

Methylene Blue의 전기화학적 환원과 계면활성제 및 고분자 전해질의 영향

金日光* · 鄭昇濬 · 千實子
원광대학교 자연과학대학 화학과
(1994. 8. 12 접수)

Electrochemical Reduction of Methylene Blue and the Effect of Surfactants and Poly-Electrolytes

Il Kwang Kim*, Seung Il Jeong, and Hyun Ja Chun
Department of Chemistry, Wonkwang University, I-ri 570-749, Korea
(Received August 12, 1994)

요 약. 1.0×10^{-2} M KNO_3 수용액에서 methylene blue(MB)의 전기화학적 환원을 직류 및 펄스차이 플라로그래피, 순환 전압-전류법, 조절 전위 전기량법으로 조사하였다. MB의 전극환원은 처음 가역파(-0.18 volts vs. Ag/AgCl)에서 2전자 이동의 CE 반응기구로 진행되었다. Methylene blue는 정지된 수은전극에 강하게 흡착되었으며, 조절 전위 전기분해로 환원된 생성물은 공기중에서 빠르게 자동산화되어 본래의 MB로 돌아왔다. pH 변화에 따른 순환 전압-전류 그림과 플라로그래프의 해석을 근거로 하여 CE 반응기구를 제시하였다.

ABSTRACT. The electrochemical reduction of methylene blue (MB) in 1.0×10^{-2} M KNO_3 aqueous solution was investigated by direct current (DC), differential pulse (DP) polarography, cyclic voltammetry (CV) and controlled potential coulometry (CPC). The electrode reduction of methylene blue was processed CE reaction mechanism by two electrons transfer at the first reversible wave (-0.18 volts vs. Ag/AgCl). MB was strongly adsorbed on the stationary mercury electrode and the reduction product of controlled potential electrolysis was rapidly auto-oxidized in air to the original methylene blue. Upon the basis of interpretation of cyclic voltammogram with pH change, possible CE electrode reaction mechanism was suggested.

서 론

최근에 염료 분자는 발색 기능을 이용한 천연색 사진 및 염색¹⁻⁵, 광에너지 효율을 높이기 위한 광 증감제^{6,7}, 광화학 반응에서의 에너지 전달체^{8,9}, 착물 형성과정에서 전자쌍공여체 및 미량 화학성분 추출제¹⁰⁻¹² 등과 같은 분야에 다양하게 이용되고 있다. 그러나 이들 염료분자에 대한 전기화학적 연구는 아직 활발하지 않다. Vetter와 Bardeleben이 1.0 N H_2SO_4 용액에서 백금전극으로 methylene blue의 확산전류와 이합체 형성을 보고하였고¹³ Wopschall과 Shain은 비양성자성 용액에서 매달린 수은방울

전극으로 methylene blue의 흡착성을 조사하여 보고하였다¹⁴. Malik 등은 수용액에서 azo 염료분자의 직류 플라로그래피 환원결과를 보고하였고¹⁵, Creaiger 등은 선형 흡음 전압-전류법으로 neutral red가 수은전극에 강하게 흡착된 것을 보고하였으며¹⁶, Kaifer와 Bard는 methyl viologen의 전극환원에 대한 미셀효과를 보고하였다¹⁷. Baldwin 등은 methylene blue와 thiamine으로 흑연전극을 변성하여 hemoglobin과 myoglobin의 촉매환원을 보고하였으며¹⁸, Glezer 등은 quinoneimine 유도체들의 전극환원 메커니즘과 양성자주개의 영향을 보고한 바 있

다¹⁰.

본 연구에서는 thionine계 염료인 methylene blue를 택하여 직류와 펄스차이 플라로그래피 그리고 순환 전압-전류법과 조절 전위 전기분해법으로 전기화학적 특성을 조사하였으며, 계면활성제와 고분자 전해질의 첨가에 따른 영향을 해석하고 전극 반응의 메카니즘을 제시하였다.

실 험

시 약. 염료 methylene blue(MB)는 Sigma 특급을, 지지전해질로 사용한 KNO_3 는 Junsei GR급을 그리고 전극용 수은은 99.999%의 Aldrich 특급을 사용하였다. 양이온 계면활성제 cetyl trimethyl ammonium bromide(CTABr)는 Wako 특급, 음이온 계면활성제 sodium lauryl sulfate(NaLS)는 Pierce 특급, 비이온성 계면활성제 triton X-100(TX-100)은 Sigma 특급 그리고 고분자 전해질인 poly acrylic acid(PAA)는 Aldrich 특급을 사용하였다.

기기 및 장치. EG & G PARC model 303A SMDE(static mercury drop electrode: IR 보상을 위한 3전극형)를 polarographic analyzer(PARC model 174A)에 연결시키고 X-Y 기록기(PARC model RE-0074)를 사용하여 직류 및 펄스차이 플라로그래프를 얻었으며 universal programmer(PARC model 175)를 이용하여 순환 전압전류곡선을 얻었다. 조절 전위 전기분해에는 potentiostat(PARC model 173)와 digital coulometer(PARC model 179)를 사용하였다. 온도조절에는 lab thermo cool(A-Line Lab)을 사용하였으며 pH 측정에는 Orion Research의 digital model 611 pH meter와 복합된 전극(Cat. No. 1904)을 사용하였고, pH 4.0과 10.0 표준 완충용액으로 보정하면서 측정하였다. 적하수는 모세관은 dimethyldichlorosilane 용액으로 처리하여 사용하였다. 반응용액중의 용존산소를 제거하기 위해서 시중에서 구입한 고순도질소를 vanadous chloride 용액과 염기성 pyrogallol 용액을 통과시킨 다음 사용하였다.

실험장치. PARC의 3전극형 SMDE system을 통하여 Ag/AgCl(Sat. KCl) 기준전극과 백금선 대조전극 그리고 적하수는 작업전극을 반응용기에 연결하였다. 이때 기준전극은 염다리를 따로 쓰지 않고

낮은 확산과 작은 저항을 가진 EG & G의 porous-vycocoy(glass No. 7930)를 사용하여 시료용액으로부터 분리하였다. MB는 1.0×10^{-3} M의 저장용액으로 만들고 필요에 따라 희석하여 가면서 사용하였다. KNO_3 1.0×10^{-2} M 지지전해질 용액에 MB가 2.0×10^{-5} M 되도록 하고 경우에 따라 계면활성제와 고분자 전해질을 첨가하거나 pH를 조절하면서 질소 분위기에서 직류와 시차펄스 플라로그래프 및 순환 전압전류 그림을 얻었다. 조절 전위 전해는 고인수는 작업전극, 백금선 대조전극, Ag/AgCl 기준전극을 장치한 다음 electrometer probe로 전위를 일정하게 유지하고 synchronous stirring moter로 저어주면서 진행하였다. 전기분해가 끝난 용액의 순환 전압 전류 그림을 얻어 전극반응 결과를 비교하였다.

결과 및 고찰

전류유형. 1.0×10^{-2} M KNO_3 를 지지전해질로 하는 수용액에서 MB의 플라로그래피는 -0.18 volts (이하 KCl 포화용액에서 Ag/AgCl에 대한 전위) 근방에서 1단계 전극반응으로 환원되는 것을 알았으며,

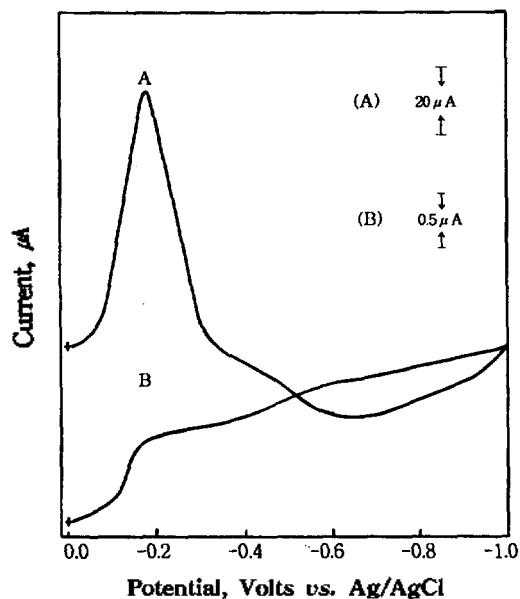


Fig. 1. Sampled DC and DP polarograms of 2.0×10^{-5} M methylene blue in 1.0×10^{-2} M KNO_3 solution (pH 8.0). Scan rate: 20 mV/sec. A: DP polarogram, B: Sampled DC polarogram.

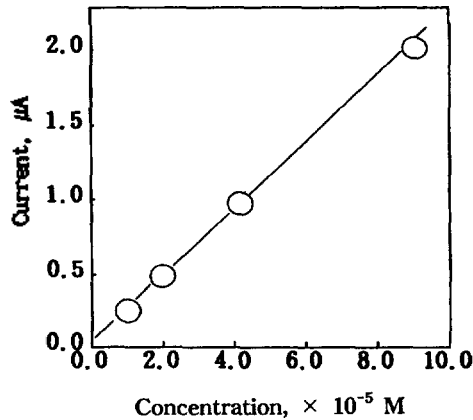


Fig. 2. Concentration dependence on the limiting current (sampled SC) of methylene blue in 1.0×10^{-2} M KNO_3 solution (pH 8.0).

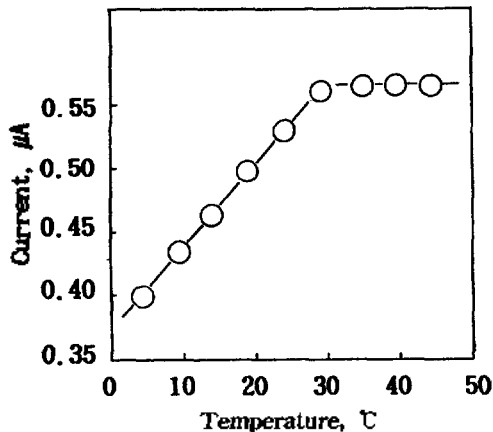


Fig. 3. Plot of current vs. temperature for 2.0×10^{-5} M methylene blue in 1.0×10^{-2} M KNO_3 solution (pH 8.0).

그 전형적인 표본전류 및 시차펄스 플라로그래를 Fig. 1에 보였다. 이 환원과가 Ilkovic²⁰ 식에 적용할 수 있는 확산전류인가를 판별하기 위하여 반응물의 농도를 1.0, 2.0, 4.0, 8.0×10^{-5} M로 바꾸어 가면서 표본전류 플라로그래를 얻어 그 결과로부터 농도변화에 따른 환원전류의 값을 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서 환원전류값은 농도에 잘 비례하여 증가하므로 확산 지배적인 결과를 보여주었다. 흡착 환원전류의 유형을 판별하는 다른 방법으로 5°C 부터 45°C 까지 약 5°C 간격으로 온도를 변화시키면서 표본전류 플라로그래를 얻었으며, 그 결과를 Fig. 3에 도시하

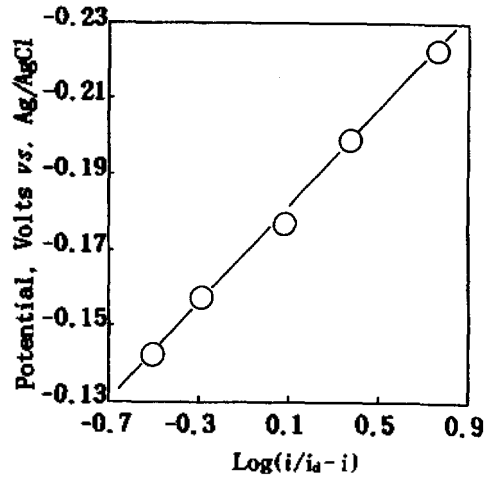


Fig. 4. Plot of potential vs. $\log(i/i_a - i)$ for 2.0×10^{-5} M methylene blue in 1.0×10^{-2} M KNO_3 solution (pH 8.0).

였다. Fig. 3에서 환원전류는 $5 \sim 30^\circ\text{C}$ 까지 증가하였으나 그 이상의 온도에서는 일정하였다. 이 현상은 Park²¹ 등이 설명한 MB의 흡수스펙트럼에 대한 온도의 효과와 마찬가지로, 30°C 근방까지는 온도상승으로 MB 회합체의 해리가 촉진되며 30°C 이상이 되면 더이상의 해리가 일어나지 않고 주로 단위체로 존재하는데 기인된 것으로 볼 수 있다. 전류의 변화가 있는 5°C 에서 30°C 까지 사이의 온도계수, $(2.303/\Delta T) \log(i_2/i_1)$ ²²는 약 1.35% 이었으며, 이 값 역시 Fig. 1에서 보여준 환원전류가 확산지배적인 것을 의미한다.

가역성 고찰. 전극반응 과정의 가역성 여부를 표본전류 플라로그래와 순환 전압-전류 곡선의 해석을 통하여 고찰하였다. MB의 플라로그래에서 전위의 변화에 대한 $\log(i/i_a - i)$ 값의 도식 결과는 Fig. 4에 보였고, Fig. 4에서 얻어진 기울기(63 mV)와 전자이동수($n=0.93$)는 조절전위 전기분해법으로 얻어진 전자수($n=2.0$)와 함께 Table 1에 나타내었다. 일반적으로 전위에 대한 $\log(i/i_a - i)$ 의 관계를 나타낸 직선의 도표에서 기울기의 값이 $59.1/n$ mV이거나 $|E_{3/4} - E_{1/4}|$ 의 값이 $56.4/n$ mV에 가까운 값을 가질수록 가역성에 가까운 전극반응이고, 이들 값에서 차이가 커질수록 비가역적인 전극반응이다²³. Table 1에서 $\log(i/i_a - i)$ 값의 변화에 대한 전위변화의 기울기는 63 mV이고 $|E_{3/4} - E_{1/4}|$ 값이 60 mV이었다.

Table 1. Polarographic data for the reduction of 2.0×10^{-5} M methylene blue in 1.0×10^{-2} M KNO_3 solution (pH 8.0)

$-E_{1/2}$ (volts vs. Ag/AgCl)	Slope (mV)	$ E_{3/4} - E_{1/4} $ (mV)	Polarographic electron transfer (n)	Cyclovoltammetric electron transfer (n)	Coulmetric electron transfer at -0.29 volts (n)	Coulmetric electron transfer at -0.60 volts (n)
0.18	63	60	0.93	1.98	2.02	0.68

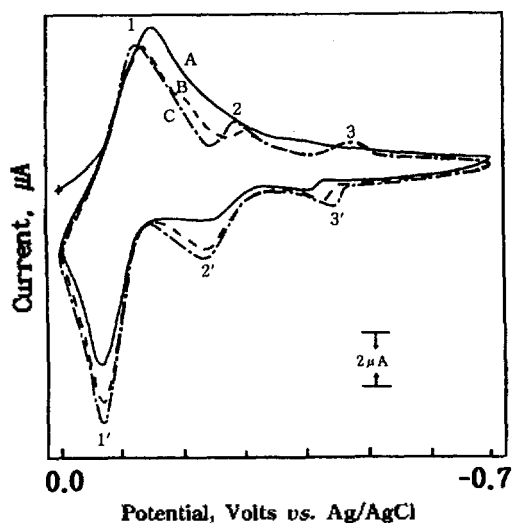


Fig. 5. Comparison of cyclic voltammogram for 2.0×10^{-5} M methylene blue with sweep times. Scan rate: 100 mV/sec. A: — 1st sweep, B: ---- 2nd sweep, C: - · - · - 3rd sweep.

이 결과는 실제 전극반응에 관여한 전자수를 1로 볼 때 가역과정으로 볼 수 있으나, 이제까지의 문헌에서 MB의 전극반응 전자수가 2 혹은 4로 보고된²⁴⁻²⁶ 경우와 비교하여 보면 전하이동계수가 포함된 것으로 해석할 수도 있다. 이와 같이 직류 폴라로그래피에서 얻어진 전하이동수가 명확하지 않을 때는 순환 전압-전류법이나 전기량법을 이용하여 비교하는 것이 편리하다. MB의 전극반응에 대한 전형적인 순환 전압-전류 그림을 Fig. 5에 보였고, Fig. 5에서 처음 주사곡선을 따라 얻어진 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 주사속도 20 mV/sec일 때 $i_{pa}/i_{pc} = 1.17$ 로 1.0에 가깝고 이때의 $\Delta E_p = 30$ mV인 것을 보아 MB의 전극반응은 2전자가 관여하는 가역과정임을 알 수 있다²⁷. 또한 주사속도의 증가에

따른 $i_{pc}/v^{1/2}$ 값들이 일정하지 않고 약간씩 증가하면서 i_{pa}/i_{pc} 값은 감소하는 것으로 보아 흡착과 반응전류가 포함된 CE 과정인 것으로 볼 수 있다^{28,29}. Fig. 5에서 MB는 처음 주사의 경우 A의 봉우리 1과 1' 같이 단순한 환원-산화파를 보여주지만 주사 회수가 증가될수록 B의 봉우리 2, 2'와 C의 봉우리 3, 3' 같이 반응물의 강한 흡착과를 보여주었다.

조절전위 전기분해. MB의 전극반응에 관여하는 전자수를 자세히 알기 위하여 조절전위 전기분해를 행하였다. Fig. 5에 나타난 MB의 순환 전압전류 그림으로부터 봉우리 (1)이 충분히 환원된다고 생각되는 전위로 -0.29 volts와 2단계 봉우리(2)에 대하여는 -0.60 volts를 택하여 각각 전위를 조절하고, 고인수는 작업전극상에서 저어주면서 전기분해하였다. 전해과정을 logarithmic digital coulometer와 X-Y 기록기로 추적하면서 전극반응이 완결될 때까지 1시간 이상 행하였으며, 얻어진 전기량을 전극반응 전자수로 계산한 결과 1단계 일 때 2.02, 2단계 일 때 0.68로 전체가 2.70이었다. 1단계 전기분해 시작 즉시 MB의 색깔이 옅어지기 시작하였으나 색깔이 완전히 사라지지 않았으며 2단계 전기분해 과정에는 색깔이 완전히 사라지는 것으로 보아 2단계에서는 강하게 흡착된 반응물인 MB의 이합체 혹은 다중합체층까지가 환원되는 것을 알았다. 일단 전기분해된 MB는 공기중에서 바로 자동산화되어 푸른 색깔로 다시 돌아왔으며 이때 CV를 얻어 보아 본래의 MB와 같음을 확인하였다.

CV에 대한 주사속도와 농도변화의 영향. MB의 전극반응을 보다 자세히 조사하기 위하여 10 mV/sec, 50 mV/sec, 200 mV/sec로 주사속도를 바꾸어 주면서 순환 전압전류 그림을 얻고 주 산화-환원 봉우리들을 Fig. 6에 비교하였다. 20 mV/sec의 느린

Table 2. Data of cyclic voltammogram for the reduction of 2.0×10^{-5} M methylene blue in 1.0×10^{-2} M KNO_3 solution (pH 8.0)

Reduction step	Sweep rate	$-E_p$	$-E_{pc}$	i_p	i_{pc}	$i_p/v^{1/2}$	i_{pa}/i_{pc}
	(mV/sec)	(volts vs. Ag/AgCl)	(volts vs. Ag/AgCl)	(μA)	(μA)		
1st wave	5	0.11	0.11	0.05	0.08	0.022	1.50
	10	0.12	0.11	0.08	0.10	0.025	1.25
	20	0.12	0.09	0.12	0.14	0.027	1.17
	50	0.13	0.08	0.22	0.22	0.031	1.00
	100	0.15	0.08	0.30	0.28	0.030	0.91
	200	0.17	0.07	0.44	0.32	0.031	0.73

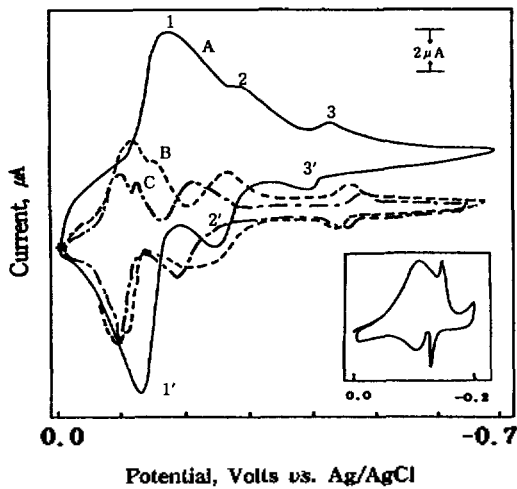


Fig. 6. Cyclic voltammograms for the reduction of 2.0×10^{-5} M methylene blue according to the difference of scan rate at pH 8.0. A: — 200 mV/sec, B: ---- 50 mV/sec, C: 20 mV/sec.

주사속도에서는 환원과 산화파의 음전위 부분이 갈라져 나오기 시작하였으나 빠른 주사속도에서는 1, 1'의 봉우리로 다시 합쳐지는 것은 반응물 MB가 전극표면에 흡착되는 현상이 느린 주사속도에서 더 잘 나타나기 때문이다. 느린 주사속도로 1, 1' 부분만의 순환 전압-전류 그림을 얻고 Fig. 6에 따로 보였다. 이 그림에서 환원과 산화봉우리가 예민하게 갈라지는 것을 보아 충분히 느린 주사속도에서는 강한 회합형 흡착 현상이 일어나는 것을 알 수 있다. 두번째 봉우리 2, 2'는 1, 1'의 높이에 비하여 느린 주사속도에서 상대적으로 증가되고 200 mV/sec의 빠른 주사속도에서 감소되는 것으로 보아 빠른 주사속도에서는 충분한 흡착이 진행되지 않는 것으로

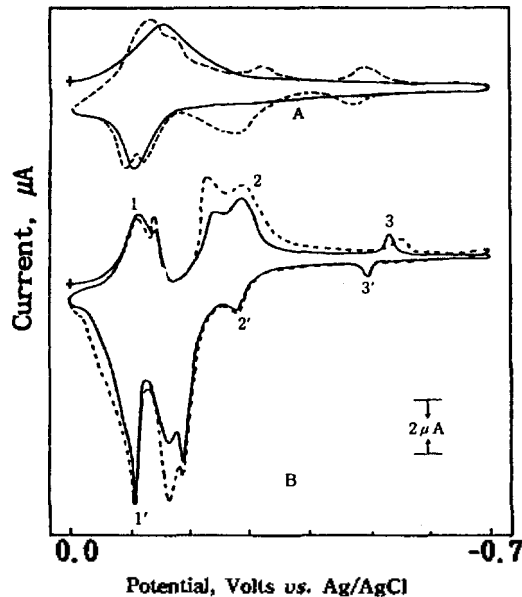
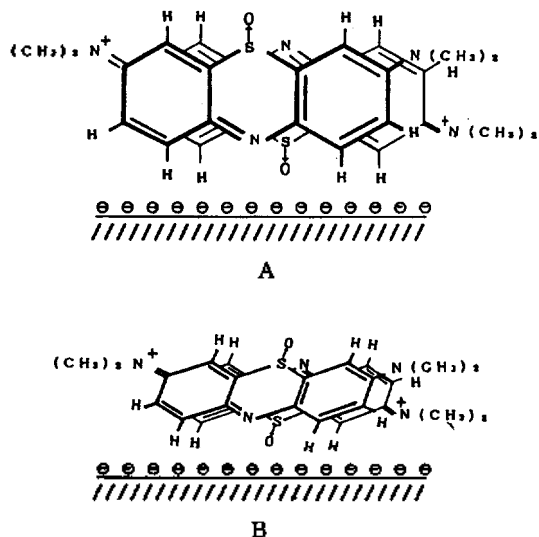


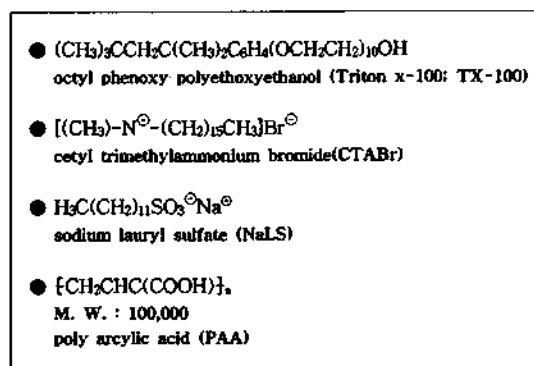
Fig. 7. Comparison of cyclic voltammogram for the methylene blue with concentration (pH 8.0). Scan rate: 50 mV/sec. A: 1.0×10^{-5} M (— 1st sweep, --- 2nd sweep), B: 6.0×10^{-5} M (— 1st sweep, --- 2nd sweep).

보인다.

MB의 농도에 따른 영향을 알아보기 위하여 1.0×10^{-5} M의 묽은 농도와 6.0×10^{-5} M의 약간 진한 농도에 대한 순환 전압전류 곡선을 Fig. 7에 비교하였다. 묽은 농도 A에 비하여 진한농도 B에서는 1과 2, 2'파가 양전위 이동하면서 갈라짐 현상이 심하였고 3, 3'파는 음전위 이동하였다. 이것은 농도가 진하여 질수록 확산에 의한 현상보다는 흡착에 따른 전극반응의 영향이 커지는 것으로 해석된다. 주사회



Scheme 1. Stacking model of methylene blue on the cathodic electrode surface. A: Perpendicular model, B: Parallel model.



Scheme 2. A typical formular of additive molecular.

수에 따라 2, 2'의 갈라짐 모양과 봉우리 전위가 달라지는 것은 Scheme 1과 같이 MB 분자가 전극 표면에 흡착할 때에 이합체를 형성하면서 전극표면에 대하여 수직 혹은 수평으로 흡착되는 기하학적 구조와 입체적인 모양에 기인하는 것으로 보인다.

계면활성제와 고분자 전해질의 영향. 플라로그램에 나타나는 극대현상의 억제제로 gelatin이나 TX-100과 같은 거대분자 화합물을 사용하는 것은 잘 알려진 사실이지만 미셀을 형성하는 계면활성제를 사용하여도 gelatin의 경우와 비슷하게 전압전류 곡선의 환원파를 억제하는 것으로 보고되고 있다^{30,31}.

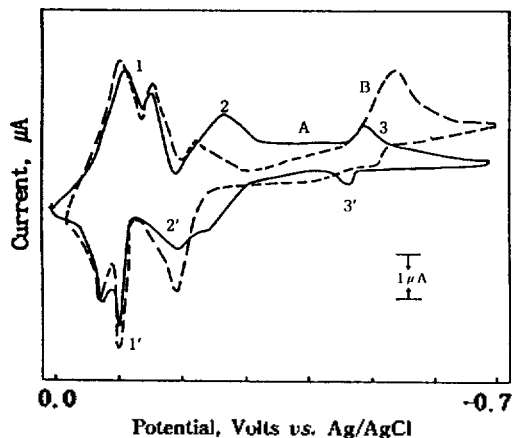


Fig. 8. Cyclic voltammogram for 2.0×10^{-5} M methylene blue in TX-100 (pH 8.0). Scan rate: 60 mV/sec. A: — MB only, B: --- TX-100 (1.0×10^{-4} M).

용액 중 미셀이 존재하면 점도, 흡광도, 굴절률 등을 변화시키고 조건에 따라서는 촉매로도 작용하는데 이들의 존재가 전극반응에 미치는 영향에 대해서는 많이 보고되어 있지 않다^{32,33}. 여기에서는 MB의 전극반응에 대한 거대분자의 영향을 고찰하기 위하여 Scheme 2에 나타난 것과 같은 계면활성제 NaLS, CTABr, TX-100과 고분자 전해질 PAA를 택하고, 이들을 각각 적절한 농도로 가하여서 순환 전압전류 그림을 얻어 비교하였다.

Fig. 8에서 중성 계면활성제 TX-100이 존재하면 MB만 있을 때에 비하여 봉우리 1, 1'는 갈라진 모양에 변함이 없이 10 mV 이상 양전위 방향으로 이동되고 전류의 높이도 증가한다. 봉우리 2는 50 mV 정도 양전위 방향으로 이동되었으나 전류의 높이는 감소하였고, 2'는 10 mV 정도 양전위 방향으로 이동되고 전류 높이도 증가하였다. 봉우리 3은 50 mV 정도 음전위 방향으로 이동되면서 전류의 높이가 증가하였다. 이것은 TX-100의 많은 분자가 수은전극 표면에 흡착되거나 혹은 미셀 형태로 전기 이중층을 채우고 MB 분자의 해리평형을 단위체 쪽으로 이동시키거나 전극표면으로부터 단위체로 전자이동이 용이하도록 촉매작용을 하는 것으로 해석된다. 특히 봉우리 2의 전류감소와 2'의 전류증가는 TX-100이 흡착환원성 전극반응을 억제하는데 반하여 탈착산화성 전극반응에서는 촉매효과를 보이는 것으로 해석된다.

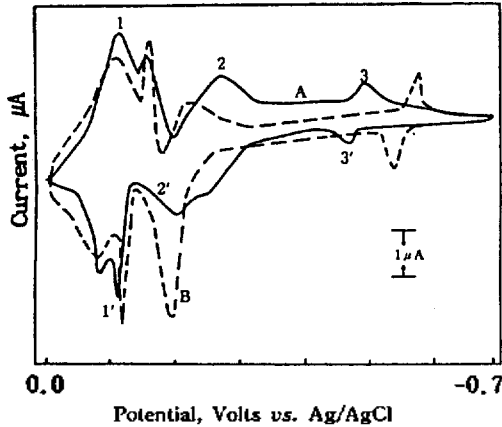


Fig. 9. Cyclic voltammogram for 2.0×10^{-5} M methylene blue in CTABr (pH 8.0). Scan rate: 50 mV/sec. A: — MB only, B: --- CTABr (1.0×10^{-5} M).

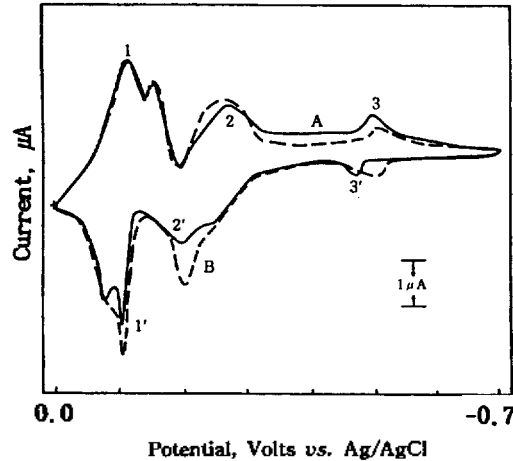


Fig. 11. Cyclic voltammogram for 2.0×10^{-5} M methylene blue in PAA (pH 8.0). Scan rate: 50 mV/sec. A: — MB only, B: --- PAA (1.0×10^{-5} M).

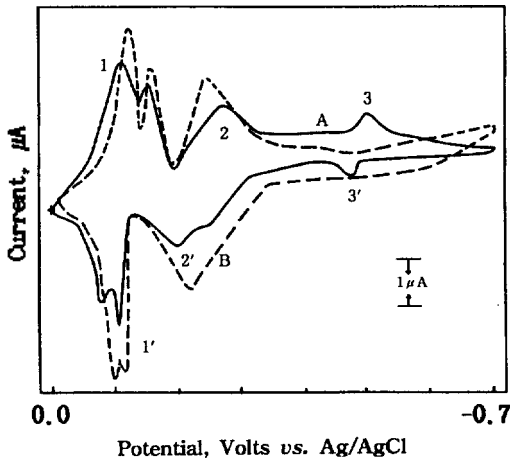


Fig. 10. Cyclic voltammogram for 2.0×10^{-5} M methylene blue in NaLS (pH 8.0). Scan rate: 50 mV/sec. A: — MB only, B: --- NaLS (1.0×10^{-6} M).

Fig. 9에서 양이온 계면활성제 CTABr이 존재하면 봉우리 1의 갈라진 흡착피크가 약간 커지지만 전체적으로는 감소되었고 1, 1' 모두 10 mV 정도 양전위 방향으로 이동되었다. 봉우리 2는 60 mV 정도 양전위로 이동되면서 전류의 높이는 감소되었고 2'는 10 mV 정도 양전위로 이동하였으나 전류의 높이는 크게 증가되었다. 봉우리 3, 3'는 60 mV 정도씩 음전위로 이동되었으나 전류의 높이는 약간씩 증가하였다. 이러한 결과는 TX-100의 경우와 비슷한 결과이며, 3과 3'가 음전위로 이동되는 것은 계면활성

제의 영향으로 MB 분자가 삼합체 또는 사합체로 더 촘촘하게 흡착되어 기하학적 구조상 환원되기가 어려워진 것으로 보인다.

Fig. 10에서는 음이온 계면활성제 NaLS의 영향으로 봉우리 1와 갈라진 모양만이 커지면서 1, 1' 모두 전류 높이가 증가하였으나 전위이동은 거의 없었다. 봉우리 2는 40 mV 정도 양전위쪽으로 이동하면서 전류 높이가 크게 증가하였고 2'는 전위이동 없이 전류의 높이가 크게 증가하였다. 봉우리 3, 3'는 모두 억제되어 사라진 결과로 나타났으며, 이 결과는 CTABr이나 TX-100의 경우와 달리 NaLS의 방해로 MB가 전극표면에 촘촘한 구조로 흡착되지 못하고 단위체 대부분과 이합체 일부로만 존재하게 되는 것을 의미한다.

Fig. 11은 고분자 전해질 PAA의 경우이다. 봉우리 2, 2'만이 전위이동 없이 전류 높이가 증가하였을 뿐, MB 본래 전류모양과 거의 비슷한 결과를 보였다. 이것은 PAA가 너무 거대분자여서 전극표면에서의 이동이 쉽지 않으며 또한 다른 계면활성제처럼 전극반응에 영향을 줄 수 있는 미셀을 형성하지도 않는 것으로 볼 수 있다.

pH의 영향과 전극반응의 메커니즘. pH의 변화에 따르는 환원전류와 반과전위의 변화로부터 반응과정을 해석하기 위하여, National Bureau of Standards³⁴의 방법에 따라 만들어진 완충용액을 사용하여

pH 6.0에서부터 pH 10.0까지 DC와 DP 플라로그그램을 얻고, pH 변화에 따른 환원전류와 반파전위의 변화를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12의 $E_{1/2}$ -pH 도표에서 $\Delta(E_{1/2})/\Delta(\text{pH}) = -32 \text{ mV}$ 이므로 Meites³⁵가 제안한 식 $dE_{1/2}/d(\text{pH}) = -0.059 \cdot P/an_a$ 로부터 an_a

를 2로 하면 양성자수 P 는 1로 얻어진다. pH에 따른 반파전위의 변화에서 두 개의 직선이 만나는 영역의 pH인 8.3은 MB의 pK와 같으며, pH에 대한 확산전류의 변화에서도 확산전류값이 반이 되는 영역의 pH는 마찬가지로 pK³⁶와 같다. Fig. 12에서 pH가 커짐에 따라 환원전류와 반파전위가 감소되는 영향을 받으며, 특히 환원전류가 감소되는 유형으로 보아 $\text{pH} < \text{pK}$ 의 영역에서 MB의 전극반응은 Scheme 3과 같이 양성자가 먼저 관여하는 CE 과정인 것을 볼 수 있다.

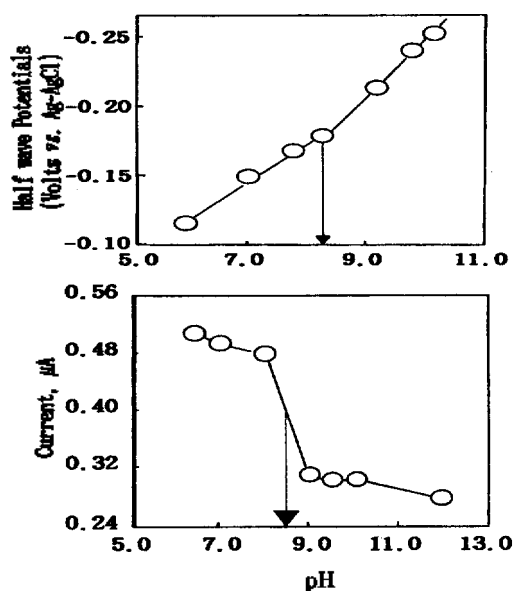
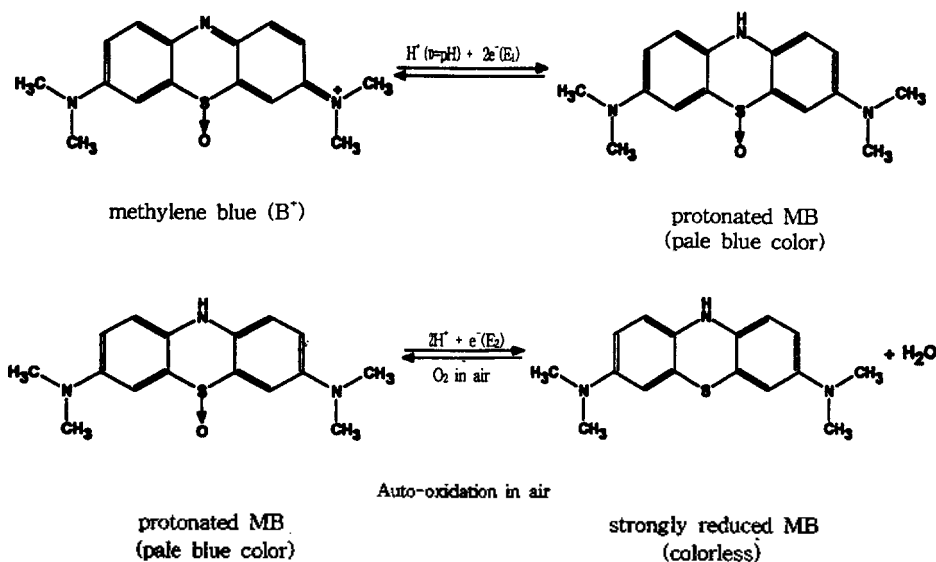


Fig. 12. pH dependence of the peak potential and peak current of $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ MB in $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ KNO_3 .

결론

KNO_3 $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 의 수용액에서 methylene blue의 전극환원온, $-0.18 \text{ volts vs. Ag/AgCl}$ 근방에서 가역 CE 반응기주로 진행되었으며 흡착성이 강하였다. 조절 전위 전기분해 후 곧바로 본래의 색깔로 되돌아 왔으며, MB의 순환 전압전류 그림과 똑같은 결과를 보여주었다. 이로써 MB의 고리가 절단되지 않고 전극반응물이 공기중에서 자동산화되는 것을 알았다.

CTABr과 TX-100은 MB가 전극표면에 촘촘히 흡착되는 영향을 주었으나 NaLS는 오히려 다중합체의 형성이나 흡착을 방해하는 영향을 보였다. 직류나 펄스차이 플라로그래피에서의 적하 수은전극



Scheme 3. Electrochemical reduction mechanism of methylene blue at $E_1 < E_2$.

에서는 환원봉우리가 단순하게 나타났으나 메달린 수은전극을 사용한 순환 전압전류 그림에서는 흡착 환원성 봉우리와 그에 대응되는 산화성 봉우리가 복잡하게 나타났다. 이것은 전극표면에 흡착되는 MB 분자의 이합체, 다중합체의 종류와 그들의 기하학적 구조에 따른 것으로 보인다.

이 연구는 한국과학재단 특정기초 연구과제(91-03-0-08) 일부와 일반기초 연구과제(911-0340-042-2)에 의해 이루어진 것으로 저자들은 이에 깊은 감사함을 드립니다.

인 용 문 헌

- Meryer, A. *Photogr. Sci. Eng.* **1974**, *18*, 530.
- Nelson, R. C. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2517.
- Tani, T. *Photogr. Sci. Eng.* **1970**, *14*, 72.
- Van de Sande, C. C. *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 165.
- Fujita, S. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 177.
- Shimura, M.; Shakushiro, K.; Shimura, Y. *J. Appl. Electrochem.* **1986**, *16*, 683.
- Maricle, D. L.; Maurer, A. H. *Chem. Phys. Letters* **1968**, *2*, 602.
- Kearns, D. R. *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 395.
- Kramer, H. E. A.; Maute, A. *Photochem. Photobiol.* **1972**, *15*, 25.
- Motomizu, S.; M. Oshima, M. *Analyst* **1981**, *12*, 295.
- Takada, N.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Bunseki Kagaku*. **1983**, *32*, E191.
- Motomizu, S.; Fujiwara, S.; Fujiwara, A.; Toei, K. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 392.
- Vetter, K. J.; Bardleben, J. *Z. Electrochemie.* **1957**, *61*, 135.
- Wopschall, R. H.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1527.
- Malik, W. U.; Bembi, R.; Goyal, R. N.; Tandon, O. P.; Paliwal, R. K. *J. Indian Chem. Soc.* **LIV**, *977*, 939.
- Creager, S. E.; Marks, G. T.; Aikens, D. A.; Rich-
tol, H. H. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *152*, 197.
- Kaifer, A. E.; BARD, A. J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4876.
- Ye, J.; Baldwin, R. P. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2263.
- Glezer, V.; Turovska, B.; Stradins, J.; Freimanis, J. *Electrochimica Acta* **1990**, *35*, 1933.
- Bond, A. M. *Modern Polarographic Methodes in Analytical Chemistry*; Marcel Dekker, M. Inc.: New York, 1980; p 97.
- Park, C. H.; Yun, S. S.; Kim, Y. I. *J. Nat. Sci. Choong Nam Univ.* **1982**, *9*, 5.
- Meites, L. *Polarographic Techniques*, 2nd Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1965; p 140.
- Bard, A. J.; Faulkner, *Electrochemical Methods*; John Wiley & Sons: New York, 1980; p 164, p 170.
- Watanabe, F. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1465.
- Spencer, W.; Sutter, J. R. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4116.
- Tzung, C. Y. *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 301.
- Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706.
- Peter, L. M.; Pletcher, D.; Robinson, J.; Greef, R.; Reat, R. *Instrumental Methods in Electrochemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1985; Chap. 6.
- Bard, A. J.; Faulkner. *Electrochemical Methods*; John Wiley & Sons: New York, 1980; p 448, 452.
- Schmid, R. W.; Reilley, C. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2087.
- Rogers, L. B.; Pietrzyk, D. J. *Anal. Chem.* **1962**, *34*, 936.
- Anaker, E. W.; Rush, R. M.; Johnson, J. S. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 81.
- Kim, I. K. *Electrochemical Reduction of Some Nitroaromatic Compounds*; Rh. D. Thesis, Han Nam Univ. Korea, 1983.
- J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 12th Ed.; McGraw-Hill, New York, 1979; p 5-73-82.
- Zuman, P. *The Elucidation of Organic Electrode Process*; Academic Press: New York, 1969; Chap. II.