

여러 가지 pH 수용액에서 Bis-Cobalt Phenylporphyrin 유도체들에 의한 산소의 전극 촉매적 환원

崔容國* · 趙奇術 · 朴鍾基

전남대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 3. 17 접수)

The Electrocatalytic Reduction of Oxygen by Bis-Cobalt Phenylporphyrins in Various pH Solutions

Yong-Kook Choi*, Ki-Hyung Chjo, and Jong-Ki Park

Department of Chemistry, Chonnam National University,

Kwang-ju 500-757, Korea

(Received March 17, 1993)

요 약 Cofacial bis-cobalt tetraphenylporphyrin(Co-TPP) 유도체 화합물들이 수식된 유리질 탄소 전극과 carbon microelectrode를 작업 전극으로 사용하여 여러가지 pH 용액에서 순환 전압전류법 및 시간 전류법에 의해 산소의 환원반응을 조사하였다. 산성용액에서 monomer인 cobalt tetraphenylporphyrin 화합물이 수식된 전극에서 산소의 환원반응경로는 중간 생성물인 H_2O_2 로 가는 2전자 반응으로, dimer인 cofacial bis-cobalt tetraphenylporphyrin 유도체 화합물들이 수식된 전극에서는 최종 생성물인 H_2O 로 가는 4전자 반응으로 진행되었다. 이와 같은 산소의 환원반응은 전체적으로 비가역적이며 확산지배적인 반응으로 주어졌다. pH 변화에 따른 산소의 환원전위는 pH 13에서 pH 4까지는 직선관계가 성립하였으나 강한 산성용액에서는 이들 관계가 성립하지 않았다. 산성용액에서 산소의 환원전위는 알몸 유리질 탄소전극에서 보다 monomer Co-TPP 화합물이 수식된 유리질 탄소전극에서는 400 mV만큼, dimer Co-TPP 화합물이 수식된 전극에서는 750 mV만큼 더 양전위 방향으로 이동되었다.

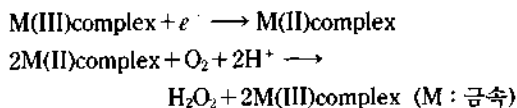
ABSTRACT. The electrocatalytic reduction of oxygen is investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry at glassy carbon electrode and carbon microelectrode coated with a variety of cobalt phenylporphyrins in various pH solutions. Oxygen reduction catalyzed by the monomeric porphyrin Co(II)-TPP mainly occurs through the $2e^-$ reduction pathway resulting in the formation of hydrogen peroxide whereas electrocatalytic process carried out $4e^-$ reduction pathway of oxygen to H_2O at the electrodes coated with cofacial bis-cobalt phenylporphyrins in acidic solution. The electrocatalytic reduction of oxygen is irreversible and diffusion controlled. The reduction potentials of oxygen in various pH solutions have a straight line from pH 4 to pH 13, but level off in strong acidic solution. The reduction potentials of oxygen shift to positive potential more 400 mV at the electrode coated with monomer Co-TPP compound than bare glassy carbon electrode while 750 mV at the electrode coated with dimer Co-TPP compound.

서 론

전이금속 착물들의 산소 환원에 대한 전기화학적 촉매 역할에 대한 연구는 주로 연료 전지와 금속-공기(metal-air) 전지와 같은 에너지 변환체에 이용

하기 위하여 여러 연구자들¹⁻¹⁹에 의하여 널리 이루어져 왔다. 전기촉매반응에 대한 연구는 Jasinski¹에 의하여 cobalt phthalocyanine 착물을 탄소와 니켈에 흡착시켜 시도되었고, Kozawa 등²은 철과

코발트 착물을 pyrolytic graphite 전극에 흡착시켜 이들의 촉매적 성질을 연구하였다. 특히 Fe(II) 금속 phthalocyanine이나 porphyrin 등은 산소의 전기화학적 환원에 대해 유용한 촉매로 작용함은 이미 알려져 있다. 물에 녹는 Fe(II) tetramethyl-N-pyridyl porphyrin(Fe(II)-TMPP) 염이나 Fe(III) tetrasulfonated phthalocyanine(Fe(III)-TSP)를 이용한 산소 촉매반응에 대한 연구^{9,11}도 발표된 바 있다. 이와 같은 촉매를 이용한 산소의 환원반응에 대하여 대부분의 연구자들은 작업전극으로써 유리질 탄소 또는 탄소전극을 이용하였으며 이들 전극표면에서 촉매적 순환과정은 주로 다음과 같은 경로로 진행된다고 보고하였다^{20,21}.



Appleby 등²²은 거대고리분자의 중심 원자가 M-O₂ 결합을 형성하므로써 산소의 환원이 쉽게 이루어지도록 촉매작용을 한다고 설명하였다. 이와 같은 경우 산소의 환원메카니즘은 반응물의 중간체인 과산화수소까지 가는 것으로 알려졌으나 금속 porphyrin을 이합체로 만들어 촉매로 사용한 경우 산소의 환원은 반응물의 최종 생성물인 물까지 가는 4전자 반응으로 진행된다고 보고^{23,24}된 바 있다. 따라서 많은 연구자들이 이와 같은 거대고리 분자 화합물들의 유도체를 합성하여 이들 물질을 전극표면에 흡착시켜 수직 전극을 제조하였으며 이들이 수용액 상태에서 산소의 환원메카니즘에 미치는 촉매적 영향을 조사하였다²⁵⁻²⁷. 특히 Collman과 공동연구자^{23,28}, Anson과 그의 공동연구자들^{22,29} 및 기타 다른 연구자들은 Co(II) cofacial porphyrin 착물 유도체들을 전극표면에 수직시켜 산소의 전기화학적 환원에 대한 촉매효과를 조사하였다. 또한 Jiang 등³⁰은 cobalt phenylporphyrin 화합물이 수직된 pyrolytic graphite를 사용해 여러가지 pH 용액에서 촉매 수직 전극의 산소 환원전위를 측정하여 이들 전위를 알몸 전극에서의 환원전위와 비교하였다. 이 밖에도 산소 환원전위가 pH에 의존하는 경향을 알아보는 연구는 많은 연구자들^{31,32}에 의해서 시도되었다. 본 연구에서는 cofacial bis-cobalt 5,10,15,20-tetraphenylpor-

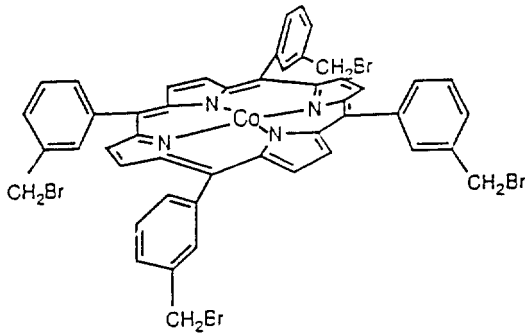
phyrin(Co(II)-TPP) 유도체들을 합성하여 촉매로 사용하였다. 이 촉매들이 수직된 유리질 탄소전극 및 탄소 미소전극을 사용하여 여러가지 pH 용액에서 순환 전압전류법(CV) 및 시간전류법(CA)으로 산소의 환원과정을 조사하였다.

실 험

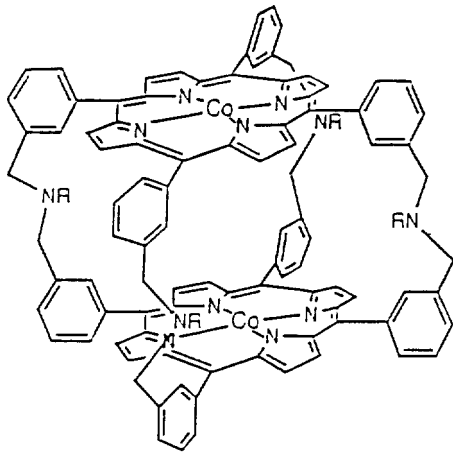
본 실험에 사용된 피리딘(Fischer Scientific), K₃Fe(CN)₆(Mallinckrodt Chemical), KNO₃(Merck), H₂SO₄(Fischer Scientific) 및 KOH(Alfa product's ultra pure)는 모두 더 이상 정제하지 않고 사용하였으며 모든 용액은 2차 증류수를 사용하여 제조하였다. 또한 pH 4에서 10 사이의 완충용액은 Fischer Scientific 회사제를 용액의 pH를 확인한 후 그대로 사용하였다. Cofacial bis Co(II)-TPP 착물 유도체들은 이미 발표된 방법³³에 의하여 합성하였으며 이들을 촉매로 사용하였다. 순환 전압전류법(CV) 측정은 삼전극법을 사용하였다. 기준전극으로는 K₂SO₄로 포화된 Hg/Hg₂SO₄ 전극을, 보조전극으로는 백금전극을, 그리고 작업전극으로는 유리질 탄소전극(geometric area; 0.071 cm²) 및 Bioanalytical Systems(BAS) 회사의 탄소 미소전극(직경 10 μm)을 사용하였다. 작업전극은 사용하기전 매번 0.1 μm Al₂O₃로 거울처럼 연마한 후 전극표면의 고체 입자들을 제거하기 위해 ultrasonic cleaning bath에서 30분 동안 흔들며 증류수로 씻고 공기 건조하여 사용하였다. 촉매 수직전극들은 1 mM Co(II)-TPP 착물 유도체들이 용해된 피리딘 용액에 표면 처리된 전극을 30분 동안 담근 후 꺼내 증류수로 씻고 공기 건조시켜 준비하였다. CV의 측정에 사용한 일정 전위기는 EG & G의 PAR model 273 Potentiostat/Galvanostat를 computer controll하였다. 모든 전해질 용액은 산소로 포화되었으며 바탕전류(background current)를 보정하기 위해 경우에 따라 질소 포화하여 사용하였다.

결과 및 고찰

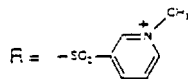
촉매로 사용한 Co(II)-TPP 유도체들의 구조를 Scheme 1과 2에 나타냈다. Scheme 1은 monomer Co(II)-TPP를, Scheme 2는 cofacial bis-cobalt 5,10,



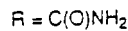
Scheme 1.



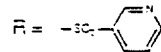
Co(II)₂-1



Co(II)₂-2



Co(II)₂-3



Scheme 2.

15,20-tetraphenylporphyrin(Co(II), dimer) 유도체들을 나타내고 있다. 이들 착물들에 대하여 보고³³된 바에 의하면 결합된 작용기 R에 따라 Co(II) 금속과 금속 사이에 결합 길이 및 면과 면 사이의 길이는 달라지게 되는데 이와 같은 인자들은 다음에 설명할 산소의 환원반응에 영향을 미치게 된다. 여러가지 pH 용액에서 알몸 유리질 탄소전극에 대한 산소의 환원전류곡선을 Fig. 1에 나타냈다. pH 0의 H₂SO₄ 용액에서 산소의 환원 peak는 -1.2V 근처에서, pH 4인 용액에서는 이 보다 더 음전위인 -1.35V 근처에서 나타났으며, pH 4 이상인 용액에서는 pH의

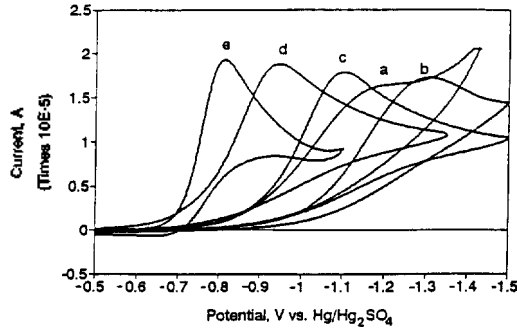


Fig. 1. Cyclic voltammograms of oxygen reduction at bare glassy carbon electrode in various pH solutions; (a) pH 0, (b) pH 4, (c) pH 7, (d) pH 10, and (e) pH 13, respectively. Scan rate was 20 mV/s.

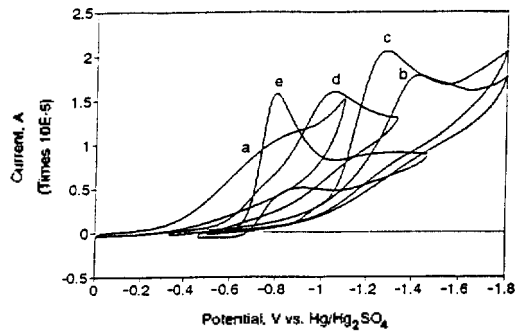


Fig. 2. Cyclic voltammograms of oxygen reduction at Co(II) monomer modified glassy carbon electrode in various pH solutions; (a) pH 0, (b) pH 4, (c) pH 7, (d) pH 10, and (e) pH 13, respectively. Scan rate was 20 mV/s. Co(II) monomer; Co(II)-5,10,15,20-tetrakis(α -bromo-m-tolyl) porphyrin.

증가에 따라 산소의 환원전위는 더 양전위 방향으로 이동되어 나타났다. 이와 같은 산소의 환원반응은 모든 pH 용액에서 비가역적인 반응으로 진행되었다. Co(II)-TPP monomer가 수식된 유리질 탄소전극에서 pH 변화에 따른 순환 전압전류곡선(CV)을 Fig. 2에 나타냈다. pH 0의 H₂SO₄ 용액에서 산소의 환원은 알몸 전극에서 보다 약 400 mV만큼 더 양전위 방향으로 이동되어 진행되는 것으로 보아 Co(II)-TPP monomer는 강한 촉매 역할을 한다고 본다. 그러나 pH가 4~10인 용액에서는 오히려 더 음전위 쪽으로 이동되어 산소의 환원이 진행된 것으로 보아 이들 pH 용액의 범위에서는 촉매 역할을 하지 못함을 알 수 있다. 그러나 Fig. 3에 나타낸 Co(II)₂-1 dimer가

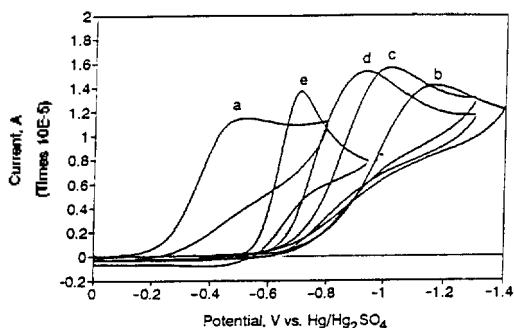


Fig. 3. Cyclic voltammograms of oxygen reduction at Co(II)₂-1 dimer modified glassy carbon electrode in various pH solutions; (a) pH 0, (b) pH 4, (c) pH 7, (d) pH 10, and (e) pH 13, respectively. Scan rate was 20 mV/s. Co(II)₂-1: Co(II)₂-tetrakis[m,m-(methylene(m-pyridine sulfonyl)imino)methylene]-strati-bis(5,10,15,20-tetraphenyl porphyrin).

수식된 유리질 탄소전극에서는 그 양상이 크게 다르게 나타나고 있다. 즉, pH 0의 H₂SO₄ 용액에서 산소의 환원반응은 알몸 전극에서 보다 750 mV 만큼 더 양전위 방향으로 이동되었음을 볼 수 있다. 동일한 pH 용액에서 알몸 전극과 Co(II)₂-1 dimer가 수식된 유리질 탄소전극에서의 CV를 Fig. 4에 나타냈다. 이들 그림에서 볼 수 있듯이 pH 0에서부터 pH 13까지 산소의 최대 환원전류에 해당하는 환원전위의 차 $\Delta E(E_{\text{modified}} - E_{\text{bare}})$ 는 점점 작아지고 환원전류는 알몸 전극에서 보다 다소 감소되어 나타났다. 그러나 pH 10에서 (a), (b)의 환원전류는 비슷하게 나타났고 pH 13에서 전류 b)는 a)보다 더 큰 값으로 주어졌다. 이와 같은 결과로부터 pH 변화에 따른 환원전위를 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5의 b에서 볼 수 있듯이 Co(II)-TPP monomer는 pH 13인 강한 알칼리성 용액이나 pH 0의 강한 산성 용액에서만 열역학적인 환원전위를 이동시킬 수 있을 뿐 pH 4에서 pH 10 사이에서는 오히려 a)의 알몸전극에서 보다 좋지 못한 결과를 가져옴을 볼 수 있다. 이와 같은 결과가 어떤 현상에 의한 영향인지는 본 실험 자료로서는 그 해석이 불충분하다고 사료되며 분광학적 실험을 진행하여 그 중간 물질들을 확인하는 다른 방법이 도입되어야 할 것이다. 그러나 Co(II)₂의 dimer들은 모두 pH 용액 중에서 상당한 정도의 전위를 양의 방향으로 이동시키고 있으며 Fig. 5의

(a)와 (c)에서 볼 수 있듯이 용액의 pH가 산성쪽으로 갈수록 환원전위의 차 ΔE 는 더 큰 값으로 주어지는 것을 볼 수 있다. 만약 연료 전지나 금속-공기 전지와 같은 분야에서 이들 물질들을 촉매로 이용한 전극을 개발하여 전지를 구성할 수 있다면 이는 전지의 열역학적인 측면에서 획기적이라 할 수 있다. 이들 Co(II)₂의 dimer가 모든 전해질 용액에서 Co(II) monomer보다 유용한 촉매로 작용하는 이유는 분명하지는 않지만, Scheme 2에 나타난 바와 같이 dimer의 cofacial cobalt 금속착물에서 산소분자가 각각의 Co(II) 원자에 결합되어 환원이 진행될 때 동시에 일어날 수 있는 가능성에 의한 결과로 볼 수 있거나, 두 금속 원자 중심 사이에 산소분자가 결합되므로 O₂가 H₂O로 가는 반응경로를 갖는 4e⁻ 환원과정일 일어날 가능성에 의한 결과로 생각할 수 있다. 따라서 산소 환원반응의 경로가 H₂O₂로 가는 2e⁻ 환원과정인지 또는 4e⁻ 환원과정인지를 알아보기 위해 다음과 같은 몇 가지 실험을 진행하였다.

Co(II)₂-1 수식된 탄소 미소전극에서 측정된 시간 전류곡선(CA)을 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6의 (A)는 10 mM K₃Fe(CN)₆ 용해된 1 M KNO₃ 용액에서의 CA 곡선을, (B)는 산소 포화된 H₂SO₄ 용액에서의 CA 곡선이다. Fig. 6을 다음과 같은 Cottrell³⁴ 식에 따라 $t^{-1/2}$ 에 대해 $i(t)$ 를 도시하였으며 이들 결과를 Fig. 7에 나타냈다.

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1)$$

여기서 i_p 는 환원전류, n 은 반응에 관여한 전자수, A 는 전극의 면적, D_0 는 확산계수(cm²/s), 그리고 C_0^* 는 바탕농도를 나타낸다. Fig. 7의 직선의 기울기 (A), (B)는 모두 좋은 직선으로 주어졌으며 초기 시간에는 충전전류의 영향에 의해 직선에서 벗어남을 볼 수 있다. 이들로부터 얻은 기울기 S 와 Fig. 6에서의 극한전류 i_s 를 Baranski 등³⁵이 제안한 다음과 같은 식에 대입하면 산소환원에 관여된 전자수 n 을 얻을 수 있다.

$$\frac{n}{n_s} = \frac{S^2 i_{x,s} C_s}{S_s^2 i_x C} \quad (2)$$

여기서 n_s 는 표준물질로 사용한 K₃Fe(CN)₆의 환

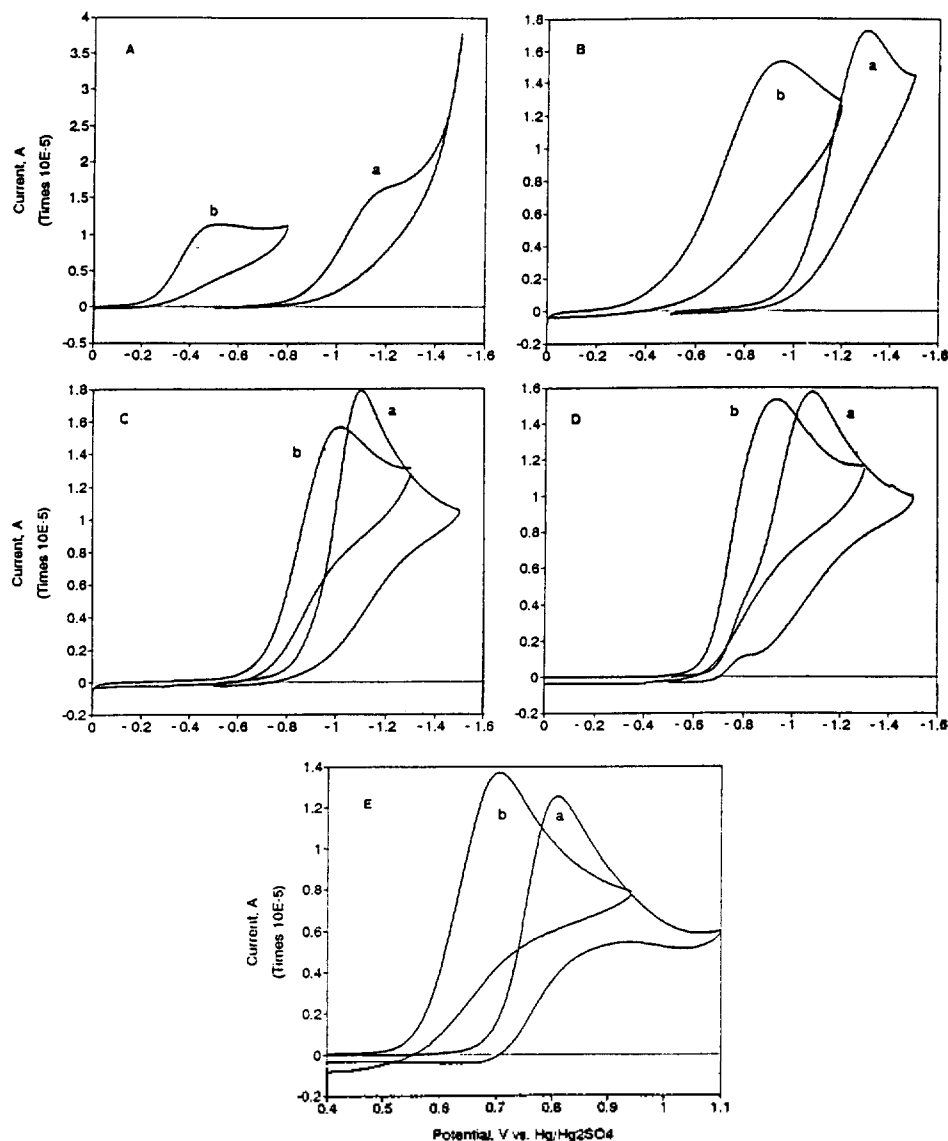


Fig. 4. Cyclic voltammograms of oxygen reduction at bare glassy carbon electrode (a) and Co(II)-1 modified glassy carbon electrode (b) in various pH solutions; (a) pH 0, (b) pH 4, (c) pH 7, (d) pH 10, and (e) pH 13, respectively. Scan rate was 20 mV/s.

원 반응에 관여한 전자수, n 은 미지물질인 산소의 환원반응에 관여된 전자수를 S_s , S 는 $t^{-1/2}$ 에 대한 $i(t)$ 의 도시로부터 얻은 표준물질과 산소 환원전류에 의한 기울기, i_{xS} , i_x 는 표준물질과 산소의 극한전류, C_s , C 는 각각 $K_3Fe(CN)_6$ 의 바탕농도(10 mM)와 산소의 용해도³⁷를 고려한 산소의 바탕농도(1 mM)를 나타낸다. 식 (2)에는 전극의 면적 뿐 아니라 용액의

확산계수 D_0 가 관여하지 않기 때문에 미소전극을 이용하여 얻은 CA 곡선의 자료로부터 식 (2)를 이용해 전자수 n 을 구하고자 할 때는 상당히 정확한 값을 얻을 수 있다. 이와 같은 방법으로 얻은 n 값을 Table 1에 나타냈다. 또한 다음과 같은 식³⁶으로부터 확산계수 D_0 를 구할 수 있다.

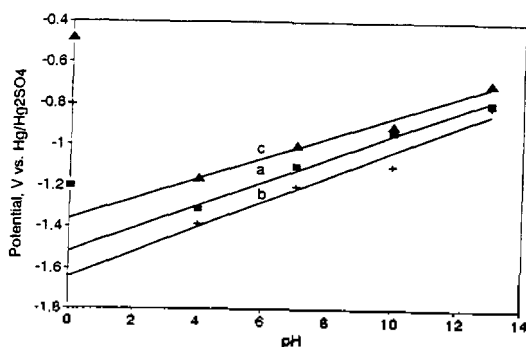


Fig. 5. Plots of E_p vs. pH obtained from the cyclic voltammograms at bare glassy carbon electrode (a), Co(II) monomer modified glassy carbon electrode (b), and Co(II)-1 dimer modified glassy carbon electrode (c).

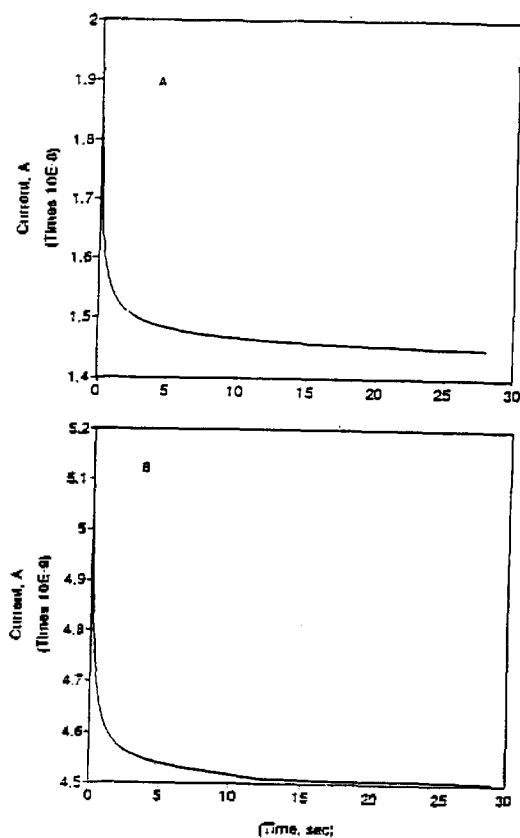


Fig. 6. Chronoamperometric results obtained at a Co(II)₂-1 dimer modified carbon microelectrode in $10 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ contained 1 M KNO_3 (a) and 1 mM oxygen in $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ solution (b). The potentials stepped were -0.7 V (a) and -0.6 V (b).

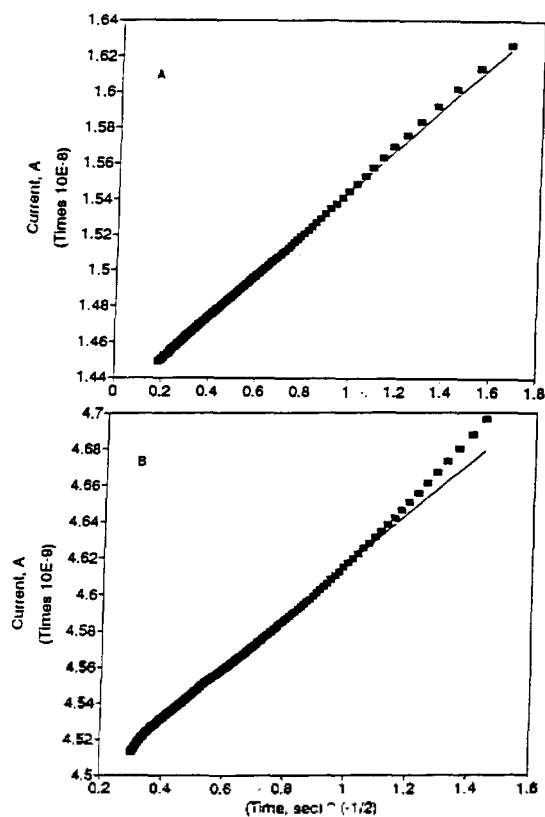


Fig. 7. A classical Cottrell plots for chronoamperometric results shown in Fig. 6.

Table 1. Kinetic parameters for oxygen reduction at catalysts coated electrodes in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ solution

Sample	αn_a	k^0 (cm/s)	n		D_0 (cm ² /s)
			<i>a</i>	<i>b</i>	
Bare	0.46	4.75×10^{-9}	1.7	1.9	1.82×10^{-5}
Co(II) ^c	0.47	5.20×10^{-9}	2.8	2.9	1.82×10^{-5}
Co(II) ₂ -1 ^d	0.49	7.22×10^{-9}	3.5	3.6	1.82×10^{-5}
Co(II) ₂ -2 ^e	0.46	6.41×10^{-9}	3.6	3.7	1.82×10^{-5}
Co(II) ₂ -3 ^f	0.48	7.72×10^{-9}	3.6	3.7	1.82×10^{-5}

^aNumber of electrons from cyclic voltammetry at glassy carbon electrode. ^bNumber of electrons from chronoamperometry at carbon microelectrode. ^cCo(II)-5,10,15,20-tetrakis(α -bromo-*m*-tolyl)porphyrin. ^dCo(II)₂-tetrakis[*m,m*-(methylene(*m*-pyridinesulfonyl)imino)methylene]-strati-bis(5,10,15,20-tetraphenylporphyrin). ^eCo(II)₂-tetrakis[*m,m*-(methylene(formamido)imino)methylene]-strati-bis(5,10,15,20-tetraphenylporphyrin). ^fCo(II)₂-tetrakis[*m,m*-(methylene(*m*-pyridiniumsulfonyl)imino)methylene]-strati-bis(5,10,15,20-tetraphenylporphyrin).

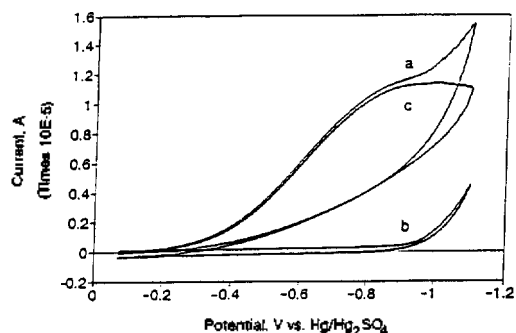


Fig. 8. Cyclic voltammograms of oxygen reduction at Co(II) monomer modified glassy carbon electrode in 1.0 M H₂SO₄ solution; (a) oxygen saturation (O₂), (b) nitrogen saturation (N₂), and (c) O₂-N₂. Scan rate was 20 mV/s.

$$\frac{D_o}{D_s} = \frac{i_{\infty}^2 S^2}{i_{\infty s}^2 S^2} \quad (3)$$

여기서 D_s , D_o 는 각각 표준물질과 산소의 확산 계수를 나타낸다. 미소전극을 이용하여 워 식을 사용할 경우 작업전극의 면적 A 또는 산소의 바탕농도를 정확히 알기 어려운 경우에도 용액의 확산계수 D_o 를 얻을 수 있다. 식 (3)에 표준물질 $K_3Fe(CN)_6$ 의 확산계수 D_s 값을 $3.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ³⁶을 사용하여 얻은 H_2SO_4 용액속에서 산소의 확산계수 D_o 를 Table 1에 나타냈다. Table 1에서 볼 수 있듯이 산소의 확산계수는 전극에 따라 다소 다르게 나타나는 것으로 보이나 H_2SO_4 용액 중에서 $1.8 \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 값으로 거의 일정한 값으로 주어진다 고 본다. 이들 값을 이용하여 순환 전압전류법에 의해 얻은 자료로부터 kinetic parameter를 얻을 수 있다. H_2SO_4 용액에서 Co(II)-TPP 물질이 수식된 유리질 탄소전극에서의 순환 전압전류곡선을 Fig. 8에 나타냈다. Fig. 8의 (a)는 산소 포화한 용액에서의 CV를, (b)는 질소 포화한 용액에서의 CV를 나타내고 있으며, (c)는 잔류 전류 (b)를 보정해 준 곡선으로서 단지 산소만의 환원에 의한 전압전류곡선을 나타내고 있다. 전극표면 현상에 의한 잔류 전류를 보정한 전압전류곡선은 환원전류를 다소 감소시킬 뿐 환원전위의 위치는 변화시키지 않는다. 그러나 -1.0 V 근처에서부터는 수소의 환원이 진행되어 잔류 전류는 산소의 환원곡선 (a)에 강한 영향을 미쳤다. Co(II)-TPP monomer 및 Co(II)₂ dimer가 수식된 유리질

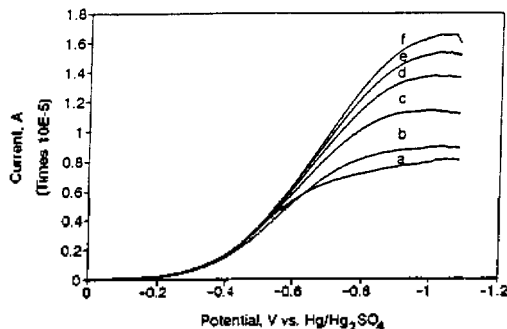


Fig. 9. Voltammograms of oxygen reduction at Co(II) monomer modified glassy carbon electrode in 1.0 M H₂SO₄ solution. Scan rates were (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40 and (f) 50 mV/s, respectively.

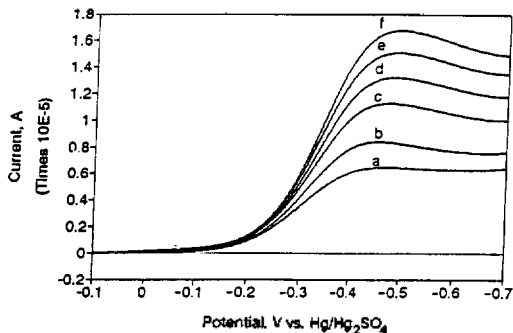


Fig. 10. Voltammograms of oxygen reduction at Co(II)₂-1 dimer modified glassy carbon electrode in 1.0 M H₂SO₄ solution. Scan rate were (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40 and (f) 50 mV/s, respectively.

탄소전극에서 주사속도 변화에 따른 전압전류곡선을 Fig. 9, 10에 나타냈다. 이들 전압전류곡선은 모두 잔류 전류를 보정한 곡선으로서 monomer와 dimer의 곡선의 모양이 다르게 나타남을 볼 수 있다. 또한 monomer에서 전압전류곡선은 알몸 전극에서와 같이 회전원판전극을 사용한 모양처럼 환원전위의 위치가 불분명하나 dimer(Fig. 10)에서는 그 환원전위가 뚜렷하게 나타남을 볼 수 있다. 이들 곡선은 모두 주사속도가 빠를수록 산소의 환원전류(i_p)는 증가하였으며 환원전위(E_p)는 더욱 음의 전위 방향으로 이동되었으며 산소 환원반응들은 전체적으로 비가역적인 반응이 진행되었다. 그러나 이들 전압전류곡선의 모양으로부터 산소의 환원반응 경로도 달라지리라 예상할 수 있다. 산소의 환원반응

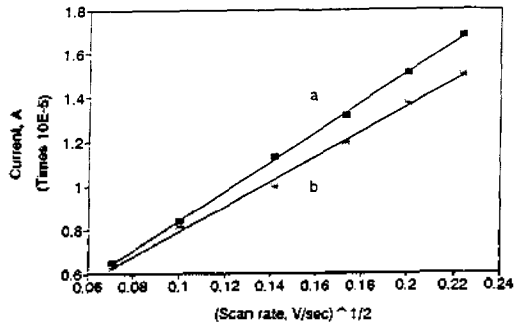


Fig. 11. Plots of peak current vs. $v^{1/2}$ for Fig. 9 and Fig. 10; (a) Co(II)₂-1 dimer and (b) Co(II) monomer.

메카니즘과 반응속도인자를 알아보기 위해 잔류 전류를 보정한 산소의 환원전류 i_p 를 다음과 같은 식³⁴에 따라서 $v^{1/2}$ 에 대하여 도시하였으며 그 결과를 Fig. 11에 나타냈다.

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} A C_o \cdot D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (4)$$

여기서 i_p 는 산소의 환원전류, n 은 반응에 관여한 전자수, α 는 이전 계수, n_a 는 반응속도결정 단계에 관여된 전자수, A 는 전극의 면적, $C_o \cdot$ 는 산소의 바탕농도(mole/ml), D_o 는 산소의 확산계수(cm^2/s), 그리고 v 는 주사속도를 나타낸다. $v^{1/2}$ 에 따른 환원전류 i_p 가 직선으로 주어지는 것으로 보아 유리질 탄소 전극에서 진행되는 산소의 환원반응은 확산 지배적인 반응이 진행된다고 본다. Co(II)₂-1의 dimer의 환원전류(Fig. 11의 (a))는 각각 주사속도에서 Co(II) monomer의 환원전류(Fig. 11의 (b))보다 더 크게 나타났으며 그 기울기도 더 큰 값으로 주어졌다. 또한 다음과 같은 식으로부터 E_p 에 대하여 $\ln(i_p)$ 를 도시하여 Fig. 12에 나타냈다.

$$i_p = 0.227 n F A C_o \cdot k^\circ \exp[-(\alpha n_a F / RT)(E_p - E^\circ)] \quad (5)$$

여기서 k° 는 교환속도상수(cm/s) 그리고 E° 는 산소의 형식 전위를 나타낸다. 식 (5)에 따라 도시한 Fig. 12의 직선의 기울기로부터 반응속도론적 인자(kinetic parameter) αn_a 를 얻을 수 있다. 이로부터 얻은 αn_a 와 Table 1에 나타난 산소의 확산계수의 값을 Fig. 11의 직선의 기울기에 대입하면 H₂SO₄ 용액에서 산소의 환원반응에 관여한 전자수 n 을 구할 수 있다. 또한 H₂SO₄ 용액에 용해되는 산소의

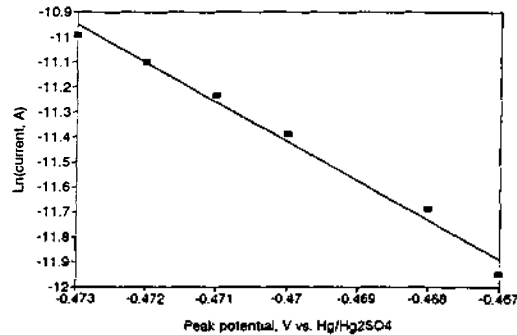


Fig. 12. Plots of $\ln(\text{peak current})$ vs. peak potential for Fig. 10.

용해도를 고려한 $C_o \cdot$ 는 1 mM^{37} 이었으며 이 값을 Fig. 12로부터 얻은 Y축 절편에 대입하여 k° 를 구할 수 있다. 이와 같은 방법들에 의해 얻은 electrokinetic parameter들을 Table 1에 나타냈다. 이들 결과에서 볼 수 있듯이 αn_a 는 0.5 근처의 값으로 주어졌고, Co(II)-monomer가 수식된 전극과 Co(II)-dimer가 수식된 전극들에서 교환속도상수 k° 는 알몸 전극에서 보다 증가하였다. 또한 산성용액에서 산소의 환원반응에 관여한 전자수 n 은 알몸 유리질 탄소전극에서는 2전자반응 즉 O₂가 H₂O₂로 가는 반응경로를 나타내고 있으며, 촉매 수식된 전극에서는 monomer인 경우 H₂O₂로 가나 dimer인 경우 n 값은 3.5~3.7 사이의 값으로 주어지는 것으로 보아 O₂는 최종 생성물인 H₂O로 환원되는 4전자반응 경로를 갖는다고 볼 수 있다. 이와 같이 Co(II) dimer가 4e⁻ 촉매로서 유용한 이유는 앞에서 언급한 것처럼 dimer의 기하학적 구조로 인한 영향으로 볼 수 있다. 즉 산소분자가 dimer의 각각의 금속원자에서 2e⁻ 환원과정이 합동으로 동시에 일어날 가능성에 의한 결과로 볼 수 있거나, 두 금속원자 중심 사이에 산소분자가 결합되므로써 4e⁻ 환원과정이 일어날 가능성에 의한 결과로 추정된다. 그러나 산소환원이 진행되는 동안 생성된 중간 생성물의 반응메카니즘을 규명하기 위해서는 in-situ 분광화학적 실험을 진행할 예정이다.

인 용 문 헌

1. B. Z. Nikolic, R. R. Adzic, and E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **103**, 281 (1979).

2. J. Zagal, R. K. Sen, and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **83**, 207 (1977).
3. R. A. Bull, F. R. Fan, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 687 (1984).
4. S. Zecevic, B. Simic-Glavaski, and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **196**, 339 (1985).
5. D. T. Sawyer and L. V. Interrante, *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 310 (1961).
6. J. Wilshire and D. T. Sawyer, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 105 (1979).
7. R. Jasinski, *Nature*, **201**, 1212 (1964).
8. A. Kozawa, V. E. Zilionis, and R. J. Brodd, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1470 (1970).
9. F. Anson, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 383, 413 (1982).
10. T. Kuwana, M. Fujihira, K. Sunnakawa, and T. Ossa, *J. Electroanal. Chem.*, **88**, 299 (1978).
11. J. Zagal, P. Bindra, and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1506 (1980).
12. T. Geiger and F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7489 (1981).
13. D. Sawyer and E. Seo, *Inorg. Chem.*, **16**, 499 (1977).
14. R. K. Sen, J. Zagal, and Yeager, *Inorg. Chem.*, **16**, 3379 (1977).
15. I. Morcos and E. Yeager, *Electrochim. Acta*, **15**, 953 (1970).
16. R. Zurilla, R. Sen, and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1103 (1978).
17. M. Davies, M. Clark, E. Yesger, and F. Hovorka, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 56 (1959).
18. P. Fischer and J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.*, **112**, 31 (1980).
19. J. C. Huang, R. K. Sen, and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 736 (1979).
20. J. A. R. Van Veen, J. G. F. Collegan, J. F. Van Baar, N. de Wit, C. J. Kroese, and H. A. Colijn, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **85**, 693 (1981).
21. J. A. R. Van Veen and H. A. Colijn, *ibid.*, **85**, 700 (1981).
22. A. J. Appleby, J. Fleisch, and M. Savy, *J. Catal.*, **44**, 281 (1976).
23. J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, and F. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6027 (1980).
24. K. Shigehara and F. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **132**, 107 (1982).
25. A. Elzing, A. Van Der Putten, W. Visscher, and E. Barendrecht, *ibid.*, **200**, 313 (1986).
26. A. Van Der Putten, A. Elzing, W. Visscher, and E. Barendrecht, *ibid.*, **214**, 523 (1986).
27. J. Ouyang, K. Shigehara, A. Yamada, and Fred C. Anson, *ibid.*, **297**, 489 (1991).
28. J. P. Collman, N. H. Hendricks, C. R. Leidner, and E. Ngameni, *Inorg. Chem.*, **27**, 387 (1988).
29. R. R. Durand, Jr., C. Susana Bencosme, J. P. Collman, and F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2710 (1983).
30. R. Jiang and S. Dong, *J. Electroanal. Chem.*, **291**, 11 (1990).
31. A. Van Der Putten, A. Elzing, W. Visscher, and E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, **221**, 95 (1987).
32. R. R. Durand Jr and F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **134**, 273 (1982).
33. R. Karaman, A. Blasco, O. Almasson, R. Arasasingham, and T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4899 (1992).
34. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Wiley, New York, 1980.
35. A. S. Baranski, W. R. Fawcett, and C. M. Gilbert, *Anal. Chem.*, **57**, 166 (1985).
36. A. Sucbeta and J. F. Rusling, *Electroanalysis*, **3**, 735 (1991).
37. K. E. Gubbins and R. D. Walker, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 469 (1965).