

電着過酸化鉛陽極製造에 관한 研究

仁荷工科大学 化學工學科

南 宗 赫 金 學 俊

(1970. 2. 26 접수)

A Study on the Electrodeposited Preparation of Lead Peroxide Anode

by

Chong Woo Nam · Hark Joon Kim

*Department of Chemical Engineering, Inha Institute
of Technology, Incheon, Korea*

(Received Feb. 26, 1970)

ABSTRACT

Electrodeposition of lead peroxide on the graphite core was studied. The results are following;

- 1) At more noble potential than 1.6V vs. S.C.E. and lower temperature than 40°C, PbO₂ deposited current efficiency is increased but deposited layer falls off easily from graphite core.
- 2) Oxygen overvoltage of PbO₂ deposited layer on the graphite core is largely with increasing PbO₂ depositing anodic potential and with lowlying electrolytic temperature.
- 3) To obtain the PbO₂ deposited layer without falling off from the graphite core, it is necessary to change the electrolytic conditions, anodic potential and electrolytic temperature, in four stages successively.

1. 序 論

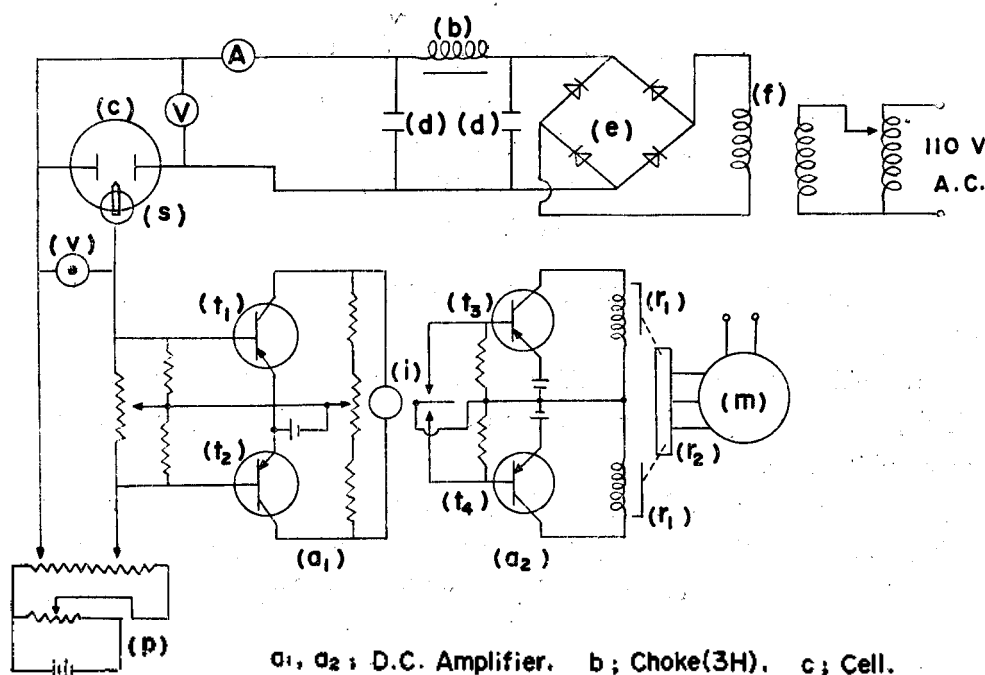
實驗室的인 過酸化鉛陽極製造 및 其應用에 關하여 많이 研究되어 왔으나¹⁻⁷⁾, 工業的인 實用化的 見地에서 볼때, 電極自體와의 導線接續의 困難點과 大端히 Brittle 하고 高價의 製造費가

所要되는 몇가지 큰 缺點이 있다. 이와같은 缺點을 除去시키기 위하여 黑鉛 너켈 등의 素地에 過酸化鉛을 電着시켜 電解酸化에 應用한 實驗室的 報告가 있으나⁸⁾, 아직까지 工業的으로 實用化하지 못하고 있다. 그 理由로서는 素地和 電着層의 膨脹率 相異로 因하여 電着層의 脫落性이 크기 때문이다. 그리하여 本研究에서는 過酸

化鉛電着層의 密度, 膨脹率 및 素地와의 付着力이 電着條件의 相異에 따라 달라질 것을 豫想하여, 電着時 定電位電解裝置에 依하여 陽極電位의 制御 및 電着溫度를 變更시키면서 黑鉛素地에 過酸化鉛을 電着시키었다. 따라서 電着條件과 電流效率 및 酸素過電壓間의 關係, 電着層의 脫落性과 電極消耗量 및 電極의 酸化效率等에 關하여 檢討하고, 이들 結果로부터 最終的으로 白金電極 代用으로 實用化할 수 있는 最適過酸化鉛 電着條件을 決定하였다.

2. 實驗方法

2-1 試藥 및 電着用素地의 前處理; 硝酸鉛 및 其他試藥은 市販 一級品을 그대로 使用하였음. 市販一級 鹽素酸나트륨中の 不純物인 크롬酸鹽은 再結晶에 依해 除去하였음. 電着用 素地로서는 日本 Hitachi 製 電氣黑鉛板(GH 125)를 使用하였으며, 表面을 平滑하게 하여 約 20%의 苛性 소一의 熱水溶液中에서 充分히 脫脂시킨후 증류수중에서 長時間 沈漬시키는 操作을 數回 反復하여, 90°C의 恒溫器에서 乾燥시켜 電着用素地로서 使用하였다.



a_1, a_2 ; D.C. Amplifier. b ; Choke(3H). c ; Cell. d ; Capacitor (50V, 2000uF). e ; Se. Rectifier. f ; Stepdown transformer. i ; Mechanical contactor (20uA galvanometer, W. A. CLINE. Co., Model. A.G.D. 25-0-25). m ; Hyst. Synchor. Motor (Akai electric Co., Type HC-24D). p ; Potentiometer. s ; Reference electrode (S.C.E.). t_1, t_2, t_3, t_4 ; Transistor. v ; V.T.V.M.,

Fig. 1. Circuit diagram of controlled potential electrolyser.

2-2 定電位電解裝置 및 過電壓測定裝置; 直流電源으로서 電解電流 5A 程度를 供給할 수 있는 Fig 1에 圖示한바와 같은 定電位電解裝置를 製作하여 使用하였다. 本電解裝置의 特徵으로서 는 二個의 트랜지스터 增幅器를 使用한 점으로서, 이들 二個의 增幅器는 機械的으로 連結되어 있다. 即 포-텐쇼메타 P의 電壓과 補助電極의 電壓間의 差를 採取하여 a₁ 增幅器에 依해서 檢流計를 구동시키고, 이경우 a₁ 增幅器 만으로서 는 直接 리레이를 作動시킬 수 없으므로 a₂ 增幅器를 使用하였다. 即 a₁ 增幅器에 依해서 檢流計를 구동시키면 a₂ 增幅器에서 재차 增幅하여 비로서 리레이가 作動하여 모-타를 회전시키게 된다. 따라서 整流器에 供給되는 交流電源의 電壓을 조절하는 변압기, f의 軸과 모-타軸이 連結되어 있으므로, 結局 포-텐쇼메타 P의 電壓과 補助電極의 電壓의 差가 생기면 stepdown transformer 도 作動하게 된다.

그리고 整流器로부터 나오는 直流電源中の 리플은 5 Amp 出力에서 0.1% 以下로 抑制되어 있다. 따라서 本直流電源裝置의 要項을 記하면 다

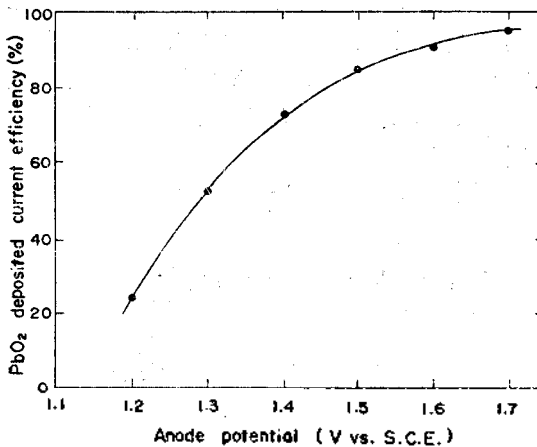
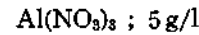
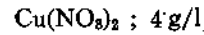
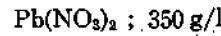


Fig. 2. PbO₂ deposited current efficiency of different anode potentials.

음과 같다. 即 最大電解電流 5 A, 最大附加電壓 15 V, 追尾速度 5 r.p.m, 感度 20 mV 以下임. 過電壓測定도 前記 電解裝置를 그대로 使用하였다.

2-3 電解液組成; 電着層의 密度와 強度를 반드시 크게할 必要性이 없고, 또한 電着層의 두께가 約 0.5~1.0 mm 程度로 電着시키므로 突起現象을 防止하기 위한 表面活性劑를 別途로 添加하지 않았으며, 다음과 같은 一律의인 組成의 電着用電解液을 使用하였다.

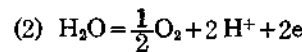
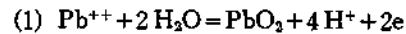


2-4 電着후의 電極處理; 電着이 끝난 電極은 長時間 새로운 증유수 중에서 3~4 回 담겨 놓았다가 60°C의 恒溫器中에서 일주야 程度 放置시켜 秤量하였다.

3. 結果 및 考察

3-1 過酸化鉛電着電流效率; Fig 2, 3 中の 電着過酸化鉛의 電流效率이란 電着層中の 100%의 PbO₂를 含有한다고 假定하여 過酸化鉛의 電着電流效率로 看做하였다.

3-1-1 電着電位와 電流效率; 電着溫度 60°C를 一定하게 固定시키고, 各陽極電位에서 定電位電解에 依하여 黑鉛素地上에 過酸化鉛을 電着시켰을 때의 電流效率를 測定하며, 그 結果를 Fig. 2에 圖示하였다. 陽極電位가 負일수록 電着電流效率가 낮아지며, 이는 다음에 記하는 바와 같이 過酸化鉛 折出反應과 酸素發生反應이 競爭的인 反應으로서, 陽極電位가 負일수록 酸素發生反應이 우세 하여지기 때문이라고 생각된다. 即 電解液中에서의 豫想할 수 있는 陽極反應은 主로 다음 두가지 反應을 생각할 수 있다.



따라서 이들 두식의 平衡電位는 다음과 같다. 即 (1) 式에서 다음식이 成立된다.

$$E_{\text{Pb}^{++}/\text{PbO}_2} = E^\circ_{\text{Pb}^{++}/\text{PbO}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{PbO}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Pb}^{++}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

電解가 進行 할에 따라 a_{H⁺}이 變化할 것이며, a_{H₂O}와 a_{PbO₂}를 1로 看做한다면 60°C에서 다음과 같은 式이 成立된다.

$$E_{Pb^{2+}/PbO_2} = E^{\circ}_{Pb^{2+}/PbO_2} + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^4 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}$$

$$= 1.447 + 0.132 \log a_{H^+} + 0.033 \log a_{Pb^{2+}}$$

$$= 1.447 - 0.132 \text{ pH} - 0.033 \log a_{Pb^{2+}}$$

萬若 電着中 pH^{註1)} 및 a_{Pb²⁺}가 1 라면

$$E_{Pb^{2+}/PbO_2} \approx 1.070 \text{ V (vs S.C.E.)}^{\text{註2)}$$

同一하게 (2) 式으로부터 다음과 같은 式이 成立된다.

$$E_{H_2O/O_2} = 1.199 - 0.066 \text{ pH} + 0.017 \log P_{O_2}^{1/2}$$

萬若 電着中 電解液의 pH와 酸素의 分壓을 1 라고 하면 平衡電位値는 다음과 같다.

$$E_{H_2O/O_2} \approx 0.888 \text{ V (vs. S.C.E.)}$$

이상 두 값으로부터 前記反應에 對한 任意의 一定한 電流密度에서의 過電壓의 差異가 크지 않다면 結局 이들 두 反應은 競爭的인 反應으로서, 陽極電位가 負일수록 電流效率이 저하됨을 容易하게 豫想할 수 있다. 따라서 過酸化鉛 電着電流效率을 向上시키기 위해서는 陽極電位가 正일수록 有利할 것이다. 1.6 V vs. S.C.E. 보다 더욱 正인 電位에서 電着시킬 경우에는 Fig 2에서 보는바와 같이 電流效率은 向上 되지마는 電着層의 付着力이 弱하여져 素地로부터 脫落性이 커지므로 1.6 V vs. S.C.E. 以上の 電位에서의 電着은 不適合함이 관찰되었다.

3-1-2 電着溫度와 電流效率; 1.4 V vs.

S.C.E.의 一定한 陽極電位에서 電着時의 電解液의 溫度와 電着電流效率間의 關係를 側定하여 Fig 3에 圖示하였다. 即 저온 일수록 電流效率은 上昇되지마는 40°C 보다 電着溫度가 더욱 낮아지며는 電着層과 素地와의 付着力^{註3)}이 弱하여지므로 電流效率의 低下를 무릅쓰고라도 40°C 以上の 電着溫度가 必要하다.

3-2 酸素過電壓; 各電着電位 및 電着 溫度에서 電着시킨 過酸化鉛層의 酸素過電壓을 側定키 위하여 모든 경우 白金을 陰極으로 하고 各電着

條件에서 電着시킨 電着過酸化鉛을 陽極으로 하고, 25°C IN KOH 溶液中에서 前記 定電位電解裝置에 依하여 任意電位에 設定하고, 1분이 經過한 후 電流値를 讀取하여 陽極分極曲線을 測

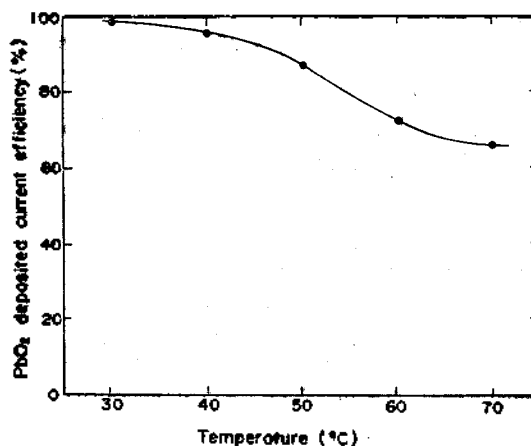
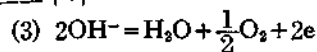


Fig. 3. PbO₂ deposited current efficiency at different temperature of the electrolytes.

定하여, 各電流密度에서의 酸素過電壓의 크기로 Fig 4 및 5에 表示하였다. 따라서 酸素過電壓値는 다음과 같이 計算한 平衡電位値와의 差에 該當한다. 即 苛性카리 溶液中에서의 陽極反應式 (3)으로부터



平衡電位는 다음과 같다.

$$E_{OH^-/O_2} = E^{\circ}_{OH^-/O_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{OH^-}^2}$$

$$= 0.401 + 0.059 \log \frac{a_{H_2O}^{1/2}}{a_{OH^-}^2}$$

여기서 a_{H₂O} ≈ 1 및 a_{OH⁻} ≈ 0.75 로⁹⁾ 看做하면 平衡電位 E_{OH⁻/O₂} ≈ 0.167 V vs. S.C.E. 이다. 따라서 Fig 4 및 5에 나타낸 各電流密度에서의 酸素過電壓의 크기는 25°C IN KOH 溶液中에서의 各

註 1) PbO₂ 電着實驗에서 電解用電源을 끊은 즉시 電解液의 pH를 測定한 結果 約 1 이 된다.

註 2) Saturated calomel Electrode (25°C)

註 3) 付着力의 比較方法으로서는 同一한 電解條件下에서 一定한 時間 使用한후의 電着層의 脫落程度를 눈으로 보아 比較하였음.

陽極電位값에서 0.167 V를 빼값으로 나타 내었다.

3-2-1 電着電位와 酸素過電壓; 定電位電解에 의한 過酸化鉛 電着時註⁴⁾의 陽極電位の 變化에 따르는 各電流密度에 對한 酸素過電壓의 變化를 Fig 4에 圖示하였다.

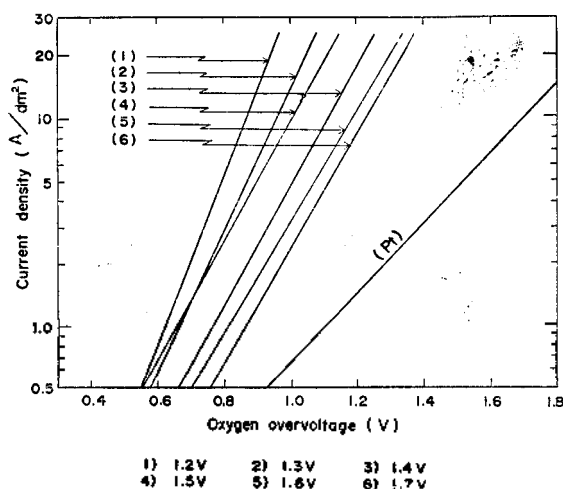


Fig. 4. The relation between oxygen overvoltage and current density at different anode potential for the PbO₂ deposited on the graphite at 60°C.

白金에 關한 것은 文獻值로서¹⁰⁾ 比較키 위하여 나타냈다. 一般的으로 電着電位가 正일수록 酸素過電壓이 커지는 傾向이 있으며, 이는 α- 및 β-PbO₂의 析出含量의 差異에서 오는 것으로 推定된다. 即 α-PbO₂ 보다는 β-PbO₂가 酸素過電壓이 크다는 Jones 등의 報告¹⁰⁾를 참작한다면 電着電位가 正일수록 酸素過電壓이 커지는 것은 α-PbO₂ 보다는 β-PbO₂의 含量比가 增加하기 때 문이라고 생각된다.

3-2-2 電着溫度와 酸素過電壓; 1.40 Vvs. S.C.E의 定電位電解에 依하여 여러 電着溫度에서 過酸化鉛을 電着시키며 25°C IN KOH 溶液中에서의 電流密度에 對한 酸素過電壓의 變化를 測定하여 Fig 5에 圖示하였다. 一般的으로 電着溫

度가 높을수록 α-PbO₂의 含有率이 커진다고 報告¹¹⁾되어 있으며, 圖示 된바와 같이 電着溫度가 높아질수록 酸素過電壓이 작아지는 傾向性은 前

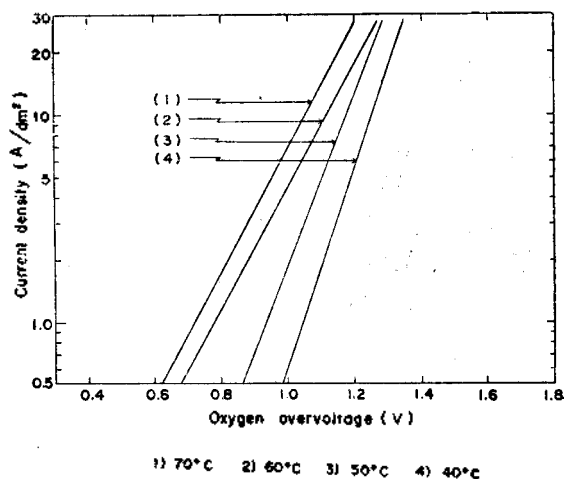


Fig. 5. The relation between oxygen overvoltage and current density at different temperature for the PbO₂ deposited on the graphite at 1.4V vs. S.C.E.

記報告와 일치한다. 따라서 電着溫度가 낮을 수록 酸素過電壓이 큰 β-PbO₂의 含有率이 커져 有利하겠지만, 前述한바와 같이 낮은 溫度에서는 電着層과 素地와의 附着力이 弱하여지므로 40°C 以上の 電着溫度에서 電着시킬 必要性이 있다.

3-3 電極消耗量과 電解酸化效率; 電着過酸化鉛電極의 實用性을 確認키 爲하여, 例로서 鹽素酸鹽 및 過鹽素酸鹽 電解酸化의 경우를 選定하여 電極의 消耗量 및 酸化效率에 關하여 檢討하였다. 여기서 酸化效率이란 電流效率로서 表現하였다.

3-3-1 鹽化나트륨으로부터 鹽素酸나트륨까지의 경우; 電着溫度 60°C 및 陽極電位 1.5 Vvs. S.C.E의 定電位電解에 依하여 過酸化鉛을 黑鉛素地에 電着시킨 電極 및 黑鉛電極에 關한 電極消耗量과 酸化效率을 Table 1에 나타내었다.

從來에 工業的으로 使用되고 있는 黑鉛電極에

註 4) 電解條件으로서 電着溫度와 電流密度는 各各 60°C 및 10A/dm²로 固定시키고 陽極電位만을 變更시키었음.

比해 電着過酸化鉛電極이 酸化效率도 良好하고 電極消耗量도 약간 적으며, 電解時에 添加하여 주는 鹽酸의 量을 더욱 적절하게 조정하여 준다면 0.9 mg/cm²·A·hr 보다 더욱 적은 消耗量이 될 것으로 생각된다. 註⁵⁾

3-3-2 鹽素酸나트륨으로부터 過鹽素酸나트륨까지의 電解酸化의 경우; 이 경우에는 黑鉛素地 自體가 激甚한 消耗現象이 생기므로 電着層에 剝離가 없고 또 脫落性이 없는 付着力이 더욱 강한 過酸化鉛層을 電着시킬 必要性이 있다. 故하여 Fig 2 및 Fig 3 으로부터 Fig 6 에 圖示

TABLE I. Anodic losses and oxidation efficiency of PbO₂ deposited electrode and graphite on the electrolytic reaction from NaCl to NaClO₃

electrode	PbO ₂ electrode deposited	graphite
Electrolyte, NaCl(gr/l)	316	316
K ₂ Cr ₂ O ₇ (gr/l)	2	2
pH	10-7	10-7
Electrolytic temperature(°C)	60	60
Current concentration(Amp/l)	40	40
Anode current density(Amp/dm ²)	8-12	8-12
Duration of electrolysis(hrs)	12	12
Amount of current(A·hrs)	12.2	12.7
Conversion(%)	42.4	39.7
Anodic losses(mgr/cm ² ·A·hr)	0.9	1.2
Current efficiency(%)	75	67

한하와 같은 最適電着條件의 範圍를 決定하였다.

TABLE 2. Final conditions of PbO₂ electrodeposition on the graphite without falling off the PbO₂ deposited layer.

	anode potential (V vs. S.C.E.)	anode current density (Amp/dm ²)	current concentration (Amp/l)	temperature (°C)	duration of electrolysis (hrs)
1st Stage	1.4	3.5-4.5	23-30	60	1.5
2nd Stage	1.4	2.7-3.2	18-21	50	1.5
3rd Stage	1.5	8.0-9.0	53-60	40	0.5
4th Stage	1.5	6.5-7.5	43-50	40	0.5

註 5) 鹽酸酸性이 強하면 鹽素發生이 甚하여져, 濕氣存在下에서 PbO₂가 激甚한 腐蝕을 받음으로 酸度를 적절히 조절하므로써 PbO₂ 陽極의 消耗量이 減少됨.

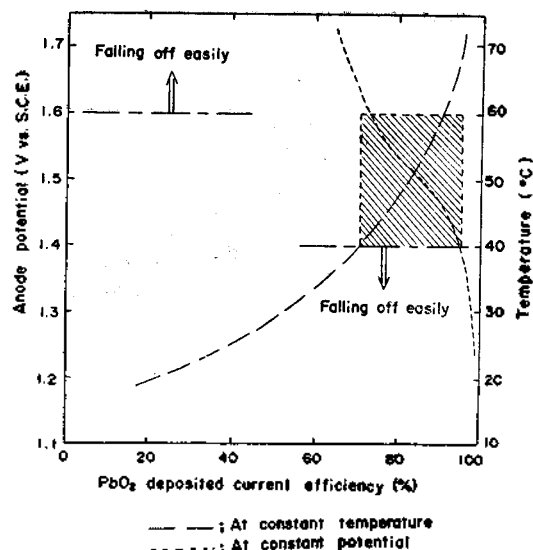


Fig 6. Diagram of the best conditions of PbO₂ electrolytic deposition on the graphite.

即 點線內의 斜線部分이 電着層의 脫落性이 없고, 比較的 높은 電流效率下에서 酸素過電壓이 큰 過酸化鉛層이 電着 될 수 있는 電着條件에 該當하는 部分이다. 따라서 素地와의 付着力이 크고, 두터운 電着層(約 1mm 두께)을 電着시키기 위하여 Fig 6 으로부터 Table 2 에 記한바와 같은 네 단계의 電着條件이 決定되었으며, 萬若 1mm 보다 더욱 두껍게 電着시키려면, 第 4 段階의 電着時間을 연장하면 된다. 即 次은 段階로부터 第 4 段階로 갈수록 치밀한 電着層이 析出되며, 이와같은 順序에 依해서 電着시킨 過酸化

TABLE. 3. Anodic losses and oxidation efficiency of PbO₂ electrodeposited, massive pure PbO₂ and platinum electrode on the electrolytic reaction from NaClO₃ to NaClO₄

electrode	PbO ₂ electrodeposited	PbO ₂ -Plate*	Pt
Electrolyte, NaClO ₃ (gr/l)	685	645	60-70
NaF(gr/l)	2	—	—
Electrolytic temperature(°C)	50	50	30-60
Current concentration(Amp/l)	40	80	—
Anode current density(Amp/dm ²)	18-22	22.0	30-54
Duration of electrolysis(hrs)	8.5	2.5	—
Amount of current(A.hrs)	16	10.1	—
Conversion(%)	84.6	85	77
Anodic losses(mgr/cm ² .A.hr)	0.00	0.00	—
Current efficiency(%)	88.5	73	80-85

* Prepared by Sang Wa Chemical Company in Japan

鉛電極의 消耗量과 酸化效率를 檢討한 結果를 Table 3에 나타내었으며, 比較키 위하여 板狀過酸化鉛電極⁶⁾ 및 白金電極의 경우도⁷⁾ 同時에 나타났다. 이로부터 알 수 있는 바와같이 板狀過酸化鉛電極에 對應할만한 半永久的인 電着過酸化鉛電極이 製造된다.

4. 結 論

(1) 陽極電位가 正일수록 過酸化鉛 電着電流效率는 上昇하고, 緻密한 電着層이 析出한다. 電着層의 脫落性이 없는 얇은 過酸化鉛層을 電着시키는 경우에는 1.6V vs. S.C.E 보다 負인 電位와 40°C 以上에서 短段階만의 電着만으로서 充分하다.

(2) 電着電位가 正일수록 또 電着溫度가 낮아질수록 酸素過電壓이 큰 過酸化鉛層이 析出된다.

(3) 白金電極이나 或은 板狀過酸化鉛電極에 對應 할만한 큰 酸化效率과 電着層의 脫落性이 전혀 없는 1mm 以上の 두텁고 半永久的인 電着過酸化鉛電極을 製造키 위하여서는 連續的인 階段의 相異한 電着條件이 必要하다.

끝으로 本研究는 文敎部 學術研究助成費에 依하여 完成되어 이에 謝意를 表함.

文 獻

- 1) Y. Kato, K. Koizumi, *J. Electrochem. Soc. Japan* 2, 309(1934)
- 2) K. Sugino, *Bull. Chem. Soc. Japan* 23, 115(1950)
- 3) Y. Shibasaki, *J. Electrochem. Soc.* 105, 624(1958)
- 4) Y. Shibasaki, K. Fujiwara, *J. Electrochem. Soc. Japan* 36, 725(1968)
- 5) Y. Shibasaki, K. Fujiwara, J. Shimojoh, *ibid.*, 36, 59(1968)
- 6) C. W. Nam, T. Sekine, *ibid.*, 37, 207, 258, 407(1969)
- 7) C.W. Nam, *J. Korean Chemical Soc.* 13, 165(1969)
- 8) K.C. Narasimhan, S. Sundararajan, H.V.K. Udupa, *J. Electrochem. Soc.* 108, 798(1961)
- 9) 實驗室 Hand Book, (奥野, 中莖著, 1966) 66.p.
- 10) K. Koizumi, *J. Electrochem. Soc. Japan* 10, 24(1942)
- 11) Y. Shibasaki, K. Fujiwara, *ibid.*, 36 666(1968)
- 12) Mantell, *Ind. Electrochemistry*, McGraw-Hill, 1950. 135p.
- 13) P. Jones, R. Lind, W.F.K. Wynne-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, 50 972(1954)