨에 따라 $\text{Pt}(+4)$ 가 $\text{Pt}(+2)$ 와 $\text{Pt}(0)$ 로 환원되는 과전압이 낮아짐으로써 환원 전류가 증가하게 된다. 그러나 도금이 진행이 되면서 전극 표면에 Pt가 형성되기 위한 선행 물질

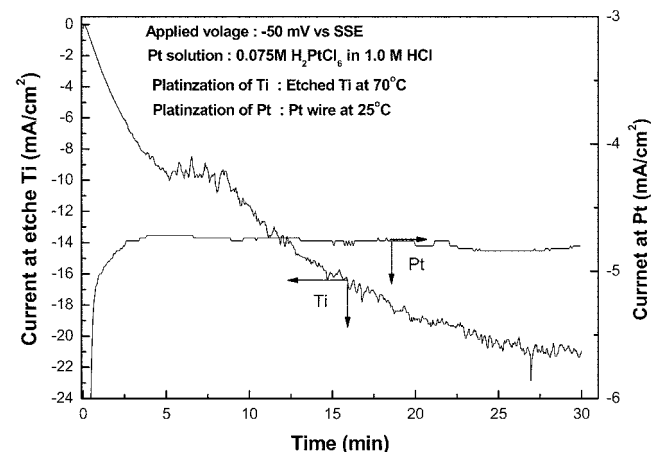


Fig. 2. Chronoamperogram of platinization of etched Ti at $0.05 \text{ V}_{\text{SSE}}$ at 70°C .

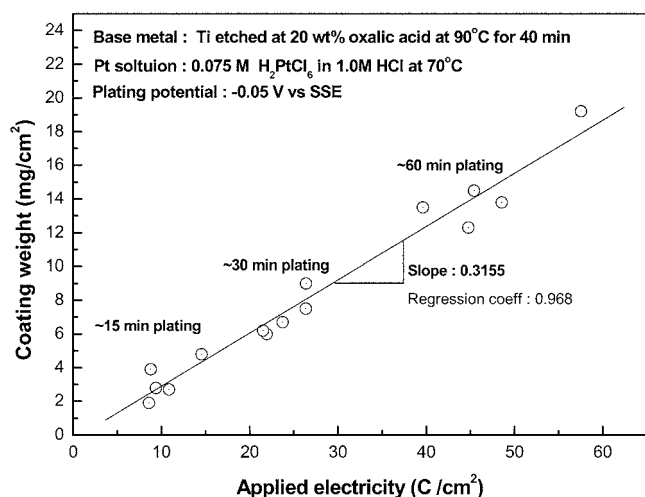


Fig. 3. Relation between Pt coating weight and total electricity for platinizing etched-Ti.

인 Pt(+2)가 표면에 축적됨에 따라 생성된 Pt(+2)가 표면으로부터 떨어진 용액 밖으로 확산 과정이 증가하여 전극 표면에서 Pt(+2) 농도가 증가하지 못하고 일정하게 되어 Pt 환원 전류도 일정하게 나타난다. 이후 Ti 표면이 더욱 Pt 도금화가 진행됨에 따라 환원 전류는 다시 증가하다 Ti 표면이 거의 Pt로 덮임에 따라 전류는 일정하게 된다.

Fig. 3에는 -0.05 V_{SSE}에서 Ti에 Pt를 도금하는 경우 공급된 전기량에 따른 도금된 Pt의 무게의 관계가 나타나 있다. 도금된 Pt 무게는 공급 전기량과 도금 시간에 거의 선형적으로 변화됨을 볼 수 있다. Pt 도금의 4전자 반응을 고려하여 Fig. 3으로부터 얻어진 기울기로부터 계산된 전류효율은 약 62.3%이었다. 이 전류효율 값은 문헌에 나타난 값과 거의 일치한다[8, 17]. 수소가 발생하지 않음에도 전류효율이 100%가 되지 못하는 것은 Pt(+4)가 Pt(0)로 한번에 환원되지 않고 Pt(+2)로 거쳐 Pt(0)로 환원되므로 공급 전류의 일부만이 Pt(+4)를 Pt(+2)까지만 변환시키는데 사용되었기 때문이다.

Fig. 4에는 옥살산에서 에칭된 Ti와 이를 모재로 하여 -0.05 V_{SSE}에서 도금 시간을 15, 30, 60분으로 달리한 platinized Ti 전극의 SEM 사진이 나타나 있다. Ti에 Pt 도금 과정은 에칭으로 인해 높은 거칠기를 갖는 Ti 표면에서 균일하게 일어나는 것이 아닌 돌출된 뿔족한 부분을 중심으로 직경 7-8 μ m 정도의 구형의 배추 꽃 모양의 (cauliflower) 덩어리 형태로 Pt가 성장하여 하는 것을 볼 수 있다. 도금 시간이 지속됨에 따라 점차 Ti 표면이 구형의 Pt 덩어리로 메워져 최종적으로 전체 표면은 엠보싱 형태를 가지게 됨을 볼 수 있다. 각 덩어리의 표면은 더욱 미세한 솜털 형태의 돌기로 덮여 있음을 볼 수 있는데 도금 시간이 길어질수록 이 미세 돌기가 더욱 많아지는 것을 관찰할 수 있다. Ti는 공기 중에서 쉽게 산화막을 형성하여 밀착력을 가지는 도금막을 형성하기 어렵다는 사실과 Fig. 4의 결과로부터 Ti의 Pt 도금 막은 에칭된 Ti 거친 돌출부에서 성장된 Pt 덩어리의 기계적 결합에 의해 밀착되는 것으로 생각된다.

3-2. Platinized Ti 전극 특성

일반 제작된 platinized Ti 전극은 기본적으로 Pt 금속 전극의 특성을 보여야 Pt 전극으로 사용될 수 있다. 즉, 수소와 산소 발생 전

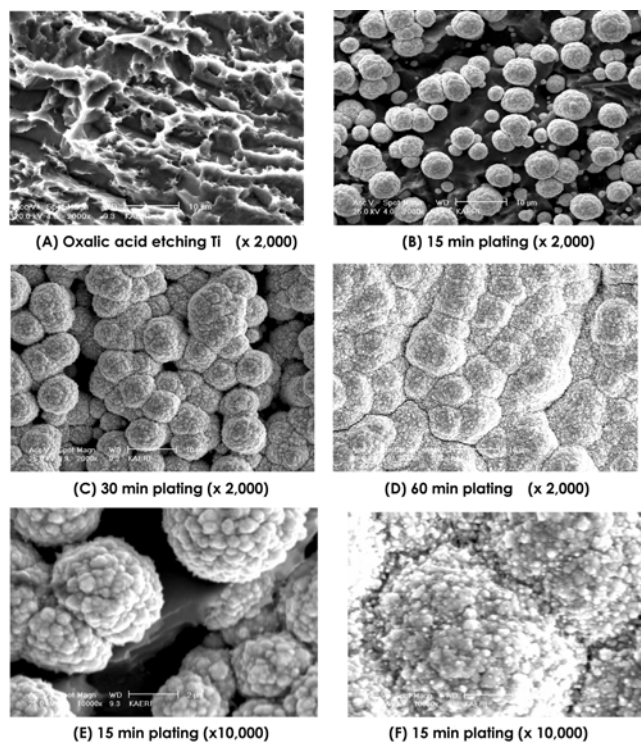


Fig. 4. SEM photographs of oxalic acid-etched Ti substrate and platinized Ti electrodes with plating times of 15, 30, and 60 minutes at -0.05 V_{SSE} in 0.075 M H_2PtCl_6 solution.

위 구간에 Pt 전극 표면이 갖는 수소와 산소 원자의 뚜렷한 흡-탈착 피크가 발달되어야 한다. 이것은 Pt 전극 표면이 충분히 깨끗한 상태에서만 가능하다. 이러한 상태를 유지하여야 Pt 표면에 Sn과 같은 촉매성 금속 입자를 최대한 흡착시킬 수 있을 뿐 아니라 Pt 표면에 Sn 금속 입자의 덮힘율을 정확히 평가할 수 있게 된다. Pt 도금을 위해 용액으로 보통 hexachloroplatinic acid (H_2PtCl_6)를 사용하므로 Pt 도금 후 전극 표면은 염소 이온의 흡착에 의한 오염이 발생된다. 염소 이온은 전극 표면에 매우 강하게 흡착되어 물에 의한 세척만으로는 제거가 되지 않는다[11, 14]. 이러한 표면 오염 흡착물은 전해 세정에 의해 제거가 될 수 있다. 일반적인 전극은 수소와 산소 발생 전의 구간에서 전해세정을 수행함으로써 전극 표면이 안정화 되고 재현성 있는 전압-전류 곡선을 얻을 수 있다. 그러나 제작된 platinized Ti 전극은 단순히 물에 의한 세척과 전해 세정에 의해 쉽게 안정화 되지 않아 Sn 흡착시킨 후 Sn 덮힘율 평가를 위한 cyclic voltammogram 측정이나 또는 질산염 용액에서 전극 활성을 평가하기 위한 linear sweep voltammogram 측정 시 전극의 특성이 지속적으로 변화되어 이들 전극을 평가를 정확히 할 수가 없었다. 따라서 이 원인을 찾는 것이 platinized Ti 전극을 활용하는데 있어 중요하게 된다. 제작된 platinized Ti 전극은 전해 세정을 반복함에 따라 전류-전압 곡선이 지속적으로 변화되는 것을 관찰할 수 있었다. 즉, 전해 세정을 진행함에 따라 수소와 산소의 백금 표면의 흡-탈착 피크가 점차 발달하는 것과 cyclic voltammogram 자체가 전체적으로 점차 줄어든 것을 관찰되었다.

Fig. 5에는 15, 30, 60분 동안 Pt 도금된 전극을 -0.22~1.3 V_{SSE} 전위 구간에서 300 mV/sec 주사속도로 매 50회 전해 세정을 한 후 0.5 M 황산 용액에서 측정된 cyclic voltammogram이 나타나 있다.

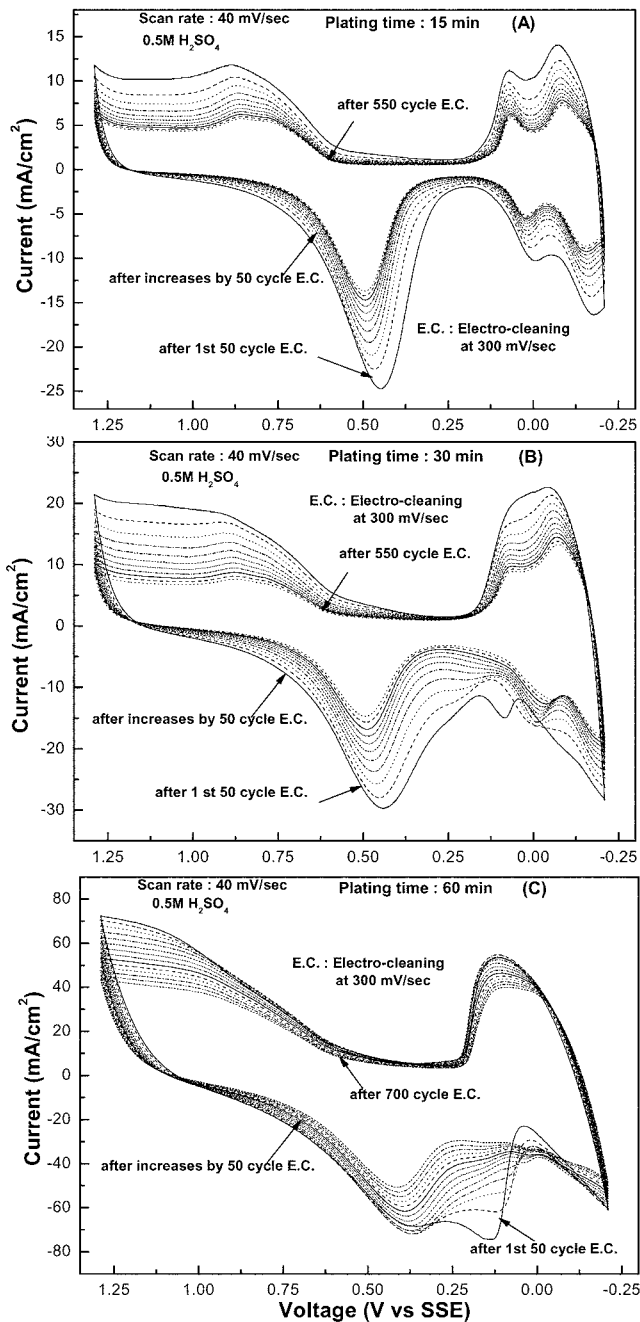


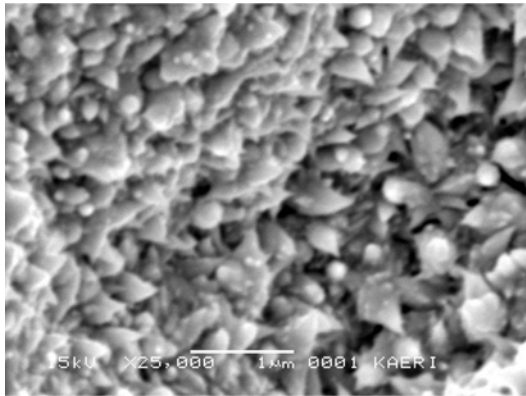
Fig. 5. Changes of cyclic voltammograms of platinized titanium electrodes with different plating times with electro-cleaning cycles.

여기서 voltammogram 측정은 3회 측정을 하여 3번째 얻어진 결과이다. Voltammogram 측정에서 보통 처음 1-2회 때 측정되는 결과는 충전 전류에 의한 강한 환원 분극(cathodic polarization)이 발생되어 전극 표면의 기공이 수소로 채워져 신뢰할 수 없지만 1-2회 cyclic voltammogram을 측정한 후부터는 전극이 안정화 된다[18]. 측정된 cyclic voltammogram 변화 경향은 도금 시간에 크게 영향을 받음을 볼 수 있다. 15분 도금을 한 경우는 도금이 완료된 후 물로 세척한 후 50회 정도의 전해 세정에 의해 잘 발달된 수소와 산소의 흡-탈착 피크를 볼 수 있는데, 이것은 전극 표면이 충분히 깨끗해졌음을 의미한다. 그러나 전해세정이 진행됨에 따라 지속적으로 수소 흡-탈착 피크와 산소 흡-탈착 피크는 같은 비율을 유지하며

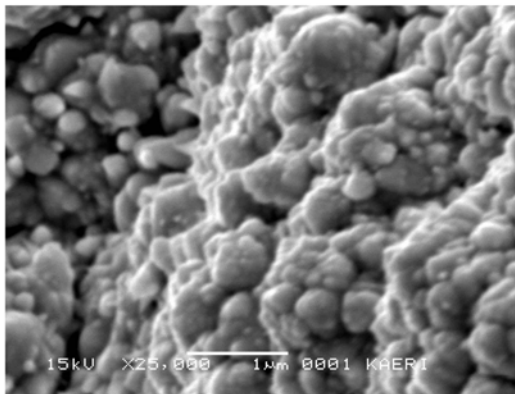
그 크기가 줄어들고 500회 정도의 전해세정을 거친 후부터는 더 이상의 큰 변화가 없이 안정화 됨을 볼 수 있다. 전체적으로 도금 시간이 길어질수록 순수한 백금 전극에서와는 다른 왜곡된 형태 전류-전압 곡선을 보인다. 수소의 흡-탈착 피크와 산화막 환원 피크가 불분명한 형태를 보이며, 전기 이중층(electric double layer) 전위 영역이 줄고 여기서의 non-faradic 전류가 점차 커짐을 볼 수 있으며, 또한 수소의 흡착 피크와 산화막 환원 피크 사이에 또 다른 피크가 형성됨을 볼 수 있다. 30분 코팅을 한 경우 전해 세정을 반복함에 따라 산소와 수소의 흡-탈착 피크가 점차 발달을 하는 것을 볼 수 있으나 15분 코팅에서와 같은 횟수의 전해 세정을 하여도 뚜렷한 산소와 수소의 흡-탈착 피크가 발달하지 않으면서 전체적으로 cyclic voltammogram 크기가 지속적으로 변화됨을 볼 수 있다. 또한 60분 코팅의 경우는 15분 도금한 경우 보다 전해세정을 훨씬 많이 하여도 Pt의 수소와 산소의 흡-탈착 피크가 거의 뭉뚱그려진 형태로 밖에 보이지 않는다.

제작된 platinized Ti에서의 전류-전압 곡선의 변형은 다음과 같은 원인에 기인하여 발생하는 것으로 생각될 수 있다. Fig. 4(B)-(D)에서 보듯이 도금 시간이 증가할수록 발달하게 되는 복잡한 코팅 표면과 이로부터 야기되는 백금 도금 용액에서 오는 염소이온의 전극 표면에 잔류하는 것이 수소와 산소의 흡-탈착 피크의 왜곡을 유발하는 것으로 생각할 수 있다. Fig. 4(E)와 (F)에서 보듯이 도금 시간이 증가할수록 Pt 표면에 많은 미세한 돌기들이 발달함을 볼 수 있는데 이들은 안정적인 백금원자가 Pt 덩어리 형태로 형성되기 전의 중간적 도금 단계(transient state step)로 생각된다. Pt 도금 시, 전극 표면에는 쉽게 여러 종류의 산화가 상태와 구조를 가지는 Pt hydrous oxide이 형성되는데, 이러한 oxide 물질은 Fig. 5(B)와 (C)에서 수소 흡착과 산화막 환원 전위 구간에 나타나는 또 다른 형태의 환원 피크 생성에 관련되는 것으로 알려져 있다. Fig. 5에서 보는 것과 같이 전해세정이 진행됨에 따라 전체적으로 전압-전류 곡선 크기가 줄어드는 것은 전처리 과정에서 Pt 표면에 가해지는 전압 변화에 의한 place-exchange process 작용에 의한 전극의 morphology 변화에 기인하는 것으로 생각된다[12, 19, 20]. 즉, 전류의 감소는 많은 요철과 돌기를 가진 Pt 표면의 면적이 줄어들음을 의미한다. Fig. 6에는 60분간 Pt 도금을 시킨 전극의 전해세정 전후에 SEM 사진이 나타나 있다. 전해 세정 전에는 뾰족한 끝을 가진 Pt 돌기들이 전해 세정을 800회 거친 후 돌기 끝이 둥글게 무더진 것을 볼 수 있다. 이것은 도금 과정에서 표면에 형성된 준 안정성의(meta-stable) Pt-adatom 이 전해 세정 과정에서 발생하는 place-exchange process 작용에 의해 보다 안정적인 상태의 표면구조로 재배열되었기 때문이다[12, 21]. 따라서 전해 세정과정 후 용액과 접하게 되는 실질적인 전극 표면적이 줄어드는 것으로 생각된다.

도금 시간이 30분과 60분의 경우 수소의 흡-탈착 피크의 왜곡이 도금된 Pt 표면에 남아 있는 염소 이온에 의한 것이라는 것을 확인하기 위하여 먼저 순수한 Pt 와이어를 0.5 M 황산 용액에서 전해 세정시켜 수소 및 산소의 흡-탈착 피크가 잘 발달되게 만든 후, 이를 가지고 0.5 M 황산용액과 100 ppm의 염소이온을 가진 0.5 M 황산 용액에서 cyclic voltammogram 측정하였고, 그 결과가 Fig. 7에 나타나 있다. 약 1.2 V에서 염소의 산화-환원을 보이는 피크들이 관찰되며, Fig. 5(B)와 (C)에서와 같이 수소 흡-탈착 피크가 불분명해지고 또한 Pt 산화막 생성 피크와 Pt 산화막 환원 피크도 왜곡되고 그 전류도 현저히 줄어들음을 볼 수 있다. 이 결과는 Fig. 4에서 보듯이

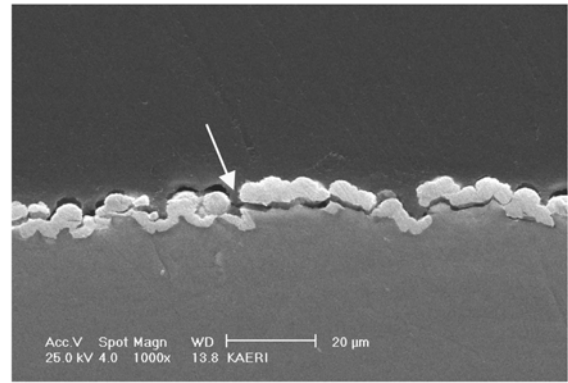


(A) Before electro-cleaning (x25,000)

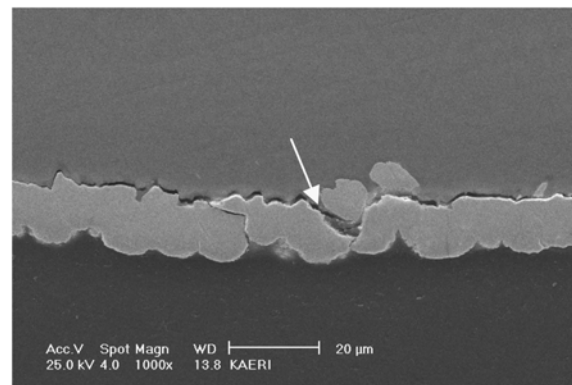


(B) After electro-cleaning 800times (x25,000)

Fig. 6. SEM photographs of Ti electrode platinized for 60 minutes before and after electro-cleaning.

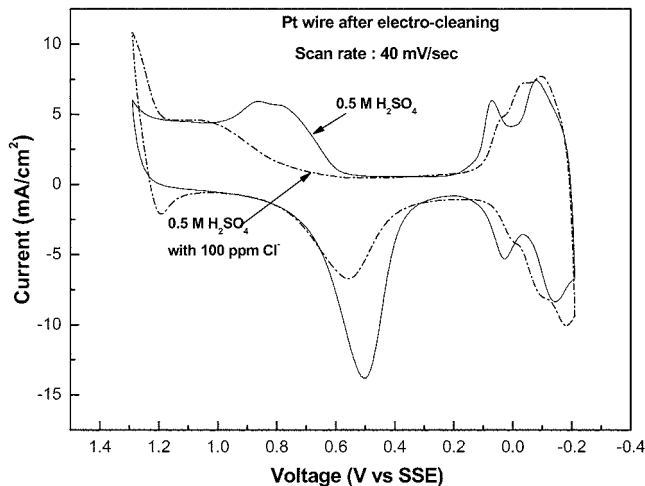


(A) 30 min plating (x1,000)



(B) 60 min plating (x1,000)

Fig. 8. SEM photographs of cross-sections of Ti electrodes platinized for 30 and 60 minutes.

Fig. 7. Cyclic voltammograms of Pt electrode in 0.5 M H_2SO_4 solutions with and without chloride ions.

에칭된 Ti의 뾰족한 끝에서 Pt 덩어리들이 성장되면서 Ti 표면이 덮이는 경우, 구형의 Pt 덩어리 사이와 Ti 모재의 기저면 사이 공간이 존재하게 되고 여기에 염소이온을 갖는 백금 용액이 갇혀 platinized Ti 전극의 전해 반응 시 오염원으로 작용하는 것을 의미한다. 이러한 도금 층 밑에 염소 이온 용액이 남아 있게 할 수 있는 공간을 확인하기 위한 30분과 60분 도금된 전극의 전단면이 Fig. 8에 나타나

있다. 화살표로 나타난 부분에 작은 공동과 틈들이 존재함을 볼 수 있다. 따라서 15분 도금한 것처럼 도금된 표면 형태가 전착된 Pt 덩어리들이 서로 연결되지 않고 독립적으로 존재하는 경우에는 전극 제조 후 물에 의한 수세에 의해 쉽게 도금된 전극 표면에 잔존하는 도금 용액이 제거될 수 있으므로 Fig. 5(A)에서 보듯이 짧은 전해세정에 의해서도 쉽게 순수한 Pt 금속 전극 표면 특성을 보인다. 그러나 부분 밀착 도금 층을 갖는 30분 도금한 경우와 완전히 밀착된 도금 층을 갖는 60분 도금한 경우는 물 세척이나 전해세정에 의해 내부에 존재하는 오염원의 쉽게 제거되기가 어려워짐을 알 수 있다.

이전 문헌에도 언급이 되었듯이 Pt를 도금한 Ti 전극을 끓는 물에서 세정하는 것은 Pt 도금 표면에 염소 이온을 제거하는 것뿐만 아니라 도금된 Pt 표면의 잔류응력(stress)을 제거하여 준다[11]. 제조된 전극으로부터 염소 이온이 제거되는 것을 확인하기 위하여 제조된 platinized Ti 전극을 증류수로 세정한 후 이를 용기에 넣고 끓이면서 용액 중의 염소이온 농도 변화를 측정하였고 그 결과가 Fig. 9에 나타나 있다. 15분 도금한 경우는 1시간 끓인 후의 농도의 변화가 없으나 30분 및 60분 도금한 경우는 끓이는 시간이 증가함에 따라 염소 이온 농도가 증가하여, 30분 코팅의 경우 약 4시간 정도에서 약 13 ppm 정도에서 일정하게 되고 60분 코팅을 한 경우는 6시간 정도에서 약 24 ppm 정도에서부터 거의 일정하게 된다. 이 결과는 Pt 도금 시간이 증가할수록 구조적으로 Pt 코팅 층에 잔존하는 염소이온이 많이 존재함을 의미하는 것이다. 단순히 Pt 도금 전극을 일정 시간 물에 끓인 후 전극 표면의 구조 변화는 SEM으로 관찰할

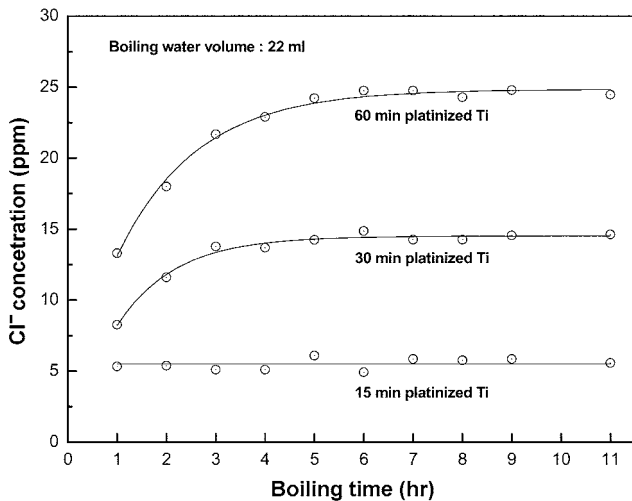


Fig. 9. Concentration changes of chloride ions in the solutions during boiling the platinized Ti electrodes in water.

수 없었다. Fig. 9의 결과로부터 Pt 도금된 전극을 끓이는 것은 전극 오염물질을 보다 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있다. Fig. 10에는 Pt 도금 전극을 10시간 이상 미리 물속에서 끓여 충분히 염소 이온을 제거한 후 전해 세정을 하여 끓이지 않은 경우의 cyclic voltammogram과 비교한 결과가 나타나 있다. 이 실험을 위하여 끓이는 전극과 끓이지 않은 전극을 독립적으로 만들어 사용하였으므로 실제 전극 면적에 다소 차이가 있어 전류 크기를 직접적 비교하기 보다는 수소 및 산소의 흡-탈착 피크의 변화를 보는 것이 필요하다. 15분간 도금한 경우 Pt 도금 층이 전극 제조 후 물에 의한 세정에도 쉽게 염소 이온이 제거되는 구조를 가져 물에 의한 세정 후 추가로 끓이는 작업이 없더라도 수소 및 산소의 흡-탈착 피크 왜곡 현상의 변화가 없으나, 도금 시간이 길어질수록 끓이는 전처리가 없는 경우가 전극을 끓이는 전처리를 하여 주는 경우에 비하여 같은 시간 동안의 전해 세정에 대하여 수소 및 산소의 뚜렷한 흡-탈착 피크가 느리게 나타남을 볼 수 있다. Fig. 10에 같이 나타난 순수한 Pt 금속 전극(polycrystalline Pt electrode)의 cyclic voltammogram과 비교할 때, 도금시간이 길어질수록 수소 탈착 및 산화막 생성 피크들이 양 전위 방향으로 이동하며 이들 피크가 불분명하여 짐을 볼 수 있다(좀 더 뚜렷한 수소 흡-탈착 피크의 이동을 보기 위해 Fig. 11참조). 이것은 도금된 Pt와 기저 금속인 Ti 사이의 접촉에 의한 전압 강하(ohmic drop)가 아닌, Pt 금속 전극 보다 훨씬 넓은 표면적을 가지는 platinized Ti 전극 표면에서 많은 Pt-H 흡-탈착에 의해 야기되는 전극 표면과 접하는 용액의 pH 변화에 의한 평형전위의 변화로 설명될 수 있다[11]. 이러한 결과로부터 에칭된 Ti에 대한 Pt 도금 시간이 길어질수록 제작된 전극을 물에서 끓여 전극 표면에 존재하는 염소를 충분히 제거 하는 과정이 중요하며, Pt 도금 막이 전극 표면을 완전히 덮는 경우는 제작된 전극의 끓이기 및 전해세정 과정을 통해서도 순수한 Pt과 같은 전극 표면을 만들기 어렵다는 것을 알 수 있다. 이것은 platinized Ti 전극을 순수한 복합 결정면을 가지는 Pt 금속 전극 특성을 가지는 전극으로 만들기 위해서는 에칭된 Ti에 너무 두꺼운 Pt 코팅 층을 갖도록 하는 것은 오히려 불리함을 의미한다.

3-3. Sn 흡착 platinized Ti 전극의 질산염 이온 환원

질산염 이온의 전해 환원을 위한 Sn-modified platinized Ti 전극

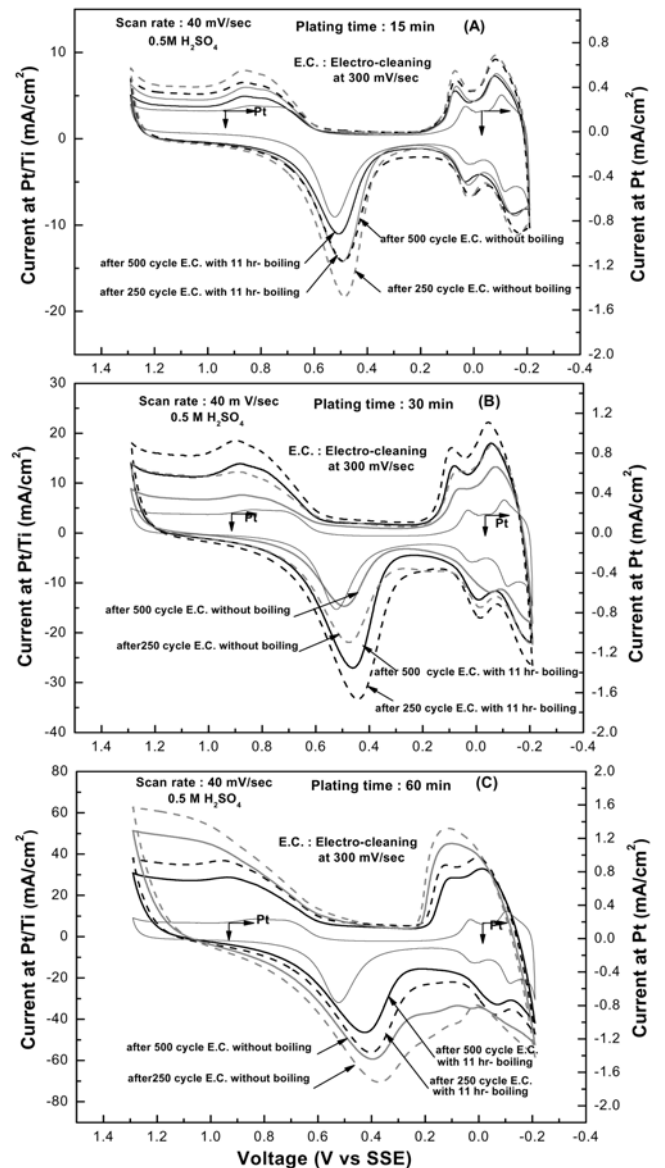


Fig. 10. Changes of cyclic voltammograms of platinized Ti and Pt electrodes with different pretreatments.

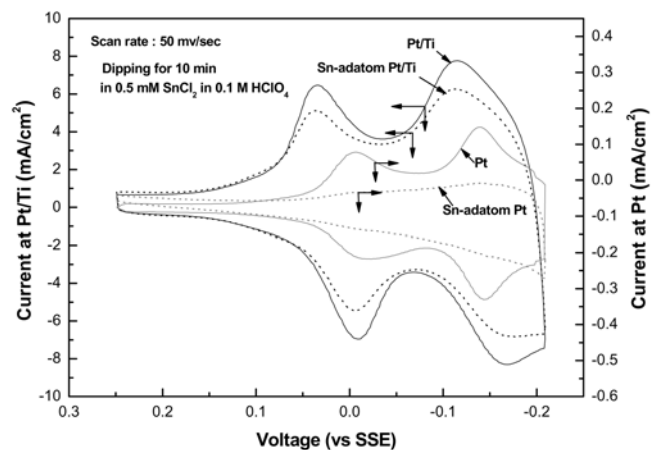


Fig. 11. Cyclic voltammograms of Pt wire and 15 minute platinized-Pt electrodes before and after Sn-adsorption on the electrodes.

은 제조된 platinized Ti 전극을 끓는 물에서의 충분한 세정과 일정한 시간 동안 전해 세정을 거친 후 Sn 용액에서 10분간 담가 제작하였다. 제작된 전극은 물에 의한 세척 후 특별한 전해 세정이 없이 바로 사용되었다. Fig. 11에는 15분 도금된 platinized Ti 전극과 Pt 와이어 전극의 수소 흡-탈착 전위 영역에서의 Sn 흡착 전후의 cyclic voltammogram이 나타나 있다. Sn 덮힘율은 cyclic voltammogram의 면적인 충전 용량(charge capacity)의 변화 즉, 수소 흡탈착 사이트의 변화를 통하여 계산되었다[2-5, 11, 15]. Pt 와이어의 경우는 표면의 46%가 Sn으로 덮여있고, 10분 도금된 Platinized Pt는 약 17% 정도 덮여 있음을 볼 수 있었다. 30분과 60분 도금된 platinized Pt는 각각 Sn이 각각 9%, 2% 씩 덮여 있었다. 충분한 전해 세정을 거친 platinized Ti 전극을 사용하는 경우 반복되는 측정에 안정적 voltammogram을 얻을 수 있었다. 그러나 제작된 platinized Ti 전극을 끓는 물에서 세척 및 전해세정을 통한 충분한 전처리를 하지 않는 경우, 수소 흡-탈착 피크의 왜곡 및 변화에 의해 Sn 덮힘율의 측정은 신뢰할 수 없었다.

Fig. 12에 정된 Ti, 15분 도금된 platinized Ti, Sn-modified platinized Ti, Pt, Sn-modified Pt 전극이 질산염 용액과 기저용액(background)에서 측정된 voltammogram이 나타나 있다. 질산염 이온 용액은 Pt 표면에 Sn이 존재할 때 환원 전류가 매우 크게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 Sn이 Pt 전극 표면에서 촉매로 작용함을 보이는 것이다. Platinized Ti 전극은 Pt 전극 보다 훨씬 큰 환원전류를 보이는데 이것은 platinized Ti 전극이 Pt 전극 보다 큰 전극 표면적을 갖기 때문이다. 질산염이 없는 기저용액에서 표면에 Sn의 존재 유무는 수소 발생 전위에는 거의 영향을 주지 않는 것을 볼 수 있으나, 질산염 용액에서는 Sn이 Pt 전극 표면에 존재할 때 수소 발생의 과전압이 증가되는 것을 관찰할 수 있다. 이에 대한 이유는 Sn이 Pt 표면에 공존할 때는 Pt와 Sn의 협력적 작용에 의하여 질산염 이온이 Pt 전극보다 Sn이 흡착된 Pt 전극 표면에 대하여 보다 높은 친화성을 갖게 하고 이는 전극 표면에서 수소 이온의 흡착을 방해하게 함으로서 Sn이 흡착된 Pt 전극에서 수소 발생에 대한 과전압을 상승하게 하는 것으로 설명될 수 있다[15]. Fig. 12에는 질산염 용액에서의 Ti 전극의 특성도 함께 나타나 있다. Ti 전극에서 수소 발

생에 대한 과전압은 Pt 전극에 비하여 매우 높아 약 1.2 V_{SSE}에서 수소 발생이 일어나며, 전극 표면에 Sn 존재 유무는 수소 발생에 대한 과전압 변화에 거의 영향을 주지 않음을 볼 수 있다. Ti 자체도 질산염 이온에 대하여 전극 활성이 있음을 볼 수 있으나, platinized Ti 전극에 비하여 약 0.5 V 이상의 높은 음 전위에서 질산염 이온에 대한 전극 활성이 나타나며 그 활성도 낮음을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Sn은 Pt와의 상호작용에서만 촉매적 성질이 나타내며, Sn은 Ti 표면에서는 촉매적 특성을 보이지 않는다는 것을 보이는 것이다. 이상의 결과로부터 순수한 Pt 금속체 보다 기계적 강도가 높고, 경제적으로 저렴하며, 높은 비표면적을 가지는 platinized Ti 전극에 Sn을 흡착시켜 질산염 이온의 환원에 대한 촉매기능을 갖게 하는 것이 Pt 금속 전극에 Sn을 흡착시켜 사용하는 것 보다 효과적임을 알 수 있다.

Fig. 13(A)에는 15, 30, 60분 동안 도금된 platinized Ti 전극과 여기에 Sn 흡착을 갖게 한 Sn-modified platinized Ti 전극의 질산염 이온 용액과 기저용액에서의 voltammogram이 나타나 있다. Sn 흡착이 없는 platinized Ti 전극은 질산염 용액에 대하여 일부 전극 활성이 존재하는 것을 볼 수 있고, 보다 표면 돌기들이 많은 60분의 도금의 전극에서 활성이 커짐을 볼 수 있으나, Fig. 5와 Fig. 10에서 보듯이 도금시간이 길어짐에 따라 Pt 도금 층에 잔존하는 염소 이

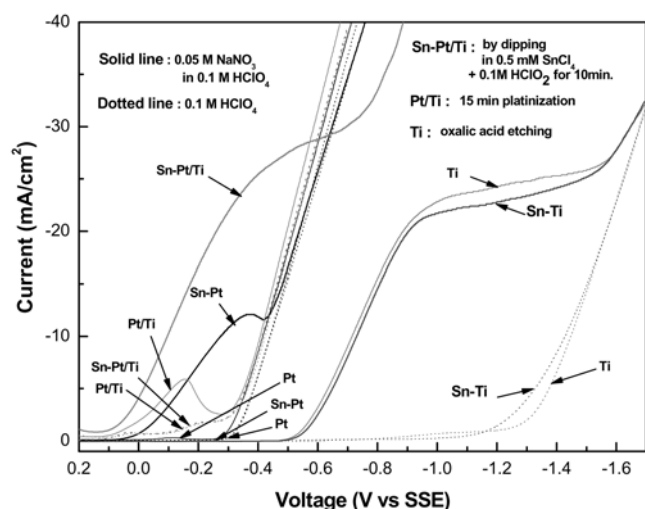


Fig. 12. Linear voltammograms of Pt, platinized Ti and etched Ti electrodes with and without modification by Sn in 0.1 M HClO₄ solution with and without 0.05 M NaNO₃.

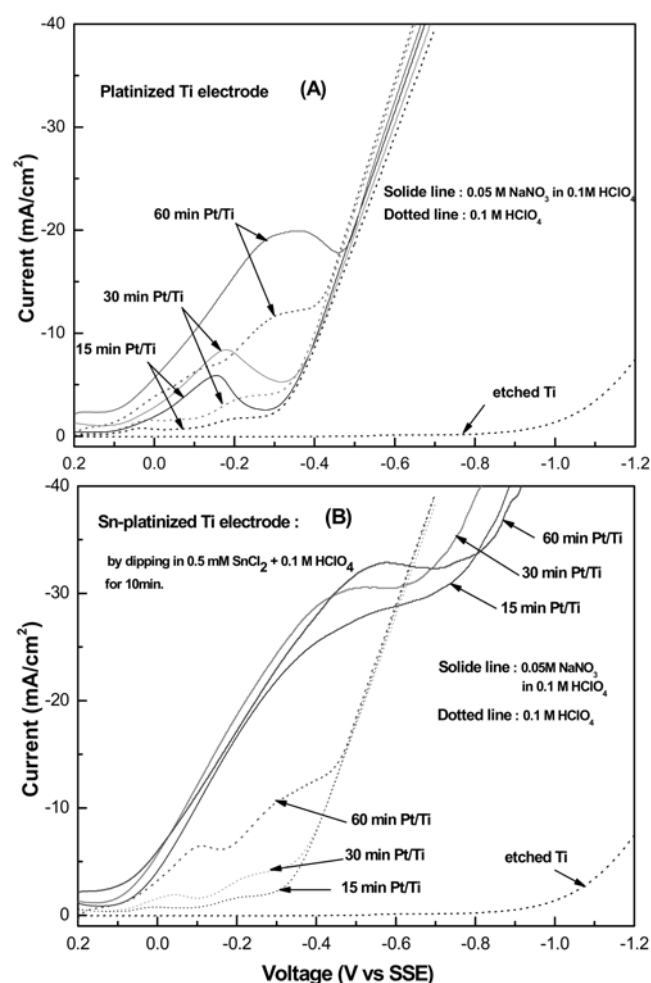


Fig. 13. Linear voltammograms of platinized Ti electrode (A) and Sn-modified platinized Ti electrode (B) in 0.1 M HClO₄ solution with and without 0.05 M NaNO₃.

온 등의 불순물에 의한 기저 전류가 같이 커짐을 볼 수 있다. Fig. 13(B)에서 보듯이 도금 시간을 달리한 Sn-modified platinized Ti 전극의 질산염 용액에서 겉보기 최대 환원 전류 크기는 순서는 $i_{60\text{ min}} (\sim 32 \text{ mA/cm}^2) \geq i_{30\text{ min}} (\sim 30 \text{ mA/cm}^2) \geq i_{15\text{ min}} (\sim 27 \text{ mA/cm}^2)$ 으로 도금 시간이 긴 전극일수록 질산염 이온의 환원 전류가 크게 나타나나, 기저용액에 의한 전류를 고려한 순수한 최대 환원 전류 크기는 $i_{30\text{ min}} (\sim 27 \text{ mA/cm}^2) \geq i_{15\text{ min}} (\sim 26 \text{ mA/cm}^2) \geq i_{60\text{ min}} (\sim 22 \text{ mA/cm}^2)$ 로 오히려 30분 도금한 전극이 가장 높은 전극 활성을 보인다. 30분 도금한 전극에서 가장 높은 환원 전류 값을 보이는 것은 전극의 실제 표면적 차이에 기인한 것으로 생각된다. Fig. 4에서 보듯이 Pt 도금 층이 Ti 전극 면을 완전히 덮을 경우 용액에 노출된 Pt 도금 전극 면은 2차원적 면적을 보이거나, 15분이나 30분 도금의 경우처럼 도금된 Pt 층 사이에 개방 공간이 존재하게 도금된 경우는 노출된 전극 표면이 3차원적 공간으로 형성되는 전극 면적을 가지게 된다. 15분 도금된 경우는 충분히 도금 층이 형성되지 않아 30분 도금된 경우보다 전체적으로 용액에 노출된 전극 면적이 작은 것으로 생각된다. 따라서 platinized Ti 전극 제조 시, 전극 면적의 최대화, 소모되는 Pt 양 및 도금 후 전극 세척의 용이성 등을 고려할 때 최적 도금 시간이 존재함을 알 수 있고, 본 연구의 경우는 도금 시간이 30분 전후가 적당함을 알 수 있다.

4. 결 론

에칭된 Ti에 Pt 도금은 에칭에 의해 형성된 뾰족한 Ti 표면 끝을 중심으로 많은 돌기를 갖는 구형의 Pt가 성장되는 과정을 통해 이루어졌다. Pt 도금 층 내에 적당한 개방된 틈이 존재하도록 도금을 하는 것은 제작된 Pt 도금 전극 막에 존재하는 잔존 도금 용액을 제거하는데 도움이 되었으며, 용액과 접하게 되는 전극의 표면적을 최대화하는데 매우 중요하였다. Sn이 흡착된 platinized Ti 전극의 Sn 덮힘을 평가는 제조된 platinized Ti 전극을 일정한 시간 끓인 후 전해 세정을 하는 과정을 통해 안정화 시킨 후 가능하였다. 제조된 전극의 전해 세정 과정은 전극 표면에 형성된 미세한 돌기들이 없어지는 구조를 변화를 야기시키면서 전극을 안정화 시켰다. 질산염 이온의 환원을 목적으로 하는 Sn-modified platinized Ti 전극은 약 30분 도금 시간을 통해 제조한 경우가 가장 우수하였다.

참고문헌

- Greenwood, N. N. and Earnshaw, A., "Chemistry of the Elements," Pergamon Press, Oxford(1984).
- Lamy-Pitara, E. and Barbier, J., "Platinum Modified by Electrochemical Deposition of Adatoms," *Applied Catalysis A: General*, **149**, 49-87(1997).
- Kerkeni, S., Lamy-Pitara and E., Barbier, J., "Copper-Platinum Catalysts Prepared and Characterized by Electrochemical Methods for the Reduction of Nitrate and Nitrite," *Chemical Today*, **75**, 35-42(2002).
- Gootzen, J. F. E., Peeters, P. G. J. M., Dukers, J. M. B., Lefferts, L., Visscher, W. and van Veen, J. A. R., "The Electrocatalytic Reduction of Nitrate on Pt, Pd, and Pt+Pd Electrode Activated with Ge," *J. Electroanal. Chem.*, **434**, 171-183(1997).
- de Vooy, A. C. A., van Santen, R. A. and van Veen, J. A. R., "Electrocatalytic Reduction of Nitrate on Palladium/Copper Electrodes," *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **154**, 203-215(2002).
- Shimazu, K., Goto, R. and Tada K., "Electrochemical Reduction of Nitrate ions on Tin-modified Platinum and Palladium Electrodes," *Chemistry Letters*, **2**, 204-205(2002).
- Hayfield, P. C. S., "Platinized Titanium Electrode for Cathodic Protection," *Platinum Metals Reviews*, **27**(1), 2-8(1983).
- Evans, S. A. G., Terry, J. G., Plank, N. O. V., Walton, A. J., Keane, L. M., Campbell, C. J., Ghazal, P., Beattie, J. S., Su, T.-J., Crain, J. and Mount, A. R., "Electrodeposition of Platinum Metal on TiN Thin Films," *Electrochem. Commun.*, **7**, 125-129(2005).
- Pazer, J. F. II, Yao, S. A. and Wolfson, S. K. jr., "Platinized Titanium Electrodes for Urea Oxidation Part 1. Demonstration of Efficacy," *J. Molecular Catalysis*, **70**, 217-230(1991).
- Feltham, A. M. and Spiro, M., "Platinized Platinum Electrode," *Chemical Reviews*, **71**(2), 177-193(1971).
- Iniesta, J., Garcia, J. G., Fernandez, J., Montiel V. and Aldaz, A., "On the Voltammetric Behaviour of a Platinized Titanium Surface with Respect to the Specific Hydrogen and Anion Adsorption and Charge Transfer Process," *J. Materials Sci.*, **9**, 3141-3145(1999).
- Hu, C.-C. and Liu, K.-Y., "Voltammetric Investigation of Platinum Oxide. I. Effect of Ageing on Their Formation/reduction Behavior as well as Catalytic Activities for Methanol Oxidation," *Electrochimica Acta*, **44**, 2727-2738(1999).
- Shimazu, K., Goto, R. and Tada, K., "Preparation of Binary Metal Electrocatalysts by Self-assembly of Precursor Ionic Species on Gold a Reduction of Nitrate ions," *J. Electroanal. Chem.*, **529**, 20-27(2002).
- Horanyi, G. and Rizmayer, E. M., "Role of Adsorption Phenomena in the Electrocatalytic Reduction of Nitric Acid at a Platinized Platinum Electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **140**, 347-366(1982).
- Tada, K. and Shimazu, K., "Kinetic Studies of Reduction of Nitrate Ions at Sn-modified Pt Electrodes Using a Quartz Crystal Microbalance," *J. Electroanal. Chem.*, **577**, 303-309(2005).
- Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Shin, K. H. and Kim, K. H., "Effect of an Etching Ti Substrate on a Catalytic Oxide Electrode," *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B111-B115(2001).
- Baumgartner, M. E. and Raub, Ch. J., "The Electrodeposition of Platinum and Platinum Alloys," *Platinum Metals Rev.*, **32**(4), 188-197(1988).
- Bakos, I. and Horanyi, G., "Influence of Deposition Potential on the Voltammetric Behavior of Potentiostatically Formed Platinized Electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, **397**, 105-100(1995).
- Burke, L. D., Casey, J. K. and Morrissey, J. A. E., "An Investigation of Some of the Variables Involved in the Generation of an Unusual Reactive Site of Platinum," *Electrochimica Acta*, **38**(7), 897-906(1993).
- Burke, L. D. and Murphy, M. M., "Effect of Solution pH on Hydrous Oxide Growth and Reduction of Polycrystalline Platinum," *J. Electroanal. Chem.*, **305**, 301-312(1991).
- Takasu, Y., Fujii, Y., Yasuda, K., Iwanaga, Y. and Matusuda, Y., "Electrocatalytic Properties of Ultrafine Platinum Particle for Hydrogen Electrode Reaction in an Aqueous Solution of Sulfuric Acid," *Electrochimica Acta*, **34**, 453-458(1989).