

요오드화 칼륨 수용액의 양극산화 (제 3 보)

— 중성용액에서 Pt과 PbO₂ 전극에 대한 Iodide의 Cyclic Voltammetry —

남종우 · 김학준 *

인하대학교 공과대학 화학공학과 *경남대학교 공과대학 화학공학과

(1983년 12월 5일 접수, 1984년 4월 2일 채택)

Anodic Oxidation of Potassium Iodide Solution (Ⅲ)

—Cyclic Voltammetry of Iodide on Pt and PbO₂ Electrodes in Neutral Solution—

Chong-Woo Nam, Hark-Joon Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Inha University,

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kyungnam University,

(Received 5 December 1983; accepted 2 April 1984)

요 약

0.1N NaClO₄ 전해질중에서 백금과 이산화납 전극에 대한 요오드 이온의 전극반응을 삼각파 전위 주사법으로서 검토하였다. 그 결과는 다음과 같다.

백금전극에서는 0.65, 1.15와 1.4V vs. S.C.E에서 세개의 산화파가 형성되었으며, 이는 I₂, IO⁻와 IO₃⁻의 생성 전극반응에 기인하는 것이다.

이산화납 전극에서는 1.1과 2.25V vs. S.C.E.에서 I₂와 IO₃⁻가 생성되는 전극반응이 일어났다.

백금과 이산화납 전극에서 모두 I⁻이 흡착되며, I⁻/I₂ 반응계는 가역적이었다.

Abstract—The oxidation of iodide at platinum and lead dioxide electrodes in 0.1N NaClO₄ electrolytes were investigated using the cyclic voltammetric technique. Results are summarized as following: (1) At platinum electrode three anodic waves of I₂, IO⁻ and IO₃⁻ was formed at 0.65, 1.15 and 1.4V vs. S.C.E., respectively. (2) At lead dioxide electrode the formations of I₂ and IO₃⁻ occurred at 1.1 and 2.25V vs. S.C.E., respectively. (3) On both electrodes of platinum and lead dioxide iodide ions are adsorbed and the reaction I⁻/I₂ is proceeded reversibly.

1. 서 론

유기물 산화에 많이 이용되고 있는 과요오드산염의 중간 단계 산화물인 요오드산염의 전해제조에서 백금양극보다 값이 싼 이산화납양극으로 대용할 수 있음이 보고되어 왔다[1-5]. 또한 요오드산염에서 과요오드산염까지의 전해산화에 있어서 백금양극은 거의 진행시키지 못하는 반면 이산화납양극은 양호

한 전류효율을 나타낸다[3,4]. 이와 같은 백금과 이산화납 전극의 상이한 전극반응은 전극의 특성에 기인할 것이라고 추측되어 왔다.

요오드 이온에 대한 마이크로 전극에서의 전극반응의 추정에는 주로 백금전극에 의해서 방사전기화학적 연구[6-8]와 각종 전기화학적 연구[9-17]가 이루어졌으며, 특수 처리된 흑연전극[18-20]과 금전극[21]으로도 연구 보고된 바도 있다. 모든 경우

산성 매질에서 수행되었으나 중성과 알칼리성 매질 하에서 전극반응의 추정에 관한 연구 보고는 없다.

한편 이산화납전극의 표면이 다공성이라는 점 때문에 정량적인 전극반응을 다룬 연구는 거의 없으며, 특히 I^- 에 대한 전극반응을 정성적으로 추정한 연구는 전혀 없는 실정이다.

본 논문에서는 종래의 $I^- \rightarrow IO_3^- \rightarrow IO_4^-$ 의 2단계 공정을 $I^- \rightarrow IO_4^-$ 의 1단계 공정으로 하기 위한 전극반응 추정의 기초연구로서 우선 I^- 에서 IO_3^- 까지를 중성매질에서 백금과 이산화납 마이크로 전극에 대한 여러 삼각파 전위 주사법에 따른 싸이클릭 볼타모그램으로부터 정성적인 전극반응을 비교 검토하였다.

2. 실험방법

2-1. 시 약

모든 시약은 Kanto제 특급 시약을 사용하였으며, 이온교환수지를 통과시킨 물을 재 증류한 것으로서 용액을 조제하였다. 볼타모그램 (voltammogram) 을 측정하기 전에 10분간 질소가스를 통과시켜 용존 산소를 구축하였다.

2-2. 전 극

백금전극은 일본 Toa Electronics제 직경 1mm의 디스크 전극이며, 이산화납전극은 일본 삼화화학제 판상 이산화납을 직경 1mm의 원주형이 되도록 연마하여 은선으로 연결한 후 유리관에 삽입하고 에폭시 수지로 경화시켜 사용하였다. 매회 전극으로 이용하기 전에 전극표면을 0.05미크론 카아보란담에서 매끄럽게 연마하고, 지지전해질을 적신 여과지에서 재 연마한 후 백금전극은 지지전해질 용액 중에서 환원처리를 하였으며 이산화납전극은 교반되는 지지전해질 용액 중에서 약 5분간 침지하였다. 대극은 약 12cm²의 백금판을 사용하였다.

2-3. 측 정

전극과 용액을 고정시킨 상태에서 싸이클릭 볼타모그램 (cyclic voltammogram, 이하 CV라 칭함) 을 Beckman제 Electroscan 30으로서 측정하였다. 측정 전위는 모두 포화칼로멜전극 (S. C. E.)에 대한 것이며 작용전극의 2cm 아래에 luggin 모세관으로

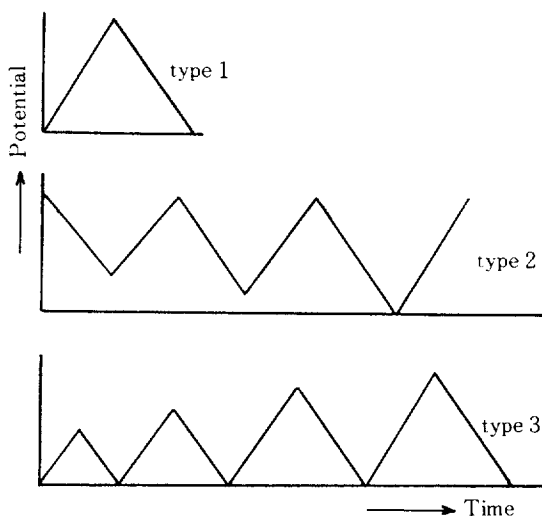


Fig. 1. Programs for scan sweep.

서 접근시켰다.

지지전해질인 0.1N NaClO₄에 요오드 이온을 10⁻³M로 한 경우와 첨가하지 않은 경우(이하 blank라 칭함)로 나누어 Fig. 1과 같은 삼각파 전위 주사 프로그램들에 의하여 CV를 작성하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 백금전극

3-1-1. Blank에 대한 CV

지지전해질만의 CV를 Fig. 2에 나타내었다. 산성 전해질 하에서의 CV[22-27]와 유사하나 전체적으로 약 0.4V 정도 음전위측으로 shift되었으며, -0.35V에서 환원 피크 F파가 새로히 형성되었다. 산성 하에서의 CV와 비교하면 A: 흡착수소 또는 수소의 산화파, B: 이중층 영역, C: 전극표면의 산화 또는 산소 원자의 흡착파, D: 산소 발생파라고 추정된다. C와 D의 전위에서 음극적 반전 스캔을 하면 각각 E와 F의 환원 피크가 형성된다. D 이상의 전위에서 반전 스캔을 할 경우에 E의 피크가 증가하는 것으로 보아 E는 산소의 환원과임을 알 수 있다. B와 C사이의 전위에서 반전 스캔을 하면 F파가 -0.25V에서 한계전류로부터 점점 sharp한 피크가 형성되면서 음전위 측으로 shift된다. 이는 B와 C사이에서 하이드록실 이온의 이중층이 방전하여 전극표면의 산소 흡착 및

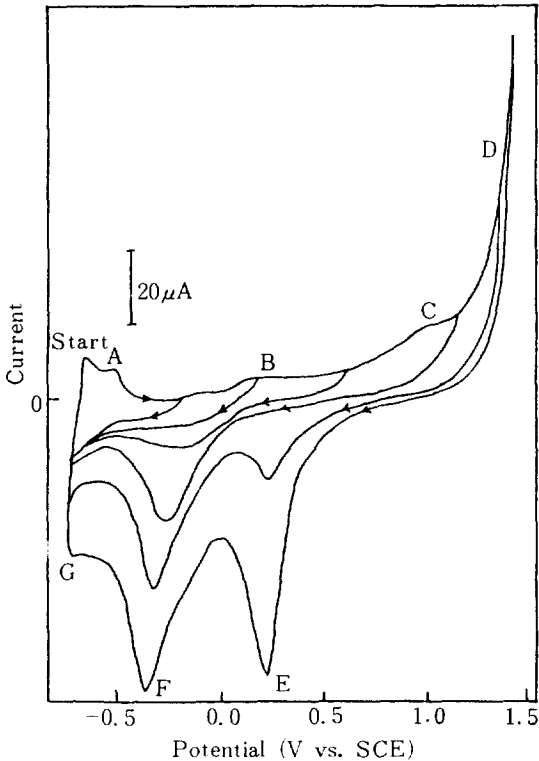


Fig. 2. Cyclic voltammograms for Pt in 0.1N NaClO₄ at 100mV/sec. [program type 3]

확대 또는 전극 산화물 층이 성장되었던 것이 환원 피크를 증대시키는 것으로 해석된다. G파는 수소발생에 해당한다. (pH 7에서 $E_{H_2} = -0.653V$ vs. S. C. E. 임)

3-1-2. 요오드 이온에 대한 CV

지지 전해질에 요오드 이온을 첨가하였을 때의 CV를 Fig. 3에 나타내었다. Blank에 대한 CV와 비교하면 H, M과 N파가 각각 0.65, 1.15와 1.4V에서 산화파가 새로히 형성되었다. 요오드 이온에 대한 가능한 전극반응[30]은

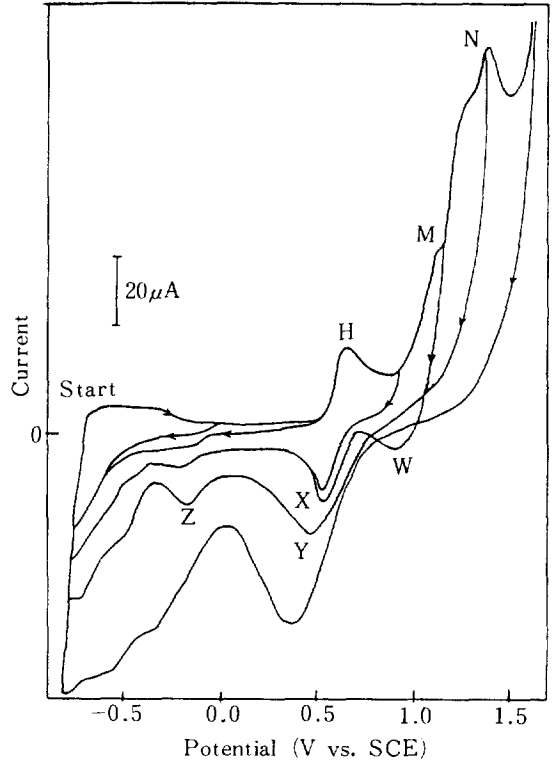
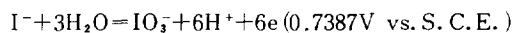
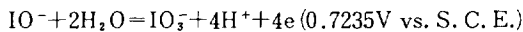
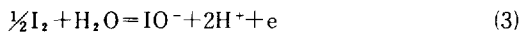
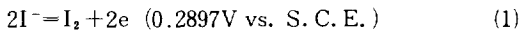
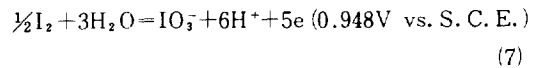


Fig. 3. Cyclic voltammograms for Pt in 0.1N NaClO₄ - $1 \times 10^{-3}N$ KI at 100mV/sec. [program type 3].



이다. 각 전극반응과 CV를 비교하여 볼 때 H: (1), M: (3) 그리고 N: (4), (6) 또는 (7) 반응식에 해당할 것으로 추정된다.

H 피크 전위에서 음극적 반전 스캐닝을 할 경우 히스테리시스 형[25]의 CV가 형성되므로 이 전극반응은 가역적이다. 산성하에서 반응식(1)이 가역 전극반응이라는 보고[13, 16]에 의하여 H파는 반응식(1)의 요오드 생성반응이다.

M파에서 반전 스캐닝을 하면 W와 X의 환원 피크가 형성된다. IO⁻가 불안정한 화합물이라 반응식(5)에 의해 요오드산 이온이 생성되어야 할 것이나 반응식(5)의 반응이 느리고[28] 전위 주사 속도가 빠르므로 IO⁻의 환원 분극이 충분히 일어날 수 있다. 2 단계 환원 분극이 일어나는 것으로보아 반응식(3)의 환원에 의한 요오드 환원물의 W파 그리고 이 요오드가 반응식(1)의 환원에 의하여 요오드

이온으로 되는 X파가 형성되는 것으로 M파는 반응식(3)의 전극반응에 해당된다.

N파는 산성하에서 반응식(6) [12, 14] 또는 (7) [13, 15, 21]의 전극반응이라고 보고하였으나 중성하에서는 M파에서의 IO^- 가 IO_3^- 로 되는 화학반응이 느리므로 이 IO^- 가 반응식(4)의 산화전극반응에 의하여 IO_3^- 로 생성된다. 이로 미루어 IO_3^- 의 공업적 생산은 산성하에서 보다 중성하에서 유리할 것이 예상된다. 한편 이 N파에서 음극적 반전 스캐닝을 하면 X파에서 약간 음전위 측으로 Y환원 피크가 형성된다. 전위 주사 프로그램을 달리하여 작성된 Fig. 4의 CV를 볼때 Y환원 피크 전위보다 음전위 측에서 양극적 반전 스캐닝을 할수록 H와 N파가 증대되어 나타난다. 이는 Y환원 피크가 반응식(4) 또는 (7)의 환원전극반응에 의한 것보다 반응식(6)의 환원전극반응에 의하여 직접 요오드 이온으로 되는 것이며 산성에서의 연구 [13]와 일치한다.

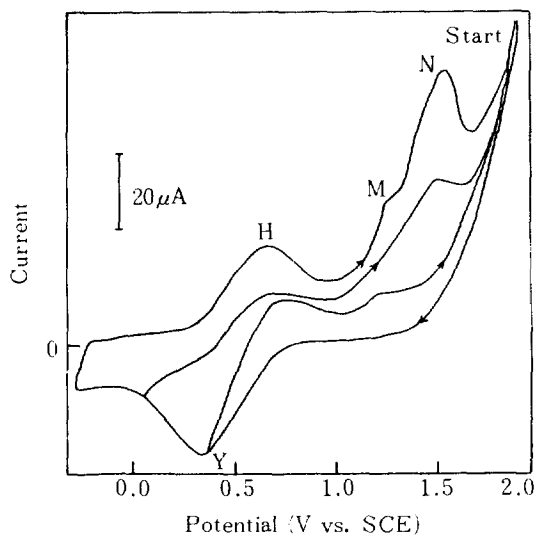


Fig. 4. Cyclic voltammograms for Pt in 0.1N NaClO_4 - 1×10^{-3} N KI at 100mV/sec, [program type 2].

Blank에서 수소 발생의 A파가 I^- 의 존재로 현저히 줄어든 것은 백금전극에의 I^- 의 흡착 [29]에 대한 영향이다.

3-2. 이산화납전극

3-2-1. Blank에 대한 CV

순수한 이산화납전극의 상태로 전극반응을 검토

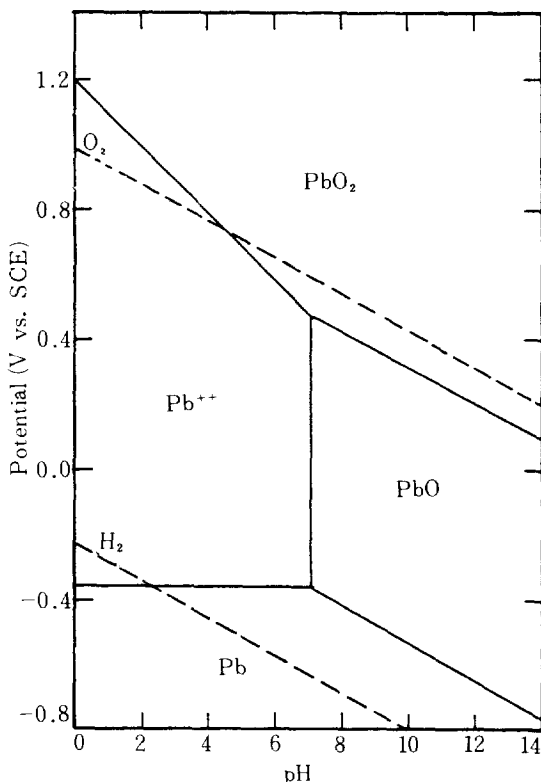
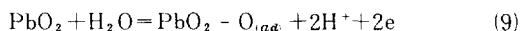
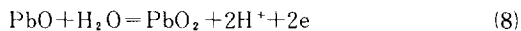


Fig. 5. Potential-pH diagram of lead.

할 수 있는지 알아보기 위하여 납과 납산화물에 대한 표준 산화환원전위 [30]로부터 pH-전위 도표를 Fig. 5에 나타내었다. pH 7에서 이산화납의 환원전위는 0.48V이므로 그 이상의 전위에서의 CV로부터 전극반응을 추정할 수 있다. 만일 전극이 납으로 환원되었다면 Fig. 6과 같은 CV가 형성되어야 할 것이나 blank에서 이산화납전극에 대한 CV를 연속 여러 회 동안 반복 측정하여도 Fig. 7, 8과 같이 재현성있는 CV가 얻어지므로 전극반응을 추정할 수 있음이 확인되었다. 이산화납전극에서 가능한 전극반응 [30]은



이다. 이산화납전극에서의 산소과전압은 크고 [31], 산성 및 알칼리성하에서 반응식(8)의 전극반응과 산소발생의 피크전위가 0.8V [32] 이상 차이가 나므로 Fig. 7의 Q파는 반응식(8)의 전극반응이라고 볼 수 없으며, 이에 따라 S파가 이산화납의 환원

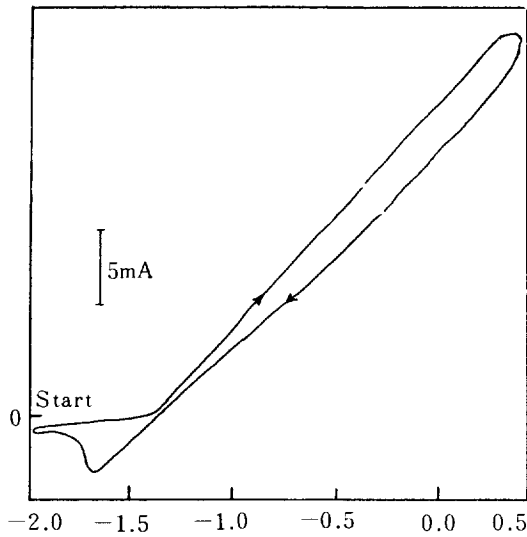


Fig. 6. Cyclic voltammograms for Pb in 0.1N NaClO₄ at 100mV/sec. [program type 1].

물인 일산화납에 기인하는 것이 아니다. 한편 pH ≤ 8에서는 산소원자의 흡착이 일어난다는 방사화학적 연구 [33]로부터 Q파는 반응식(9)의 산소·[가 흡착

과정에 해당하며, 산소발생이 일어나는 R파는 반응식 (10)에 의한 것이 아니고 흡착산소원자에 기인하는 것이다. 또한 1.4, 1.0, 0.75와 0.5V에서 각각 양극적 반전 스캐닝을 하므로써 Q파가 조금씩 증가한다. 이는 흡착된 산소원자가 완전 환원된 상태 (0.5 V가 되었을 경우)에서 산소흡착이 잘 일어나기 때문이라고 추정된다.

전위 주사 프로그램을 달리하여 측정한 CV를 Fig. 8에 나타내었다. 선 1, 2와 3의 음극적 스캐닝으로부터 환원한계전류가 흐르기 시작하여 선 4와 5에서 S의 환원피크가 확실하게 형성된다. 0.75V < E_a < 1.6V의 영역은 백금전극과 같이 이중층에 해당하며, S환원 피크는 흡착된 산소원자 및 산소의 환원전극반응에 기인하는 것으로 추정된다.

3-2-2. 요오드 이온에 대한 CV

요오드 이온을 첨가하므로써 Fig. 9와 같이 T와 U의 산화파가 1.1과 2.25V에서 나타나며 V의 환원 피크가 0.6V에서 형성되었다. 특히 T파보다 양전위에서 음극적 반전스캐닝을 할 경우 V의 환원

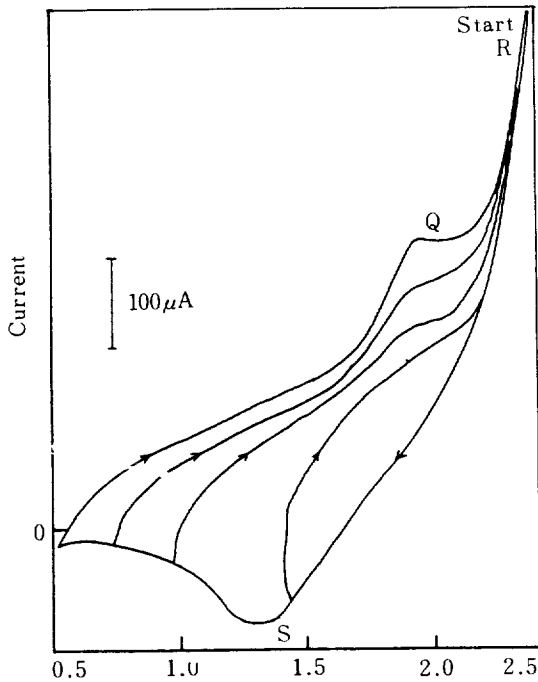


Fig. 7. Cyclic voltammograms for PbO₂ in 0.1N NaClO₄ at 100mV/sec. [program type 2].

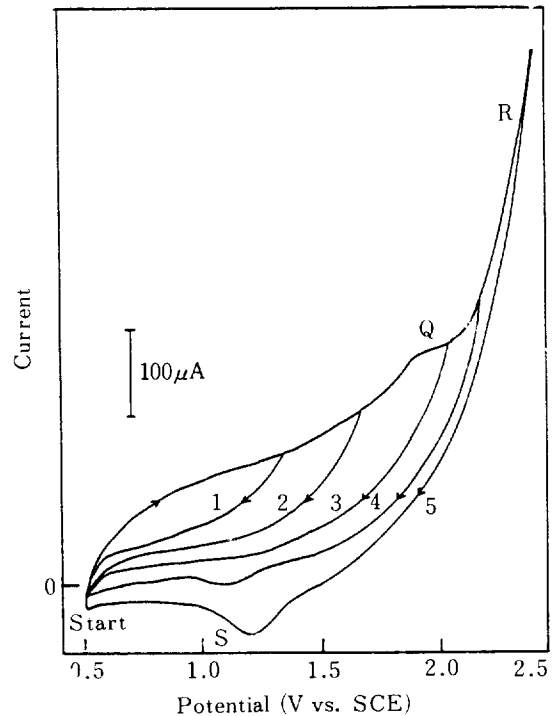


Fig. 8. Cyclic voltammograms for PbO₂ in 0.1N NaClO₄ at 100mV/sec. [program type 3].

피크가 현저하다. 전류가 급상승된 2.1V 이상에서 반전 스캐닝을 하면 V의 피크가 음전위로 shift 되면서 감소된다. T와 V와의 히스테리시스 형으로 보아 요오드 이온과 요오드의 산화환원관계로서 가역적이다. Fig. 8의 blank에 대한 경우 비교하면 Fig. 9의 0.5V에서 많은 음전류가 흐른다. 이는 I^- 가 전극에 흡착되어 전극자체의 산화성에 의하여 I_2 로 되어 있다가 환원성 전위에 따른 환원전류가 흐르는 것으로 추정된다.

한편 산소발생과 경쟁 전극반응으로 보이는 U파는 T파의 요오드 생성에 이어서 요오드산 이온으로 되는 과정이라 추정된다. U파에 음극적 스캐닝을 할 경우 V파보다 약간 음전위에서 피크가 형성되므로 (6)의 환원반응에 의하여 I^- 로 됨을 알 수 있다.

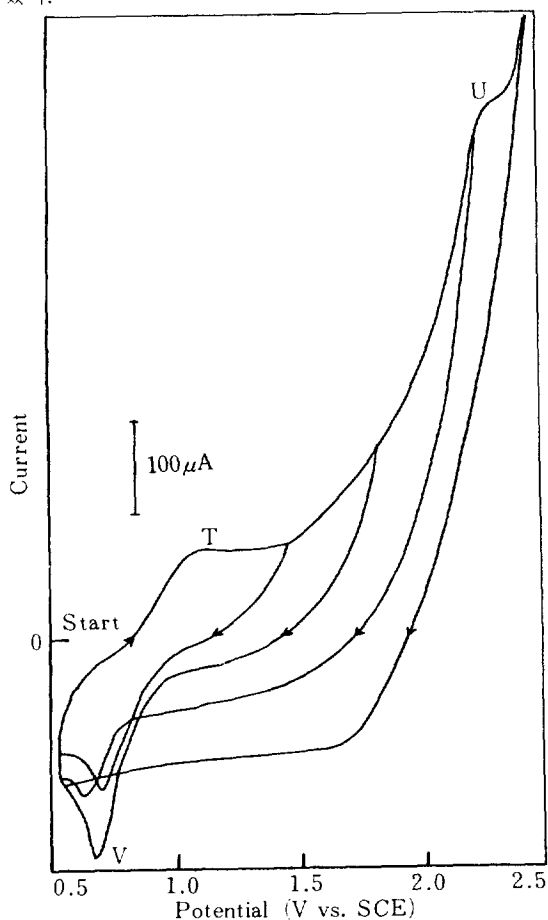


Fig. 9. Cyclic voltammograms for PbO_2 in 0.1N $NaClO_4$ - $1 \times 10^{-3}N$ KI at 100mV/sec, [program type 3].

S환원파가 Fig. 7과 8에서와 같이 전혀 형성되지 않는 것은 요오드 이온의 존재로서 산소원자의 흡착이 일어나지 않는 것으로 추정된다. 이는 또한 S환원파가 산소의 환원에 의한 것이 아니라 흡착된 산소원자의 환원임을 알 수 있다.

4. 결 론

중성 매질하에서 요오드 이온에 대한 사이클릭 볼타모그램으로부터 다음과 같은 전극반응이 추정되었다.

백금전극에서는 0.65, 1.15와 1.4V vs. S. C. E.에서 세개의 산화파가 형성되었으며, 이는 I_2 , IO^- 와 IO_3^- 의 전극반응에 기인하는 것이다.

이산화납전극에서는 1.1과 2.25V vs. S. C. E.에서 I_2 와 IO_3^- 의 전극반응의 산화파가 형성되었다.

백금과 이산화납전극에서 모두 I^- 이 흡착되며, I^-/I_2 과정은 가역적이었다.

References

1. Pfeifer, V. F. : Ind. Eng. Chem., **52**, 201 (1960).
2. Aiya, Y. et al. : J. Electrochem. Soc., **109**, 419 (1962).
3. Okamura, T. : Denki Kagaku, **37**, 569 (1969).
4. Nam, C. W. : J. Kor. Chem. Soc., **15**, 324 (1971).
5. Nam, C. W. : ibid, **18**, 373 (1974).
6. Lorenze, W. and Mühlberg, H. : Z. Phys. Chem., **17**, 129 (1958).
7. Schwabe, K. and Schwenk, W. : Electrochim. Acta, **9**, 1003 (1964).
8. Osteryoung, R. A. and Anson, F. C. : Anal. Chem., **36**, 975 (1964).
9. Herman, H. B. and Bard, A. J. : ibid, **35**, 2211 (1963).
10. Osteryoung, R. A. and Anson, F. C. : J. Electrochem. Soc., **110**, 926 (1963).
11. Toren, E. C. : Anal. Chem., **38**, 872 (1966).
12. Hurbbard, A. T. : ibid., **38**, 692 (1966).
13. Beran, P. and Bruchenstein, S. : ibid., **40**, 1044 (1968).

14. Kazarinov, V. E. : CA, **71**, 66720g (1969).
15. Lane, R. F. and Hurbbard, A. T. : J. Phys. Chem., **79**, 808 (1975).
16. Johnson, D. C. : J. Electrochem. Soc., **119**, 331 (1972).
17. Conway, B. E. et al. : Croat. Chem. Acta, **53**, 183 (1980).
18. Geissler, W. : Electrochim. Acta, **11**, 495 (1966).
19. Landsberg, R. : ibid., **11**, 495 (1966).
20. Dryhust, G. : Anal. Chem., **39**, 606 (1967).
21. Anson, F. C. and Lingane, J. J. : J. Am. Chem. Soc., **79**, 1015 (1957).
22. Latinen, H. A. and Enke, C. G. : J. Electrochem. Soc., **107**, 773 (1960).
23. Takamura, T. : Denki Kagaku, **39**, 445 (1971).
24. Conway, B. E. et al. : Anal. Chem., **45**, 1331 (1973).
25. Bard, A. J. : "Electrochemical Methods, Fundamentals and Application", John Wiley and Sons, New York, NY (1980).
26. Baker, B. G. : J. Electroanal. Chem., **97**, 189 (1979).
27. 佐藤祐一 : 電気化学, **48**, 223 (1980).
28. Charot, G. : "Electrochemical Reactions" Elsevier, Amsterdam, (1962).
29. Breiter, M. W. : Electrochim. Acta, **8**, 925 (1963).
30. Weast, R. C. : "CRC Handbook of Chem. and Phys.", 60th ed., CRC, Florida, (1979).
31. Carr, J. P. : Chem. Rev., **72**, 679 (1972).
32. Carr, J. P. et al. : J. Electrochem. Soc., **118**, 1062 (1971).
33. Barnova, : Elektrochimiya, **8**, 864 [CA, **77**, 69310h] (1972).