

## 점토광물을 이용한 산소환원의 전기화학적 촉매성에 관한 연구

### The Electrocatalytic Reduction of Molecular Oxygen with Clay Modified Electrodes

오 성 훈 (Sung-Hun Oh)<sup>1</sup> · 황 진 연 (Jin-Yeon Hwang)<sup>1,\*</sup> · 심 윤 보 (Yoon-Bo Shim)<sup>2</sup> · 이 효 민 (Hyomin Lee)<sup>1</sup> · 윤 지 해 (Jihae Yoon)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 자연과학대학 지질학과

(Department of Geology, Pusan National University, Busan 609-735, Korea)

<sup>2</sup>부산대학교 자연과학대학 화학과

(Department of Chemistry, Pusan National University, Busan 609-735, Korea)

**요약:** 몇 가지 점토광물과 메틸바이올로젠 또는 메틸렌블루를 함유시킨 점토수식전극을 이용하여 산소환원에 대한 전기화학적 촉매성을 검토하였다. 점토광물로는 Na-몬모릴로나이트, Ca-몬모릴로나이트, 카오리나이트를 사용하였다. 점토수식전극은 유리탄소전극 표면에 점토 현탁액을 입히고 메틸바이올로젠을 흡착시킨 것을 사용하였으며, 전기화학적 산소환원의 정도는 순환 전압전류법(cyclic voltammetry)으로 측정하였다. 실험결과, 다른 점토시료에 비하여 Na-몬모릴로나이트가 메틸바이올로젠의 흡착효과가 가장 크게 나타났고, 메틸바이올로젠을 흡착시킨 점토수식전극이 산소환원에 대한 촉매성이 월등히 우수하였다. 즉 촉매산소환원 피크가 242.6 mV 만큼 +방향으로 이동하였다. 메틸바이올로젠을 흡착시킨 점토수식전극이 메틸렌블루를 흡착시킨 점토수식전극보다 산소환원에 대한 촉매성이 더 높게 나타났다. Ca-몬모릴로나이트의 경우는 변화가 없었으나 Na-몬모릴로나이트의 구조는 메틸바이올로젠의 흡착으로 변화되었다. 메틸바이올로젠- Na-몬모릴로나이트 점토수식전극은 현탁액의 점토 농도가 약 0.87 g/10 mL이고, 메틸바이올로젠의 수용액의 농도가 대략 2.5 mM일 때 산소환원 촉매 효과가 가장 탁월하였다. 지지전해질 pH에 따른 점토수식전극의 산소 환원 촉매성은 중성의 pH 범위(6.3과 8.3)에서보다 산성인 pH 3.7과 알칼리성인 pH 12.7에서 월등히 크게 나타났다.

**주요어:** 점토수식전극, 전기촉매성, 점토광물, 순환전압전류법, 메틸바이올로젠, 몬모릴로나이트

**ABSTRACT:** The electrocatalytic reduction of O<sub>2</sub> was investigated with methyl viologen and methylene blue incorporated clay-modified electrodes. Clay suspensions were prepared with Na-montmorillonite, Ca-montmorillonite, and kaolinite. The methyl viologen-clay modified electrodes were made by coating clay suspensions adsorbing methyl viologen on a glassy carbon electrode. Cyclic voltammetry were performed in aqueous media to investigate the electrocatalytic property of the modified electrode in reducing O<sub>2</sub>. A Na-montmorillonite modified electrode showed the greatest

\*교신저자: hwangjy@pusan.ac.kr

adsorption capacity for methyl viologen. The modified electrode made of Na-montmorillonite suspension of 0.87 g/10 mL and a 2.5 mM of methyl viologen solution showed the most effective electrocatalytic property, where the catalytic reduction potential was shifted by 242.6 mV toward the positive potential. The electrocatalytic ability was more significant in acidic (pH=3.7) and alkaline (pH=12.7) media than the neutral pH range (6.3~8.3). The methyl viologen-Na-montmorillonite modified electrode had the good reproducibility and maintain the electrocatalytic property over 20 times reuse.

**Key words** : clay-modified electrode, electrocatalytic property, clay mineral, cyclic voltammetry, methyl viologen, montmorillonite

## 서 론

점토광물은 다양한 물리-화학적 성질을 가지고 있어서 기원전부터 현재까지 유용하게 사용되고 있으며, 단순한 토기에서부터 첨단소재에 이르기까지 그 활용분야가 매우 다양하다. 이런 점토광물의 다양한 이용은 가소성, 현탁성, 계면전기성, 양이온교환성, 팽윤성 등의 물리-화학적 성질에 기인한다. 또한 점토광물 층간에 유기물을 흡착시켜 다양한 기능을 가지는 유기-점토 복합체를 만들기도 한다(Carrado *et al.*, 1998). 최근에는 점토광물을 전기화학적으로 응용하려는 연구가 이루어지고 있다. 그 중에서 가장 많이 응용하는 쪽이 센서이다. Zen *et al.* (1996)은 유기오염물의 일종인 paraquat가 미량일 때도 감지할 수 있는 센서로서, 점토광물을 이용한 점토수식전극(clay modified electrode)을 연구하였다. Zen & Chen (1997)은 점토수식전극을 이용한 uric산과 dopamine의 검출을 연구하였다. Shyu & Wang (1998)은 Fe를 함유하고 있는 점토광물로 점토수식전극을 만들어 glucose 센서로의 응용을 연구하였다. 또한, Borek & Morra (1998)는 유기오염물 aquocohalamin을 감지하는 센서로서의 점토수식전극의 가능성을 연구하였다. 점토수식전극의 이용은 센서로서 뿐만 아니라, 화학 반응을 증폭시키는 데도 이용된다. Ouyang & Wang (1998, 1999)은 점토수식전극을 이용하여 luminol와 electrochemiluminescence의 화학 반응을 향상시켰다. 그리고 금속과 점토간의 상호관계를 전기화학적으로 규명하려는 연구도 이루어지고 있다(Pecorari & Bianco, 1998; Ghantous *et al.*, 1998). 이러한 변성 전극은 센서 뿐만 아니라 연료전지 등에서 응용이 가능한 촉매 산소 전극으로 사용이 가

능하다(Boopathi *et al.*, 2002). 특히, 수소-산소 연료 전지는 산소 등의 기체전극반응을 촉진하기 위한 여러 가지 촉매 전극 재질에 대한 연구가 진행되고 있다. 예를 들면, 기체전극반응의 촉매성을 띠는 다공성의 전극을 개발하거나 기체전극반응의 촉매성을 지닌 유기물에 대한 연구가 이루어지고 있다. 이 중 특히, 산소환원의 촉매 전극재료는 연료 전지가 발달함에 따라 더욱 중요해지고 있다. 따라서 이러한 산소환원에 대한 촉매 기능을 갖는 전극물질에 대한 연구가 중요한 실정이다.

본 연구에서는 각종 점토광물로 만든 점토수식전극을 이용하여 수용액 전해질 중의 산소환원에 대한 전기화학적 촉매 특성을 규명하고자 한다. 이를 통해 점토광물을 이용한 연료전지의 전기화학적 촉매제 개발을 위한 필요한 기초 자료를 제공하고자 한다. 본 연구에는 메틸바이올로젠을 이용한 점토수식전극을 만들어 산소환원의 촉매성을 검토하였다. 그리고 점토광물의 함량, 메틸바이올로젠의 흡착 시간, 메틸바이올로젠의 농도, 지지전해질의 pH, 그리고 지지전해질의 온도에 따른 산소환원의 촉매성을 자세히 조사하였다.

## 실 험

### 점토광물 및 시약

점토광물로 2:1층 구조인 Na-몬모릴로나이트와 Ca-몬모릴로나이트, 1:1층 구조인 카오리나이트를 사용하였다. Na-몬모릴로나이트는 미국 와이오밍(Wyoming)산 SWy-1을 사용하였고, Ca-몬모릴로나이트 미국 텍사스(Texas)산 STx-1을 사용하였다. 카오리나이트는 미국 콜로라도(Col-

orado)산 표준점토광물(Clay Mineral Standard)을 사용하였다. 이들 점토광물 시료는 원심분리기를 이용한 수중침강법에 의하여  $2\ \mu\text{m}$  이하의 입도로 정제한 것을 사용하였다. Na-몬모릴로나이트 시료에는 소량의 불순물로 석영이 들어 있고, 그 외 시료는 거의 순수한 점토광물로 이루어져 있다.

점토광물에 흡착시킬 유기물로는 Adrich사의 시판용 메틸바이올로젠(methyl viologen,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$ )과 메틸렌블루(methylene blue,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ )를 사용하였다. 이 두 유기물은 산소환원에 대하여 촉매성을 가지고 있는 물질이며 수용성이다. 그리고 점토광물을 전극 표면에 부착시킬 접착제로는 Adrich사의 MTMOS (methyltrimethoxysilane,  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$ )을 사용하였다. 지지 전해질(supporting electrolytes)로는 0.1 M KCl, citric acid와  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 의 혼합용액(pH 2.8~8.3), 그리고 NaOH 용액(pH 12.7)을 사용하였다.

### 점토수식전극 제작

점토수식전극은 점토막(clay film)을 유리탄소 전극(glassy carbon electrode),  $\text{SnO}_2$ 전극, 백금전극 등의 표면에 입혀 만든 전극이다. 본 연구에 선 점토수식전극을 제작하는데 유리탄소전극을 사용하였다. 유리탄소전극은 비활성물질인 테프론 막대 속에 원관형의 유리탄소를 심어 만든 것이다. 점토수식전극의 제작 과정은 다음과 같다. 먼저, 유리탄소전극 표면을  $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 의 알루미나로 잘 연마하고 증류수와 아세톤으로 세척하였다. 일정량의 점토광물 시료를 MTMOS 1.5 mL와 0.1 M HCl 0.33 mL의 혼합용액에 넣고 10분 동안 혼합하여 점토 현탁액을 만든다. MTMOS는 점토막을 유리탄소전극 표면에 부착시키는 역할을 하며, HCl은 MTMOS의 접착성을 촉진시키는 역할을 한다. 점토 현탁액 약 0.1 mL를 유리탄소전극 표면 위에 떨어뜨려 300 rpm의 속도로 회전시키며 10분간 코팅한다. 그리고 최소한 1시간 이상 건조시켜, 유리탄소전극 표면에 부착된 점토 현탁액을 완전히 건조시킨다. 이 때 점토광물은 0.16 g을 사용하였으며 완성된 점토수식전극은 그림 1과 같다.

점토수식전극에 흡착시킬 유기물로는 메틸바이올로젠과 메틸렌블루를 사용하였다. 메틸바이올로젠-점토수식전극은 점토수식전극을 일정

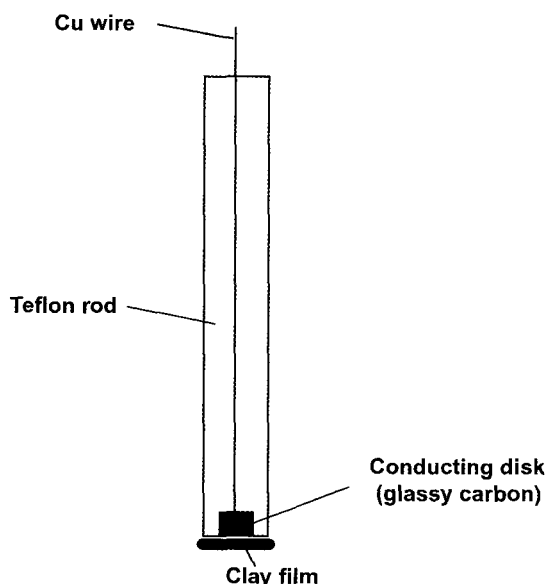
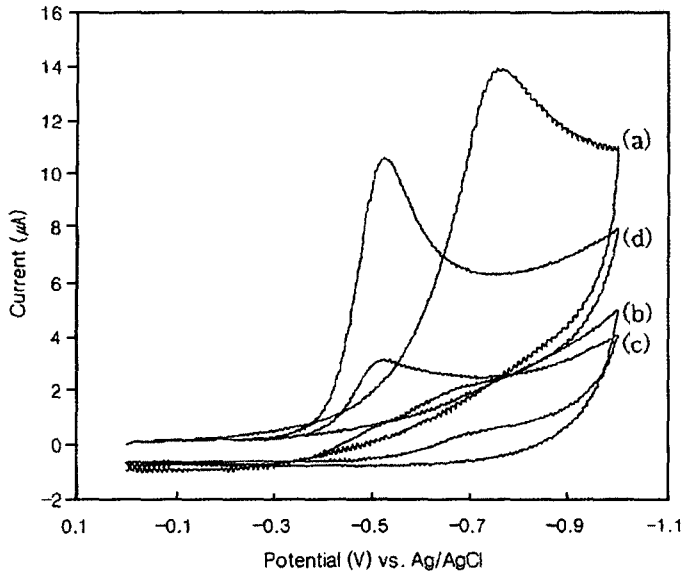


Fig. 1. Schematic of clay modified electrodes.

농도의 메틸바이올로젠 수용액에 담그고 일정 시간만큼 메틸바이올로젠을 흡착시켜서 만든다. 메틸렌블루-점토수식전극도 메틸바이올로젠-점토수식전극과 동일한 방법으로 만든다.

### 실험장비 및 측정

점토광물에 따른 산소환원전압의 측정과 유기물의 흡착 정도는 정전압기(potentiostat)를 사용하여 순환 전압전류법(cyclic voltammetry)으로 측정하였다. 전압전류법은 다양한 매질에서의 산화환원 반응 연구, 표면에서 일어나는 흡착현상의 연구, 그리고 화학적으로 변형시킨 전극표면에서의 전자이동 메커니즘에 대한 연구 등에 이용되고 있다. 전압전류법에서는 다양한 전위프로그램(excitation signal)이 작업전극을 가지고 있는 화학전지에 가해진다. 가해지는 전위프로그램의 유형에 따라 특징적인 전압-전류 그림을 보여주며, 이를 기초로 하여 여러 가지 전압전류법이 생기게 되었다. 본 실험에서는 점토수식전극을 작업전극으로 하고 기준전극(reference electrode)으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 상대전극(counter electrode)은 나선형의 백금선을 사용하였다. 일정전압기는 Model PT-2 Potentiostat/Galvanostat (Kosentech Co. South Korea)를 사용하였다. 메틸바이올로젠-점토수식전극과



**Fig. 2.** Cyclic voltammograms (scan rate: 100 mV/s) of oxygen reduction. (a) a bare glassy carbon electrode in an air saturated 0.1 M KCl solution, (b) a Na-montmorillonite modified electrode in a deoxygenated 0.1 M KCl solution, (c) a methyl viologen - Na-montmorillonite modified electrode in a deoxygenated 0.1 M KCl solution, and (d) a methyl viologen - Na-montmorillonite modified electrode in an air saturated 0.1 M KCl solution.

메틸렌블루-점토수식전극은 측정할 때마다 전극 표면을 증류수로 깨끗이 세척하였다. 측정 전압 범위는 0~-1.0 V이며, H형-측정용기 안에서 측정하였다.

점토광물시료의 광물종 식별과 유기물 흡착 전후의 결정 구조 변화를 살펴보기 위해 X-선 분말회절 분석을 하였다. X-선 분말 회절 분석은 Rigaku사제 Geigerflex 2301을 사용하여 CuK $\alpha$  선으로 Ni-filter를 사용하였다. 측정조건은 전압 30 kV, 15 kA, scan speed 2 $^{\circ}$  2 $\theta$ /min, 시정수 1 sec, slit 1 $^{\circ}$  (diverging slit)~0.3 mm (receiving slit) ~1 $^{\circ}$  (scatter slit)로 측정하였다.

### 결과 및 고찰

점토광물에 따른 점토수식전극의 전기화학적 특성

메틸바이올로젠-점토수식전극의 산소 분자 환원

에 대한 전기화학적 촉매성의 유무를 확인하기 위하여 순환 전압전류법으로 실험하였다. 그림 2는 Na-몬토릴로나이트를 사용한 점토수식전극에 대한 실험으로, (a)는 공기로 포화된 0.1 M KCl 용액에서 점토막을 부착하지 않은 유리탄소전극의 산소환원에 대한 순환 전압전류그림이다. 여기서 -764.3 mV에서 피크가 나타나며 피크 전류는 15.00  $\mu$ A이었다. 이 피크는 산소 분자의 환원에 의한 것으로 다른 논문들에 있는 산소 분자의 환원 전위와 일치한다. 그림 4 (2)에서 (b)는 탈산소화된 0.1 M KCl 용액에서 점토수식전극의 산소환원에 대한 순환 전압전류그림이다. 여기서는 (a)에서 관찰된 산소환원 피크가 전혀 보이지 않는다. (c)는 탈산소화된 0.1 M KCl 용액에서 메틸바이올로젠-점토수식전극의 메틸바이올로젠에 대한 순환 전압전류그림이다(여기서, 메틸바이올로젠-점토수식전극은 점토수식전극을 1 mM의 메틸바이올로젠 수용액에 담가 5분 동안 흡착시켜 만들었다.). (b)

와는 달리 -512.0 mV에서 3.14  $\mu$ A의 피크 전류가 나타나는데, 이는 점토에 흡착된 +2가의 메틸바이올로젠 이온이 환원되는 피크이다. (d)는 공기로 포화된 0.1 M KCl 용액에서 메틸바이올로젠-점토수식전극의 산소환원에 대한 순환 전압전류 그림이다. -522.7 mV에서 10.55  $\mu$ A의 전류 피크가 나타난다. 이 피크는 메틸바이올로젠 이온이 환원되는 위치와 거의 일치하는데, 피크 전류가 (c)의 피크 전류보다 3배 이상 크다. 그리고 (a)에서 관찰된 -764.3 mV 부근의 산소환원 피크가 나타나지 않는다. 따라서 이는 메틸바이올로젠 이온의 환원 피크와 산소환원 피크가 겹쳐졌음을 의미하며, 또한 메틸바이올로젠 이온이 산소환원의 촉매로서 사용되었음을 의미한다. 뿐만 아니라 산소환원 피크가 242.6 mV만큼 +방향으로 이동하였음을 알 수 있다. 점토막을 부착하지 않은 유리탄소전극과 점토 없이 MTMOS와 0.1 M HCl의 혼합용액만으로 이루어진 막을 입힌 유리탄소전극 경우, 동일한 조건에서 실험한 결과 메틸바이올로젠 이온의 흡착은 물론 산소환원 피크의 이동도 일어나지 않았다.

여러 점토광물의 메틸바이올로젠의 흡착 정도를 순환 전압전류법으로 전술한 바와 같은 방법으로 실험하였다. 즉, 점토광물은 Na-몬모릴로나이트, Ca-몬모릴로나이트, 카오리나이트를 각각 0.16 g씩 사용하였고, 지지전해질은 탈산소화시킨 0.1 M KCl 용액으로 하였다. Na-몬모릴로나이트의 경우 분명한 메틸바이올로젠 이온의 환원 피크를 보여주고 있다. 반면에 카오리나이트는 전혀 메틸바이올로젠 이온의 환원 피크를 보여주지 못하고 있다. 이 경우에는 메틸바이올로젠의 흡착이 일어나지 않았음을 의미한다.

점토광물이 메틸바이올로젠을 흡착 정도와 흡착에 따른 결정구조적 변화를 알아보기 위하여, 메틸바이올로젠을 흡착시킨 시료에 대해 X-선 회절분석을 행하여 비교하였다. 그 결과, Na-몬모릴로나이트는 그림 3에서 보듯이 처리 전에는 14 Å의 회절선이 처리 후에는 15.2 Å와 13 Å으로 변화되어 나타났다. 저면반사가 14 Å에서 15.2 Å으로 확대된 것으로 몬모릴로나이트의 층간에 메틸바이올로젠이 흡착되어 층간격을 증가시킨 것으로 보인다. 그러나 Ca-몬모릴로나이트는 처리 전 15.8 Å의 회절선이 처리

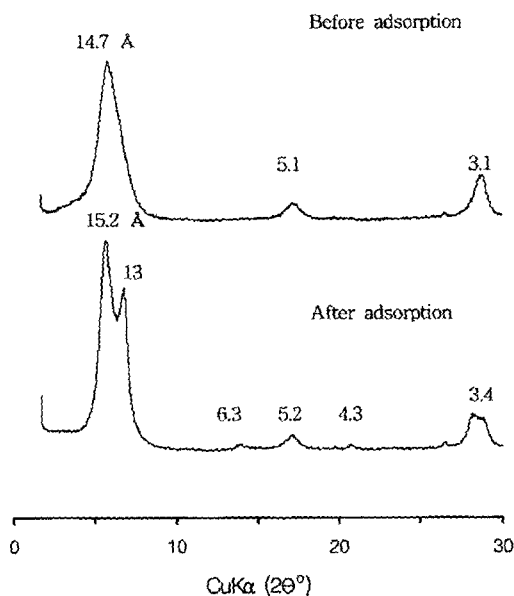
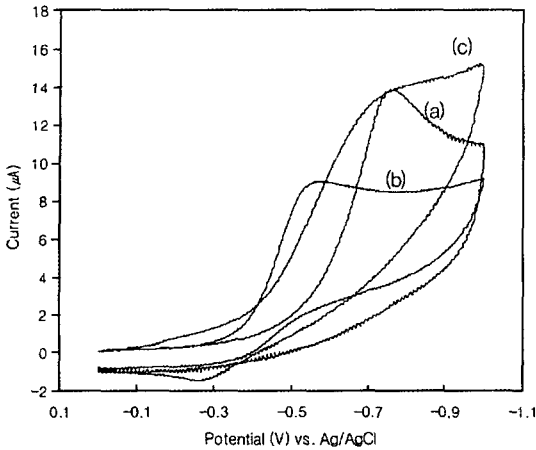


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Na-montmorillonite after and before adsorption of methylviologen.

후에도 그대로 변하지 않았으며, 카오리나이트 시료도 7.28 Å의 회절선이 처리 후에도 그대로 변하지 않았다. 이것으로 보아도 Na-몬모릴로나이트가 메틸바이올로젠을 잘 흡착하여 결정구조적 변화를 보이는 반응성이 큰 광물로 나타났다. 따라서 Na-몬모릴로나이트가 전기화학적 촉매특성이 우수한 것으로 생각된다.

Na-몬모릴로나이트와 Ca-몬모릴로나이트를 이용한 산소환원에 대한 촉매성 정도를 순환 전압전류법으로 실험하였다. 전극은 앞의 실험에서 사용된 메틸바이올로젠-점토수식전극을 사용하였고 지지전해질로는 공기로 포화된 0.1 M KCl 용액을 사용하였다. 메틸바이올로젠 - Na-몬모릴로나이트 점토수식전극은 -522.7 mV에서 산소환원 피크가 나타나며 피크 전류는 10.55  $\mu$ A이다. 메틸바이올로젠 - Ca-몬모릴로나이트 점토수식전극은 -523.5 mV에서 산소환원 피크가 나타나며 피크 전류는 9.08  $\mu$ A이다. 양쪽 다 모두 산소환원 촉매성이 우수한 걸로 나타났다. 그러나 카오리나이트의 산소환원에 대한 촉매성 실험 결과, 촉매성을 거의 띠지 않았다. 이는 역시 메틸바이올로젠 이온의 흡착이 거의 일어나지 않았기 때문이다.

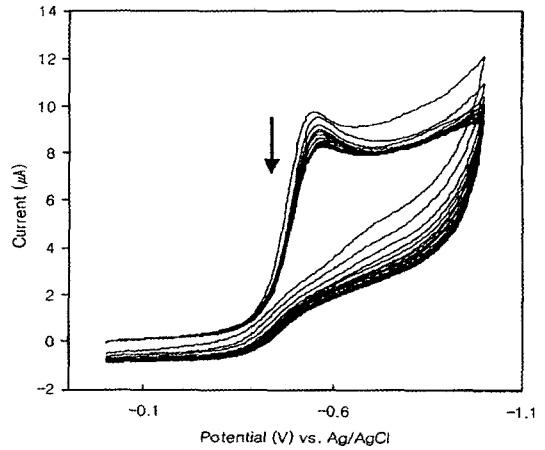
메틸바이올로젠과 메틸렌블루에 대한 산소환



**Fig. 4.** Cyclic voltammograms (scan rate: 100 mV/s) of oxygen reduction in an air-saturated 0.1 M KCl solution. (a) a bare glassy carbon electrode, (b) a methyl viologen - Na-montmorillonite modified electrode, and (c) a methylene blue - Na-montmorillonite modified electrode.

원에 대한 촉매성 정도를 순환 전류전압법으로 실험하였다(그림 4). 점토는 Na-몬모릴로나이트 0.08 g을 사용하였고, 점토수식전극을 1 mM의 메틸바이올로젠과 1 mM 메틸렌블루 수용액에 각각 5분간 담가 흡착시킨 후 실험하였다. 실험 결과 메틸바이올로젠-점토수식전극이 메틸렌블루-점토수식전극보다 더 우수한 산소 환원 피크에 대한 촉매성을 나타내었다.

메틸바이올로젠-점토수식전극의 산소환원에 대한 촉매성의 재현 정도를 살펴보기 위하여 연속적인 순환 전압전류법(successive cyclic voltammetry)으로 측정하였다. 점토는 Na-몬모릴로나이트 0.08 g을 사용하였고, 점토수식전극을 1 mM의 메틸바이올로젠 수용액에 담가 5분간 흡착시킨 후, 순환 전압전류법을 산소가 포화된 용액에서 10회 연속 측정하였다. 측정 시 지지 전해질로는 공기로 포화시킨 0.1 M KCl 용액을 사용하였다. 처음 4번 반복되는 동안에는 피크 전류의 감소폭이 비교적 컸으나 그 후는 비교적 적은 폭으로 감소하였다. 그런데, 전극을 증류수로 세척한 후 산소환원에 대한 촉매성을 연속적인 순환 전압전류법으로 다시 측정한 결과, 전류 피크가 처음 피크에 가까이 회복되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, 순환 전압전류법으로 20번 반복 측정한 결과, 연속적인 순환 전



**Fig. 5.** Cyclic voltammograms recorded for the oxygen reduction 20 times with the methyl viologen - Na-montmorillonite modified electrode in an air-saturated 0.1 M KCl solution.

류법에 비해 전류 피크의 감소가 미미하였다(그림 5). 여기에선 한 번 측정할 때마다 전극을 증류수로 세척하여 주었다. 이 결과를 보아 한 번 만들어진 메틸바이올로젠-점토수식전극은 여러 번 사용 가능함을 알 수 있다. 연속적인 순환 전압전류법에서 피크가 감소되는 것은 전극 표면의 점토광물에 흡착되어 있던 메틸바이올로젠 이온 중 가장 바깥쪽에 있던 이온들이 환원되어 활성을 잃은 채 전극 표면에 남아 있기 때문에 산소환원 반응을 방해한 것으로 생각되며, 증류수로 세척하면 환원된 메틸바이올로젠이 씻겨져 나가 안쪽에 있던 메틸바이올로젠 이온이 지지전해질 속에 있던 산소와 접할 수 있게 되어 다시 피크 전류가 회복된 것으로 여겨진다. 여기에 관해서는 더 자세한 연구가 필요하다.

#### 점토수식전극의 전기화학적 촉매 특성

앞의 실험 결과, 메틸바이올로젠 - Na-몬모릴로나이트 점토수식전극의 산소환원의 전기화학적 촉매성이 가장 탁월한 것으로 나타났다. 그래서 메틸바이올로젠 - Na-몬모릴로나이트 점토수식전극의 산소환원에 대한 촉매성을 점토광물의 함량, 메틸바이올로젠의 흡착 시간, 메틸바이올로젠의 농도, 지지전해질의 pH, 그리고 지지전해질의 온도를 변화시켜 자세히 검토하였다.

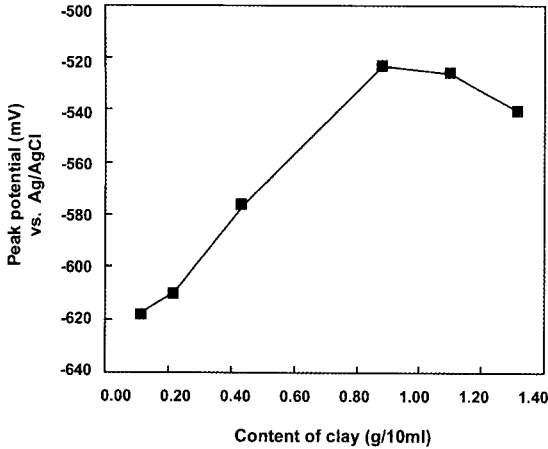


Fig. 6. The variation of the oxygen reduction peak potential as a function of the content of clay.

#### 광물의 함량에 따른 전위 변화

점토 현탁액의 Na-몬모릴로나이트의 함량을 변화시켜 그 변화에 대한 산소환원 피크 전압의 변화를 관찰하였다. 지지전해질은 공기로 포화된 0.1 M KCl 용액을 사용하였고 1 mM 메틸바이올로젠 수용액을 흡착시켰다. 그림 6을 보면 Na-몬모릴로나이트의 함량이 0.11 g/10 mL에서 0.87 g/10 mL까지 증가하는 동안 -618.0 mV에서 -522.7 mV로 +전하 방향으로 이동하다가, Na-몬모릴로나이트의 함량이 0.87 g/10 mL 이상부터는 피크 전압이 -전하 방향으로 소폭 이동하였다. 피크 전류도 같은 양상을 보여 주었다. Na-몬모릴로나이트의 함량이 1.31 g/10 mL을 넘어서면 점토 현탁액의 농도가 너무 진하여 전류가 통하지 않았다. 이런 피크의 변화는 Na-몬모릴로나이트의 함량이 증가함에 따라 메틸바이올로젠 이온을 흡착할 수 있는 비표면적이 넓어져서, 더 많은 메틸바이올로젠 이온이 흡착되어 산소와 반응하기 때문으로 여겨진다. 또한 Na-몬모릴로나이트의 양이 약 0.87 g/10 mL 이상에선 산소환원 촉매성이 더 이상 향상되지 않는 것은 전극의 좁은 표면적(수 mm<sup>2</sup> 정도) 때문인 걸로 여겨진다.

#### 메틸바이올로젠의 흡착 시간에 따른 전극 특성

Na-몬모릴로나이트 점토수식전극이 메틸바이올로젠을 흡착하는 시간에 따른 산소환원 피크

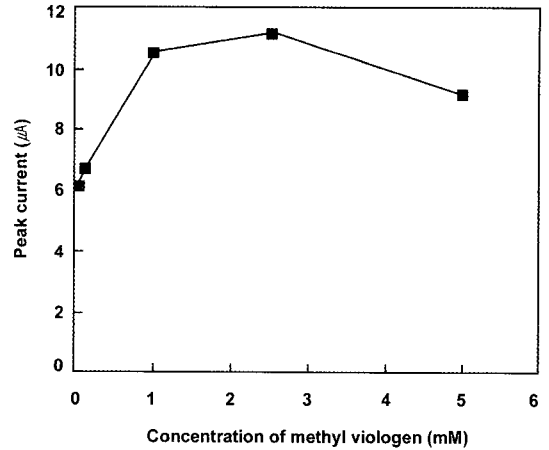


Fig. 7. The oxygen reduction peak current as a function of the concentration of methyl viologen.

전압 및 전류의 변화를 관찰하였다. 흡착 시간은 5, 10, 15, 30, 45, 60분 순으로 측정하였다. 지지전해질은 공기로 포화된 0.1 M KCl 용액을 사용하였고 1 mM 메틸바이올로젠 수용액을 흡착시켰다. 측정된 결과, 처음 5분 흡착부터 60분 흡착까지 피크 전압과 피크 전류는 거의 일정하였다. 이는 메틸바이올로젠이 아주 짧은 시간 동안에 전극 표면에 흡착되지 때문으로 여겨진다. 이를 확인하기 위하여 Na-몬모릴로나이트 점토수식전극을 1 mM 메틸바이올로젠 수용액에 담가 30초 동안 흡착시킨 결과 역시 5분 흡착과 같은 크기의 피크 전압과 피크 전류를 관찰할 수 있었다.

#### 메틸바이올로젠의 농도에 따른 전류변화

메틸바이올로젠의 농도에 따른 산소환원 피크 전류의 변화를 관찰하였다. 지지전해질은 공기로 포화된 0.1 M KCl 용액을 사용하였고, 각 농도의 메틸바이올로젠 수용액을 5분간 흡착시켰다. 그림 7은 각 농도에 따른 피크 전류값이다. 0.01 mM에서 2.5 mM까지는 피크 전류가 증가하였으나, 5 mM에서는 오히려 피크 전류가 감소하였다.

#### 용액의 pH에 따른 전위변화

지지전해질의 pH에 따른 산소환원 피크 전압의 변화를 관찰하였다. 전극에 1 mM 메틸바이

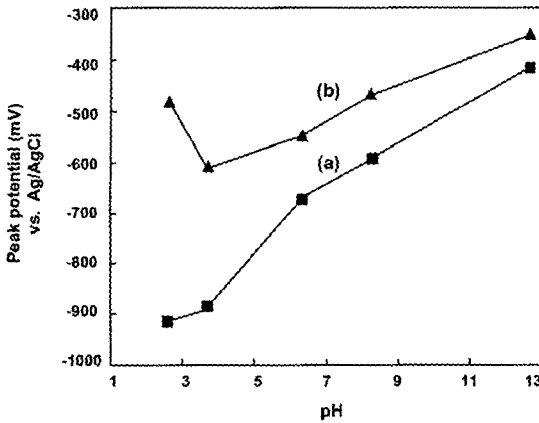


Fig. 8. The oxygen reduction peak potential as a function of the pH of media. (a) a bare glassy carbon electrode and (b) a methyl viologen - Na-montmorillonite modified electrode.

올로젠 수용액을 5분간 흡착시켰다. 메틸바이올로젠 - Na-몬모릴로나이트 점토수식전극의 산소환원 피크 전압과 비교하기 위하여 점토 현탁액을 코팅하지 않은 유리탄소전극에 의한 산소환원 피크 전압도 측정하였다. 그림 8을 보면 점토 현탁액을 코팅하지 않은 유리탄소전극은 pH가 증가할수록 피크 전위가 -915.0 mV에서 -415.0 mV로 +방향으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 다른 논문에서 나타난 pH에 따른 산소환원 전압의 변화 결과와 잘 일치한다. 메틸바이올로젠 - Na-몬모릴로나이트 점토수식전극은 pH 12.7에서 pH 3.7로 진행되는 동안 산소환원 피크 전압이 -349.7 mV에서 -610.0 mV로 -방향으로 이동하다가 pH 2.6에서 -480.0 mV로 +방향으로 이동하였다. 피크 전류를 살펴보면 중성인 pH 6.3, 8.3에서보다 산성인 pH 3.7과 알칼리성인 pH 12.7에서 월등히 크게 나타났다. 이는 점토광물의 양이온 교환 능력이 중성에서보다 산성이나 알칼리성에서 더 활발하다는 것과 잘 일치한다(Ahenach *et al.*, 1998). 이는 양이온 교환 능력이 활발할수록, 흡착되어 있는 메틸바이올로젠 이온의 산소환원 촉매성이 우수해 지는 것으로 보인다. 산소환원 촉매성을 가지는 Co(II)-Glyoxal Bis (2-hydroxyanil) Complex Coated Electrode 경우, 알칼리성에서의 산소환원 피크의 전압과 유리탄소전극에 의한 산소환원 피크 전압이 일치하여서 산소환원 촉매성이 없는 반면, 메틸바이올로젠 - Na-몬모

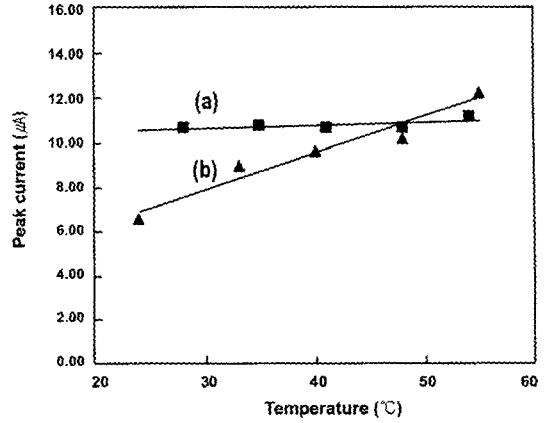


Fig. 9. The oxygen reduction peak current as a function of the temperature of the supporting electrolytes. (a) pH 2.6 and (b) pH 6.3.

릴로아니트 점토수식전극은 pH 12.7에서도 65.6 mV만큼 +방향으로 이동하여 어느 정도의 산소환원 촉매성을 유지하고 있음을 확인하였다 (Jeong *et al.*, 1998). 더 산성인 pH 1.3, 2.3에선 피크 전위가 -방향으로 오히려 증가하는 것이 관찰되었으며 1, 2회 측정 후 전극 표면의 점토막이 벗겨지는 것이 관찰되어졌다. 이는 강산성의 지지 전해질이 점토의 결정구조에 영향을 주어 결정구조가 파괴된 것에 기인한 것으로 보인다.

#### 측정용액의 온도에 따른 전위변화

측정용액의 온도를 높임에 따른 산소환원 피크 전류의 변화를 관찰하였다. 지지 전해질은 pH 2.6과 pH 6.3 용액을 사용하였고 1 mM 메틸바이올로젠 수용액을 흡착시켰다. 그림 9에서 보면 pH 6.3에선 온도가 증가함에 따라 피크 전류가 증가해 갔으나 pH 2.6에선 거의 변화가 없었다. 피크 전위의 경우, pH 2.6과 pH 6.3 모두 조금씩 -전위 방향으로 이동해 감을 관찰하였다.

#### 결론

1) 메틸바이올로젠-점토수식전극 중 카오리나이트를 사용한 점토수식전극은 산소환원에 대한 촉매성이 거의 없는 것으로 나타났고, Na 및 Ca-몬모릴로나이트 점토수식전극은 산소환원에



대하여 촉매성을 나타냈으며, 특히, Na-몬모릴로나이트 점토수식전극이 산소환원에 대한 촉매성이 월등히 우수하였다.

2) 메틸바이올로젠을 흡착시킨 점토수식전극이 메틸렌블루를 흡착시킨 점토수식전극보다 산소환원에 대한 촉매성이 더 높았다.

3) 메틸바이올로젠 - Na-몬모릴로나이트 점토수식전극은 산소환원 촉매의 재현성이 우수하여 한 번 만든 전극으로 약 20번 이상 재현할 수 있는 것으로 나타났다.

4) 메틸바이올로젠을 점토광물에 흡착한 결과, Na-몬모릴로나이트는 층간 구조에 변화를 보였으나, Ca-몬모릴로나이트와 카오리나이트는 거의 변화가 없었다.

5) 메틸바이올로젠 - Na-몬모릴로나이트 점토수식전극을 여러 가지 조건으로 산소환원에 대한 촉매성을 실험한 결과, 점토의 함량이 약 0.87 g/10 mL이고, 메틸바이올로젠의 농도가 대략 2.5 mM일 때 산소환원 촉매 효과가 가장 탁월하였다.

6) 점토수식전극을 이용한 메틸바이올로젠의 흡착반응 시간을 실험한 결과, 메틸바이올로젠은 30초 이하의 아주 짧은 시간 안에 평형상태까지 흡착하였다.

7) 지지전해질의 pH에 따른 점토수식전극의 산소 환원 촉매성은 중성의 pH 범위(6.3과 8.3)에서보다 산성인 pH 3.7과 알칼리성인 pH 12.7에서 월등히 크게 나타났다.

## 사 사

본 논문은 산업자원부 지역산업기술개발사업(중점기술개발사업)의 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사한다.

## 참 고 문 헌

Ahenach, J., Cool, P., and Vansant, E.F. (1998) Acidic/Base treatment of Al-PILC in KCl solution. *Microporous and Mesoporous Material*, 26, 185-192.  
 Boopathi, M., Won, M.S., Kim, Y.H., Shin, S.C., and Shim, Y.B. (2002) Electrocatalytic Reduction of

Molecular Oxygen Using a Poly(terthiophene carboxylic acid) Appended by 1,5-Diaminonaphthalene Copper Complex. *J. Electrochem. Soc.*, 149, No.7, pp. E265-E271.  
 Borek, Vol. and Morra, M.J. (1998) Cyclic Voltammetry of Aquocobalamin on Clay-Modified Electrodes. *Enviriono. Sci. Technol.*, 32, 2149-2153.  
 Carrado, K.A., Marshall C.L., Brenner, J.R., and Song, K. (1998) Materials derived from synthetic organo-clay complexes as novel hydrodesulfurization catalyst supports. *Microporous & Mesoporous Material*, 32, 17-26.  
 Ghantous, L., Lojou, E., and Bianco, P. (1998) Membrane electrodes for studying the interaction of humic acids with heavy metals: Cu(II), Pb (II), Cd (II), and U (VI), *Electroanalysis*. 10(18), 1249-1254.  
 Jeong, E.D., Won, M.S., and Shim, Y.B. (1998) The Electrocatalytic Reduction of Molecular Oxygen with a Co (II)-Glyoxal Bis (2-hydroxyanil) Complex Coated Electrode. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 19(4), 417-422.  
 Ouyang, C.S. and Wang, C.M. (1998) Clay-enhanced electrochemiluminescence and its application in the detection of glucose. *Journal of Electrochemical Society*, 145(8), 2654-2659.  
 Ouyang, C.S. and Wang, C.M. (1999) Electrochemical characterization of the clay-enhanced luminol ecl reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 474(1), 82-88.  
 Pecorari, M. and Bianco, P. (1998) Ion-exchange Voltammetry of Cationic Species at Membrane Clay-modified Electrode. *Electroanalysis*, 10(3), 181-186.  
 Shyu, S.C and Wang, C.M. (1998) Characterization of Iron-Containing Clay Modified Electrodes and Their Application for Glucose Sensing. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(1), 154-158.  
 Zen, J.M. and Chen, H.J. (1997) A Selective Voltammetric Method for Uric Acid and Dopamine Detection using Clay Modified Electrodes. *Anal. Chem.*, 69(24).  
 Zen, J.M., Jeng, S.H., and Chen, H.J. (1996) Determination of Paraquat by Square-Wave Voltammetry at a Perfluorosulfonated Ionomer/Clay Modified Electrodes. *Anal. Chem.*, 68, 498-502.

2005년 2월 15일 원고접수, 2005년 3월 14일 게재승인.