Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 37, No. 8, 1993
Printed in the Republic of Korea

네자리 Schiff Base 전이금속(II) 착물들에 의한 $SOCl_2$의 전기화학적 환원 : 촉매 효과

金佑成 · 崔容國* · 金燦泳 · 趙奇衡 · 金鍾淳
전남대학교 자연과학대학 화학과
(1993. 2. 9 접수)

Electrochemical Reduction of Thionyl Chloride by Tetradentate Schiff Base Transition Metal(II) Complexes: Catalytic Effects

Woo-Seong Kim, Yong-Kook Choi*, Chan-Young Kim, Ki-Hyung Chjo, and Jong-Soon Kim
Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwang-ju 500-757, Korea
(Received February 9, 1993)

요 약. 이핵성 네자리 Schiff base Co(II), Ni(II), Cu(II) 및 Fe(II) 착물들을 촉매로 사용하여 몰리브데늄 전극과 유리질 탄소 전극에서 $SOCl_2$의 전기화학적 환원반응을 조사하였다. 이들 전이금속(II) 착물들은 먼저 전극 표면에 흡착된 후 촉매로 작용하였으며, 각각의 전이금속(II) 착물들의 촉매 화합물은 $SOCl_2$를 환원시킬 수 있는 최적 조건의 농도를 나타냈다. $SOCl_2$의 환원반응에 대한 촉매 효과는 몰리브데늄 전극에서보다 유리질 탄소전극에서 더 크게 나타났고, 환원 전류는 최고 120% 정도 증가하였다. 주사속도 증가에 따른 $SOCl_2$의 환원 전류는 증가하였고 환원 전위는 음전위쪽으로 이동되었으며, $SOCl_2$의 환원과정은 확산지배적인 반응으로 진행되었다.

ABSTRACT. Electrochemical reduction of thionyl chloride has been carried out at glassy carbon and molybdenum electrodes, the surface of which is modified by binuclear tetradentate schiff base Co(II), Ni(II), Cu(II) and Fe(II) complexes. The catalyst molecules of transition metal(II) complexes were adsorbed on the electrode surface and reduced thionyl chloride resulting in a generation of oxidized catalyst molecules. There was an optimum concentration for each catalyst compound. The catalytic effects of $SOCl_2$ reduction were larger on glassy carbon electrodes compared to molybdenum electrodes and enhancements in reduction current of up to 120% at the glassy carbon electrodes. The reduction currents of thionyl chloride were increased and the reduction potentials were shifted to the negative potential when scan rates became faster. The reduction of thionyl chloride was proceed to diffusion controlled reaction.

서 론

날로 심화되어가는 에너지 난을 극복하기 위하여 태양에너지, 동위원소 분해에 의한 에너지, 그리고 기존의 밧데리를 좀 더 강력한 힘을 갖는 밧데리로 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들 전지 중 납축전지나 알칼리 전지는 널리 일반화되어 대량 생산되고 있으며, 근래에는 Ni-Cd 전지나 Ni-H_2 전지가 각광을 받고 있다. 또한 연료 전지와 금속-공기(metal-air) 밧데리로 불리우는 전지와 양극을 Li으로 사용하는 고성능 Li 밧데리에 대한 연구가 세계적으로 활발하게 진행되고 있다[1~19].

Harris[20]의 보고에 따르면 전해질 용액의 용매로서 물 대신 유기 용매를 사용할 경우, H/H^+ 쌍보다 훨씬 더 전기 양성을 나타내는 Li과 같은 금속들을 Zn 아말감, Pb 및 Cd 등의 양극 대신으로 대체시킬 수 있음을 보였다. 이에 대한 연구가 알칼리와 알

칼리토금속에 대하여 환원되지 않는 유기 용매속에서 이루어지고 있다. 이들 금속 중에 Li은 가장 가볍고, 높은 표준 전극 전위를 갖기 때문에 고성능 밧데리로서 상당한 각광을 받고 있다. Li 금속을 양극으로 어떤 액체나 고체를 음극으로 하여 구성된 밧데리는 매우 높고 넓은 전위 영역(3.9~1.5 V)을 가지며 넓은 온도 범위에서 고에너지 밀도 및 높은 power 밀도를 갖는다. 이와 같은 이유로 1960년대 초기에 미국에서부터 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[5~7]는 아세토니트릴 용액에서 $SOCl_2$의 환원 메카니즘이

$$2SOCl_2 + 4e^- \rightarrow SO_2 + 4Cl^- + S \qquad (1)$$

임을 순환 전압전류법, UV-visible 분광법, IR 분광법 등을 이용하여 밝혔다. 또한 환원과정 중에 생기는 중간체의 존재를 순환 전압전류법과 전기량법을 통해 제안하였다. 이들은 $SOCl_2$ 용매에서 $LiAlCl_4$ 전해질 용액의 농도가 1.5~1.8 *M* 농도에서 이상적이지만 이런 농도에서는 LiCl와 같은 물질들이 Li 전극에 흡착됨으로서 전극 반응을 짧게 하는 주된 원인이 되고 있다고 보고하였다. 실제로 $LiAlCl_4$ 용액을 사용하는 $Li/SOCl_2$ 및 Li/SO_2Cl_2 전지에서 직면하게 되는 분극 현상은 LiCl와 같은 물질들의 흡착과 이로 인한 탄소 음극의 비활성을 들 수 있다. 이러한 현상은 높은 온도에서 Li 전지를 보존할 때에는 더욱 심각하다. 따라서 $Li/SOCl_2$ 전지에서 Li의 흡착량을 조절하거나 제거하기 위하여 전해질을 바꾸거나 흡착된 Li-film을 다시 녹일 수 있는 물질이나 촉매작용을 하는 물질을 찾아내는 연구가 진행되고 있다[21,22].

본 연구에서는 $Co(II)_2(TSBP)(H_2O)_4$, $Ni(II)_2(TSBP)(H_2O)_4$, $Cu(II)_2(TSBP)$와 $Fe(II)_2(TSBP)(H_2O)_4$을 합성하여 이들을 촉매로 사용하여 1.5 *M* $LiAlCl_4/SOCl_2$ 용매속에서 순환 전압전류곡선을 측정하여 $SOCl_2$의 환원에 의한 반응속도상수와 확산계수를 추정하고 촉매반응에 의해 증가된 전류밀도를 구해 보고자 한다.

실 험

시약 및 기구

전기화학 측정을 위해 사용된 1.5 *M* $LiAlCl_4/SOCl_2$ 전해질 용액은 LiCl(Johnson matthey, Ultra dry, 99.995%)와 $AlCl_3$(Aldrich, Ultra dry, 99.99%)를 화학양론적으로 $SOCl_2$(Aldrich, 99.9%)에 녹여 제조하였다. 촉매로 사용하기 위해 착물 합성에 필요한 모든 시약들은 특급시약(Merk 및 Aldrich Co제)들을 사용했으며, 메탄올(Merk제), benzidine(Merk제) 및 살리실 알데히드(Merk제)들은 더 이상 정제하지 않고 시판품을 그대로 사용하였다.

CHN 원소분석은 CARLO ERBA EA-1108으로, 금속정량은 Perkin-Elmer Model 603 AA-spectrophotometer로 측정하였다. IR-spectrum은 KBr-pellet을 만들어 Perkin-Elmer 783(4000~400 cm^{-1})로, UV-visible spectrum은 Hitachi-557(300~600 nm)로, TGA 측정은 Perkin-Elmer 2 series로, DSC는 Schimadzu DT-40으로 측정하였다. 또한 산소 부재 상태에서 전기화학 측정을 위해 LABCONCO glove box와 computer interface된 EG & G Princeton Applied Research model M 273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하였다.

리간드 및 착물 촉매들의 합성

리간드 및 촉매로 사용하기 위한 전이금속(II) 착물들은 이미 보고된 방법[23]에 의해 다음과 같이 합성하였다.

3,3′,4,4′-tetra(salicylidene imino)-1,1′-biphenyl ($TSBPH_4$) 리간드 합성. 3,3′-diamino benzidine (Aldrich, 99.9%) 5 mmole을 100 m*l*의 메탄올 용액에 질소기체를 통과시키면서 가온 용해시키고, 여기에 salicylaldehyde(Aldrich, 99%) 20 mmole을 30 m*l*의 메탄올에 녹인 용액을 서서히 가하고 1시간 동안 환류시키면 황적색 침전이 얻어진다(수득률 : 96%, mp. : 189℃) 이를 80℃로 건조시키고 메탄올로 재결정하여 시료로 사용하였다.

$M(II)_2(TSBP)(H_2O)_x$의 합성 (M : Co, Ni, Cu 및 Fe)

$Co(II)_2(TSBP)(H_2O)_4$. $TSBPH_4$ 1 mmole을 50 m*l*의 메탄올 용액에 질소 기체를 통과시키면서 가온 용해하고 여기에 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 2 mmole을 20

ml의 증류수에 녹인 용액을 서서히 가한 후, 1 N NaOH로 pH를 6.5로 조절하여 30~40분간 환류시키면 황적색의 침전이 얻어진다. 이를 메탄올 용액으로 재결정한 후 80℃로 진공 건조하여 사용하였다.

$Ni(II)_2(TSBP)(H_2O)_4$. 위와 같은 방법으로 1 mmole의 $TSBPH_4$와 2 mmole의 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$를 반응시키면 적갈색의 침전이 얻어진다.

$Fe(II)_2(TSBP)(H_2O)_4$. 같은 방법으로 $TSBPH_4$ 1 mmole과 $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 2 mmole비로 반응시키면 흑갈색의 침전이 얻어진다.

$Cu(II)_2(TSBP)$. 같은 방법으로 $TSBPH_4$ 1 mmole과 $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 2 mmole을 반응시키면 암흑색의 침전(pH=7)이 얻어진다.

순환 전압전류법에 의한 전기화학적 측정

순환 전압전류 측정을 위한 실험은 Ar(99.99%) 기체로 포화된 glove box에서 진행하였으며, 작업전극은 BAS electrochemistry 회사제 유리질 탄소전극(geometric area; 0.071 cm^2)와 Mo wire(geometric area; 0.0225 cm^2) 원판 전극을 사용하였고, 이들 전극은 사용하기 전에 0.1 μm Al_2O_3 가루로 매번 연마하여 알코올로 씻은 후 말려서 사용하였다. 보조전극으로는 백금전극을, 기준전극으로는 Li-선(Aldrich, 99.995%)를 사용하였다. 전기화학 측정을 위한 전해조는 water jacket으로 된 실린더형을 사용하였다.

결과 및 고찰

합성한 [$TSBPH_4$] 및 이들 전이금속(II) 착물들의 조성과 원소분석 결과는 이미 전보[24]에 발표한 바 있으며, 전이금속(II) 착물들의 원소분석치는 이론치와 잘 일치하고 있다. 이들 착물에서 [$TSBPH_4$] 리간드와 금속들과의 몰비는 1:2로 결합하고 다른 schiff base 금속(II) 착물들과 같이 물에는 녹지 않으나 아세톤 및 피리딘 그리고 $SOCl_2$와 같은 비수용매에서는 잘 녹는다. 위와 같은 결과들로서 전보에 보고된 것처럼 이들 착물들의 구조는 *Fig.* 1과 같은 이핵성 착물 구조로 주어진다고 본다. 이 착물들의 비수용매에서의 전기화학적 성질에 대한 연구는 이미 발표하였으며, $Co(II)_2$-TSBP와 $Fe(II)_2$-TSBP들은 두 과정 네 단계의 4전자 반응으로, $Ni(II)_2$-TSBP과

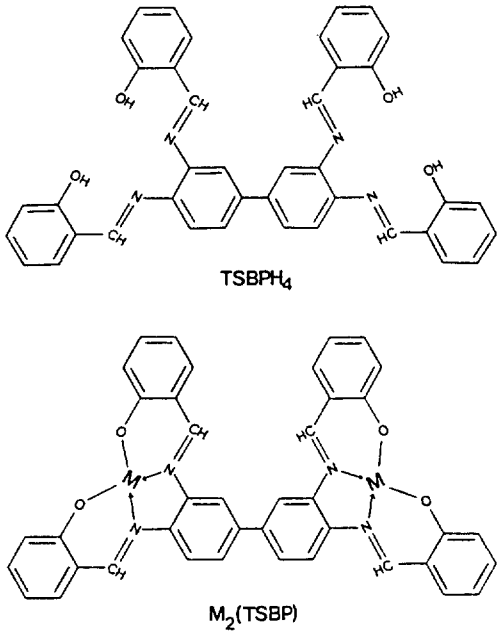

Fig. 1. Schematic diagrams of $TSBPH_4$ and $M(II)_2$-TSBP (M; Co, Fe, Ni, Cu).

$Cu(II)_2$-TSBP들은 두 과정 두 단계의 2전자 환원 반응을 나타냈다[24]. 이들 결과로 볼 때 Fe(II)와 Co(II)는 용액상태에서 +3의 산화상태로 존재함을 알 수 있다.

금속-phthalocyanine(M-Pc)들의 촉매능에 대한 연구는 앞의 여러 연구자들에 의해서 보고되어져 왔다[25~31]. Doddapaneni는 이들 금속착물 촉매의 존재하에서 $SOCl_2$의 환원이 진행될 때 두 개의 환원전류 peak가 나타난다고 보고한 바 있다[31]. 또한 $LiAlCl_4$의 전해질을 포함한 $SOCl_2$ 용액에 M-Pc를 첨가할 때 이들이 먼저 음극전극 표면에 흡착되어진 다음 $SOCl_2$와 결합한다고 보고하였으며, 이들 반응은 다음과 같이 연속적으로 빠른 2단계의 전자전이 반응이 일어난다고 보고되고 있다.

$$M\text{-}Pc \cdot SOCl_2 + e^- \rightarrow M\text{-}Pc \cdot SOCl^- + Cl^- \quad (2)$$

$$M\text{-}Pc \cdot SOCl^- + e^- \rightarrow M\text{-}Pc + 1/2S + 1/2SO_2 + Cl^- \quad (3)$$

반응식 (2)에서 처럼 일전자 전이반응이 진행될 때 첫번째 환원 peak가 나타나고 반응 (2)에서 생성된 $M\text{-}Pc \cdot SOCl^-$이 빠른 속도로 반응 (2)으로 진행될 때 두번째 환원 peak가 나타난다고 보고있다.

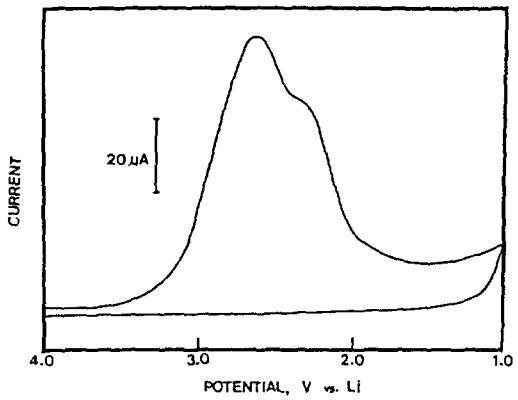

Fig. 2. Cyclic voltammogram recorded at the glassy carbon electrode for the $SOCl_2$ solution at a scan rate of 50 mV/s: after the electrode was wiped with a Kimwipe.

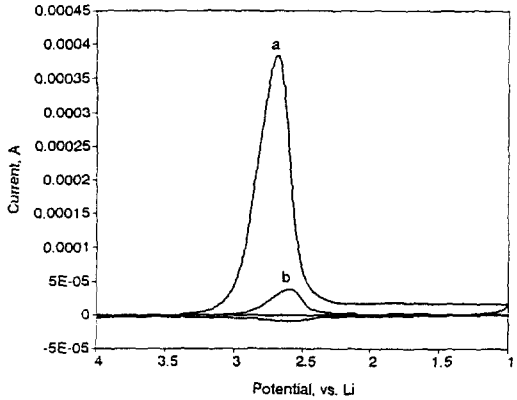

Fig. 3. Cyclic voltammograms recorded at the glassy carbon electrode for the $SOCl_2$ solution at first scan (a) and second scan (b). Scan rate was 50 mV/s for both cases.

Doddapaneni의 보고에 의하면 Pyrolytic graphite 전극을 작업전극으로 사용하였을 때 촉매를 첨가하지 않은 경우에는 $SOCl_2$의 단계적인 환원반응이 느리게 진행되어 2개의 환원 peak가 나타났고 촉매 첨가에 의한 반응은 빠르게 진행되어 $SOCl_2$의 환원에 의한 전류 peak는 하나로 나타난다. 그러나 본 실험에서 작업전극으로 사용된 유리질 탄소전극과 Mo 전극에서는 촉매가 첨가되지 않은 경우, 그처럼 뚜렷한 2개의 환원전류 peak를 관찰할 수 없었고 전극 표면을 깨끗하지 못한 상태로 처리한 경우 *Fig.* 2에 나타낸 바와 같이 약한 wave peak를 관찰할 수 있었다. 이와 같이 Doddapaneni의 결과와 서로 다른 결과를 나타내는 것으로 보아 $SOCl_2$의 환원은 사용되는 작업전극 물질에 따라 다소 다른 현상을 나타낸다고 본다. 최근에 Bernstein과 Lever[32]는 1,2-dichlorobenzene에 Co(II)-Pc가 촉매로 작용할 때 $SOCl_2$의 환원반응에 대하여 다음과 같은 EC′ 메카니즘을 갖는 촉매 순환과정을 보고하였다.

$$\begin{array}{l} O + ne \rightleftharpoons R \\ \quad\uparrow\!\!\!___

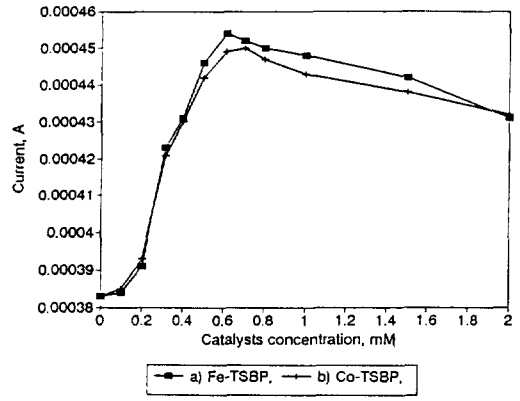

Fig. 4. Plots of CV the peak current *vs.* the concentration of $M(II)_2$-TSBP for the reduction of $SOCl_2$ at the gsassy carbon electrode. Scan rate was 50 mV/s.

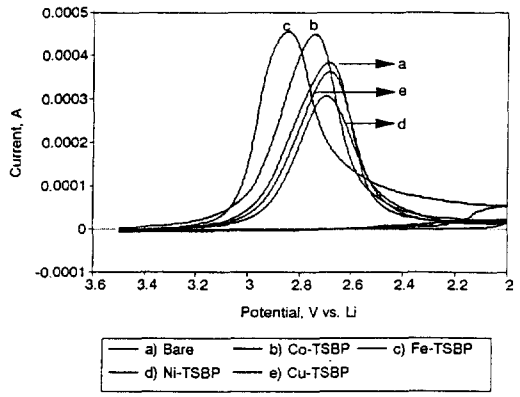

Fig. 5. Cyclic voltammograms recorded at the glassy carbon electrode for the reduction of the $SOCl_2$ solution containing: (a) bare, (b) $Co(II)_2$-TSBP, (c) $Fe(II)_2$-TSBP, (d) $Ni(II)_2$-TSBP, and (e) $Cu(II)_2$-TSBP. Scan rate was 50 mV/s.

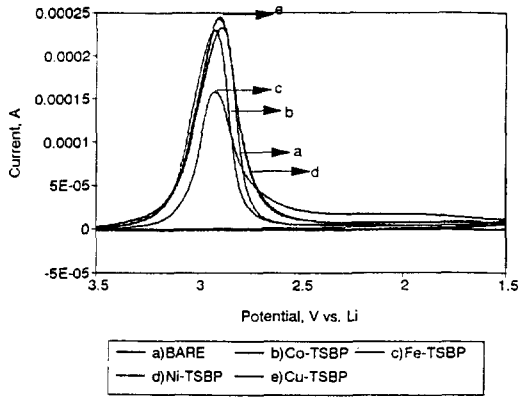

Fig. 6. Cyclic voltammograms recorded at the Mo electrode for the reduction of the $SOCl_2$ solution containing: (a) bare, (b) $Co(II)_2$-TSBP, (c) $Fe(II)_2$-TSBP, (d) $Ni(II)_2$-TSBP, and (e) $Cu(II)_2$-TSBP. Scan rate was 50 mV/s.

Table 1. CV peak currents and peak potentials observed in the presence of various M(II)-TSBP catalysts

Catalysts	Conc. (mM)	Peak potential (V)		Peak current (A/cm^2)	
		GC[a]	Mo[b]	GC	Mo
–	–	2.684	2.884	0.005394	0.008176
Co-TSBP	0.6123	2.742	2.920	0.006362	0.007966
Fe-TSBP	0.6170	2.860	2.926	0.006394	0.005544
Ni-TSBP	0.6127	2.698	2.898	0.006310	0.008527
Cu-TSBP	0.6055	2.684	2.894	0.005099	0.008597

[a]Area of GC electrode is 0.0710 cm^2, [b]Area of Mo electrode is 0.0285 cm^2.

본 실험에서는 *Fig.* 3의 (b)를 측정한 후 약 2시간이 지난 후 다시 *Fig.* 3의 (a)와 같은 현상을 재현할 수 있었다. 이와 같이 재현성있는 실험을 진행하기에는 많은 시간이 소비됨으로 본 실험에서는 매 측정마다 전극표면을 처리하여 측정하였다. 전해질 용액에 첨가한 Fe 및 Co(II)-TSBP 착물 촉매들의 농도에 따른 $SOCl_2$의 환원전류를 *Fig.* 4에 나타냈다. 촉매의 농도가 증가할수록 환원전류는 증가하였으나 일정한 농도(약 0.6 mM) 이상에서는 오히려 감소되는 경향이 있었다. 본 실험 data로부터 이와 같은 현상에 대한 정확한 반응메카니즘을 밝히기에는 무리가 따르며 이들을 규명하기 위해서는 다음 기회에 분광학적 방법 및 광화학적 방법을 이용하여 전극표면의 흡착현상을 밝힐 예정이다. 촉매 첨가량에 따른 $SOCl_2$의 환원전류는 각각의 촉매에 따라 다소 다르게 나타났으나 대략 0.6 mM 정도의 촉매를 첨가할 경우 최대 환원전류를 나타냈다. 주사속도 50 mV/s에서 일정량의 촉매 첨가에 따른 순환 전압전류곡선을 *Fig.* 5와 6에 나타냈으며, 이로부터 얻은 $SOCl_2$의 최대 환원전류와 환원전위를 *Table* 1에 나타냈다. 유리질 탄소전극에서는 $Fe(II)_2$-TSBP 착물 촉매 첨가의 경우 환원전위는 180 mV 정도 양전위쪽으로 이동되었으며 환원전류는 약 120% 증가하였다. 반

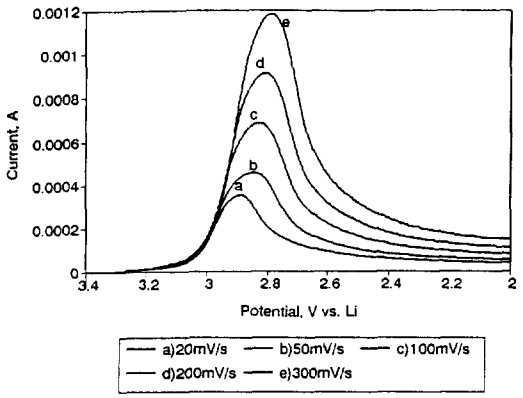

Fig. 7. Scan rate dependency of cyclic voltammograms recorded at the glassy carbon electrode for the $SOCl_2$ solution containing 0.617 mM $Fe(II)_2$-TSBP. Scan rate were (a) 20, (b) 50, (c) 100, (d) 200, and (e) 300 mV/s, respectively.

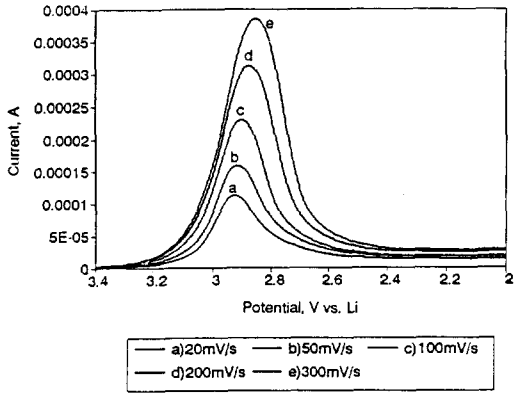

Fig. 8. Scan rate dependency of cyclic voltammograms recorded at the Mo electrode for the $SOCl_2$ solution containing 0.617 mM $Fe(II)_2$-TSBP. Scan rate were (a) 20, (b) 50, (c) 100, (d) 200, and (e) 300 mV/s, respectively.

면에 $Ni(II)_2$-TSBP와 $Cu(II)_2$-TSBP 착물 촉매들의 환원전류와 환원전위는 촉매가 첨가되지 않은 벌거숭이(bare) 전극에서와 비슷한 값으로서 이들 착물들은 촉매능이 거의 없는 것으로 나타났다. 또한 Mo 금속전극에서는 대부분의 착물들이 촉매 역할을 하지 못했으며, 특히 $Fe(II)_2$-TSBP 착물 촉매의 경우 유리질 탄소전극과는 대조적으로 환원전류는 오히려 벌거숭이 Mo 전극에서보다 감소되었다. 이와 같은 현상은 Mo 전극표면에 schiff base 전이금속(II) 착물들이 쉽게 흡착되지 못하므로서 촉매능력이 나타나지 않으며 이러한 결과로서 환원전류 및 환원전위의 변화가 없는 것으로 생각할 수 있다. 이들 결과로부터 알 수 있듯이 Li 금속과 유리질 탄소전극을 사용하여 $Li/SOCl_2$ 전지를 제조할 경우 전해질 용액에 일정량의 Fe 및 Co(II)-TBSP 착물들을 촉매로 첨가한다면 전지의 기전력 범위를 넓힐 수 있을 뿐만 아니라 더욱 강력한 power를 갖는 전지를 구성할 수 있는 가능성을 보여주고 있다. 또한 Mo 금속전극에서 보다 유리질 탄소전극에서 촉매 효과에 의한 전류밀도 증가량이 크게 나타났으며, 유리질 탄소전극에서 촉매능은 $Fe(II)_2$-TSBP>$Co(II)_2$-TSBP>$Ni(II)_2$-TSBP>$Cu(II)_2$-TSBP로 증가하였으며, 이는 Doddapaneni[31]와 Madou[33]들이 금속 Phthalocyanine 촉매에 대하여 보고한 결과와 비슷하게 나타나고, 이와 같은 현상은 아마도 촉매로 사용되는

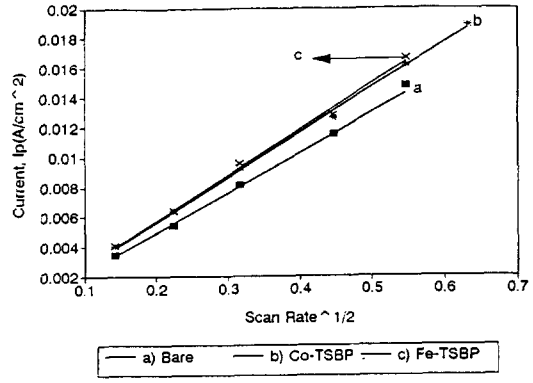

Fig. 9. Plots of i_p *vs.* $v^{1/2}$ at the glassy carbon of the $SOCl_2$ solution containing; (a) bare, (b) $Co(II)_2$-TSBP, and (c) $Fe(II)_2$-TSBP.

schiff base 전이금속(II) 착물들의 전기적 촉매능이 용액속에 존재하는 전기활성 화학종 뿐만 아니라 작업전극의 물질 및 전극 표면현상에 따라 크게 영향을 받게 되기 때문에 나타난 결과로 본다.

주사속도 변화에 따른 순환 전압전류곡선은 모두 최대 환원전류를 갖는 촉매 첨가 상태에서 측정하였으며 대표적인 곡선을 *Fig.* 7과 8에 나타냈다. *Fig.* 7과 8에서 볼 수 있듯이 주사속도의 증가에 따라 $SOCl_2$의 환원전류(i_p)는 증가하였고 환원전위(E_p)는 더 음전위쪽으로 이동되었다. 또한 Mo 작업전극에서 환원전위는 유리질 탄소전극에서보다 더 양전위쪽

에서 나타남을 볼 수 있다. 즉 사용된 작업전극에 따라 $SOCl_2$의 환원은 서로 다르게 나타남을 보여 주고 있다. 이와 같은 결과들로 미루어 보아 이 반응은 전체적으로 비가역적인 반응(totally irreversible reaction)으로 진행된다고 본다.

$SOCl_2$의 환원전류 i_p들을 다음과 같은 식[34]에 따라서 $v^{1/2}$에 대하여 도시하였으며 그 결과를 *Fig.* 9에 나타냈다.

$$i_p=(2.99\times10^5)n(\alpha n_a)^{1/2}AC_o^*D_o^{1/2}v^{1/2} \quad (6)$$

$v^{1/2}$에 따른 환원전류 i_p가 직선으로 주어지는 것으로 보아 유리질 탄소전극과 Mo 전극에서 진행되는 $SOCl_2$의 환원반응은 확산지배적으로 진행된다고 본다. 여기서 i_p는 $SOCl_2$의 환원전류, n은 반응에 관여한 전자수, α는 이전계수, n_a는 반응속도 결정단계에 관여된 전자수, A는 작업전극의 면적, C_o^*는 $SOCl_2$의 바탕농도(0.0137 mol/cm^3), D_o는 $SOCl_2$의 확산계수(cm^2/s) 그리고 v는 주사속도를 나타낸다.

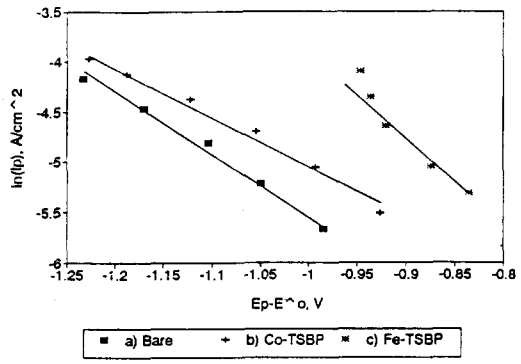

Fig. 10. Plots of ln(i_p) *vs.* $E_p-E^{\circ\prime}$ at the glassy carbon of the $SOCl_2$ solution containing; (a) bare, (b) $Co(II)_2$-TSBP, and (c) $Fe(II)_2$-TSBP.

또한 다음과 같은 식[34]으로부터 E_p에 대하여 $ln(i_p)$를 도시한 것을 *Fig.* 10에 나타냈다.

$$i_p=0.227nFAC_o^*k^\circ\exp[-(\alpha n_aF/RT)(E_p-E^{\circ\prime})] \quad (7)$$

여기서 k°는 교환속도상수(cm/s) 그리고 $E^{\circ\prime}$는 $SOCl_2$의 형식전위를 나타낸다. 식 (7)에 따라 도시한 *Fig.* 10의 직선의 기울기로부터 얻은 αn_a를 *Fig.* 9의 직선의 기울기 식에 대입하여 $SOCl_2$의 확산계수 D_o를 얻었다. 또한 net $SOCl_2$ 용액의 바탕용액 C_o^*는 0.0137 mole/cm^{3}이었으며 이 값을 *Fig.* 9로부터 얻은 Y축 절편 ln(0.227$nFAC_o^*k$)에 대입하여 교환속도상수 k°를 구하였다.

이와 같은 방법들에 의해 얻은 electrokinetic parameter들은 *Table* 2에 종합하여 나타냈다. *Fig.* 9~10의 기울기와 Y축 절편으로부터 얻은 확산계수 D_o는 $10^{-10}\sim10^{-11}$ cm^2/sec이고, 교환속도상수 k°는 $10^{-8}\sim10^{-7}$ cm/sec로 주어졌다. Doddapaneni[31]는 회전원판 전극을 이용하여 얻은 확산계수가 1.8×10^{-5} cm^2/s로 주어짐을 보고한 바 있다. 반면에 Chiu 등[35]은 순환 전압전류법에 의한 확산계수가 $10^{-10}\sim10^{-12}$ cm^2/s로 상당히 작게 주어짐을 알았다. 이와 같은 현상은 $SOCl_2$의 환원이 진행될 때 전극 표면에 강하게 형성되는 부동화 현상에 의한 것으로 보고하였다. 본 연구자들이 순환 전압전류법에 의해 얻은 확산계수값은 Chiu 등이 보고한 값과 잘 일치하였다. *Table* 2에서 보면, Mo 전극에서의 D_o 및 k°의 변화는 그다지 크게 나타나지 않았다. 그러나 유리질 탄소전극에서는 $Co(II)_2$-TSBP 및 $Fe(II)_2$-TSBP 착물들이 첨가된 경우 D_o와 k°는 약 10배 증가되었으며 $Cu(II)_2$-TSBP 및 $Ni(II)_2$-TSBP에서는 그다지 변화량이 크지 않았다. 그리고 이들 schiff base 전

Table 2. Kinetic parameters for catalysts coated electrode

Catalysts	Conc. (mM)	αn_a		D°, (cm^2/s)		k°, (cm/s)	
		GC[a]	Mo[b]	GC	Mo	GC	Mo
–	–	0.17	0.24	5.72E-11	3.33E-11	2.74-08	5.44E-08
Co-TSBP	0.6123	0.18	0.25	4.03E-10	1.35E-10	1.36-07	6.51E-08
Fe-TSBP	0.6170	0.22	0.21	5.51E-10	4.24E-11	1.99-07	6.70E-08
Ni-TSBP	0.6127	0.21	0.23	3.03E-10	1.23E-10	4.77-08	6.83E-08
Cu-TSBP	0.6055	0.21	0.26	4.94E-10	8.99E-11	6.60-08	9.65E-08

[a]Area of GC electrode is 0.0710 cm^2, [b]Area of Mo electrode is 0.0285 cm^2.

이금속(II) 착물들의 전기활성 촉매 반응메카니즘을 규명하기 위해서는 이들 촉매의 결정구조를 조사하고 NNIRS system[35]을 이용한 *in-situ* 분광전기화학적 측정이 요구되므로 본 연구자들은 앞으로 이 장치를 이용하여 $SOCl_2$ 환원에 대한 전극 표면 변화의 현상 및 촉매첨가에 따른 반응 메카니즘을 연구할 예정이다. 위와 같은 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

결 론

1. $SOCl_2$ 환원반응에서 schiff base 전이금속(II) 착물들은 부분적으로 촉매로서 작용하며 촉매 분자들은 먼저 전극표면에 흡착된다.

2. 흡착된 분자들이 전극 표면에서 먼저 환원되고 이들이 $SOCl_2$를 환원시키면서 자기 자신은 산화되므로서 촉매 순환과정을 완결시킨다.

3. 각 착물촉매들은 $SOCl_2$를 환원시킬 수 있는 최적의 농도(Optimum concentration)를 갖는다.

4. 상대적인 촉매 영향은 Mo 전극에서보다 유리질 탄소 전극에서 더 크며, $Fe(II)_2$-TSBP, $Co(II)_2$-TSBP 착물 촉매에서 전류밀도는 약 120% 정도 증가하였다.

5. 주사속도 증가에 따른 $SOCl_2$의 환원전류는 증가하였고 환원전위는 음전위쪽으로 이동되는 이들 환원반응은 확산지배적인 반응으로 진행됨을 알았다.

본 논문은 1993년 교육부 기초과학 육성 연구비의 지원으로 수행된 바, 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. Christopusous, 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. Vjenkatasethy 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. Venkatasetty 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. P. Atkins, G. T. Hefter, and P. Singh, *J. Power Sources*, **36**, 17 (1991).
15. T. Nagaura and K. Tozawa, *Progress in Batteries and Solar Cells*, **9**, (1990).
16. J. P. Gabano (ed.), "Lithium Batteries", Academic Press, New York, 1983.
17. O. A. Baturina, *et al.*, *J. Power Source*, **35**, 127 (1991).
18. K. M. Abraham, *J. Power Source*, **34**, 81 (1991).
19. K. M. Abraham, *et al.*, *Electrochem. Acta*, **37**, 3, 531 (1992).
20. W. S. Harris, "Thesis", University of California, Berkeley, 1958.
21. R. Jasinski, "High Energy Batteries", Plenum Press, New York, 1967.
22. N. Doddapaneni, *J. Electrochem. Soc.*, **86-12**, 630 (1986).
23. J. C. Duff, *J. Chem. Soc.*, **547** (1941).
24. K. H. Chjo, Y. K. Choi, S. J. Lee, C. Y. Kim, and C. P. Lim, *J. Korean Chem. Soc.*, **36**, 5 (1992).
25. N. Doddapaneni, *Proceedings of the Symposium Lithium Batteries*, **84**, 1, 122 (1984).
26. N. Doddapaneni, *J. Electrochem. Soc., Spring Meeting*, **81-1**, Abstract, 83 (1981).
27. N. Doddapaneni, *J. Electrochem. Soc., Spring Meeting*, **81-2**, Abstract, 583 (1981).

28. N. Doddapaneni, *Proceedings of the Symposium on Electrochem. Soc.,* **84-12**, 630 (1986).
29. Y. K. Choi, B. S. Kim, and S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.,* **140**, 11 (1993).
30. Y. K. Choi, S. M. Park, F. M. Delnick, and N. Doddapaneni, *J. Electrochem. Soc.,* **140** (1993).
31. N. Doddapaneni, *Proc. 32nd Power Symp.,* 525 (1986).
32. P. A. Bernstein and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.,* **29**, 608 (1990).
33. M. J. Madou, J. J. Smith, and S. Szpak, *J. Electrochem. Soc.,* **134**, 2794 (1987).
34. A. J. Bard and L. R. Faulkner, See, "Electrochemical Methods", Chap. 6.
35. J. G. Chiu, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, *J. Power Source,* **21**, 119 (1987).
36. C. H. Pyun and S. M. Park, *Anal. Chem.,* **58**, 251 (1986).