

## SOCl<sub>2</sub>의 전기화학적 환원 : 금속-거대고리 화합물의 촉매효과

金佑成 · 崔容國\* · 趙奇衡

전남대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 3. 17 접수)

## Electrochemical Reduction of Thionyl Chloride: Catalytic Effects of Metalomacrocyclic Compounds

Woo-Seong Kim, Yong-Kook Choi\*, and Ki-Hyung Chjo

Department of Chemistry, Chonnam National University,

Kwang-ju 500-757, Korea

(Received March 17, 1993)

**요약.** 거대고리화합물의 유도체들을 촉매로 사용하여 유리질 탄소전극과 탄소 미소전극에서 SOCl<sub>2</sub>의 전기화학적 환원반응을 조사하였다. 이들 유도체들은 먼저 전극표면에 흡착된 후 SOCl<sub>2</sub>를 환원시켰다. 전해질 용액에 전극이 담기는 시간과 촉매들의 농도의 변화는 SOCl<sub>2</sub>의 환원에 크게 영향을 미쳤다. 유리질 탄소 전극에서 촉매효과에 의한 속도상수는 10배 증가하였고 Power 밀도는 최고 220%까지 증가하였다. 탄소 미소전극을 사용하여 시간전류법에 의해 얻은 확산계수는 유리질 탄소전극을 사용하여 순환전압전류법에 의해 얻은 결과와 다소 다른 값으로 나타났다.

**ABSTRACT.** Electrochemical reduction of thionyl chloride has been carried out at glassy carbon and microelectrode that modified by macrocyclic compounds. The catalyst molecules of macrocyclic compounds were adsorbed on the electrode surface and reduced thionyl chloride resulting in a generation of oxidized catalyst molecules. The concentration of catalysts and electrode immersion time were found to affect the catalyst performance strongly. Significant improvements in cell performance have been noted in terms of both exchange rate constants of up to 10 times and power densities of up to 220% at glassy carbon electrode. The diffusion coefficients obtained at carbon microelectrode were slightly different from that determined at glassy carbon electrode.

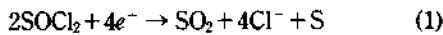
### 서 론

날로 심화되어가는 에너지 난을 극복하기 위하여 태양에너지, 동위원소 분해에 의한 에너지, 그리고 기존의 배터리를 좀 더 강력한 힘을 갖는 전지로 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들 전지 중 납축전지나 알칼리 전지는 널리 일반화되어 대량 생산되고 있으며, 근래에는 Ni-Cd 전지나 Ni-H<sub>2</sub> 전지가 각광을 받고 있다. 또한 연료 전지와 금속-공기(metal-air) 전지로 불리우는 전지와 양극을 Li로 사용하는 고성능 Li 전지에 대한 연구가 세계적으로 활발하게 진행되고 있다<sup>1-17</sup>.

Harris<sup>18</sup>는 전해질 용액의 용매로서 물 대신 유

기용매를 사용할 경우, H/H<sup>+</sup> 쌍보다 훨씬 더 전기양성을 나타내는 Li와 같은 금속들을 Zn, 아말감, Pb 및 Cd 등의 양극 대신으로 대체시킬 수 있음을 보였다. 이에 대한 연구가 알칼리와 알칼리 토금속에 대하여 환원되지 않는 유기 용매속에서 이루어지고 있다. 이들 금속 중에 Li은 가장 가볍고, 높은 표준 전극전위를 갖기 때문에 고성능 전지의 재료로서 상당한 각광을 받고 있다. Li 금속을 양극으로, 어떤 액체나 고체를 음극으로 하여 구성된 전지는 매우 높고 넓은 전위영역(3.9~1.5 V)을 가지며 넓은 온도 범위에서 고에너지 밀도 및 높은 power 밀도를 갖는다. 이와 같은 이유로 1960년대 초기에 미국에서

부터 Li 전지에 대한 연구와 개발이 시작되었다. 현재에는 세계 각국에서 특히 미국과 일본 등지에서 군사용, 우주과학용, 인체공학용, 전기자동차용, 전자공학용, 상업용으로 이용하기 위해 Li 전지 개발이 활발히 연구되고 있다. Dey<sup>5-7</sup>는 아세토니트릴 용액에서 SOCl<sub>2</sub>의 환원 메카니즘이



임을 순환 전압전류법, UV-visible 분광법, IR 분광법 등을 이용하여 밝혔다. 또한 환원과정 중에 생기는 중간체의 존재를 순환 전압전류법과 전기량법을 통해 제안하였다. 이들은 SOCl<sub>2</sub> 용액에서 LiAlCl<sub>4</sub> 전해질 용액의 농도가 1.5~1.8 M 농도에서 이상적이지만, 이런 농도에서는 LiCl와 같은 물질들이 Li 전극에 흡착됨으로서 전극반응을 짧게 하는 주된 원인이 되고 있다고 보고하였다. 실제로 LiAlCl<sub>4</sub> 용액을 사용하는 Li/SOCl<sub>2</sub> 및 Li/SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 전지에서 직면하게 되는 분극 현상은 LiCl와 같은 물질들의 흡착과 이로 인한 탄소 음극의 비활성에 기인하는 것이다. 이러한 현상은 높은 온도에서 Li 전지를 보존할 때에는 더욱 심각하다. 따라서 Li/SOCl<sub>2</sub> 전지에서 Li의 흡착량을 조절하거나 제거하기 위하여 전해질을 바꾸거나 흡착된 Li-film을 다시 녹일 수 있는 물질이나 촉매작용을 하는 물질을 찾아내는 연구가 진행되고 있다<sup>19,20</sup>.

본 연구에서는 거대고리 화합물인 Co-Phthalocyanine(Co-PC), Co-tetramethoxy phenylporphyrin(Co-TMPP), Fe-tetramethoxy phenylporphyrin(Fe-TMPP), Co-tetrasulfonated phenylporphyrin(Co-TSPP) 및 Fe-tetra ortho amino phenylporphyrin(Fe-TAPP) 화합물들을 촉매로 사용하여 1.5 M LiAlCl<sub>4</sub>/SOCl<sub>2</sub> 용액속에서 순환 전압전류곡선을 측정하여 SOCl<sub>2</sub>의 환원에 의한 반응속도상수와 확산계수를 추정하고 촉매반응에 의해 증가된 power density를 구해보고자 한다.

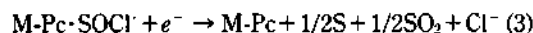
## 실 험

전기화학 측정을 위해 사용된 1.5 M LiAlCl<sub>4</sub>/SOCl<sub>2</sub> 전해질 용액은 LiCl(Johnson matthey, Ultra dry, 99.995%)와 AlCl<sub>3</sub>(Aldrich, Ultra dry, 99.99%)를 화

학양론적으로 SOCl<sub>2</sub>(Aldrich, 99.9%)에 녹여 제조하였다. 촉매로 사용한 Co-TMPP(tetramethoxy phenylporphyrin), Fe-TMPP(tetramethoxy phenylporphyrin), Co-TSPP(tetrasulfonated phenylporphyrin), 및 Fe-TAPP(tetra ortho amino phenylporphyrin)는 이미 보고된 방법<sup>21-23</sup>에 의해 합성된 시료를 Case Western Researve 대학 Dr. Scherson group 으로부터 받아 사용하였으며, Co-PC(phthalocyanine)는 Eastman Organic 회사제를 사용하였다. 산소 부재 상태에서 순환 전압전류 측정을 위한 실험은 Ar(99.99%) 기체로 포화된 LABCONCO glove box 에서 Computer interface된 EG & G Princeton Applied Research Model M273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하여 진행하였다. 작업전극은 BAS Electrochemistry 회사제 유리질 탄소전극(geometric area: 0.071 cm<sup>2</sup>)과 탄소 미소전극(φ=10 μm)을 사용하였고, 이들 전극은 사용하기 전에 0.1 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가루로 매번 연마하여 알코올로 씻은 후 공기 건조시켜서 사용하였다. 보조전극으로는 백금전극을, 기준전극으로는 Li-선(Aldrich, 99.995%)을 사용하였다. 전기화학 측정을 위한 전해조는 water jacket으로된 실린더형을 사용하였다.

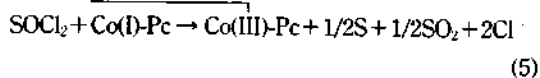
## 결과 및 고찰

금속-phthalocyanine(M-Pc)들의 촉매능에 대한 연구는 앞의 여러 연구자들에 의해서 보고되어져 왔다<sup>24-29</sup>. Doddapaneni<sup>27</sup>는 이들 금속착물들의 존재하에서 SOCl<sub>2</sub>의 환원이 진행될 때 두 개의 환원 전류 peak가 나타난다고 보고한 바 있다. 또한 LiAlCl<sub>4</sub>의 전해질을 포함한 SOCl<sub>2</sub> 용액에 M-Pc를 첨가할 때 이들이 먼저 음극전극 표면에 흡착되어진 다음 SOCl<sub>2</sub>와 결합한다고 보고하였으며, 이들 반응은 다음과 같이 연속적으로 빠른 2단계의 전자전이 반응이 일어난다고 보고되고 있다.



반응식 (2)에서 처럼 일전자 전이반응이 진행될 때 첫번째 환원 peak가 나타나고 반응 (2)에서 생성된 M-Pc·SOCl이 빠른 속도로 반응 (3)으로 진

행될 때 두번째 환원 peak가 나타난다고 보고있다. Doddapaneni의 보고에 의하면 pyrolytic graphite 전극을 작업전극으로 사용하였을 때 촉매를 첨가하지 않은 경우에는  $\text{SOCl}_2$ 의 단계적인 환원반응이 느리게 진행되어 2개의 환원 peak가 나타났고 촉매 첨가에 의한 반응은 빠르게 진행되어  $\text{SOCl}_2$ 의 환원에 의한 peak는 하나로 나타난다. 그러나 본 실험에서 작업전극으로 사용된 유리질 탄소전극에서는 촉매가 첨가되지 않은 경우, 것처럼 뚜렷한 2개의 환원전류 peak를 관찰할 수 없었고 단일 peak를 관찰할 수 있었다. 이와 같이 Doddapaneni의 결과와 서로 다른 결과를 나타내는 것으로 보아  $\text{SOCl}_2$ 의 환원은 사용되는 작업전극 물질에 따라 다소 다른 현상을 나타낸다고 본다. 최근에 Bernstein과 Lever<sup>30</sup>는 1,2-dichlorobenzene에  $\text{SOCl}_2$ 가 용해된 용액에서 Co(II)-Pc가 촉매로 작용할 때  $\text{SOCl}_2$ 의 환원반응에 대하여 다음과 같은 촉매 순환과정이 진행된다고 보고하였다.



윗 식으로부터 전극표면에서 Co(III)-Pc가 먼저 Co(I)-Pc로 환원된 후 Co(I)-Pc가 다시 Co(III)-Pc로 산화되면서  $\text{SOCl}_2$ 를 환원시키는 2전자 전이반응이 진행된다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 Co-Pc 뿐만 아니라 Co-TMPP, Co-TSPP, Fe-TMPP 및 Fe-TAPP를 1.5 M LiAlCl<sub>4</sub>가 용해된  $\text{SOCl}_2$  용액에 녹여

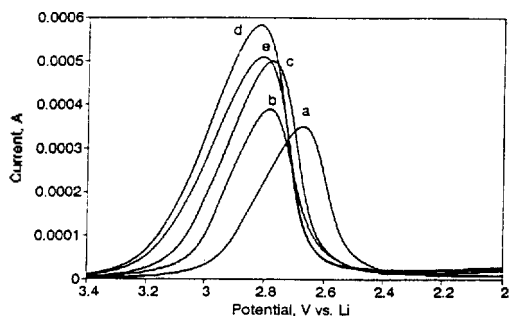


Fig. 1. Voltammograms of  $\text{SOCl}_2$  solution containing Fe-TAPP at the glassy carbon electrode; (a) 0, (b) 0.45, (c) 0.6, (d) 0.78, and (e) 1 mM, respectively. Scan rate was 50 mV/sec.

$\text{SOCl}_2$  환원반응에 대한 이들의 촉매반응을 알아보았으며, 유리질 탄소전극에서 촉매로 첨가된 Fe-TAPP 농도변화에 따른  $\text{SOCl}_2$  환원의 전압전류곡선을 Fig. 1에 나타냈다. 1.5 M LiAlCl<sub>4</sub>/ $\text{SOCl}_2$  용액에 첨가된 Fe-TAPP의 농도가 증가될수록  $\text{SOCl}_2$ 의 환원전위는 더 양전위쪽으로 이동되었고, 환원전류는 증가되었다.  $\text{SOCl}_2$ 의 환원에 의한 환원전위와 최대 환원전류를 촉매의 농도변화에 따라 도시하여 그 결과를 Fig. 2와 3에 나타냈다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 촉매농도가 증가함에 따라  $\text{SOCl}_2$ 의 환원전위는 증가하다가 0.8 mM 근처에서 최대 전위에 도달한 후 농도가 증가되어도 환원전위는 일정한 값을 가짐을 보여준다. 또한 Fig. 3에 나타난 바와 같이 촉매 농도의 증가에 따라 환원전류는 증가하다 0.8 mM 이상에서는 급격히 감소함을 보여주고 있다. 이와 같은 현상은 일정 농도 이상의 촉매를 첨가할 경우 금속착물들이 전극표면에 과량으로 흡착되어  $\text{SOCl}_2$

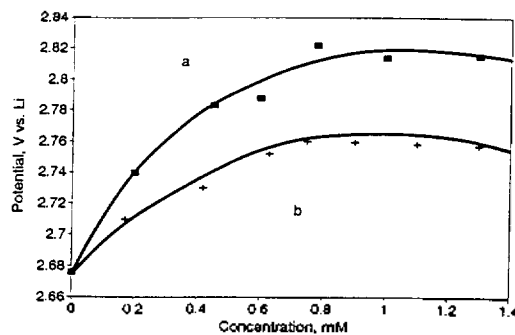


Fig. 2. Plots of peak potential ( $E_p$ ) vs. catalyst concentration of  $\text{SOCl}_2$  at the glassy carbon electrode; (a) Fe-TAPP and (b) Co-TSPP.

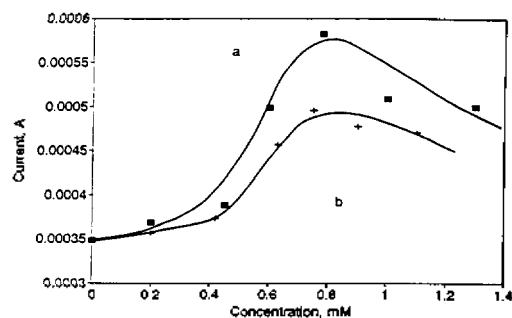


Fig. 3. Plots of peak current ( $i_p$ ) vs. catalyst concentration of  $\text{SOCl}_2$  at the glassy carbon electrode; (a) Fe-TAPP and (b) Co-TSPP.

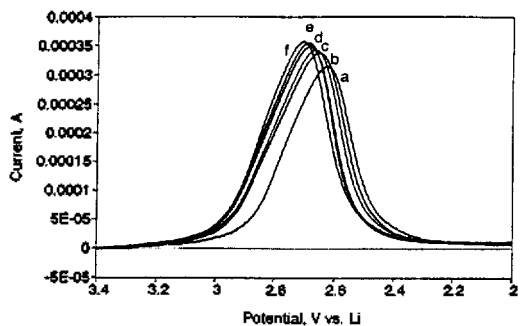


Fig. 4. Voltammograms recorded at the glassy carbon electrode for the reduction of the SOCl<sub>2</sub> solution containing 0.84 mM Co-TMPP. Immersion time of electrode were (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20, and (f) 30 min, respectively. Scan rate was 50 mV/sec.

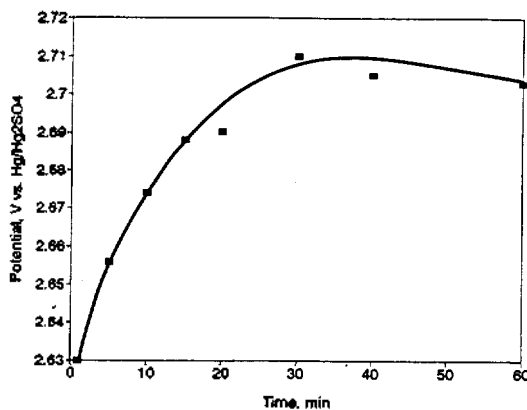


Fig. 5. Plot of peak potential (*i<sub>p</sub>*) vs. immersion time of the electrode from Fig. 4.

환원반응이 진행될 때 LiCl과의 상호작용에 의해 또 다른 SEI(고체-전해질 접촉면, solid electrolyte interface)가 형성됨으로서 바탕용액의 SOCl<sub>2</sub>를 전극 표면으로의 이동을 저해함으로써 나타난 결과로 설명할 수 있다. Fig. 2와 3에 나타난 또 다른 현상은 사용된 촉매의 종류에 따라 SOCl<sub>2</sub>의 환원전류와 전위가 다르게 주어짐을 볼 수 있다. 즉 Fe-TAPP 경우는 모든 촉매의 농도범위에서 Co-TSPP에서 보다 환원전류도 클 뿐만 아니라 환원전위도 약 100 mV만큼 더 양전위 방향으로 이동되어 나타나고 있다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 사용된 촉매의 종류에 따라 SOCl<sub>2</sub>를 환원시키는 촉매능이 다름을 알 수 있다.

또한 Co-TMPP 촉매가 첨가된 1.5 M LiAlCl<sub>4</sub>/SOCl<sub>2</sub> 용액에 작업전극인 유리질 탄소전극을 전해질 용액에 담구어둔 시간에 따라 측정된 전압전류곡선을 Fig. 4에 나타냈으며, Fig. 4로부터 얻은 SOCl<sub>2</sub>의 환원전류와 환원전위를 담구어 둔 시간에 따라 도시하여 이들 결과를 Fig. 5와 6에 나타냈다. 이들 그림에서 볼 수 있듯이 환원전류와 환원전위는 일정시간까지는 증가하나 30분 이상 담구어 둔 후 측정된 CV의 환원 전압 전류들은 서서히 감소되어짐을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 전극표면에 흡착되는 촉매량이 SOCl<sub>2</sub>의 환원이 진행되는 동안 전극표면에 부동화된 LiCl과의 상호작용에 의해 촉매능을 제한시키는 어떤 현상에 의해 일정시간(본 실험에서는 대략 30분 정도) 이상 담구어둔 경우는 촉매능이

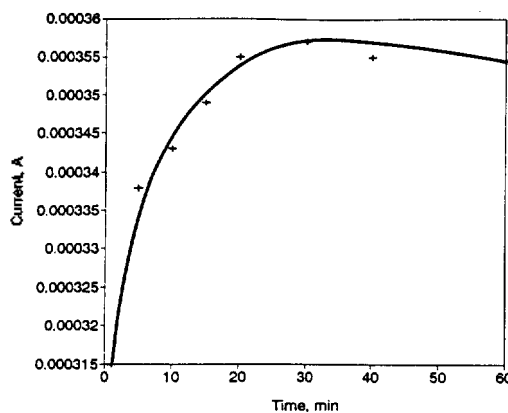


Fig. 6. Plot of peak current (*i<sub>p</sub>*) vs. immersion time of the electrode from Fig. 4.

서서히 감소된다고 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 각각의 촉매가 최대의 촉매효과를 나타내는 최적의 촉매농도를 포함한 1.5 M LiAlCl<sub>4</sub>/SOCl<sub>2</sub> 용액에 전극을 30분 동안 담구어 둔 후 순환 전압전류곡선을 측정하였다. 일정한 주사속도에서 각각의 촉매들이 갖는 최적의 촉매농도를 갖는 1.5 M LiAlCl<sub>4</sub>/SOCl<sub>2</sub> 용액속에서 순환 전압전류곡선을 측정하였으며 이들 결과를 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 촉매가 첨가되지 않은 전해질 용액에서보다 촉매가 첨가된 전해질 용액에서 SOCl<sub>2</sub>의 환원전류는 증가하였고, 환원전위는 양전위 방향으로 이동되었다. 여러가지 촉매들이 SOCl<sub>2</sub>를 환원시키는 최적 농도에서 측정된 Fig. 7의 순환 전압전류곡선으로부터 얻은 환원전류와 환원전위를 Table 1

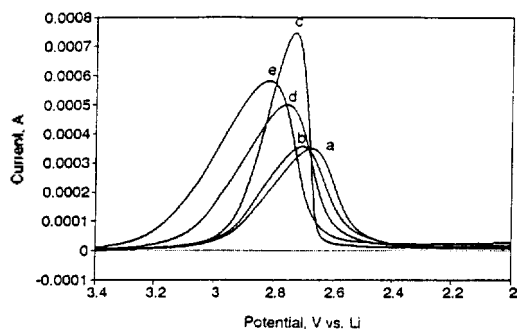


Fig. 7. Voltammograms recorded of the  $\text{SOCl}_2$  solution at the glassy carbon electrode; (a) bare, (b) Co-TMPP, (c) Co-Pc, (d) Co-TSPP and (e) Fe-TAPP, respectively. Scan rate was 50 mV/sec.

Table 1. CV<sup>a</sup> peak currents and peak potentials observed in the presence of various catalysts

Catalysts	Concentration (mM)	Peak potential (V vs. Li)	Peak current ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
—	—	2.676	0.004915
Co-TMPP	0.84	2.710	0.005028
Fe-TMPP	0.81	2.715	0.005127
Co-PC	0.85	2.732	0.010507
Co-TSPP	0.75	2.760	0.006986
Fe-TAPP	0.78	2.822	0.008197

<sup>a</sup>Cyclic voltammetry of  $\text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$  solution containing catalysts at 25°C. Scan rate was 50 mV/sec.

에 나타냈다. 앞에서 언급한 바와 같이  $\text{SOCl}_2$ 를 환원시키는 각각의 촉매들의 최적농도는 다르게 나타나고 있으나 일반적으로 0.8 mM 근처의 값으로 주어진다 고 볼 수 있다.

Pyrolytic graphite 작업전극으로  $\text{SOCl}_2$  환원반응을 조사한 Doddapaneni에 의하면 1.0 M  $\text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$ 에 Co-Pc를 첨가한 경우  $\text{SOCl}_2$ 의 환원전위는 100 mV만큼 더 양전위쪽으로 이동되었고 환원전류는 130% 증가되어 나타난다고 보고한 바 있다<sup>27</sup>. 그러나 본 연구에 사용된 유리질 탄소전극에서는 이보다 더 적은 60 mV 정도 양전위쪽으로 이동되어 나타나고 있으나 환원 전류는 약 200% 증가함을 보여주고 있다. 이처럼 Doddapaneni의 결과와 다소 다른 현상을 보이는 것으로 보아  $\text{SOCl}_2$ 의 환원은 사용된 전극물질에 따라 다르게 진행될 뿐만 아니라

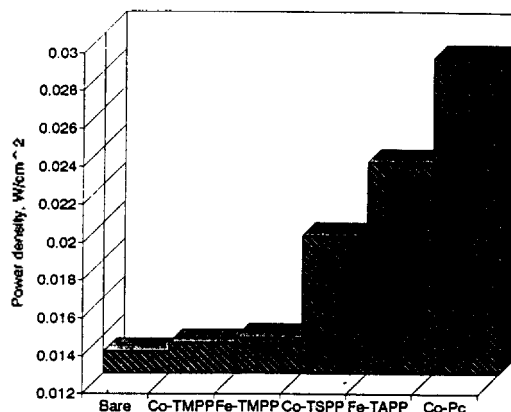


Fig. 8. Power densities calculated from cyclic voltammetric peak currents and potentials with catalyst molecules present.

전해질 농도의 영향을 크게 받게 된다고 생각된다. 또한 Fe-TAPP 화합물이 첨가된 전해질 용액에서  $\text{SOCl}_2$ 의 환원전위는 Co-Pc보다 더 많은 150 mV만큼 양전위 방향으로 이동되었으나 환원전류의 증가는 약 160%로 Co-Pc보다 낮게 나타나고 있다. 이와 같은 현상은 촉매로 사용되는 거대고리 화합물들의 전기적 촉매능이 용액속에 존재하는 전기활성 화학종 뿐만 아니라 이들 촉매들이 흡착된 작업전극의 표면 현상에 따라 크게 영향을 받기 때문에 나타난 결과로 본다. 이들 촉매들의 상대적인 촉매능을 비교하기 위하여 Table 1로부터 power 밀도를 구하였으며 이들을 Fig. 8에 나타냈다. 환원전위와 환원전류로부터 예상된 바와는 달리 Co-Pc를 촉매로 사용한 경우에 power 밀도는 220% 정도로 가장 높은 증가율을 보였으며, Fe-TAPP에서는 180%의 증가율을 보였고, Co-TMPP와 Fe-TMPP에서는 그 증가율이 크지 않았다. 즉 power 밀도의 증가는 Co-Pc > Fe-TAPP > Co-TSPP > Fe-TMPP > Co-TMPP 순으로 증가되었다.

주사속도 변화에 따른 순환 전압전류곡선은 모두 최대 환원전류를 갖는 촉매 첨가 상태에서 측정하였으며 대표적인 곡선을 Fig. 9에 나타냈다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 주사속도의 증가에 따라  $\text{SOCl}_2$ 의 환원전류( $i_p$ )는 증가하였고, 환원전위( $E_p$ )는 더 음전위쪽으로 이동되었다. 이와 같은 결과들로 미루어 보아 이 반응은 전체적으로 비가역적인 반응(totally

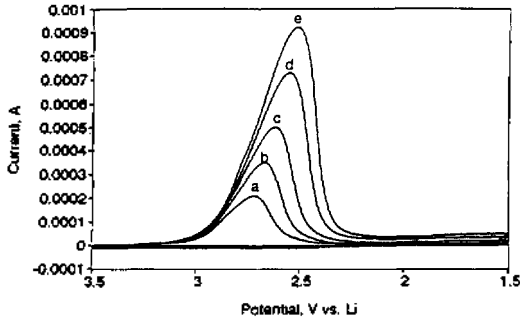


Fig. 9. Scan rate dependency of cyclic voltammograms recorded of SOCl<sub>2</sub> solution containing 0.84 mM Co-TMPP at the glassy carbon electrode. Scan rate were (a) 20, (b) 50, (c) 100, (d) 200, and (e) 300 mV/sec, respectively.

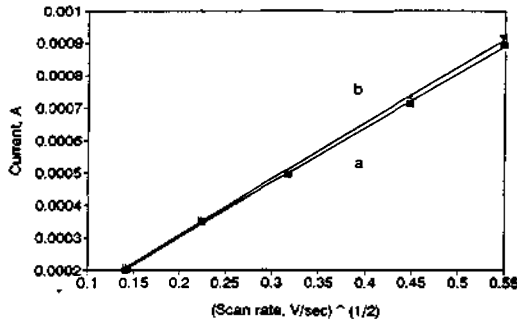


Fig. 10. Plots of  $i_p$  vs.  $v^{1/2}$  at the glassy carbon electrode of the SOCl<sub>2</sub> solution containing; (a) bare and (b) Co-TMPP.

irreversible reaction)으로 진행된다고 본다. SOCl<sub>2</sub>의 환원전류  $i_p$ 들을 다음과 같은 식<sup>31</sup>에 따라서  $v^{1/2}$ 에 대하여 도시하였으며 그 결과를 Fig. 10에 나타냈다.

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} A C_o^* D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (6)$$

$v^{1/2}$ 에 따른 환원전류  $i_p$ 가 직선으로 주어지는 것으로 보아 유리질 탄소전극에서 진행되는 SOCl<sub>2</sub>의 환원반응은 확산제배적으로 진행된다고 본다. 여기서  $i_p$ 는 SOCl<sub>2</sub>의 환원전류,  $n$ 은 반응에 관한 전자수,  $\alpha$ 는 이전계수,  $n_a$ 는 반응속도 결정단계에 관여된 전자수,  $A$ 는 작업전극의 면적,  $C_o^*$ 는 SOCl<sub>2</sub>의 바탕농도(mol/cm<sup>3</sup>),  $D_o$ 는 SOCl<sub>2</sub>의 확산계수(cm<sup>2</sup>/s) 그리고  $v$ 는 주사속도(V/sec)를 나타낸다. 또한 다음과 같은 식<sup>31</sup>으로부터  $E_p$ 에 대하여  $\ln(i_p)$ 를 도시한 것을 Fig. 11에 나타냈다.

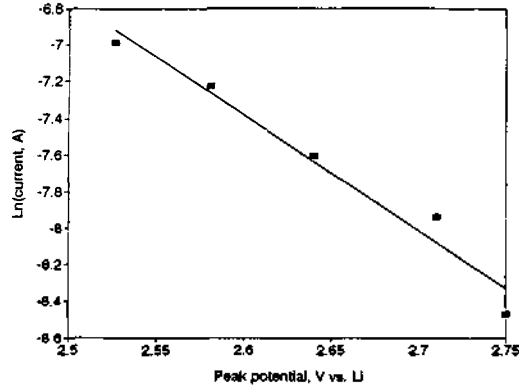


Fig. 11. Plot of  $\ln(i_p)$  vs.  $E_p$  at the glassy carbon electrode of the SOCl<sub>2</sub> solution containing Co-TMPP.

$$i_p = 0.227nFAC_o^*k^o \exp[-(\alpha n_a F/RT)(E_p - E^{o'})] \quad (7)$$

여기서  $k^o$ 는 교환속도상수(cm/s) 그리고  $E^{o'}$ 는 SOCl<sub>2</sub>의 형식전위를 나타낸다. 식 (2)에 따라 도시한 Fig. 11의 직선의 기울기로부터 얻은  $\alpha n_a$ 를 Fig. 10의 직선의 기울기 식에 대입하여 SOCl<sub>2</sub>의 확산계수  $D_o$ 를 얻었다. 또한 SOCl<sub>2</sub> 용액의 바탕농액  $C_o^*$ 는 0.0137 M/cm<sup>3</sup>이었으며 이 값을 Fig. 11로부터 얻은 Y축 절편  $\ln(0.227nFAC_o^*k^o)$ 에 대입하여 교환속도상수  $k^o$ 를 구하였다. 이와 같은 방법들에 의해 얻은 electrokinetic parameter들은 Table 2에 종합하여 나타냈다. Fig. 10~11의 기울기와 Y축 절편으로부터 얻은 확산계수  $D_o$ 는  $10^{-11} \sim 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec이고, 교환속도상수  $k^o$ 는  $10^{-8} \sim 10^{-7}$  cm/sec로 비가역적인 전기화학 반응계에서 예측되는 값과 잘 일치하고 있다.

또 유리질 탄소전극에서 1.5 M LiAlCl<sub>4</sub>/SOCl<sub>2</sub> 용액에 Co-Pc 및 Fe-TAPP 착물들이 촉매로 첨가된 경우의  $D_o$ 와  $k^o$ 는 첨가되지 않은 경우보다 약 10배 정도 증가되었으며 Co-TMPP 및 Fe-TAPP에서는 그 증가율이 다소 감소되어 나타났다. 그러나 본 연구에서 사용된 1.5 M LiAlCl<sub>4</sub>/SOCl<sub>2</sub> 전해질 용액에서 SOCl<sub>2</sub>가 환원될 때 생성되는 LiCl와 같은 물질들이 전극표면에 passivation 되므로서 유리질 탄소전극의 표면은 실제의 면적보다 훨씬 더 적은 active site를 갖게 되리라 예측할 수 있다. 그러므로 CV법에 의한 계산된 확산계수는 전극면적을 정확히 알기가 어려우므로 그다지 정확한 값으로 추정할 수

Table 2. Kinetic parameters for catalysts coated electrode

Catalysts	Concentration (mM)	$\alpha n_a$	$k^0$ , (cm/s)	$D_o$ , (cm <sup>2</sup> /s)	
				<i>a</i>	<i>b</i>
—	—	0.18	$3.89 \times 10^{-8}$	$6.48 \times 10^{-11}$	$5.27 \times 10^{-10}$
Co-TMPP	0.84	0.21	$4.91 \times 10^{-8}$	$3.86 \times 10^{-11}$	$3.68 \times 10^{-9}$
Fe-TMPP	0.81	0.20	$4.97 \times 10^{-8}$	$5.75 \times 10^{-11}$	$4.92 \times 10^{-9}$
Co-PC	0.85	0.22	$1.84 \times 10^{-7}$	$7.24 \times 10^{-10}$	$6.27 \times 10^{-9}$
Co-TSPP	0.75	0.21	$1.10 \times 10^{-7}$	$6.45 \times 10^{-10}$	$6.05 \times 10^{-9}$
Fe-TAPP	0.78	0.23	$4.80 \times 10^{-7}$	$7.01 \times 10^{-10}$	$7.11 \times 10^{-9}$

<sup>a</sup>Diffusion coefficient from cyclic voltammetry at glassy carbon electrode. <sup>b</sup>Diffusion coefficient from chronoamperometry at carbon microelectrode.

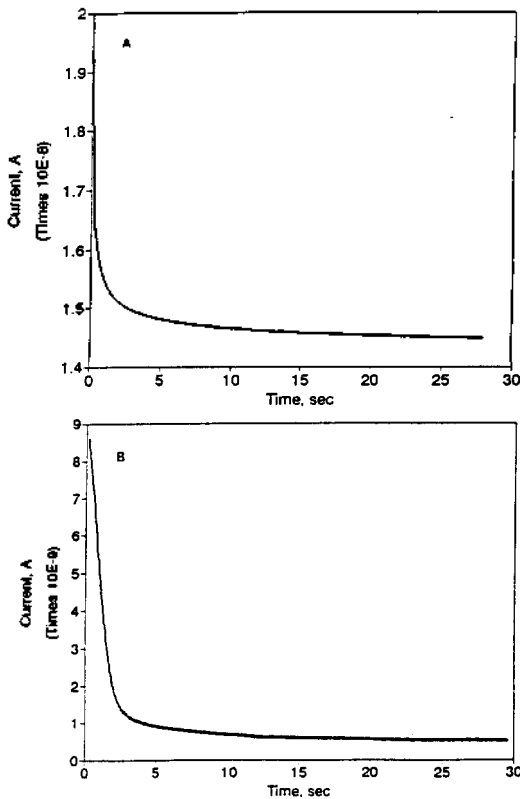


Fig. 12. Chronoamperometric results in 10 mM  $K_3Fe(CN)_6$  contained 1 M  $KNO_3$ (A) and 0.0137 mM  $SOCl_2$  contained 1.5 M  $LiAlCl_4$  at the carbon microelectrode.

없다. 따라서 이와 같은 부정확성을 배제하기 위한 방법으로 탄소 미소전극을 사용하여 시간전류법을 측정하였다. 표준물질로 사용된 10 mM  $K_3Fe(CN)_6$ 에 용해된 1 M  $KNO_3$  용액과 착물 첨가된  $LiAlCl_4/SOCl_2$  용액에서 각각의 시간전류곡선을 측정하여

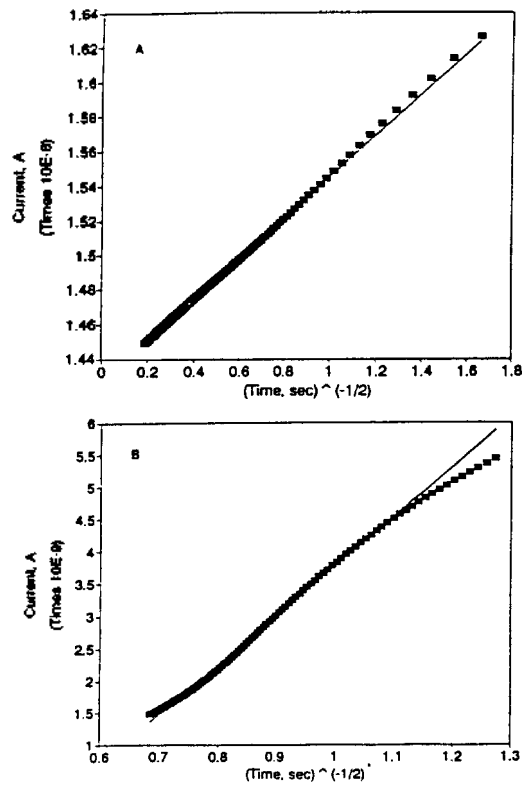


Fig. 13. A classical Cottrell plots for chronoamperometric results shown in Fig. 12.

Fig. 12에 나타냈다. Fig. 12을 다음과 같은 Cottrell 식<sup>31)</sup>에 따라  $t^{-1/2}$ 에 대해  $i(t)$ 를 도시하였으며 이들 결과를 Fig. 13에 나타냈다.

$$i(t) = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (8)$$

Fig. 13의 직선의 기울기 (A), (B)는 모두 좋은 직선으로 주어졌으며 초기 시간에는 충전전류의 영향에 의해 상당히 벗어남을 볼 수 있다. Fig. 12와 13으로부터 얻은 극한전류들과 직선의 기울기들은 다음과 같은 식<sup>32</sup>에 대입하면 확산계수  $D$ 가 정확히 알려진 표준물질과 사용한 경우 바탕농도와 전극의 면적을 알지 못하더라도 미지 물질의 확산계수를 구할 수 있다.

$$\frac{D_o}{D_s} = \frac{i_{\infty}^2 S_s^2}{i_{\infty s}^2 S^2} \quad (9)$$

여기서  $D_s$ 와  $D_o$ 는 표준물질과 미지물질의 확산계수를  $i_{\infty s}$ 와  $i_{\infty}$ 는 표준물질과 미지물질의 극한전류, 그리고  $S_s$ 와  $S$ 는 각각 Fig. 13으로부터 얻은 표준물질과 미지물질의 기울기를 나타낸다. 이로부터 얻은 확산계수  $D_o$ 를 Table 2에 나타냈다. Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 탄소 미소전극을 사용하여 얻은  $D_o$ 는 CV법에 의한 값보다 10배 정도 증가된 현상을 나타냈다. 이와 같은 순환 전압전류법과 탄소 미소전극을 이용한 시간전류법에서 얻은  $D_o$ 값이 다르게 주어지는 이유는 CV법에서는 SOCl<sub>2</sub>의 환원이 진행되는 과정에서 생성된 LiCl의 부동화에 의해 전극 면적이 연속적으로 달라지며 이로 인해 실제 전극 면적과 기하학적 면적과는 많은 차이가 발생하게 되므로 전류밀도에 큰 오차가 발생하게 된다. 따라서 (6)식으로부터 구한  $D_o$ 는 실제의 값보다 더 작은 값으로 주어지리라고 생각된다. 그러나 (9)식으로부터 구한  $D_o$ 는 전극면적을 고려하지 않게 되므로 CV법에 의한 오차를 줄일 수 있다. 따라서 본 연구에서 얻은  $D_o$ 는 탄소 미소전극을 사용하여 얻은 값들이 CV법에서 얻은 값들보다 더 정확한 값으로 주어진다고 볼 수 있다.

## 결 론

1. 거대고리 화합물의 유도체들을 촉매로 사용하여 유리질 탄소전극과 탄소 미소전극에서 SOCl<sub>2</sub>의 전기화학적 환원반응을 조사하였으며, 이들 유도체들은 먼저 전극표면에 흡착된 후 SOCl<sub>2</sub>를 환원시키는 촉매효과를 나타냈다.
2. 전해질 용액에 전극이 담기는 시간과 사용된

촉매들의 농도변화는 SOCl<sub>2</sub>의 환원전류와 환원전위에 크게 영향을 미쳤다.

3. 유리질 탄소전극에서 Co-Pc와 Fe-TAPP 촉매는 SOCl<sub>2</sub> 환원에 의한 power 밀도를 각각 220%, 180% 정도 증가하였다.
4. 탄소 미소전극을 사용하여 시간전류법에 의해 얻은 확산계수는 유리질 탄소전극을 사용하여 순환 전압전류법에 의해 얻은 결과와 다소 다른 값으로 나타났다.

본 연구는 전남대학교 학술진흥재단 연구비의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

1. J. J. Auborn, K. W. French, S. I. Lieberman, V. K. Shah, and A. Heller, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 6313 (1973).
2. W. K. Behl, J. A. Christopoulos, M. Ramirez, and S. Gilman, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1619 (1973).
3. J. J. Auborn, R. D. Bezman, K. W. French, A. Heller, and S. I. Lieberman, *Proc. 16th Power Sources Symp.*, **26**, 45 (1974).
4. G. E. Blomgren, V. Z. Leger, M. L. Kronenberg, T. Kalnoki-Kis, and R. J. Brodd, "Proceedings of the 11th International Power Sources Symposium", Vol. 7, p. 583, J. Thomson, Ed., Academic Press, New York, 1978.
5. A. N. Dey, *Thin Solid Films*, **43**, 131 (1977).
6. W. L. Borden and A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 11, 2035 (1979).
7. W. L. Borden and A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 7, 1419 (1980).
8. K. M. Abraham and R. M. Mank, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 10, 2091 (1980).
9. H. V. Venkatasethy and D. J. Saathoff, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 4, 773 (1981).
10. W. K. Istone and R. J. Brodd, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 8, 1853 (1980).
11. H. V. Venkatasethy and S. Szpak, *J. Chem. Eng. Data*, **28**, 47 (1983).
12. F. M. Delick and W. R. Cieslak, Sandia Report, (1985).
13. F. W. Dampier and T. A. Cole, *J. Electrochem. Soc.*,



- 135, 5, 938 (1986).
14. T. Nagaura and K. Tozawa, *Progress in Batteries and Solar Cells*, **9**, (1990).
15. O. A. Baturina, *et al.*, *J. Power Source*, **35**, 127 (1991).
16. K. M. Abraham, *J. Power Source*, **34**, 81 (1991).
17. Y. K. Choi, B. S. Kim, and S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 11 (1993).
18. W. S. Harris, "Thesis", University of California, Berkeley, 1958.
19. R. Jasinski, "High Energy Batteries", Plenum Press, New York, 1967.
20. N. Doddapaneni, *J. Electrochem. Soc.*, **86-12**, 630 (1986).
21. Y. H. Weber and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **4**, 469 (1965).
22. A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, and L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **32**, 476 (1967).
23. A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kamps, and J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2443 (1970).
24. N. Doddapaneni, *Proceedings of the Symposium Lithium Batteries*, **84-1**, 122 (1984).
25. N. Doddapaneni, *J. Electrochem. Soc., Spring Meeting*, **81-1**, Abstract, 83 (1981).
26. N. Doddapaneni, *J. Electrochem. Soc., Spring Meeting*, **81-2**, Abstract, 583 (1981).
27. N. Doddapaneni, *Proceedings of the Symposium on Electrochem. Soc.*, **84-12**, 630 (1986).
28. Y. K. Choi, B. S. Kim, and S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 11 (1993).
29. N. Doddapaneni, *Proc. 32nd Power Symp.*, 525 (1986).
30. P. A. Bernstein and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **29**, 608 (1990).
31. A. J. Bard and L. R. Faulkner, See, "Electrochemical Methods", Wiley, New York, 1980.
32. A. S. Baranski, W. R. Fawcett, and C. M. Gilbert, *Anal. Chem.*, **57**, 166 (1985).