*Journal of the Korean Electrochemical Society*
*Vol. 9, No. 2, 2006, 59-63*

# 코팅 방법에 따른 $SnO_2$/Ti 전극의 제조 및 전기화학적 특성

김한주 · 손원근† · 홍지숙†† · 김태일††† · 박수길*

충북대 공업화학과, †충남대 신소재연구소
††한국화학연구원 화학공정연구센터, †††(주)시온텍

(2006년 2월 8일 접수 : 2006년 2월 24일 채택)

# Preparation and Electrochemical Characterization of $SnO_2$/Ti Electrode by Coating Method

Han-Joo Kim, Won-Keun Son*, Ji-Sook Hong, Tae-Il Kim**, and Soo-Gil Park†

*Dept. of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk Nat'l Univ.*
*†Research Center of Advanced Material, Chungnam Nat'l Univ.*
*††Chemical Engineering Process Center, KRICT*
*†††Siontech. Co. Ltd.*

(Received February 8, 2006 : Accepted February 24, 2006)

## 초 록

전해코팅 법과 dip-coating 법을 이용해 산화주석(IV)을 티타늄 지지체에 코팅하여, 코팅 방법에 따른 코팅 전극의 물성과 전기화학적 특성에 대해여 연구하였다. HCl 로 전극 에칭 후, nitrate 용액에 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$을 용해시켜 pulse technique를 이용하여 전해코팅 하였으며, dip-coating 법 또한 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$를 사용하여 1:1V% HCl 용액에 용해시켜 코팅 소결 후 산화주석(IV) 코팅 전극을 제작하였다. 두 가지 코팅 방법을 통해 제작된 산화주석(IV) 코팅 전극은 전극의 물성을 비교하기 위해 x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM)를 관찰해보았고, 전기화학적 특성을 평가하기 위해 cyclic voltammetry (CV)를 측정하여 전위창을 비교해 보았다.

**Abstract :** The study is coated tin(IV) oxide coated on the titanium substrate electrodes by electrodepositon and dip-coating method and studied about that physical and electrochemical characterization by coating methods. After titanium substrate is etched in HCl, electrodespotion is coated $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in nitrate solution by pulse technique, dip-coating method is also used $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 1;1V% HCl and coated by dipping and annealing process. tin(IV) oxide coated on titanium substrate electrodes by two coating methods are studied x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) to compare physical characterization of electrode and potential window by cyclic voltammetry (CV) to observe electrochemical characterization.

**Key words :** HCl etching, Tin(IV) oxide, Dip-coating, Electrodespotion, Potential window.

## 1. 서 론

산화주석(IV)은 다양한 물리적, 화학적 장치에서 넓은 전위 범위에서 활용할 수 있는 물질 중 하나로 산화 반도체로써 널리 연구되어 지고 있으며 가시광선에서의 높은 투과율, 우수한 전기적 특성[1] 및 화학적 물리적 특성으로 촉매, 가스센서, 태양전기와 같은 광전기 장치, 리튬이온 전지의 음극 물질로써 사용되고 있다.

산화주석(IV) 이외에도 전극의 코팅 물질로 연구되고 있는 물질에는 지르코늄 산화물, 이리듐 산화물, 루테늄 산화물 등 다양한 금속 산화물 등이 있다. 앞서 언급한 금속 산화물들은 산화주석(IV)보다 물리적, 화학적으로 우수한 특성을 가지지만, 가격 면에서 고가이기 때문에 공업적 생산을 위해 산화주석에 대한 연구가 보다 활발히 이루어지고 있다.

금속산화물 막은 dip-coating법, 전해코팅법(electrodeposition), sputtering법, spray pyrolysis법, 화학증착법(chemical vapour deposition; CVD) 등에 의해 제작 된다. 코팅 방법에 따라서 전극 흡착력이나 전극 전기적 특성, 수명 등이 바뀔 수 있으며, 코팅 시 드는 장치 비용이나 재료의 비용이 달라질 수 있기 때문에 코팅방법 또한 고려해보아야 할 사항이다. Sputtering법, spray pyrolysis법, 화학증착법 등은 장치 설비에 많은 비용이 들며, 기기를 다루기 위한 복잡한 기술이 필요하다. 이에 반해

*E-mail: sgpark@chungbuk.ac.kr

dip-coating법은 우수한 homogeneity과 막의 두께를 쉽게 조절이 할 수 있으며, 넓은 면적이나 다양한 형태의 코팅 면에 코팅이 가능하다. 또한, 간단하고 적은 비용의 제작과정으로 공업적으로 사용이 가능하여 널리 사용될 수 있다.

또한 전해코팅 법은 제작 시 낮은 온도와 낮은 농도의 코팅 용액으로도 충분히 코팅 할 수 있으며 간단한 실험 장비로 코팅이 가능하므로 재료비가 적게 들고 전기화학적 흡착으로 인해 흡착력이 뛰어나다.

금속 산화물의 전해코팅을 위해서는 $OH^-$ 이온이나 O* 라디칼이 전극 표면에 존재해야만 한다. 여러 산소의 공급물질 중에서 nitrate ion, hydrogen peroxide, blown oxygen 등이 가장 효과적이라고 보고되어진다.[2)]

본 연구에서는 nitrate ion을 사용하였으며, 다음과 같은 과정으로 $OH^-$ 이온이 생성되었다.

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^- \quad (1)$$

전극 표면에 생성된 $OH^-$ 이온은 코팅 용액에서의 stannic 이온과 반응하여 산화주석(IV)이 생성된다.

$$Sn^{4+} + 4OH^- \rightarrow SnO_2 + 2H_2O \quad (2)$$

본 연구에서는 dip-coating법과 전해코팅 법을 이용해 산화주석(IV)을 티타늄 지지체에 코팅하여, 코팅 방법에 따른 전극의 특성을 알아보았다. 구조의 성질이나 상을 알아보기 위해 X-ray diffraction (XRD), 표면 상태를 관찰하기 위해 scanning electron microscopy (SEM), 전기화학적 특성을 평가하기 위해 cyclic voltammetry (CV)을 통해 평가해 보았다.

## 2. 실 험

### 2.1 시약 및 재료

전해코팅이나 dip-coating에서 시약은 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (Aldrich. Co.) 사용하였으며, 용매로써 전해코팅에는 질산, dip-coating은 염산을 사용하였다. 용액 제조 및 Ti 지지체 세척 시, 전도성이 18.2 MΩcm인 초순수를 사용하였다. 전극의 지지체로는 메쉬(mesh) 형태의 티타늄(Ti)을 사용하였다.

### 2.2 전극 전처리

Ti 지지체 표면의 오염은 재현성 있는 전극을 제작하는데 있어 많은 영향을 주므로 산화물 코팅 전까지 Ti 지지체는 여러 단계에 거쳐 전처리 되었다. 초기 시편은 세정액을 함유한 60°C의 초음파 세척기에서 30분간 세척, 아세톤 용액에 의한 세척, 증류수로 수회 세척된 후, Tri-chloroethylen에서 24시간 이상 탈지되었다. 세척이 이루어진 후 Ti 지지체는 온도를 조절할 수 있는 이중 재킷 비이커에 넣어져 에칭이 수행되었다. 일반적으로 촉매 산화물 전극 제작과 관련한 대부분이 문헌에서 Ti 강력하게 에칭시키기 위해 염산을 사용하여 에칭을 수행하였다. 염산 에칭은 Ti 지지체를 60°C에서 35% 염산에 1시간 동안 담가 수행하였다. 에칭 후에는 다시 Ti 지지체를 초순수수에 의해 3회 이상의 세척과 약 1시간 정도의 초음파 세척기에 의해 다시 세척하였다. 에칭 후 세척이 철저히 이루어지지 않아 불순물이 표면에 존재하는 경우 소결 시 전극의 모양이 매우 불규칙한 색을 갖게 됨을 관찰할 수 있었다.

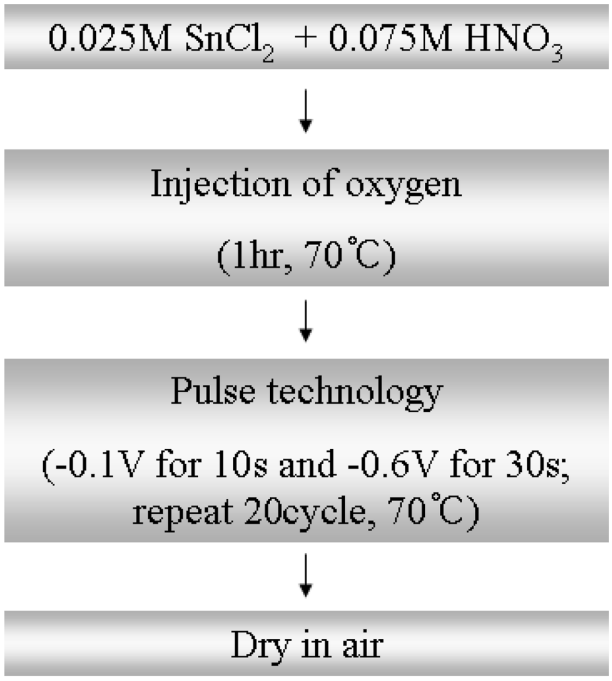


**Fig. 1. Schematic diagram of the preparation Tin(IV) oxide on the Titanium substrate by electrodepositon method.**

### 2.3 전극 제조 I. (전해코팅 법)

25 mM $SnCl_2 \cdot 2H_2O$과 75 mM $HNO_3$을 이차 증류수에 용해시킨다. 이 용액을 용액의 전처리와 전해 코팅하는 동안에 70°C를 유지한다. 용액의 전처리 단계에서는 제1 주석($Sn^{2+}$)을 제 2주석($Sn^{4+}$)으로 산화시키기 위해 산소를 용액에 1시간동안 넣어준다. 준비된 코팅 용액은 가능한 빨리 전해 코팅을 수행해야한다. 전처리 한 티타늄(Ti)지지체를 working 전극으로 하고, Pt wire를 counter 전극, Ag/AgCl(KCl)을 reference 전극으로 삼전극 셀을 구성한다. PGZ301(VoltaLab®)을 사용하여 pulse technique로 -0.1V에서 10초, -0.6 V에서 30초로 하여 20 cycle을 반복 한다.[4)] 전해코팅 법에 의해 코팅된 전극은 실온에서 자연 건조 시킨다.

전해코팅의 코팅 실험 과정을 Fig. 1을 통해 나타내었다.

### 2.4 전극 제조 II. (dip-coating 법)

HCl과 증류수를 1:1 vol%인 용액[3)]을 제조하여 용매로 사용하고 0.4 M $SnCl_2 \cdot 2H_2O$를 넣어 60°C에서 24시간동안 교반시켜 코팅 용액을 제조한다. 제조한 코팅 용액에 처리한 티타늄(Ti) 지지체를 dipping하여 코팅한다. 코팅한 티타늄 지지체는 90°C에서 건조 후, 450°C에서 10분 동안 600°C에서 1시간동안 최종적으로 소결시킨다.

Thermogravimetric analysis (TGA) 분석을 수행하여 소결 온도를 결정하고 소결 시 반응과정을 알아본다.

전해코팅과 dip-coating의 과정을 거친 전극은 전극 물성을 알아보기 위해 scanning electron microscopy (SEM)와 X-ray diffraction (XRD)을 측정하고 산화주석(IV)이 코팅된 전극의 전기화학적 성질을 알아보기 위해 Cyclic voltammetry를 측정한다.

Dip-coating의 코팅 실험 과정을 Fig. 2를 통해 나타내었다.

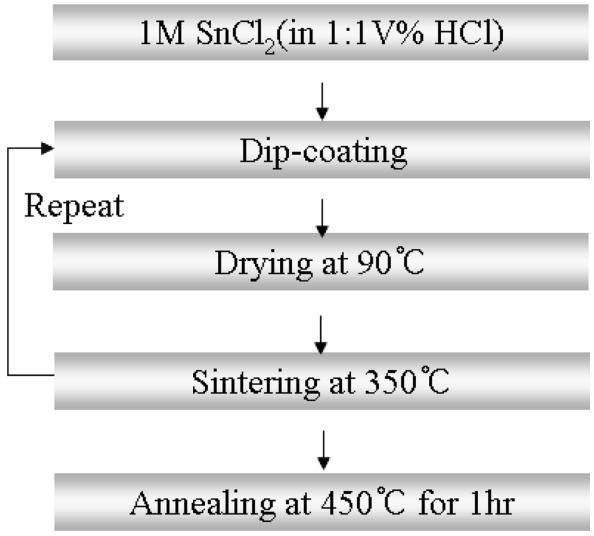


**Fig. 2. Schematic diagram of the preparation Tin(IV) oxide on the Titanium substrate by dip-coating method.**

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 소결 온도 및 반응 과정

Dip-coating법에서 소결 온도를 결정하고 소결 시 반응 과정을 살펴보기 위해 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$과 0.4 M $SnCl_2$를 티타늄 지지체에 코팅한 물질에 대해 TGA와 DTA를 측정해 보았고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

산화주석(IV) 코팅 전극의 소결온도나 반응 과정을 알아보기 전에, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 자체 물질에 대한 TGA와 DTA를 측정하여 dip-coating 후, 코팅 물질의 TGA와 DTA를 측정 분석하는데 참고하였다.

Fig. 3(a)으로 150°C까지는 $H_2O$와 그밖에 유기물 등이 증발됨에 따라 1차적 질량 감소를 보이고, 380~490°C에서는 염소기체로 증발로 2차적 질량 감소를 보였다. 또한, 0.4M $SnCl_2$를 티타늄 지지체에 코팅한 물질에 대한 TGA와 DTA 그래프를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 500°C까지 질량 감소를 보이다가 600°C이후로 질량 증가를 보인다. 이를 통해 500°C까지는 염소기체가 증발하고 600°C 이후부터는 산화가 일어남에 따라 $SnCl_2$가 $SnO_2$로 전환됨을 알 수 있다. 따라서 $SnCl_2$의 경우 염화물에서 산화물로 전환되기 위해서는 600°C 이상이 되어야 함을 알 수 있다. 이보다 소결온도가 낮으면 $SnCl_2$가 $SnO_2$로 충분히 전환되지 못하여 산화주석(IV) 코팅 전극의 성능이나 수명 등이 떨어지게 되는 것이다. 650°C 이상이 되면 질량 급격히 증가하는 것을 보이는데 이것은 Ti 지지체 표면이 고온 산화되면서 $TiO_2$층으로 덮였기 때문으로 생각된다. $TiO_2$는 절연체로써 표면에 $TiO_2$층이 덮이게 되면 저항이 크게 증가하기 되기 때문에 전극의 성능이 떨어지게 된다.[5] 소결온도는 Ti 지지체를 $SnCl_2$용액에 dipping 한 후, 초기시편은 450°C에서 소성하여 염소 이온을 제거한 뒤, 최종으로 600°C에서 소결한다.

각 소결 온도에 따른 반응 과정을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$SnCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow SnCl_2 + 2H_2O\uparrow \quad (\sim 150^{o}C)$$

$$SnCl_2 \rightarrow Sn^{2+} + Cl_2\uparrow \quad (150\sim 500^{o}C) \qquad (3)$$

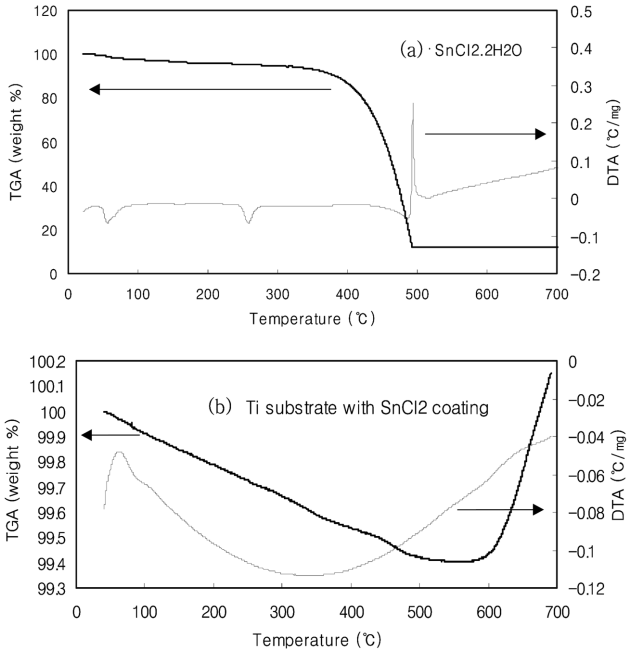


**Fig. 3. TGA and DTA spectra of (a) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ and (b) $SnCl_2$ coating on the Ti substrate with sintering temperature.**

$$Sn^{2+} + O_2^{-} \rightarrow SnO \text{ or}$$

$$Sn^{4+} + O_2 \rightarrow SnO_2 \quad (500\sim 600^{o}C)$$

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$으로 제조한 코팅 용액이 실온에서 150°C까지 수화물이 증발하고, 500°C까지 Cl 이온이 탈이 되면서 염소 기체로 증발되어진다. 최종적으로 500~600°C에서 산화되면서 $SnO_2$가 생성된다.

### 3.2 전극 물성

전해코팅법과 dip-coating 법, 두 코팅 방법으로 제조된 전극을 비교하기 위해 전극의 물성을 알아보았다. 구조의 성질이나 상을 알아보기 위해 x-ray diffraction (XRD)를 측정하고, 표면 상태를 관찰하기 위해 scanning electron microscopy (SEM)을 측정하여 분석해보았다.

Fig. 4에 전해코팅 법과 dip-coating 법을 사용해 각각 제조된 산화주석(IV) 코팅 전극의 XRD 측정 결과가 나타나 있다. 두 XRD pattern은 티타늄(Ti)의 자체 peak와 티타늄(Ti) 지지체 위에 4가의 $SnO_2$ peak를 관찰할 수 있다.

전해코팅을 이용해서 산화주석(IV)을 코팅한 물질에서는 앞서 반응식((1),(2))에서 보았듯이, 전해코팅 과정에서는 4가의 $SnO_2$이 생성 될 때, 낮은 온도에서 쉽게 결정을 이루어 다음과 같은 식으로 metallic Sn가 생성되거나 한다.

$$Sn^{4+} + 4e^{-} \rightarrow Sn \qquad (4)$$

하지만, Fig. 4(a)에서는 31°와 32°에서 뚜렷하게 나타나는 Sn 결정 peak가 보이지 않는다. 이는 전해코팅 과정에서 pulse technique로 -0.6 V에서 20초 동안 반응시킬 때, $SnO_2$와 Sn이 형성되는데, -0.1 V에서 10초동안 반응시켜주면서 Sn이 $SnO_2$로 산화되기 때문이다.[4] 또한, -0.6 V에서 $SnO_2$와 Sn이 형성되긴 하지만, 다른 전위(-0.2, -0.4 V)에서보다 좀 더 negative한 방향

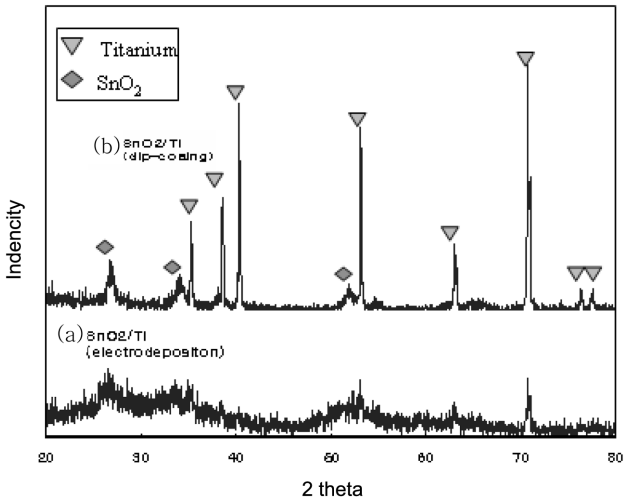


**Fig. 4. XRD patterns of $SnO_2$ on the Ti substrate by (a) electrodeposition method and (b) dip-coating method.**

이기 때문에 빠르게 수산화기($OH^-$)를 형성하기 때문에, 반응식 (2)에서 보듯이, $SnO_2$를 빠르게 형성하여 비율이 좀더 높일 수 있다.

전해 과정으로 제조된 산화주석(IV) 코팅 전극의 XRD pattern(Fig. 4(a))은 dip-coating 과정의 XRD pattern(Fig. 4 (b))와 비교해 보았을 때, 두 pattern 다 티타늄(Ti) 지지체의 peak와 4가의 $SnO_2$을 보이고 있긴 하지만, 전해코팅 시 전극의 $SnO_2$ peak가 dip-coating시 보다 낮은 intensity를 보인다. 또한, dip-coating시 좀더 뚜렷한 $SnO_2$ peak를 관찰 할 수 있다.

따라서, XRD 결과로 보아, 두 코팅 방법 과정에서 산화가 다 진행되지 않아서 생길 수 있는 metallic Sn은 보이지 않았기 때문에, 산화주석(IV)이 티타늄 지지체 위에 코팅이 되었음을 알 수 있고, dip-coating시 산화주석(IV) 코팅 전극에서 $SnO_2$가 전해코팅 시 보다 뚜렷이 결정을 이룸을 알 수 있었다.

Fig. 5에서는 전해코팅과 dip-coating 법으로 제조된 전극 SEM image로 전극 표면 관찰을 하였다.

Fig. 5((a)~(c))는 전해코팅 법으로 티타늄 지지체위에 코팅한 산화주석(IV) 코팅 전극에 대한 SEM image를 300(a), 2000(b), 10000(c)의 배율로 나타나 있다. 전해코팅 법으로 코팅한 산화주석(IV)은 10000배율(Fig. 5(c))에서 약 100 nm 정도의 작은 입자들이 얽혀 있는 것을 확인 할 수 있다. 하지만 300, 2000배(Fig. 5(a), (b))의 image에서 관찰되듯이, 작은 입자들이 얽혀 있는 것이 고루 분포 하지 못하고 부분적으로 존재하며 얽힌 입자 덩어리들 사이에 crack들을 확인할 수 있다. 이는 100 nm 크기의 작은 입자들이 서로 잘 얽혀 있지 않을 것으로 보이며, 따라서 밀착력 테스트(tape test)로 확인해 본 바에 의하면 밀착력이 떨어짐을 확인 할 수 있었다.

Dip-coating 법으로 티타늄 지지체 위에 코팅한 산화 주석(IV) 코팅 전극에 대한 SEM image를 300(d), 2000(e), 10000(f)의 배율로 나타나 있는 Fig. 5((d)~(f))에서는 0.4 M $SnCl_2$ 코팅 용액에 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$이 용매에 고루 용해되어서 전해 코팅과 같은 작은 입자들은 보이지 않고 소결 시 수화물이나 기타 유기물의 증발로 생길 수 있는 crack이 보이지 않는다. 이는 소결시 450°C에서 10분동안 1차하고 600°C에서 1시간동안 2차 소결을 하면서 0.5°C/min 의 낮은 승온속도를 취하고, 각 소결과정에서 120°C에서 1시간정도 건조 과정을 거치면서 잔류하는 수화물이나 유기물 등이 전극 표면에서 증발 할 수 있었기 때문이다. 또한 전해 코팅과 같이 흡착력 테스트(Tape test)를 수행한 결과, dip-coating 시, 전해 코팅 시 보다 우수한 흡착력을 보임을 확인 할 수 있었다.

따라서, SEM image로 확인 해 보았을 때, dip-coating법을 통해 코팅한 산화주석(IV) 전극이 전해코팅 법보다 전극 표면이 안정적이며 코팅이 잘 고루 잘 이루어진 것을 확인 할 수 있었고, 그러한 전극 표면을 보이는 전극은 밀착력 또한 더욱 우수한 것을 알 수 있었다.

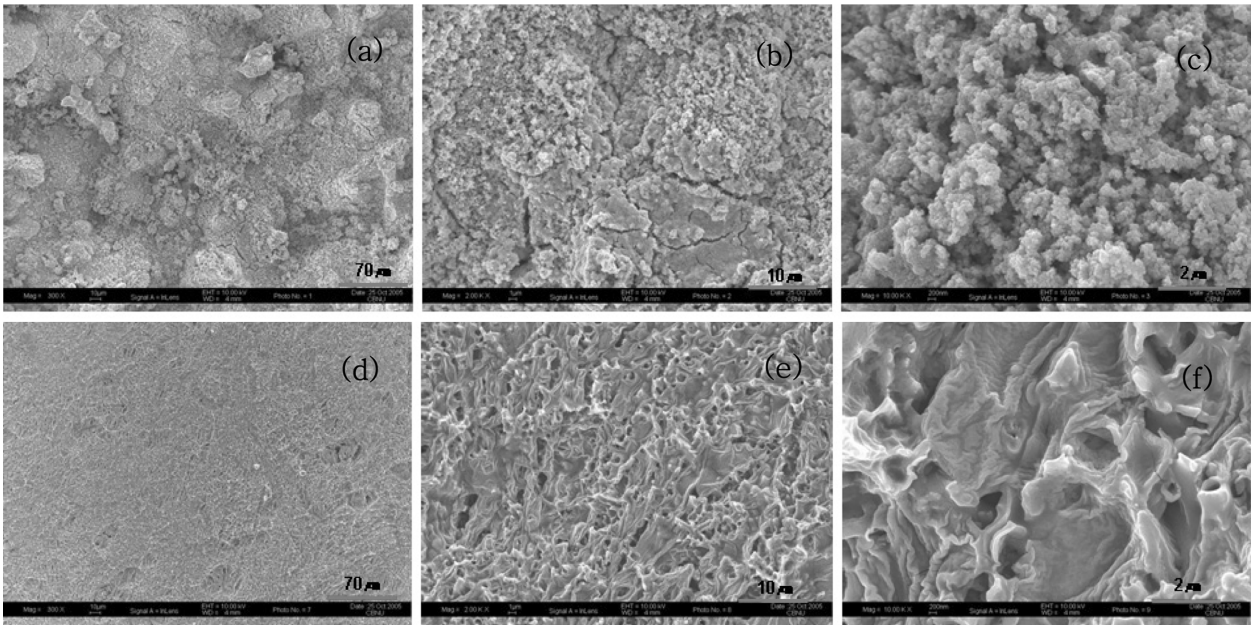


**Fig. 5. Scanning electron micrographs of $SnO_2$ on the Ti substrate by electrodeposition method {(a)×300, (b)×2000, (c)×10000} and by dip-coating method {(d)×300, (e)×2000, (f)×10000}.**

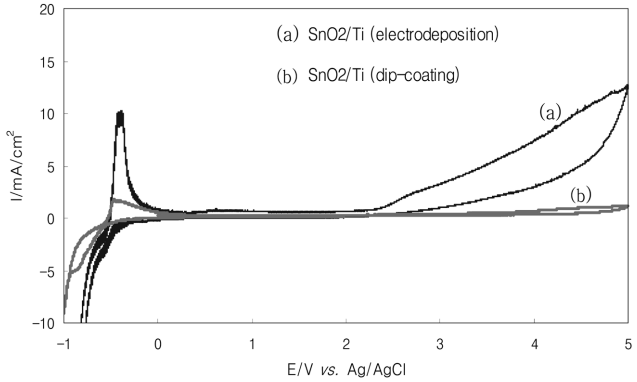


**Fig. 6. Cyclic valtammetry of $SnO_2$ on the Ti substrate by (a) electrodeposition method and (b) dip-coating method; counter electrode-Pt, reference electrode-Ag/AgCl, electrolyte-1 M $H_2SO_4$, scan rate-50 mV/s.**

### 3.3 전극의 전기화학적 특성

티타늄(Ti) 지지체에 산화주석(IV)을 코팅하여 전극으로 사용하기 위해서는 전극의 전기화학적 특성을 평가해야만 한다. 전기화학적 특성 중에서도 전극이 과전위에서 얼마나 견딜 수 있는지 알아보기 위해, Cyclic voltammetry로 전극의 전위창을 알아보았다.

전해코팅 법과 dip-coating 법으로 티타늄(Ti)지지체 위에 산화주석(IV)을 코팅한 전극을 working 전극으로, Pt wire를 counter 전극으로, Ag/AgCl(KCl)을 reference 전극으로, 전해질으로 1 M $H_2SO_4$을 사용하여 scan rate 50 mV/s로 Cyclic voltammetry를 수행한 결과가 Fig. 6에 나타나 있다.

Fig. 6(a)에서는 전해코팅시, 산화주석(IV) 코팅 전극은 0~2.2 V의 전위에서 산화-환원 반응을 보이지 않는 것으로 보아, 그 전위 범위에서 안정된 상태를 보임을 알 수 있었으며, Fig. 6(b)에서는 dip-coating시 산화주석(IV) 코팅 전극이 0~3.2 V의 전위범위 사이에서 안정됨을 알 수 있었다.

따라서, 산화주석(IV) 코팅 전극은 전해코팅시, 2.2 V의 전위창을 가지는데 비해 dip-coating시 전극은 3.2 V의 더 넓은 전위창을 가지는 것을 볼 수 있다.

이를 통해서, 티타늄(Ti) 지지체 위에 산화주석(IV)을 dip-coating 법으로 코팅한 전극이 보다 넓은 전위창을 가지므로, 과전위에서도 견딜 수 있는 안정한 전극으로 사용할 수 있다. 특히, 폐수 처리, 반도체 세척 등에 사용되는 오존을 전기분해식으로 발생시킬 때, 일반적으로 사용하는 BDD (Boron-dopped diamond) 전극의 전위창 (3.0V)[7]과 같이 넓은 전위창을 가지므로, BDD전극의 대체 전극 등으로 사용될 수 있다.

전극으로써 사용여부를 알아보기 위해 cyclic voltammetry를 수행해본 결과, dip-coating시 산화주석(IV) 코팅 전극이 전해코팅시보다 전위창이 더 넓고 안정된 전극으로 보여짐을 알 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 산화주석과 같은 금속 산화물막을 코팅하는 방법은 다양하지만 공업적 생산 가능이 큰 방법으로 dip-coating 법과 전해코팅 법을 이용해 산화주석(IV)을 티타늄 지지체에 코팅하여 제작하고 코팅 방법에 따른 전극의 특성을 알아보았다.

XRD pattern에서는 dip-coating시 전해코팅 시보다 $SnO_2$ peak가 뚜렷이 나타남을 보였고, SEM 측정 결과 dip-coating을 사용하여 산화주석(IV) 코팅 전극을 제작하는 방법이 전해코팅 법보다 표면이 안정되고 밀착력이 더 뛰어남을 확인 할 수 있었다. 또한 cyclic voltammetry 측정한 결과, dip-coating시에는 3.2 V의 전위창을 가지면서, 전해코팅시 전극의 전위창인 2.2 V보다 더 넓은 전위창을 확인할 수 있었다.

따라서 dip-coating을 통해 티타늄(Ti)지지체 위에 코팅한 산화주석(IV) 전극이 전극의 물성뿐만 아니라 전기화학적 특성에서도 전해코팅 법을 통해 코팅한 산화주석(IV) 전극보다 우수한 성능을 가짐을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 공통핵심기술개발 과제 및 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원사업에 의해서 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, "$TiO_2$ photocatalysis fundamentals and applications" *BKC*, Inc., 128 (1999).
2. M. Zheng, G. Li, X. Zhang, S. Huang, Y. Lei, and L. Zhang, *Chem. Master.*, **13**, 3859 (2001).
3. T. A. F. Lassali and L. O. S. Bulhoes, "Surface characterization of thermally prepared, Ti-supported, Ir-based electrocatalysts containing Ti and Sn" *J. of the Electrochemical Society*, **144** (1997).
4. S. T. Chang, I. C. Leu, and M. H. Hon, "Novel methods for preparing nanocrystalline $SnO_2$ and $Sn/SnO_2$ composite by electrodeposition" *J. of Alloys and Compounds*, **403**, 336 (2005).
5. K. W. Kim, "Study on the electro-activity and non-stochiometry of Ru-based mixed oxide electrode" *Electrochimica Acta*, **46**, 915 (2001).
6. S. S. Park and J. D. Mackenzie, "Sol-gel-derived tin oxide thin films" *Thin solid films*, **258**, 268 (1995).
7. Fujishima, Einaga, "Diamond electrochemistry" *BKC*, Inc. 221 (2005).
8. M. E. Makgae and A. M. Crouch "Preparation and surface characterization of $Ti/SnO_2$-$RuO_2$-$IrO_2$ thin films as electrode material for the oxidation of phenol" *Materials Chemistry and Physics*, **92**, 561 (2005).
9. A. Chandra Bose, P. Thangadurai, and S, Ramasamy, "Grain size dependent electrical studieds on nanocrystalline $SnO_2$" *Materials Chemistry and Physics*, (2005).