

요오드화칼륨 수용액의 양극산화 (제 4 보)

- 알칼리성 용액에서 Pt과 PbO₂ 전극에 대한
Iodide의 Cyclic voltammetry -

남종우 · 김학준*

인하대학교 화공과, *경남대학교 화공과
(1984년 4월 25일 접수, 1984년 8월 7일 채택)

Anodic Oxidation of Potassium Iodide solution (IV)

- Cyclic Voltammetry of Iodide on Pt and PbO₂
Electrodes in Alkali solution -

C. W. Nam · H. J. Kim *

Dept. of Chem. Eng., Inha University, *Dept. of Chem. Eng., Kyungnam University.

(Received 25 April 1984; accepted 7 August 1984)

요 약

0.1N KOH 전해질중에서 백금과 이산화납전극에 대한 요오드화이온의 전극반응을 삼각파 전위 주사법으로서 검토하였다. 그 결과는 다음과 같다.

백금전극에서는 0.45와 1.15V vs. S. C. E에서 I₂와 IO₃⁻가 생성되는 산화피이크가 형성되었다.

이산화납전극에서는 0.8, 1.3과 1.85V vs. S. C. E.에서 세개의 산화피이크가 나타나며, 이는 I₂, IO₃⁻와 IO₄⁻가 생성되는 전극반응에 기인하는 것이다.

Abstract - The oxidation of iodide on platinum and lead dioxide electrodes in 0.1N KOH electrolytes were investigated using the cyclic voltammetric technique. Results are summarized as following;

At platinum electrode the formations of I₂ and IO₃⁻ occurred on 0.45 and 1.15V vs. S.C.E., respectively.

At lead dioxide electrode three anodic peaks of I₂, IO₃⁻ and IO₄⁻ was formed on 0.8, 1.3 and 1.85V vs. S.C.E., respectively.

1. 서 론

산성하에서 강력한 산화제로 이용되고 있는 과요오드산염 [1]은 격막전해조에서 요오드산염을 중간 생성물로 하는 두단계 공정에 의해서 제조되어 왔다. 요오드화염에서 요오드산염까지의 1단계 공정에서는 백금과 이산화납양극이 양호한 전류효율을 나타내는 반면 요오드산염에서 과요오드산염까지의 2단계 공정에서는 이산화납양극 만이 높은

전류효율을 나타낸다 [2~5].

요오드화이온의 전극반응을 추정된 것은 산성매질 하에서 주로 백금전극에 의하여 방사전기화학적연구 [6, 7]와 각종 전기화학적 연구 [8~13]이다. 중성매질 하에서의 요오드화이온의 전극반응은 전보 [14]에 의하여 정성적인 기초연구로서 발표되었으나 알칼리성에서는 아직 연구된 바가 없다.

본 논문에서는 종래의 I⁻→IO₃⁻→IO₄⁻의 격막전해조에 의한 2단계 공정을 I⁻→IO₄⁻의 무격막 전

해조에 의한 1 단계 공정으로 하기 위한 기초연구로서 알칼리성에서 백금과 이산화납전극에 대한 요오드화이온의 전극반응을 사이클릭 볼타메트리 (Cyclic Voltammetry) 법으로 추정하였다.

2. 실험방법

2-1. 시 약

모든 시약은 Kanto제 특급 시약을 사용하였으며, 이온교환수지를 통과시킨 물을 재 증류한 것으로서 용액을 조제하였다. 볼타모그램을 측정하기 전에 10분간 질소가스를 통과시켜 용존산소를 구축하였다.

2-2. 전 극

백금전극은 일본 Toa Electronics제 직경 1mm의 디스크(Disk) 전극이며, 이산화납전극은 일본 삼화화학제 판상 이산화납을 직경 1mm의 원주형이 되도록 연마하여 은선으로 연결한 후 유리관에 삽입하고 예폭시 수지로 경화시켜 사용하였다. 매회 전극으로 이용하기 전에 전극표면을 0.05미크론 카아보라담에서 매끄럽게 연마하고, 지지 전해질을 적신 여과지에서 재 연마한 후 백금전극은 지지 전해질용액 중에서 환원처리를 하였으며 이산화납전극은 교환되는 지지 전해질 용액 중에서 약 5분간 침지하였다. 대극은 약 12cm²의 백금판을 사용하였다.

2-3. 측 정

전극과 용액을 고정시킨 상태에서 사이클릭 볼타모그램(이하 CV라 칭함)을 Beckman제 Electros-can 30으로서 측정하였다. 측정 전위는 모두 포화 칼로멜전극(S. C. E.)에 대한 것이며 작용전극의 2 cm 아래에 luggin노세관으로서 접근시켰다.

지지 전해질인 0.1N KOH에 I⁻을 10⁻³M로 한 경우와 지지 전해질만의 공실험에 대하여 전보[14] 같이 삼각파 전위주사 프로그램들에 의하여 CV를 작성하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 백금전극

3-1-1. 공실험에 대한 CV

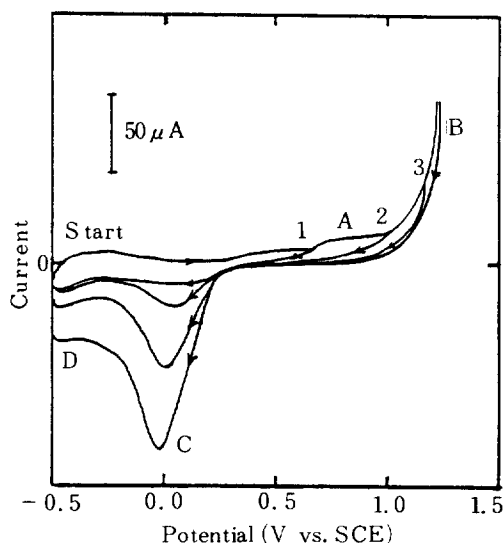
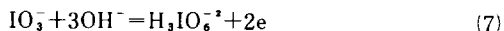
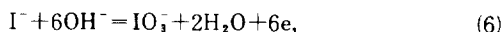
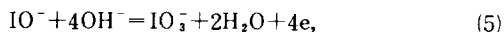
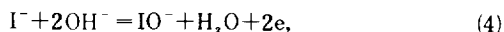
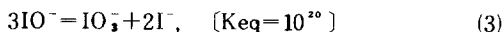
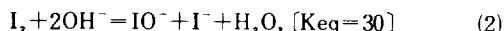


Fig. 1. Cyclic voltammograms on Pt 0.1N KOH at 100mV/sec.

0.1N KOH에서의 백금에 대한 CV를 Fig. 1에 나타내었다. 알칼리성에서의 수소(D파)와 산소발생영역(B파)에 대한 전위는 산성[13]과 중성[14]하에서의 CV에 비하여 각각 약 1V와 0.5V 정도 음전위측으로 편기되었다. 이는 알칼리성이 될수록 산소 및 수소발생전위가 음전위로 되는 것에 기인한다. 중성에서의 CV에서는 산소와 백금산화물의 환원파가 각각 2개로 분리되었으나[14] 알칼리성에서는 C의 환원피크만이 나타났다. 1, 2와 3 위치들의 양전위에서 음극적 반전스캐닝을 할수록 환원피크전류가 점점 커지는 것으로 보아 이는 A파의 백금산화물의 환원임을 알 수 있다.

3-1-2. 요오드화이온에 대한 CV

지지 전해질에 I⁻을 첨가시킨 경우의 CV를 측정하여 Fig. 2와 3에 나타내었다. 공실험에 대한 CV와 비교하여 산화피크전위 0.45와 1.15V에서 E와 F피크가 새로이 형성되었다. 알칼리성에서 I⁻에 대한 가능한 화학반응과 전극반응[15, 1]은



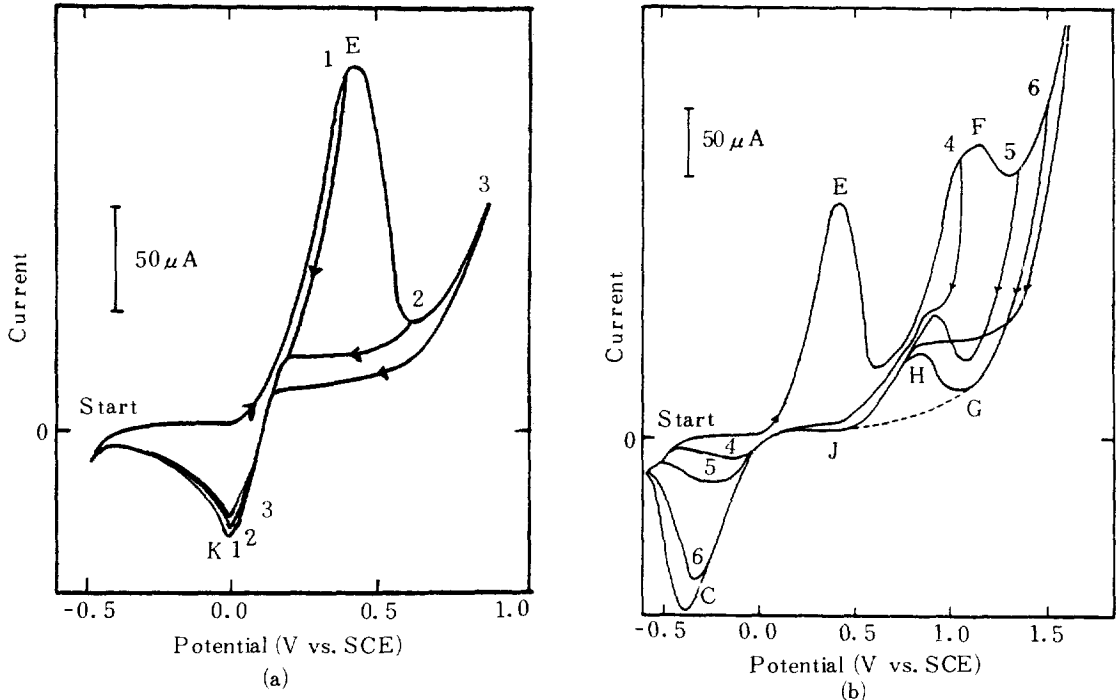


Fig. 2. Cyclic voltammogram on Pt in 0.1N KOH- 4×10^{-3} M KI at 100mV/sec.

(a) Scan range: $-0.5 \sim 0.85$ V vs. SCE (b) Scan range: $-0.6 \sim 1.6$ V vs. SCE

등이다. 첫번째로 나타난 E산화피이크는 (1)반응이며, K 환원피이크는 (1)의 역반응이라고 추정된다. 한편 E산화피이크의 급격한 변화로, 생성된 I_2 가 전극에 부착되는 것이 예상된다. 이를 규명하기 위하여 Fig. 2 (a)와 같이 E산화피이크 부근의 여러 전위에서 음극적 반전스캐닝을 하였다. 1보다 2와 3 위치의 전위에서 반전스캐닝하여 얻어진 K 환원 피이크는 오히려 약간 감소하며, E산화피이크전류(I_{pa})보다 K 환원피이크전류(I_{pc})가 작게 흐르는 것으로 나타났다. K 환원피이크의 감소는 전극에 부착된 I_2 의 일부가 전극 주위의 지지 전해질의 OH^- 에 의하여 (2)와 (3)반응으로 진행되고 나머지 I_2 가 환원되기 때문이라고 해석된다. 생성된 I_2 가 전극에 부착되는 현상은 무교반 상태에서 OH^- 의 확산으로 (2)반응이 늦어짐에 기인하는 것이다. 또한 E산화피이크와 K 환원피이크가 히스테리시스형으로 형성되어 가역적[16]인 것 같지만 가역조건중 산화 및 환원피이크전류가 같지 않으며, 산화피이크의 전위와 피이크전류의 반에 해당하는 전위의 차이가 56.5mV가 되지 않으므로 준가역반응(quasi reversible)이라고 볼 수 있다. 한편 Fig. 3과 같이 I^- 의

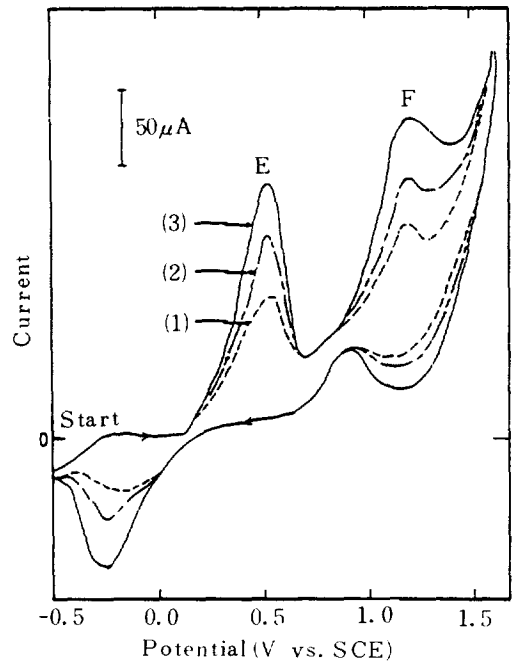


Fig. 3. Cyclic voltammograms on Pt in 0.1N KOH- (1) 1×10^{-3} (2) 2×10^{-3} (3) 4×10^{-3} M KI at 100mV/sec.

농도가 증가함에 따라 E산화피크가 커지므로 확산속임을 알 수 있다.

한편 Fig. 2 (b)에서 E피크 이외의 또 하나는 F산화피크는 (5) 또는 (6)전극생성에 의하여 IO_3^- 이 생성되는 것이라 추정된다. (3)반응은 IO^- 가 불안정하기는 하나 IO^- 환원전극반응에서 한계전류가 감지 될 정도로 충분히 느리다는 연구 [17]에 의하면 F피크는 (5)전극반응이라고 추정된다. I^- 농도가 증가하므로서 F산화피크가 커지는 Fig. 3에서 부터 확산속임을 알 수 있다.

5와 6 위치에서 음극적 반전스캐닝을 할 경우 G와 J사이가 점선으로 연결될 것으로 예상하였으나 H산화피크가 형성되었다. F에서 생성된 IO_3^- 가 (6)의 환원으로서 G 환원피크에서 I^- 가 생기고 I^- 이 H피크전위에서 IO_3^- 로 되는 것으로 해석된다.

3-2. 이산화납전극

3-2-1. 공실험에 대한 CV

0.1N KOH 중에서 이산화납전극의 CV를 Fig. 4에 나타내었다. 0V에서 양극적 스캐닝을 하여 산소발생에 해당하는 P 피크만을 얻었다. 산소발생시킨 후 -0.5V까지 반전스캐닝을 하고 다시 양극적 스캐닝을 할 경우에 O 피크가 새로이 형성되었다. pH 전위도표 [14]를 참고하면 Q 피크에서 PbO_2 전극표면이 PbO 로 되었다가 양전위 0.3V에서 PbO 가 PbO_2 로 산화되는 과정에서 O 피크가 나타난 것으로 추정된다.

3-2-2. 요오드화이온에 대한 CV

0.1N KOH에 I^- 의 농도를 증가시키면서 작성한 CV를 Fig. 5에 나타내었다. 낮은 농도에서는 T 산

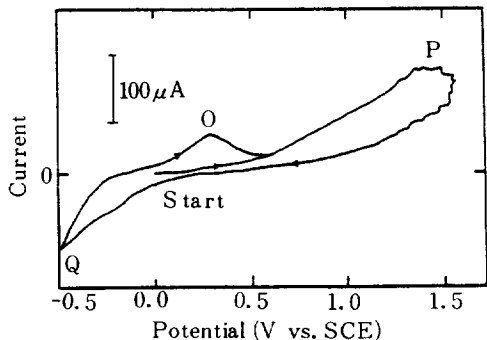


Fig. 4. Cyclic voltammograms on PbO_2 in 0.1N KOH at 100mV/sec.

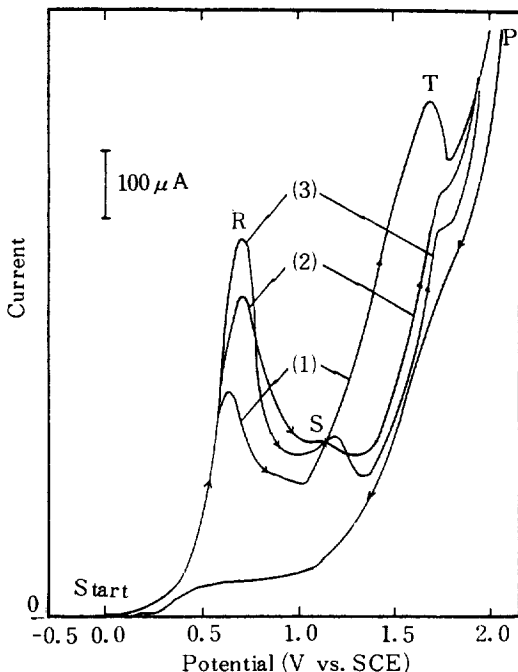


Fig. 5. Cyclic voltammogram on PbO_2 in 0.1N KOH: (1) 1×10^{-3} (2) 2×10^{-3} (3) 4×10^{-3} M KI at 100V/sec.

화피크 그리고 높은 농도가 될수록 R산화피크가 증대되며, S산화피크가 새로이 형성되고 T산화피크가 둔화되었다. I^- 에서 IO_3^- 까지의 가능한 산화과정은 $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 \rightarrow \text{IO}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$ 이며 Fig. 4와 비교하여 R, S와 T산화피크는 각각 I_2 , IO^- 그리고 IO_3^- 생성과라고 추정 된다.

농도가 증가함에 따라 R 피크전류가 거의 정량적으로 비례하며 피크전위가 양전위로 조금 편기되므로 알칼리성에서 이산화납전극에 대한 I^-/I_2 의 전극반응체는 비가역적 [16]이며 확산속이다. 스캐닝 속도에 따라 각 산화피크의 전위(E_p)와 최대전류(i_p)를 측정하여 Table 1에 나타내었다. $i_p/v^{1/2}$ 값이 거의 선형으로 되고 전위값이 양전위측으로 편기 [16] 되므로 농도증가에 따라 비가역 현상과 일치한다. 또한 Fig. 6과 같이 R 피크 전위보다 양전위인 1과 2 위치에서 음극적 반전스캐닝을 하였을 때의 환원과정은 히스테리시스형이 아니므로 복잡한 전극반응이 예상된다. 비가역적이고 복잡한 전극반응이므로 다음과 같은 전극반응이 가능하다.



Table 1. Scan rate and three anodic peaks for the voltammetry of iodide ions in 0.1N KOH solution at a PbO₂ electrode.

Scan rate		R peak			S peak			T peak		
ν (mV/sec)	$\nu_{1/2}$ (V/sec)	i_p (μ A)	E_p (V)	$i_p/\nu_{1/2}$	i_p (μ A)	E_p (V)	$i_p/\nu_{1/2}$	i_p (μ A)	E_p (V)	$i_p/\nu_{1/2}$
50	0.22	130	0.51	591	80	1.0	364	—	—	7
100	0.32	210	0.66	656	116	1.15	362	240	1.7	750
250	0.50	320	0.83	640	180	1.3	360	510	1.9	1020
500	0.71	410	1.05	577	270	1.48	380	—	—	—

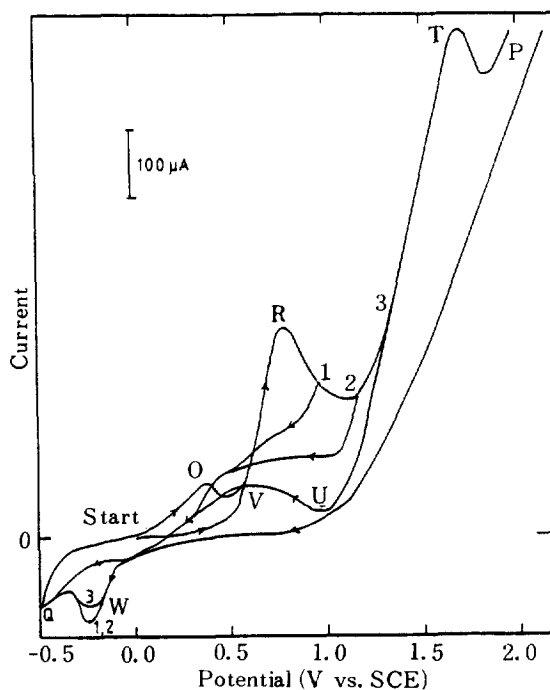
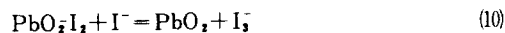
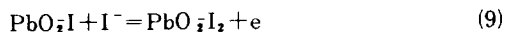


Fig. 6. Cyclic voltammogram on PbO₂ in 0.1N KOH- 1×10^{-3} M KI at 100mV/sec.



또한

R 피이크가 예리하게 나타나는 것은 이산화납전극 자체의 다공성으로 인하여 I⁻가 흡수 내지는 흡착되어 많은 전류가 흐르게 되고 전극표면에 I₂가 석출되기 때문이라고 해석된다. 실제로 전해액을 교반하지 않고 매크로(macro) 전해를 하면 전극에 스폰지 상태의 I₂가 많이 부착되는 것이 관찰되므로 (8)과 (11) 반응식에 의한 것보다 (8)과 (9) 전극반응에

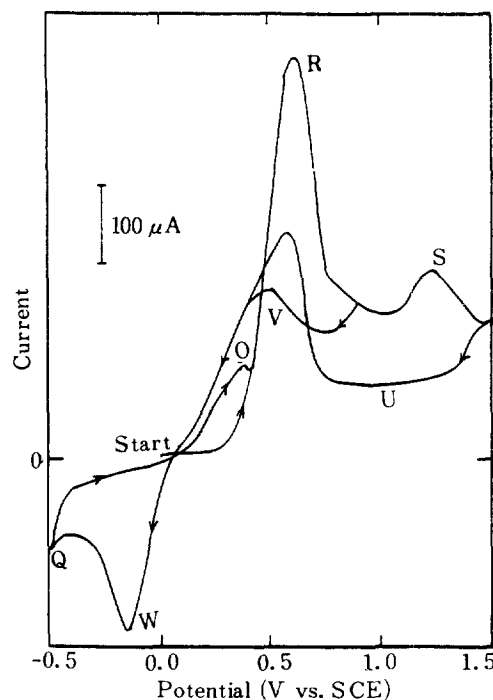


Fig. 7. Cyclic voltammogram on PbO₂ in 0.1N KOH- 4×10^{-3} M KI at 100mV/sec.

이어서 (10)반응에 의하여 I₂가 유리되는 것으로 추정된다.

낮은 농도에서는 S 피이크가 형성되지 않고 T 피이크가 높은 농도의 경우보다 더 크고 예리하게 나타난다. 낮은 농도에서는 백금전극의 경우와 같이 (2)와 (5)반응에 의하여 T 피이크만 형성되는 것으로 해석된다. 높은 농도에서는 R 피이크에서 생성된 I₂중 일부가 다음의 전극반응에 S 피이크가 나타나며, 여기서 IO⁻가 생성되는 즉시 IO₂의 생성전위(T 피이크)에 도달하고 곧 바로 산소발생전위에 이르기 때문에 T 피이크가 둔화된다고 추정된다. 이

는 Table 1에서와 같이 스캐닝 속도가 아주 느리면 R 피이크에서의 I_2 가 (2)와 (3)반응에 의하여 IO_3^- 가 생성되어 T 피이크가 형성되지 않으며, 스캐닝 속도가 너무 빠르면 높은 농도에서의 현상으로서 IO_3^- 의 생성이 산소발생피이크와 동시에 일어나므로 피이크가 나타나지 않는 것이다.

낮은 농도와 높은 농도에서 여러 양전위에서 음극적 반전스캐닝을 하여 Fig. 6 과 7에 나타내었다. 백금전극에서 음극적 스캐닝할 때 산화피이크 전류가 흘렀던 바와 같이 이산화납전극에서 (1)반응에 해당하는 V 피이크가 형성되었다. W 환원피이크는 (1)반응의 환원으로 추정되며, 공실험에서 PbO_2/PbO 이라고 추정된 Q 피이크전위에서 양극적 반전 스캐닝하면 0V에서 양극적 스캐닝할때 형성되지 않던 PbO/PbO_2 의 O 산화피이크가 나타난다.

4. 결 론

0.1N KOH 전해질중에서 백금과 이산화납전극에 대한 요오드화이온의 전극반응을 사이클릭 볼타메트리법으로서 검토하였다. 그 결과는 다음과 같다.

백금전극에서는 0.45와 1.15V vs. S. C. E.에서 I_2 와 IO_3^- 가 생성되는 산화피이크가 형성되었다. I^-/I_2 계의 전극반응은 준 가역적이며 확산율속단계이다.

이산화납전극에서는 0.8, 1.3과 1.85V vs. S. C. E.에서 세개의 산화피이크가 나타나며, 이는 I_2 , IO^- 와 IO_3^- 가 생성되는 전극반응에 기인하는 것이다. I^-/I_2 의 전극반응은 비가역적이며 확산율속이고 IO_3^- 의 생성반응은 산소발생과 경쟁적이다.

REFERENCES

1. Parker, S.P. : "Encyclopedia of chemistry," McGraw-Hill Inc., New York (1983).
2. Pfeifer, V.F. : Ind. Eng. Chem., **52**, 201 (1960).
3. Aiya, Y. et al. : J. Electrochem. Soc., **109**, 419 (1962).
4. Nam, C.W.: J. Kor. Chem. Soc., **15**, 324 (1971).
5. Nam, C.W. : ibid, **18**, 373 (1974).
6. Schwabe, K. and Schwenk, W. : Electrochim. Acta, **9**, 1003 (1964).
7. Osteryoung, R.A. and Anson, F.C.: Anal. Chem., **36**, 975 (1964).
8. Beran, P. and Bruchenstein, S. : ibid, **40**, 1044 (1968).
9. Kazarinov, V.E. : CA, **71**, 66720g (1969).
10. Lane, R.F. and Hubbard, A.T. : J. Phys. Chem., **79**, 808 (1975).
11. Jonson, D.C. : J. Electrochem. Soc., **119**, 331 (1972).
12. Conway, B.E. et al. : Croat. Chem. Acta, **53**, 183 (1980).
13. 김학준, 남종우 : 경남대학교 논문집, **10**, 139 (1983).
14. 김학준, 남종우 : 화학공학, **22**, 153 (1984).
15. Weast, R.C. : "CRC Handbook of Chem. and Phys." 60th ed., CRC, Florida (1979)
16. Bard, A.J.: "Electrochemical Methods," John Wiley Inc., (1980).
17. Charot, G.; "Electrochemical Reactions," Elsevier, Amsterdam, (1962), Souchay, P.: Anal Chim. Acta, **2**, 17 (1948).

1. Parker, S.P. : "Encyclopedia of chemistry,"