

폴리(에테르)사슬이 결합된 Cobalt(II)bipyridine 착물의 합성과 전기화학적 성질

김일광[†] · 전일철* · Royce W. Murray**

원광대학교 자연대 화학과

*전북대학교 자연대 화학과

미국 노스캐롤라이나주립대학교 화학과

(1996. 7. 26. 접수)

Electrochemical Properties and Synthesis of Poly(ether)tailed Cobalt(II)bipyridine Complex

Il Kwang Kim[†], Il Chul Jun*, Royce W. Murray**

[†]Dept. of Chemistry, Wonkwang Univ., Iksan City, 570-749, Korea

*Dept. of Chemistry, Univ. of Jeonbuk, Jeonju City, 560-756, Korea

**Dept. of Chemistry, Univ. of North Carolina, Chapel Hill, 27599-3290, U.S.A.

(Received July 26, 1996)

요약 : 산화환원반응 탐침제로, poly ether 꼬리가 결합된 Cobalt(II)bipyridine 착물을 합성하였고, 이들 화합물의 느린 확산계수와 불균일 전자이동을 설명하였다. $\text{Co}(\text{bpy}(\text{ppgm})_2)_3(\text{ClO}_4)_2$ 에 전해질 LiClO_4 가 혼합된 neat 상태의 산화반응에 대한 확산계수는 $1.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ 였다. 이 화합물들의 불균일 전자이동 속도상수들은 확산계수와 관련이 있었다. 확산계수의 감소에 따라 속도상수(k)의 감소가 일어났다. 강한 이온쌍을 형성하는 ClO_4^- 의 화합물은 약한 이온쌍을 형성하는 CF_3COO^- 화합물보다 확산계수가 훨씬 작았다.

Abstract : The synthesis of poly(ether)tailed bipyridine complex as redox reaction probes has advanced attempts to interpret very slow diffusion and heterogeneous electron transfer. Diffusion coefficients as low as $1.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ have been observed for the oxidation of neat $\text{Co}(\text{bpy}(\text{ppgm})_2)_3(\text{ClO}_4)_2$ with LiClO_4 electrolyte. Heterogeneous electron transfer rate constants of materials were found to vary with diffusion coefficient. The decrease in k as the diffusion coefficient decreases was actually caused by the decreasing D. Diffusion coefficient for compound of strong ion pairing anion(ClO_4^-) was much smaller than the diffusion coefficient for compound of weak ion pairing anion(CF_3COO^-).

Key words : Diffusion coefficient, heterogeneous electron transfer rate constant, microelectrode, poly(ether)tailed bipyridine complex.

1. 서론

고분자 용매에 알칼리 금속염이나 산화환원 반응물 같은 이온 전도성 고용체 전해질이 녹아 있는 고분자 전해질 용액¹에서 전하이동과 물질 전달현상을 설명하기 위해 전극 표면 수식과 초미소 전극을 이용한 연구가 Murray와 그의 공동 연구자들에 의해 1980년대 중반부터 진행되어 오고 있다.²⁻¹⁰

Longmire²는 고분자 꼬리를 가진 다결정성 cyclopentadienyl의 확산계수(D)가 $4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 매우 낮은 결과를 얻었다. 이와 같이 낮은 속도의 확산은 몇 가지 흥미 있는 문제를 야기시켰다. 확산이 그와 같이 느리다면 실험과정을 통하여 불과 수백 Å 정도의 산화환원 물질만 소비되었을 뿐이므로, 이 때 감지될 수 있는 산화환원 이온농도는 전체 농도를 대표하지 못하거나 불균일한 것을 의미한다. 따라서 확산의 Fick's law는 이와 같은 경우에 더 이상 적용이 어렵고^{2,3}, 확산계수는 단분자층에서의 확산 단계를 조작하는 방법으로 이용할 수 없다.

고분자 용액에서 산화환원 물질의 확산계수는 역학적 변수에 따른다. 확산 이동은 고분자 사슬의 분절운동에 의존되므로 사슬 분절운동에 영향을 주는 것은 모두 확산현상에도 영향을 준다.² 사슬 분절운동과 확산계수를 조작할 수 있는 방법은 여러 가지가 있다. 첫째, 진한 농도의 용액에서 전극 활성 성분을 변화시키면 확산계수에 영향을 준다.⁸ 둘째, 전해질과 그 전해질의 농도를 변화시키면 확산계수를 변화시킨다.^{2,4} 알칼리 금속염의 양이온은 polyether 사슬의 ether 산소와 결합한다. 따라서 전해질 농도를 증가시키면 확산계수는 크게 감소한다. 셋째, 고분자체의 분자량을 변화시키면 확산계수도 영향을 받는다. 산화환원 물질은 분자량이 큰 고분자체에서 느리게 확산된다. 넷째, 확산 속도는 온도 증가에 따라 빨라지므로 확산계수는 온도 변화로서도 조작이 가능하다.^{5,6} 다섯째 고분자의 가소성도 확산계수에 영향을 준다.⁷ 고분자체가 작은 용매를 흡수하면 점도가 감소되고 분절운동이 활발해져서 확산계수를 증가시킨다. 마지막으로 결정성이나, 혹은 무정형이냐의 여부도 확산계수에 영향을 준다.⁵ 일반적으로 확산은 무정형보다 결정성에서 느리다. 전류는 확산계수의 농도에 비례하므로 매우 느린 확산에서 대 시간전류 측정을 하거나 전압전류 피크를 얻기 위해서

는 산화환원 물질의 농도가 진하여야 한다. 본 연구에서는 산화환원 활성분자에 poly ether 사슬을 결합하여 점도가 높고, 용해도가 커서 용액과 neat로 쓸 수 있는 화합물을 만들었다. 또한 이온쌍 형성능력이 서로 다른 음이온들의 화합물을 만들고, 음이온의 영향에 따른 확산계수의 변화도 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약

용매 CH₃CN과 CH₃OH는 Aldrich Co. 제품을 구입하여 증류한 다음 건조 상자에 보관하였다. LiClO₄, CoCl₂, Mg(ClO₄)₂ 등은 Aldrich Co. 제품을 구입하여 진공건조 후 사용하였다. Co(CF₃COO)₂는 Sharp¹¹의 방법에 따라 합성하였고, bipyridine tripropylene glycol monomethyl ether(이하 bpy ppgm)와 Co(bpy(ppgm))₂(ClO₄)₂, Co(bpy(ppgm))₂(CF₃COO)₂는 Poupart¹²의 방법에 따라 합성하여 사용하였다.

2.2. 기기

FT/IR 분광기(Jasco 5300)와 UV/visible 분광기(HP 8453), 그리고 nmr 분광기(Brüker 400MHz)를 사용하여 합성된 화합물의 확인과 특성분석을 하였다. 직접 제작한 picostat와 프로그램¹³을 사용하여 순환전압전류(CV)와 대 시간전류(CA) 그림들을 얻고 해석하였다.

2.3. 합성

Co(CF₃COO)₂ : 과량의 무수 CF₃COOH에 소량의 CoCO₃를 녹이고, 붉은 색깔로 변화가 올 때까지 하루 동안 저으며 반응을 진행하였다. 진공건조 장치로 용매를 날려 보내고 UV/visible 분광기와 FT/IR 분광기로 확인하였다.

UV/visible : A_{max} 518($\epsilon=3.2 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

FT/IR : COO asymmetrical stretching(1712, 1633, cm⁻¹)

COO asymmetrical stretching (1463 cm⁻¹)

CF asymmetrical stretching (1205, 1157 cm⁻¹)

C-C stretching (850 cm⁻¹)

CF₃ symmetrical stretching (796cm⁻¹)

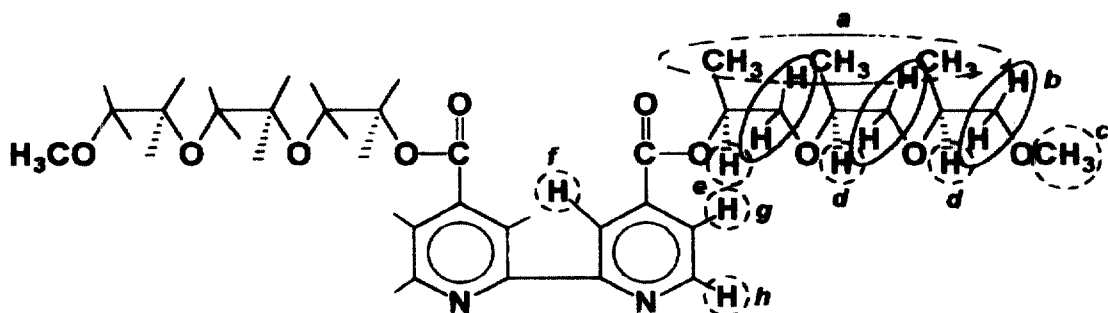
C-CO₂ in-plane band (728 cm⁻¹)

2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid의 합성 : 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine 20g을 25% 황산 800ml에 녹였다. 플라스크를 얼음물에 담가 5℃로 유지하면서 KMnO₄ 60g을 가하였다. 환류냉각기를 장치하고 12시간 reflux하였다. 과량의 KMnO₄를 감소시키기 위해 sodium meta bisulfite 0.2g을 넣고 실온으로 냉각시킨 후 침전물을 걸러 건조하였다. 얻어진 침전물을 50% 질산 200ml에 녹이고 5시간 동안 reflux하였다. 실온으로 냉각시킨 후 증류수 800ml를 가하였다. 침전물을 걸러 건조시킨 다음 NaHCO₃ 용액에 녹이고 18시간 저어 준다. HCl을 한 방울씩 적가하여 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid 생성물을 얻었으며, 생성물을 걸러 50℃의 진공상태에서 24시간 말렸다.

2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid chloride의 합성 : 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid를 SOCl₂에 녹여 48시간 reflux하였다. 과량의 SOCl₂는 감압으로 제거하고 노란 침전물을 carbon black이 포함된 heptane에 가하여 2시간 가열하였다. 용액이 뜨거울 때 carbon black을 걸러 내고 흰색 침전물을 heptane으로 재결정하여 진공상태, 50℃에서 12시간 말렸다.

2,2'-bipyridyl-4,4'-bis(tripropylene glycol monomethyl ether carboxylate), bpy(ppgm)₂의 합성 : CH₃CN 6ml에 17mmol의 ppm을 녹이고, benzene 100ml에 8.6mmol의 bpy-dicarboxylic acid chloride를 녹여 혼합하였다. 질소기체상에서 20시간 저어 주었다. Triethylamine 4.2ml를 적가하고 2~3시간 더 저어 주었다. Benzene을 더 가하고 triethylamine을 걸러 내어 버린 후, 용액에서 benzene을 감압 제거하였다. TLC로 확인하고, silica gel이 채워진 column에서 CH₂Cl₂ : Acetone (1:1)으로 정제하였다. ¹H-NMR로 ester기의 α-탄소 양성자에 대한 pyridine 세 양성자의 적분비가 1:3을 나타내었다. 이것은 ppm이 pyridine ring에 결합된 것을 의미하며, 이 화합물의 nmr 피크 해석을 Fig. 1에 나타내었다.

Co(bpy(pppm)₂)(ClO₄)₂의 합성 : Methanol에 Co(ClO₄)₂ 0.3mmol을 녹이고, methanol에 bpy(pppm)₂ 리간드 0.9mmol을 녹인 용액과 혼합하였다. 검은 갈색의 용액을 질소 분위기의 실온에서 24시간 저어 주었다. 용매를 진공으로 날려 보내고 80℃의 진공에서 말렸다. 얻어진 착물을 CH₂Cl₂와 acetone(1:1) 용액에 녹여 silica gel column상에서 분리하였으며, H-NMR로 확인하였다. 이 때의 NMR은 Co⁺²의 상자성 효과



<i>f, g, h</i>	8.0, 9.0 ppm	0.284, 0.344, 0.374
<i>e</i>	5.3 ppm	0.33
<i>d</i> (2)	3.7 ppm	0.68
<i>b</i> (6)	3.3 ppm	1.85
<i>c</i> (3)	2.5 ppm	0.96
<i>a</i> (9)	1.0 ppm	2.92

Fig. 1. NMR interpretation of bipyridine tripropylene glycol monomethyl ether : bpy(pppm)₂.

때문에 리간드만의 NMR에서 나타났던 8.0~9.0ppm 의 bipyridine 양성자를 피크는 나타나지 않았다.

5.0ppm	0.33(α -탄소 proton)
3.3~3.7ppm	2.48(ether chain의 CH ₂ protons)
2.6ppm	0.96(-OCH ₃)
1.0ppm	2.88(ether chain의 CH ₃ protons)

Co(bpy(pppmz))₃(CF₃COO)₂의 합성 : Co(ClO₄)₂ 대신에 합성한 Co(CF₃COO)₂와 리간드를 사용하여 위와 같은 방법으로 합성하였다.

2.4. 미소전극 묶음 제작

2.4.1. 미소백금판 작업전극

용액과 neat 시료의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 직경 10~100 μ m 범위의 백금선을 작업전극으로 하고, 유사 기준전극을 100~500 μ m 직경의 은선, 대조전극으로는 100~500 μ m 직경의 백금선을 이용하여 다음과 같이 미소전극 묶음으로 만들었다. 녹는 점 측정용 캐피탈리를 더 가늘게 자른 다음, 10~100 μ m 백금선을 1cm 정도로 잘라 캐피탈리에 끼웠다. 가스 불꽃 위에서 구멍을 막고, 외부에 노출되는 백금선은 태워 버렸다. Silver 수지와 구리선을 캐피탈리의 다른 쪽 구멍으로 밀어 넣어 캐피탈리 안쪽의 백금선과 접촉시켰다. 80 $^{\circ}$ C 정도의 oven에서 2시간 정도 건조시켰다. 100~500 μ m의 은선과 백금선을 1.5cm 정도로 잘라 구리선과 납땀으로 접촉하였다. 세 가지 전극을 모아 열수축 튜브로 묶어 고정시켰다. 플라스틱 튜브(12cm 길이)에 전극 묶음을 장치하고, 빈 공간에 Epon 825 수지(60g)와 methyl phenylene diamine(9g)의 균일한 혼합물을 부어 채웠다. 이것을 80 $^{\circ}$ C에서 두 시간, 130 $^{\circ}$ C에서 6시간 가열한 후 플라스틱을 잘라 벗겨 내고 수지로 감싸여진 Fig. 2와 같은 미소전극 묶음을 얻었다. 표면을 샌드페이퍼로 문지르고, 알루미늄 분말과 초음파 세척기로 닦았으며, 0.1M tetrabutyl ammonium perchlorate(TBAP) 지지 전해질에서 내부표준물로 많이 쓰이는 ferrocene(0.1mM)을 사용하여 CV를 얻고, 백금판 작업전극의 면적(A)과 직경(r)을 측정 후 사용하였다. 만들어진 대부분의 전극은 구입할 때의 직경값과 전극으로 처리된 후의 값이 거의 일치하였다.

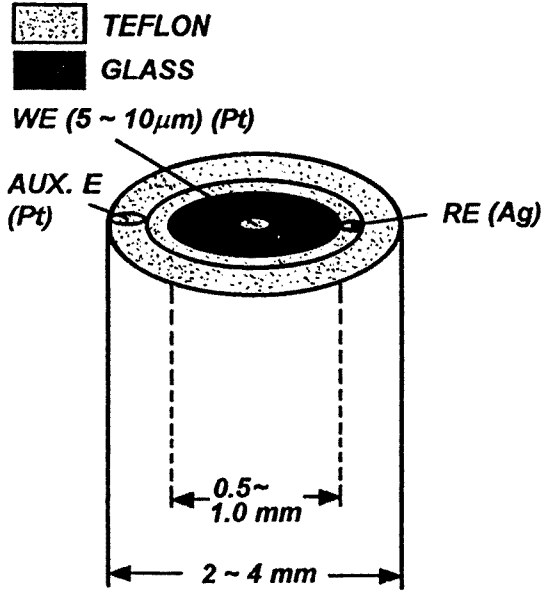


Fig. 2. Top view of microelectrode system.

2.4.2. 미소백금띠 작업전극

Poupart 12의 방법에 따라 2 μ m 두께의 백금막을 7mm 길이로 잘라 작업전극으로 하고, 25 μ m 두께의 은박을 8mm 길이로 잘라 유사기준전극으로 하였으며, 2 μ m 두께의 mylar를 10mm 길이로 잘라 절연막으로 이용하였다. 완성된 미소띠 샌드위치 전극 묶음은 Fig. 3과 같다.

2.5. Neat 막전극의 준비

Co(bpy(pppmz))₃(ClO₄)₂ 소량을 vial에 옮겨 meth-

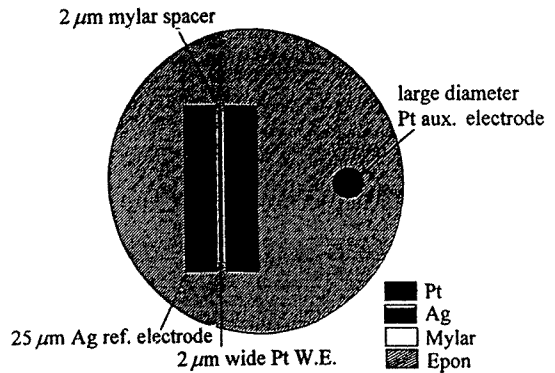


Fig. 3. Top view of microband sandwich electrode system.

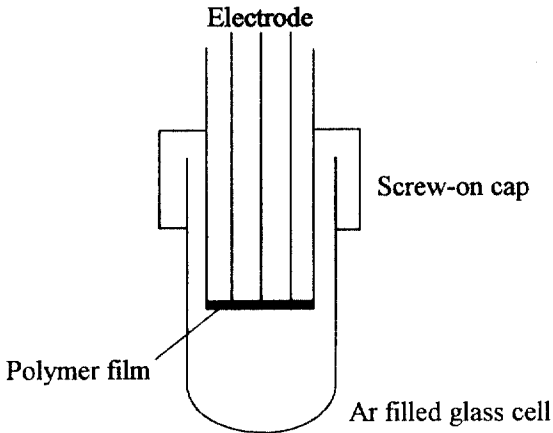


Fig. 4. Electrochemical cell made by sealing the bottom for a Schott glass tube. An electrode with a polymer film was sealed in the cell in an argon atmosphere. A rubber and Teflon o-ring formed the seal between the electrode and the Schott tube cap.

anol로 녹이고 LiClO_4 로 다른 vial에서 소량의 methanol로 녹인 다음 두 용액을 합하였다. 30~50 μl 를 미소백금판전극 위에 발라 Fig. 4와 같은 전극 cell에 장치하고 진공상태에서 70 $^\circ\text{C}$ 로 20시간 건조시켰다.

2.6. 확산계수의 측정

Murray¹³ 연구실에서 제작된 미소전극용 potentiostat나 BAS100B potentiostat를 이용하여 순환전압전류와 대시간전류 그림을 얻었다. 온도는 Faraday cage 안의 전기화학셀을 환류장치로 감싸서 조절하였다. 확산 모양이 선형확산이면 얻어진 전류값으로부터 Randles-Sevcik식¹⁴을 이용하여 확산계수(D)를 구하였다.

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

위 식에서 C는 농도(mol/cm^3), A는 작업전극의 표면적(cm^2), v는 주사속도(V/sec), i_p 는 피크 전류값(A)이다.

확산 모양이 방사형이면 다음 식¹⁵을 이용하였다.

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

여기서 r은 전극반경, i_{lim} 은 한계전류이다.

확산계수는 대시간전류 실험에서 얻어진 자료를 다

음 Cottrell식¹⁶에 따라 전류(i) 대 $t^{-1/2}$ 의 도표로 그려서 얻을 수도 있다.

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

2.7. 불균일 전자이동 속도상수 결정

각 화합물에 대하여 주사속도를 변화시키며 전압전류 그림을 얻었고, 피크 전위차($\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$)를 구하였다. 유사가역 과정에서 파의 모양과 전자이동속도는 ΔE_p 값과 ψ 값에 의존되며, ψ 는 Nicholson^{17,18}이 정의한 대로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\psi = \frac{\left(\frac{D_o}{D_r}\right)^{\alpha/2} k_o}{\left[D_o \pi v \left(\frac{nF}{RT}\right) \right]^{1/2}} \quad (4)$$

여기서 D_o 와 D_r 은 각각 산화성분과 환원성분의 확산계수이므로 서로 같다고 가정되며, α 는 이동계수, k_o 는 불균일 전자이동속도상수, v는 주사속도이다.

0.3 < α < 0.7인 유사가역 조건에서 ΔE_p 는 α 에 무관하고 ψ 에만 의존된다. ΔE_p 와 ψ 사이의 관계를 나타낸 표^{17,18}에서 ψ 값을 얻고, (4)식을 변형시킨 다음 식을 이용하여 k_o 값을 구하였다.

$$k_o = \psi \left[D \pi v \left(\frac{nF}{RT}\right) \right]^{1/2} \quad (5)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. UV/visible 스펙트럼

Acetone을 바탕으로 하여 $\text{Co}(\text{bpy}(\text{ppgm})_2)_3$ 용액들의 UV/visible 스펙트럼을 얻었다. Fig. 5에서 보면, λ_{max} 334nm에서 $\text{Co}(\text{bpy}(\text{ppgm})_2)_3(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 와 $\text{Co}(\text{bpy}(\text{ppgm})_2)_3(\text{ClO}_4)_2$ 모두 비슷한 흡광세기를 나타내었다. 이로써 Co^{2+} dhk $\text{bpy}(\text{ppgm})_2$ 착물 상태에서 pyridine ring의 흡광을 확인할 수 있었다. CF_3COO^- 음이온인 경우에 λ_{max} 364에서 $\text{Co}(\text{bpy}(\text{ppgm})_2)_3(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 와 장파장쪽 흡광피크를 보여 준 반면 ClO_4^- 음이온인 경우에는 장파장쪽 흡광이 거의 일어나지 않았으며, 이는 CF_3COO^- 가 ClO_4^- 보다 이온쌍 형성.

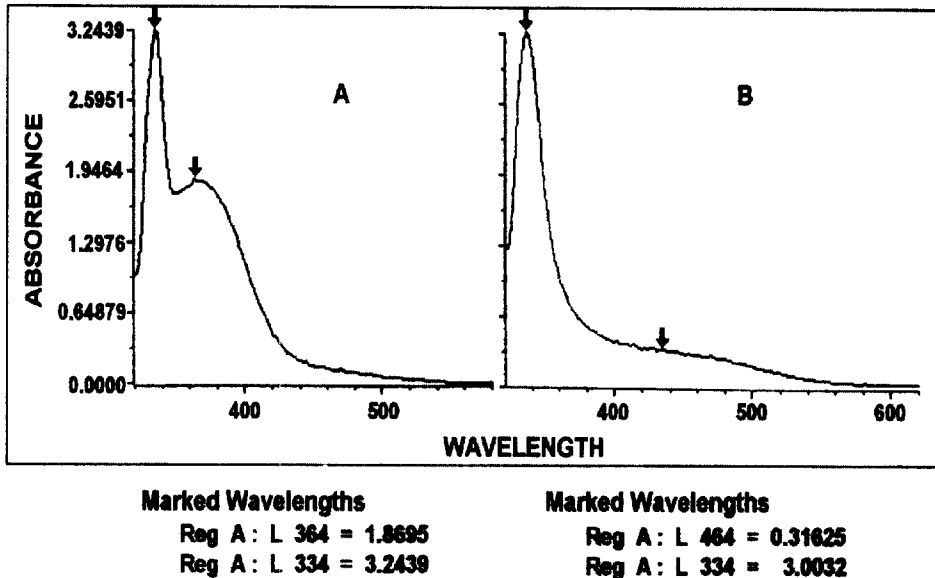


Fig. 5. UV/visible absorption spectra of Co(bpy(ppm)₂)₃ solution.

A : Co(bpy(ppm)₂)₃(CF₃COO)₂, B : Co(bpy(ppm)₂)₃(ClO₄)₂ Concentration : 1 × 10⁻³M in acetone.

세기가 약하여 CO²⁺와 bipyridine 결합에 주는 영향이 매우 약하나, ClO₄⁻는 상대적으로 강한 이온쌍을 형성하여 광흡수와 여기과정을 억제하는 쪽으로 작용하기 때문으로 해석된다.

3.2. 묽은 용액에서 확산계수

분자량 2000의 polytripropylene glycol monomethyl ether(ppgm 2000)와 LiClO₄ 지지전해질의 용액으로 Co(bpy(ppgm)₂)₃(ClO₄)₂ 19.1mM과 7.4mM을 만들었다. 각 용액에 대하여 1mV/s로부터 100mV/s 범위에 걸쳐 순환전압전류 그림을 얻었으며, 대표적인 경우를 Fig. 6에 나타내었다.

각 순환전압전류 그림으로부터 0.2mV/s에서 1mV/s까지 Co^{2+/3+} 산화 피크 전류의 높이를 비교한 결과(Table 1) 피크 전류값은 두 용액의 농도비에 잘 들어맞는 것으로 나타났다. 순환전압전류 그림에서 얻어진 피크 전류값을 식 (1)에 적용하여 얻어진 확산계수는 농도가 19.1mM일 때 3.8 × 10⁻¹¹cm²/s, 7.4mM일 때는 2.7 × 10⁻¹¹cm²/s로서 용액상태의 조건에서는 농도차이가 있더라도 확산계수의 차이는 크지 않았다.

3.3. Neat 상태의 확산계수와 대시간전류법

전해질 LiClO₄를 O:Li=16:1의 비율로 가하여 전극 표면에 neat막을 형성하여 얻은 CV를 Fig. 7에 나타내었다. 0.0 volt에서 0.6 volt까지 30분 동안 대시간전류법으로 전류의 감소를 기록하였다. -0.2 volt에서 0.0 volt까지의 전류값을 바탕보정으로 맨 나머지 산화 전

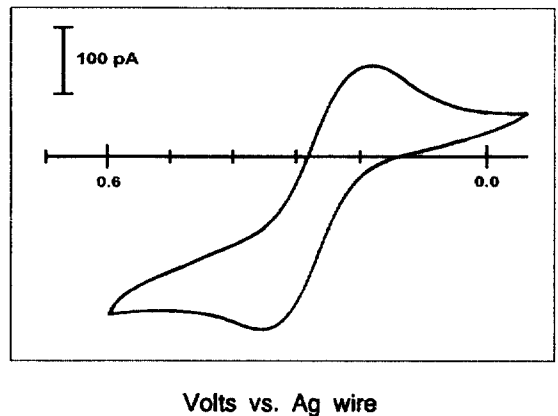


Fig. 6. Cyclic voltammogram of 19.1mM [Co(bpy(ppgm)₂)₃] [(ClO₄)₂] in PPG 2000 with LiClO₄ electrolyte, O/Li=16. CV taken at room temp. at a 1.6 × 10⁻⁴ cm² microband working electrode at a scan rate of 5 mV/s

Table 1. Ratios of voltammetric peak currents for two solutions of $[\text{Co}(\text{bpy}(\text{pppm})_2)_3]$ in PPG 2000.

Ratio of concentration = 19.1/5.4 = 3.54	
Scan rate(mV/s)	$i_{p(19.1)}/i_{p(5.4)}$
1	3.47
0.8	3.38
0.6	3.34
0.4	3.46
0.2	3.52

류값을 $\text{Co}^{2+/3+}$ 과정의 산화전류로 하였다. 대시간전류 결과는 전위 step 크기에 영향을 받는다. 여기 실험에서는 600mV 정도의 전위 step 크기가 적당한 것으로 나타났다. 만약 step 크기가 너무 작으면, 전압전류 그림의 확산영역까지 미치지 못한다.

이것은 전극으로 흐르는 전류가 너무 작다는 것을 의미하고, 확산계수가 인위적으로 작게 측정하는 결과가 된다.¹³ 600, 600, 700, 그리고 800mV 전위 step에 따라 Cottrell 도표로부터 얻어진 절편값과 확산계수값들을 Table 2에 나타내었다. 확산계수는 500mV step에서 $8.1 \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ 였고 800mV step에서 $4.7 \times 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ 였다.

Table 2. Diffusion coefficients for various chronoamperometry potential step sizes.

$E_{\text{initial}} = 0.0 \text{ V}$. D. calculated for times 26s to 1000s.

E_{step} (V)	Step Size (mV)	D (cm^2/s)	Intercept ($\times 10^{-11}\text{A}$)	$\ln(i)$ vs. t slop	k (s^{-1})
+0.5	500	8.1×10^{-16}	-0.24	-22.94	0.044
+0.6	600	1.5×10^{-15}	-0.37	-22.94	0.044
+0.7	700	3.4×10^{-15}	-1.4	-22.90	0.044
+0.8	800	4.7×10^{-15}	-0.98	-22.76	0.044

500mV step에 대한 낮은 D값은 확산영역에 미치지 못하기 때문이며, 700mV와 800mV step에서 D값이 증가되는 것은 전위 step들이 Co^{2+} 막의 산화전위를 충분히 지나치기 시작한 때문이다. Fig. 6과 7의 CV를 보면 600mV보다 +전위가 되면 바탕전류가 일어나기 시작하는 것을 알 수 있으며, 따라서 600mV 전위 step이 확산계수를 정확히 측정하는 데 적절하다고 볼 수

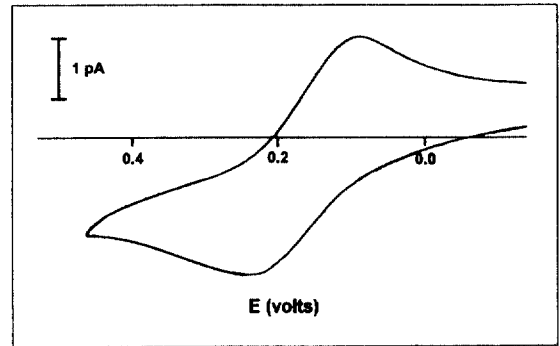


Fig. 7. Cyclic voltammogram of neat $[\text{Co}(\text{bpy}(\text{pppm})_2)_3][(\text{ClO}_4)_2]$ with LiClO_4 electrolyte, $\text{O}/\text{Li} = 16$. CV taken at room temperature at a $1.6 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ microband working electrode at a scan rate 0.02 mV/s

있다.

$\text{Co}^{2+/3+}$ 산화를 위한 전위 step 크기를 600mV(0.0V에서 0.6V)로 하여 얻어진 대시간전류를 Fig. 8에 나타내었다. -0.2V에서 0.0V까지의 바탕전류를 빼고 남은 값들로부터 Cottrell 도표를 작성하였으며 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에서 보면 짧은 시간 범위에서 D는 $2.3 \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ 이고 긴 시간 범위에서 D는 $9.4 \times$

$10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ 였다. 이와 같은 차이에 대한 정확한 원인은 아직 잘 알려지지 않았다. 다만, 전기 이중층을 포함하는 확산층 안에서 전기평형의 동요, 전극과 용액계면의 역학적 변화, 계면내 전자 이동에 따른 조성의 변화효과 등으로 설명하고 있다.¹²

만일 Co^{2+} 단분자층의 산화를 1차 감소 과정으로 보고 시간 대 $\ln i_1$ 의 도표를 그리면 Fig. 10과 같이 나타낼

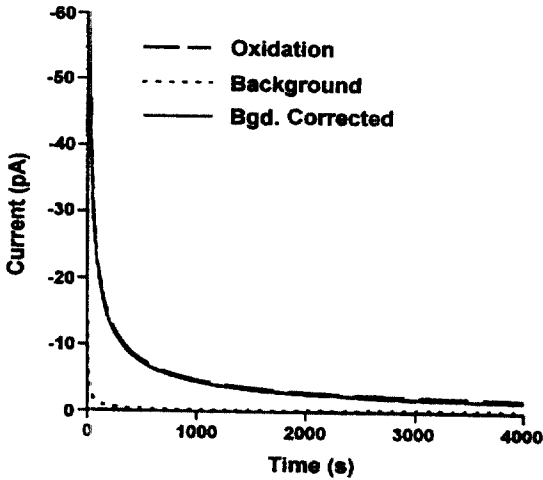


Fig. 8. Chronoamperogram for neat $[Co(bpy(pppm)_2)_3] [(ClO_4)_2]$ with $LiClO_4$ electrolyte, $O/Li = 16$, Potential was stepped from 0.0 V to 0.6 V and the current decay was recorded for 4000 s. $T = \text{room temperature}$, $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ microband working electrode. The oxidation current, background current, and background corrected currents are shown.

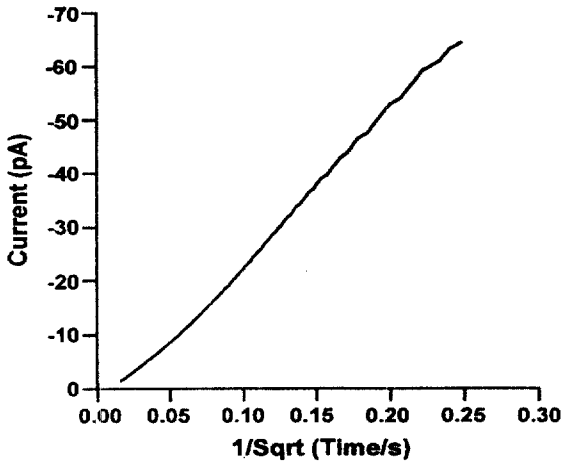


Fig. 9. Cottrell plot neat $[Co(bpy(pppm)_2)_3] [(ClO_4)_2]$ with $LiClO_4$ electrolyte, $O/Li = 16$, Chronoamperometry was performed at room temperature at a $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ microband working electrode. The potential was stepped from 0.0 V to 0.6 V and the current decay was recorded for 4000 s. Only the background corrected current is shown.

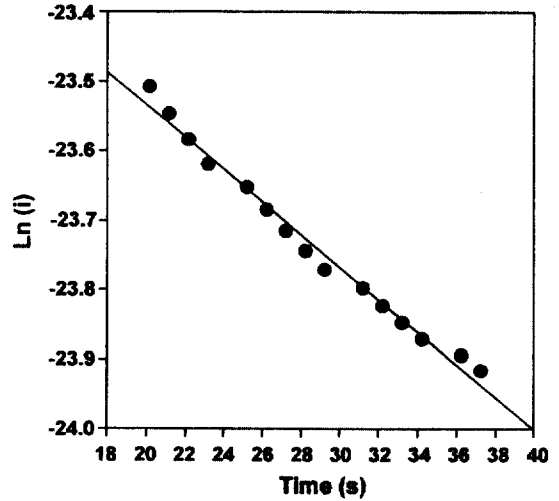


Fig. 10. Plot of $\ln(i)$ vs. time for the oxidation of the first monolayer of material. The slope of this plot is -23.05 .

수 있다. 이 때 기울기의 역수는 불균일 전자이동 속도 상수(k)가 된다.²⁰ Fig. 10의 경우에는 기울기 = -23.05 이고 $k = 0.0436^{-1}$ 이었으며, Table 2에 각 전위 step에 대하여 시간대 $\ln i$ 의 기울기와 k 값을 나타내었다.

3.4. $Co(bpy(ppgm)_2)_3(CF_3COO)_2$ 의 확산계수와 음이온 영향

확산계수는 전해질, 온도, 농도 등 여러 요인에 의해 영향을 받는다. 그 중에서도 음이온의 종류와 성질에 따라 확산계수가 영향을 받는지를 알기 위해 ClO_4^- 음이온보다 이온쌍 결합이 아주 약한 것으로 알려진 CF_3COO^- 음이온으로 조성된 $Co(bpy(ppgm)_2)_3(CF_3COO)_2$ 의 neat 상태에서 순환전압전류 그림을 얻었고, 전형적인 CV를 Fig. 11에 나타내었다.

이 neat 시료의 확산계수는 $5.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로서 $Co(bpy(pppm)_2)_3(ClO_4)_2$ neat 상태에서 $4.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ 인 것과 비교해 볼 때 매우 큰 값이며, $Co(bpy(ppgm)_2)_3(ClO_4)_2$ 가 ppgm 용액에 녹아 있을 때의 $3.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와 비교해 보아도 훨씬 큰 값이다. 이 결과는 $Co(bpy(ppgm)_2)_3$ 화합물에 대한 확산계수는 음이온의 이온쌍 결합세기에 크게 영향을 받는 것을 의미한다.

이온쌍 결합세기가 강한 음이온은 용액의 점성을 증

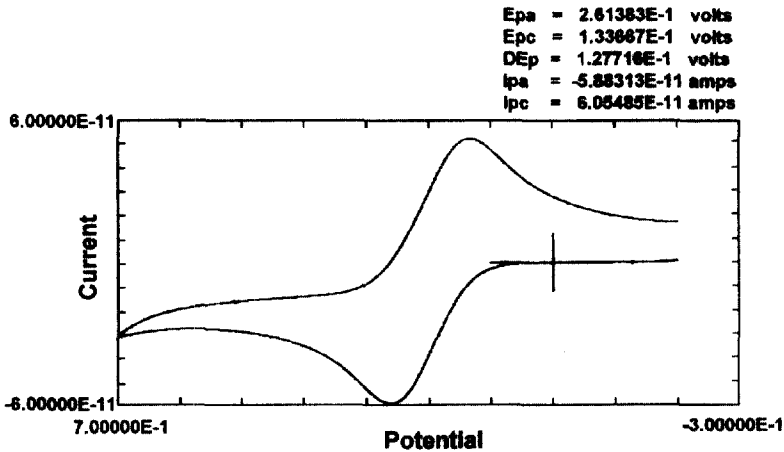


Fig. 11. Cyclic voltammogram of $\text{Co}(\text{bpy}(\text{ppgm})_2)_3(\text{CF}_3\text{COO})_2$ neat sample. Scan rate : 0.2 mV/s, $r=5.6\mu\text{m}$.

가시키고 전하를 국소화하여 상대적으로 전자이동이 용이치 않게 작용하는 것으로 보인다. 그러나 Pyati와 Murray²는 최근 보고에서 ether 꼬리가 없는 $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ 화합물에서 불균일 전자이동 속도에는 용매 효과가 크고 음이온효과는 약한 것으로 설명하고 있어, 이에 대한 결론을 내리기에는 아직 이르고, 보다 자세한 조사가 있어야 할 것으로 보인다.

4. 결론

느린 확산과 전자이동을 해석하기 위해 산화환원 반응의 탐침제로서 polyether 꼬리가 결합된 bipyridine 착물을 합성하였다. 합성된 $\text{Co}(\text{bpy}(\text{ppgm})_2)_3(\text{ClO}_4)_2$ 는 LiClO_4 전해질이 혼합된 neat 상태에서 확산계수 $1.5 \times 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ 였다. 확산계수와 연관지어 불균일 전자이동 속도상수를 구하였으며, 불균일 전자이동 속도상수는 확산계수가 작아짐(감소)에 따라 같이 감소되었다. 이온쌍 형성세기가 강한 ClO_4^- 화합물의 확산계수가 이보다 이온쌍 형성세기가 약한 CF_3COO^- 화합물의 확산계수보다 크게 작았다.

감사의 글

이 연구는 1996년도 교육부 기초과학 육성 연구비의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (a) J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Eds., *Polymer Electrolyte Reviews 1*; Elsevier Applied Science: London, 1987. (b) M. A. Ratner, D. F. Shiriver, *Chem. Rev.*, **88**, 109(1988).
- M. L. Longmire, M. Watanabe, H. Zhang, M. Watanabe, T. T. Wooster, and R. W. Murray, *Anal. Chem.*, **162**, 747(1990).
- M. J. Pinkerton, Y. Le Mest, H. Zhang, M. Watanabe, and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 3730(1990).
- T. T. Wooster, M. Watanabe, and R. W. Murray, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5886(1992).
- T. T. Wooster, M. Longmire, H. Zhang, M. Watanabe, and R. W. Murray, *Anal. Chem.*, **66**, 1132(1992).
- R. A. Reed, L. Geng, and R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **208**, 185(1986).
- (a) L. Geng, M. L. Longmire, R. A. Reed, J. F. Parcher, C. J. Barbour, and R. W. Murray, *Chem. Mater.*, **1**, 58(1989). (b) L. Geng, R. A. Reed, M. L. Longmire, and R. W. Murray, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2908(1987).
- M. Watanabe, T. T. Wooster, and R. W. Murray, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4573(1991).
- J. F. Parcher, C. H. Barbour, and R. W. Murray, *Anal. Chem.*, **61**, 584(1989).
- M. Watanabe, M. L. Longmire, and R. W. Murray, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2614(1990).
- M. J. Baillie, D. H. Brown, K. C. Mass, and D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.*, (1), 3110, 1968.
- M. W. Poupert, "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.
13. R. Pyati, and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1743(1996).
 14. A. J. Bard, L. R. Faulkner, “Electrochemical Methods” Wiley, New York, 1980, p. 218.
 15. P. Kovach, W. L. Coudill, D. G. Peters, R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.*, **185**, 258(1985).
 16. A. J. Bard, L. R. Faulkner, “Electrochemical Methods” Wiley, New York, 1980, p. 143.
 17. A. J. Bard, L. R. Faulkner, “Electrochemical Methods” Wiley, New York, 1980, p. 240.
 18. R. S. Nicholoso, *Anal. Chem.*, **37**, 1351(1965).
 19. A. J. Bard, L. R. Faulkner, “Electrochemical Methods” Wiley, New York, 1980, p. 139.
 20. M. M. W. Poupant, C. S. Velazquez, K. Hassett, Z. Porat, O. Hass, R. H. Terrill, and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1165(1994).
 21. R. Pyati and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1743(1996).