

란탄족 원소의 전기화학적 환원에 관한 연구(제 1보)

朴鍾民[†] · 姜三祐 · 都梨美 · 韓良洙 · 孫炳贊^{*}

한남대학교 이공대학 화학과

^{*}매재대학 이공학부 화학과

(1990. 2. 19 접수)

Electrochemical Studies on the Lanthanides

Chong-Min Pak[†], Sam-Woo Kang, Lee-Mi Do, Yang-Soo Han, and Byung-Chan Son^{*}

Department of Chemistry, Han Nam University, Tae Jeon 300-791, Korea

^{*}Department of Chemistry, Pai Chai College, Tae Jeon 302-735, Korea

(Received February 19, 1990)

요 약. 수용액에서 가벼운 란탄족 금속이온의 전기화학적 거동을 직류 플라로그래피, 펄스차이 플라로그래피 및 순환 전압전류법으로 연구하였다. La^{3+} , Pr^{3+} 및 Nd^{3+} 의 환원은 0.1 M LiCl 지지전해질에서 3전자가 관여하는 비가역적인 반응이었다. Sm^{3+} 의 환원은 0.1 M TMAI 지지전해질에서 1전자에 이어 2전자가 관여하는 비가역적인 반응이었으며, Eu^{3+} 의 환원은 0.1 M LiCl 지지전해질에서 1전자에 이어 2전자가 관여하는 유사가역반응 및 비가역반응이었다. 펄스차이 플라로그래피에 의하면 pH 4 이하에서는 수소이온의 촉매효과에 의하여 가수분해된 란탄족 금속이온($\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$)은 란탄족 금속이온(Ln^{3+})보다 양전위에서 환원되었으며, 봉우리 전류의 크기는 $\text{Eu}^{3+} < \text{Sm}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Pr}^{3+} < \text{La}^{3+}$ 순으로 증가하였다. 순환 전압전류법에서 주사속도 변화에 대한 전류함수의 크기는 $[\text{H}^+]/[\text{Ln}^{3+}]$ 의 비에 의존하였으며, pH 및 란탄족 금속이온의 농도가 낮을수록 수소이온에 의한 반응 또는 촉매전류가 증가하였다.

ABSTRACT. Voltammetric behavior of some light lanthanide ions (La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+}) in various supporting electrolytes has been investigated by several electrochemical techniques. The peak potentials and the peak currents, their dependency on the concentration, temperature and pH effects, the reversibility of the electrode reactions are described. The reduction of La^{3+} , Pr^{3+} and Nd^{3+} in 0.1 M lithium chloride proceeds by a three-electron change directly to the metallic state ($\text{Ln}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ln}^0$) and charge transfer is totally irreversible. However, the reduction of Sm^{3+} in 0.1 M tetramethylammonium iodide and Eu^{3+} in 0.1 M lithium chloride proceeds in two stages ($\text{Ln}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ln}^{2+}$ and $\text{Ln}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ln}^0$). At pH values lower than ca. 4 the hydrated lanthanide species ($\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$) reduced before the lanthanide ions (Ln^{3+}) due to the catalytic effect of hydrogen ions, and peak current increase with in the order $\text{Eu}^{3+} < \text{Sm}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Pr}^{3+} < \text{La}^{3+}$ in differential pulse polarography. Some representative plots of $i_{pc} V^{-1/2}$ (proportional to current function) vs. V show considerable influence of hydrogen ion/lanthanide ion concentration in cyclic voltammetry. It is shown that a reaction of lanthanide ions with proton and/or water and catalytic reaction is enhanced at lower pH and at decreased lanthanide ion concentration.

서 론

란탄족 금속이온의 전기화학적 성질은 주로 수용액에서 연구하였으며, 대부분의 경우 폴라로그래피에 의한 결과들이다. 또한 란탄족 금속이온의 환원에 관한 전극반응 메커니즘은 금속원소로서의 환원¹, 단계적인 환원, 수화된 란타나이드 화합종(hydrated lanthanide species)에 의한 수소이온의 환원² 및 수소화물(hydrides)로의 환원³ 등으로서 매우 다양하다.

Noddack 등⁴은 지지전해질을 사용하지 않는 La^{3+} 은 두 단계의 환원과($\text{La}^{3+} + e^- \rightarrow \text{La}^{2+}$, $\text{La}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{La}^0$)를 나타낸다고 하였으나, Kolthoff 등⁵은 Noddack 등이 보고한 두 단계의 환원과 중에서 제 1환원과는 수소방전에 의한 것이라고 하였다. Timnick 등⁶과 Estee 등⁷은 지지전해질로서 LiCl , $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 및 KCl 등을 사용하였을 때, Sm^{3+} 과 Nd^{3+} 은 적하수는 전극에서 3전자 반응을 일으켜서 직접 금속원소로 환원된다고 보고하였다. Purushottam 등⁸은 LiCl 을 지지전해질로 사용한 La^{3+} , Pr^{3+} 및 Nd^{3+} 의 폴라로그래피로부터 1전자 및 2전자 환원에 기인하는 두 단계의 환원과를 얻었으며, 1전자 환원 생성물인 Ln^{2+} 은 수용액에서 매우 불안정하므로 $\text{Ln}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ln}^{3+} + \text{OH}^- + \text{H}$ 반응을 일으켜서 Ln^{3+} 로 산화되기 때문에 용액의 pH가 증가한다고 보고하였다. Swensen 등⁹은 LiCl 및 $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 등의 지지전해질을 사용하였을 때와 사용하지 않았을 때의 폴라로그래피에 미치는 Pr^{3+} 농도 및 pH의 영향을 조사하여 환원과정은 3전자 반응으로서 금속원소로 환원된다고 보고하였다. Iwase¹⁰는 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 을 지지전해질로 사용한 적하수는 전극에서 La^{3+} , Pr^{3+} 및 Nd^{3+} 의 전극반응의 가역성 및 pH 영향을 조사한 결과, pH 2~6의 영역에서 각 이온들은 모두 하나의 환원과를 나타내는 3전자 환원반응이며, $\text{Ln}^{3+} + 3e^- + \text{Hg} \rightarrow \text{Ln}^0(\text{Hg})$ 반응에 따라 금속원소로 환원된다고 보고하였다. Steeman 등¹¹은 pH 2~7 범위에서 $(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$ 을 지지전해질로 사용하였을 때, Eu^{3+} , Yb^{3+} 및 Sm^{3+} 의 두 단계의 환원과정 중에서 제 2단계의 환원과정만을 직류 폴라로그래피와 순환 전압전류법으로 검토하였으며, $[\text{H}^+]/[\text{Ln}^{3+}]$ 의 비에 따라 전극반응은 다르다고 하였다.

본 연구에서는 수용액에서 La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}

및 Eu^{3+} 의 전기화학적 특성을 직류 폴라로그래피, 펄스차이 폴라로그래피 및 순환 전압전류법으로 조사하여 전극반응의 메커니즘 등을 규명하였다.

실험

시약 및 실험용액 조제. 란탄족 금속산화물은 Aldrich의 La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 및 Eu_2O_3 의 특급시약(99.99%)을 사용하였으며, 지지전해질은 Wako의 LiCl , KCl , NaCl , KBr , NaClO_4 , $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 및 $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 의 특급시약과 표준방법에 따라 합성정제¹²한 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 를 사용하였다. 극대역제제는 Merck의 gelatine 특급시약을 사용하였다. 란탄족 금속산화물의 일정량을 같은 당량의 70% 과염소산에 용해시킨 후 적외선 등(IR lamp)을 사용하여 2~3일 동안 증발 건조시켜서 란탄족 금속이온의 과염소산염을 조제하였다¹³. 조제된 과염소산염을 증류수에 용해시켜 란탄족 금속이온의 저장용액을 만들었으며, 저장용액은 pyridine-acetate 완충용액으로 pH를 5로 유지시킨 뒤, xylenol orange를 지시약으로 사용하여 EDTA 표준용액으로 표정하였다¹⁴. 실험용액은 저장용액을 적절한 농도로 희석시키고, HClO_4 및 acetic acid-sodium acetate 완충용액을 사용하여 pH를 조절하였다.

기기 및 장치. 직류 폴라로그래피 및 펄스차이 폴라로그래피에서는 EG&G의 PAR 303A Static Mercury Dropping Electrode(SMDE)와 PAR 174A Polarographic Analyzer를 사용하였으며, PAR RE 0074 X-Y 기록계로 기록하였다. 순환 전압전류법에서는 Tacussel PRG-5 일정전위기에 Tacussel GSTP-3 신호 발생장치를 연결하고, Tacussel CPR-3B 전해용기에 실험용액을 넣은 후, 일정한 전압을 전극에 걸어주었다. 전압전류곡선은 주사속도가 저속(0.01~0.3 V/sec)일 경우 Hewlett Packard 7015 X-Y 기록계로 기록하였으며, 고속(0.2~200 V/sec)일 경우 Tektronix 2430 Digital Oscilloscope를 사용하여 전압전류곡선을 얻은 뒤에 기록하였다.

폴라로그래피 및 순환 전압전류법에 사용한 전극은 3전극 방식으로서 전해용액 중의 iR drop을 자동 보상하였다. 폴라로그래피에서는 PAR GO199 적하수전극(dropping mercury electrode, DME)을 작업전극으로, 백금선(길이 5.4 cm, 직경 0.5 mm)을

대조전극으로, PAR GO159 은-염화은(Ag/AgCl) 전극을 기준전극으로 사용하였다. 순환 전압전류법의 경우 Methrohm의 EA 290 매달린수은방울전극(hanging mercury dropping electrode, HMDE)를 작업전극으로, Tacussel의 PT 2 백금선을 대조전극으로, Tacussel의 포화칼로멜 전극을 기준전극으로 사용하였다. 실험용액 중의 ClO_4^- 이 전극 중의 K^+ 와 반응하여 KClO_4 침전이 생성되는 것을 방지하기 위하여 포화칼로멜 전극의 KCl 용액 대신 포화 NaCl 용액을 사용하여 실험하였다.

전해용액은 전해하기 전에 용존되어 있는 미량의 산소를 제거하기 위하여 바나듐염(II) 용액을 통과시킨 순도 높은 아르곤 기체를 전해용액에 통과시켰으며, 전해시에는 전해용액 위에 주입시켜 공기 중의 산소 유입을 방지하였다.

결과 및 고찰

환원파의 유형. 폴라로그래프를 미치는 지지전해질

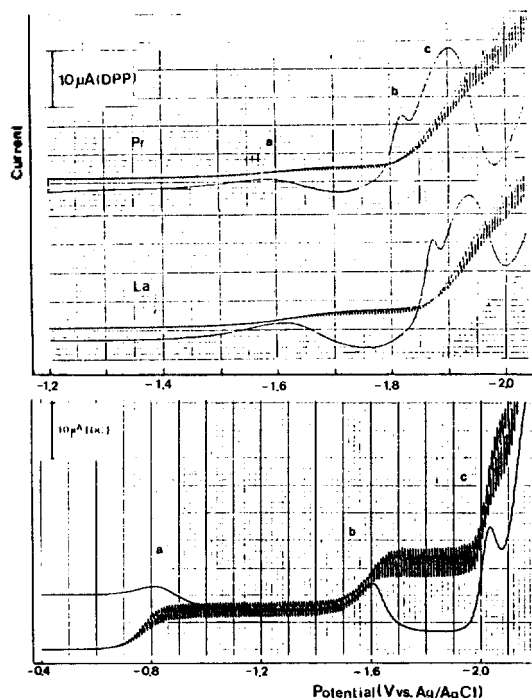


Fig. 1. DC & DP polarograms of lanthanide ions. 0.1 M LiCl, 0.01% gelatine, scan rate = 10 mV/sec, $[\text{Pr}^{3+}] = 3.68 \text{ mM}$, $[\text{Eu}^{3+}] = 1.72 \text{ mM}$.

의 효과를 살펴보기 위하여 LiCl, KCl, NaCl, KBr 및 NaClO_4 같은 알칼리금속염과 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 및 $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 등의 제 4차 알킬암모늄염을 사용한 결과, 지지전해질의 종류에 따른 란탄족 금속 이온의 반파전위의 변화는 거의 없었다. La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} 및 Eu^{3+} 은 LiCl에서, Sm^{3+} 은 $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 에서 가장 좋은 폴라로그래프를 얻었다.

란탄족 금속이온의 폴라로그래프는 Fig. 1과 같이 3개의 환원파가 나타났으며, Pr^{3+} 의 첫번째 환원파(a)는 용액 중에 있는 수소이온의 농도에 따라 증가하거나 감소하였으므로 수소이온의 환원파임을 알 수 있었다²¹. 두번째 환원파(b)는 Fig. 2와 같이 란탄족 금속이온의 농도를 증가시켜도 봉우리 전류의 값은 거의 변화가 없으므로 반응전류 또는 촉매전류가 포함된 것으로 생각된다. 세번째 환원파(c)는 란탄족 금속이온의 농도 증가에 따라 봉우리 전류의 값도 증가하였다. Eu^{3+} 의 경우에 -1.60 V의 환원파는 용액 중에 있는 수소이온의 환원파로 해석되었으며, -0.80 V 및 -2.03 V의 환원파는 Fig. 2에서와 같이 농도 증가에 따라 봉우리 전류가 증가하였다.

수은주 높이 변화에 따른 란탄족 금속이온의 세번째 환원파(c)의 한계전류는 Table 1과 같이 수은주 높이의 평방근에 비례하였으며, $i_d/h^{1/2}$ 의 값은 7% 범위내에서 일정한 값을 나타냈다. 또한, 10~35°C에서 온도변화에 따른 한계전류는 La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} 및 Sm^{3+} 의 세번째 환원파(c)의 경우 각각 1.78, 1.81, 1.54 및 1.83%/°C로 증가하였으며, Eu^{3+} 의 첫번째 및 세번째 환원파(a, c)는 1.5 및 1.8%/°C로 증가하였다. 따라서 반응물의 농도, 수은주의 높이 및 온도변화에 대한 한계전류의 실험결과로부터 란탄족 금속이온의 전극반응은 확산 지배적인 것으로 생각된다^{15,16}.

환원파의 가역성. 환원파의 가역성을 조사하기 위하여 직류 폴라로그래피에서는 Lingane의 방법에 따라 E_{dmc} 를 $\log(i/i_d - i)$ 에 대하여 도시한다. 이때 직선의 기울기 값이 25°C에서 $-59.2/n \text{ mV}$ 일 때 전극반응은 가역적 환원반응인 것으로 이해된다^{15,16}. La^{3+} , Pr^{3+} 및 Nd^{3+} 의 경우 E_{dmc} 를 $\log(i/i_d - i)$ 에 대하여 도시한 결과 세번째 환원파(c)의 기울기는 각각 18 mV, 19 mV 및 21 mV이므로 3전자 환원반

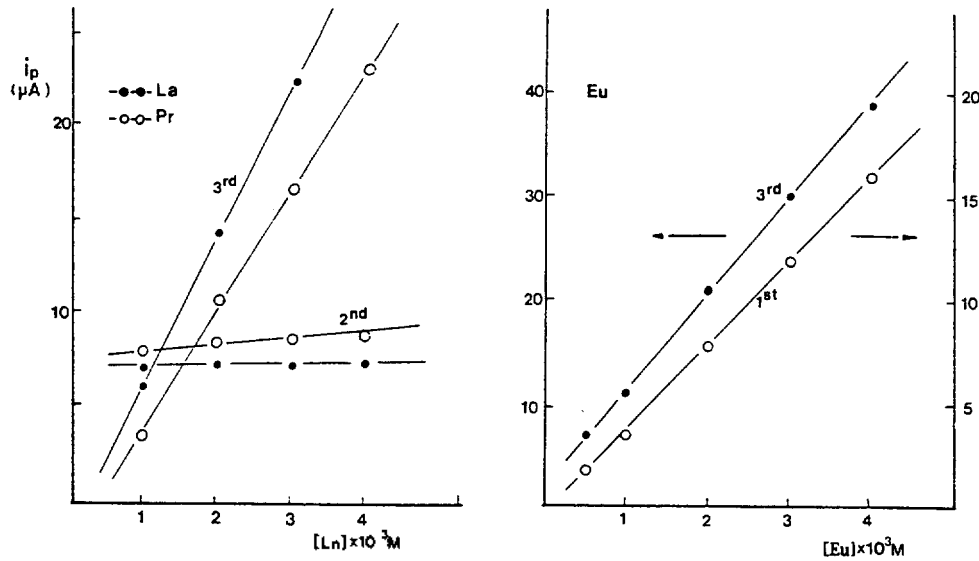


Fig. 2. Relationship between the limiting current and the concentration of lanthanide ions. 0.1 M LiCl, 0.01% gelatine, scan rate = 10 mV/sec.

Table 1. Polarographic data for the reduction of light lanthanides

mercury height $h^{1/2}$ (cm)	$i_p/h^{1/2}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^{1/2}$)			
	La^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}
6.32	1.84	1.00	0.82	0.39
6.72	1.82	1.00	0.82	0.39
7.07	1.85	1.03	0.85	0.41
7.42	1.89	1.02	0.87	0.41
7.75	1.86	1.06	0.84	0.42

The solution was 1 mM Ln^{3+} containing 0.1 M LiCl ($0.1\text{M}(\text{CH}_3)_4\text{ND}$) and 0.01% gelatine.

용으로 생각되나, 순환 전압전류법에서 환원파에 대한 산화파는 나타나지 않았으므로 비가역성을 나타냈다. Eu^{3+} 은 첫번째 및 세번째 환원파(a, c)의 기울기가 60 mV 및 29 mV이므로 Eu^{3+} 의 1전자 환원에 이어 Eu^{2+} 의 2전자 환원반응임을 나타냈으나, 순환 전압전류법에서 $|E_{pc} - E_{pa}|$ 값이 Eu^{3+} 의 경우 가역적 1전자 환원반응의 56 mV보다 큰 값을 나타냈으므로 가역성에서 벗어났으며, Eu^{2+} 은 환원파에 대한 산화파가 나타나지 않았으므로 비가역성을 나타냈다.

펄스차이 폴라로그래피, pH 변화에 대한 란타늄 금속이온의 펄스차이 폴라로그래피는 Fig. 3과 같이 3

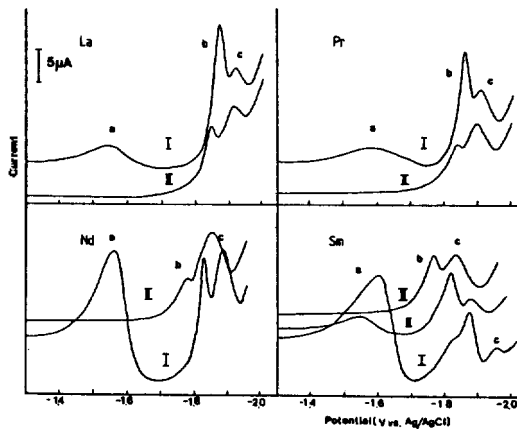
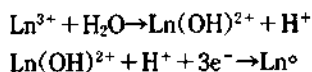


Fig. 3. DP polarograms of lanthanide ions at different pH. 0.1 M LiCl($0.1\text{M}(\text{CH}_3)_4\text{ND}$), 0.01% gelatine, scan rate = 10 mV/sec. [La^{3+}] = $9.89 \times 10^{-4}\text{M}$ at pH = 3.46(I), 5.10(II), [Pr^{3+}] = $8.94 \times 10^{-4}\text{M}$ at pH = 3.46(I), 4.54(II), [Nd^{3+}] = $8.03 \times 10^{-4}\text{M}$ at pH = 3.31(I), 4.47(II), [Sm^{3+}] = $9.45 \times 10^{-4}\text{M}$ at pH = 2.44(I), 2.75(II), 5.23(III).

개의 환원파로 나타났다. 첫번째 환원파(a)는 수소이온의 환원파로 pH가 증가할수록 봉우리 전류의 크기는 감소하였으며, 두번째 환원파(b)와 세번째 환원파(c)는 란타늄 금속이온의 종류에 따라 봉우리 전류의 크기가 다르게 나타났다. pH 4 이하에서 pH를 감소시켰을 때 (b) 봉우리 전류의 크기는 (c)

붕우리 전류에 비하여 큰 증가를 나타냈는데, 이러한 특성은 3전자 환원을 수반한 두번째 환원파(b)가 반응전류 또는 촉매전류를 포함한 것으로 생각할 수 있다. 즉, 란탄족 금속이온의 가수분해의 결과로 태 반응액보다 전극 표면에서의 수소이온 농도가 증가하므로 확산층(diffusion layer)안에 pH 기울기 (gradient)가 형성되고, 또한 pH가 감소함에 따라 $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ 은 전극표면에서 수소이온과 결합하여 Ln^0 을 생성하는 반응으로 해석할 수 있다^{2,11,17}.



또한, 일정한 란탄족 금속이온 농도에서 두번째 환원파(b)의 붕우리류는 pH가 감소함에 따라 $\text{Eu} < \text{Sm} < \text{Nd} < \text{Pr} < \text{La}$ 의 순으로 증가하여 나타났는데, 이는 란탄족 금속이온의 가수분해 생성물인 $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ 의 안정성($\text{La} < \text{Pr} < \text{Nd} < \text{Sm} < \text{Eu}$)에 기인한 것이라 생각된다¹⁸.

란탄족 금속이온의 두번째(b) 및 세번째(c) 환원 붕우리 전위가 pH 4 이하에서는 pH가 증가함에 따라 양전위로 이동하였으나, pH 4 이상에서는 거의 일정하였다. La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} 및 Sm^{3+} 의 경우 pH에 대한 붕우리 전위의 변화($\Delta E_p/\text{pH-unit}$)는 각각 82 mV, 78 mV, 60 mV 및 90 mV로 측정되었으며, 수소이온(이론값 59 mV/pH)이 관여하는 환원반응으로 생각된다.

pH 2.8~5.1에서 pH 변화에 따른 Eu^{3+} 의 확산계수는 Ilkovic식에 의하여 계산한 결과 $1.0 \pm 0.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었으며, pH 3.10에서 Eu^{2+} 의 확산계수는 $3.54 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로서 Eu^{3+} 보다 큰 값을 나타냈다. 이와 같은 결과는 Timmer 등¹⁹의 연구와 일치하였다.

순환 전압전류 곡선. 매달린 수은방울 전극을 지지전극으로 사용하여 주사속도가 100 mV/sec일 때 얻은 란탄족 금속이온의 순환 전압전류 곡선은 Fig. 4와 같이 두 단계의 환원파로 나타났다. 첫번째 환원파(-1.60 V)는 수소이온의 환원파이었으며, 두번째 환원파는 La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} 및 Sm^{3+} 의 경우 각각 -1.95, -1.93, -1.92 및 -1.91 V에서 나타났다. 이와 같은 현상은 펄스 차이 플라토그램과 달리 순환 전압전류곡선에서는 주사속도가 빠르므로 란탄족

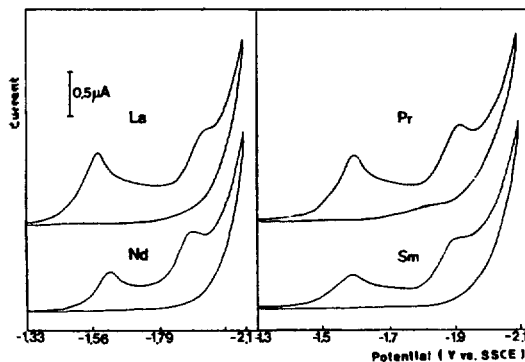


Fig. 4. Cyclic voltammograms of lanthanide ions. 0.1 M LiCl (0.1 M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$), 0.01% gelatine, scan rate = 100 mV/sec, HMDE = 1.39 mm², [La^{3+}] = 3.95 mM at pH = 2.56, [Pr^{3+}] = 3.58 mM at pH = 2.43, [Sm^{3+}] = 3.43 mM at pH = 2.94, [Nd^{3+}] = 3.58 mM at pH = 2.89.

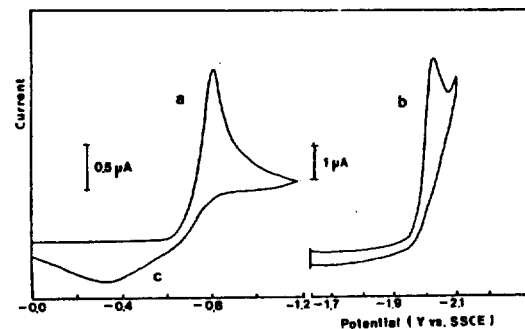


Fig. 5. Cyclic voltammograms of 1.72 mM Eu^{3+} . 0.1 M LiCl , 0.01% gelatine, scan rate = 50 mV/sec, HMDE = 1.39 mm², a) 1st reduction wave, b) 2nd reduction wave, c) 1st oxidation wave.

금속이온의 가수분해 생성물($\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$)의 환원파가 란탄족 금속이온의 환원파와 합쳐져서 단일파로 나타나기 때문이라 생각된다. 또한, 전위 주사방향을 -2.10 V에서 양전위쪽으로 바꾸었을 때 산화파는 나타나지 않았으므로 전비가역적 반응임을 알 수 있었다²⁰. Eu^{3+} 및 Eu^{2+} ($E_p = -0.78, -2.03 \text{ V}$)는 전위 주사방향을 -1.20 V와 -2.10 V에서 양전위쪽으로 바꾸었을 때 Eu^{3+} 에 대한 산화파는 -0.28 V에서 나타났으나, Eu^{2+} 에 대한 산화파는 나타나지 않았다(Fig. 5).

Eu^{3+} 및 Eu^{2+} 의 순환 전압전류 곡선의 특성은 Table 2와 같다. 농도가 증가함에 따라 환원파는 음전위로 이동하였으며, 산화파는 양전위 이동

Table 2. Cyclic voltammetric data^a for 1.72 mM Eu³⁺ at different concentration

[Eu] 10 ³ × M	scan rate (mV/sec)	-E _{pc} (V vs. SSCE)		-E _{pa}		i _{pc} (μA)		i _{pa}		i _{pc} /V ^{1/2} (μA m/V ^{1/2})		i _{pa} /i _{pc}	ΔE _p (V)
		1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd	1 st	2 nd				
0.86	20	0.760	2.007	0.392	0.31	1.45	0.14	0.07	0.32	0.45	0.37	0.37	
	50	0.770	2.013	0.350	0.46	2.05	0.20	0.07	0.29	0.44	0.42		
	100	0.780	2.025	0.320	0.65	2.70	0.29	0.07	0.27	0.45	0.46		
	200	0.790	2.034	0.295	0.84	3.35	0.37	0.06	0.24	0.44	0.50		
2.58	20	0.790	2.014	0.350	0.90	2.90	0.39	0.20	0.65	0.43	0.44	0.44	
	50	0.805	2.020	0.310	1.46	4.50	0.63	0.21	0.62	0.43	0.50		
	100	0.812	2.017	0.280	2.03	5.50	0.86	0.20	0.55	0.42	0.53		
	200	0.821	2.040	0.265	2.48	5.55	1.07	0.18	0.55	0.43	0.56		

^aData for the first sweep. The solution containing 0.1 M LiCl.

하여 봉우리 전위의 차이(ΔE_p=E_{pa}-E_{pc})는 가역 반응의 이론치인 56.5 mV/n보다 큰 값이 얻어졌다. Eu³⁺의 농도변화에 대한 환원 및 산화파의 봉우리 전류비(i_{pc}/C, i_{pa}/C)는 일정하였으며, 주사속도가 증가(20~200 mV/sec)하여도 전류함수(i_{pc}/V^{1/2}에 비례관계 있음)의 크기는 일정한 상수값을 나타내었고 환원 봉우리 전류와 산화 봉우리 전류의 비(i_{pa}/i_{pc})는 가역반응의 이론값인 1보다 작은 일정한 상수를 나타냈다. 따라서 Eu³⁺의 전극반응은 실험한 농도 및 주사속도 범위안에서 준가역적인 반응으로 생각되며, Eu²⁺은 환원파에 대한 산화파가 나타나지 않으므로 비가역적인 전극반응으로 생각된다.

일정한 주사속도(20 mV/sec)에서 pH 변화에 따른 란탄족 금속이온의 전류 함수의 변화는 Fig. 6과 같이 pH 증가에 따라 감소현상이 일어나다가 pH 4 근처에서는 일정한 값을 나타냈다. 이와 같은 현상은 란탄족 금속이온의 농도가 낮을 경우(1 mM 이하) 보다 농도가 높을 경우(약 4 mM)에 감소현상이 둔화되었다. 일반적으로 환원 봉우리 전류는 농도에 비례하나, pH의 영향을 받으므로 란탄족 금속이온에 대한 수소이온의 농도 비([H⁺]/[Ln³⁺])에 따라 환원 봉우리 전류는 다르게 나타났다(Fig. 6). 즉, pH 4 이하에서 란탄족 금속이온의 농도가 일정한 경우에는 수소이온의 농도가 증가할수록 환원 봉우리 전류가 증가하였다.

주사속도 변화에 따른 전류함수의 크기 변화로부터 전극반응 메커니즘을 제시한 Nicholson 등의 이론^{20,21}에 의하면, 가역 혹은 비가역반응에서 반응 전류나 촉매전류가 관여하지 않은 경우에 전류함수

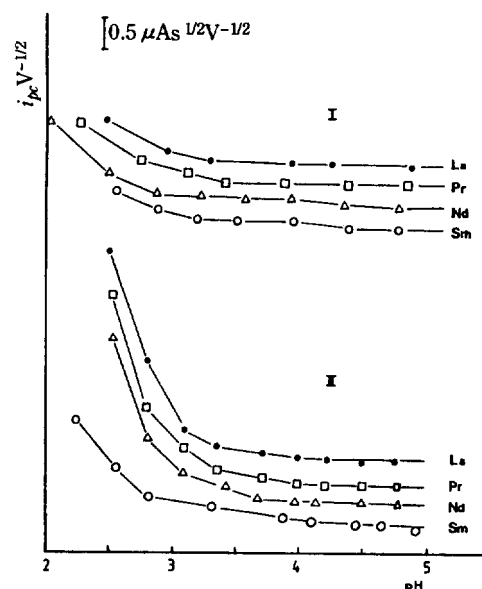


Fig. 6. Plot of $i_{pc} V^{-1/2}$ vs. pH for lanthanide ions. 0.1 M LiCl(0.1 M (CH₃)₄Nl), 0.01% gelatine, T = 25 °C, HMDE = 1.39 mm², scan rate = 20 mV/sec. I: [La³⁺] = 0.38 mM, [Pr³⁺] = 0.92 mM, [Nd³⁺] = 0.08 mM [Sm³⁺] = 0.95 mM. II: [La³⁺] = 3.95 mM, [Pr³⁺] = 3.58 mM, [Nd³⁺] = 3.58 mM, [Sm³⁺] = 3.43 mM.

는 일정하다. 전해용액의 pH를 증가(2.5~6.0)시켰을 때 주사속도 증가(20~200 mV/sec)에 따른 각 란탄족 금속이온의 전류함수의 크기는 Fig. 7과 같이 감소하였으며, pH 4 이상에서는 거의 일정하였다. 따라서 수소이온 농도가 낮은 경우인 직선 d)는 확산 지배적인 전극반응을 나타내었으며, 수소이온 농도가 높은 경우인 a), b) 및 c)는 반응전류나 반

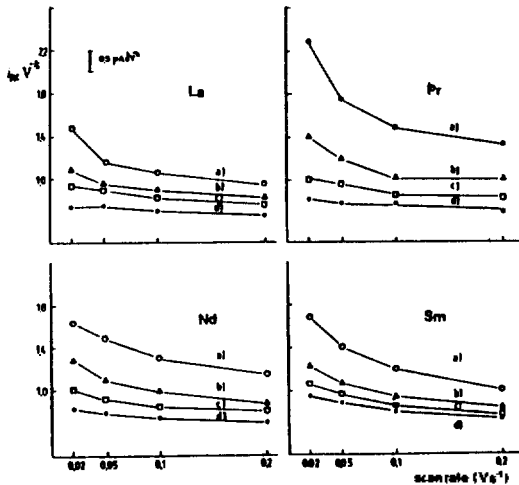


Fig. 7. Plot of $i_{pc} V^{-1/2}$ vs. scan rate for lanthanide ions. $0.1 M LiCl(0.1 M(CH_3)_4NI)$, 0.01% gelatine, $HMDE = 1.39 mm^2$. $[La^{3+}] = 3.95 mM$ at $pH = 2.56(a)$, $2.87(b)$, $3.50(c)$, $4.40(d)$. $[Pr^{3+}] = 3.58 mM$ at $pH = 2.03(a)$, $2.43(b)$, $3.19(c)$, $4.76(d)$. $[Nd^{3+}] = 3.58 mM$ at $pH = 2.28(a)$, $2.76(b)$, $3.13(c)$, $5.76(d)$. $[Sm^{3+}] = 3.43 mM$ at $pH = 2.49(a)$, $2.94(b)$, $3.27(c)$, $4.80(d)$.

용속도론적인 촉매전류가 관여한 전극 반응임을 시사하였다. 주사속도 증가($0.2 \sim 200 V/sec$)에 따른 Eu^{3+} 의 전류함수는 Fig. 8과 같이 거의 일정하였으며, 환원 봉우리 전류와 산화 봉우리 전류의 비도 일정한 값을 나타냈다(Table 2). 따라서 Eu^{3+} 의 전극반응은 Nicholson 등의 기준²⁰에 따라 유사가역 반응인 것으로 생각된다.

전해용액의 pH를 변화시켰을 때, 일정한 주사속도($100 mV/sec$)에서 주사횟수를 증가시켜서 얻은 순환 전압전류 곡선은 Fig. 9와 같다. pH 2.5 이하에서 주사횟수가 증가함에 따라 수소이온의 환원 봉우리 전류는 감소하여 일정한 값을 나타내는 반면, 란탄족 금속이온의 환원 봉우리 전류의 감소현상은 현저하지 않거나 거의 없음을 관찰하였다. pH 2.5 이상인 경우에 수소이온의 환원과는 첫번째나 두번째 순환 과정에서 나타나지 않았으며, 란탄족 금속이온의 환원 봉우리 전류는 pH와 주사횟수가 증가할수록 감소하였다. 또한, 봉우리 전위는 양전위 이동을 하였으며 주사횟수가 증가함에 따라 전극 표면에서 기체가 발생함을 관찰할 수 있었다.

일반적으로 가역적인 전극반응에서는 Randles-

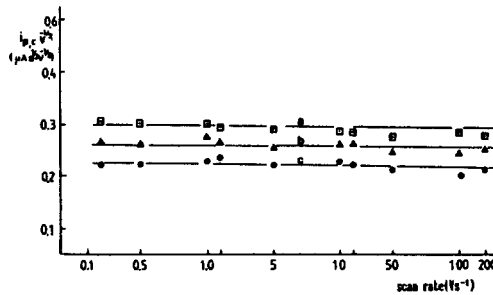


Fig. 8. Plot of $i_{pc} V^{-1/2}$ vs. scan rate for Eu^{3+} at different pH. $0.1 M LiCl$, 0.01% gelatine, $T = 25^\circ C$. $HMDE = 1.39 mm^2$. $[Eu^{3+}] = 1.72 mM$. a) $pH = 2.54$, b) $pH = 3.61$, c) $pH = 4.81$.

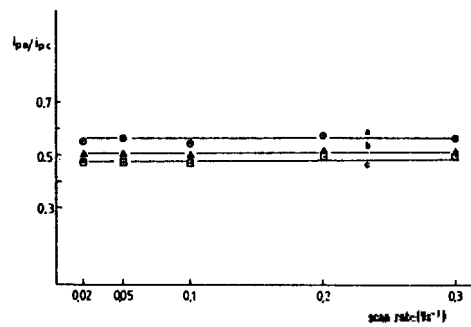


Fig. 9. Cyclic voltammograms of Pr^{3+} at different pH. $0.1 M LiCl$, 0.01% gelatine, $HMDE = 1.39 mm^2$, scan rate = $100 mV/sec$, $T = 25^\circ C$. $[Pr^{3+}] = 3.58 mM$.

Sevcik 식에 의하면, 주사속도 증가에 따라 환원 봉우리 전류값은 증가하나²¹, 란탄족 금속이온의 경우에는 주사속도의 증가에 따라 환원 봉우리 전류값의 감소현상을 관찰하였다. 이와 같은 실험결과는 반응 생성물의 흡착현상²²으로서 pH 2.5 이상에서 전극표면에 생긴 최종 환원생성물(Ln^0)이 불과 반응하여 수소기체가 발생하는 촉매효과가 일어났으리라 생각할 수 있으며, 또 OH^- 이온으로 인하여 생긴 수산화란탄이온인 $Ln(OH)^{2+}$ 나 $Ln(OH)_2^+$ 이 전극표면에 흡착현상이 일어났으리라 생각된다²¹.

결 론

수용액에서 La^{3+} , Pr^{3+} 및 Nd^{3+} 은 $0.1 M LiCl$ 지지전해질에서 3전자가 관여하는 전비가역적인 반응이었으며, Sm^{3+} 은 $0.1 M TMAI$ 지지전해질에서 1전자에 이은 2전자의 비가역적인 환원반응이었다.

펄스 차이 폴라로그래프로부터 pH 4 이하인 경우 수소이온에 의한 촉매효과로 가수분해된 란탄족 금속이온($\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$)은 란탄족 금속이온(Ln^{3+})보다 양전위에서 환원되었으며, 봉우리 전류는 $\text{Eu}^{3+} < \text{Sm}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Pr}^{3+} < \text{La}^{3+}$ 순으로 증가하였다. 순환 전압전류 곡선의 전류함수는 $[\text{H}^+]/[\text{Ln}^{3+}]$ 의 비에 의존하였으며, pH 및 란탄족 금속이온의 농도가 낮을수록 수소이온에 의한 촉매전류가 증가하였다.

pH 2.5 이상에서는 최종 환원생성물인 란탄족원소(Ln^0)가 전극표면에서 물과 반응하여 수소기체가 발생하는 촉매효과가 일어났으리라고 생각되며, 수산화란탄이온인 $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ 또는 $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ 가 전극표면에서 흡착되는 현상이 일어났으리라고 생각된다.

Eu^{3+} 은 0.1 M LiCl 지지 전해질에서 1전자에 이은 2전자 환원반응으로 확산계수는 Eu^{3+} 및 Eu^{2+} 이온의 경우 $1.0 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ 및 $3.54 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ 이었다. 순환 전압전류 곡선으로부터 1전자 환원반응은 유사가역반응이었으며, 2전자 환원반응은 비가역반응으로 나타났다.

본 연구는 1988년도 문교부 기초과학연구 학술연구조성비로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

- (a) S. I. Yakubson and N. A. Kastromina, *Zh. Neorg. Khim.*, **2**, 349 (1957); (b) *Chem. Abstr.*, **51**, 16149 (1957).
- R. F. Large and A. Timnick, *Anal. Chem.*, **36**, 1258 (1964).
- L. Treindl, *Collect Czech. Chem. Commun.*, **24**, 3389 (1959).
- W. Noddack and A. Bruckl, *Angew. Chem.*, **50**, 362 (1937).
- I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, "Polarography", pp.435-440, John Wiley & Sons, New York, 1952.
- A. Timnick and G. Glocker, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1374 (1948).
- C. R. Estee and G. Glocker, *ibid*, **70**, 1344 (1948).
- A. Purushottam and S. V. Raghav Rav, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 589 (1955).
- A. W. Swensen and G. Blocker, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1641 (1949).
- 岩瀬秋雄, 日本化學會誌, **80**, 1133(1959); **81**, 75 (1960); **81**, 88(1960).
- (a) E. Steeman, E. Temmerman, and F. Verbeek, *J. Electroanal. Chem.*, **89**, 97 (1978); (b) **89**, 113 (1978).
- I. M. Kolthoff and J. F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 870 (1957).
- B. Behr, Z. Borkowska, and H. Elzanowska, *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 853 (1979).
- L. Meites, "Handbook of Analytical Chemistry", McGraw Hill Co., New York, 1963.
- D. Ilkovic, *Collect Czech. Chem. Commun.*, **6**, 498 (1934).
- T. Riley and A. Waton, "Polarography and Other Voltammetric Methods" John Wiley & Sons, New York, 1987.
- 岩瀬秋雄, 日本化學會誌, **78**, 1656(1957).
- C. F. Baes, Jr. and R. F. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", Chap.7, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- B. Timmer, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **14**, 181 (1967).
- R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 705 (1964).
- F. H. Reyerlein and R. S. Nicholson, *ibid*, **44**, 1647 (1972).
- A. M. Bond, "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", p.196, Marcel Dekker, New York, 1980.