

이온액체 EMIMBF₄에서 Dy-Tb의 전기화학적환원

장형순, 장철, 김병훈

이온액체에서의 전기화학적방법에 의한 금속 및 합금제조기술은 에너지절약과 환경보호의 견지에서 매우 주목되는 핵심기초기술의 하나로서 그에 대한 연구와 공업적시험이 널리 진행되고있으며 제조되는 금속과 합금의 종류가 날로 늘어나고있다.[1-4]

우리는 이온액체 EMIMBF₄에서 디스프로시움과 테르비움을 동시에 음극석출시킬 때 일어나는 전기화학적환원과정을 연구하였다.

실험 방법

시약으로는 1-에틸-3-메틸이미다졸레트라불화붕산염(99.99%), TbCl₃(분석순), LiCl, DyCl₃을, 장치로는 전기화학분석장치(《CV-50W》)와 자체로 제작한 전해장치를 리용하였다.

전해장치에 전해액(0.01mol/L DyCl₃+0.01mol/L TbCl₃+0.1mol/L LiCl+EMIMBF₄용액)을 넣고 전극들을 설치하였다. 전기화학분석장치를 10min동안 예열하고 백금전극을 작업전극 및 보조전극으로, 포화감홍전극을 비교전극으로 하여 순환볼탐모그람을 측정하였다. 측정시작전에 작업전극을 염산으로 세척하고 연마제로 곁면을 연마한 후 다시 증류수로 세척하고 건조시켰다.

실험결과 및 해석

25°C에서 주사속도에 따르는 순환볼탐모그람은 그림 1과 같다.

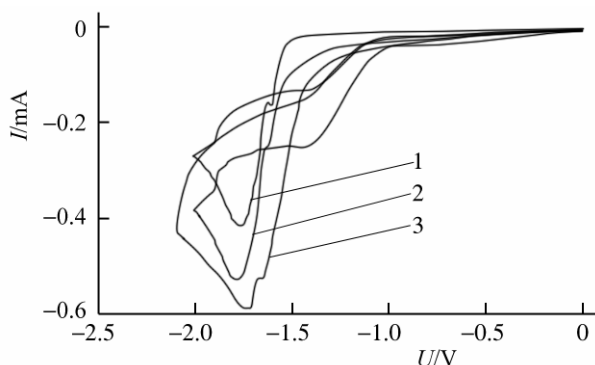


그림 1. 주사속도에 따르는 순환볼탐모그람
1-3은 주사속도가 각각 50, 40, 30mV/s인 경우

그림 1에서 보는바와 같이 정방향주사과정에 -1.4~-1.5V에서 약한 환원봉우리가, -1.6~-1.7V에서 센 환원봉우리가 나타난다. Dy³⁺/Dy의 표준환원전위는 -2.29V, Tb³⁺/Tb는 -2.31V로서 Dy³⁺이 Tb³⁺보다 먼저 환원된다. 따라서 -1.4~-1.5V의 봉우리는 Dy³⁺의 환원에 해당되고 -1.6~-1.7V의 환원봉우리는 Tb³⁺의 환원에 해당된다.

역방향주사과정에 산화봉우리는 나타나지 않는데 이것은 Dy³⁺이나 Tb³⁺이 환원되었다가 다시 산화되지 않는다는것 즉 Dy³⁺과 Tb³⁺의 환원과정은 비가역과정으로 볼수 있다.

Dy³⁺의 환원은 -1.6~-1.7V에서, Tb³⁺의 환원은 -1.6~-1.8V에서 진행되는데 두가지 이온들을 동시에 환원시키는 경우에는 Dy³⁺이 -1.4~-1.6V에서 먼저 환원되기 시작

하며 $-1.6 \sim -1.7\text{V}$ 에서 연속적으로 Tb³⁺이 환원된다. 그러나 이것은 Dy³⁺이 완전히 환원된 다음 Tb³⁺이 환원되는것이 아니라 Dy³⁺이 먼저 환원되기 시작한다는것을 의미한다.

0.01mol/L DyCl₃+0.01mol/L TbCl₃+0.1mol/L LiCl+EMIMBF₄용액에서 Dy³⁺과 Tb³⁺의 환원과정의 확산계수를 결정하기 위하여 봉우리전류와 주사속도사이의 관계를 측정한 결과는 그림 2와 같다. 이때 봉우리전류값은 두번째 봉우리를 리용하였다.

그림 2에서 보는바와 같이 봉우리전류와 주사속도사이에는 선형관계가 성립한다. 이것은 환원반응이 비가역과정이며 확산률속과정이라는것을 보여준다.

Dy³⁺과 Tb³⁺의 환원과정이 비가역과정이므로 확산계수는 다음식으로 계산할수 있다.

$$I_p = 0.495 \cdot 8nFAC_0D^{1/2}v^{1/2}(cmF/RT)^{1/2}$$

여기서 I_p 는 봉우리전류, C_0 은 활성물질의 농도, A 는 전극면적, D 는 확산계수, v 는 주사속도이다.

계산한 확산계수값은 $8.63 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 로서 Dy와 Tb에 비하여 1/10정도 작다. 즉 Dy와 Tb가 동시에 환원될 때 확산속도는 떠진다.

따라서 0.01mol/L DyCl₃+0.01mol/L TbCl₃+0.1mol/L LiCl+EMIMBF₄용액에서 Dy³⁺과 Tb³⁺의 환원과정은 확산률속과정이며 순차적으로, 연속적으로 진행된다는것을 알수 있다.

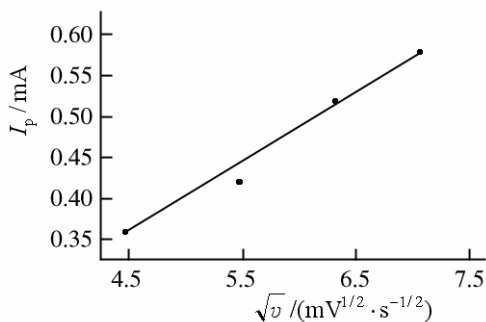


그림 2. I_p 와 \sqrt{v} 사이관계곡선

맺는 말

0.01mol/L DyCl₃+0.01mol/L TbCl₃+0.1mol/L LiCl+EMIMBF₄용액에서 Dy³⁺과 Tb³⁺의 환원과정은 확산률속과정이며 확산계수는 $8.63 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 이다. Dy와 Tb는 동시에 환원되는것이 아니라 순차적으로, 연속적으로 환원된다.

참고 문헌

- [1] T. Jiang et al.; Surf. Coat. Technol., 201, 1, 2006.
- [2] Q. X. Liu et al.; Surf. Coat. Technol., 201, 1352, 2006.
- [3] S. Zein El Abedin et al.; Electrochem. Comm., 7, 1111, 2005.
- [4] Ashraf Bakkar et al.; Electrochimica Acta, 103, 211, 2013.

주체105(2016)년 8월 5일 원고접수

Electrochemical Reduction of Dy-Tb in Ionic Liquid EMIMBF₄

Jang Hyong Sun, Jang Chol and Kim Pyong Hun

The reduction of Dy and Tb in 0.01mol/L DyCl₃+0.01mol/L TbCl₃+0.1mol/L LiCl+EMIMBF₄ liquid is irreversible process and diffusion rate-determining process. Dy and Tb reduced sequentially and continuously.

Key words: ionic liquid, terbium, dysprosium, electrochemical reduction