

요오드이온 매체 아황산가스용액의 양극산화반응

조병원·윤경석·정인재*

한국과학기술원 화학공학부

*한국과학기술원 화학공학과

(1987년 9월 24일 접수, 1987년 12월 3일 채택)

Anodic Oxidation of Iodide-Mediated Sulfur Dioxide Solution

Byung Won Cho, Kyung Suk Yun and In Jae Chung*

Division of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received 24 September 1987; accepted 3 December 1987)

요약

회전원판전극 및 회전고리-원판전극측정법으로 요오드이온 매체 아황산가스용액의 양극산화반응에 대한 반응특성 및 반응기구를 연구하였다. 중간생성물인 요오드 및 요오드산이 탐지되었으며, 요오드이온의 전기화학적 산화반응과, 아황산가스와 산화생성물과의 화학반응으로 이루어진 촉매반응기구가 규명되었다. 한계전류는 원판전극의 회전속도가 증가함에 따라 요오드의 제거반응이 빨리 이루어지므로써 증가하였다. 아황산가스의 전기화학적 산화반응은 거의 일어나지 않았다. 요오드이온 매체 아황산가스용액의 전기화학적 반응에서의 수집효율은 요오드이온의 전기화학적 반응에서의 수집효율보다 훨씬 낮게 나타났으며, 전극의 회전속도가 증가함에 따라 증가하였는데, 이로 부터 촉매반응기구를 확인할 수 있었다.

Abstract—The method of RDE and RRDE measurements was used to investigate the characteristics and the mechanism of the anodic oxidation of iodide-mediated sulfur dioxide solution. The intermediate products such as iodine and iodate were detected and the catalytic reaction mechanism which was composed of the electrochemical oxidation of iodide and the chemical reaction between sulfur dioxide and oxidized products was disclosed. The limiting current was increased with the increase of rotation speed of disk electrode which brought about the rapid reaction of iodine removal. The electrochemical oxidation of sulfur dioxide did not nearly occur. The collection efficiency in the electrochemical reaction of iodide-mediated sulfur dioxide solution was greatly lower than that in the electrochemical reaction of iodide and increased with the increase of rotation speed of electrode, which confirmed the catalytic reaction mechanism.

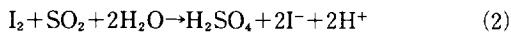
1. 서론

아황산가스의 전기화학적 산화반응은 기초연구 및 응용에 있어서 매우 관심이 집중되어 온 분야로 연료전지의 에너지발생[1], 수용액의 전기분해에 의한 수소발생[2] 및 황화광물의 전해석출[3] 등에 많이 이용되고 있

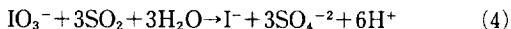
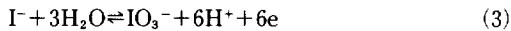
는데, 이는 아황산가스가 소극성매체로 작용하여 양극 반응의 에너지소모를 대폭 감소시킬 뿐만 아니라 가스 발생 없이 황산을 제조할 수 있기 때문이다. 그러나 아황산가스에 의한 소극성효과는 아황산가스의 환원-산화 변환생성물의 강한 흡착으로 인하여 만족할 만한 효과를 나타내지 못하고 있으므로, 근래에는 요오드이온을

첨가하여 소극성효과를 증진시키는 방안이 강구되어 몇몇 연구가들이 이에 대한 연구를 보고하였다[4, 5].

본 저자들은 이미 전위주사법으로 이에 대한 연구를 실시하여 반응특성 및 반응기구를 보고한 바 있다[6]. 여기서 요오드이온의 소극성효과는 전극재질 및 전류밀도에 관계되며, 대체적으로 $0.25\text{ V} \sim 0.5\text{ V}$ 사이로 나타났다. 반응기구를 살펴보면 낮은 전위[1.0 V (vs SCE) 이하]에서의 양극산화반응기는 요오드이온의 요오드산으로의 전기화학적 산화반응과, 순차적으로 일어나는 요오드산과 아황산가스 사이의 화학반응으로 이루어졌다.



높은 전위[1.0 V (vs SCE) 이상]에서의 반응기구는 요오드이온의 요오드산으로의 전기화학적 산화반응과, 순차적으로 일어나는 요오드산과 아황산가스 사이의 화학반응으로 이루어졌다.



상기의 반응들은 전기화학적 촉매반응의 일종으로, 요오드이온은 전극근처의 반응층 내에서 화학반응에 의하여 재생되어 다시 양극산화반응을 하게 되므로 반응에 의하여 소모됨이 없이 계속 소극성매체로 전극반응에 참여하게 되며, 다만 아황산가스만 황산으로 산화된다. 또한 본 저자들은 경시전류변화측정법을 이용하여 본 전기화학적 촉매반응의 촉매전류에 대한 이론 및 특성을 연구 보고하였다[7]. 이와 아울러 황산용액 중에서의 요오드와 아황산가스 사이의 화학반응에 대한 반응동력학을 연구 보고하였다. 그러나 지금까지의 연구들은 주로 전위주사법 및 경시전류변화측정법을 이용한 것으로써, 이들 측정법의 한계로 인하여 본 반응과 같이 전기화학적 반응이 촉매반응기구로 일어나는 경우 명확한 반응기구 규명 및 중간생성물을 탐지할 수 없는 단점을 나타내고 있다.

본 연구에서는 회전원판전극(RDE, Rotating Disk Electrode) 및 회전고리-원판전극(RRDE, Rotating Ring-Disk Electrode) 측정법을 이용하여, 확산효과 조사 및 중간생성물의 탐지를 실시함으로써 보다 명확한 반응특성 및 반응기구를 연구하였다.

2. 실험

본 연구에 사용한 실험장치의 구성은 Fig. 1과 같으

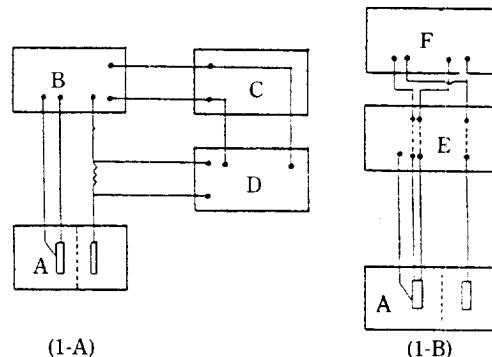


Fig. 1. Block diagram of potentiostat circuit for RDE(1-A) and RRDE(1-B) measurements (A: cell, B: potentiostat, C: programmer, D: X-Y recorder, E: dual potentiostat, F: chart recorder).

며, 전해조는 일본 Hokudo Denko사의 회전고리-원판전극장치(HR-103 A)를 사용하였다. 원판과 고리전극은 모두 백금으로 되어 있으며, 그 기하학적 면적은 모두 0.5 cm^2 로 동일하였다. 대전극으로는 나선형 백금전극이 사용되었으며, 기준전극으로는 포화칼로멜전극(SCE)이 사용되었는데, 본 보문에서 표기한 모든 전위들은 특별한 언급이 없는 한 이 기준전극을 기준으로 하여 나타낸 것이다.

회전원판전극측정법인 경우는 미국 PAR사의 Potentiostat(PAR 173)과 Programmer(PAR 175)를 사용하여 원판전극의 기준전극에 대한 전위를 제어하면서 각각의 회전속도에 대하여 X-Y 기록계(PAR 9002 A)로 전위-전류 분극곡선을 기록하였다.

회전고리-원판전극측정법인 경우는 일본 Hokudo Denko사의 Dual Potentiostat(HR-101 B)을 사용하여 원판전극과 고리전극의 전위를 기준전극에 대한 일정전위로 유지하면서, 그때에 흐르는 각각의 전류를 도표기록계(YEW 3036)로 기록하였다. 본 실험의 목적은 중간생성물의 검출에 있으므로 원판전극의 전위는 중간생성물이 충분히 생성될 수 있는 전위(0.5 V 이상)로 유지하고 고리전극의 전위는 중간생성물을 다시 환원시키기에 충분한 전위인 0 V 로 유지하였다.

전극의 전처리는 각 실험을 행하기 전에 다음과 같은 방법으로 실시하였다. 우선 전극표면을 #600사포 $\rightarrow 5\mu\text{m}$ 다이아몬드 $\rightarrow 1\mu\text{m}$ 다이아몬드 $\rightarrow 0.05\mu\text{m}$ 알루미나의 순서로 기계적 연마를 실시하여 거울과 같이 매끄럽게 한다. 연마된 전극을 진한 질산과 황산의 혼합액에 30초 정도 침적시켜 이물질을 제거하고 증류수로 잘 세척한 후,

최종적으로 전기화학적 전처리를 실시한다. 전기화학적 전처리는 0.5M 황산용액 중에서 전위구간을 -0.2V와 1.1V 사이로 하여 주사속도 $1\text{V}\cdot\text{sec}^{-1}$ 로 20분 정도 양극전위를 주기적으로 변화시킴으로써 실시한다. 전위를 주기변환시키는 목적은 실험을 실시하기 전에 전극 표면의 이물질에 의한 표면거칠음(surface roughening)을 감소시키기 위한 것이다.

양극액은 0.5M 황산에 각각 $\text{KI} + \text{SO}_2$, SO_2 , KI 를 용해시킨 용액을 사용하였으며, 음극액으로는 0.5M 황산을 사용하였다. 전해조는 약 500ml 용량의 크기로 양극액은 330ml, 음극액은 10ml를 사용하였다. 양극액과 음극액은 초자 frit(1Fig. 1의 전해조에서 점선으로 표시)으로 분리되었다. 양극과 음극간의 거리는 3cm로 항상 일정하게 유지하였다. SO_2 용해는 SO_2 가스(Anhydrous 99.98% min, Matheson)를 0.5M 황산용액에 기포화(bubbling) 시킴으로써 실시하였으며, 용액내의 SO_2 농도는 요오드적정법에 의하여 결정하였다[8]. 모든 실험은 실온($22 \pm 2^\circ\text{C}$)에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

회전원판전극상에서 요오드이온 매체 아황산가스용액의 양극산화분극곡선을 각각의 회전속도에 따라 구한 결과 Fig. 2와 같이 나타났다. 회전속도가 증가함에 따라 한계전류가 나타나기 시작하는 전위는 전위가 높아

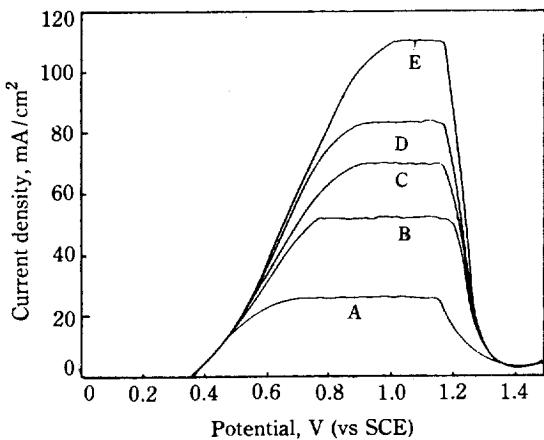


Fig. 2. Effect of rpm on the anodic oxidation rate in $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1.0\text{mM KI} + 50\text{mM SO}_2$ solution (Pt RDE, 5mV/sec , A: 100 rpm, B: 500rpm, C: 900rpm, D: 1600rpm, E: 2500rpm).

지는 양(+)의 방향으로 이동하였고, 한계전류가 나타나는 전위구간은 감소하였다. 한계전류 크기는 회전속도가 증가함에 따라 증가하였으나, 전위 1.1V 이상에서의 전류감소 현상은 회전속도가 증가함에 따라 현저하게 나타났다. 이같은 현상은 요오드이온 매체 아황산가스용액의 양극산화반응에 있어서 요오드의 제거반응[반응식(2)]이 울속단계라는 것[6, 7]을 다시 한번 확인시켜 주는 것으로 다음과 같이 설명할 수 있다. 한계전류가 나타나기 시작하는 전위가 회전속도가 증가함에 따라 양의 방향으로 이동하는 이유는, 회전속도가 증가함에 따라 전기화학반응에 의하여 전극표면에 생성되는 요오드의 제거반응이 빨리 이루어지게 되므로 제거반응 속도에 대응할 수 있는 충분한 양의 요오드가 생성될 때까지 전위가 양의 방향으로 이동하게 되기 때문이다. 요오드의 생성반응속도가 제거반응속도와 동일하게 되는 전위부터는 제거반응이 울속단계가 되기 때문에 한계전류현상이 나타나게 된다.

Fig. 3은 요오드이온 매체 아황산가스용액에서 한계전류와 회전속도의 제곱근과의 관계를 나타내는 것으로 한계전류는 회전속도의 제곱근에 비례하여 증가하였다.

Fig. 4는 요오드이온의 양극산화반응에 있어서 한계전류와 회전속도의 제곱근과의 관계를 나타내는 것으로 한계전류는 회전속도의 제곱근에 비례하여 증가하였다. 이는 일반적으로 전기화학반응이 확산지배를 따르는 경우 한계전류가 회전속도의 제곱근에 비례한다는 사실과

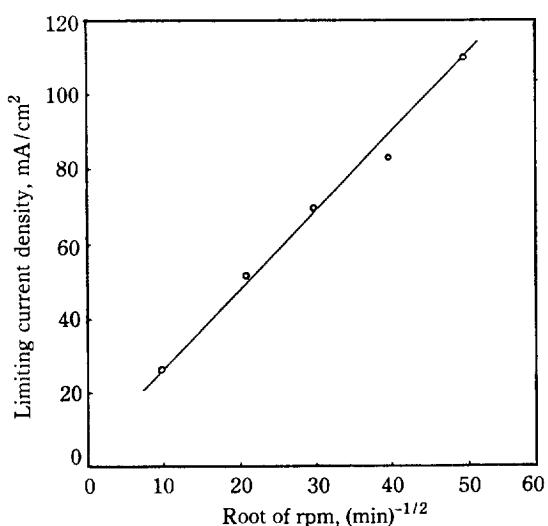


Fig. 3. The relationship between limiting current density and root of rpm in $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1.0\text{mM KI} + 50\text{mM SO}_2$ solution (Pt RDE).

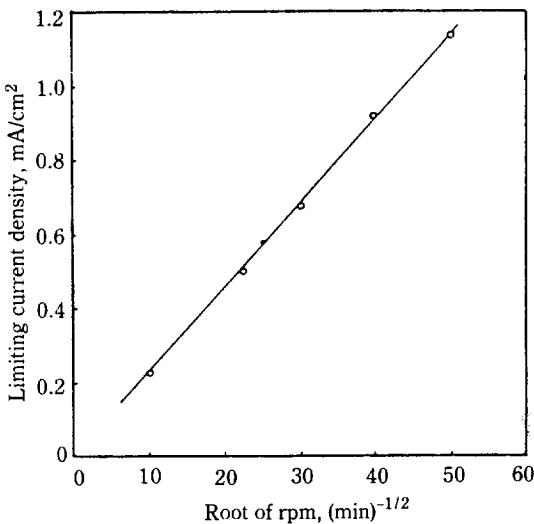


Fig. 4. The relationship between limiting current density and root of rpm in 0.5M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0\text{mM KI}$ solution (Pt RDE).

일치하는 것으로[9, 10], 요오드이온의 양극산화반응이 확산지배반응, 즉 다시 말하여 요오드의 제거반응이 울속단계라는 것을 나타내 준다. 따라서 Fig. 3에 나타난 현상은 요오드이온 매체 SO_2 용액에 있어서 요오드의 제거반응, 즉 다시 말하여 요오드와 SO_2 사이의 화학반응이 울속단계라는 것을 나타내 준다. 그러므로 회전속도 증가에 따른 한계전류 증가현상은 회전속도가 증가함에 따라 양극산화반응의 생성물인 요오드의 제거반응이 빨리 이루어지기 때문으로 사료된다.

Fig. 5는 SO_2 용액에 대한 양극산화분극곡선을 각각의 회전속도에 따라 나타낸 것이다. 한계전류 현상은

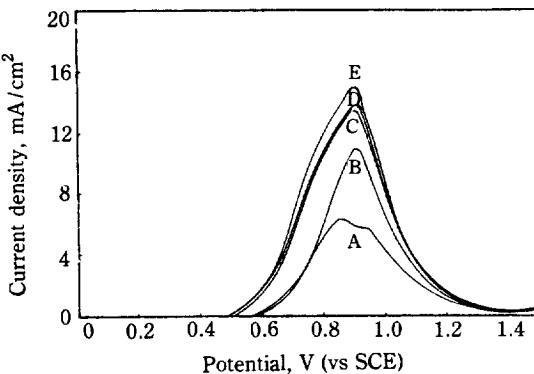


Fig. 5. Effect of rpm on the anodic oxidation rate in 0.5M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 50\text{mM SO}_2$ solution (Pt RDE, 5mV/sec, A: 0rpm, B: 100rpm, C: 500rpm, D: 1600rpm, E: 2500rpm).

나타나지 않았고 다만 최고전류가 회전속도가 증가함에 따라 증가하였으나, 그 증가량은 현저하게 나타나지 않았다. 이 그림과 Fig. 2를 비교하여 보면 알 수 있듯이, 동일한 회전속도에 대하여 요오드이온 매체 SO_2 용액에서의 한계전류가 훨씬 크게 나타났다. 이는 Matveeva 등[4]이 제시한, 0.4 V~1.0 V (vs Ag/AgCl) 전위에서는 SO_2 의 양극산화반응이 대부분 일어난다는 제시가 잘못된 제시라는 것을 확증하는 것이다. 만일 이 전위구간에서는 SO_2 의 양극산화반응이 일어난다면, 요오드이온 매체 SO_2 용액에서의 한계전류는 SO_2 용액에서의 한계전류와 동일하여야 할 것이다. 일반적으로 평형전위가 다른 화학종을 포함하고 있는 용액의 분극곡선을 보면, 한 화학종이 한계전류에 이른 후 전위가 증가하여 다른 화학종의 전기화학적 반응이 일어나면 먼저 일어나는 반응의 한계전류에 새로운 반응에 대한 한계전류가 포함되어 한계전류는 증가하여 나타나게 된다. 본 요오드이온 매체 SO_2 용액의 양극산화반응이 경우도 만일 SO_2 의 양극산화반응이 일어난다면, 처음 한계전류에 이른 후 전위가 증가하여 SO_2 의 양극산화반응이 일어나는 전위에 이르면 먼저 일어나는 반응의 한계전류에 SO_2 의 양극산화반응에 의한 전류가 포함되어 한계전류가 크게 증가하여야 할 것이다. 그러나 SO_2 가 양극산화되는 전위에 이르러도 한계전류가 동일하게 나타나는 것으로 미루어 보아, 본 요오드이온 매체 SO_2 용액의 양극산화반응에서는 SO_2 자체의 양극산화반응이 거의 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 이는 경시전위변화측정법에서의 실험결과인, SO_2 자체의 양극산화반응은 거의 일어나지 않는다는 사실[11]과 일치하는 것이다.

본 요오드이온 매체 SO_2 용액에서 SO_2 가 양극산화되는 전위에 이르러도 SO_2 의 양극산화반응이 거의 일어나지 않는 이유의 하나는 요오드이온이 SO_2 보다 강한 흡착력[4]을 가지고 있어서 전극표면으로의 SO_2 흡착을 방해하기 때문으로 사료된다. 또 다른 이유의 하나는 반응속도의 관점에서 생각할 수 있는데, 요오드이온의 요오드로의 양극산화반응의 비반응속도상수(specific reaction rate constant)를 보면 $0.03 \text{ cm}^4/\text{mole}\cdot\text{sec}$ [12]로, SO_2 용액의 양극산화반응의 비반응속도상수인 $5 \times 10^{-13} \text{ cm/sec}$ [13]보다 훨씬 크다. 따라서 요오드이온과 SO_2 가 예를 들어 같은 양이 전극표면에 흡착되어 똑같이 반응에 참여하게 될지라도 SO_2 의 반응속도는 요오드이온의 반응속도에 비하여 매우 작으므로 상대적으로 SO_2 의 양극산화반응으로 나타나는 전류효과는 거의 없을 것으로 사료된다. 또한 Fig.

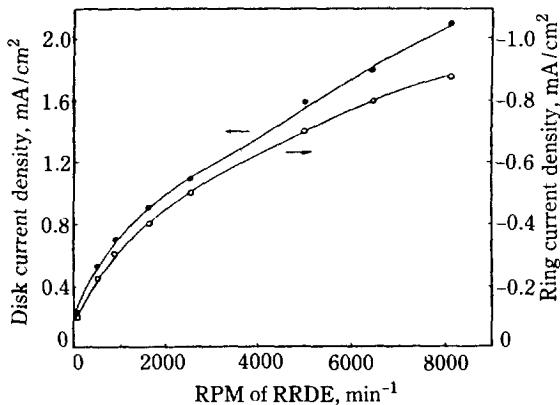


Fig. 6. The disk and ring current densities with the rpm of RRDE in 0.5M H₂SO₄ + 1.0mM KI solution (E_D=0.7 V, E_R=0V).

5에 나타난 바와 같이 SO₂의 양극산화반응에 있어서 회전효과, 즉 물질전달효과가 크게 나타나지 않은 이유도 비반응속도상수가 매우 작기 때문으로 사료된다.

본 요오드이온 매체 SO₂ 용액의 양극산화반응에 있어서 중간생성물인 요오드 및 요오드산의 탐지를 위하여, 우선 요오드이온의 양극산화반응에서의 산화생성물인 요오드 및 요오드산을 회전고리-원판전극측정법으로 탐지하는 것이 바람직하다. Fig. 6은 원판전극의 전위를 요오드이온이 충분히 산화될 수 있는 전위인 0.7 V로 하고, 고리전극의 전위를 산화생성물인 요오드가 충분히 환원될 수 있는 전위인 0V로 고정하여 각각의 회전속도에 대하여 원판전극의 산화전류 및 고리전극의 환원전류를 나타낸 것이다. 회전속도가 증가함에 따라 원판 및 고리전극의 전류가 증가하였다. 이는 앞에서도 언급한 바와 같이 원판전극의 전류가 증가한 것은 회전 속도가 증가함에 따라 요오드의 제거반응이 빨리 이루어지기 때문이며, 또한 이와 아울러 고리전극으로의 요오드 확산이 증가하여 요오드의 환원반응이 많이 이루어지기 때문에 고리전극의 전류가 증가하게 되는 것이다. Fig. 7은 회전속도와 고리전극의 전위를 고정시킨 후 요오드이온의 전기화학적 반응을 원판전극의 전위를 변화시키면서 원판전극의 산화전류와 고리전극의 환원전류로 나타낸 것이다. 산화전류가 증가할수록, 다시 말하여 요오드이온의 산화생성물인 요오드와 요오드산(1.0 V 이상)이 많이 생성될수록 고리전극으로의 요오드 및 요오드산의 확산이 증가되어 고리전극의 환원전류가 증가하였다.

이상의 결과로 부터 알 수 있듯이 요오드이온 매체

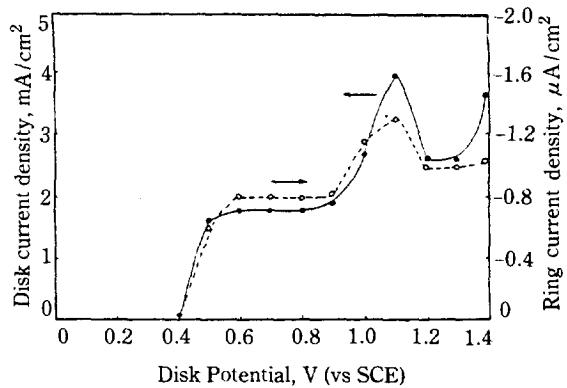


Fig. 7. The disk and ring current densities with the disk potential in 0.5M H₂SO₄ + 1.0mM KI solution (E_R=0V, 6400rpm).

SO₂ 용액의 양극산화반응에서의 중간생성물인 요오드 및 요오드산을 회전고리-원판전극측정법으로 탐지할 수 있을 것으로 사료된다. Fig. 8은 원판전극 및 고리전극의 전위를 각각 0.7 V, 0V로 고정한 후 요오드이온 매체 SO₂ 용액에 대하여 실험한 결과로 고리전극의 환원전류가 검출되었다. 특히 원판전극에 전위를 가하지 않고 고리전극의 전위를 0V로 하였을 경우 고리전극의 환원전류(점선으로 표시)는 회전속도에 관계없이 거의 미량이었다.

Fig. 9는 요오드이온이 용해되지 않은 SO₂ 용액에 대한 실험결과이다. 원판전극의 산화전류는 회전속도가 증가함에 따라 다소 증가하였으나, 고리전극의 환원전류는 회전속도에 관계없이 거의 미량으로 나타났다. 이

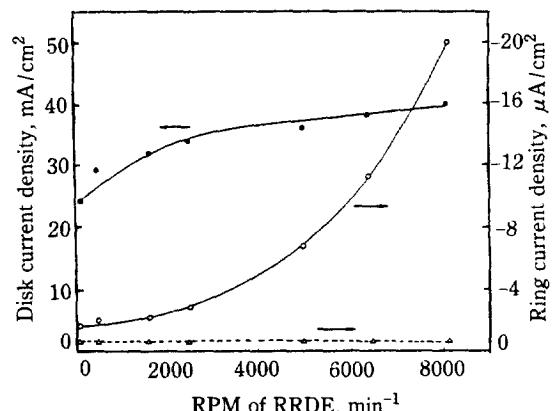


Fig. 8. The disk and ring current densities with the rpm of RRDE in 0.5M H₂SO₄ + 1.0mM KI + 50mM SO₂ solution (E_D=0.7V, E_R=0V, Δ: E_R=0 only).

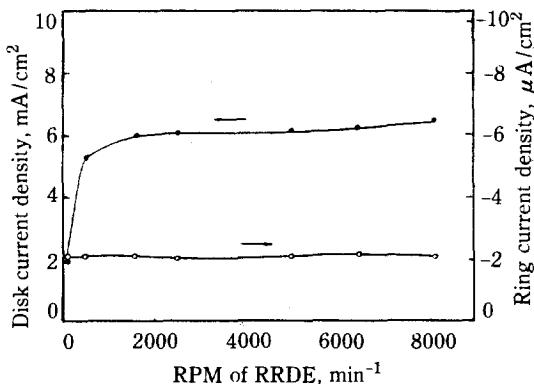


Fig. 9. The disk and ring current densities with the rpm of RRDE in $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 50\text{mM SO}_2$ solution ($E_D = 0.7\text{V}$, $E_R = 0\text{V}$).

러한 현상은 SO_2 의 양극산화반응이 비가역적인 반응이므로 반응생성물이 다시 환원되지 않기 때문에 고리전극에서 원판전극에서의 반응에 관계없이 항상 일정한 전류전류(residual current)가 흐르기 때문으로 사료된다.

이상의 결과로 미루어 볼 때, Fig. 8에 나타난 고리전극에서의 환원전류는 본 양극산화반응의 중간생성물인 요오드의 환원에 의한 것으로 사료된다. 또한 원판전극의 산화전류가 증가할수록 고리전극의 환원전류가 증가한 것은 중간생성물인 요오드가 많이 생성되어 고리전극에서 많이 환원되기 때문으로 사료된다. Fig. 10은 회전속도와 고리전극의 전위를 고정시킨 후, 본 양

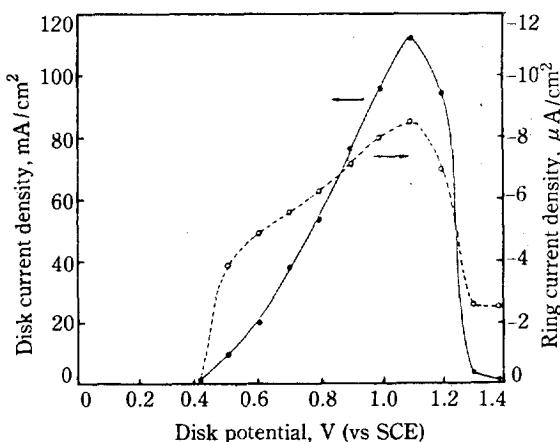


Fig. 10. The disk and ring current densities with the disk potential in $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1.0\text{mM KI} + 50\text{mM SO}_2$ solution ($E_R = 0\text{V}$, 6400rpm).

극산화반응에 대하여 원판전극의 전위를 변화시키면서 실험한 결과이다. 산화전류가 증가할수록 고리전극의 환원전류가 증가하였으며, 특히 1.1V 부근에서는 중간생성물인 요오드산의 환원으로 말미암아 환원전류가 크게 나타났다.

이상의 결과들을 종합하여 볼 때, 본 전기화학적 촉매산화반응은 요오드이온의 요오드 및 요오드산으로의 전기화학적 산화반응과, 순차적으로 일어나는 SO_2 와 산화생성물과의 화학반응으로 이루어졌다는 것을 규명할 수 있다.

회전고리-원판전극측정법에 있어서 고리전극에서의 수집효율(collection efficiency)은 원판전극에서 양극산화반응에 의하여 생성된 산화생성물이 고리전극에서 음극환원되는 정도를 나타내는 것으로, 원판전극에서의 산화전류에 대한 고리전극에서의 환원전류비로 나타낸다[9, 10]. Fig. 6에 나타난 전류치로 부터 요오드이온의 전기화학적 반응에 대한 수집효율을 계산한 결과 회전속도에 관계없이 거의 일정하였으며, 그 평균치는 0.43이었다. 일반적으로 화학반응을 수반하지 않는 전기화학적 반응이 화산지배를 따르는 가역적 반응인 경우에는 수집효율이 전극의 회전속도에 무관하다고 보고되어 있다[9, 10]. 또한 요오드이온의 전기화학적 반응은 앞에서도 언급한 바와 같이 화산지배를 따르는 가역적인 반응이다. 따라서 요오드이온의 전기화학적 반응에 있어서 수집효율은 회전속도에 관계없게 된다. 전기화학적 반응이 화산지배를 따르는 가역적 반응인 경우 수집효율을 이론적으로 구할 수 있는데[9-11], 계산 결과 0.41로 실험치와 거의 비슷하게 나타났다.

Fig. 11은 본 반응에 있어서 전극의 회전속도에 따른

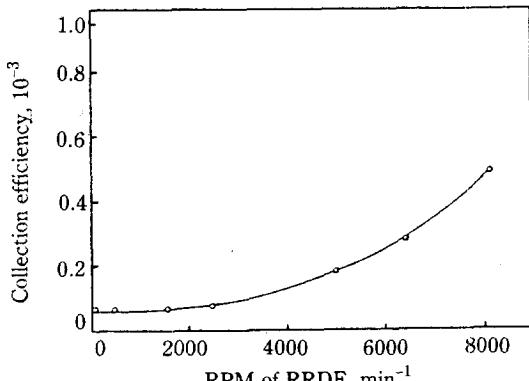


Fig. 11. Variations of collection efficiency with the rpm of RRDE in $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1.0\text{mM KI} + 50\text{mM SO}_2$ solution ($E_D = 0.7\text{V}$, $E_R = 0\text{V}$).

수집효율의 변화를 나타낸 것이다. 수집효율은 요오드이온의 전기화학적 반응인 경우와는 달리 상당히 낮게 나타났으며, 회전속도가 증가함에 따라 증가하였다. 수집효율이 상당히 낮게 나타난 것은 중간생성물인 요오드가 SO_2 와 빨리 화학반응을 하므로, 요오드이온의 전기화학적 반응과 비교하여 상대적으로 원판전극의 산화전류는 증가하고, 이에 반하여 고리전극에 확산되는 요오드는 매우 적게되어 고리전극의 환원전류가 매우 감소하기 때문인 것으로 사료된다. 일반적으로 전기화학적 반응이 촉매반응기구인 경우에는 화학반응이 빠르면 빠를수록 중간생성물이 빨리 없어지게 되므로, 고리전극에서 전기화학적 반응을 하는 중간생성물의 양이 감소하게 되어 수집효율은 낮게 되며, 또한 회전속도가 증가함에 따라 고리전극으로의 중간생성물의 확산이 증가하게 되므로 수집효율은 증가하게 된다[9, 10]. 따라서 본 반응에 있어서 수집효율이 낮게 나타난 현상과 회전속도 증가에 따라 수집효율이 증가하는 현상은 본 전기화학적 반응의 반응기구가 촉매반응기구로 이루어졌기 때문이다.

4. 결 론

본 요오드이온 매체 아황산가스용액의 양극산화반응을 회전원판전극 및 회전고리-원판전극측정법으로 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중간생성물인 요오드 및 요오드산을 탐지함으로써, 본 반응이 요오드이온의 요오드 및 요오드산으로의 전기화학적 산화반응과, 순차적으로 일어나는 SO_2 와 산화생성물과의 화학반응으로 이루어졌다는 것을 규명할 수 있었다.
2. 한계전류는 원판전극의 회전속도가 증가함에 따라

요오드의 제거반응이 빨리 이루어지므로써 증가하였다.

3. 본 실험조건에서 SO_2 의 전기화학적 산화반응은 거의 일어나지 않았다.

4. 본 전기화학적 반응에서의 수집효율은 요오드이온의 전기화학적 반응에서의 수집효율보다 훨씬 낮게 나타났으며, 전극의 회전속도가 증가함에 따라 증가하였다.

REFERENCES

1. Spotnitz, R.M., Loeffler II, C.E. and Langer, S.H.: *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 403 (1981).
2. Lu, P.W.T., Garcia, E.R. and Ammon, R.L.: *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 347 (1981).
3. Ziegler, D.P., Dubrovksy, M. and Evans, J.W.: *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 625 (1981).
4. Matveeva, E.S., Shepelin, V.A. and Kasatkin, É. V.: *Électrokhimiya*, **20**, 316 (1984).
5. Matveeva, E.S. and Kasatkin, É. V.: *Électrokhimiya*, **20**, 586 (1984).
6. Cho, B.W., Yun, K.S. and Chung, I.J.: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1664 (1987).
7. Cho, B.W., Yun, K.S. and Chung, I.J.: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2175 (1987).
8. Kolthoff, I.M.: "Volumetric Analysis Vol. III", Interscience Publishers Inc., N.Y. (1957).
9. Bard, A.J. and Faulkner, L.R.: "Electrochemical Methods", John Wiley&Sons, N.Y. (1980).
10. Albery, W.J. and Hitchman, M.L.: "Ring-Disc Electrodes", Clarendon Press, Oxford (1971).
11. Cho, B.W.: Ph. D. Dissertation, KAIST, Seoul, Korea (1987).
12. Jordan, J. and Javick, R.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1264 (1958).
13. Seo, E.T. and Sawyer, D.T.: *Electrochim. Acta*, **10**, 239 (1965).