

인디고 염료의 전기화학적 특성 연구

이송주 · 장홍기^{1*} · 허복구^{*} · 박동원^{**}

광주보건대학 식품생명과학과, ^{*}(주) 세노코, ^{**}전남대학교 화학과

Studies on the Electrochemical Properties of Indigo Dye

Song Ju Lee, Hong Gi Jang^{1*}, Buk Gu Heo^{*}
and Dong Won Park^{**}

Food & Life Science, Kwangju Health College, Gwangju, 506-701, Korea

^{*}Senoco Inc., Naju, 520-330, Korea

^{**}Dept. of chemistry, Chonnam National University, Gwangju, 500-757, Korea

(Received June 8, 2005/Accepted July 28, 2005)

Abstract— We studied the degree of variety of indigo for the electrochemical redox reaction in addition of reducing agent and the electrokinetic parameters. The electrokinetic parameters such as the number of electron and the exchange rate constant were obtained by cyclic voltammetry. With increasing scan rate, the reduction currents of indigo were increased and the reduction potentials were shifted to the negative direction. As the results, the reduction processes of the indigo were proceeding to totally irreversible and diffusion controlled reaction. Also, exchange rate constant (k^0) and diffusion coefficient (D_0) of indigo were decreased by increasing concentration of reducing agent. We found that the less concentration, the more easily diffused and electron transferred and the product was more stable.

Keywords : Reducing agent, cyclic voltammetry, electrochemical reduction, electrokinetic.

1. 서 론

인류 역사에서 가장 오랫동안 사용된 염료인 indigo는 쪽빛 염료로서 화학 구조적으로 인돌계 염료에 해당한다. 강한 친수기가 부족하여 물, 알코올, 에테르 등의 대부분의 용제에는 거의 용해되지 않지만 알칼리에는 용해되는 색소이며, 오늘날 염색 산업에서 매우 중요한 염료 중의 하나로 전 세계적으로 생산되는 인디고의 생산량은 매년 1만 톤을 상회한다¹⁾.

인디고의 염색은 비수용성인 인디고가 수용성형

태에서 다시 비수용성 형태로 바뀌면서 염색이 완성된다. 인디고 염료는 물에 녹는 수용성의 형태를 가지려면 수용성에서 셀룰로오스 섬유와 강한 친화력을 가지는 leuco dye 라 하는 구조로 환원되어야 하고, 염료 분자의 크기가 작아져야 한다. 환원된 염료가 섬유 내부로 확산되어서 섬유 구조와 고정된 후 산화과정을 거쳐 비수용성 형태로 되어 염색이 된다^{2,4)}.

환원과정에서 환원제로 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (sodium dithionite)를 주로 사용한다. 그러나 이 환원제는 염욕이나 폐수에서 재생 불가능한 산화물을 만드는데 이는 심각한 환경문제를 일으킨다. 특히 염색 폐수로 배출되는 sulphate, sulphite, thiosulphate, toxic sulphide 등⁵⁾은 매우 심각한 환경오염을 일으키는 물질이다.

¹Corresponding author. Tel. : +82-61-335-8919; Fax: +82-61-336-8919 ; e-mail : jang@senoco.com

또 과량의 환원제를 사용하면 염액이 산화되기 어렵고, dithionite의 양이 증가되어 산화과정에서 오염원으로 작용하게 된다^{6,7)}.

최근에는 sodium dithionite를 대체하는 새로운 친환경적인 환원법들이 등장하였다. 환원제를 대신하여 유기환원제를 사용하거나 초음파를 이용한 환원 방법등이 연구되고 있으며 이러한 방법 중에서 전기화학적 환원 방법이 가장 주목 받고 있다^{8,14)}. 이 방법을 이용하면 완충용액에서 여러 전극의 표면에 인디고의 미세결정이 환원된다. 또한 용액에서 더 이상 분해할 수 없는 인디고를 얻을 수도 있다. 그리고 가장 주요한 특징은 반응이 일어날 때 소비되는 화학물질을 최소화할 수 있다는 점이다. 그러나 현탁액에서는 다른 현상을 일으키기 때문에 환원매개체^{3,10)}를 이용한다. 이 환원매개체를 이용하면 인체에 무해하고 부반응이 일어나지 않지만 값이 매우 비싸기 때문에 실질적인 적용은 어렵다.

따라서 본 연구에서는 수용성의 환원제를 사용하지 않아도 되고 별도의 환원매개체를 필요로 하지 않으며 황화나 배트 염료에 적용이 될 수 있는 친환경적인 수용성 인디고를 만들기 위한 전기화학적 환원방법을 이용하여 인디고의 반응과정과 반응속도에 대한 전기화학적 특성을 알아보았다.

2. 실험

2.1 인디고

본 실험에 사용된 인디고는 전남 나주시 영산강변에서 재배한 쪽(*Persicaria tinctoria*)에서 얻은 것을 사용하였는데, 인디고는 2004년 6월에 수확한 쪽을 15L의 용기에 생쪽과 물(pH 7.1)의 비율을 3:10으로 되게 하여 뚜껑을 덮은 다음 26℃에서 4일간 두었다가 쪽을 건져낸 다음 pH 12가 되도록 소석회를 넣으면서 저어둔 후 4시간 정도 방치하였다가 상등액을 버리고 침전된 인디고를 수거하여 건조 후 분말화 한 것을 이용하였다.

2.2 시약

본 실험에 사용된 NaOH, Indigo, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 시약들은 모두 특급시약(Aldrich 및 Fluka)으로 더 이상 정제하지 않고 사용하였으며 모든 용액은 3차 증류수를 사용하여 제조하였다.

2.3 장치 및 실험방법

순환 전압-전류법은 자체 제작한 3전극 시스템을 EG&G PAR M273A potentiostat/galvanostat에 연결하여 측정하였는데, 구체적인 시험장치의 모형도는 Fig. 1에 나타냈다. 기준전극으로는 Ag-wire를, 보조전극으로는 Pt-wire를, 작업전극으로는 BAS 제품인 유리질 탄소 전극(geometric area: 0.071)을 사용하였다. 작업전극은 매번 사용하기 전에 0.1 μm alumina에서 거울상으로 연마한 후 사용하였다. 모든 실험은 대기중의 산소와 수분의 영향을 피하기 위해 정제된 질소로 포화시킨 후 Ar 기체로 포화시키며 진행하였으며, 50℃에서 수행하였다.

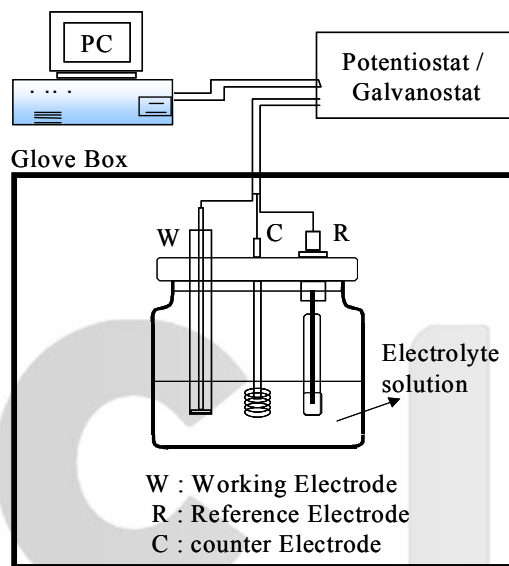


Fig. 1. Structure of electrochemical cell.

3. 결과 및 고찰

3.1 인디고의 반응과정

환원제는 염색공정에서 배트염료나 황화염료의 환원과정에 사용된다. 그러나 이 환원제는 다시 회수하기가 어렵고, 염색폐수로 환원제가 포함이 되면 경제적으로는 물론 심각한 환경적인 문제를 일으키게 된다. 최근에는 환원제를 대체하는 새로운 친환경적인 환원법들이 등장하였다. 그 중에서도 전기화학적 환원방법은 친환경적인 환원법 중 가장 주목 받는 방법이다. 따라서 본 연구에서는 실험실 스케일의 전류-전압 방법과 전기분해 실험

을 통해 Indigo를 전기화학적으로 산화 환원시킴으로써 얻어지는 생성물을 분석하고, 반응의 속도에 대한 고찰 및 수용성 인디고의 생산 가능성을 확인하고자 하였다. Indigo의 전극표면에서의 전기화학적 환원에 대한 메커니즘은 Fig. 2에 나타냈다¹⁰⁾.

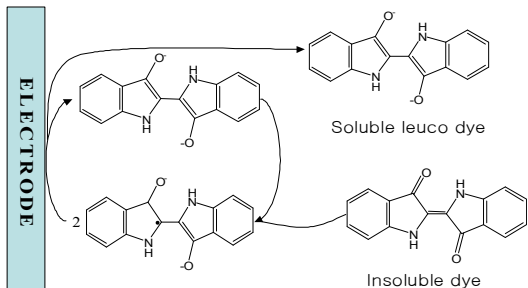


Fig. 2. Mechanism of the direct electrochemical reduction Indigo.

유리질 탄소 전극에서 1.0 M NaOH를 포함한 Indigo 용액의 주사속도 변화에 따른 순환 전압 전류 곡선을 Fig. 3에 나타냈다. 그림에서 볼 수 있듯이 주사 속도가 증가함에 따라 Indigo의 전류는 증가하고 전위는 음전위 쪽으로 이동되는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과로 보아 이 반응은 전체적으로 비가역적으로 진행됨을 알 수 있다. 이 반응이 비가역적이므로 각 주사속도에 따른 전류 i_p 를 식 (1)¹⁵⁾에 따라서 $v^{1/2}$ 에 대하여 도시하였으며, 그 결과를 Fig. 4(a)에 나타냈다

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C_0 \times D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

$v^{1/2}$ 에 따른 전류 i_p 가 직선으로 주어지는 것으로 보아 유리질 탄소 전극에서 Indigo 라디칼의 환원은 확산 지배적인 $1H^+ - 1e^-$ 의 전기화학적 과정으로 진행함을 알 수 있다. 또한 식 (2)로부터 E_p 에 대하여 $\ln(i_p)$ 를 도시한 것을 Fig. 4(b)에 나타냈다.

$$i_p = 0.227 n F A C_0 \times k^0 \exp[-(\alpha n_a F / RT)(E_p - E^0)] \quad (2)$$

이 식의 y축 절편으로부터 속도상수 k^0 를 얻을 수가 있고, 기울기로부터 전이계수 αn_a 를 구할 수 있다. 여기에서 얻어지는 n_a 를 식 (1)에 대입함으로써 확산계수 D_0 을 예측할 수 있다. Fig. 4(a)와 (b)에서 얻어진 확산계수 D_0 은 2.61×10^{-6} 이고, 속도상수 k^0 는 1.97×10^{-3} 으로 비가역적인 전기화학 반응 계에서 예측되는 값들과 유사하였다.

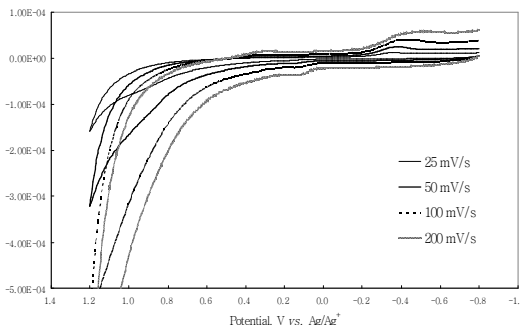


Fig. 3. Scan rate dependency of cyclic voltammograms recorded of 2×10^{-4} M Indigo in 1 M NaOH solution. Scan rates were 25, 50, 100, and 200 mV/sec, respectively.

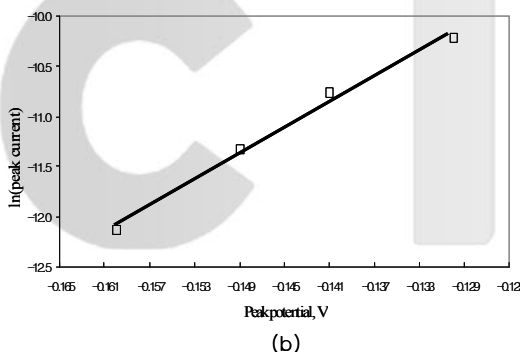
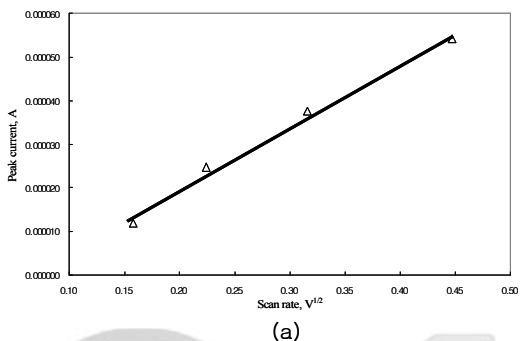


Fig. 4. Plots of i_p vs. $v^{1/2}$ (a) and $\ln(i_p)$ vs. E_p (b) at glassy carbon electrode of 2×10^{-4} M Indigo in 1 M NaOH solution.

3.2 환원반응 메커니즘

1.0 M NaOH를 포함한 indigo 용액에서 환원제의 첨가에 따른 환원반응에 대한 메커니즘과 반응 속도 인자들을 알아보기 위해 순환 전압 전류 곡선을 주사속도의 변화에 따라 측정하였으며, 이들 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 또한, 환원제의 양에 따른

변화를 알아보기 위해 환원제의 농도를 1/8배 희석시킨 경우의 순환 전압-전류 곡선을 Fig. 6에 나타냈다. 그림에서 볼 수 있듯이 ΔE 는 주사속도가 커짐에 따라 커지며, E_p 는 주사속도에 따라 음전위 방향으로 이동하였다. 또한 i_{pa}/i_{pc} 값이 2×10^{-4} M의 경우는 0.9~1.2, 0.25×10^{-4} M의 경우는 0.3~0.6으로 1에서 벗어났지만 주사속도의 제곱근에 의한 환원전류의 값 $i_p/v^{1/2}$ 이 일정한 값으로 주어지므로 indigo의 산화 환원은 확산 지배적 반응이며 비가역적 과정으로 진행됨을 알 수 있었다.

환원제가 첨가되지 않은 상태에서 전기화학적으로 환원시킨 경우 주사속도 증가에 따라 산화전류

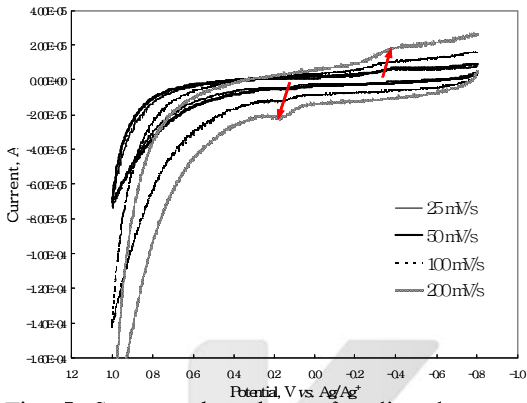


Fig. 5. Scan rate dependency of cyclic voltammograms recorded of 2×10^{-4} M Indigo in 1 M NaOH solution added with 2×10^{-4} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Scan rates were 25, 50, 100, and 200 mV/sec, respectively.

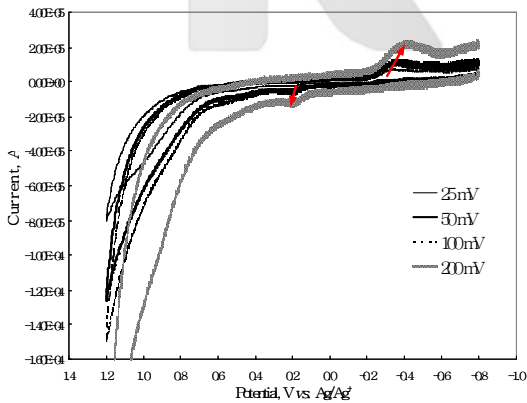


Fig. 6. Scan rate dependency of cyclic voltammograms recorded of 2×10^{-4} M Indigo in 1 M NaOH solution added with 0.25×10^{-4} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Scan rates were 25, 50, 100, and 200 mV/sec, respectively.

가 커지며 음전위 방향으로 이동하였으나, 환원제를 첨가시킨 경우는 산화전위가 양전위 방향으로 이동함을 볼 수 있다. 일반적으로 indigo의 염색은 비수용성인 인디고가 수용성 형태(leuco indigo)에서 다시 비수용성 형태로 바뀌면서 염색이 완성된다. 즉, 환원된 염료가 섬유 내부로 확산되어서 섬유 구조와 고정된 후 다시 산화과정을 거쳐 비수용성 형태로 되어서 염색이 된다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 환원제 없이 전기화학적으로 환원시켰을 경우 전기화학적으로 안정한 leuco indigo를 생성하며, 주사속도 증가에 따라 전류량이 증가한다. 또한, 환원전위가 음의 전위 방향으로 이동하여 더 쉽게 환원되며 산화전위는 음전위로 이동하여 쉽게 산화된다. 그러나 Fig. 5와 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 환원제를 첨가한 경우는 그렇지 않은 경우보다 환원이 더 적은 음의 전위에서 시작되며 산화 또한 양전위 방향으로 이동하여 어렵다. 특히 환원제를 과량으로 사용하면 염색이 산화되기 어렵고, dithionite의 양이 증가되어 산화과정에서 오염원으로 작용하게 된다.

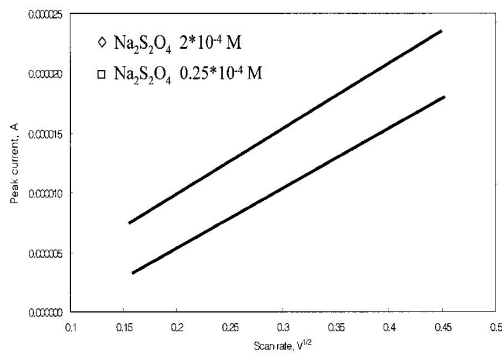
3.3 환원반응 속도

이로부터 우리는 환원제가 첨가된 경우의 환원과 산화는 첨가하지 않은 경우에 비해 어렵다는 것을 알 수 있으며, 이를 속도론적 인자를 통해 비교하기 위해 환원전류 i_p 를 식 (1)에 따라 $v^{1/2}$ 에 대하여 도시하였고, 식 (2)로부터 E_p 에 대하여 $\ln(i_p)$ 를 도시하여 Fig. 7(a)과 Fig. 7(b)에 나타냈다. 또한 환원제의 첨가량에 따른 변화를 비교하고자 하였다. 두 가지 농도의 경우에 대해, $v^{1/2}$ 에 따른 전류 i_p 가 직선으로 주어지는 것으로 보아 두 반응 모두 확산 지배적으로 진행됨을 알 수 있으며, 환원제의 양이 많은 경우에 직선에서 더 많이 벗어남을 볼 수 있다. 또한 E_p 에 대하여 $\ln(i_p)$ 를 도시한 그림에서도 역시 환원제의 농도가 진한 경우가 직선에서 많이 벗어남을 보이고 있다.

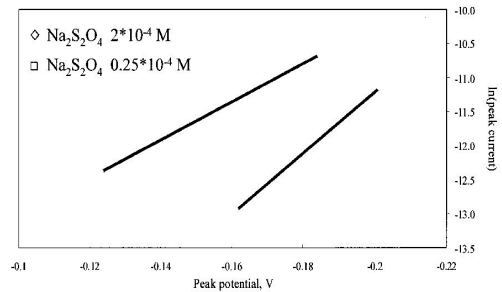
순환 전압-전류법을 이용해 얻은 결과에서 환원 반응에 관여한 전자 수를 구해 Fig. 4(b)와 Fig. 6(b)로부터 얻은 Y 절편에 해당하는 $\ln(0.227nFAC_0 X^k)$ 에 대입하여 반응 속도 상수 k 를 구할 수 있다. 이와 같은 과정으로부터 환원제를 넣지 않은 경우에 αn_e 는 0.016이고, 2×10^{-4} M의 경우는 0.013 근처의 값으로 주어졌으며, 0.25×10^{-4} M의 경우는 0.014의

값으로 얻어졌다. 또한 반응 속도 상수 k_0 는 환원제가 없이 전기화학적으로 환원시킨 경우 $1.97 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{s}$ 이고, 환원제가 첨가된 경우의 반응 속도 상수는 $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 은 $2.76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $0.25 \times 10^{-4} \text{ M}$ 은 $9.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 각각 70배, 20배 감소됨을 확인 할 수 있었다. 여기서 k^0 가 크다는 것은 평형에 도달하는 시간이 빠르다는 것을 의미하며 상대적으로 k^0 가 작다는 것은 평형에 이르는 반응이 느리게 진행됨을 의미한다.

이와 같은 전기화학적 실험 결과로부터 모든 실험은 비가역적이며 확산지배적 과정으로 진행됨을 확인할 수 있었고, 산화 환원 과정에서의 전자 전달은 평형상수가 클수록 쉬우며 더 안정한 생성물을 형성한다고 할 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 7. Plots of i_p vs. $v^{1/2}$ (a) and $\ln(i_p)$ vs. E_p (b) at glassy carbon electrode of $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ Indigo in 1 M NaOH solution added with $0.25 \times 10^{-4} \text{ M}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ and $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

4. 결 론

친환경적인 전기화학적 환원법을 이용해 인디고의 전기화학적 산화/환원으로부터 속도론적 인자

를 예측하고, 환원제의 첨가에 따른 변화 정도를 조사하였다. Indigo의 전기화학적 산화/환원 반응은 비가역적이고, 확산지배적으로 진행됨을 알 수 있었고, 주사속도에 따른 결과로부터 확산계수 D_0 는 2.61×10^{-6} 이고, 속도상수 k^0 는 1.97×10^{-3} 으로 주어짐을 예측하였다. 또한 환원제의 첨가량에 따라서도 속도상수 값이 달라짐을 볼 수 있었다. 결과적으로, 전기화학적 반응 속도는 확산전이에 의해 제한되며 퍼텐셜의 값이 (-)값으로 이동할수록 전류밀도가 증가하였고 이는 전자전달의 용이성을 가져와 큰 평형상수를 가짐으로 인해 인디고의 라디칼 음이온은 쉽게 환원이 되고, 생성되는 반응물은 안정적임을 보여주었다. 따라서 환원제 없이 전기화학적 환원만을 이용하여 염색이 가능하며, 이는 환경적으로 큰 이점을 가질 수 있음을 보여주었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 반응의 주요 인자인 온도, pH, 환원제의 농도에 따른 연구와 선택전극에 따른 환원반응의 메커니즘에 대해 더 자세한 연구를 통해 실제 염색공정에 적용할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구비지원에 의하여 이루어진 결과의 일부임을 밝혀 두며, 이에 감사드립니다

참고문헌

1. Weinheim. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed., Vol. A14. Wiley-VCH, New York(2001).
2. T. Bechtold, E. Burtcher, D. Gmeiner, and O. Bobleter, The redox-catalysed reduction of dispersed organic compounds: Investigations on the electrochemical reduction of insoluble organic compounds in aqueous systems, *J. Electroanal. Chem.*, **306**, 169-183(1991).
3. T. Bechtold, E. Burtcher, A. Turcanu, and O. Bobleter, Indirect Electrochemical Reduction of Dispersed Indigo Dye, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2411-2416(1996).
4. S. Komorsky-Lovric, Square-wave voltammetry of an aqueous solution of indigo, *J. Electroanal. Chem.*, **482**, 222-225(2000).
5. G. Widdel, *Biology of anaerobic microorganisms*,

- John Wiley and Sons, New York, pp. 469-586(1985).
6. C. Comminellis and C. Pulgarin, Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 703-708(1991).
 7. L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino and S. N. Kaul, A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent, *Water Research*, **35**, 2129-2136(2001).
 8. A. Roessler, O. Dossenbach, W. Marte, and P. Rys, Electrocatalytic hydrogenation of vat dyes, *Dyes and Pigments*, **54**, 141-146(2002).
 9. C. Fernandes-Sanchez and A. Costa-Garcia, Voltammetric studies of indigo adsorbed on pre-treated carbon paste electrodes, *Electrochem. Commun.*, **2**, 776-781(2000).
 10. A. Roessler, D. Crettenand, O. Dossenbach, W. Marte, and P. Rys, Direct electrochemical reduction of indigo, *Electrochim. Acta*, **47**, 1989-1995(2002).
 11. A. Roessler and D. Crettenand, Direct electrochemical reduction of vat dyes in a fixed bed of graphite granules, *Dyes and Pigments*, **63**, 29-37(2004).
 12. P. Fanjul-Bolado, M. B.P. Gonzalez-Garcia and A. Costa-Garcia, Detection of leucoindigo in alkaline phosphatase and peroxidase based assays using 3-indoxyl phosphate as substrate, *Anal. Chim. Acta*, **534**, 231-238(2005).
 13. M. A. Sanromn, M. Pazos, M. T. Ricart, and C. Cameselle, Decolourisation of textile indigo dye by DC electric current, *Engineering Geology*, **77**, 253-261(2005).
 14. W. Marte, O. Dossenbach and U. Meyer, Method and apparatus for reducing vat and sulfur dyes, *European Patent*, WO 00/31334(2000).
 15. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "*Electrochemical Methods*", John Wiley & Sons, New York, 1980.

K C I