

네자리 Schiff base 금속(II) 착물들에 의한 $\text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$ 전지의 전기촉매 효과에 대한 연구

심우중 · 정병구 · 나기수 · 조기형 · 최용국

전남대학교 자연과학대학 화학과
(1995년 12월 7일 접수, 1996년 3월 21일 채택)

Studies on electrocatalytic effects of $\text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$ cell by tetradentate Schiff base metal(II) complexes

Woo-Jong Sim, Byeong-Goo Jeong, Kee-su Na, Ki-Hyung Chjo, and Yong-Kook Choi

Dept. of Chem., Chonnam Nat'l Univ. Kwangju 500-757, Korea
(Received December 7, 1995, Accepted March 21, 1996)

요약 : Co(II), Ni(II), Cu(II) 및 Mn(II)의 네자리 Schiff base 전이금속 화합물들이 첨가된 1.5 M $\text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$ 전해질 용액에서 SOCl_2 에 관한 전기 화학적 환원 반응을 조사하였다. 이들 전이 금속(II) 착물들은 먼저 전극 표면에 흡착된 후 촉매로써 작용하였으며, 각각의 전이 금속(II) 착물들의 촉매 화합물에 대해 SOCl_2 를 환원시킬 수 있는 최적 조건의 농도를 나타냈다. 촉매가 첨가된 전해질 용액에서 SOCl_2 의 환원 반응에 대한 환원 전류는 최고 150% 정도 증가하였다. 주사 속도가 증가함에 따라 SOCl_2 의 환원 전류는 증가하였고 환원 전위는 음 전위 방향으로 이동되었으며, SOCl_2 의 환원 과정은 확산 지배적인 반응으로 진행되었다.

Abstract: Electrochemical reduction of thionyl chloride in 1.5 M $\text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$ electrolyte solution containing tetradentate Schiff base Co(II), Ni(II), Cu(II), and Mn(II) complexes has been investigated at the glassy carbon electrode. 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 current density of SOCl_2 reduction was enhanced up to 150% at the catalyst contained electrolyte solution. The reduction currents of thionyl chloride were increased and the reduction potentials were shifted to the negative potential as scan rates became faster. The reduction of thionyl chloride was proceeded to diffusion controlled reaction.

1. 서 론

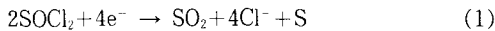
날로 고갈 되가는 에너지 난을 극복하기 위하여 태양 에너지, 동위 원소 분해에 의한 에너지, 그리고 기존의 배터리를 좀 더 강력한 힘을 갖는 배터리로 개발하는 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 이들

전지 중 납 축전지나 알칼리 전지는 널리 일반화되어 대량 생산되고 있으며, 근래에는 Ni-Cd 전지나 Ni-H₂ 전지가 각광을 받고 있다. 또한 연료 전지 및 양극을 Li으로 사용하는 고성능 Li 배터리에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1-19].

Herris[20]의 보고에 따르면 전해질 용액의 용매

로서 물 대신 유기 용매를 사용할 경우, H/H⁺ 쌍보다 훨씬 더 전기 양성을 나타내는 Li과 같은 금속을 Zn 아말감, Pb 및 Cd 등의 양극 대신 사용할 수 있다고 나타났다. Li은 금속 중에서 가장 가볍고, 높은 표준 전극 전위를 갖기 때문에 고성능 배터리의 전극 물질로 상당히 각광을 받고 있다. Li 금속을 양극으로 어떤 액체나 고체를 음극으로 하여 구성된 배터리는 매우 높고 넓은 전위 영역(3.9 V~1.5 V)을 가지며 넓은 온도 범위에서 고 에너지 밀도 및 power 밀도를 갖는다. 이와 같은 이유로 1960년대 초기에 미국에서부터 Li 전지에 대한 연구와 개발이 시작되었다. 현재는 세계 각국에서 군사용, 우주 과학용, 인체 공학용, 전기 자동차용, 전자 공학용, 또는 산업용으로 이용하기 위해 Li 전지 개발이 활발히 진행되고 있다.

Dey[5~7]는 LiAlCl₄ 지지전해질에서 SOCl₂의 환원 메카니즘이 다음과 같이 진행됨을



순환 전압-전류법, UV-visible 분광법 및 IR 분광법 등을 이용하여 밝혔다. 또한 환원 과정 중에 생기는 중간체의 존재를 순환 전압-전류법과 전기량법을 통해 제안하였다. 이들은 SOCl₂ 용액에서 LiAlCl₄ 전해질 용액의 농도가 1.5~1.8 M 농도에서 이상적이지만 이런 농도에서는 LiCl와 같은 물질들이 Li 전극에 흡착됨으로서 전극의 수명을 짧게하는 주된 원인을 보고하였다. 실제로 LiAlCl₄ 용액을 사용하는 Li/SOCl₂ 전지에서 직면하게되는 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/SOCl₂ 전지에서 Li의 흡착량을 조절하거나 제거하기 위하여 전해질을 바꾸거나 흡착된 LiCl과 같은 film을 다시 녹일 수 있는 물질을 찾아내는 연구가 진행되고 있다[21, 22].

본 연구에서는 Co(II), Ni(II), Cu(II) 및 Mn(II) 전이금속 착물을 합성하고 이들을 촉매로 사용하여 이미 보고[9]된 바와 같이 전기전도도가 가장 좋은 상태로 알려진 1.5 M LiAlCl₄/SOCl₂ 전해질 용액에서 SOCl₂의 환원반응에 대한 순환 전압-전류곡선을 측정하였다. 이 결과로부터 SOCl₂의 환원에 대한 반응 속도 상수와 확산 계수를 추정하고 촉매에 의해 증가된 전류 밀도를 구하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

전기화학측정을 위해 사용된 1.5 M LiAlCl₄/SOCl₂ 전해질 용액은 LiCl(Johnson matthey, Ultra dry, 99.995%)와 AlCl₃(Aldrich, Ultra dry, 99.99%)를 화학양론적으로 SOCl₂(Aldrich, 99.9%)에 녹여 제조하였다. 촉매로 사용하기 위한 착물합성은 이미 보고된 방법[23~24]에 의하여 합성했으며 이에 필요한 모든 시약들은 특급시약(Merk 및 Aldrich 회사제)들을 더 이상의 정제없이 시판품을 그대로 사용하였다. 원소분석(CHN)은 CARLO ERBA EA-1108으로, 금속정량은 Perkin-Elmer Model 603 AA spectrophotometer로 측정하였다. IR spectrum은 KBr pellet을 만들어 Perkin-Elmer783(4000~400cm⁻¹)로, UV-visible spectrum은 Hitachi-557로, ¹H-NMR spectra는 DMSO-d₆용매에서 Bruker AMX-300 spectrometer로, 열무게분석(TGA) 측정은 Perkin-Elmer 2 series를 사용하였다. 또한 산소 부재상태에서 전기화학 측정을 위해 LABCONCO glove box와 computer interface된 EG & G Princeton Applied Research model M 273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하였다.

2.2. 순환전압 전류법에 의한 전기 화학적 측정

순환전압전류 측정을 위한 실험은 Ar(99.99%)기체로 포화된 glove box에서 진행하였으며 작업전극은 BAS Electrochemistry 회사제 유리질 탄소전극(geometric area; 0.072cm²)을 사용하였고 이들 전극은 사용하기 전에 0.1μm Al₂O₃ 가루로 매번 연마하여 초음파 세척기로 세척하여 알코올로 씻은 후 건조하여 사용하였다. 보조전극으로는 백금전극을, 기준전극으로는 Li-선(Aldrich, 99.995%)을 사용하였다. 전기화학 측정을 위한 전해조는 water jacket으로 된 실린더형을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

LiAlCl₄ 전해질 용액에서 SOCl₂의 전기 화학적 환원 반응에 촉매로 사용한 리간드 및 전이금속(II) 착물들을 합성하였다. 이들 리간드와 착물들의 구조는 원소분석, 금속정량, UV-vis, IR, NMR 분광법 및 TGA 측정으로 분석하였다.

1,3-bis(salicylideneimino)propane; H_2 SALPR. 98% yield; mp. 54-56°C; Anal. Calcd for $C_{17}H_{18}N_2O_2$: C, 72.32; H, 6.43; N, 9.92; Found: C, 71.72; H, 6.39; N, 9.54; IR(KBr pellet, cm^{-1}): 3408(O-H), 3051(C-H), 2931(C-H), 1636(C=N), 1612(C=C), 1447(C=C), 1210(C-O); UV-vis(DMF, λ_{max} , $\epsilon \times 10^4$ $cm^{-1}M^{-1}$): 272(1.93), 306(2.47), 346(2.24); 1H -NMR(DMSO- d_6 , δ): 8.58(2H, CH=N), 7.45-6.87(8H, ArH), 3.68(4H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N), 2.03(2H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N), 12.80(2H, C₆H₄OH).

N,N' -propylenebis(salicylaldiminato) cobalt(II); [Co(II)(SALPR)]. 93% yield; mp. 309-310°C; Anal. Calcd for $C_{17}H_{20}N_2O_4Co$: C, 54.41; H, 5.37; N, 7.46; Co, 15.70; Found: C, 53.98; H, 5.25; N, 7.31; Co, 15.81. IR(KBr pellet, cm^{-1}): 3445(O-H), 3056(C-H), 2947(H), 1628(C=N), 1539(C=C), 1468(C=C), 1201(C-O), 758(Co-N), 582(Co-O); UV-vis(DMF, λ_{max} , $\epsilon \times 10^4$ $cm^{-1}M^{-1}$): 292(2.08), 388(0.44); Molar conductance(DMF, Λ , $ohm^{-1} cm^{-2} mol^{-1}$): 1.82; TGA(weight loss, %): 9.71 at 90-207°C, 32.86 at 207-416°C, 32.11 at 416-652°C, 25.32 at 652°C~.

N,N' -propylenebis(salicylaldiminato) nickel(II); [Ni(II)(SALPR)]. 87% yield; mp. 284-286°C; Anal. Calcd for $C_{17}H_{20}N_2O_4Ni$: C, 54.44; H, 5.37; N, 7.47; Ni, 15.65; Found: C, 55.73; H, 5.06; N, 7.72; Ni, 15.59. IR(KBr pellet, cm^{-1}): 3445(O-H), 3058(C-H), 2930(C-H), 1622(C=N), 1541(C=C), 1475(C=C), 1194(C-O), 752(Ni-N), 564(Ni-O); UV-vis(DMF, λ_{max} , $\epsilon \times 10^4$ $cm^{-1}M^{-1}$): 336(1.41), 389(1.35); Molar conductance(DMF, Λ , $ohm^{-1} cm^{-2} mol^{-1}$): 1.79; TGA(weight loss, %): 9.70 at 90-262°C, 33.95 at 262-428°C, 31.87 at 428-678°C, 24.48 at 678°C~.

N,N' -propylenebis(salicylaldiminato) copper(II); [Cu(II)(SALPR)]. 84% yield; mp. 324-325°C; Anal. Calcd for $C_{17}H_{18}N_2O_2Cu$: C, 59.38; H, 4.69; N, 8.15; Cu, 18.48; Found: C, 59.15; H, 4.67; N, 8.09; Cu, 18.93; IR(KBr pellet, cm^{-1}): 3059(C-H), 2936(C-H), 1616(ν C=N), 1539(C=C), 1472(C=C), 1193(C-O), 773(Cu-N), 598(Cu-O); UV-vis(DMF, λ_{max} , $\epsilon \times 10^4$ $cm^{-1}M^{-1}$): 298(1.74), 369(0.71), 552(0.38); Molar conductance(DMF, Λ , $ohm^{-1} cm^{-2} mol^{-1}$): 1.37; TGA(weight loss, %): 1.08 at 90-213°C,

39.64 at 213-638°C, 31.27 at 638-692°C, 28.01 at 692°C~.

N,N' -propylenebis(salicylaldiminato) manganese(II); [Mn(II)(SALPR)]. 85% yield; mp. 289-291°C; Anal. Calcd for $C_{17}H_{20}N_2O_4Mn$: C, 54.99; H, 5.43; N, 7.55; Mn, 14.80; Found: C, 55.15; H, 5.57; N, 7.64; Mn, 14.91; IR(KBr pellet, cm^{-1}): 3416(O-H), 3047(C-H), 2914(C-H), 1624(ν C=N), 1541(C=C), 1468(C=C), 1198(C-O), 756(Mn-N), 581(Mn-O); UV-vis(DMF, λ_{max} , $\epsilon \times 10^4$ $cm^{-1}M^{-1}$): 292(1.69), 323(0.60), 379(0.20), 527(0.13); Molar conductance(DMF, Λ , $ohm^{-1} cm^{-2} mol^{-1}$): 1.56; TGA(weight loss, %): 9.73 at 90-236°C, 33.89 at 236-462°C, 32.95 at 462-686°C, 23.43 at 686°C~.

Schiff base 금속(II) 착물들의 IR자료는 1610~1630 cm^{-1} 에서 ν (C=N)에 해당하는 강한 흡수 peak를 나타내고 있으며 이들 peak는 리간드에서보다 약 10~20 cm^{-1} 정도 단파수 쪽으로 이동하여 나타나고 있다. 이와같은 현상은 아조메틴에 있는 질소가 금속 이온에 배위결합함으로써 나타나는 결과로 본다. 또한, 750~780 cm^{-1} 및 570~600 cm^{-1} 에서 나타난 두 개의 흡수 peak는 각각 금속(II)-N 및 금속(II)-O에 대한 흡수띠로 볼 수 있다. DMF에서 측정된 착물들의 UV-Vis 스펙트라는 300~340 nm에서 $\pi \rightarrow \pi^*$ 흡수띠를, 380~400nm에서는 $d \rightarrow \pi^*$ 흡수띠를 나타내고 있다. DMSO- d_6 용매에서 Schiff base 리간드들의 1H -NMR 스펙트라는 6.87~7.45ppm에서 aromatic proton에 대한 peak를, 12.80ppm에서는 두 개의 phenolic group에 있는 O-H proton에 대한 peak를 보여주고 있으며 8.58ppm에서는 azomethine proton에 대한 peak를 나타내고 있다. 착물들의 TGA 분석 결과로 부터 Co, Ni 및 Mn 착물들은 물분자를 갖는 6배위 착물로 존재하나 Cu 착물은 물분자를 갖지 않는 4배위 착물로 존재함을 알 수 있다. 이들 조성 및 원소분석 결과로 부터 착물의 가상적인 구조는 Fig. 1과 같이 예측할 수 있으며 이들은 비수용매 및 $SOCl_2$ 에 잘 녹는다.

$SOCl_2$ 의 환원 반응에서 금속 착물들의 촉매능에 대한 연구는 이미 여러 연구자들에 의해서 보고되었다[25~31]. 예를들면 Doddapaneni는 금속-phthalocyanine (M-Pc) 촉매의 존재 하에서 $SOCl_2$ 의 환원이 진행될 때 두개의 환원전류 peak가 나타난다고 보고한 바 있다[31]. 또한 $LiAlCl_4$ 의 전해질을 포함

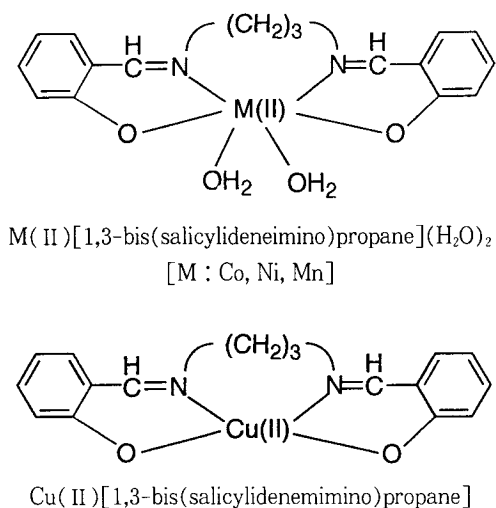
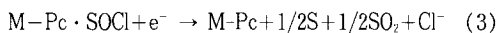
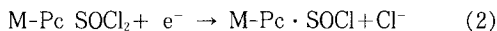


Fig. 1. Structures of free ligand and M(II) complexes(M; Co, Ni, Cu, Mn).

한 SOCl₂ 용액에 M-Pc를 첨가할 때 이들이 먼저 전극 표면에 흡착된 후 SOCl₂와 결합하여, 반응은 다음과 같이 연속적으로 2단계의 전자전이 반응이 일어난다고 보고하였다.



반응 (2)에서처럼 일 전자 전이반응이 진행될 때 첫 번째 환원 peak가 나타나고 반응 (2)에서 생성된 M-Pc · SOCl 이 빠른 속도로 반응(3)으로 진행될 때 두 번째 환원 peak가 나타난다고 보고하였다. Doddapaneni는 pyrolytic graphite 전극을 작업 전극으로 사용할 때 촉매를 첨가하지 않은 경우에는 SOCl₂의 단계적인 환원반응이 느리게 진행되어 2개의 환원 peak가 나타나지만, 촉매 첨가에 의한 반응은 빠르게 진행되어 SOCl₂의 환원에 의한 전류 peak는 하나로 나타난다고 보았다. 그러나 Madou등[32]은 유리질 탄소전극에서 SOCl₂의 환원반응을 조사한 결과 전류의 peak는 하나만 나타남을 보고하였다. Bernstein과 Lever[33]은 1,2-dichlorobenzene에 Co(II)-Pc가 촉매로 작용할 때 SOCl₂의 환원반응에 대하여 다음과 같은 EC' 메커니즘을 갖는 촉매 순환과정을 보고하였다.

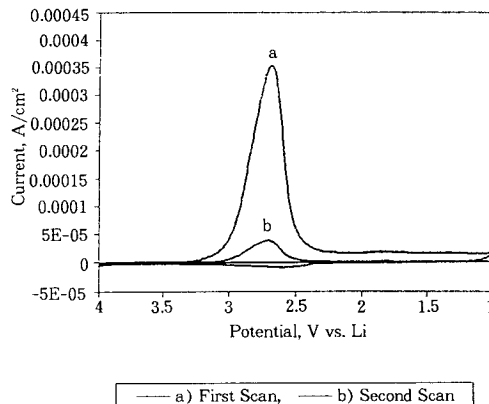
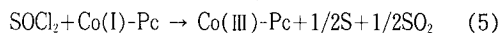
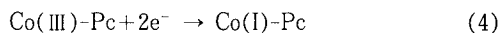


Fig. 2. Cyclic voltammograms recorded at the glassy carbon electrode for the SOCl₂ reduction (a) first scan, and (b) second scan. Scan rate was 50mV/s for both cases.



윗 식으로부터 Co(III)-Pc가 먼저 Co(I)-Pc로 환원된 후 환원된 Co(I)-Pc가 다시 Co(III)-Pc로 산화되면서 SOCl₂를 환원시키는 2전자 전이반응이 진행된다는 것을 알 수 있다. Bernstein과 공동 연구자는 순환 전압전류법으로 비수용매에서 묶은 SOCl₂ 용액의 환원 반응을 관찰하였으며, 이때 촉매로 사용된 Co(II)-Pc의 환원 전위는 SOCl₂의 환원전위에 영향을 미치지 않음을 보고한 바 있다. 본 연구에서 합성한 금속 착물들의 전기화학적 산화-환원 과정을 비수용매에서 측정된 결과 이들 착물들의 환원 전위는 SOCl₂의 환원전위에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

유리질 탄소전극에서 SOCl₂ 환원에 대한 대표적인 순환 전압-전류 곡선을 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2의 a)는 전극 표면을 깨끗이 처리한 다음 촉매가 첨가되지 않은 용액에서 첫 번째 주사한 곡선이며, b)는 연속적으로 주사한 두 번째 곡선이다. 이처럼 연속적으로 주사한 경우 SOCl₂의 환원전류는 크게 감소함을 볼 수 있는데 이와 같은 현상은 SOCl₂의 환원이 진행되는 동안 생성된 LiCl와 같은 물질이 전극 표면에 강하게 흡착하므로 고체-전해질 경계면(solid-electrolyte interface, SEI)을 형성하게 되어 이들이

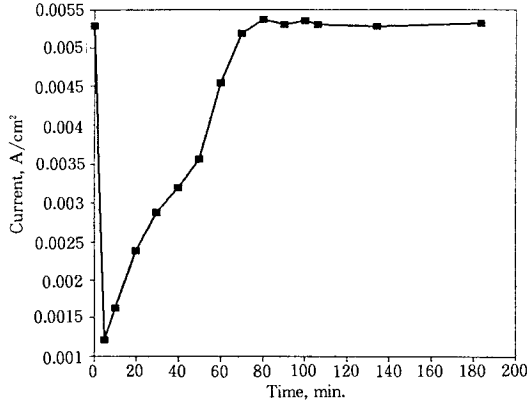


Fig. 3. Plots of the peak current vs. time for the reduction of SOCl_2 . Scan rate was 50 mV/s.

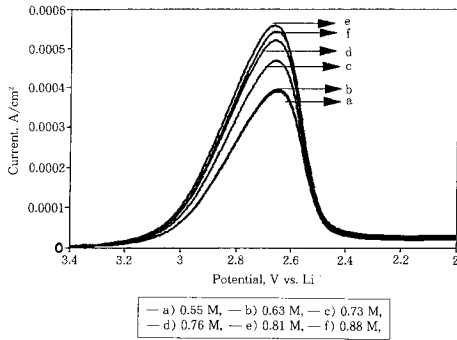


Fig. 4. Concentration dependency of the cyclic voltammograms recorded at the glassy carbon electrode for the reduction of SOCl_2 solution containing Co(II)(SALPR) ; a) 0.55, b) 0.63, c) 0.73, d) 0.76, e) 0.81, and f) 0.88. Scan rate was 50 mV/s.

SOCl_2 의 환원을 방해함으로써 나타난 결과로 본다. 그러나 이와 같은 SEI는 시간이 경과됨에 따라 다시 SOCl_2 용액에 녹게 된다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 본 실험에서는 Fig. 2의 b)를 측정한 후 약 90분이 지나면 다시 Fig. 3의 a)와 같은 현상을 재현할 수 있었다. 이와 같이 재현성 있는 실험을 진행하기에는 많은 시간이 소비되므로 본 실험에서는 매 측정마다 전극 표면을 처리하여 측정하였다. 전해질 용액에 첨가한 $[\text{Co(II)(SALPR)}]$ 촉매의 농도에 따른 SOCl_2 의 환원전류 곡선을 Fig. 4에 나타냈다. 촉매의 농도

Table 1. CV Peak Currents and Peak Potentials Observed for the Reduction of SOCl_2 Solution Containing M(II)(SALPR) at Glassy Carbon Electrode

Catalysts	Concentration (mM)	Peak Potential(V)	Peak Current(A)
—	—	2.649	2.43×10^{-4}
Co(II)(SALPR)	0.81	2.682	3.38×10^{-4}
Cu(II)(SALPR)	0.79	2.709	3.58×10^{-4}
Mn(II)(SALPR)	0.79	2.664	3.44×10^{-4}
Ni(II)(SALPR)	0.80	2.656	3.78×10^{-4}

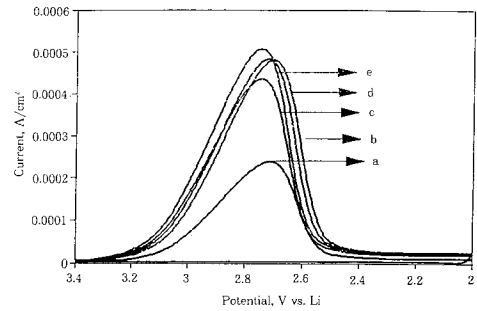


Fig. 5. Cyclic voltammograms recorded at the glassy carbon electrode for the reduction of the SOCl_2 solution containing : a) bare, b) Co(II)(SALPR) , c) Cu(II)(SALPR) , d) Mn(II)(SALPR) , and e) Ni(II)(SALPR) , respectively. Scan rate was 50 mV/s.

가 증가할 수록 환원전류는 증가하였으나 일정한 농도(약 0.8mM) 이상에서는 오히려 감소되는 경향이 있었다. 본 실험 자료로부터 이와 같은 현상에 대한 정확한 반응 메커니즘을 밝히기에는 무리가 따르며 이들을 규명하기 위해 다음 기회에 분광학적 방법 및 광화학적 방법을 이용하여 전극표면의 흡착 현상을 밝힐 예정이다.

주사 속도 50 mV/s에서 일정량의 촉매 첨가에 따른 순환 전압-전류곡선들을 Fig. 5에 나타냈으며 이로부터 얻은 SOCl_2 의 최대 환원전류와 환원전위를 Table 1에 나타냈다. Table 1에서 볼 수 있듯이 유리질 탄소전극에서 $[\text{Co(II)(SALPR)}]$ 촉매가 첨가된 경우 환원전위는 최고 60 mV 정도 양 전위 쪽으로 이동되었으며 환원전류는 약 150% 증가하였다.

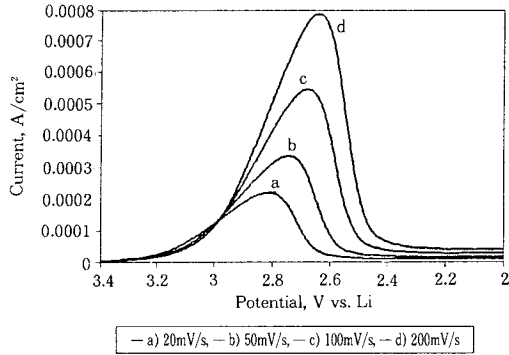


Fig. 6. Scan rate dependency of cyclic voltammograms recorded at the glassy carbon electrode for the reduction of SOCl₂ solution containing 0.80 mM Ni(II) (SALPR). Scan rates were a) 20, b) 50, c) 100, and d) 200 mV/s, respectively.

이들 결과로부터 알 수 있듯이 Li/SOCl₂ 전지를 제조할 경우 전해질용액에 본 연구에서 사용한 금속 착물 일정량을 촉매로 첨가한다면 전지의 기전력 범위를 넓힐 수 있으며 더욱 강력한 power를 갖는 전지를 구성할 수 있는 가능성을 보여주고 있다. 주사 속도 변화에 따른 순환 전압-전류 곡선은 모두 최대 환원전류를 갖는 촉매 첨가 상태에서 측정하였으며 대표적인 곡선을 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 주사속도의 증가에 따라 SOCl₂의 환원전류(*i_p*)는 증가하였고 환원전위(*E_p*)는 더 음 전위 쪽으로 이동되었다. 이와 같은 결과들로 미루어 보아 이 반응은 전체적으로 비가역적인 반응으로 진행된다고 본다[34]. SOCl₂의 환원전류 *i_p*들을 다음과 같은 식(6)에 따라서 *v*^{1/2}에 대하여 도시하였으며 그 결과를 Fig. 7에 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 탄소전극과 SOCl₂의 환원반응은 확산 지배적으로 진행된다고 본다. 여기서 *i_p*는 SOCl₂의 환원전류, *n*은 반응에 참여한 전자수, *α*는 이전계수, *n_a*는 반응 속도 결정 단계에 관련된 전자수, *A*는 작업전극의 면적, *C_o^{*}*는 SOCl₂의 바탕농도(0.0137 mol/cm³), *D_o*는 SOCl₂의 확산계수(cm²/s), 그리고 *v*는 주사속도를 나타낸다. 또한 다음과 같은 식

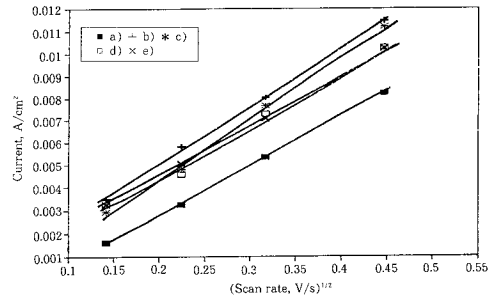


Fig. 7. Plot of *i_p* vs. *v*^{1/2}; a) bare, b) Co(II) (SALPR), c) Cu(II) (SALPR) d) Mn(II) (SALPR), and e) Ni(II) (SALPR).

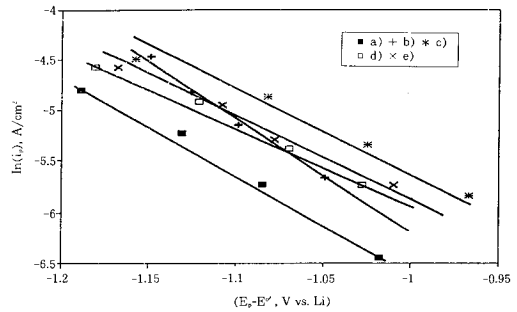


Fig. 8. Plot of ln(*i_p*) vs. *E_p* - *E^o*; a) bare, b) Co(II) (SALPR), c) Cu(II) (SALPR) d) Mn(II) (SALPR), and e) Ni(II) (SALPR).

(7)으로부터 *E_p*에 대하여 ln(*i_p*)를 도시[34]하였으며 이들 결과를 Fig. 8에 나타냈다.

$$i_p = 0.227 n F A C_o^* k^o \exp[-(\alpha n_a F / RT)(E_p - E^o)] \quad (7)$$

여기서 *k^o*는 교환속도상수(cm/s), 그리고 *E^o*는 SOCl₂의 형식전위(3.734 V vs. Li/Li⁺)를 나타낸다. 식 (7)에 따라 도시한 Fig. 8의 직선의 기울기로부터 얻은 *n_a*를 Fig. 7의 직선의 기울기식에 대입하여 SOCl₂의 확산계수 *D_o*를 얻었다. 또한 net SOCl₂ 용액의 바탕용액 *C_o^{*}*를 Fig. 8로부터 얻은 *Y*축 절편 ln(0.227 n F A C_o^{*} k^o)에 대입하여 교환속도상수 *k^o*를 구하였다.

이와 같은 방법들에 의해 얻은 속도인자들은 Table. 2에 종합하여 나타냈다. Fig. 7과 8의 기울기와 *Y*축 절편으로부터 얻은 확산계수 *D_o*는 10⁻⁸~

Table 2. Kinetic Parameters for the Reduction of SOCl_2 Solution Containing M(II) (SALPR) at Glassy Carbon Electrode

Catalysts	Concentration(mM)	αn_s	D_0 (cm^2/s)	k^0 (cm/s)
—	—	0.19	5.67×10^{-9}	1.89×10^{-9}
Co(II)(SALPR)	0.81	0.18	1.10×10^{-8}	3.75×10^{-8}
Cu(II)(SALPR)	0.79	0.22	1.23×10^{-8}	7.46×10^{-8}
Mn(II)(SALPR)	0.79	0.21	8.47×10^{-9}	2.79×10^{-8}
Ni(II)(SALPR)	0.80	0.21	9.19×10^{-9}	3.93×10^{-8}

$10^{-9}\text{cm}^2/\text{sec}$ 이고, 교환속도 상수 k^0 는 $10^{-6}\sim 10^{-7}\text{cm}/\text{sec}$ 로 주어졌다. 반면 Chiu[35]등은 순환 전압-전류법에 의한 확산계수가 $10^{-10}\sim 10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$ 로 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 전압-전류법에 의해 얻은 확산 계수 값은 Chiu등이 보고한 값보다 다소 큰 값으로 주어졌으며, 이와 같은 현상은 SOCl_2 가 환원될 때 생성되는 LiCl 과 같은 물질이 전극표면에서 일어나는 부동화의 정도가 전극의 재질에 따라 다르기 때문에 나타난 결과로 볼 수 있다.

4. 결 론

이상과 같은 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 본 연구에서 사용된 전이금속(II) 착물들은 SOCl_2 환원반응에서 촉매로 작용하며 촉매 분자들이 먼저 전극표면에 흡착된다.

2. 흡착된 분자들이 전극 표면에서 먼저 환원되고 이들이 SOCl_2 를 환원시키면서 자기 자신은 산화 됨으로서 촉매 순환 과정을 완결시킨다.

3. 각 촉매들은 SOCl_2 를 환원시킬 수 있는 최적의 농도를 갖는다.

4. 유리질 탄소 전극에서 SOCl_2 의 환원전류 밀도는 최고 150% 정도 증가하였다.

5. 주사속도 증가에 따른 SOCl_2 의 환원전류는 증가하였고 환원전위는 음 전위 쪽으로 이동되었으며 이들 환원반응은 확산 지배적인 반응이 비가역적으로 진행되었다.

감 사

본 논문은 1995년도 교육부 기초과학 육성 연구비

(BSRI 95-3429)와 1993년도 한국과학재단(93-0500-08-01-3)의 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 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. ehl, 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, in *Power Sources*, 7, Proceedings of the 11th International Power Sources Symposium, J Thomson, Ed., 583, 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**, 2035(1979).
7. W. L. Borden and A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1419(1980).
8. K. M. Abraham, R. M. Mank, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2091(1980).
9. H. V. Venkateshy and D. J. Saathoff, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 773(1981).
10. W. K. Istone, R. J. Brodd, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1853(1980).
11. H. V. Venkatesetty 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**, 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, *J. Power Source*, **36**, 127(1991).
 18. K. M. Abraham, *J. Power Source*, **34**, 81(1991).
 19. K. M. Abraham, *Electrochim. Acta.*, **37**, 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. F. M. Ashmawy, C. A. McAwiffe, R. V. Parish, J. Tames, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1391 (1985)
 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 No. 83(1981).
 27. N. Doddapaneni, *J. Electrochem. Soc.*, *Spring Meeting*, **81-2**, Abstract No. 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.*, Submitted (1995)
 31. N. Doddapaneni, *Proc. 32nd Power Symp.*, 525 (1986).
 32. M. J. Madou, J. J. Smith, and S. Szpak, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2794(1987)
 33. P. A. Bernstein and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **29**, 608(1990).
 34. A. J. Bard and L. R. Faulkner, See, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York, Chap. 6(1980).
 35. J. G. Chiu, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, *J. Power Sources*, **21**, 119(1987).
 36. C. H. Pyun and S. M. Park, *Anal. Chem.*, **58**, 251(1986).