

질산염 이온의 전해 환원을 위한 Sn-modified Pt 전극 표면에서의 Sn 안정성 거동 특성

김광욱[†] · 김성민 · 김연화 · 이일희 · 지광용

한국원자력연구소
305-600 대전시 유성구 덕진동 150
(2007년 4월 17일 접수, 2007년 6월 6일 채택)

Stability Characteristics of Sn Species Behavior on Surface of a Sn-modified Pt Electrode for Electrolytic Reduction of Nitrate Ion

Kwang-Wook Kim[†], Seong-Min Kim, Yeon-Hwa Kim, Eil-Hee Lee and Kwang-Yong Jee

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Deokjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 17 April 2007; accepted 6 June 2007)

요 약

본 논문에서는 질산염 이온의 환원을 위한 Sn의 흡착 또는 전착을 가지는 Sn-modified Pt 전극의 안정성이 평가되었다. 전극의 불안정성의 원인을 찾기 위하여 전극이 접하는 용액과 전극에 가해지는 전압에 따른 Pt 표면에서 Sn의 전기화학적 및 재료적 변화가 조사되었다. 제작된 Sn-modified Pt 전극 표면의 Sn은 hydroxide 형태로 존재하여 물, 특히 산 용액에서 방치하는 것에 의해서도 용해되어 쉽게 전극의 활성이 감소되었으며, 질산염 이온의 환원 시 전극에 Sn(OH)₂와 Sn의 산화-환원 평형 전압 보다 음의 전압이 가해질 때 전극 표면의 Sn hydroxide는 Sn으로 환원되어 Pt 전극 내부로 고체 확산되었고, 이는 Sn-modified Pt 전극의 활성을 감소시켰다. Sn의 고체 확산은 전극에 가해주는 전압에 비례하였다. Sn을 Pt에 코팅시키기 위하여 UPD 조건에서 흡착하는 것 보다 많은 Sn을 Pt 표면에 붙일 수 있는 Sn을 Pt에 전해 전착시키는 것이 질산염 이온의 환원하는 동안 전극의 건전성을 유지하는데 유리하였다.

Abstract – This work investigated the stability of a Sn-modified Pt electrode, which was used for reduction of nitrate, fabricated by an adsorption or electro-deposition of Sn on Pt. In order to find the causes for instability of the electrode, the effects of the solutions in which the electrode was used and the potential applied to the electrode on the electrochemical and metallurgical behaviors of Sn on Pt were studied. The Sn of freshly- prepared modified-Sn Pt electrode existed as Sn hydroxide form, which brought about an easy loss of the electro-activity of the electrode even staying in water, especially in acid solution. When the Sn-modified Pt electrode was used for the reduction of nitrate, the electro-activity of the electrode was affected depending on the potential applied to the electrode. When a more negative potential than the redox equilibrium potential between Sn(OH)₂ and Sn was applied to the electrode, the Sn hydroxide was converted to Sn that could diffused into Pt, which led to the loss of electro-activity of the electrode as well. The solid diffusion of Sn increased linearly with the applied potential. The Sn-electrodeposited Pt electrode which had more Sn on the electrode was more favorable to maintaining the integrity of the electrode during the reduction of nitrate than the Sn-adsorbed Pt electrode prepared in the under-potential deposition way.

Key words: Nitrate Reduction, Sn-atom, Sn-electro-deposition, Sn-adsorption, Solid Diffusion, Pt Electrode

1. 서 론

폐수 중에 존재하는 질산염 이온(nitrate)은 여러 가지 환경 문제를 발생시킬 수 있으므로 이를 제거하기 위한 한 방법으로 전기화학적 방법이 최근 많은 관심을 끌고 있다. 질산염 이온은 질소화합물 중 산화상태가 가장 높아 전해 환원을 통하여 질소 가스나 다른

질소 화합물 형태로 변환될 수 있다. 이때 사용될 수 있는 전극으로 Pt, Ni, Ti, Cu와 같이 단순한 금속 형태의 전극체는 효과적이지 못하여, Pt, Pd 등의 전극 표면에 촉매로 작용하는 Sn, Cu, Ge 등의 금속 입자를 sub-monolayer 상태로 흡착시켜(일명 adatom) 전극의 활성을 높이는 연구가 최근 많이 수행되고 있고, 특히 Sn을 흡착시킨 Pt 전극이 매우 효과적이라고 보고되고 있다[1-6]. 본 연구의 선행 기초 실험에서는 Sn이 흡착된 Pt 전극은 Pt에 비하여 질산염 이온에 대한 전극 활성이 매우 크게 증가하는 것은 관찰하였으나, Pt

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

표면에 존재하는 Sn 자체의 불안정성에 때문에 Sn-흡착 Pt 전극은 전해 시간에 따라 전극 활성의 감소와 전극 특성이 변화되어 Sn-흡착 Pt 전극을 실질적으로 질산염 이온의 분해에 활용 하는데 문제가 있음을 확인하였다.

질산염 이온에 대하여 전해 촉매 작용을 하는 Sn을 Pt 전극 표면에 흡착시키기 위해서는 Pt 전극을 Sn 이온이 Sn^0 으로 환원되는 도금 전압보다 약간 높은 전압에서 전착시키는 UPD(under potential deposition) 방법을 사용하거나, Pt 전극을 단순히 Sn 이온 용액에 담그는 방법을 사용한다[1, 7]. Pt 전극 표면에 존재하는 Sn은 전극에 전압이 가해질 때 부분적으로 Pt 금속 내부로 고체 확산(solid diffusion) 될 수 있으며, Pt 내부로 확산된 Sn의 일부는 전극의 전해세정(electro-cleaning)을 통해 다시 표면으로 나오기도 하는 것으로 알려져 있다. 또한 Pt 표면에서 Sn의 흡·탈착 과정은 비가역적으로 진행이 되어 Pt 전극 표면 특성을 복잡하게 변화시키며, Pt 표면에서 Sn의 거동은 Pt 전극 표면의 이력(history)에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[1, 7-9]. 전극 표면의 Sn의 Pt 내부로의 확산이 Sn-흡착 Pt 전극의 불안정의 한 요인이 될 수 있다고 생각되지만, 아직 Sn-흡착 Pt 전극에서 Sn의 안정성에 관하여 구체적인 연구는 거의 이루어지지 않은 상태이다.

따라서 본 논문에서는 질산염 이온의 분해를 위한 Pt 표면에서 Sn을 흡착시키거나 전착시켜 만들어진 Sn-modified Pt 전극의 안정성에 영향을 주는 여러 요인과 이에 따른 Sn-modified Pt 전극의 질산염 용액에서 전극 특성 변화를 조사하였고, 이를 바탕으로 Sn-흡착 Pt 전극의 안정성을 높이기 위한 방법이 제시되었다.

2. 실험방법

본 연구에서 전해 반응 실험은 4구 플라스크에 대상 전해 용액을 100 ml 채운 3 전극 셀과 potentiostat(BAS 100B 또는 Zahner IM6EX)을 통해 수행되었다. 대용 전극으로는 Pt, 참조 전극으로는 SSE(silver silver chloride electrode) 전극을 사용하였다. 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 $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ 인 초 순수를 사용하였다. Sn-modified Pt 전극을 만들기 위해 사용되는 Pt 전극은 99.9% 순도의 직경 1.5 mm 길이 1 cm의 Pt 와이어를 사용하였다. Pt 와이어는 1~2 분간 왕수처리 후 초음파 및 철저한 증류수 세척을 하였고, 이후 0.5 M H_2SO_4 용액에서 $-0.21 \sim -1.3 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 전위 구간을 300 mV/sec 속도로 10분간 주사시키는 전해세정을 통해 전형적인 Pt의 수소와 산소 흡·탈착 피크가 관찰되도록 한 후 Sn을 Pt 전극 표면에 흡착 또는 전착시켰다.

Sn-흡착 Pt 전극은 0.1 M HClO_4 에 SnCl_2 (0.2~5 mM)이 용해된 Sn 용액에 Pt 와이어를 담그거나, Sn^{+2} 이온의 도금 전압인 약 $-0.4 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 보다 큰 양의 전압을(Fig. 3설명 부분 참조) 가하여 제작하였으며[1, 2, 5, 10], Sn-전착 Pt 전극은 $-0.4 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 보다 낮은 음 전압에서 Sn을 도금시켜 제작하였다. Pt 전극에 Sn의 흡착이나 전착은 1~10분간 수행되었다. 제작된 Sn-modified Pt 전극의 Sn 표면 덮힘율(coverage) 평가는 제작된 전극을 0.5 M H_2SO_4 용액에 넣고 수소의 흡·탈착 전위 구간에서 측정된 순수한 Pt 전극과 Sn-modified Pt 전극의 cyclic voltammogram 면적인 충전 용량(charge capacity)의 변화 즉, Pt 표면의 수소 흡·탈착 사이트 변화를 통하여 계산하였다

[1-4, 11, 12]. Sn-modified Pt 전극을 사용한 질산염 이온의 환원 특성을 보기 위하여 제작된 Sn-modified Pt 전극은 0.05 M NaNO_3 을 가지는 0.1 M HClO_4 의 질산염 용액에서 linear voltammogram이 측정되었다. 이때 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[13, 14]. Sn-modified Pt 전극에서 질산염 이온의 환원 반응 중 전극 표면 위의 Sn 안정성을 보기 위하여 0.05 M NaNO_3 을 가지는 0.1 M HClO_4 의 질산염 용액에서 Sn-흡착 Pt 전극에 일정한 전압($-0.3 \sim -1.2 \text{ V}_{\text{SSE}}$)을 1~2 시간 정도 가하면서 chronoamperogram과 linear voltammogram의 변화를 관찰하였다. Sn 이온이 Pt 표면에서 5분 이상 전착되는 경우 Pt 표면에 Sn의 침착과정 중에서 생성되는 Sn hydroxide 형태의 파잉의 고형물이 관찰되는데, 이런 경우 voltammogram 측정 시 재현성의 문제가 생겨 3회의 linear voltammogram을 측정 후 3번째의 결과를 초기 값으로 사용하였다.

Sn-modified Pt 전극의 표면 특성과 Sn의 Pt 내부 고체 확산에 의한 Pt 내의 Sn 농도 구배 변화를 관찰 하기 위하여 질산염 이온 용액에서 일정 시간 동안 전해 반응 전·후의 전극에 대하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy: ESCALB-200R)와 AES(auger electron spectroscopy: Phi 600 SAM) 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Sn-modified Pt 전극의 제작 특성

이전의 논문들에서 나타났듯이 Pt에 Sn을 흡착시킨 전극은 질산염 이온에 대해 높은 전극 활성을 보인다[1, 6, 12], 본 연구의 기초 실험에서 Sn-흡착 Pt 전극은 제작된 후 보관되는 용액 조건에 따라 전극 특성이 크게 변화되는 것과 질산염 용액의 환원 과정에서도 전극 특성이 지속적으로 변화되는 것이 관찰되었다. 따라서 Sn-흡착 전극의 사용에 따른 전극 표면에서 Sn의 안정성을 평가하기 위해 Sn-흡착 Pt 전극이 potentiostat의 cell-off 상태에서 0.5 M 황산 용액 전해 셀 내에 단순히 머무는 시간에 따른 cyclic voltammogram의 변화가 나타나 있고, Fig. 1(B)에는 그때의 0.1 M HClO_4 에 0.05 M 질산염 이온을 가지는 용액에서의 linear voltammogram이 함께 나타나 있다. 여기서 Pt 전극 표면에 Sn 흡착은 0.5 mM SnCl_2 용액에서 1분간 Pt 전극에 0.0 V_{SSE} 의 전압을 가하는 것에 의해 이루어졌다. 순수한 Pt 전극에서는 뚜렷한 수소 흡·탈착 피크가 나타나나 촉매 작용을 하는 Sn이 표면에 존재하지 때문에 질산염 용액에 대한 전극 활성은 거의 보이지 않는다. Pt에 Sn이 흡착된 후에는 Fig. 1(A)에서 보듯이 수소 흡·탈착 피크는 사라지며 질산염 용액에 대해서 높은 전극 활성을 보인다. 그러나 0.5 M 황산 용액 내에 단순히 체류하는 시간이 증가하는 것에 따라 수소 흡·탈착 피크가 다시 나타나며 동시에 질산염 이온에 대한 전극 활성이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Pt 표면에 Sn 황산 용액에서 Pt 표면으로부터 사라지는 것을 의미한다. Pt 표면에 수소 흡·탈착 피크 적분 값과 Sn이 흡착된 후 수소 흡·탈착 피크 적분 값의 차이에 의해 계산되는 Sn 덮힘율은 Sn 흡착 후 약 74% 이나 단순히 황산 용액에 체류하는 것에 의해 감소되어 40분 후에는 약 12% 정도로 크게 감소

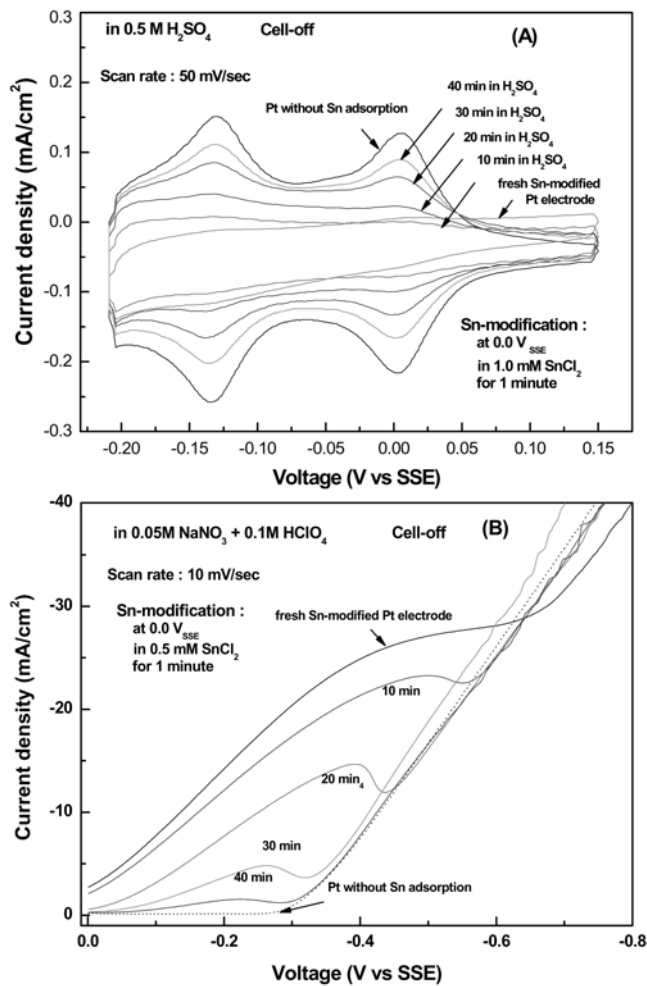


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Sn-modified Pt electrode according to staying time of the electrode in 0.5 M H_2SO_4 under cell-off.

된다. 이때 Sn 흡착률 계산 시 수소 흡-탈착 cyclic voltammogram로부터 계산되는 충전용량 값으로부터 non-faradic 전류 높이에 의해 나타나는 충전용량 값은 배제되었다. Fig. 2(A)에는 Fig. 1에서 보이는 cell-off 상태와 셀이 potentiostat에 연결된 open circuit 셀 상태 즉, OCP(open circuit potential) 상태에서 Sn-흡착 Pt 전극이 0.5 M 황산 용액에 체류하는 시간에 따른 Pt 전극 표면의 Sn 덮힘율의 변화가 비교되어 나타나 있다. 두 경우 모두 0.5 M 황산 용액에서 약 10분 후 부터는 Sn 덮힘율이 급격히 감소되며, OCP 상태가 cell-off 상태보다 Sn의 표면 감소가 더 빨리 일어나 40분 후에는 Sn 덮힘율이 약 5% 정도까지 떨어졌다. Fig. 2(B)에는 Sn-흡착 Pt 전극이 본 연구 사용되는 질산염 용액의 기저 용액인 0.1 M HClO_4 용액에서 cell-off 상태와 셀의 OCP 상태에서의 용액에 체류하는 시간에 따른 Pt 전극의 Sn 덮힘율 변화가 나타나 있다. 용액에 단지 40분 간 잠겨있을 때 Sn-덮힘율은 약 6% 정도만 감소하여 0.5 M 황산용액에 비하여 그 변화가 매우 작다. 이 결과는 본 연구에서 Sn-modified Pt 전극의 질산염 이온에 대한 여러 가지 전극활성 변화 실험을 하기 위해 사용되는 매질인 0.1 M HClO_4 용액은 약산으로 여기에서는 황산 용액에 비하여 상대적으로 Sn-modified Pt 전극이 안정적임을 의미한다. 용액과 접하는 Sn-흡착 Pt 전극의 Sn 불안정성 원인은 Sn-흡착 Pt 전극의 표면 XPS의 결과를 보이는 Fig. 8

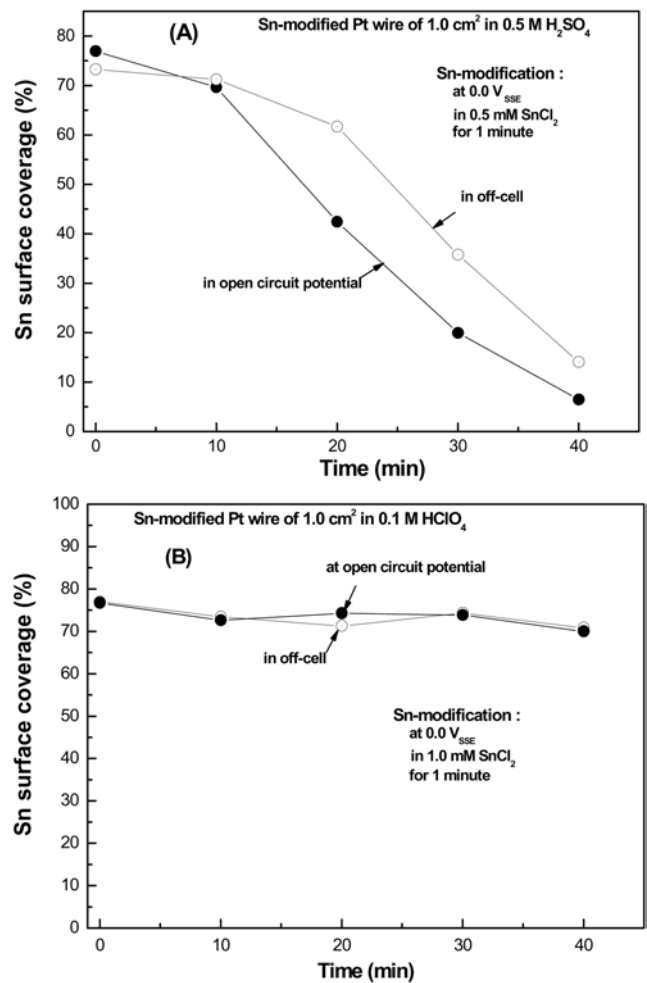


Fig. 2. Sn coverage on Sn-modified Pt electrode with staying time of the electrode in 0.5 M H_2SO_4 or 0.1 M HClO_4 under cell-off and open circuit potential.

에서 다시 언급되지만, Pt 표면에서 Sn이 Sn hydroxide 형태로 존재하기 때문으로 생각된다. Sn 금속은 물과 접촉하면 쉽게 hydroxide 형태로 변환되는 것으로 알려져 있다. Sn^{+2} 이온과 Sn^0 의 산화-환원 평형 전압($E^\circ\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}^0$)은 $-0.34 \text{ V}_{\text{SSE}}(-0.13 \text{ V}_{\text{SHE}})$ 이고, Pt 표면에 hydroxide 형태로 존재하는 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 과 Sn^0 의 산화-환원 평형 전압($E^\circ\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$)은 $-0.43 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 으로 알려져 있으므로[15], Sn-modified Pt 전극에 이러한 전압보다 낮은 음전압이 걸리지 않는 상태에서 용액에 방치되는 경우 쉽게 Pt 표면의 Sn은 용해되어 떨어질 수 있다는 것을 생각할 수 있다. Off-cell 상태보다 OCP 상태에서 Sn 흡착율의 빠른 감소 이유는 관찰되는 셀에서의 OCP 값이 약 $+0.4 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 정도로 이것은 Pt 전극에 흡착된 Sn이 Sn^{+2} 이온으로 용해시키는 전압으로 작용함으로써 흡착된 Sn이 용해되었기 때문으로 생각된다. 이러한 결과들로부터 Sn-modified Pt 전극의 Sn 흡착율을 측정하기 위하여 통상 사용되는 0.5 M 황산 용액에서 $-0.2 \sim +0.15 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 전위 구간의 cyclic voltammogram의 측정 시 전극이 황산에서는 체류되는 것과 전극에 Sn의 산화 전압이 가해지는 것에 의해 Pt 표면의 Sn이 쉽게 용해될 수 있으므로 Pt의 Sn 덮힘율 측정을 신속히 하지 않으면 Sn 덮힘율 측정 시 오류를 낼 수 있다는 것을 의미한다. 제작된 Sn-흡착 Pt 전극이 먼저 황산 용액에서 Sn 덮힘율 측정이 이루어지고 이후 질산염 용액에서 전극의 활성실험을 수행한

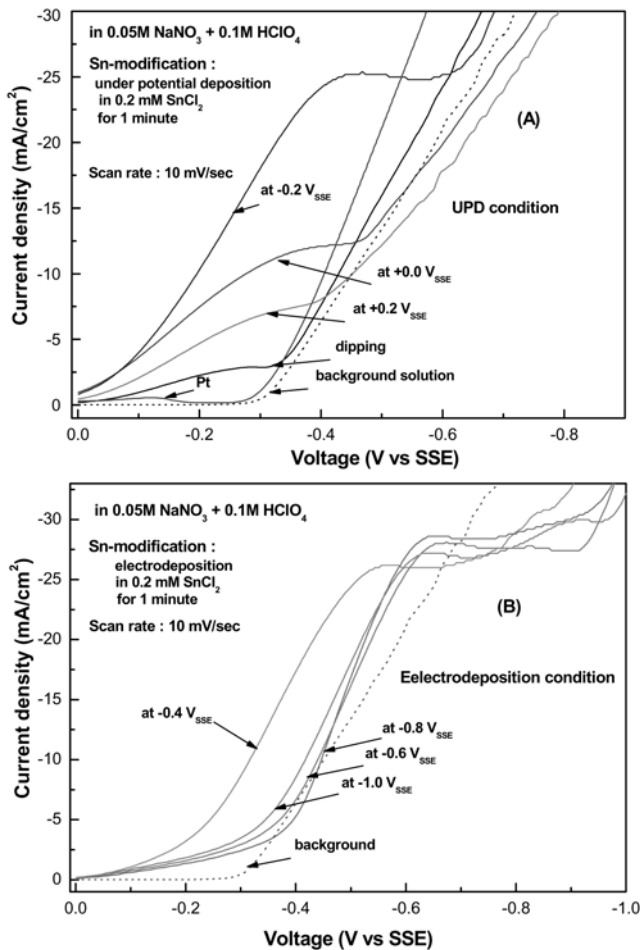


Fig. 3. Linear voltammograms of Sn-modified Pt electrodes prepared by UPD (A) and by electrodeposition (B) in a nitrate solution of 0.05 M NaNO_3 in 0.1 M HClO_4 .

다면 황산용액에서 Sn-덮힘을 측정 시 야기되는 Sn 덮힘을 변화에 따른 질산염 용액에서 전극 활성화 실험의 차이가 발생된다. 따라서 이후의 실험에서는 Sn-흡착 Pt 전극을 동시에 2개씩 만들어 Sn 덮힘을 측정과 질산염이온 용액에서의 Sn-흡착 Pt 전극의 활성화 실험에 각각 사용하였다.

Fig. 3에는 0.05 M 질산염 이온 용액에서 Sn을 UPD 조건에서 Pt 표면에 흡착시켜 만든 Sn-modified Pt 전극과 전해 도금에 의해 전착시켜 만든 Sn-modified Pt 전극에 의한 linear voltammogram이 나타나 있다. Sn의 UPD 흡착은 Sn^{2+} 이온이 Sn^0 로의 환원되는 산화-환원 표준 평형 전압($E^\circ\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$)인 $-0.34 \text{ V}_{\text{SSE}}(-0.13 \text{ V}_{\text{SHE}})$ 보다 양의 전압을 걸어준 상태에서 Pt에 Sn을 흡착하는 것이다. 이때 사용된 Sn^{2+} 이온 농도가 0.2 mM 용액을 사용하므로 사용되는 용액 조건에서 산화-환원 평형 전압은 Nernst 식을 사용할 때 $-0.45 \text{ V}_{\text{SSE}}(-0.24 \text{ V}_{\text{SHE}})$ 이 된다. Fig. 3(A)에는 Pt전극을 Sn^{2+} 용액에 단순히 담갔을 때와 전극에 $+0.2, 0.0, -0.2 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 전압을 인가하여 만든 Sn-흡착 Pt 전극의 질산염 이온 용액에서의 전극 활성화 결과를 보여주는 linear voltammogram이 나타나 있다. Pt 표면에 Sn 흡착을 위해 Pt 전극을 Sn 이온 용액에 단순히 담근 경우와 -0.45 V 보다 큰 양의 전압을 인가하여 Sn을 흡착하는 경우를 비교할 때, Sn 흡착 시 Pt 전극에 음 전압이 가해질수록 질산염 이온에 대한 전극 활성이 증가하며

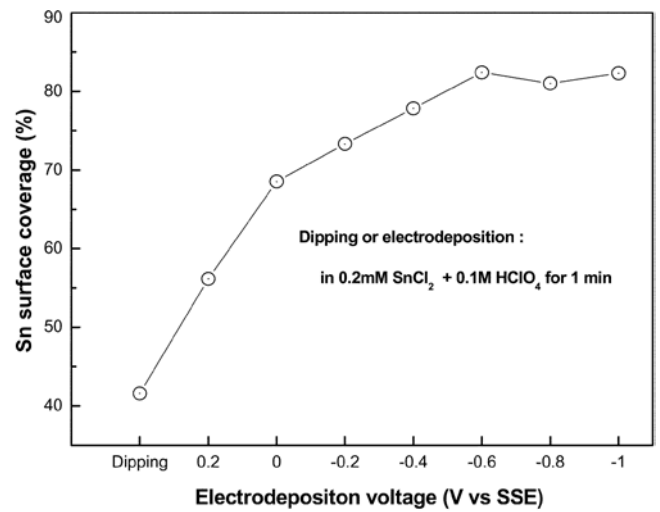


Fig. 4. Change of Sn coverage on Sn-modified Pt electrode with the potential applied for the preparation of Sn-modified Pt electrode.

수소 발생 전압이 음 전위 방향으로 이동하는 것을 보인다. Fig. 3(B)에는 Sn^{2+} 이 전착시킬 수 있는 0.45 V 보다 낮은 음의 전압에서 만들어진 Sn-전착 Pt 전극의 결과가 나타나 있다. Sn-전착 Pt 전극에서는 Sn 전착을 위해 인가되는 전압에 관계없이 질산염 이온에 대해 거의 비슷한 한계전류를 가지는 전극 활성화 보이며 Sn-흡착 Pt 전극에 비하여 수소 발생전압은 더욱 음 전위 방향으로 이동하여 약 $-0.8 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 이하에서 수소가 발생됨을 볼 수 있다. 이것은 Pt 전극 표면이 Sn으로 완전히 덮여 Pt 전극 자체가 Sn 전극화가 되었음을 의미한다. Sn 금속은 Pt 금속에 비하여 수소 발생에 대한 과전압이 -0.5 V 더 큰 것으로 알려져 있다[16]. Fig. 4에는 Fig. 3에서 사용된 전극의 Sn 덮힘율이 나타나 있다. Pt 전극에 Sn 흡착 시 전극에 음의 전압을 걸어줄수록 전압이 Sn 전착 조건인 -0.4 V 이하에서는 전극에 가해지는 전압에 따라 Sn 덮힘율이 증가하지만, -0.4 V 이상의 Sn 전착 조건에서는 덮힘율은 가해주는 전압에 관계없이 거의 80% 정도로 거의 일정해 짐을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Sn-modified 전극을 만들 때 단순히 UPD 조건에서 만들어진 Sn-흡착 전극보다 Pt 전극 표면을 충분히 Sn으로 덮인 Sn-전착 전극이 높은 질산염 이온에 대한 활성을 보이며 수소에 대한 과전압이 높으므로 실제적인 사용에 있어 보다 유리하다는 것을 의미하지만, Shimazu 등이[17] 0.025 mM SnCl_2 용액에서 Pt를 담가 만든 Sn-흡착 전극이 Sn 덮힘율이 약 35%일 때 질산염 이온에 대한 최대 전극활성을 보이는 결과와는 차이를 보인다.

3-2. 제작된 Sn-modified Pt 전극의 안정성

본 연구에서는 제작된 Sn-modified Pt 전극이 실제로 사용될 경우 발생할 수 있는 전극의 불안정성을 알기 위하여 Sn-modified Pt 전극이 단순히 수용액에 방치하여 둔 경우와, $E^\circ\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 전압 보다 높거나 또는 낮은 정 전압을 전극에 일정시간 가한 후 각의 경우에 대해 전극 특성 변화 실험을 수행하였다. Fig. 5에는 Pt를 1 mM 또는 5 mM SnCl_2 용액에 10분간 단순히 담가 Pt 표면에 적은 양의 Sn만이 존재하는 Sn-흡착 전극(A)과 5 mM SnCl_2 용액에서 $-0.5 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 전압을 10분간 가해 많은 양의 Sn이 표면에 존재하는 Sn-전착 Pt 전극(B)를 단순히 증류수에 일정 시간 방치한 후 0.05

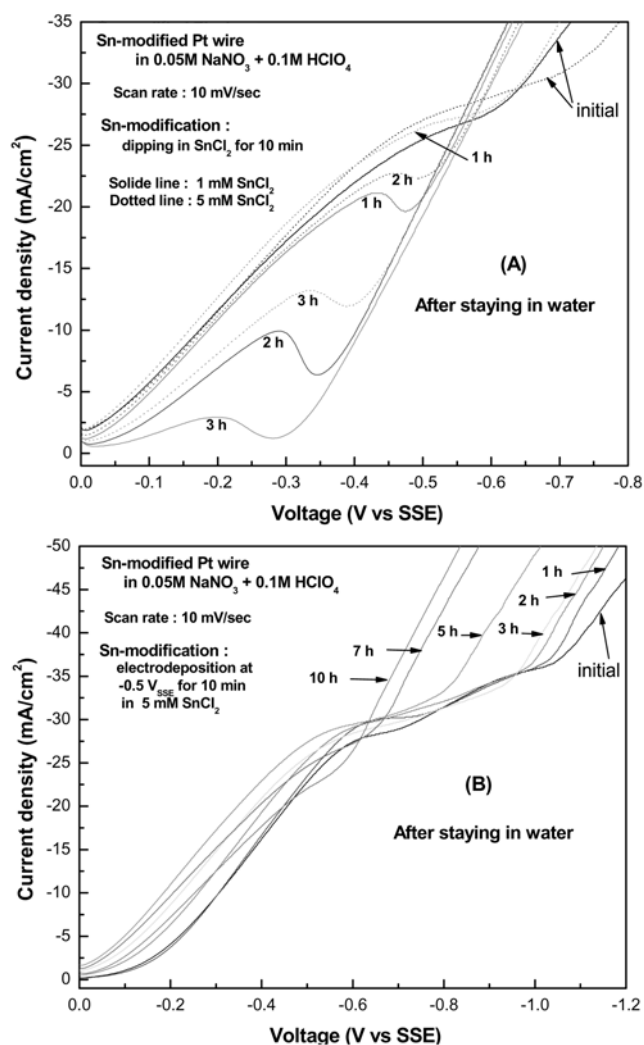


Fig. 5. Linear voltammograms of Sn-modified Pt electrodes prepared by UPD (A) and by electrodeposition (B) in a nitrate solution of 0.05 M NaNO_3 in 0.1 M HClO_4 after every stay in water for one hour.

M 질산염 용액에서 측정된 linear voltammogram이 나타나 있다. Fig. 5(A)에서 Sn-흡착 Pt 전극은 단순히 증류수에 방치되는 시간에 따라 쉽게 전극 활성이 잃어감을 볼 수 있어 만들어진 Sn-흡착 Pt 전극은 질산염 용액에서 3시간 후에는 전극이 활성을 거의 잃음을 볼 수 있다. 5 mM SnCl_2 용액에서 만들어진 Sn-흡착 Pt 전극은 1 mM에서 SnCl_2 용액에 만들어진 전극 보다 느리게 전극 활성이 없어짐을 또한 볼 수 있다. 이때 본 논문에서 나타나지 않지만 수용액에 방치된 Sn-흡착 Pt 전극을 수소 발생영역에서 cyclic voltammogram을 측정하면 Fig. 1에서와 마찬가지로 수소의 흡-탈착 피크가 다시 살아나면서 Sn 덮힘율은 크게 줄어듦을 관찰할 수 있었다. Fig. 5(B)에는 Sn-전착 Pt 전극이 증류수에 방치되는 시간이 증가할수록 수소 발생 전위가 양 전위 방향으로 이동을 하고 10시간 후에는 질산염 용액에서의 전극 활성 정도가 Fig. 5(A)에서 보이는 Sn-흡착 Pt 전극의 제작 초기의 전극 활성 정도까지 감소됨을 볼 수 있다. Fig. 5의 결과는 제작된 Sn-modified Pt 전극 표면에 존재하는 Sn은 수용액 속에서 불안정하여 쉽게 Pt 표면으로부터 떨어져 나감을 의미하며, 표면에 흡착된 Sn의 양에 따라 전극 활성을 유지하는 시간이 길어짐을 의미한다. Sn 금속 입자는 수분이 존재 하에 쉽게 산화되는

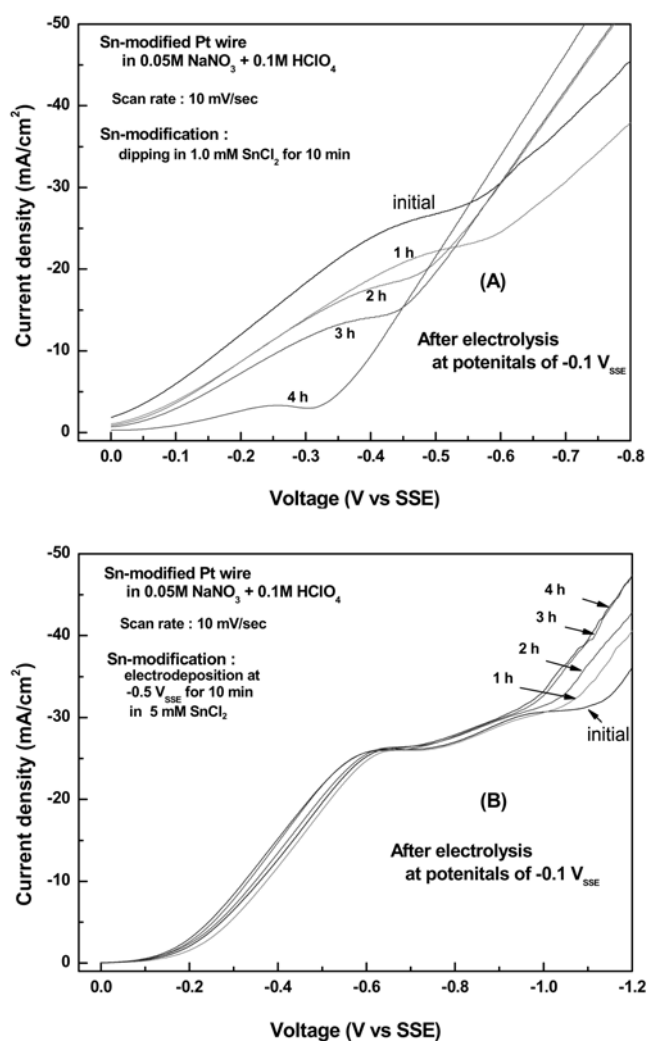


Fig. 6. Linear voltammograms of Sn-modified Pt electrodes prepared by UPD (A) and by electrodeposition (B) in a nitrate solution of 0.05 M NaNO_3 in 0.1 M HClO_4 after every electrolysis at $-0.1 V_{SSE}$ for one hour.

것으로 알려져 있으며, 실제로 흡착이나 전착에 사용된 HClO_4 매질의 SnCl_2 전구체 용액도 사용 후 1~2일 방치하면 용액이 탁해지며 Sn hydroxide 침전물이 생성되는 것을 볼 수 있을 만큼 Sn 이온은 수용액 중에서 불안정함을 볼 수 있다. SnCl_2 용액 속에서 Pt에 흡착 또는 전착을 통하여 만들어진 Sn-modified Pt 전극의 초기 표면은 Sn hydroxide으로 덮여 있음을 실험적으로 확인하였다(Fig. 8 참조). 이러한 사실은 제작된 Sn-modified Pt 전극의 불안정성은 전극 표면에 존재하는 Sn의 불안정성에 원인이 있음을 의미한다.

본 연구에서 사용되는 0.05 M NaNO_3 를 포함한 0.1 M HClO_4 용액이 갖는 약 pH 0.4에서 물-Sn 계의 $E^0\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 은 약 $-0.43 V_{SSE}$ 이므로 Sn이 Pt 표면에서 hydroxide로 존재하는 경우 이 전극에 $\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 의 산화환원 평형 전위 보다 큰 음 전위가 걸리는 경우 Sn hydroxide는 Pt 표면에서 Sn 금속으로 환원이 되고, 이 전위 보다 낮은 전위가 걸리는 경우는 Pt 표면의 Sn은 hydroxide의 불안정한 형태로 계속 존재하게 될 것으로 생각된다. Fig. 6에는 Sn-흡착 Pt 전극과 Sn-전착 Pt 전극에 $\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 의 산화-환원 평형 전위보다 낮은 $-0.1 V_{SSE}$ 을 1시간씩 공급하며 0.05 M 질산염 이온 용액에서 측정되는 linear voltammogram의 변화 결과가 나타나 있다.

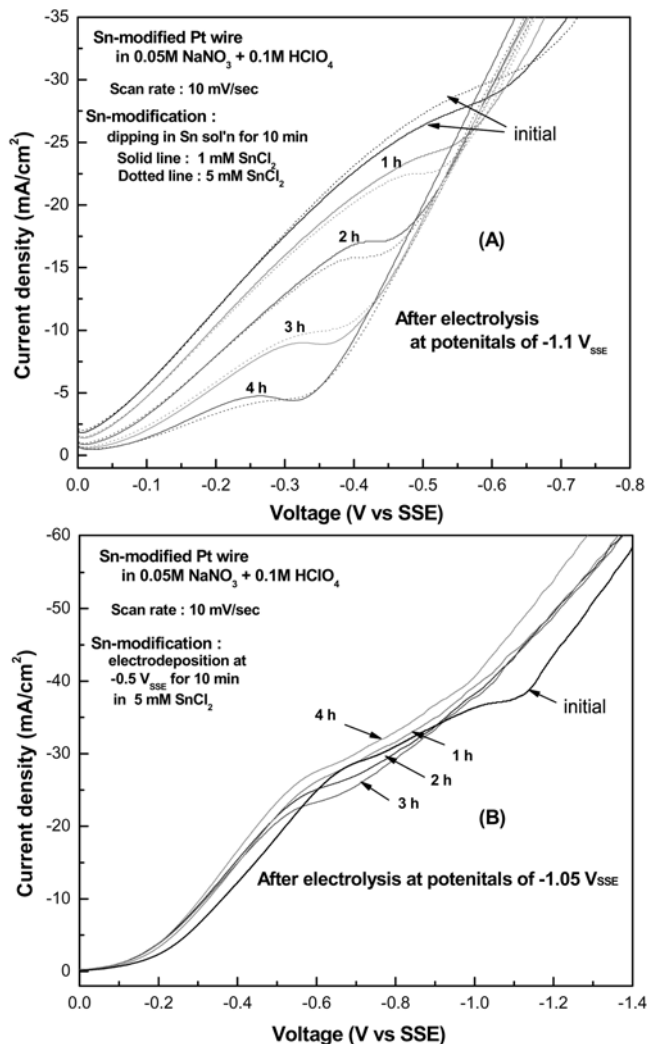


Fig. 7. Linear voltammograms of Sn-modified Pt electrodes prepared by UPD (A) and by electrodeposition (B) in a nitrate solution of 0.05 M NaNO_3 in 0.1 M HClO_4 after every electrolysis at $-1.1 \text{ V}_{\text{SSE}}$ for one hour.

이것은 Pt 표면의 Sn이 산화 용해될 수 있는 전압이 공급되는 조건에서 Sn-modified Pt 전극이 질산염 이온 환원을 위해 사용되었을 경우 Pt 표면의 Sn 안정성을 보기 위한 실험이다. Sn-흡착 Pt 전극을 사용한 Fig. 6(A)에서는 Fig. 5(A)에서 보는 물에 방치해 놓을 때와 같이 시간에 따라 전극 활성이 쉽게 감소됨을 볼 수 있고, Sn-전착 Pt 전극을 사용한 Fig. 6(B)에서는 비교적 전극 활성을 잘 유지하지만 시간에 따라 수소 발생 전압이 조금씩 양의 방향으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 수소 발생 전압이 양의 방향으로 이동하는 것은 Fig. 3에서 보듯이 Pt 표면에 존재하는 Sn이 Sn 산화 조건에서 점차 용해되어 Sn의 표면 덮힘율이 감소되어 전극이 Pt화 되어 감을 의미한다. Fig. 7에는 Sn-modified Pt 전극에 $\text{E}^\circ\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 보다 큰 음 전압인 $-1.1 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 을 1시간씩 가해준 후 0.05 M 질산염 용액에서 측정된 linear voltammogram의 변화 결과가 나타나 있다. 이것은 전극 표면의 Sn이 Sn^{+2} 로 산화시키지 않는 전압이 공급되는 조건에서 Sn-modified Pt 전극이 질산염 이온 환원을 위해 사용될 경우의 전극 표면 Sn 안정성을 보기 위한 실험이다. Sn-흡착 Pt 전극에서는 시간에 따라 질산염 환원 전류가 Fig. 6(A)에서 보이는 것

과 같이 감소한다. 이것은 Pt 표면에서 촉매로 작용하는 Sn이 없어졌음을 의미하는데, 이 이유는 전극에 가해지는 전압이 Sn hydroxide가 Sn 금속으로 환원되는 조건이므로 Sn이 용해되어 없어져 전극 활성이 감소되었다기 보다, 표면의 Sn이 Pt 내부로 고체 확산되어 전극 표면의 Sn 덮힘율이 감소되었기 때문으로 생각된다(참조 Fig. 9). Pt 전극에 전압이 가해지는 경우 Sn이 Pt 표면에서 내부로 고체 확산(solid diffusion)이 일어나는 현상은 다른 연구자의 논문에서도 언급이 되고 있다[1, 7-9]. 많은 양의 Sn이 표면이 존재하는 Sn-전착 Pt 전극을 사용한 Fig. 7(B)에는 Fig. 7(A)와는 다르게 전압이 가해지는 시간에 따른 질산염 환원 전류 감소가 뚜렷하게 나타나지 않고 오히려 시간에 따라 다소 증가하는 모습을 보이기도 한다. 이것은 표면의 Sn 일부가 Pt 내부로 확산되어 표면에 존재하는 Sn이 감소되면서 Pt 표면의 Sn 양이 촉매로 작용하기에 적절한 비율로 조절 되었기 때문으로 생각된다.

이러한 Pt-modified Pt 전극에서 Sn의 불안정을 정확히 이해하기 위해서는 Pt-modified Pt 전극의 전해 반응 전후의 전극 표면 및 내부의 재료 특성 변화를 조사하는 것이 필요하다. Fig. 8에는 Sn-흡착 Pt 전극과 Sn-전착 Pt 전극을 0.05 M 질산염 이온 용액에서 전극에 2시간 동안 여러 환원 전압 인가하기 전과 후의 XPS 결과가 나타나 있다. Sn $3d_{5/2}$ 피크는 485 eV에서 나타나고 Sn의 $3d_{5/2}$ 피크와 $3d_{3/2}$ 피크의 차이는 8.41 eV이 되며, Sn oxide와 같이 Sn의 산화 상태가 0 보다 큰 경우 Sn $3d_{5/2}$ 피크는 486-487 eV에서 나타나는 것으로 알려져 있다[18]. 초기 Sn-흡착 Pt 전극과 Sn-전착 Pt 전극은 표면에서는 Sn^0 $3d_{5/2}$ 를 보이는 485 eV의 피크는 없고 오직 산화 상태가 0보다 높은 Sn을 나타내내는 487 eV에서의 피크만 존재함을 보이나, 전극에 가해지는 음 전압이 커질수록 487 eV에서 보이던 피크가 485 eV 쪽으로 이동하며 처음에는 없던 Sn^0 을 나타내는 485 eV에서 피크가 점차 발달되어 가는 것을 볼 수 있다. E. Lamy-Pitara 등은 Pt에 Sn이 흡착될 때 Pt의 상태에 따라 흡착되는 Sn의 산화상태가 0~+4가 다양한 상태로 존재하며[8], Sobkowski 등은 Sn 이온이 $+0.24 \sim -0.16 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 에서 전착되는 경우 Sn(+2) hydroxyl complex 형태로 존재한다고 밝힌 바 있다[19]. 따라서 초기 Sn-modified Pt 전극에서 보이는 초기 $3d_{5/2}$ 피크는 0가 상태의 Sn이 아닌 산화 상태가 0보다 높은 Sn hydroxide에 의한 것으로 생각되며, 이 전극에 Sn hydroxide가 환원될 수 있는 음 전압이 가해짐에 따라 Sn hydroxide는 점차 금속 Sn으로 변화된 것으로 생각된다. Fig. 8(A)에서 2시간 동안 -0.3 V 전압이 가해진 Sn-흡착 Pt 전극에서는 Fig. 6에서 설명한 것처럼 Pt 표면의 Sn hydroxide가 Sn으로 충분히 환원되지 못하고 용액으로 용해되어 Sn $3d_{5/2}$ 피크가 거의 없어진 것을 볼 수 있다. 이러한 결과를 Fig. 6과 Fig. 7의 결과와 같이 놓고 생각할 때 Sn-modified Pt 전극에 존재하는 Sn hydroxide가 Sn으로 환원될 수 있는 충분한 전압이 가해지지 않는 경우는 표면의 Sn은 점차 용해되어 없어지고, 충분한 환원 전압이 가해지는 경우는 Pt 표면에 지속적으로 남아 질산염 이온에 대한 전극 촉매로 작용한다는 것을 의미한다. 제작된 Pt-modified Pt 전극 표면에는 Sn이 Sn hydroxide로 존재한다는 사실은 앞서 설명한 것처럼 Fig. 1과 Fig. 2에서 산 용액 속에 방치되는 것에 의해서 Sn-흡착 Pt 전극의 전극 활성 감소 이유를 설명할 수 있다. 즉, OH^- 기를 가지는 금속 hydroxide는 산 용액에서 쉽게 금속 이온으로 용해되기 때문에 Sn-modified Pt 전극이 산 용액과의 접촉은 Pt 전극 표면에서 Sn의 촉매 특성을 쉽게 잃어버리게 만드는 원인이 된다.

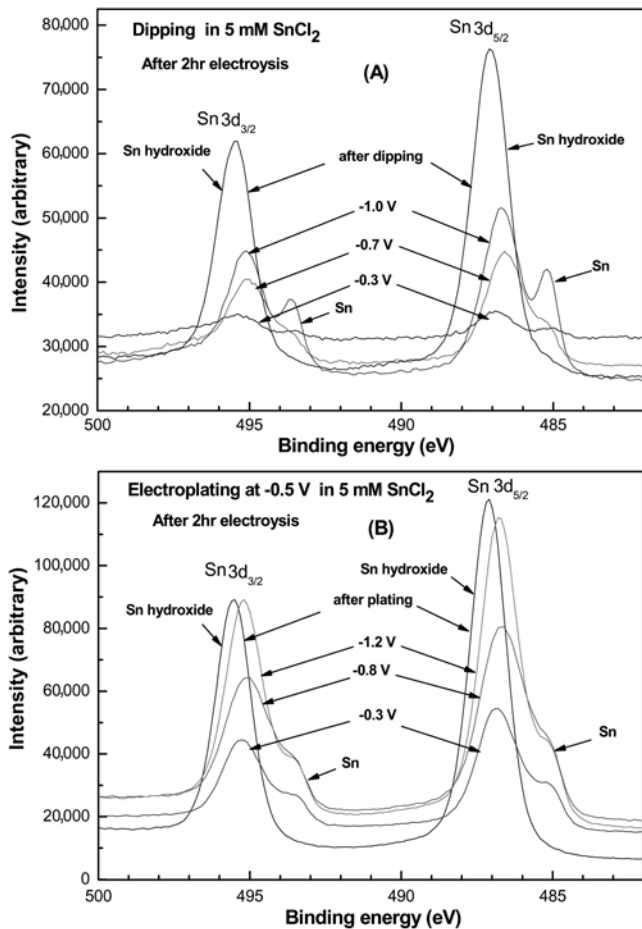


Fig. 8. XPS spectra of Sn-modified Pt electrodes prepared by UPD (A) and by electrodeposition (B) after 2 hour electrolysis at several potentials in a nitrate solution of 0.05M NaNO_3 in 0.1 M HClO_4 .

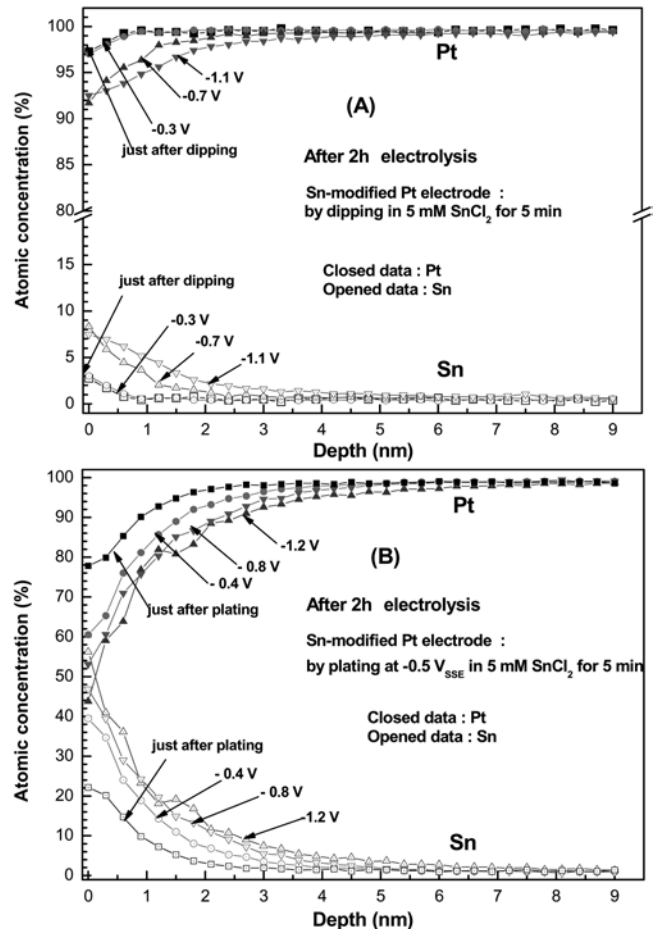


Fig. 9. Concentration profiles of Pt and Sn within Sn-modified Pt electrodes prepared by UPD (A) and by electrodeposition (B) after 2 hour electrolysis at several potentials in a nitrate solution of 0.05 M NaNO_3 in 0.1 M HClO_4 .

Fig. 9에는 Sn-흡착 Pt 전극과 Sn-전착 Pt 전극을 0.05 M 질산염 이온 용액에서 2시간 동안 여러 환원 전압을 걸어준 후 Pt 내부에 존재하는 Sn과 Pt의 원자 농도 분포 비율이 나타나 있다. Fig. 9(A)의 Sn-흡착 Pt 전극에 비하여 Pt 전극 표면에 보다 많은 적은 양의 Sn이 존재하는 Fig. 9(B)의 Sn-전착 Pt 전극에서는 많은 양의 Sn이 Pt 전극 내부로 이동하였음을 볼 수 있다. Sn-modified 전극에 전압을 가할 시 Pt 내부에 존재하게 되는 Sn되는 사실은 Sn의 Pt 내부로의 고체 확산에 의해 설명될 수 있다[1, 7-9]. 전체적으로 Sn-modified Pt 전극에 높은 음 전압이 걸릴수록 내부로의 Sn 농도 분포가 증가함을 볼 수 있는데 이것은 Sn의 Pt 내부로의 고체 확산은 전극에 걸리는 음 전압에 비례하는 것을 의미한다. Sn-흡착 Pt 전극에 $\text{E}^\circ\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 보다 양 전위인 $-0.3 \text{ V}_{\text{SSE}}$ 전압이 걸리는 경우 내부 Sn 농도 분포가 초기 Sn-흡착 Pt 전극의 내부 Sn 농도 분포와 차이가 없이 거의 Pt 내부에 Sn이 존재하지 않음을 볼 수 있다. 그러나 Sn-전착 Pt 전극에서는 전극의 제작 초기 상태에도 많은 양의 Sn이 Pt 내부에 존재하는 것을 볼 수가 있다. 이것은 Pt에 Sn을 전착 시키기 위해 사용된 $\text{E}^\circ\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 보다 음 전위인 -0.5 V 전압 하에서 전착과 동시에 내부로 Sn이 고체 확산되었음을 의미하는 것이다. Fig. 10에는 전해 반응 상태에서 Sn이 Pt 전극 내부로 확산이 지속적으로 일어날 수 있는 가를 보기 위하여 Pt의 Sn 흡착 후 $\text{E}^\circ\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 보다 높은 -0.5 V 에서 2시간 동안 전해 과정을 1회

한 경우와 이들 과정을 5회 반복한 Sn-흡착 전극의 내부 Sn 농도 분포가 나타나 있다. 이때 Pt 내부의 Sn 농도 분포의 분명한 변화 차이를 보기 위하여 Pt 표면에 적은 양의 Sn이 존재하도록 Sn 흡착 과정은 0.2 mM의 낮은 농도를 가지는 SnCl_2 용액에 Pt를 10분간 담그는 것에 의해 수행되었다. Pt 표면에 Sn 흡착과 $\text{E}^\circ\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 보다 낮은 음 전압 공급 과정이 반복되면서 Pt 내부에 Sn의 농도는 높아지는 것을 확인 할 수 있다. Fig. 8과 Fig. 9의 결과로부터 Sn-modified 전극에 $\text{E}^\circ\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 보다 높은 양의 전압이 가해질 때 전극 내부로의 확산이 일어나지 않고 이보다 낮은 음의 전압이 가해질 때 전극 내부로 Sn의 고체 확산이 일어나며 이것은 전극에 걸리는 음 전압이 클수록 더 많이 일어난다고 말할 수 있다. 또한 이들 결과들로부터 Sn-modified Pt 전극에 Sn 이온의 걸리는 음 전압은 Pt 표면에 존재하는 Sn의 형태와 Sn의 Pt 내부 고체 확산에 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 즉, Sn의 Pt 내부로의 고체 확산은 Sn hydroxide 형태로는 일어날 수 없고 Sn 금속 형태로 일어나야 한다는 사실로부터 Sn-modified Pt 전극에 걸리는 충분한 음 전압이 Sn의 표면의 Sn hydroxide를 Sn으로 변화시키면서 Pt 내부로의 확산이 유발되는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 Fig. 8과 Fig. 9의 결과는 Fig. 6과 Fig. 7의 질산염 이온 용액에서 Sn-modified 전극의 전극 활성 저하 특성 변화를 설명할 수 있다. Sn-modified 전극

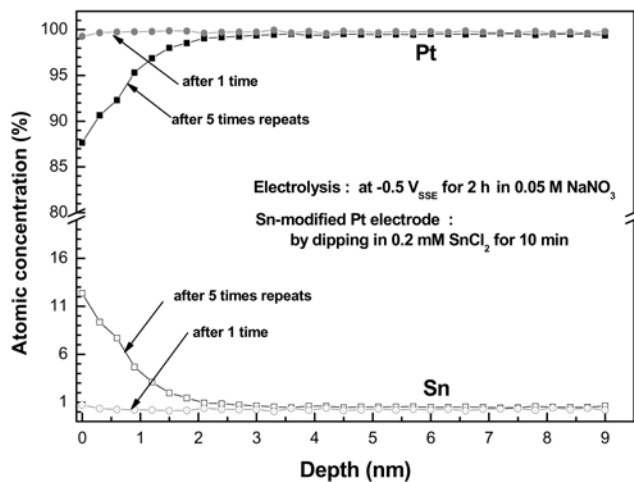


Fig. 10. Concentration profile changes of Pt and Sn within Sn-adatom Pt electrodes with once electrolysis at $-0.5 V_{SSE}$ for two hours after adsorption of Sn on Pt electrode and their 5 times repeats.

이 질산염 이온의 환원을 위해 사용될 때 전극에 가해지는 전압이 $E^\circ \text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 보다 높은 경우에는 Pt 표면의 Sn은 Sn hydroxide 형태로 존재하여 Sn은 Sn hydroxide가 Sn 이온 상태로 용해되어 없어져 전극의 활성은 점차 감소하고 Pt 표면에 Sn의 양이 많이 존재할수록 그 활성 감소 속도는 느려진다. 그러나 $E^\circ \text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 보다 낮은 전압이 가해질 때는 Pt 표면에 Sn hydroxide는 용액으로 용해되어 없어지지 않고 Sn 금속으로 변환되며 Pt 내부로 고체 확산을 하게 된다. 따라서 Pt 표면에 소량 존재하는 Sn이 Sn-흡착 전극과 같은 경우 시간이 경과함에 따라 전극 활성이 감소될 수 있으나, Sn-전착 전극과 같이 Pt 표면에 Sn이 충분한 경우는 고체 확산이 일어나도 표면에 많은 양의 Sn이 존재하여 전극활성이 오래 동안 유지되는 것으로 생각된다.

Fig. 11에는 5 mM SnCl_2 용액에서 $-0.5 V_{SSE}$ 전압을 10 분간 가해 만든 Sn-전착 Pt 전극과 10분간 담가 만든 Sn-흡착 Pt 전극을 0.05 M 질산염 이온 용액에서 2시간 동안 $E^\circ \text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 보다 음의 전압 또는 양의 전압을 2시간 가했을 때의 chronoamperogram이 나타나 있다. 여기서 Sn-흡착전극은 5 mM SnCl_2 용액에 Pt를 10분간 담가 만들었으며 Sn-전착 5 mM SnCl_2 용액에서 Pt에 $-0.5 V_{SSE}$ 전압을 10분간 가해 만들었다. Chronoamperogram의 시간-전류 곡선 변화 결과는 Fig. 8~Fig. 10의 결과를 반영하는 것이다. 즉, 이 chronoamperogram은 바로 Pt 표면의 Sn의 안정성에 영향을 주는 전극 표면에 Sn의 직접 용해 및 Sn의 Pt 내부 고체 확산에 따른 Sn-modified Pt 전극의 안정성을 보여주는 결과이다. Fig. 9에서 보듯이 Pt 표면의 Sn의 Pt 내부로 고체 확산은 전극에 가해주는 전압에 비례하므로 -1.2 또는 $-1.1 V_{SSE}$ 와 같은 높은 환원 전압에서 질산염 이온 전해 반응이 일어날 때 충분한 Sn을 가지는 Sn-전착 Pt 전극은 시간이 지나도 전극 표면에 Sn 양을 유지하여 전극 활성이 감소되지 않으므로 시간에 따라 거의 일정한 전류를 보이나, 충분한 Sn을 갖지 않는 Sn-흡착 Pt 전극에서는 표면의 Sn이 고체 확산에 의해 줄어들므로 전극 활성이 감소하여 시간에 따라 전류가 감소함을 볼 수 있다. $E^\circ \text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 보다 다소 낮은 -0.8 또는 $-0.7 V_{SSE}$ 에서는 전극 표면의 Sn의 고체 확산이 크질 않아 전극 표면에서 Sn의 양의 변동이 많지 않으므로 2시간 동안 Sn-전착 Pt 전극과 Sn-흡착

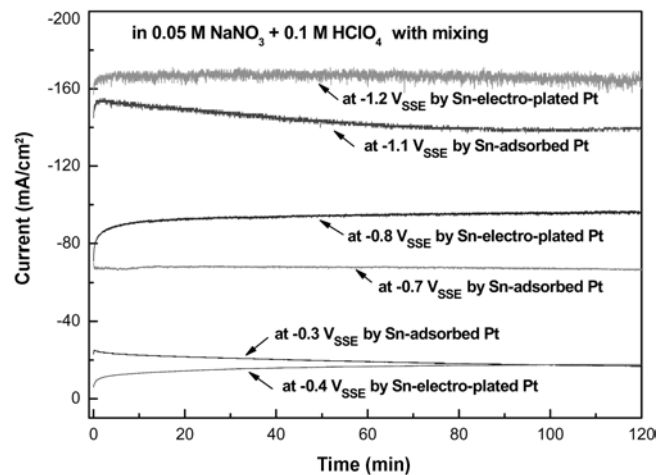


Fig. 11. Chronoamperograms at Sn-modified Pt electrode prepared by UPD and by electrodeposition at several potentials in a nitrate solution of 0.05 M NaNO_3 in 0.1 M HClO_4 .

Pt 전극 모두 전류가 일정하게 나타난다. $E^\circ \text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 보다 양 전위인 -0.4 또는 $-0.3 V_{SSE}$ 가 공급되는 경우에는 전극 표면의 Sn이 용해될 수 있는 불안정한 상태가 지속되므로 충분한 Sn을 가지는 많은 Sn-흡착 Pt 전극은 지속적으로 질산염 이온에 대한 전극 활성이 감소되고 반면에 충분한 Sn을 가지는 Sn-전극 Pt 전극은 Sn이 용해에 의해 감소되면서 Sn이 촉매로 작용하는 최적 비율로 바뀌에 따라 전류는 오히려 증가하는 경향을 보인다.

4. 결 론

질산염 이온의 환원에 사용되는 Sn-modified Pt 전극의 Sn은 hydroxide 형태로 존재하여 물, 특히 산 용액에서 방치하는 것에 의해서도 용해되어 전극의 안정성이 쉽게 감소하였다. 전극에 가해지는 전압에 따라 전극 표면에 존재하는 Sn hydroxide의 화학적 형태가 달라지고 이는 Sn의 용해 및 Sn의 Pt 내부로 고체 확산에 영향을 주어 전극의 안정성에 영향을 주었다. Sn-modified Pt 전극의 Sn hydroxide는 $E^\circ \text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}^0$ 보다 음의 전압이 가해질 때 Sn hydroxide가 Sn으로 환원되어 Pt 전극으로 고체 확산되고 이에 따라 Sn-modified Pt 전극의 활성은 감소하고 Sn의 고체 확산은 전극에 가해주는 전압에 비례하였다. Sn을 Pt에 코팅시키기 위하여 UPD 조건에서 흡착하는 것 보다는 보다 많은 Sn을 Pt 표면에 붙일 수 있는 Sn을 Pt에 전해 전착시키는 것이 전극의 활성을 보다 오래 유지하는데 유리하였다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행된 연구결과입니다.

참고문헌

1. Lamy-Pitara, E. and Barbier, J., "Platinum Modified by Electrochemical Deposition of Adatoms," *Applied Catalysis A: General*, **149**(1), 49-87(1997).

2. Kerkeni, S., Lamy-Pitara, E. and Barbier, J., "Copper-Platinum Catalysts Prepared and Characterized by Electrochemical Methods for the Reduction of Nitrate and Nitrite," *Chemical Today*, **75**(1-4), 35-42(2002).
3. 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**(1-2), 171-183(1997).
4. de Voys, 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**(1-2), 203-215(2002).
5. 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).
6. Kim, K.-W., Kim, S.-M. and Lee, E.-H., "Characteristics of Ti Platinization for Fabrication Sn-modified Platinized Ti Electrode," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(2), 124-132(2007).
7. Lamy-Pitara, E., Quazzani-Benhima, L., El, Barbier, J., Cahoreau, M. and Caisso, J., "Adsorption of tine on Platinum : An Uncommon Underpotential Deposition," *J. Enelectroanal. Chem.*, **372**(1-2), 233-242(1994).
8. Lamy-Pitara, E., Quazzani-Benhima, L. and El, Barbier, J., "Platinm Catalysts Modified by Tin," *Applied Catalysis A: General*, **81**(1), 47-65(1992).
9. Bowlers, B. J. and Cranshaw, T. E., "Observation of the Mossauer Effect in a Monolayer of Sn on Platinum," *Physics Letters*, **17**(3), 258-259(1965).
10. 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**(1), 20-27(2002).
11. Iniesta, J., Garcia, J. G., Fernandez, J., Montiel V. and Aldaz, A., "On the Voltammetric Behavoir of a Platinized Titanium Surface with Respect to the Specific Hydrogen and Anion Adsorption and Charge Transfer Process," *J. Materials Sci.*, **9**(12), 3141-3145 (1999).
12. 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**(2), 303-309(2005).
13. Horanyi, G. and Rizmayer, E. M., "Role of Adsorption Phenomena in the Electrocatalytic Reduction if Nitric Acid at a Platinized Platinum Electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **140**(2), 347-366(1982).
14. 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**(2), 303-309(2005).
15. Pourbaix, M., "Atlas of Electrochemical Equilibria," National Association of corrosion Engineers, Brussels(1974).
16. Dean, J. A., Lang's handbook of chemistry, McGrawhill, 15th ed.(1999).
17. Shimazu, K., Goto, R. and Tada, K., "Electrochemical Reduction of Nitrate Ions at Tin-modified Pt and Pd Electrodes," *Chemistry Letters, Japan*, **12**, 204-205(2002).
18. Mouler, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. and Bomben, K. D., Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Inc.(1995).
19. Sobkowski, J., Feabaszcuk, K. and Pisecki, A., "Infulence of Tin on the Oxidationof Methanol on a Platinum Electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **196**(1), 145-156(1985).