

알칼리 수용액에서 Bis-Cobalt Phenylporphyrin 유도체들에 의한 산소의 전극 촉매적 환원

崔容國* · 文賢珠 · 全承元[†] · 趙奇衡
전남대학교 자연과학대학 화학과
[†]두산 Research & Development 센터
(1993. 1. 29 접수)

The Electrocatalytic Reduction of Dioxygen by Bis-Cobalt Phenylporphyrins in Alkaline Solution

Yong-Kook Choi*, Hyun-Ju Moon, Seung-Won Jeon[†], and Ki-Hyung Chjo
Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwang-Ju 500-757, Korea
[†]Du-San Research & Development Center
(Received January 29, 1993)

요 약. Cofacial bis-cobalt tetraphenylporphyrin 유도체 화합물들이 수식된 유리질 탄소 전극과 microelectrode에서 순환 전압 전류법 및 시간 전류법에 의해 산소의 환원 반응을 조사하였다. Microelectrode를 사용하여 시간 전류법에 의해 얻은 전자수 n 값들은 유리질 탄소 전극을 사용하여 순환 전압 전류법들에 의해 얻은 결과들과 다소 다른 값으로 나타났다. 알칼리성 용액에서 monomer인 cobalt tetraphenylporphyrin 화합물이 수식된 전극에서 산소의 환원 반응 경로는 중간 생성물인 H_2O_2 로 가는 2 전자반응으로 진행되었고, dimer인 cofacial bis-cobalt tetraphenylporphyrin 유도체 화합물들이 수식된 전극에서는 최종 생성물인 H_2O 로 가는 4 전자 반응으로 진행되었다. 이와 같은 산소의 환원 반응은 전체적으로 비가역적으로 확산 지배적인 반응으로 주어졌다.

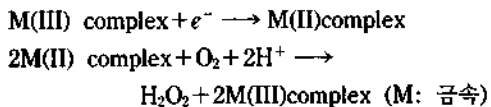
ABSTRACT. The electrocatalytic reduction of dioxygen is investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry at glassy carbon electrode and carbon microelectrode coated with a variety of cobalt phenylporphyrins. The n value obtained at carbon microelectrode is slightly different from that determined at glassy carbon electrode. Dioxygen reduction catalyzed by the monomeric porphyrin Co(II)-TPP mainly occurs through the $2e^-$ reduction pathway resulting in the formation of hydrogen peroxide, electrocatalytic process carries out $4e^-$ reduction pathway of dioxygen to H_2O at the electrodes coated with bis-cobalt phenylporphyrins. The electrocatalytic reduction of dioxygen is irreversible and diffusion controlled.

서 론

전이 금속 착물들의 산소 환원에 대한 전기 화학적 촉매 역할에 대한 연구는 주로 연료 전지와 금속-공기(metal-air) 전지와 같은 에너지 변환계에 이용하기 위하여 여러 연구자들¹⁻¹⁶에 의하여 널리 이루어져 왔다. 전기 촉매 반응에 대한 연구는 Jasinski⁷에 의하여 코발트 phthalocyanine 착물을 탄소와 니켈에 흡착시켜 시도되었고, Kozawa 등⁸은 철과

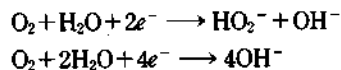
코발트 착물을 pyrolytic graphite 전극에 흡착시켜 이들의 촉매적 성질을 연구하였다. 특히 Fe(II) 금속 phthalocyanine이나 porphyrin 등은 산소의 전기화학적 환원에 대해 유용한 촉매로 작용함은 이미 알려져 있다. 물에 녹는 Fe(II) tetramethyl-N-pyridyl porphyrin (Fe(II)-TMPP) 염이나 Fe(III) tetrasulfonated phthalocyanine(Fe(III)-TSP)를 이용한 산소 촉매 반응에 대한 연구^{9,10}도 발표된 바 있다.

이와 같이 촉매를 이용한 산소의 환원 반응 메카니즘을 조사하기 위해 대부분의 연구자들^{20,21}은 작업 전극으로써 유리질 탄소 또는 탄소 전극을 이용하였으며 이들 전극 표면에서 촉매적 순환 과정은 주로 다음과 같은 경로로 진행된다고 보고 있다.



Appleby 등²²은 거대 고리 분자의 중심 원자가 M-O₂ 결합을 형성하므로써 산소의 환원이 쉽게 이루어지도록 촉매작용을 한다고 설명하였다. 이와 같은 경우 산소의 환원 메카니즘은 반응물의 중간체인 과산화수소까지 가는 것으로 알려졌으나 금속 porphyrin을 이합체로 만들어 촉매로 사용한 경우 산소의 환원은 반응물의 최종 생성물인 물까지 가는 4 전자 반응으로 진행된다고 보고^{23,24}된 바 있다. 따라서 많은 연구자들이 이와 같은 거대 고리 분자 화합물들의 유도체를 합성하여 이들 물질을 전극 표면에 흡착시켜 수식 전극을 제조하였으며, 이들이 수용액 상태에서 산소의 환원 메카니즘에 미치는 촉매적 영향을 조사하였다²⁵⁻²⁷. 특히 Collman과 공동연구자^{23,28}, Anson과 그의 공동연구자들^{12,29,30}, 및 기타 다른 연구자들^{31,32}은 Co(II) cofacial porphyrin 착물 유도체들을 전극 표면에 수식시켜 산소의 전기화학적 환원에 대한 촉매 효과를 조사하였다. 대부분의 연구자들은 이와 같은 물질들을 촉매로 사용한 경우 수용액 중에서 산소의 환원은 다음과 같은 반응 경로로 주어지는 2 전자 또는 4 전자 반응으로 진행된다고 보고 있다.

즉 알칼리 용액에서



본 연구에서는 cofacial bis-cobalt 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin(Co(II)-TPP) 유도체들을 합성하여 촉매로 사용하였으며 이들 촉매들이 수식된 유리질 탄소전극 및 microelectrode를 사용하여 순환 전압 전류법(CV) 및 시간 전류법(CA)에 의해 산소의 전기화학적 환원 반응에 관여한 촉매 반응에 대한 반응 경로를 예측하고 이들의 반응 속도 상수들을

구해 보고자 한다.

실 험

본 실험에 사용된 피리딘, K₃Fe(CN)₆, KNO₃ 및 KOH는 모두 특급 시약을 더 이상 정제하지 않고 사용하였으며, 모든 용액은 2차 증류수를 사용하여 제조하였다. Cofacial bis-Co(II)-TPP 착물 유도체들은 이미 발표³³된 방법에 의하여 합성하였으며 이들을 촉매로 사용하였다. 순환 전압 전류법(CV) 측정은 삼 전극법을 사용하였다. 기준 전극으로는 K₂SO₄로 포화된 Hg/Hg₂SO₄ 전극을, 보조 전극으로는 백금 전극을, 그리고 작업 전극으로는 유리질 탄소 전극(geometric area; 0.071 cm²) 및 Bioanalytical Systems Carbon Ultramicro 전극(직경 10 μm)을 사용하였다. 작업 전극은 사용하기전 매번 0.1 μm Al₂O₃에서 거울처럼 연마한 후 전극 표면의 고체 입자들을 제거하기 위해 Ultrasonic cleaning bath에서 30분 동안 흔들어 증류수로 씻고 공기 건조하여 사용하였다. 촉매 수식 전극들은 1 mM Co(II)-TPP 착물 유도체들이 용해된 피리딘 용액에 표면 처리된 전극을 30분 동안 담근 후 꺼내 증류수로 씻고 진공 건조시켜 준비하였다. CV의 측정에 사용한 일정 전위기는 EG&G model 273 Potentiostat/Galvanostat(PAR Co, USA)을 computer programing하였다. 1 M KOH 전해질 용액은 산소로 포화되었으며 바탕전류(background current)를 보정하기 위해 경우에 따라 질소 포화하여 사용하였다.

결과 및 고찰

촉매로 사용한 Co(II)-TPP 유도체들의 구조를 Fig. 1, 2에 나타냈다. Fig. 1은 monomer Co(II)-TPP를, Fig. 2는 cofacial bis-cobalt 5,10,15,20-tetraphenylporphyrine(Co(II), dimer) 유도체들을 나타내고 있다. 이들 착물들에 대하여 보고³³된 바에 의하면 결합된 작용기 R에 따라 Co(II) 금속과 금속 사이의 결합 길이 및 면과 면 사이의 길이는 달라지게 되는데 이와 같은 인자들은 다음에 설명할 산소의 환원 반응에 영향을 미치게 된다. 벌거숭이(bare) 유리질 탄소 전극에서 산소의 환원에 의한 CV 곡선을 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3의 (a)는 산소 포화한 용액에서의

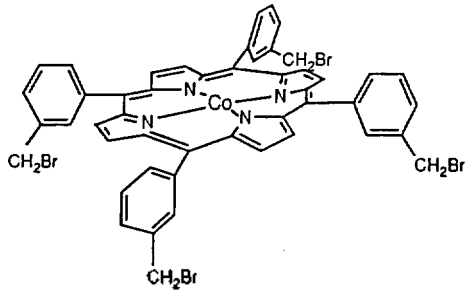


Fig. 1. Molecular structure for the cobalt tetraphenylporphyrin (Co(II)-TPP).

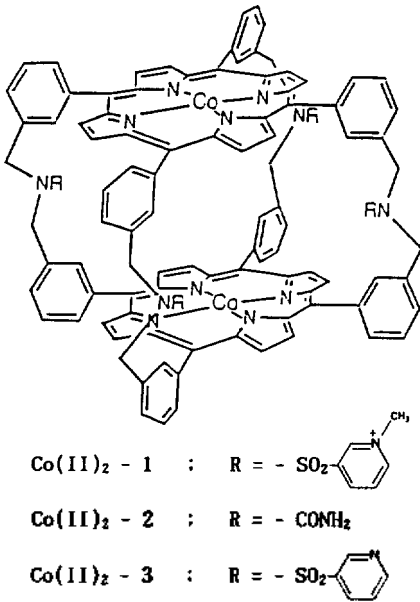


Fig. 2. Molecular structure for the cofacial bis-cobalt tetraphenyl porphyrin (Co(II)₂-TPP).

CV를, (b)는 질소 포화한 용액에서의 CV를 나타내고 있으며 (c)는 잔류전류 (b)를 보정해준 전류로서 단지 산소만의 환원에 의한 전압 전류 곡선을 나타내고 있다. 전극 표면 현상에 의한 잔류 전류를 보정한 전압 전류 곡선은 환원 전류를 다소 감소시킬 뿐 환원 전위의 위치는 변화시키지 않았다. 벌거숭이 유리질 탄소 전극에서 주사 속도 변화에 따른 전압 전류 곡선을 Fig. 4의 (A)에, Co(II)₂-1 수식된 유리질 탄소 전극에 대해서는 Fig. 4의 (B)에 나타냈다. 주사 속도가 빠를수록 산소의 환원 전류(i_p)는 증가하였으며 환원 전위(E_p)는 더욱 음의 전위 방향으로 이동되

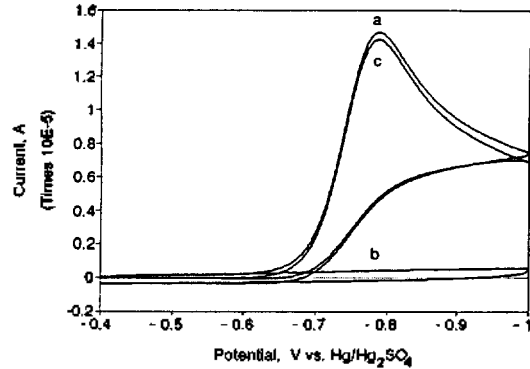


Fig. 3. Cyclic voltammograms recorded for oxygen reduction at glassy carbon electrode in 1M KOH solution. Scan rate was 20 mV/s.

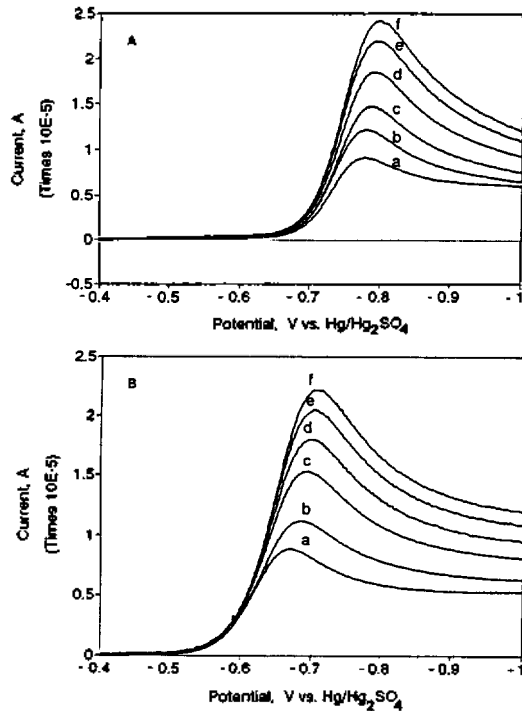


Fig. 4. Voltammograms recorded for oxygen reduction in an oxygen saturated 1M KOH solution at (A) bare glassy carbon electrode and (B) Co(II)₂-1 modified glassy carbon electrode. Scan rates were (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40 and (f) 50 mV/s.

었다. Fig. 4의 (B)는 Fig. 4의 (A)에 비해 환원 전위는 더 양 전위 쪽으로 이동한 것으로 보아 Co(II)₂-1 수식 전극은 전기화학적 촉매 역할을 하며 Fig. 4의

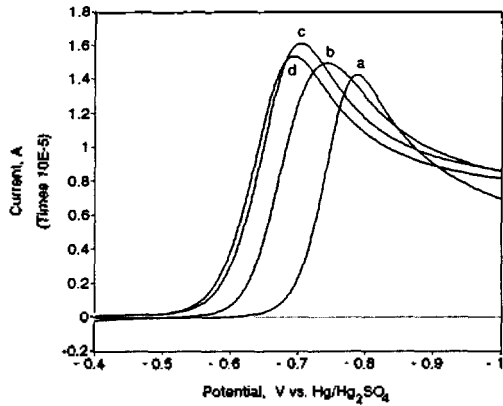


Fig. 5. Voltammograms recorded for oxygen reduction in an oxygen saturated 1M KOH solution at a bare (a), Co(II) monomer (b), Co(II)₂-1 (c), Co(II)₂-2 (d), modified electrodes. Scan rate was 20 mV/s.

산소 환원 반응들은 전체적으로 비가역적인 반응이 진행된다고 볼 수 있다. 또한 촉매 수식된 여러 전극에서의 산소의 환원 전압 전류곡선을 Fig. 5에 나타냈다. Co(II) monomer 착물이 수식된 전극에서 보다 Co(II) dimer 착물이 수식된 전극에서의 환원 전류는 더 크게 나타났고 환원 전위는 더 양전위 쪽으로 이동되어짐을 알 수 있다. 이와 같은 결과들로 미루어 볼 때 Co(II) dimer 착물들은 Co(II) monomer보다 더 촉매능이 좋다고 볼 수 있으며 산소의 환원 반응 경로도 달라지리라 예상할 수 있다. 산소의 환원 반응 메카니즘과 반응 속도 인자들을 알아보기 위해 전류 전류를 보정한 산소의 환원 전류 i_p 를 다음과 같은 식 (34)에 따라서 $v^{1/2}$ 에 대하여 도시하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다.

$$i = (2.99 \times 10^5) n (an_0)^{1/2} AC_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

여기서 i_p 는 산소의 환원 전류, n 은 반응에 관여한 전자수, α 는 이진 계수, n_0 는 반응 속도 결정 단계에 관여된 전자수, A 는 전극의 면적, C_0 는 산소의 바탕 농도(mole/ml), D_0 는 산소의 확산 계수(cm²/s), 그리고 v 는 주사 속도를 나타낸다. $v^{1/2}$ 에 따른 환원 전류 i_p 가 직선으로 주어지는 것으로 보아 유리질 탄소 전극에서 진행되는 산소의 환원 반응은 확산 지배적인 반응이 진행된다고 본다. 주사 속도가 빠른 영역에서 $v^{1/2}$ 에 따른 환원 전류 i_p 는 직선에서 벗어나게 되는데 이와 같은 현상은 주사속도가 빠른

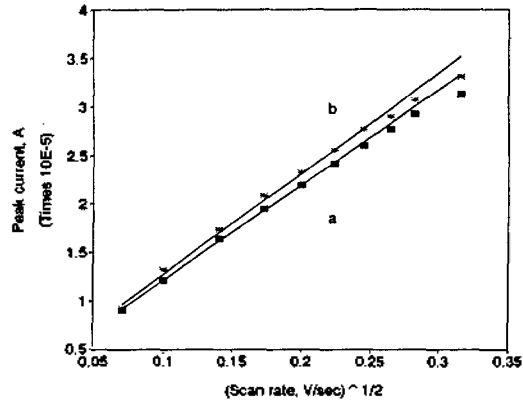


Fig. 6. Plots of peak current vs. $v^{1/2}$ for a Fig. 3 and Fig. 4.

수속 전극 표면에서 산소의 환원이 충분히 진행되지 못함을 의미한다. Co(II)₂-1 수식 전극에서의 산소의 환원 전류는 모든 주사 속도에서 벌거숭이 전극에서 보다 더 크게 나타난 것으로 보아 주사 속도가 전기 화학적 촉매 효과에 영향을 미치지 않는다고 본다.

또한 다음과 같은 식 (34)으로부터 E_p 에 대하여 $\ln(i_p)$ 를 도시하여 Fig. 7에 나타냈다.

$$i_p = 0.227nFAC_0 k^0 \exp[-(an_0F/RT)(E_p - E^0)] \quad (2)$$

여기서 k^0 는 교환 속도 상수(cm/s), 그리고 E^0 는 산소의 형식 전위를 나타낸다. 식 (2)에 따라 도시한 Fig. 7의 직선의 기울기로부터 반응 속도론적 인자(kinetic parameter) an_0 를 얻을 수 있다. 이로부터 얻은 an_0 를 Fig. 6의 직선의 기울기에 대입하면 1 M KOH 용액에서 산소의 확산계수 D_0 를 2.5×10^{-5} cm²/s³⁵로 볼 때 환원 반응에 관여한 전자수 n 을 구할 수 있다. 또한 1 M KOH 용액에서 용해되는 산소의 용해도를 고려한 C_0 는 1 mM³⁶이었으며, 이 값을 Fig. 7로부터 얻은 Y축 절편($\ln 0.227nFAC_0 k^0$)에 대입하여 k^0 를 구할 수 있다. 이와 같은 방법들에 의해 얻은 electrokinetic parameter들을 Table 1에 나타냈다. 이들 결과에서 볼 수 있듯이 an_0 는 0.5 근처의 값으로 주어졌고, Co(II) monomer 및 Co(II)₂ dimer 수식 전극에서의 교환 속도 상수 k^0 는 벌거숭이 전극에서 보다 약 3배 정도 증가하였다. 또한 산소의 환원 반응에 관여한 전자수 n 은 벌거숭이 유리질 탄소 전극에서의 산소 환원 메카니즘은 2

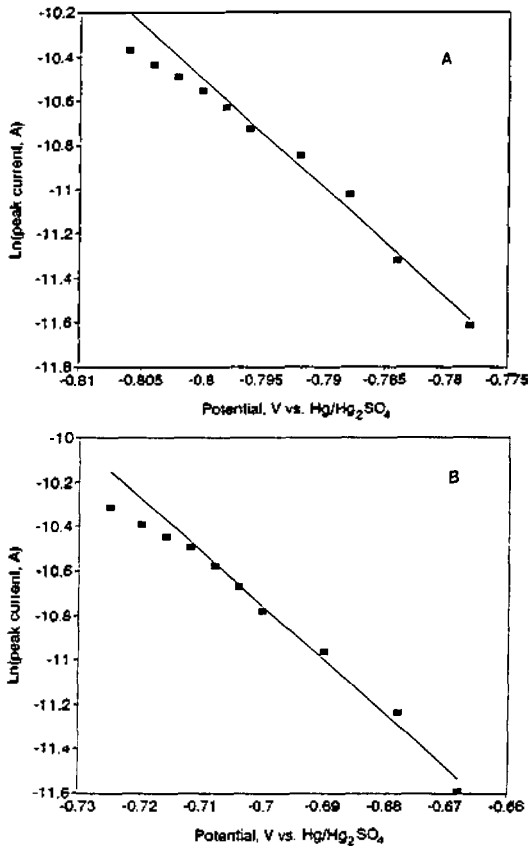


Fig. 7. Plots of $\ln(\text{peak current})$ vs. peak potential for Fig. 3 (A) and Fig. 4 (B).

전자 반응 즉 O_2 가 H_2O_2 로 가는 반응 경로를 나타내고 있으며 촉매 수식된 전극에서는 monomer인 경우 H_2O_2 로 가나 dimer인 경우 n 값은 3.5~3.7 사이의 값으로 주어지는 것으로 보아 O_2 는 최종 생성물인 H_2O 로 환원되는 4 전자 반응 경로를 갖는다고 볼 수 있다. 이와 같이 Co(II) dimer가 $4e^-$ 촉매로서 유용한 이유는 dimer의 기하학적 구조로 인한 영향으로 볼 수 있다. 즉 산소 분자가 dimer의 각각의 금속 원자에서 $2e^-$ 환원 과정이 합동으로 동시에 일어날 가능성에 의한 결과로 볼 수 있거나 두 금속 원자 중심 사이에 산소 분자가 결합되므로서 $4e^-$ 환원 과정이 일어날 가능성에 의한 결과로 추정된다. 그러나 산소 환원이 진행되는 동안 생성된 중간생성물의 반응 메커니즘을 규명하기 위해서는 회전 고리 원판 전극(rotating ring disk electrode,

Table 1. Electrokinetic parameters for oxygen reduction at various electrodes

Sample	αn_e	k°	n		
			a	b	c
Bare	0.48	3.24×10^{-9}	1.8	1.9	1.9
Co(II)	0.49	7.27×10^{-9}	2.1	2.1	2.3
Co(II) ₂ -1	0.49	8.34×10^{-9}	3.3	3.4	3.6
Co(II) ₂ -2	0.51	9.03×10^{-9}	3.4	3.6	3.7
Co(II) ₂ -3	0.49	8.87×10^{-9}	3.2	3.3	3.5

^aNumber of electron from cyclic voltammetry at glassy carbon electrode, ^bNumber of electron from chronoamperometry at glassy carbon electrode, ^cNumber of electron from chronoamperometry at carbon microelectrode.

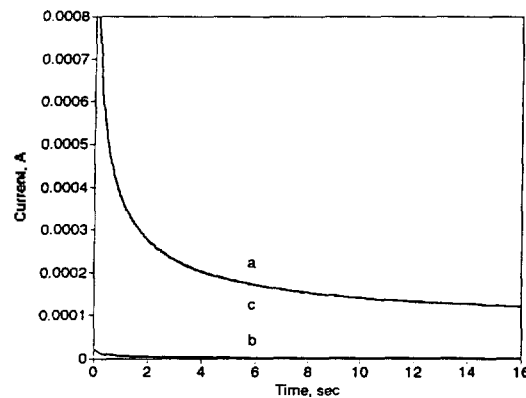


Fig. 8. Chronoamperometric results obtained for the reduction of potassium ferricyanide in $1M \text{KNO}_3$ at a Co(II)₂-1 modified glassy carbon electrode. The potential stepped was -0.3 V .

RRDE 방법)을 이용하여 실험을 진행해야 한다고 본다. 본 실험에서는 다만 산소 환원의 반응 경로와 이들의 electrokinetic 인자들을 비교하는데 그 목적을 두었다. 실제로 CV에 의해 추정된 전자수 n 값은 그다지 만족스러운 값이라고 볼 수 없다. 따라서 이와 같이 CV 방법에 의해 얻은 n 값을 다른 방법에 의해 얻은 값과 비교해 보기 위해 시간 전류법(CA) 실험을 진행하였다. 산소의 환원 반응에 관련된 전자수 n 을 더 자세히 검토하기 위하여 반응에 관련된 전자수가 1로 비교적 정확히 알려져 있는 $10 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 가 용해된 $1M \text{KNO}_3$ 용액과, KOH 용액에서 시간 전류법을 측정하였으며 그

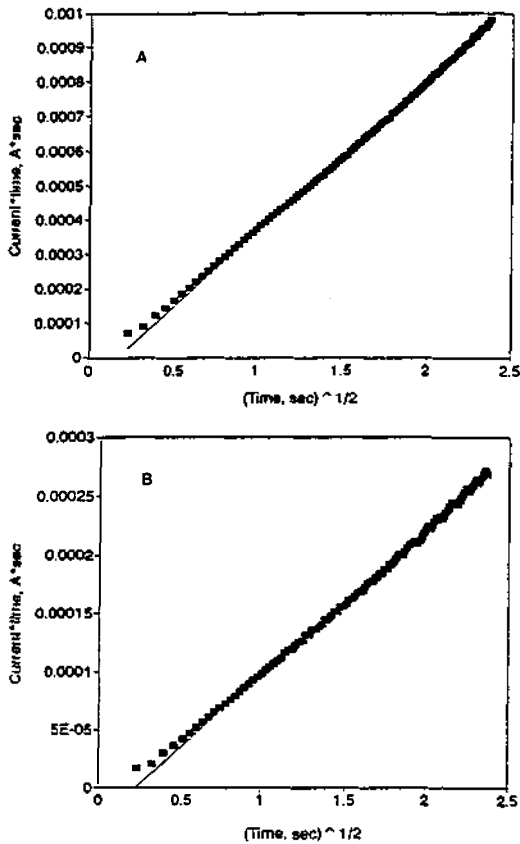


Fig. 9. Modified Cottrell plots for chronoamperometric results at Co(II)₂-1 modified glassy carbon electrode in 10 mM K₃Fe(CN)₆ contained 1M KNO₃ (A) and 1M KOH (B) solution.

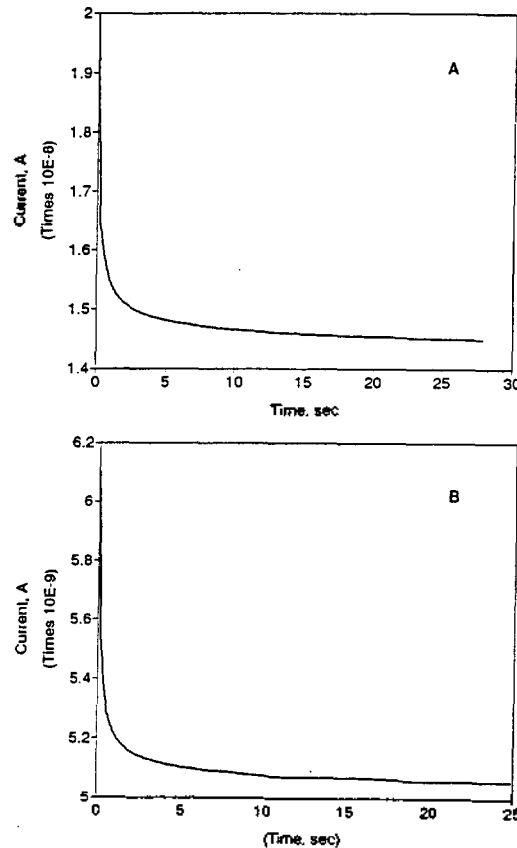


Fig. 10. Chronoamperometric results obtained at a Co(II)₂-1 modified microcarbon electrode in 10 mM K₃Fe(CN)₆ contained 1M KNO₃ (A) and 1M KOH (B) solution. The potential stepped were -0.7 (A) and -1.0 (B).

실험을 Fig. 8에 나타냈다. Fig. 8의 (a)는 10 mM K₃Fe(CN)₆를 포함한 질소 포화된 1M KNO₃ 용액에서의 CA 곡선을, (b)는 질소 포화된 1M KNO₃ 용액에서의 잔류전류 곡선을 그리고 (c)는 잔류 전류 보정된 CA 곡선을 나타낸다. Fig. 8에서 곡선 (a)와 곡선 (c)는 그다지 큰 차이가 없는 것으로 보이나 이들을 다음과 같은 Cottrell³⁴ 식에 따라 도시하여 확산 계수 *D*.를 구해보면 5~6% 이내의 오차가 나타난다고 보고³⁷된 바 있다. 본 실험에서는 모든 경우에 잔류 전류를 보정하여 자료 처리를 하였다.

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (3)$$

식 (3)의 Cottrell 식에 시간 *t*를 곱하면 다음과 같이

수식된 Cottrell 식을 얻게 된다.

$$i(t)t = \frac{nFAC_0^*D_0^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (4)$$

식 (4)에 의해 *t*^{1/2}에 대해 *i(t)t*를 도시하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타냈다. Fig. 9의 (A)는 10 mM K₃Fe(CN)₆ 용해된 1M KNO₃ 용액 중 Co(II)₂-1 수식된 유리질 탄소 전극에서의 Cottrell 식에 따른 도시를 (B)는 1M KOH 용액 중 Co(II)₂-1 수식 전극에서 산소 환원에 의한 Cottrell 식에 따른 도시를 나타낸다. (A), (B) 모두 좋은 직선으로 주어졌으며 초기 시간에는 충전 전류의 영향에 의해 직선에서 벗어남을 볼 수 있다. 직선 (A)의 기울기 *nFAC*₀^{*}*D*₀^{1/2}/

$\pi^{1/2}$ 에 이미 잘 알려져 있는 $K_3Fe(CN)_6$ 용액의 산화 환원 반응에 관여된 전자수($n=1$)와 확산 계수($D_0 = 3.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)를 대입³⁷하면 수식 전극의 면적을 알 수 있다. 따라서 직선 (B)의 기울기에 전극 면적 A 와 산소의 확산 계수 D_0 를 ($2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) 대입하면 산소의 환원에 관여된 전자수 n 을 구할 수 있다. 이와 같은 방법을 사용할 경우 비록 전극의 면적을 정확히 알지 못한다 하더라도 확산 계수 D_0 가 알려지면 전자수 n 을 비교적 정확히 구할 수 있다. 이로부터 얻은 n 값을 Table 1에 나타냈다. CA법에 의해 얻은 n 은 CV법에 의한 값과 다소 다르게 나타남을 볼 수 있다. 이와 같이 산소의 환원 반응에 관여한 전자수는 CV법과 CA법에 의한 결과가 잘 일치되지 않으므로 이를 좀더 확인하기 위하여 microelectrode를 사용하여 CA를 측정하였다.

Co(II)₂-1 수식된 탄소 microelectrode에서 잔류 전류 보정된 CA곡선을 Fig. 10에 나타냈다. Fig. 10 (A)는 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ 용해된 1M KNO_3 용액에서의 CA 곡선을, (B)는 산소 포화된 1M KOH 용액에서의 CA 곡선이다. Fig. 10을 식 (3)의 Cottrell 식에 따라 $t^{-1/2}$ 에 대해 $i(t)$ 를 도시하였으며 이들 결과를 Fig. 11에 나타냈다. Fig. 11로부터 얻은 기울기 S 와 Fig. 10에서의 극한 전류 i_{∞} 를 Baranski 등³⁸이 제안한 다음과 같은 식 (5)에 대입하면 산소 환원에 관여된 전자수 n 을 얻을 수 있다.

$$\frac{n}{n_s} = \frac{S^2 i_{sc} C_s}{S_s^2 i_{\infty} C} \quad (5)$$

여기서 n_s (S 는 표준물질용 나타냄), n 은 표준 물질로 사용한 1M KNO_3 에 용해된 $K_3Fe(CN)_6$ 의 환원과 미지 물질인 1M KNO_3 용액에 용해된 산소의 환원 반응에 관여된 전자수를, S_s , S 는 $t^{-1/2}$ 에 대한 $i(t)$ 의 도시(Fig. 11)로부터 얻은 표준 물질과 미지 물질의 기울기, i_{sc} , i_{∞} 는 표준 물질과 미지 물질의 극한 전류(Fig. 10), C_s , C 는 각각 표준 물질인 $K_3Fe(CN)_6$ 의 농도(10 mM)와 1M KOH 용액에 용해된 산소의 바탕농도를 나타낸다. 산소의 바탕 농도 C 는 1M KOH 용액에 용해되는 산소의 용해도³⁸를 고려하여 계산된 값으로 1 mM을 사용하였다. 식 (5)에는 전극의 면적 뿐 아니라 용액의 확산 계수 D_0 가 관여

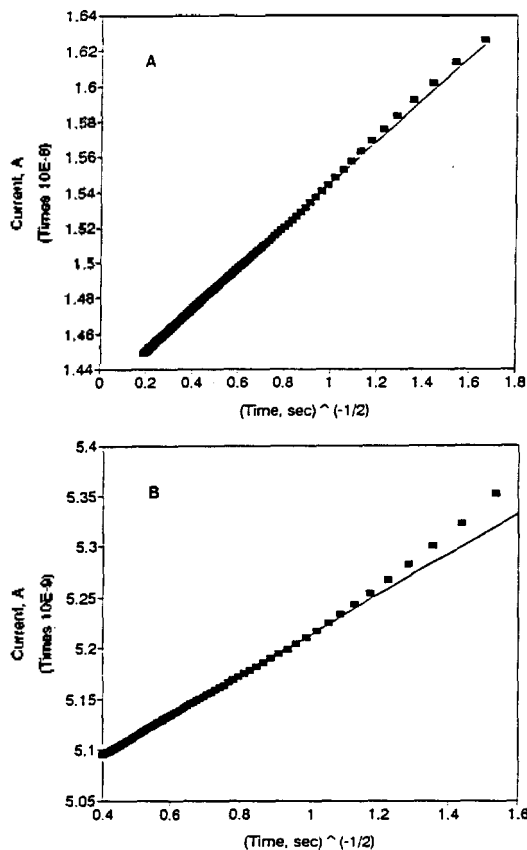


Fig. 11. A classical Cottrell plots for chronoamperometric results shown in Fig. 10.

하지 않기 때문에 microelectrode를 이용하여 얻은 CA 곡선의 자료로부터 식 (5)를 이용해 전자수 n 을 구하고자 할 때는 상당히 정확한 값을 얻을 수 있다. 이와 같은 방법으로 얻은 n 값을 Table 1에 나타냈다. Table 1에서 볼 수 있듯이 여러가지 방법에 의해 추정된 전자수 n 은 서로 다른 값으로 주어짐을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 식 (1)~(5)들에서 전극 면적, 확산 계수, 바탕 농도를 사용하거나 사용하지 않음으로써 나타난 결과로 볼 수 있다. 따라서 본 실험 결과로 미루어 보아 산소의 환원에 관여된 전자수 n 값만을 구하고자 할 경우 microelectrode를 이용한 방법이 더 정확한 결과를 얻을 수 있다고 생각한다.

- Electroanal. Chem.*, **103**, 281 (1979).
2. R. Sen, J. Zagal, and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **127**, 1506 (1980).
 3. R. A. Bull, F. R. Fan, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 687 (1984).
 4. S. Zecevic, B. Simic-Glavaski, and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **196**, 339 (1985).
 5. D. T. Sawyer and L. V. Interrante, *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 310 (1961).
 6. J. Wilshire and D. T. Sawyer, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 105 (1979).
 7. R. Jasinski, *Nature*, **201**, 1212 (1964).
 8. A. Kozawa, V. E. Zilionis, and R. J. Brodd, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1470 (1970).
 9. F. Anson, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 383, 413 (1982).
 10. T. Kuwana, M. Fujihira, K. Sunnakawa, and T. Ossa, *J. Electroanal. Chem.*, **88**, 299 (1978).
 11. J. Zagal, P. Bindra, and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1506 (1980).
 12. T. Geiger and F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7489 (1981).
 13. D. Sawyer and E. Seo, *Inorg. Chem.*, **16**, 499 (1977).
 14. R. K. Sen, J. Zagal, and Yeager, *Inorg. Chem.*, **16**, 3379 (1977).
 15. I. Morcos and E. Yeager, *Electrochim. Acta*, **15**, 953 (1970).
 16. R. Zurilla, R. Sen, and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1103 (1978).
 17. M. Davies, M. Clark, E. Yesger, and F. Hovorka, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 56 (1959).
 18. P. Fischer and J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.*, **112**, 31 (1980).
 19. J. C. Huang, R. K. Sen, and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 736 (1979).
 20. J. A. R. van Veen, J. G. F. Collegan, J. F. van Baar, N. de Wit, C. J. Kroese, and H. A. Colijn, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **85**, 693 (1981).
 21. J. A. R. van Veen and H. A. Colijn, *ibid.*, **85**, 700 (1981).
 22. A. J. Appleby, J. Fleisch, and M. Savy, *J. Catal.*, **44**, 281 (1976).
 23. J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, and F. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6027 (1980).
 24. K. Shigehara and F. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **132**, 107 (1982).
 25. A. Elzing, A. van der Putten, W. Visscher, and E. Barendrecht, *ibid.*, **200**, 313 (1986).
 26. A. van der Putten, A. Elzing, W. Visscher, and E. Barendrecht, *ibid.*, **214**, 523 (1986).
 27. J. Ouyang, K. Shigehara, A. Yamada, and Fred C. Anson, *ibid.*, **297**, 489 (1991).
 28. J. P. Collman, N. H. Hendricks, C. R. Leidner, and E. Ngameni, *Inorg. Chem.*, **27**, 387 (1988).
 29. R. R. Durand, Jr., C. Susana Bencosme, J. P. Collman, and F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2710 (1983).
 30. H. Y. Liu, I. Abdalmuhdi, C. K. Chang, and F. C. Anson, *J. Phys. Chem.*, **89**, 665 (1985).
 31. C. K. Chang, H. Y. Liu, and Abdalmuhdi, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2725 (1984).
 32. S. Gupta, C. Fierro, and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **306**, 239 (1991).
 33. R. Karaman, A. Blasco, O. Almasson, R. Arasasingham, and T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4899 (1992).
 34. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Wiley, New York, 1980.
 35. M. K. Tham, R. D. Walker, and K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1747 (1970).
 36. K. E. Gubbins and R. D. Walker, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 469 (1965).
 37. A. Sucheta and J. F. Resling, *Electroanalysis*, **3**, 735 (1991).
 38. A. S. Baranski, W. R. Fawcett, and C. M. Gilbert, *Anal. Chem.*, **57**, 166 (1985).

이 학회지는 한국과학기술단체총연합회의 일부 재정지원(한국과학재단 출연금)에 의하여 발간되었습니다.

대한화학회지

JKCSEZ 37(5) 471~546(1993)

ISSN 1017-2548

제 37 권, 제 5 호

1993년 5월 20일

이론 및 물리화학

디프로파질다페닐메탄의 결정 및 분자구조 安重泰 · 崔三權 473

무기 및 분석화학

네모파 산화전극법 전압전류법을 이용한 생체시료 중의 미량 수은 분석
金日光 · 朴聲雨 · 韓宗鉉 · 金潤根 · 千賢子 · 朴勛玉 477

무거운 란타이온의 분광학적 정량, 비수용액에서의 전기화학적 거동 및 중금속이온과 두자리 리간드
착물에 관한 연구(제 2 보). Acetonitrile 용매에서 무거운 란타이온의 전기화학적 거동
姜三祐 · 朴鍾民 · 金日光 · 都梨美 · 李鍾珉 483

알칼리 금속이온들과 DBPDA 이온교환체와의 결합특성 金東洵 · 金昌錫 · 崔琪泳 · 全水信 491

글로벌전 발광분광법에 의한 란타늄 원소의 정밀 분석 MTB와 계면활성제의 삼성분 착물 형성에 의한
희토류 원소의 분광광도법 정량에 관한 연구 車基元 · 尹貞淑 · 金慶煥 · 河英龜 · 金夏爽 496

역상 액체 크로마토그래피에서 페놀류의 머무름거동에 미치는 용매와 온도의 영향에 관한 연구
李大云 · 李厚權 · 陸根成 · 李寅鎬 · 趙炳蓮 503

역상 액체 크로마토그래피에서 페놀류의 분리 최적화 및 미량 페놀류의 농축-분리에 관한 연구
李大云 · 李聖遠 · 蘇玟靜 · 趙炳蓮 513

유기 및 생화학

광변색성 Spiroxazine 색소의 흡수스펙트럼 金聖勳 · 李順南 · 林龍進 523

키토산 매트릭스를 이용한 항균제 경피흡수제형의 제조와 평가 金瑄日 · 羅在雲 527

단 신

Pyrrolo[1,2-a]benzimidazole-5,8-dione 유도체의 합성 李彰熙 · 白祐顯 537

3-벤조일옥시-3,5,5-트리메틸-1,2,4-트리옥솔란의 친핵성치환반응 鄭寅贊 · 許泰聖 540

Dichloro(2S, 5S, 9S)- and (2S, 5R, 9S)-Trimethyltriethylenetetraamine Cobalt (III) 착물의
치환반응 생성물 全琿鎮 · 尹相慶 543

발행

大韓化學會

서울특별시 성북구 안암동 5가 35번지

Journal of the Korean Chemical Society

JKCSEZ 37(5) 471~546(1993)

ISSN 1017-2548

Vol. 37, No. 5

May 20, 1993

THEORETICAL AND PHYSICAL CHEMISTRY

The Crystal and Molecular Structure of Dipropargyldiphenylmethane

Choong Tai Ahn and Sam-Kwon Choi 473

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Determination of Trace Level Mercury in Bio-Materials by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry

Il Kwang Kim, Sung Woo Park, Jong Hyun Han, Youn Geun Kim, Hyun Ja Chun, and Kyung Ok Park 477

Studies on the Spectrophotometric Determination, Electrochemical Behavior of Heavy Lanthanide ions in Nonaqueous System and Heavy Chelates Complexes with Bidendate Ligands (II).

Electrochemical Behavior of Heavy Lanthanide Ions in Acetonitrile

Sam-Woo Kang, Chong-Min Pak, Il-Kwang Kim, Lee-Mi Do, and Jong-Min Lee 483

Binding Properties of Alkali Metal Ions with DBPDA Ion Exchanger

Dong Won Kim, Chang Suk Kim, Ki Young Choi, and Young Shin Jeon 491

Spectrophotometric Determination of Rare Earths by Ternary Complex Formation with MTB and Surfactant

Ki-Won Cha, Jeong-Sook Yun, Kyung-Hwan Kim, Young-Gu Ha, and Ha-Suek Kim 496

A Study for the Effect of Solvent and Temperature on the Retention Behavior of Phenols in Reversed-Phase Liquid Chromatography

Dai Woon Lee, Hoo Keun Lee, Keun Sung Yook, In Ho Lee, and Byung Yun Cho 503

A Study on Optimization for Separation of Phenols and Preconcentration-Separation of Trace Phenols in Reversed-Phase Liquid Chromatography

Dai Woon Lee, Sung Won Lee, Min Jeong So, and Byung Yun Cho 513

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

Electronic Absorption Spectrum of Photochromic Spiroanthoxazine Dye

Sung Hoon Kim, Soon Nam Lee, and Yong Jin Lim 523

Preparation and Evaluation of Antibacterial Transdermal Device using Chitosan Matrices

Sun Il Kim and Jae Woon Na 527

NOTE

Synthesis of 2,3-Dihydro-1H-Pyrrolo[1,2-a]Benzimidazole-5,8-Diones and its Reduced Analogues

Chang Hee Lee and Ho Jin Baik 537

Nucleophilic Reaction of 3-Benzoyloxy-3,5,5-Trimethyl-1,2,4-Trioxolane

In-Chan Jung and Tae-Sung Huh 540

Dinitro, L-Alaninato, and S-Methyl-L-Cysteinato Cobalt(III) Complexes of 2S, 5S, 9S-

or 2S, 5R, 9S-Trimethyltriethylenetetraamine Ligands

Moo-Jin Jun and Sang-Kyung Yoon 543

Published by

THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY

35, 5-Ka, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-075, Korea