

이산화망간전극에 의한 요오드이온의 양극산화

남종우·이충영·이정희*

인하대학교 공과대학 화학공학과

*금성전선(주) 기술연구소

(1988년 7월 28일 접수, 1988년 12월 27일 채택)

Anodic Oxidation of Iodide on Manganese Dioxide Electrode

Chong-Woo Nam, Choong-Young Lee, and Jung-Hee Lee*

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon, Korea

*Gold Star Cable R&D Center, Anyang, Kyungki-Do, Korea

(Received 28 July 1988; accepted 27 December 1988)

요 약

열분해법으로 제작한 $\text{Ti/RuO}_2/\text{MnO}_2$ 전극을 사용하여 산성용액중에서 요오드화칼륨에 대한 cyclic voltammogram 및 전류-전위 곡선을 측정하고 요오드이온의 산화에 의한 요오드산이온의 생성반응 내용을 검토하였다.

요오드이온은 가역적인 제 1단계 전극반응을 통하여 요오드로 산화되며 요오드는 비가역적인 제 2단계 전극반응에 의하여 요오드산이온으로 산화된다.

각 단계의 전극반응은 확산지배과정으로 제 1단계 반응은 제 2단계 반응에 비하여 상대적으로 빠르게 진행된다.

산성하에서 요오드의 생성반응은 pH에 거의 무관하며 요오드산이온의 생성반응은 pH가 증가함에 따라 느리게 진행되는 것으로 나타났다.

Abstract—A study on the formation of iodate produced by oxidation of iodide was performed with cyclic voltammetry and polarization curve measurement in acidic media on the $\text{Ti/RuO}_2/\text{MnO}_2$ electrode prepared by thermal decomposition method.

Iodide is oxidized to iodine by the first reversible electrode reaction and then iodine is oxidized to iodate by the second irreversible electrode reaction.

Each step of electrode reaction is controlled by diffusion and the reaction rate of the first step is relatively faster than the second step.

The effect of pH on formation of iodine is negligible and the reaction rate of the second step is become slow according to pH increase in acidic media.

1. 서 론

티타늄 기판에 금속산화물을 피복시킨 Ti/RuO_2 등의 DSA가 개발된 이래 MnO_2 , IrO_2 와 같은 천이금속 산화물 전극에 대한 관심이 높아지고 있으며[1-5] 최근에는 이들 전극을 식염전해[6, 7] 뿐만 아니라 물전해[3, 7], 유기전해[8, 9] 등에도 응용하고자 하는 연구가 활발해지고 있다.

이들 천이금속의 산화물은 rutile-type 결정구조로써 낮은 산소과전압 및 염소과전압을 가지며 산, 알칼리에 대하여 내식성이 강한 금속전도성의 특성을 나타낸다[10]. 또한 Ti/RuO_2 와 같은 금속산화물 전극은 전처리된 티타늄 기판에 각종 금속염으로 조제한 피복용액을 코팅한 후 열분해하여 제작하는 방법이 흔히 이용되고 있으며 열분해법에 의하여 제작된 금속산화물 전극은 각종 전극반응에 있어 촉매적 활성을 지니는 특징이 있다[10, 11].

한편 요오드이온의 양극산화에 의한 요오드산염의 전해제조는 이미 여러 연구자들에 의하여 검토[12-17]되어 왔다. 요오드이온은 2단계의 전극반응을 통하여 요오드의 생성과정을 거쳐 요오드산이온으로 산화되는 것으로 보고[12, 18, 19]되어 있으며 이 경우 대부분은 백금과 같은 비활성 양극이나 다공성의 이산화납전극을 사용하였다.

따라서 본 연구에서는 요오드이온으로부터 요오드산염을 전해제조할 경우 요오드이온의 산화에 대한 천이금속 산화물 전극의 성능을 비교하기 위한 연구의 일환으로 열분해법에 의하여 MnO_2 피막 전극을 제작하고 산성용액중에서 요오드이온의 산화에 의한 요오드산이온의 생성반응 내용을 검토하고자 하였다.

요오드이온의 산화반응 내용은 주로 cyclic voltammogram(이하 C.V라 칭함)에 의하여 검토하였으며 전류-전위 곡선을 측정하여 각 단계의 반응속도를 비교하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 전해질용액

C.V 및 전류-전위 곡선 측정에 사용된 KI와 KIO_3 는 Wako제 특급이었으며 전극 제작용 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 는 Aldrich제였다. 그밖의 모든 시약은 Hayashi 제 1급 시약을 사용하였다.

용액조제용 물은 1차 증류 후 이온교환수지를 통과시

킨 순수를 사용하였으며 모든 전해질용액은 사용하기 전에 용존 산소의 영향을 줄이기 위하여 10분간 질소가스를 통과시켰다.

2-2. 전극 제작

Ti/RuO_2 와 같이 티타늄 기판에 직접 MnO_2 를 피복할 경우에는 티타늄 표면의 TiO_2 와 MnO_2 의 고용체 형성이 용이하지 않기 때문에[20] 부착력이 약하게 된다. 따라서 본 연구에서는 전기저항이 큰 TiO_2 의 영향을 줄이고 MnO_2 피막의 부착력을 향상시키기 위하여 MnO_2 와 비교적 용이하게 고용체를 형성하는 RuO_2 를 중간 피복물질로 한 $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{MnO}_2$ 전극을 제작하였다[21].

Ti기판의 전처리: 순도 99.9%의 티타늄 기판을 적당한 크기로 절단한 후 trichloroethylene에서 24시간 침적시켜 탈지한 다음 3% HF 중에서 3분간, 80°C의 60% H_2SO_4 에서 20분간, 80°C의 10% oxalic acid에서 3시간 동안 에칭하였다.

$\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{MnO}_2$ 의 제작: MnO_2 를 피복하기 이전에 전보에서와 같은 방법으로[22] RuO_2 를 피복한 후 0.3 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 용액을 코팅하여 70°C에서 건조시켜 170°C에서 10분간 가열하였다. 이어 400°C[23-25] 전기로에서 10분간 열분해하였다. 이와 같은 조작을 4회 반복하고 최종적으로 400°C 전기로에서 1시간 동안 열분해하여 공기중에서 급냉시켰다.

한편 위와 같은 방법으로 형성시킨 전극 피복물질은 X-ray 회절(Philips제 PW-1700)분석 결과 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 400°C에서 열분해하여 얻은 MnO_2 분말과 동일한 위치(d spacing: 1.6, 2.5, 3.1 Å)에서 예리한 상대강도를 나타내는 것으로부터 양호한 결정성의 $\beta\text{-MnO}_2$ [24]가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

이와 같이 제작된 $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{MnO}_2$ 전극은 사용하기 전에 0.1 N HClO_4 용액중에서 1 A/dm²의 정전류로 30분간 공전해한 후 측정용 전극으로 하였다.

2-3. 실험장치

C.V 측정용 전극은 직경 2mm의 디스크형이었으며 상대전극으로는 15×15 mm²의 18-8 스텐레스 스틸 전극을 사용하였다.

전류-전위 곡선 측정의 경우에는 5×10 mm²의 $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{MnO}_2$ 전극 및 30×50 mm²의 18-8 스텐레스 스틸 전극을 사용하였다.

C.V 측정에는 Beckman제 Electroscan 30을 사용하였으며 전류-전위 곡선 측정용 Potentiostat/Galva-

nostat는 Yanaco제 VE-705였다.

2-4. 실험방법

2-4-1. C. V 측정

산성용액중에서 전극의 전기화학적 거동을 관찰하기 위하여 요오드이온이 첨가되지 않은 지지전해질용액중에서 C. V를 측정하였으며 요오드이온의 양극산화반응 내용은 요오드화칼륨을 일정한 농도로 첨가한 후 동일한 방법으로 C. V를 측정하여 비교 검토하였다.

2-4-2. 전류-전위 곡선 측정

각종 지지전해질용액에 일정한 농도로 요오드화칼륨을 첨가한 후 작동전극의 전위를 부촉에서 정극전위로 설정해가며 측정하였다.

모든 측정은 25°C 항온조에서 수행되었으며 참조전극으로는 포화칼로멜전극(S. C. E.)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 지지전해질용액중에서의 C. V

산성용액중에서 Ti/RuO₂/MnO₂ 전극의 전기화학적 거동을 검토하기 위하여 각종 pH의 지지전해질용액중에서 측정한 C. V는 Fig. 1과 같다. 그 결과 pH 1-2.9의 용액중에서 측정한 C. V의 경우, 양극 전위주사에서는 a, b의 산화 피크가 나타났으며 음극 전위주사에서는 c, d의 환원 피크가 나타났다.

이들 산화 환원 피크는 C. V의 형태로 보아 피이크 a, d 및 b, c를 상호 대응하는 피이크로 생각할 수 있으며 pH 6.7의 경우 a, d의 피이크는 거의 나타나지 않고 b, c의 피이크도 pH 1-2.9의 경우에 비하여 부촉 전위에서 나타나기 시작함을 알 수 있다. 또한 0.1N HClO₄ 용액에 0.1M, 0.2M로 MnSO₄를 첨가하여 측정한 C. V의 경우, 공실험의 경우와 별다른 차이점을 발견할 수 없었다. 따라서 Fig. 1의 각 대응 피이크는 Sato 등의 보고[26-29]를 참고하여 MnOOH/Mn²⁺ 및 MnO₂/MnOOH계의 전극반응에 기인하는 것으로 추정된다.

양극 전위주사의 경우 피이크 a, b가 c, d에 비하여 완만한 한계전류 현상을 나타내며 pH 1-2.9의 경우 피이크 a, b의 산화전위가 pH의 변화에 대하여 별다른 영향을 받지 않는 것은 전극표면의 균열부분을 통한 수소이온의 침투[30] 및 다음의 화학반응[26]에 의한 전극표면의 상태 변화에 기인되는 것으로 추정된다.

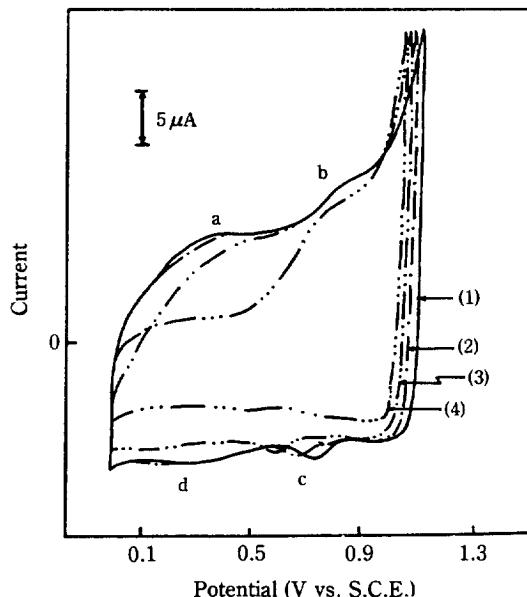
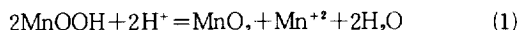


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Ti/RuO₂/MnO₂ electrode in different pH values of electrolytes.

Scan rate; 5 mV/sec. (1) pH 1.0; (2) pH 2.1; (3) pH 2.9; (4) pH 6.7

3-2. 요오드화칼륨용액중에서의 C. V

Ti/RuO₂/MnO₂ 전극에 의한 요오드이온의 양극산화반응 내용을 검토하기 위하여 0.1N HClO₄ 용액에 5×10⁻³M의 요오드화칼륨을 첨가하여 측정한 C. V는 Fig. 2와 같으며 공실험의 경우와 비교하여 A-F의 새로운 산화 환원 피이크가 나타남을 알 수 있다.

이들 산화 환원 피이크의 대응관계는 전위주사 프로그램을 변화시켜 측정한 C. V (Fig. 3)로부터 명확해지며 Fig. 3의 결과를 볼 때 피이크 A의 경우에는 ipa/ipc=1이며 피이크의 형태가 상하 대칭적인 반면 산화 피이크 B 및 C 피이크의 경우는 각각의 산화 환원 피이크 형태가 비대칭적이다. 따라서 피이크 A에서의 반응은 가역적이며 B 및 C 피이크의 경우는 비가역적인 전극반응이 일어남을 알 수 있다[31].

이로부터 Fig. 2의 A-F 피이크는 전술된 보문[12-19]을 참고할 때

- A, F ; 요오드의 생성 및 환원
- B ; 차아요오드산의 생성
- C, E ; 요오드산이온의 생성 및 환원
- D ; 발생 산소의 액중화산

에 기인되는 것으로 추정된다.

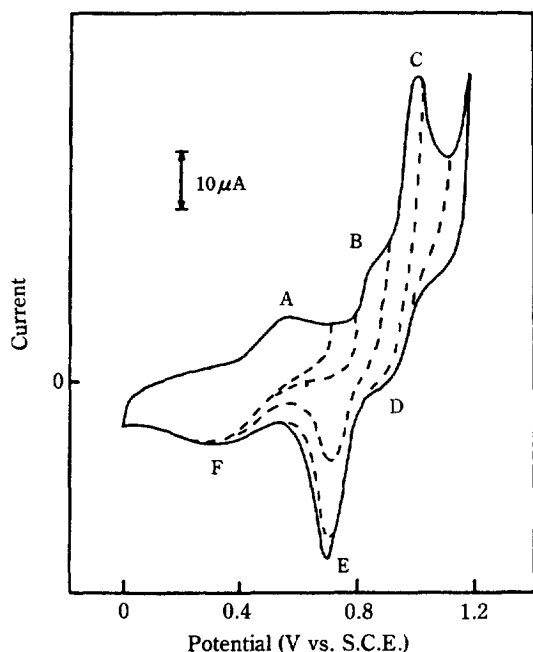


Fig. 2. Cyclic voltammograms of 5×10^{-3} M KI in 0.1N HClO_4 . Scan rate; 20 mV/sec

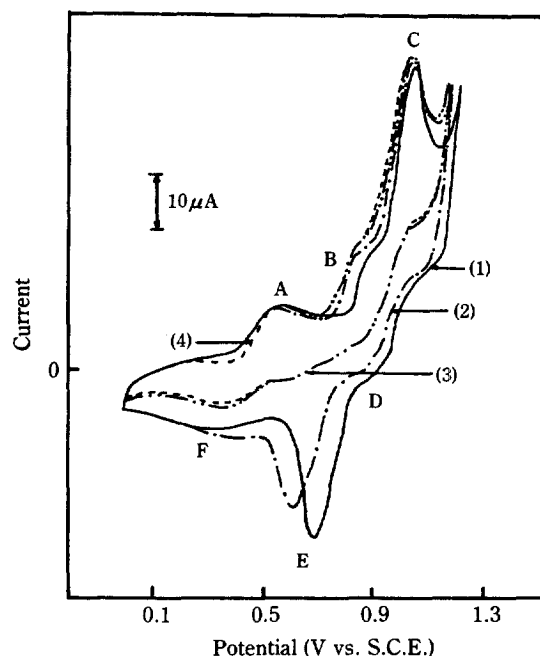


Fig. 4. Effect of pH on cyclic voltammogram of 5×10^{-3} M KI in various supporting electrolytes. Scan rate; 20 mV/sec. (1) pH 1.0; (2) pH 2.1; (3) pH 4.0; (4) pH 6.7

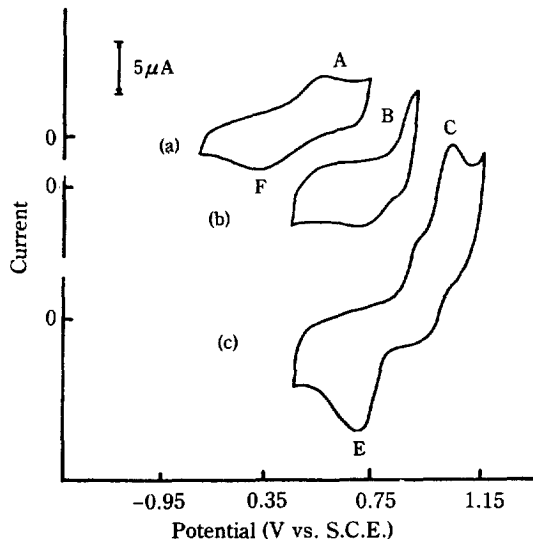


Fig. 3. Cyclic voltammograms of 5×10^{-3} M KI in 0.1N HClO_4 at different scan ranges. Scan rate; 20 mV/sec. (a) 0.10-0.72 V; (b) 0.45-0.90 V; (c) 0.45-1.15 V

한편 이들 각 피이크에서의 전극반응 내용을 검토하기 위하여 용액의 pH, 전위주사속도, 요오드화칼륨의 농도 등을 변화시켜 C. V를 측정하였다.

3-2-1. pH의 영향

각 피이크에서의 전극반응에 대한 pH의 영향을 검토하기 위하여 각종 pH의 전해질용액중에서 C. V를 측정하였다. 그 결과는 Fig. 4와 같으며 요오드의 생성에 대한 피이크 전위는 용액의 pH에 대하여 거의 일정한 값을 나타내지만 B의 산화파는 용액의 pH가 증가할수록 부측전위로 이동되며 한계전류 현상이 점차적으로 감소함을 알 수 있다. 또한 피이크 C의 경우에도 pH의 증가에 따라 피이크 전위는 부측으로 이동되며 전위-pH의 구배가 0.018 V/pH로 나타났지만 피이크의 형태로 보아 정확한 반응내용을 규명하기 어렵다. 따라서 피이크 C, E가 요오드산이온의 생성 및 환원에 기인하는 것을 확인하기 위하여 2×10^{-3} M의 요오드산칼륨을 첨가한 용액중에서 전위주사 프로그램을 변화시키며 C. V를 측정하였다. 그 결과는 Fig. 5와 같으며 요오드산이온의 환원파로 예상한 피이크 E 이전의 전위에서 전위주사를 역전시켰을 경우에는 피이크 C가 발견되지 않지만 0.6 V까지 음극 주사전위를 연장하였을 경우에는 현저히 나타났다. 이로부터 피이크 C는 A 피이크에서 생성된 요오드의 산화에 의한 요오드산이온의 생성

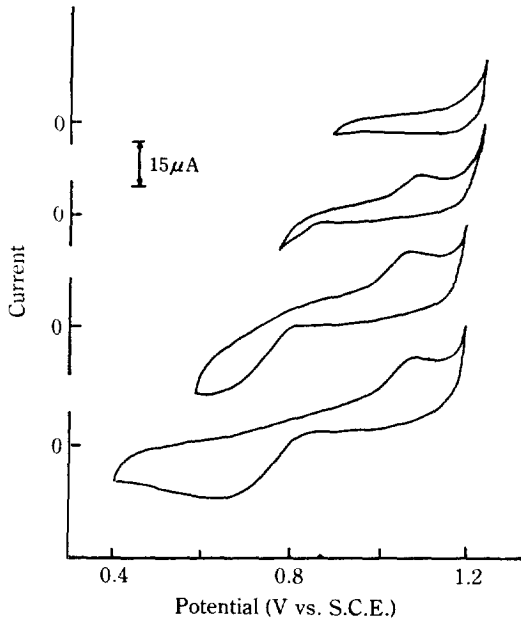
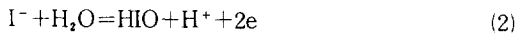
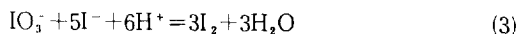


Fig. 5. Cyclic voltammograms of $2 \times 10^{-3} \text{M KIO}_3$ in 0.1N HClO_4 at different scan ranges. Scan rate: 40 mV/sec

파임을 알 수 있으며, 피이크 E에서 요오드산이온의 환원에 의하여 요오드가 생성되었음에도 불구하고 B의 산화파가 나타나지 않으며 B파의 전위 영역이 $0.7\text{--}0.8 \text{ V}$ 인 점으로부터 산화파 B는 요오드이온의 산화에 의한 차야오오드산의 생성[32]에 기인하는 것으로 추정된다.



한편 산화 환원전류에 대한 pH의 영향을 볼 때 피이크 A 및 C를 제외하고는 모두 pH에 의존하며 특히 피이크 E의 경우는 pH에 대하여 큰 차이가 나타남을 알 수 있다. 따라서 양극 전위주사의 경우에 비하여 음극 전위주사의 경우가 pH에 대한 의존성이 크며 pH가 증가함에 따라 i_{pE} 가 현저히 감소하는 것으로부터 요오드산이온의 환원은 강산성용액중에서 더욱 용이함을 알 수 있다. 피이크 F의 경우 pH의 증가에 따라 E_p 가 부측전위로 이동하며 피이크 형태가 A와 같이 예리하지 않은 것은 F 피이크에서 요오드이온이 생성됨과 동시에 다음과 같은 반응을 촉진시키기



때문인 것으로 해석된다.

3-2-2. 전위주사속도의 영향

일반적으로 전위주사법에 의하여 전극반응 내용을 검토하는 경우 나타나는 피이크의 전류는 전위주사속도

(v)의 평방근에 비례하게 된다. 또한 25°C 에서 전극반응이 가역적일 경우 i_p 및 ΔE_p 는 (4)와 (5)식으로 표시되며 비가역의 경우에는 (6), (7) 및 (8)식으로

$$i_p = 269 \text{ A n}^{3/2} \text{ C}_i^* \text{ D}_i^{1/2} \text{ v}^{1/2} \quad (4)$$

$$\Delta E_p = E_p - E_{p/2} = 0.0505/n \quad (5)$$

$$i_p = 299 \alpha \text{ A n}^{3/2} \text{ C}_i^* \text{ D}_i^{1/2} \text{ v}^{1/2} \quad (6)$$

$$i_p = 0.227 \text{ n F A C}_i^* k_s \cdot \exp \left[\left(\frac{\alpha \text{ n F}}{\text{RT}} \right) (E_p - E_{i/2}) \right] \quad (7)$$

$$\Delta E_p = E_p - E_{p/2} = 0.048/\alpha \text{ n} \quad (8)$$

나타낼 수 있다[19].

따라서 전위주사속도가 요오드이온의 산화반응에 미치는 영향을 검토하기 위하여 $5\text{--}30 \text{ mV/sec}$ 의 범위내에서 전위주사속도를 변화시켜 C.V를 측정하였다. 그 결과는 Fig. 6과 같으며 E_{pA} 와 E_{pF} 는 전위주사속도와 거의 무관하지만 E_{pB} , E_{pC} 및 E_{pE} 는 전위주사속도가 증가함에 따라 정측 또는 부측전위로 전이되며 모든 산화 환원 피이크의 전류는 전위주사속도에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다. 이로부터 피이크 A에서의 반응은 가역적이며 B 및 C에서의 반응은 비가역적으로 일어남을 알 수 있다[19, 31]. 따라서 가역계에 있어서

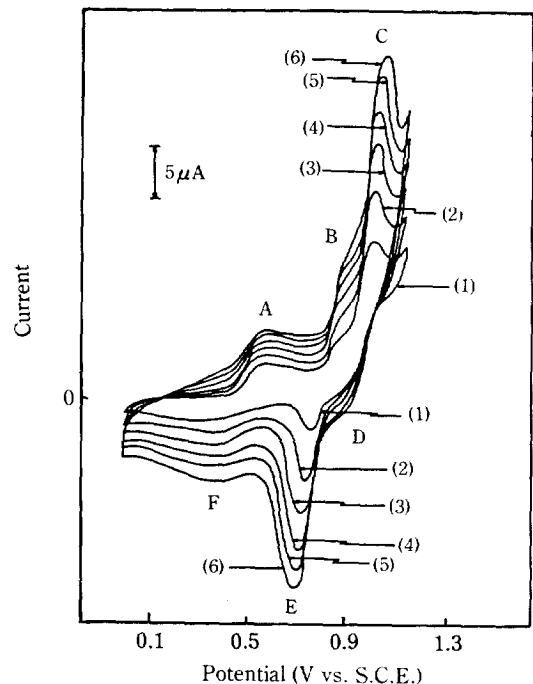
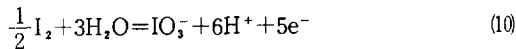


Fig. 6. Effect of scan rate on cyclic voltammogram of $5 \times 10^{-3} \text{M KI}$ in 0.1N HClO_4 . (1) 5; (2) 10; (3) 15; (4) 20; (5) 25; (6) 30 mV/sec

의 관계식인 (5)식을 이용하여 피크 A에서의 반응내용을 알아보기 위하여 구한 $E_p - E^{p/2}$ 의 값(약 50 mV)으로부터 반응전자수 n 은 1임을 알 수 있으며 앞에서의 검토결과를 토대로 피크 A에서는 가역적인



의 반응에 의하여 요오드가 생성되는 것으로 생각된다. 또한 피크 C는 전보[22]에서의 결과를 참고하여 A 피크의 영역에서 생성되어 전극표면에 흡착되어 있던 요오드가 비가역적인 전극반응을 통하여 요오드산이온으로 산화됨에 기인하는 것으로 추정된다.



한편 전극반응이 비가역적인 경우 (7)식의 관계가 성립되므로 (7)식의 양변에 대수를 취하고 $\log i_p$ 와 E_p 의 관계를 도출할 때 기울기가 $\alpha nF/RT$ 인 직선을 얻을 수 있으므로 그 기울기로부터 반응에 관여하는 전자수 또는 전이계수 α 를 용이하게 추정할 수 있다. 따라서 피크 C의 경우 전위주사속도를 변화시켜 측정한 C, V로부터 구한 $\log i_p$ 및 E_p 를 도출하여 보았다. 그 결과는 Fig. 7과 같으며 직선의 기울기는 $14.15 mV^{-1}$ 로 나타났다. 이로부터 앞에서 검토한 바와 같이 (10)의 5전자반응에 의하여 요오드산이온이 생성되는 것으로 생각할 때 피크 C의 경우 전이계수 $\alpha \approx 0.17$ 임을 알 수 있다.

3-2-3. 농도의 영향

C, V에 의하여 전극반응내용을 검토할 경우 E_p 는 일반적으로 농도에 관계없이 일정한 값을 가지게 되며 전

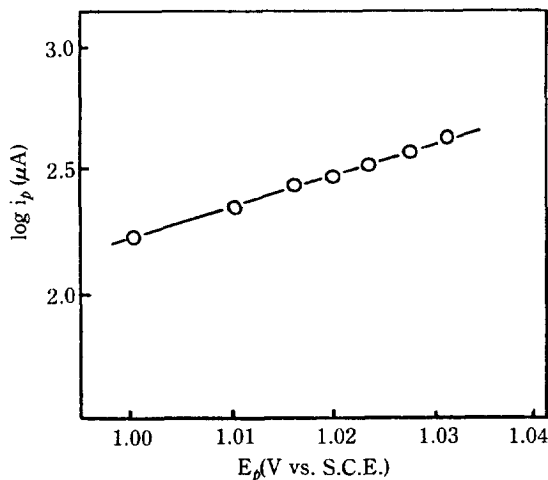


Fig. 7. Plot of $\log i_p$ vs. E_p of $5 \times 10^{-3} M$ KI in $0.1N HClO_4$.

극반응이 확산지배적일 때 i_p 는 (4)와 (6)식에 의하여 복극체의 농도에 비례하여 직선 관계를 나타내게 된다. 따라서 요오드이온의 농도가 전극반응에 미치는 영향을 검토하기 위하여 $0.1N HClO_4$ 용액중에서 요오드화칼륨의 농도변화에 대한 C, V를 측정하였다. 그 결과는 Fig. 8과 같으며 각 피크의 E_p 는 농도에 관계없이 거의 일정함을 알 수 있다. 그러나 i_p 의 경우는 Fig. 9에서 보는 바와 같이 A와 C는 양호한 직선 관계를 나타내지만 B의 경우에는 일정전위(0.9V)에서의 전류를 볼 때 $6 \times 10^{-3} M$ 이상의 농도에서 직선 관계가 성립되지 않는다. 따라서 피크 A와 C에서의 전극반응은 확산 지배과정임을 알 수 있으며 산화과 B의 경우 $6 \times 10^{-3} M$ 이상의 농도에서 확산지배로부터 벗어나는 것은 요오드이온의 농도가 증가함에 따라 (9)의 반응에 의하여 전극표면의 요오드가 증가되면서 다음과 같이 삼요오드화이온을 생성하게



되어 전극표면의 요오드이온 농도가 감소하게 됨에 기인하는 것으로 추정된다.

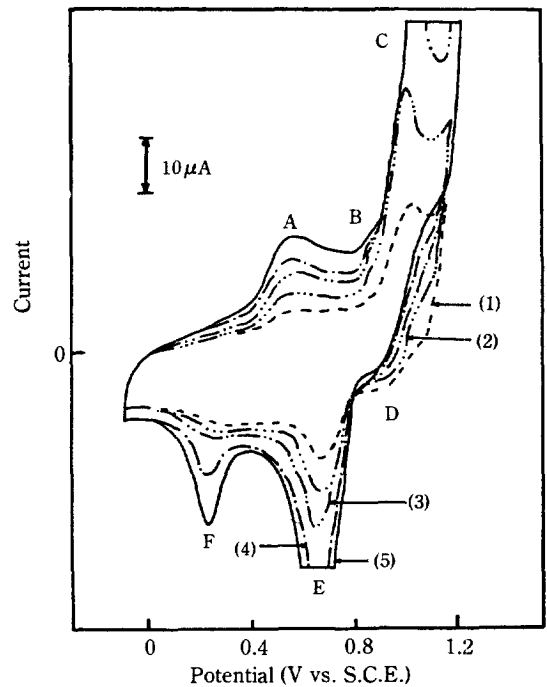


Fig. 8. Effect of concentration of KI on cyclic voltammogram in $0.1N HClO_4$.

Scan rate; 40 mV/sec. (1) $2 \times 10^{-3} M$; (2) $4 \times 10^{-3} M$; (3) $6 \times 10^{-3} M$; (4) $8 \times 10^{-3} M$; (5) $10^{-2} M$

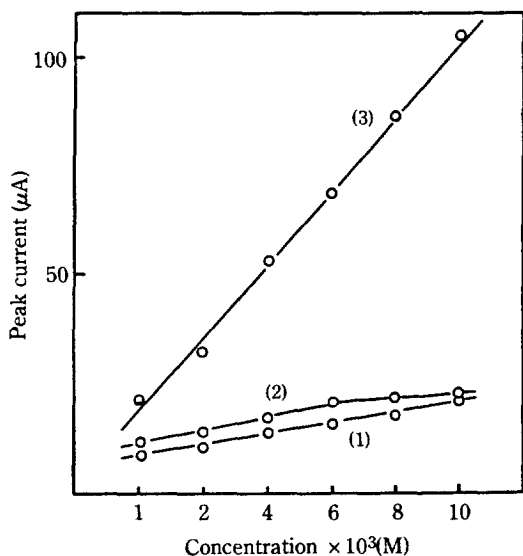


Fig. 9. Plots of peak current vs. concentration of KI in 0.1N HClO_4 .
Scan rate: 40 mV/sec. (1) Peak A; (2) Peak B; (3) Peak C

3-3. 전류-전위 곡선 측정

요오드이온에 대하여 정전위 규제 조건하에 전극전위를 일정한 간격으로 변화시키면서 측정한 전류-전위 곡선은 Fig. 10과 같다. 그 결과 a-e의 상이한 기울기의

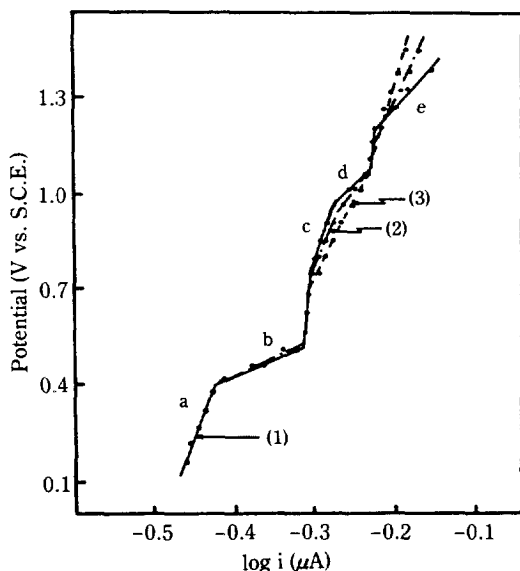


Fig. 10. Plots of $\log i$ vs. E_a of $2 \times 10^{-3} \text{M}$ KI in different pH values of electrolyte.
(1) pH 1.0; (2) pH 4.5; (3) pH 6.7

Tafel 영역이 관찰된다. 이는 C.V의 결과와 비교하여 볼 때 a: 잔여전류, b: 요오드의 생성, c: 차아요오드산의 생성, d: 요오드산이온의 생성, e: 산소발생 영역으로 추정되며 각 영역에서의 Tafel 기울기를 비교할 때 $c > d > b$ 인 점으로부터 각 전극반응의 상대적인 속도는 $b > d > c$ 임을 알 수 있다. c영역의 경우 Tafel 기울기가 pH의 증가에 따라 낮아지는 것은 (2)의 반응이 OH^- 의 증가에 따라 빠르게 진행되기 때문인 것으로 생각되며 d영역의 경우 pH가 증가할수록 Tafel 기울기가 커지는 것은 공실험에서의 결과인 Fig. 1과 비교할 때 pH가 증가함에 따라 산소발생 전위가 낮아짐에 기인되는 것임을 알 수 있다.

한편 e영역의 경우 용액의 pH가 증가함에 따라 큰 Tafel 기울기를 나타내는 것은 전극표면의 OH^- 의 방전에 의하여 기포상태의 산소발생이 왕성하게 되어 전류흐름을 차단하기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

열분해법으로 제작한 $\text{Ti/RuO}_2/\text{MnO}_2$ 전극을 사용하여 산성용액중에서 요오드이온의 산화에 의한 요오드산이온의 생성반응 내용을 검토한 결과

1. 요오드이온의 산화에 의한 요오드산이온의 생성은 EE 과정으로서 제1단계는 가역적인 요오드의 생성, 제2단계는 비가역적인 요오드산이온의 생성반응임을 알 수 있었다.
2. 산성하에서 제1단계 전극반응에 대한 pH의 영향은 거의 나타나지 않았으며 제2단계 전극반응은 pH가 증가함에 따라 느리게 진행됨을 알 수 있었다.
3. 각 단계의 전극반응은 확산지배과정이며 제1단계 반응은 제2단계 반응에 비하여 상대적으로 빠르게 진행되는 것으로 나타났다.
4. 비가역적인 제2단계 전극반응의 경우 전이계수는 0.17임을 알 수 있었다.

NOMENCLATURE

- A : area of electrode (cm^2)
- α : transfer coefficient
- C_{ij}^* : bulk concentration of species i or j (mol/cm^3)
- D_{ij} : diffusion coefficient of species i or j (cm^2/sec)
- E_{v_2} : half wave potential (V, mV)
- E_a : anode potential (V, mV)
- E_p : peak potential (V, mV)
- $E_{p/2}$: half peak potential (V, mV)

EE : electrode electrode
 F : faraday constant
 i_p : peak current (A, μ A)
 k_s : reaction rate constant
 n : electrons per molecule oxidized or reduced
 R : gas constant ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
 T : absolute temperature (K)

REFERENCES

- Morita, M., Iwakura, C., and Tamura, H.: *Electrochim. Acta*, **22**, 325 (1977).
- Morita, M., Iwakura, C., and Tamura, H.: *ibid.*, **23**, 331 (1978).
- Laurence, D.B. and Michael, J.A.: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2662 (1985).
- Iwakura, C., Toda, and Tamura, H.: *Denki Kagaku*, **45**, 202 (1977).
- Kuhn, A.T. and Mortimer, C.J.: *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 231 (1973).
- Arikato, T., Iwakura, C., and Tamura, H.: *Electrochim. Acta*, **23**, 9 (1978).
- Morita, M., Iwakura, C., and Tamura, H.: *ibid.*, **24**, 357 (1979).
- 吉村忠與誌: 日本化学會誌, **2**, 240 (1981).
- Morita, M., Ishii, K., and Matsuda, Y.: *Denki Kagaku*, **2**, 107 (1984).
- Trasatti, S.: "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", Chap. 3,7, Elsevier, Amsterdam (1980).
- Anderson, J.R.: "Structure of Metallic Catalysts, Chap. 4, Academic Press, London (1975).
- Anson, F.C. and Lingane, J.J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1015 (1957).
- Mehlretter, C.L. and Wise, C.S.: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 511 (1959).
- Aiwa, Y., Ejii, S., and Sugino, K.: *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 419 (1962).
- Nam, J.W. and Kim, H.J.: *J. Kor. Chem. Soc.*, **17**, 378 (1973).
- Nam, J.W. and Kim, H.J.: *ibid.*, **18**, 373 (1974).
- Lane, R.F. and Hubbard, A.T.: *J. Phys. Chem.*, **79**, 808 (1975).
- Beran, P. and Bruchenstein, S.: *Anal. Chem.*, **40**, 1044 (1968).
- Takamura, T.: *Denki Kagaku*, **39**, 445 (1971).
- Rogers, D.B., Shannon, R.D., Sleight, A.W., and Gillson, J.L.: *Inorg. Chem.*, **8**, 841 (1969).
- Morita, M., Iwakura, C., and Tamura, H.: *Electrochim. Acta*, **22**, 513 (1977).
- Nam, J.W., Lee, C.Y., and Kang, B.H.: *J. Kor. Instit. Chem. Eng.*, **26**, 141 (1988).
- Abdul, Azim, A.A., Kolta, G.A., and Askar, M.H.: *Electrochim. Acta*, **17**, 291 (1972).
- Kozawa, A. and Powers, R.A.: *Electrochem. Technol.*, **5**, 535 (1967).
- Preisler, E.: *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 311 (1976).
- 佐藤誠, 松木健三, 菅原陸郎: 工化, **71**, 484 (1968).
- 佐藤誠, 松木健三, 菅原陸郎: *ibid.*, **72**, 1073 (1969).
- 佐藤誠, 松木健三, 菅原陸郎: *ibid.*, **74**, 872 (1976).
- Ruetschi, P.: *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 495 (1976).
- Arikato, T., Iwakura, C., and Tamura, H.: *Electrochim. Acta*, **22**, 513 (1977).
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R.: "Electrochemical Methods", Chap. 6, John Wiley, N.Y. (1980).
- 日本化学會: 化学便覧 基礎編, 第12章, 改訂 3版, 丸善(1984).