

Co(II)(dimethyl bipyridine)₃(ClO₄)₂의 전기화학적 성질과 산소환원에 대한 전극 촉매 효과

金日光* · 朴鍾術 · 韓完洙¹ · 金潤根¹ · 全一哲¹

*원광대학교 화학과 ¹목원대학교 화학과

¹전북대학교 화학과

(1997. 2. 18 접수)

Electrocatalytic Effect on the Oxygen Reduction and Electrochemical Properties of Co(II)-dimethyl Bipyridine Perchlorate

Il Kwang Kim*, Chong Sool Park, Wan Soo Han¹, Youn Keun Kim¹, and Il Cheol Jeon¹

*Department of Chemistry, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea

¹Department of Chemistry, Mokwon University, Taejeon 301-729, Korea

¹Department of Chemistry, Jeonbuk National University, Jeonju 560-756, Korea

(Received February 18, 1997)

요 약. Co(dimethyl bipyridine)₃(ClO₄)₂의 확산계수(D₀)와 전극반응속도상수(k₀)를 순환전압전류법과 대시간전류법으로 구하였다. 확산계수에 대한 용매, 농도, 주사속도 등의 영향과 반응속도상수에 대한 온도변화의 영향을 조사하였다. 25 °C에서 확산계수는 5.54 × 10⁻⁶ cm²/s이었고, 반응속도상수는 2.39 × 10⁻³/s이었으며, 용매의 점도가 커질수록 봉우리전류값과 확산계수는 감소하였다. 반응속도상수에 대한 온도의 영향으로부터, ΔG^{*}, ΔH^{*}, ΔS 등의 열역학적 파라미터를 구하였다. 이 화합물은 O₂ 분자의 환원에서 봉우리전류를 크게 증가시키고, 환원전위를 양(+)전위방향으로 이동시키는 열역학적 전극촉매현상을 보였다.

ABSTRACT. Diffusion coefficient(D₀) and electrode reaction rate constant(k₀) of Co(dimethyl bipyridine)₃(ClO₄)₂ were determined by cyclic voltammetry and chronoamperometry. It was also investigated that the effects of solvent, concentration, and scan rate, etc. on the diffusion coefficient and the temperature effect on the rate constant. The peak currents and diffusion coefficients were decreased as increasing the viscosity of solvent. Diffusion coefficient was 5.54 × 10⁻⁶ cm²/sec and the reaction rate constant was 2.39 × 10⁻³/s at 25 °C. The thermodynamic parameters such as ΔG^{*}, ΔH^{*}, and ΔS were calculated from plotting the reaction rate constants versus the solution temperatures. This compound was shown the catalytic effect on the oxygen reduction that the reduction peak current of oxygen was greatly enhanced and the peak potential was shifted to +0.2 volt.

서 론

Hemoglobin, myoglobin 혹은 chlorophyll의 생체내 반응을 조사하기 위한 모델분자로서 metal-bipyridine 착물들의 전기화학적 성질에 대한 연구가 활발히 진행되어 오고 있다.¹⁻⁶ Metal-bipyridine 착물은 전자 및 에너지를 주고 받거나 전달하는 기능을 가지고 있으며, 광증감제,^{7,8} 산화-환원 반응의 촉매,¹⁰⁻¹³ 전도성 고분자재료의 소재,^{14,15} DNA, protein 등 생체 물질과의 전자전달,¹⁶⁻²⁰ 등 여러분야에서 흥미있는 결과

들이 보고되었다. Metal-bipyridine 착물의 산화-환원 특성을 이해하기 위하여 Murray와 Kim 등²¹은 ether tailed Co(II)-bipyridine 착물의 전자이동속도상수와 확산계수를 순액체상태와 용액상태에서 조사하였다. 순액체상태에서 ether tailed Co(II)-bipyridine(ClO₄)₂의 확산계수는 4.7 × 10⁻¹⁵ cm²/sec 이었고, 같은 착물에서 음이온만 CF₃COO로 치환된 경우의 확산계수는 5.2 × 10⁻⁸ cm²/sec 이었다. 이것은 이들 확산계수가 음이온의 이온쌍 결합세기에 크게 영향 받는

것을 의미한다. 그러나 Pyati와 Murray²²는 ether 고리가 없는 Co(II)-bipyridine 착물의 전하이동속도는 용매효과가 크고 음이온 효과는 약한 것으로 보고하였다. 본 연구에서는 미소전극으로 순환전압전류법과 대시간전류법을 이용하여 Co(II)-dimethyl bipyridine 착물의 확산계수와 전하이동속도 등을 구하고, 이들값에 영향을 미치는 용매효과를 설명하였으며, 산소분자 환원에 대한 촉매역할도 조사하였다.

실험

시약. 용매 CH₃CN, CH₃OH와 CH₂Cl₂는 Aldrich Co. 제품을 구입하여 증류한 다음 건조상자에 보관하여 사용하였다. LiClO₄, CoCl₂, Co(ClO₄)₂, Mg(ClO₄)₂, tetrabutyl ammonium perchlorate(TBAP), dimethyl bipyridine(dmbpy) 등은 Aldrich Co. 제품을 구입하여 진공건조후 사용하였다. Co(dmbpy)₂(ClO₄)₂는 Poupart²³의 방법에 따라 합성하여 사용하였다.

기 기. Murray²⁴ 연구실에서 자체 제작한 picostat와 프로그램 또는 BAS 100B potentiostat를 사용하여 순환전압전류(CV)와 대시간 전류(CA) 그림들을 얻고 해석하였다. NMR 분광기(Brüker, 400 MHz)를 사용하여 합성된 착물들을 확인하였다.

Co(II)-(dmbpy)₂(ClO₄)₂의 합성. CH₃OH에 Co(ClO₄)₂ 0.3 mmol을 녹이고, CH₃OH에 dmbpy 리간드 0.9 mmol을 녹인용액을 혼합하였다. 갈색의 용액을 질소분위기의 실온에서 24시간 저어주었다. 용매를 날려보내고 80 °C의 진공에서 건조하였다. 얻어진 착물을 silica gell 컬럼에서 CH₂Cl₂와 acetone(1:1) 혼합용액으로 분리하였으며, H-NMR로 확인하였다. 이때의 NMR은 Co²⁺의 상자성 효과 때문에 리간드만의 NMR에서 나타났던 8.0~9.0 ppm의 bipyridine 양성자들을 봉우리는 나타나지 않았고, 1.0 ppm에서 methyl기의 양성자 봉우리만 나타났다.

미소백금판 전극 제작. 용액과 순액체상태 시료의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 직경 24.6 μm 범위의 백금선을 작업전극으로 하고, 유사 기준전극으로 100~500 μm 직경의 은선을, 대조전극으로는 100~500 μm 직경의 백금선을 이용하여, Fig. 1과 같이 미소전극 묶음으로 만들었다. 백금작업전극은 녹는점 측정용 모세관을 더 가늘게하여 자른 다음, 24.6 μm 백금선을 1 cm 정도로 잘라 모세관에 끼웠

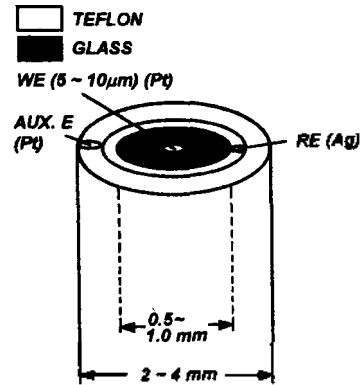


Fig. 1. Top view of microelectrode system.

다. 가스 불꽃위에서 구멍을 막고, 외부에 노출되는 백금선은 태워버렸다. Silver 수지와 구리선을 모세관의 다른 쪽 구멍으로 밀어 넣어 모세관 안쪽의 백금선과 접촉시켰다. 80 °C 정도의 건조기에서 2시간 정도 건조시켰다. 100~500 μm의 은선과 백금선을 1.5 cm 정도로 잘라 구리선과 납땀으로 접촉하였다. 세가지 전극을 모아 열수축 튜브로 묶어 고정시켰다. 플라스틱 튜브(12 cm 길이)에 전극 묶음을 장치하고, 빈 공간에 Epon 825 수지(60 g)와 methyl phenylene diamine(9 g)의 균일한 혼합물을 부어 채웠다. 이것을 80 °C에서 두 시간, 130 °C에서 6시간 가열한 후 플라스틱을 잘라 벗겨 내고 수지로 감싸 여진 Fig. 1과 같은 미소전극 묶음을 얻었다. 표면을 샌드페이퍼로 문지르고 알루미늄 분말과 초음파 세척기로 닦았다. 0.1 M tetrabutyl ammonium perchlorate(TBAP) 지지 전해질에서 내부표준물로 많이 쓰이는 ferrocene(0.1 mM)을 사용하여 CV를 얻고, 백금판 작업전극의 면적(A)과 직경(r)을 측정된 후 사용하였다. 만들어진 대부분의 전극은 구입할 때와 전극으로 처리된 후의 직경 값이 거의 일치하였다.

확산계수의 측정. 미소전극용 picostat 혹은 BAS 100B potentiostat를 이용하여 순환전압전류와 대시간전류 그림을 얻었으며, Faraday cage안의 전기화학셀을 환류장치로 감싸서 온도를 조절하였다. 확산전류의 모양이 선형확산이면, 얻어진 전류값으로부터 다음과 같은 Randles-Sevcik 식²⁴을 이용하여 확산계수(D)를 구할 수 있다.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o^* \quad (1)$$

위 식에서 C_0^* 는 농도(mol/cm³), A 는 작업전극의 표면적(cm²), ν 는 주사속도(V/sec), i_p 는 봉우리 전류값(A)이다.

확산전류의 모양이 방사형이면, 다음식²⁵을 이용하여 확산계수를 구할 수 있다.

$$i_{lim} = 4nFrCD \quad (2)$$

여기서 r 는 전극 반경이고 i_{lim} 은 한계전류이다.

확산계수는 대시간전류 실험에서 얻어진 자료를 다음 Cottrell식²⁶에 따라 전류(i)를 $t^{-1/2}$ 에 대하여 도식하여 얻은 직선의 기울기로부터 구할 수도 있다.

$$i_p = (nFAD^{1/2}C)/(\pi)^{1/2} \quad (3)$$

전자이동 속도상수와 열역학적 파라미터의 측정.

온도를 변화시켜 가면서 순환전압전류 그림을 얻고, 봉우리의 전위차($\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$)로부터 불균일 전자이동 속도상수(k_0)를 구할 수 있다. 유사가역 전극과정에서는 파의 모양과 전자이동속도가 ΔE_p 값과 ψ 값에 의존되며, ψ 는 Nicholson^{27,28}이 정의한 비에 따라 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\psi = \frac{(D_o/D_r)^{\alpha/2} k_0}{[D_o \pi \nu (nF/RT)]^{1/2}} \quad (4)$$

여기에서 D_o 와 D_r 은 각각 산화성분과 환원성분의 확산계수이므로 서로 같다고 가정되며, α 는 이동계수, ν 는 주사속도이다. $0.3 < \alpha < 0.7$ 인 유사가역 조건에서, ΔE_p 는 α 에 무관하고 ψ 에만 의존된다. 따라서 ΔE_p 와 ψ 사이의 관계를 나타낸 표^{28,29}에서 ψ 값을 얻고, (4)식을 변형시킨 다음식을 이용하여 k_0 값을 구할 수 있다.

$$k_0 = \psi [D_o \pi \nu (nF/RT)]^{1/2} \quad (5)$$

열역학적 파라미터인 활성화 에너지(ΔG^\ddagger)^{30,33}는 다음 (6)과 (7)식을 이용하여 k_0 값으로부터 구할 수 있다.

$$k_0 = Ae^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (6)$$

$$-RT \ln k_0 = \Delta G^\ddagger \quad (7)$$

또한, 활성화 엔트로피(ΔS)는 $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$ 의 관계식³⁴으로부터 계산할 수 있다.

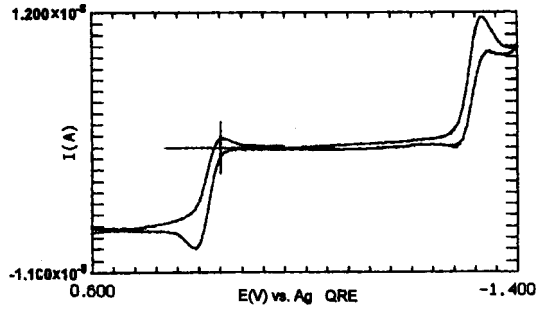


Fig. 2. Cyclic voltammogram of 2.0×10^{-3} mol/L Co(dmbpy)₃(ClO₄)₂ in 0.1 mol/L TBAP-AN solution. Voltammogram taken with a 1.9×10^{-5} cm² microdisk working electrode (Scan rate: 100 mV/sec).

결과 및 고찰

미소전극에서 Co(dmbpy)₃(ClO₄)₂ 착물의 순환전압전류 그림. 0.1 M TBAP의 CH₃CN 용액으로 Co(dmbpy)₃(ClO₄)₂가 2×10^{-3} M 되도록 만들고, 직경 25 μ m의 미소전극으로 순환전압전류 그림을 얻어 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 보면 0.00 volt vs. Ag QRE(Ag QRE는 Ag 유사기준전극을 의미함) 근방에서 Co²⁺/Co³⁺의 산화-환원 봉우리, -1.2 volt 근방에서 Co²⁺/Co¹⁺의 산화-환원 봉우리가 나타난 것을 알 수 있다. Kim²¹과 Murray²³가 시도하였던 바와 같이 가역적인 Co²⁺/Co³⁺ 봉우리를 이용하여 확산계수와 속도상수를 구하였다.

확산계수에 대한 농도변화의 영향. 1.0×10^{-1} M의 TBAP-AN 용액으로 Co(dmbpy)₃(ClO₄)₂이 5.0×10^{-4} 에서 6.0×10^{-3} M 범위가 되도록 만들었다. 농도를 변화시키며, Fig. 3과 같이 Co²⁺/Co³⁺의 순환전압전류그림을 얻고 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 농도가 증가할수록 봉우리 전류

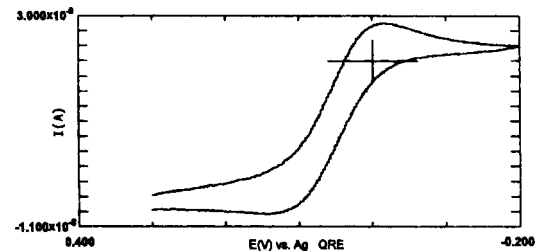


Fig. 3. Cyclic voltammogram of 2.0×10^{-3} mol/L Co(dmbpy)₃(ClO₄)₂ in 0.1 mol/L TBAP-AN solution at +0.3--0.2 volt (Scan rate: 100 mV/sec).

Table 1. Diffusion coefficients of Co (dmbpy)₃(ClO₄)₂ for various concentration from 5 × 10⁻⁴ M to 6 × 10⁻³ M

Scan rate (mV/s)	i _p (A)	D (cm ² /s)
5.0 × 10 ⁻⁴	2.631 E-9	5.54 E-6
1.0 × 10 ⁻³	5.260 E-9	5.54 E-6
2.0 × 10 ⁻³	1.051 E-8	5.54 E-6
4.0 × 10 ⁻³	2.105 E-8	5.54 E-6
6.0 × 10 ⁻³	3.102 E-8	5.53 E-6

Table 2. Diffusion coefficients of Co (dmbpy)₃O(ClO₄)₂ for various scan rates

Scan rate (mV/s)	i _p (A)	D (cm ² /s)	i _p /√v
50	8.575 E-9	5.61 E-6	0.121
100	1.051 E-8	5.54 E-6	0.105
200	1.251 E-8	5.42 E-6	0.088
300	1.365 E-8	5.38 E-6	0.078
400	1.463 E-8	5.35 E-6	0.073
400	1.604 E-8	5.32 E-6	0.072

는 비례하여 증가하였으나, 확산계수는 농도와 관계없이 5.54 × 10⁻⁶ cm²/sec로 일정하였다.

확산계수에 대한 주사속도 변화의 영향. 2.0 × 10⁻³ M Co(dmbpy)₃(ClO₄)₂에 대하여 주사속도를 50에서 500 mV/sec까지 변화시키며 순환전압전류그램을 얻고 봉우리 전류와 확산계수값을 구하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보듯이 주사속도가 증가하면 봉우리전류도 증가하였으나 확산계수는 약간씩 감소하는 경향을 보였다. 주사속도증가에 따라 i_p/√v 값이 약간씩 감소하는 것으로 보아, Co²⁺/Co³⁺ 전극과정은 유사가역적이고 확산지배적이지만 약간의 화학 반응이 포함된 것으로 보인다.

확산계수에 대한 전위 step 크기의 영향. Fig. 3의 순환전압전류 그림을 보고 Co²⁺/Co³⁺ 환원전류에 대하여 +0.5~-0.2 volt 범위에서 2 × 10³ sec 동안 얻어진 대시간 전류를 Fig. 4에 나타내었다. +0.5~-0.3 volt사이의 바탕전류를 뺀 나머지 전류값을 Co²⁺/Co³⁺ 환원전류값으로 하였다. 대시간 전류결과는 전위 step 크기에 영향을 받는다. 전위 step을 400~800 mV로 변화시키며, 대시간 전류를 얻고 그 결과를 Cottrell 도식에 적용하여 구한 확산계수를 Table 3에 나타내었다. 낮은전위 step인 400 mV step에서 확산계수가 5.15 × 10⁻⁶ cm²/s로 작게 얻어진것은 전위 step이 Co²⁺의 환원전위에 못미치며, 전위 step들이 높을 때 확산계수 값이 크게 얻어지는 것은 Co³⁺의 환원전위를 충분히 지나치기 때문이다.

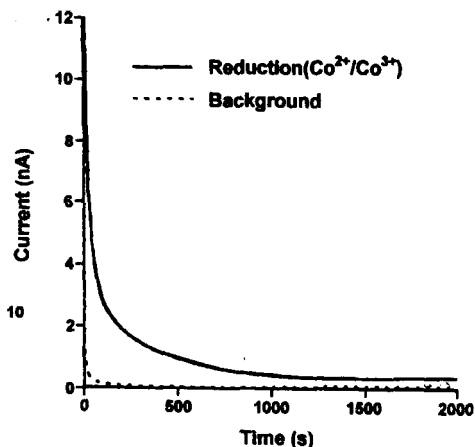


Fig. 4. Chronoamperogram of 2.0 × 10⁻³ mol/L Co (dmbpy)₃(ClO₄)₂. Potential was stepped from +0.3 volt to -0.2 volt and the current decay was recorded for 2,000 s at 1.9 × 10⁻³ cm² microdisk working electrode. The oxidation current and background current are shown.

500 mV 전위 step에서 시간을 변화시키며 Co²⁺/Co³⁺ 환원의 대시간 전류그림을 얻은 다음, Cottrell 도식을 이용하여 확산계수를 구하고, 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4를 보면 짧은시간에서 긴시간으로 갈수록 확산계수가 감소하는데, 500 sec 정도에서의 확산계수(5.22 × 10⁻⁶ cm²/s)는 순환전압전류법으로 500 mV/s 주사속도에서 얻어진 확산계수(5.32 × 10⁻⁶ cm²/s)와 매우 유사한 결과를 보였다.

Table 3. Diffusion coefficients of Co(dmbpy)₃(ClO₄)₂ for various stepped potential

E _{step} (V)	Step size (mV)	i _p (A)	D (cm ² /s)
+0.4	400	9.782 E-9	5.15 E-6
+0.5	500	1.051 E-8	5.54 E-6
+0.6	600	1.121 E-8	5.92 E-6
+0.7	700	1.214 E-8	6.39 E-6
+0.8	800	1.286 E-8	6.77 E-6

Table 4. Diffusion coefficients determined from chronoamperometry experiments from 50 ns to 2,000 s

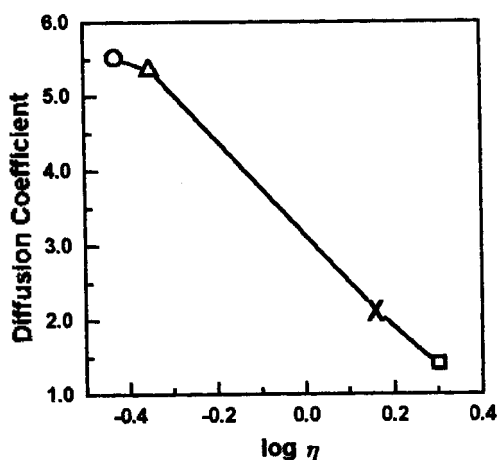
Time (s)	D (cm ² /s)
50	9.03 E-6
100	7.99 E-6
200	7.06 E-6
500	5.22 E-6
1000	4.03 E-6
2000	2.99 E-6

Table 5. Diffusion coefficients and viscosity(η) of Co(dmbpy)₃(ClO₄)₂ in various solvents

solvent	i_p (A)	D (cm ² /s)	viscosity (η)	log η
CH ₃ CN	1.051 E-8	5.54 E-6	0.375	-0.426
CH ₂ Cl ₂	9.617 E-9	5.06 E-6	0.449	-0.348
Benzonitrile	4.070 E-9	2.14 E-6	1.447	0.160
DMSO	2.636 E-9	1.39 E-6	1.996	0.300

확산계수에 대한 용매의 영향. CH₂Cl₂, CH₃CN, dimethyl sulfoxide(DMSO), benzonitrile(BN) 등의 용매를 택하여 0.1 M TBAP 용액을 만들었다. 각각의 용액으로 Co(dmbpy)₃(ClO₄)₂를 2.0×10^{-3} M 되도록 만들고 순환전압전류 그림을 얻었다. 봉우리전류를 측정하여 확산계수를 구하였으며, 이 결과를 Table 5에 나타내었고, 각 용매의 점도와 확산계수의 관계를 Fig. 5에 보였다. Table 5와 Fig. 5를 보면 확산계수는 CH₃CN에서 가장크고 DMSO에서 가장 작는데, 이는 용매의 물리적 성질중 점도가 확산계수와 밀접한 관계가 있음을 확인시켜준 결과이다.

전극반응속도에 대한 온도의 영향과 열역학 파라미터. 온도를 20°C에서 60°C까지 변화시키며, 2.0×10^{-3} M의 Co(dmbpy)₃(ClO₄)₂에 대하여 순환전압전류 그림을 얻었다. 측정된 전류값으로부터 확산계수와 전극반응 속도상수(k_0)를 구하여 Table 6에 나타내었으며, ln k_0 를 1/T에 대하여 도식한 결과를 Fig. 6에 보였다. Fig. 6에 보여진 도식의 기울기 값이

Fig. 5. Plot of D vs. log η for 2.0×10^{-3} mol/L Co(dmbpy)₃(ClO₄)₂ in various solvents.

○: CH₃CN, △: CH₂Cl₂, ×: BN, □: DMSO.

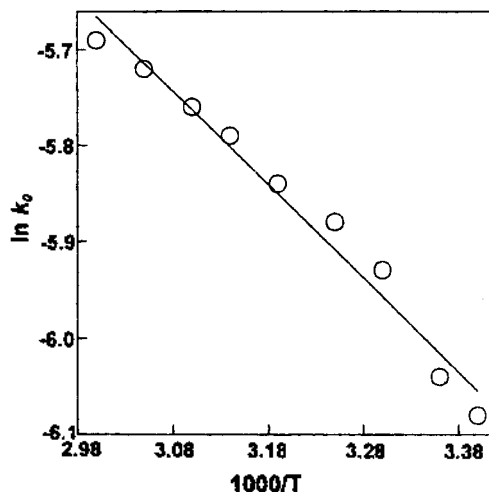
Table 6. Diffusion coefficients and heterogeneous electron transfer rate constants determined from cyclic voltammetry according to solution temperatures

Temp (°C)	i_p (A)	ΔE_p (v)	D (cm ² /s)	k_0 (cm/s)
20	7.923 E-9	0.122	4.17 E-6	2.16 E-3
25	1.051 E-8	0.125	5.54 E-6	2.39 E-3
30	1.232 E-8	0.130	7.59 E-6	2.67 E-3
35	1.472 E-8	0.137	9.77 E-6	2.79 E-3
40	1.684 E-8	0.145	1.16 E-5	2.91 E-3
45	1.811 E-8	0.157	1.56 E-5	3.07 E-3
50	2.093 E-8	0.159	1.91 E-5	3.16 E-3
55	2.914 E-8	0.168	2.40 E-5	3.28 E-3
60	3.395 E-8	0.178	2.89 E-5	3.38 E-3

$-E_p/R$ 과 같으므로 활성화에너지(E_a)는 9.08 kJ/mol이며, (7)식으로부터 얻어진 활성화자유에너지(G^\ddagger)는 14.96 kJ/mol 이었다. 활성화 엔탈피(ΔH^\ddagger)는 $\Delta H = E_a - RT^{35}$ 식을 이용하여 6.60 kJ/mol로 얻었고, $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$ 의 관계식으로부터 얻어진 활성화 엔트로피(ΔS)는 25°C에서 -28 J/mol·°C 이었다.

O₂ 환원에 대한 Co(dmbpy)₃(ClO₄)₂의 촉매효과.

0.1 M LiClO₄ 수용액에서 백금 미소원판전극으로 N₂ 기체가 포함된 경우와 O₂ 기체가 포함된 경우 각각에 대하여 순환전압전류 그림을 얻었으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 A는 N₂ 기체가 포함된 상태의 순환전압전류 그림으로 +0.2 volt 근방부터 산화막의 환원전류가 약하게 나타나는 것

Fig. 6. Plot of ln k_0 vs. T^{-1} for 2.0×10^{-3} mol/L Co(dmbpy)₃(ClO₄)₂ in 0.1 mol/L TBAP-AN solution. $E_{step} = 600$ mV, slope = -973.2.

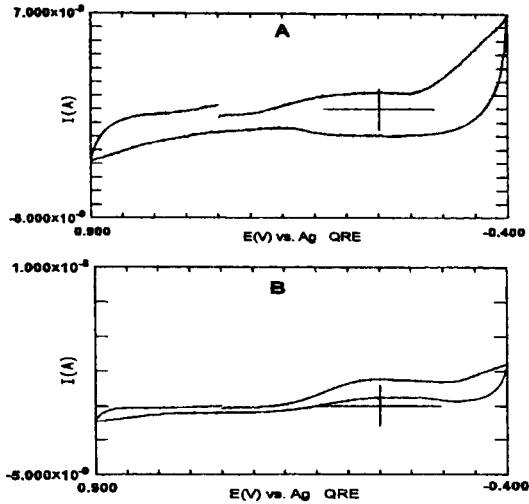


Fig. 7. Cyclic voltammogram of bare Pt microdisk electrode in 0.1 M LiClO_4 -aqueous solution (scan rate: 100 mV/sec). A: N_2 -saturated solution, B: O_2 -saturated solution.

을 볼 수 있으며, B는 O_2 기체가 포화된 상태의 순환 전압전류 그림으로 +0.2 volt 근방부터 역시 산화막의 환원전류를 보여 주었다. 백금미소원판전극에 $\text{Co}(\text{dmbpy})_3(\text{ClO}_4)_2$ 를 코팅하여 막을 만들고, 같은 조건에서 산화환원 그림을 얻었으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 A는 N_2 기체가 포화된

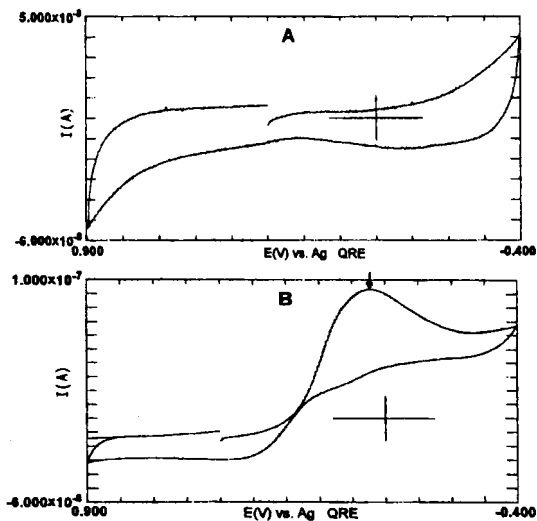


Fig. 8. Cyclic voltammogram of $\text{Co}(\text{dmbpy})_3(\text{ClO}_4)_2$ coated Pt microdisk electrode in 0.1 M LiClO_4 -aqueous solution (scan rate: 100 mV/sec). A: N_2 -saturated solution, B: O_2 -saturated solution.

상태의 그림인데, 전극표면에 $\text{Co}(\text{dmbpy})_3$ 의 코팅효과로 산화막 형성이 어려우므로 산화막의 환원전류가 나타나지 않고 전해질만의 바탕전류를 보여주었다. B는 O_2 기체가 포화된 상태의 그림인데, O_2 의 환원봉우리가 +0.2 volt 근방에서부터 크게 나타났으며, 백금만의 전극상태에 비하여 전류의 크기가 약 50배 이상 증가되어 나타났다. 본래 백금만의 전극에서 산화막의 산소환원은 쉬우나 O_2 의 환원은 어려운데 비하여 $\text{Co}(\text{dmbpy})_3$ 가 코팅된 전극에서는 +0.2 volt 근방에서 O_2 분자의 환원파가 크게 나타나는 것으로 보아, 이것은 열역학적으로 볼 때 O_2 의 환원을 자발적으로 일으킬 수 있는 촉매반응을 의미한다. $\text{Co}(\text{dmbpy})_3(\text{ClO}_4)_2$ 가 코팅된 백금미소원판전극은 수용액중에서 48시간 이상 O_2 환원을 진행하여도 촉매효과에 거의 변함이 없었으며, 안정한 순환전압전류 그림을 보여주었다.

결 론

0.1 M TBAP 용액중에서 $\text{Co}(\text{dmbpy})_3(\text{ClO}_4)_2$ 의 확산계수(D)와 전극반응속도상수(k_0)를 구하였다. 25 °C에서 확산계수는 $5.54 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이었고, 반응속도상수는 $2.39 \times 10^{-3} \text{ s}$ 이었다. 확산계수에 대한 용매, 농도, 주사속도 등의 영향과 확산계수와 반응속도상수에 대한 온도변화의 영향을 조사하였다. 용매의 극성과 점도가 커질수록 봉우리전류값과 확산계수는 감소하였다. 속도상수에 대한 온도의 영향으로부터 $\ln k_0$ vs. $1/T$ 을 도식하고 ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger 등의 열역학적 파라미터를 구하였다. 이 화합물은 +0.2 volt 부근에서 O_2 를 환원시키고, 봉우리 전류를 크게 증가시키는 열역학적 촉매반응 현상을 보였다.

이 연구는 1996년도 교육부 기초과학 육성 연구비 (BSRI-96-3430)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Surridge, N. A.; Zvanut, M. E.; Keene, F. R.; Murray, R. W. etc. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 962.
2. Sosnoff, C. S.; Sullivan, M.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13643.
3. Terrill, R. H.; Sheehan, P. E.; Long, V. C.; Washburn, S.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*,

- 5127.
- Ramprasad, D.; Gilicinski, A. G.; Markley, T. J.; Pez, G. P. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2841.
 - Jones, R. D.; Summerville, D. A.; Basola, F. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 139.
 - Niederhoffer, E. C.; Timmons, J. H.; Martell, A. E. *Chem. rev.* **1984**, *84*, 137.
 - Aohi, A.; Miyashita, T. *Chem. Letter* **1996**, 563.
 - Sprintschink, G.; Kirsch, P. P.; Whittorn, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4947.
 - Kalyanasundaram, K.; Nazeeruddin, M. K. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1888.
 - Doletoglov, A.; Meyet, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 215.
 - Sauthier, M.; Deronzier, A.; Bozec, H. L.; Navarro, M. J. *Electroanal. Chem.* **1996**, *410*, 21.
 - Nagao, N.; Tsuchida, M.; Mukaida, M. etc. *Inorg. Chim. Acta.* **1992**, *195*, 221.
 - Zelikovich, L.; Libman, J.; Shanzer, A. *Nature* **1995**, *374*, 790.
 - Zhu, S. S.; Swager, T. M. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 487.
 - Xiang, Y.; Vilemure, G. J. *Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7143.
 - Arkin, M. R.; Stemp, E. D. A.; Olson, E. J. C.; Barbara, P. F. *Science* **1996**, *273*, 475.
 - Langen, R.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. etc. *Science* **1995**, *268*, 1733.
 - Hartil, F.; Rossenaar, B. D.; Stor, G. J.; Stufkene, D. J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, *114*, 565.
 - Larson, S. L.; Derr, D. L.; Elliott, C. M. etc. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5881.
 - Wörner, M.; Greiner, G.; Rau, H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14161.
 - Kim, I. K.; Jun, I. C.; Murray, R. W. *Anal. Sci. & Tech.* **1996**, *9*, 292.
 - Pyati, R.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1743.
 - Poupart, M. W. *Electrochemical Investigation of Ultraslow Diffusion in Polymer Solvents and Molecular Scale Diffusion in a Neat Poly(ether) Tailed Redox Probes*; Ph. D. Thesis, Dept. of Chemistry, Univ. of North Carolina, Chapel Hill.
 - Bard A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*; Wiley: New York, 1980; p 218.
 - Kovach, P.; Coudill, W. L.; Peters, D. G.; Wightman, R. M. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *185*, 258.
 - Bard A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*; Wiley: New York, 1980; p 143.
 - Bard A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*; Wiley: New York, 1980; p 230.
 - Nicholason, R. S. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351.
 - Bard A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*; Wiley: New York, 1980; p 231.
 - Saxena R. S.; Bhatia, S. K. *Indian J. Chem.* **1976**, *14A*, 537.
 - Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*; Wiley: New York, 1980, p 89.
 - Bard, A. J. Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*; Wiley: New York, 1980; p 90.
 - Atkins, P. *Physical Chemistry*, 5th ed.; Freeman Co.: New York, 1994; p 878.
 - Atkins, P. *Physical Chemistry*, 5th ed.; Freeman Co.: New York, 1994; p 149.
 - Atkins, P. *Physical Chemistry*, 5th ed.; Freeman Co.: New York, 1994; p 947.