

산화주석 얇은 막 전극에서의 이산화황 산화반응

洪鍾仁[†] · 白雲基 · 金夏爽*
서강대학교 이공대학 화학과
*서울대학교 자연과학대학 화학과
(1984. 10. 11 접수)

Electrochemical Oxidation of Sulfur Dioxide on Tin Oxide Thin Film Electrode

Jong In Hong[†], Woon-kie Paik and Hasuck Kim*

Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121, Korea

*Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received October 11, 1984)

요 약. 안티몬이 첨가된 산화주석 얇은막 전극의 반도체적 성질을 조사하고 이산화황의 산화반응에 대한 이 전극의 전기화학적 촉매작용을 여러가지 조건하에서 조사하였다. SO₂(또는 아황산염)를 포함하는 전해질 용액의 pH가 증가함에 따라 점차로 낮은 전위에서 산화가 일어났으며 이 전극은 염기성 용액에서 SO₃⁼의 산화에 대하여 뚜렷한 전기촉매 작용을 나타내었으며 이 전기촉매 작용은 백금이나 팔라듐 전극의 촉매작용과는 다른 특성을 보여주었다. 백금이나 팔라듐이 이 전극에 첨가된 경우에는 이들 금속이 전극표면에 노출된 양에 비례하는 효과만이 나타났다.

ABSTRACT. The semiconducting property of Sb-doped tin oxide thin film electrode was investigated and the electrocatalytic effect of this electrode for SO₂ (or sulfite, bisulfite ions) oxidation reaction was studied under various conditions. The anodic oxidation of SO₂ at tin oxide thin film electrode commenced at lower potential with increasing pH, and good electrocatalytic effect was shown of SO₃⁼ oxidation in basic solution. In the acidic solutions the electrocatalytic effect of platinum- or palladium-incorporated tin oxide electrode was found to be due to the sites of Pt or Pd exposed on the electrode surface. The electrocatalytic effect of tin oxide electrode was distinctive from that of Pt- or Pd- containing electrodes.

서 론

산화주석은 상당히 큰 band gap (3.7eV)을 가진 n-형 반도체 물질이며 투명한 기질에 고착된 산화주석 얇은 막은 광학적 투명성, 부식에 대한 큰 저항성과 수소와 산소에 대한 비교적

큰 과전압 등의 독특한 성질 때문에 전기화학적, 광전기화학적 연구에서 전극으로 많이 이용되고 있으며 이와 전기화학적 촉매작용은 연구의 대상이 되어 오고 있다¹⁻⁵.

산화주석 얇은 막은 다결정성이고 그의 전기전도도는 SnCl₄의 불완전 분해로 남은 염소 이온과 불완전 산화로 인한 산소의 화학양론적 결핍 때문으로 알려지고 있다⁶. 또 이들의 전기전

[†]Present address: Research and Q. C. Division, HAN-IL Pharmaceutical Ind. Co., LTD, Seoul, Korea.

도도는 전극을 만드는 방법, 열처리 조건, 그리고 첨가되는 불순물들에 따라 달라짐이 Marton⁷ 등에 의해 보고되었고 Carrol⁸ 등은 3족원소를 불순물로 첨가했을 때 막의 비저항이 증가되고 5족 원소를 첨가할 경우 비저항이 감소되지만 과량을 첨가하면 오히려 비저항이 증가됨을 보고하였다.

n-형 반도체인 SnO₂ 막을 만들때 SnCl₄ 용액에 소량의 SbCl₃를 첨가하여 가열 산화하면 Sb는 산화주석 격자속에서 Sn(IV)과 교체되면서 전자주게 역할을 하여 Carrier 농도를 10²⁰/cm³ 이상으로 증가시킬 수도 있다².

본 연구는 산화주석 얇은막 전극의 전기화학적 촉매효과를 알아보기 위한 시도로서 이산화황의 전해산화반응을 여러가지 조건하에서 주로 순환전압-전류곡선 방법으로 조사하였고 또한 이 전극에 백금이나 팔라듐을 주입시켰을 경우 어떤 효과를 보이는지 조사하였다.

실 험

산화주석 얇은막 전극제조. 산성화된 SnCl₄ 수용액을 가열된 유리판 위에 분무하여 열분해 산화시키는 방법을 사용하였다^{9,10}. 분무용액으로는 2M HCl 용액에 SnCl₄·5H₂O 결정을 녹여 Sn 농도를 2mole/l로 만들었으며 첨가물로는 SbCl₃, H₂PtCl₆·2H₂O 또는 PdCl₂를 사용하였다. 시약은 분석용 등급으로 특별한 정제과정을 거치지 않고 그대로 사용했으며, 기질로는 소오다 유리인 현미경 받침유리를 썼고 분무개는 정제된 질소 개스를 사용하였다. 분무는 열판위 20cm 이상의 거리에서 했고 300°C에서 열분해시켰으며 빛의 간섭에 의해 나타나는 붉은색이 세번째 나타날 때 까지 20~30회 이상을 분무하였고 각 분무시간은 5초 이내로 하였다. 본 실험에서 사용된 모든 산화주석막 전극은 전기 전도도를 증가시키기 위하여 안티모니를 혼입(doping)한 것으로서 혼입의 방법으로 SnCl₄ 용액에 SbCl₃를 Sb/Sn 몰 비가 0.02이 되도록 섞은 것을 분무하였다. 백금 혹은 팔라듐을 주입한 산화주석 막 전극을 만들때도 역시 안티모니를 혼입하였다. 제조된 전극의 표면을 0.05μ-Al₂O₃

분말로 연마한후 재증류수로 충분히 씻고 이소프로판올 속에서 약 10분간 끓여 기름때를 제거한후 유기물을 제거하기 위하여 다시 재증류수에서 끓인후 실온에서 건조시켰다.

Capacitance 측정. 시료전극의 반도체적 특성을 조사하기 위해 전극-전해질 용액간의 시차 커패시턴스(differential capacitance)를 측정하였다. 5mV, 0.25~2kHz의 삼각파 전위를 시료전극에 가해주면 전극과 용액간에 형성되는 이중층의 커패시턴스에 의하여 삼각파의 전류 응답을 얻게되는데 이 삼각파의 높이가 커패시턴스에 직접 비례하게 된다. 그러나, 실제로는 전해질 용액이 갖는 저항 성분들 때문에 정확한 삼각파를 얻기가 힘들고 약간의 삼각파 성분이 섞여 있는 삼각파를 얻게 되므로 위상차검출을 이용하는 Lock-in amplifier를 사용하여 측정 신호를 dc로 변환시켜 측정하였다.

커패시턴스를 측정하기 위한 Cell은 세개의 전극, 즉 작업전극, 기준전극 및 대전극을 갖추었고 대전극으로는 백금 망을 사용하여 표면적을 크게하였으며, 기준전극으로는 포화 칼로멜 전극을 사용하였는데 염소 이온의 유출과 용액의 저항성분 때문에 생기는 IR 전위차는 Luggin 모세관으로 최소화 하였다.

이산화황의 전해산화반응 측정. 측정에 사용된 cell은 capacitance 측정때와 동일하며 이산화황은 Na₂SO₃ 염을 용액에 넣어서 생기도록 하였는데 공기 접촉에 의한 산화를 막기 위해 지지전해질 용액을 먼저 준비하여 고순도의 질소 개스를 통과시켜 산소를 완전히 제거한후 Na₂SO₃ 염을 첨가시켰다. 용액속에서 SO₂와 그 가수분해 반응의 평형으로 존재하는 HSO₃⁻, SO₃⁼이온들은 용액의 pH에 따라서 결정되는 농도 비로 존재할 것이다.

시약 및 기구. 시약은 모두 분석용 등급을 그대로 사용하였으며 실험에 사용된 물은 1차 증류물을 약 염기성 용액으로 만들고 KMnO₄를 소량 첨가하여 증류한 비전도도가 10⁻⁷ohm⁻¹cm⁻¹인 증류수이다. 순환전압-전류곡선을 얻기 위하여 PAR Model 173 Potentiostat과 PAR Model 175 Universal Programmer를 사용하였다.

Lock-in amplifier는 본 실험실에서 제작한 것을 사용하였다.

결과 및 논의

Capacitance 측정. 안티몬이 첨가된 산화주석막 전극과 용액간에서 얻어진 시차 커패시턴스로부터 얻어진 Mott-Schottky 그림은 Fig. 1과 같고 250Hz와 500Hz의 두 주파수에서만 일치하는 직선을 얻었는데 이 주파수를 기준하여 Mott-Schottky 관계식으로부터¹¹ 산화주석의 유전상수 값 ϵ 를 12.7로² 하였을 때 얻어진 시료 전극의 Carrier 농도는 대략 $1.0 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 으로 나타났다. 이 값은 Laitinen²과 Kuwana¹²등이 사용한 산화주석막 전극의 Carrier 농도인 $10^{21}/\text{cm}^3$ 보다 더 큰 값이다.

이산화황의 산화반응. 산화주석막 전극에서의 이산화황 산화반응을 여러가지 pH의 완충 용액을 지지 전해질로 사용하여 순환전압-전류곡선을 얻는 결과는 Fig. 2와 같다.

그림에서 알수 있듯이 pH가 증가함에 따라 점차 낮은 전위에서 산화가 일어났으며, 높은 pH 용액에서의 산화전류 밀도는 백금전극의 경우보다도 낮은 전위에서 상승하였다. 이것으로 산화주석막 전극이 염기성 용액에서 SO_3^{2-} 의 산화에 대해 좋은 전기화학적 촉매효과를 보여 줌을 알 수 있다. 전극 산화전류의 Tafel 그림을 정상상태 정전위 방법에 의해 구한 결과 두개의 서로 다른 기울기 값을 보여 주었다(Fig. 3). 그림에서 보듯이 0.5V에서 0.75V까지의 산화반응은 232 mV (/decade)의 기울기 값을 가지며 0.8V 이상의 전위에서는 83mV의 값을 보여준다. 금속전극에서 이동 계수가 0.5일 때 단일전자 이동에 대한 Tafel 기울기 값은 120mV이며 2전자 혹은 3전자 이동반응의 경우는 더 작은 값을 나타내므로 232mV의 기울기 값은 단일전자 반응에 해당하나 이 전극이 반도체 성질을 가지는 때문에 큰 값으로 나타나는 것으로 생각된다. 즉 전하 분포층(space charge layer)¹³ 때문에 전하이동 속도가 전극전위에 의존하는 민감도가 작아져서 이동 계수 α 값은 0.5보다 훨씬 작은 것이란 점을 감안할 때 232mV의 기울기 값을 단일전자 이

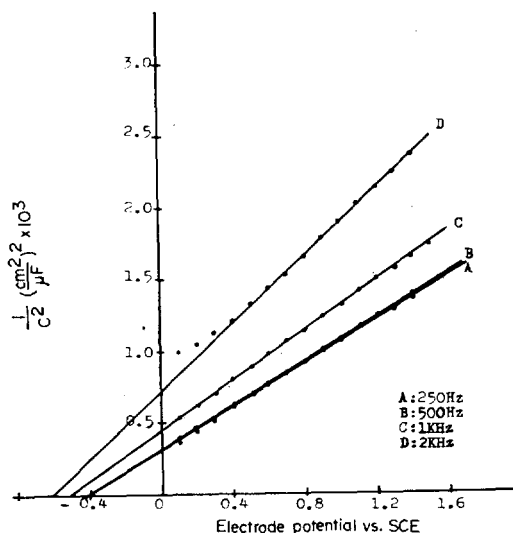


Fig. 1. $1/C^2$ vs. potential. Sb-doped tin oxide electrode in 0.5M H_2SO_4 solution.

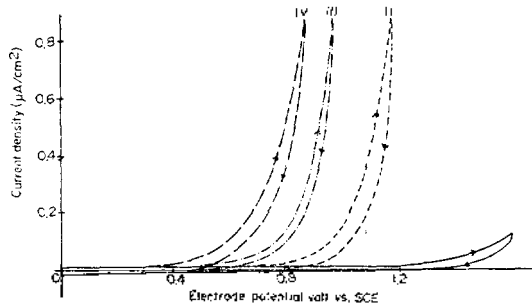
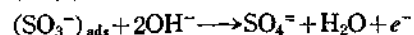
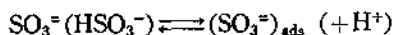


Fig. 2. Cyclic voltammogram with tin oxide electrode in 10 mM Na_2SO_3 solutions of various pH. I: pH 0.4, II: pH 4.6, III: pH 6.9, IV: pH 9.9, Scan rate: 100mV/sec.

동에 의한 값으로 생각할 수 있다. 따라서, 흡착된 SO_3^{2-} 이온으로부터 한개의 전자가 이동하는 속도결정 단계를 가진 반응경로를 아래와 같이 가정하였다.



0.8V 이상에서의 Tafel 기울기 값은 83mV를 나타내며 이 값 역시 금속과의 차이를 고려할 때, 이 반응의 속도 결정단계는 2개의 전하이동에

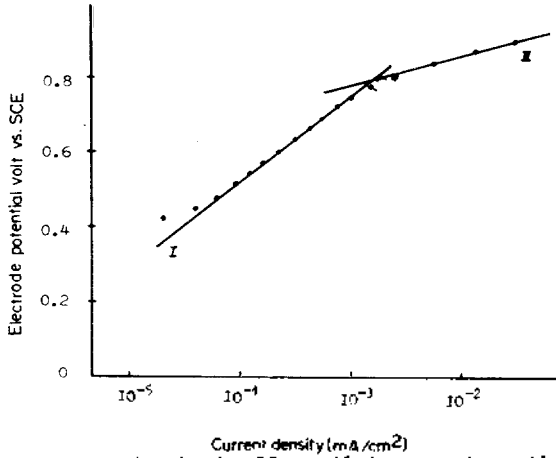


Fig. 3. Tafel plot for SO_3^{2-} oxidation at tin oxide electrode in pH 11.0 buffer solution.

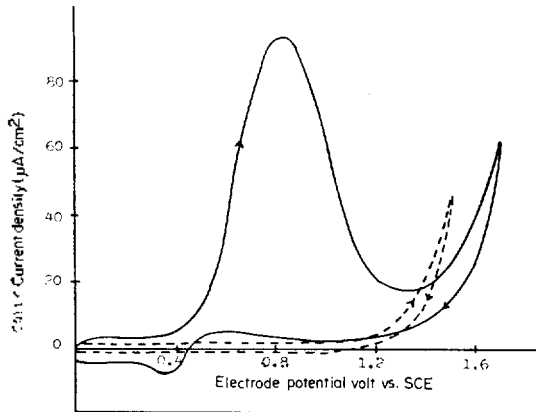
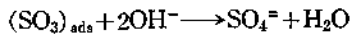
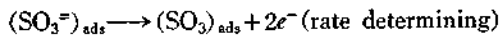
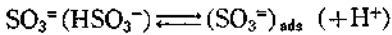


Fig. 4. Cyclic voltammogram with Pt-containing (—) and Pt-free (---) tin oxide electrodes in 0.5M H_2SO_4 + 50 mM Na_2SO_3 , Scan rate: 100mV/sec.

의한 다음과 같은 반응경로를 가정할 수 있다.



즉 산화주석 얇은막 전극에서의 SO_3^{2-} 이온의 산화반응은 위 두 가지 산화반응이 가능한데 0.5 V에서는 단일전자 이동에 의한 반응이 우세하게 일어나고 0.8V 이상에서는 주로 2개의 전자 이동에 의해 산화반응이 진행된다고 생각된다. 산화주석 막에 백금을 주입시켰을 때 이산화황 산화에 대하여 백금 주입이 없는 산화주석막 전극에 비해 어떤 촉매효과를 보이는지를 순환전압-전류곡선으로 알아보았다(Fig. 4). 낮은 pH

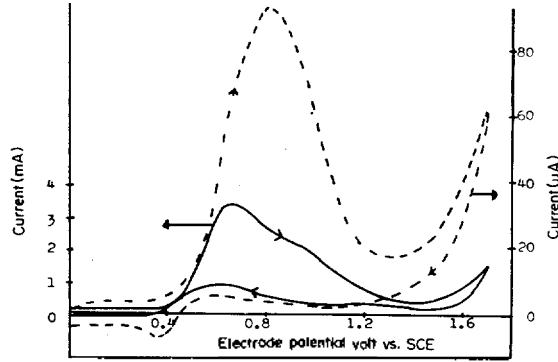


Fig. 5. Cyclic voltammogram with platinum electrode (—) and Pt-incorporated SnO_2 electrode (---) in 0.5M H_2SO_4 + 50mM Na_2SO_3 , Scan rate: 100mM/sec, Electrode surface area; Pt electrode: 0.17cm², Pt-incorporated electrode: 0.98cm².

용액에서의 전류-전압곡선은 Fig. 4와 같이 0.8 V 근처에서 뚜렷한 산화전류 봉우리를 나타내는데 이 봉우리는 pH의 상승과 더불어 점점 작아져서 중성과 염기성 용액에서는 완전히 사라져 SnO_2 전극과 같은 효과만을 보여주었다. 백금이 주입된 전극과 순수한 백금전극에서 일어난 순환전압-전류곡선은 Fig.5와 같다. 그림에서 알 수 있듯이 백금이 주입된 산화주석막 전극에서 일어나는 이산화황 산화반응은 순수한 백금전극에서 일어나는 것과 같은 산화반응임을 알 수 있다. 산화주석에 백금이 주입될 경우 전극표면에 노출되는 백금 site는 섬 형태의 독립된 grain으로 존재한다고 보고되고 있는데¹⁴ 백금이 주입된 전극에서의 이산화황 산화반응은 전극표면에 노출된 백금 site에서 일어나는 것으로 생각된다. 양극 산화봉우리 전류가 주입된 백금량에 관계되는 것을 조사하기 위해 2몰%의 백금이 주입된 전극과 1몰% percent 백금이 주입된 전극에서 봉우리 전류밀도 값을 구한 결과 2몰% 백금이 주입된 전극에서는 38.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 1몰% 백금이 주입된 경우는 20.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 주입된 양에 거의 비례하는 값을 나타내었다. P. W. T. Lu¹⁵ 등은 진한 황산용액에서 이산화황의 양극산화에 대해 백금전극을 사용하여 Tafel 기술키를 구한 결과 67mV의 기울기 값을 얻었다. Na_2SO_3 염이 산성용액에 녹아있을 때 용액내에 존재할 화학

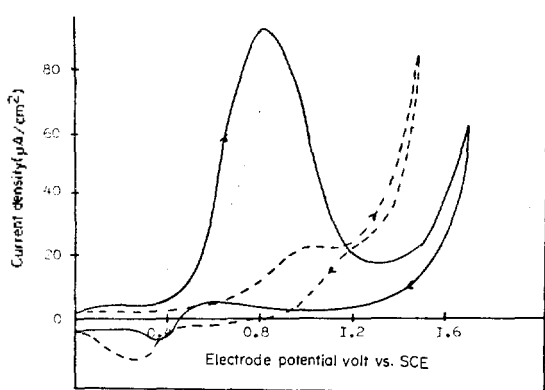
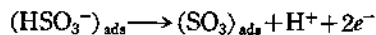
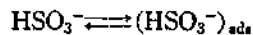
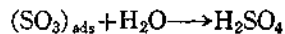


Fig. 6. Cyclic voltammogram with Sb-doped electrode containing Pt(-) and electrode containing Pd(...) in 0.5M H₂SO₄+50mM Na₂SO₃. Scan rate: 100mV/sec.

중은 수화된 SO₂분자, HSO₃⁻, SO₃⁼이온 등이 있으나 전극 반응을 생각할때 용액내의 SO₂보다 HSO₃⁻의 반응성이 더 클 것으로 생각되며 2개의 전자이동이 속도 결정단계가 되는 가능한 반응경로를 다음과 같이 추정하였다.



(rate determining)



즉, HSO₃⁻이온이 먼저 전극표면에 흡착되어 전자를 2개 내어 주면서 (SO₃)_{ads}가 되며 이것은 물과 반응하여 H₂SO₄가 되는 것으로 생각된다. 팔라듐이 주입된 산화주석 얇은 막 전극의 순환전압-전류곡선은 백금이 주입된 경우와는 다른 모양을 보여준다(Fig. 6). 이는 P. W. T. Lu¹⁵ 등이 순수한 팔라듐 전극에서 얻은 순환전압-전류곡선과 비슷한데 이들은 팔라듐에 흡착되는 산소를 가진 화학종이 1.0V 이상의 전위에서 산화막을 형성하지만 이산화황의 전기화학적 산화반응을 방해하지 않는다고 보고하였다. 팔라듐이 주입된 전극의 경우 백금이 주입된 전극에 비해 낮은 전위에서는 산화전류 값이 적으나 높은 전위에서는 더 큰 산화 전류 값을 보여주고 있다. 이것은 전극표면에 노출된 팔라듐 site에서 형성되는 산화막이 백금 site에서 오는 달리 이산화황의 산화를 방해하지 않기 때문으로 생

각된다.

백금을 주입한 경우나 팔라듐을 주입한 경우나 모두 그 전기촉매작용이 이들 주입금속과 산화주석사이의 상승적 작용이라고는 볼수 없으며 노출된 백금 또는 팔라듐표면에서 일어나는 반응들이 노출 면적에 비례하는 정도의 기여만을 나타내고 있다고 볼 수 있다. 한편, pH의 상승에 따라 감소하는 백금 또는 팔라듐의 전기촉매 효과와는 반대로 이들 금속의 주입이 없는 산화주석막 전극에서는 pH 상승에 따라 오히려 점점 낮은 전위에서 산화전류가 증가하는 것은 산화주석 전극의 독특한 전기촉매 작용이라고 볼수 있으며 염기성 용액에서 나타나는 이 산화주석의 전기촉매작용은 백금이나 팔라듐의 주입에 의하여 변화를 나타내지 않았다.

감 사

이 연구는 1982년도 한국과학재단의 연구비 지원으로 이루어 졌다. 이에 대하여 감사하는 바이다.

인 용 문 헌

1. H. A. Laitinen, C. A. Vincent and T. M. Bednarski, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 1024(1968).
2. D. Elliott, D. L. Zellmer, and H. A. Laitinen, *ibid.*, **117**, 1343(1970).
3. C. Iwakura, M. Inai, T. Uemura and H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **26**, 579(1981).
4. H. Kim and H. A. Laitinen, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 53(1975).
5. M. S. Wrighton, D. L. Morse, A. B. Ellis, D. S. Ginely and H. B. Abrahamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 44(1976).
6. C. A. Vincent, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 516(1972).
7. J. P. Marton and D. A. Lepic, *ibid.*, **123**, 234(1976).
8. A. F. Garroll and L. H. Stock, *ibid.*, **123**, 1889(1976).
9. H. Kim and H. A. Laitinen, *J. Amer. Ceramic Soc.*, **58**, 23(1975).
10. 차형기, 서울대학교 대학원 석사학위 논문(1981).

11. V. A. Myamlin and Yuv. Pleskov, "Electrochemistry of Semi-Conductors", (translated from Russian) Plenum Press, New York (1967).
12. N. R. Armstrong, A. W. C. Lin, M. Fujihira and T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **48**, 741(1976).
13. H. Gerischer, "Physical Chemistry, An Advanced Treatise", Vol. IXA, pp.463~542, H. Eyring, D. Henderson and W. Jost, ed., Academic Press, New York(1970).
14. H. Kim, Proc. '82 Summer Symposium, 과학기술단체총연합회 pp.155~167, KOFST(1982).
15. P. W. T. Lu and R. L. Ammon, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2610(1980).