

## 요오드화칼륨 수용액의 양극산화(제 1 보)

南宗祐 · 金學俊

인하대학교 공과대학 화학공학과

(1972. 11. 16 접수)

### Anodic Oxidation of Potassium Iodide Solution(I)

Chong Woo Nam and Hark Joon Kim

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon, Korea

(Received Nov. 16, 1972)

**요약.** 요오드화칼륨으로 부터 요오드산칼륨까지의 양극산화시 그 반응의 내용을 검토키 위하여 전착과산화납 및 백금양극을 사용하여 각종 농도의 요오드화칼륨 수용액 중에서 분극곡선을 측정 한 결과 요오드화칼륨의 1.5 M 이하에서 한계전류가 존재하며 0.1 M의 수산화칼륨을 가하였을때는 한계전류는 나타나지 않음을 알았다. 한편 백금양극의 경우에는 과산화납양극에서와 같이 희박한 요오드화칼륨수용액중에서 한계전류가 나타나지 않으며 이는 과산화납양극표면에서  $PbO_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow PbO + I_2 + H_2O$ 와 같은 화학반응에 기인함을 알았다.

무격막전해조를 사용하여 요오드화염으로 부터 요오드산염까지의 전해제조시 가장 효율적인 전해 조건에 관하여서도 검토한 결과, (a) 환원방지제인 중크롬산칼륨의 첨가는 0.1 g/l 외 농도가 적당 하였으며, (b) 전해온도는 전류효율에 큰 영향을 미치지 않았으며, (c) 전류밀도가 증가함에 따라 전류효율은 상승하였고, (d) 전해중 전해액의 액성은 약알칼리성이 가장 효율적이었다.

**Abstract.** To investigate the mechanism of the reaction of electrolytic oxidation of iodide to iodate ions, polarization curves are determined in various kinds of solution using electrodeposited lead peroxide and platinum anodes. It was observed from the polarization curves that the limiting current is exists at concentration 1.5 M of potassium iodide, and these limiting current disappeared as potassium hydroxide was added up to concentration of 0.1 M. while in case of platinum anode, limiting current did not appear in dilute potassium iodide solution. These results are owing to the chemical reaction,  $PbO_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow PbO + I_2 + H_2O$  occurring at the surface of lead peroxide anode.

Also, we studied to obtain the optimum conditions of electrolytic preparation of iodate from iodide solution using a cell without the diaphragm. The results are that; (a) addition of potassium dichromate at the anti-reducing agent is proper in concentration of 0.1 g/l, (b) electrolytic temperature is not so much effective in raising the current efficiency, (c) current efficiency is increased with current density, and (d) electrolysis is the most effective in weak alkaline solutions.

#### 1. 서 론

과요오드산염은 주로 격막 전해조중에서 요오

드산염의 전해산화에 의해서 제조되고 있으나, 환원방지제를 사용하므로써 무격막 전해조에서도 반응이 잘 진행됨을 이미 보고한 바 있다. 따라

서 본 연구에서는 요오드화염에서 직접 한 전해 공정에 의하여 과요오드산염까지 반응을 진행시키기 위하여 전해 전반공정인 요오드화염에서 부터 요오드산염까지의 양극산화에 관한 제반기초 사항을 검토하고자 한다. Willard 및 Ralston은 격막전해조에서 백금양극에 의하여 염산 산성 요오드수용액을 전해산화하여 요오드산을 제조하였으며<sup>2</sup> 이 경우 요오드산에서 부터 과요오드산까지의 후반공정에서는 전해전반공정에서 사용한 백금양극을 그대로 사용하여서는 거의 반응이 진행되지 않으므로 백금에 과산화납을 피복시킨 양극을 사용하였으며, Mehlretter는 황산염이나 또는 붕산염 존재하에서 가성소오다 수용액에 요오드를 용해시키여 과산화납을 피복시킨 납전극에 의해서 직접 요오드에서 부터 과요오드산염까지 전해제조<sup>3</sup> 하였으며 이외에 격막전해조를 사용하여 양극액으로서 염산 또는 브롬수에 요오드를 용해시키여 특수 과산화납 전극에 의해서 직접 한 공정으로 과요오드염을 전해제조한 보고가 있다<sup>4,5</sup>. 본 연구에서는 전착과산화납 양극을 사용하여 순수한 요오드화칼륨 수용액으로부터 요오드산칼륨까지의 전해 반응의 내용 및 전해제조에 관한 몇가지 기초사항에 관하여 연구 검토하였다.

2. 실험

**전극.** 분극곡선 측정 및 전해용 양극으로서 전착과산화납 및 비교키위하여 백금전극을 사용하였으며, 전착과산화납 전극은 탄소소지에 약 2mm 두께로 과산화납을 전착한 것을 사용하였으며 표면적은 겉보기 면적으로서 정하였다. 이 경우 과산화납의 전착조건은 이미 보고한바와 같다<sup>6</sup>, 음극은 모든경우 18-8 스텐레스스틸을 사용하였다.

**전원 및 직류전원.** 전원으로서 YANACO VE-705 controlled potential electrolyser를 사용하였다.

**분극곡선 측정.** 상기장치와 1N-KOH 산화수는 기준전극을 사용하였으며, 작동전극과 기준전극간에는 포화요오드칼륨 수용액과 1규정도 수산화칼륨 수용액을 중간용액으로 하여 luggin

capillary에 의해서 연결되었으며, 분극곡선 측정은 작동전극의 전위값을 임의의 값에 설정하여 1분간 경과한후 전류값을 읽었으며 부전위에서 귀전위 방향으로 전위를 설정하면서 분극곡선을 측정하였다.

**전해액분석.** 전해에 의해 석출된 요오드산염을 일정량으로 회석 용해시켜 그 일부를 취하여 요오드화칼륨을 과잉으로 가하고 염산산성으로 하여 유리되는 요오드를 지오황산나트륨 표준용액으로 적정 분석하였으며 환원방지제로 첨가한 증크롬산염의 영향은 공시험 결과로 부터 무시하여도 무방함을 알았다.

**전량계·동전량계에 의해서 전해중의 통전량을 측정하였다.**

3. 실험결과 및 고찰

**분극곡선 측정.** 요오드산염 용액중에서 분극곡선을 측정할 경우 과산화납 전극의 경우에는 한계전류에 해당하는 부분이 나타남이 이미 보고되어 있으며 이는 요오드산염으로부터 직접 과요오드산염까지 양극산화에 의해서 진행되는 것이 아니고 화학적인 반응 즉,  $Pb^{4+} + IO_3^-$

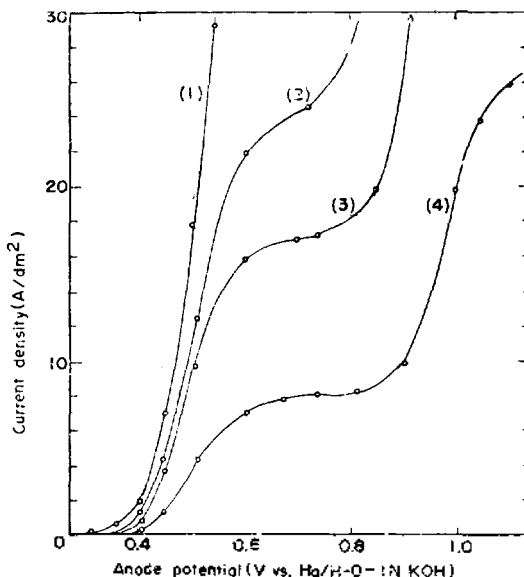


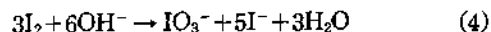
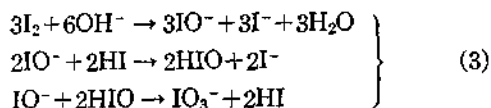
Fig. 1. Current density vs. potential curves at lead peroxide anode in the various concentration of potassium iodide solution. (1) 2.0 M, (2) 1.5 M, (3) 1.0 M, (4) 0.5 M

→Pb<sup>2+</sup>+IO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 의해서 과요오드산염이 생성되고 전극반응은 Pb<sup>2+</sup>→Pb<sup>4+</sup>+2e에 해당된다고 설명되어 있다. 이와같은 것을 참작한다면 요오드화칼륨 수용액의 과산화납 양극에 의한 전해의 경우에도 전술한 바와 같은 이차적인 전해반응을 예상할 수 있으므로 각종 전해액중에서 교반하면서 전착과산화납 전극에 의해서 분극곡선을 측정할 결과 Fig. 1 과 같다.

요오드화칼륨의 농도가 희박하여 짐에 따라 약 0.57 V에서 부터 한계전류가 흐르며, 농도가 희박하여 질수록 한계전류값이 작아지는 것이 관찰되었다. 이는 다음식과 같이 요오드화이온의 방전에 의해서 생성된 요오드가 요오드화이온과 반응하여 삼요오드화 이온이 생성되기 때문이라고 생각된다.



따라서 요오드화칼륨의 농도가 희박하여 질수록 (2)식의 반응속도가 작아지므로 방전 반응에 의해서 생성된 요오드가 양극 표면에 부착되므로서 한계전류가 흐르게 되는 것으로 생각된다. 계속해서 양극전위를 귀측으로 이동시켜 주면 다시 전류값의 증가 현상이 나타나며 이는 수소이온의 방전반응의 증가에 따라 음극부근에 하이드록실이온의 농도가 증가하여 교반에 의해서 양극에서 생성되는 요오드 즉, 전극에 부착되어 있는 요오드와 반응하여 다음과 같은 과정에 의해서 요오드산염이 생성되거나 혹은 산소발생반응이 일어나는 영역이라고 생각된다.



즉 한계전류값 이상에 해당하는 전류는 (1) 및 (3)식의 과정에 의해서 (4)식과 같은 전극반응이 진행되거나 혹은 (5)식과 같이 산소가 주로 발생되는 영역으로 추정되며 이는 다음 정전위 전해결과도 부터 어느반응이 진행되는가를 고찰키로 하겠다.

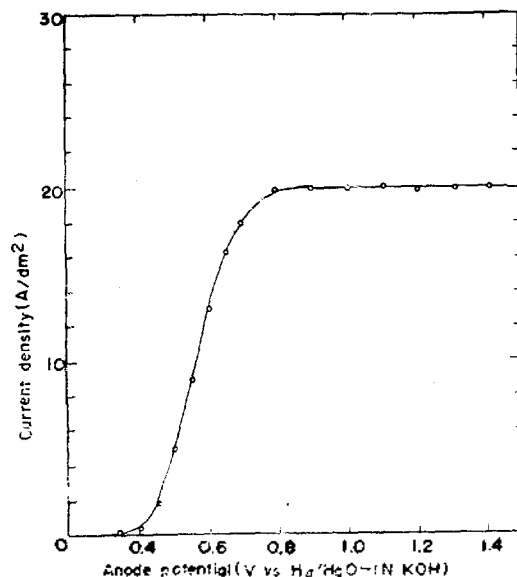
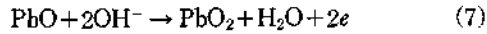


Fig. 2. Current density vs. potential curve at lead peroxide anode in 2.0 M potassium iodide without agitating of solution.



2몰 요오드화칼륨 용액중에서 과산화납 전극에 의하여 교반하지 않은 상태에서 분극곡선을 측정할 결과 Fig. 2와 같으며 분극곡선 측정시에 전해액의 교반시인 Fig. 1의 경우와는 상당한 귀전위까지도 전류상승이 없는 한계전류가 흐르고 있으며 이는 전극반응에 의해서 석출된 전극표면의 요오드가 요오드화이온 또는 하이드록실이온과의 반응속도가 빠르지 못한 것에 기인된다고 할 수 있겠다. 즉 0.8 V 이후에 해당하는 전류값 범위에서는 요오드의 석출반응이 삼요오드화 이온의 생성 또는 하이드록실이온에 의한 요오드산염의 생성 반응속도와 거의 동일함을 의미한다. 따라서 이상의 결과로 부터 요오드화칼륨 수용액의 전극반응은 양극전위에 따라 요오드산염생성 및 산소발생반응의 두가지 상이한 전해반응이 존재함을 추정할 수 있다. 요오드는 (1)식과 같은 요오드화이온의 직접적인 양극산화에 의해서 생성되는 것과 다음에 (6)식과 같이 과산화납전극 자체와 반응해서 생성되는 두가지 경우를 생각할 수 있다.



요오드화칼륨 수용액중에서 실제로 (6)식과 같은 반응이 일어나는가를 확인키 위하여 -115 mesh 입도의 과산화납분말 1.1 gr 를 2몰 요오드화칼륨 수용액 50 ml 에 가하여 일정시간 교반

Table 1. Formation of iodine in 1.8 M potassium iodide solution by lead peroxide powder

Reaction time (hrs)	Formation of iodine(mole)
0.5	0.0
1.0	$2.8 \times 10^{-3}$
2.0	$4.7 \times 10^{-3}$
3.0	$8.5 \times 10^{-3}$
4.0	$11.2 \times 10^{-3}$
5.0	$11.2 \times 10^{-3}$

시킨후 유리된 요오드를 분석하여 Table 1에 나타난바와 같이 상당량의 요오드가 유리됨이 관찰되었다. 따라서 전극반응으로서는 (1)식 이외에도 (7)식과 같은 반응이 존재함을 알수 있으며 이들 반응비율은 이상의 결과 만으로서는 추정키 곤란하며 더욱 연구할 과제라고 생각된다. 한편 (4)식과 같은 전극반응에 의한 요오드산염의 생성반응을 확인키 위하여 0.1 몰 수산화칼륨 용액을 용매로 하여 교반하면서 각 농도의 요오드화칼륨 수용액중에서 분극곡선을 측정한 결과 Fig. 3과 같다. 순수한 요오드화칼륨 수용액중에서는 2몰이하의 희박한 농도에서는 약간의 한계전류가 흐르고 있으나 수산화칼륨을 첨가하므로써 1.5몰 및 1몰 요오드화칼륨 용액에서도 한계전류가 흐르지않는 것은 전극표면에 석출된 요오드가 하이드록실 이온과 반응이 잘 일어남을 의미하며 0.5몰 요오드화칼륨 용액의 경우 높은 전류밀도에서 분극성이 약간 증가하는 것은 요오드화이온 농도가 감소하므로써 요오드화이

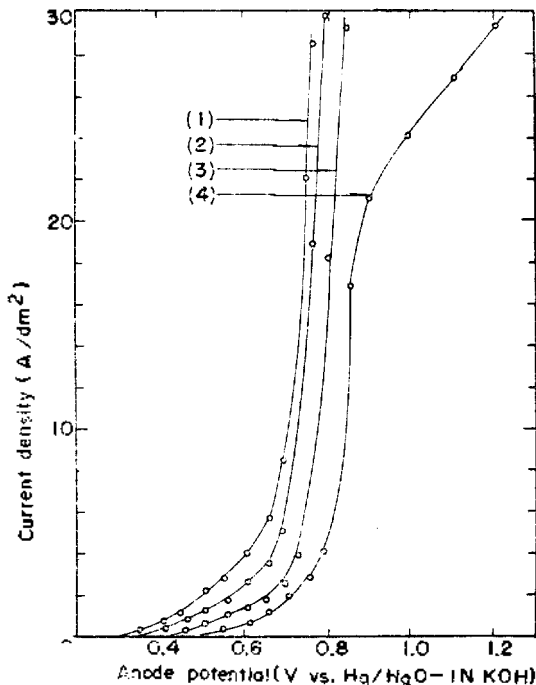


Fig. 3. Current density vs. potential curves at lead peroxide anode in the various concentration of potassium iodide in 0.1 M potassium hydroxide solution.

(1) 2.0 M, (2) 1.5 M, (3) 1.0 M, (4) 0.5 M

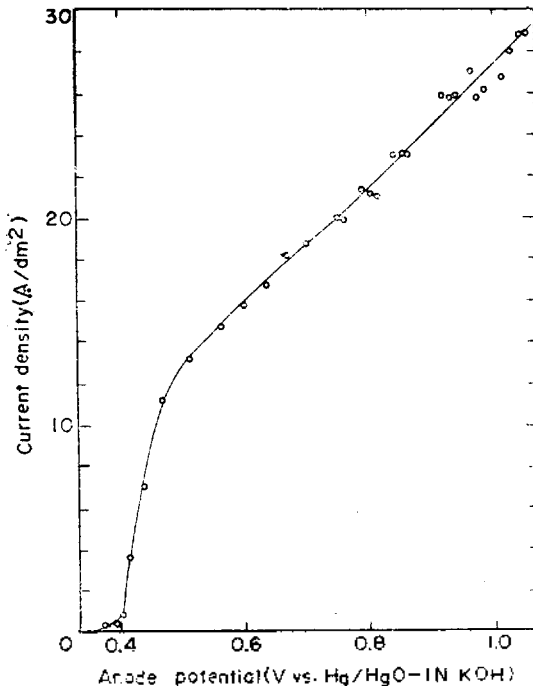


Fig. 4. Current density vs. potential curve at platinum anode in 0.5 M potassium iodide solution.

온의 방전반응속도가 늦어지는 반면 산소과전압이 큰 과산화납 전극표면에서의 산소발생반응이 주로 일어나는 영역이라고 생각된다.

과산화납 양극과 비교하기 위하여 0.5 몰 요오드화칼륨 용액중에서 교반하면서 백금양극에 의한 분극곡선을 측정된 결과 Fig. 4와 같다. 과산화납 양극의 경우와 같이 한계전류에 해당하는 부분이 명확하게 나타나지 않으며 이는 과산

Table 2. Relation between current efficiency and potassium dichromate addition

Electrolytic conditions:		
Electrolyte		; 1.8 M KI
Temperature		; 45 °C
Anode		; PbO <sub>2</sub>
Current density (anodic)		; 20 A/dm <sup>2</sup>
Cathode		; 18-8 stainless steel
Current density (cathodic)		; 100 A/dm <sup>2</sup>
Current concentration		; 40 A/l

Potassium dichromate (g/l)	Conversion (%)	Current efficiency (%)
0.00	6.4	6.5
0.05	80.6	81.0
0.10	90.5	90.9
1.00	94.6	95.1
1.50	90.4	90.8
2.00	90.0	90.4

Table 3. Relation between current efficiency and electrolytic temperature

Electrolytic conditions		
Electrolyte		; 1.8 M KI
Potassium dichromate		; 0.1 g/l
Cell voltage		; 4 V
Current density (anodic)		; 20 A/dm <sup>2</sup>
Current concentration		; 40 A/l

Temperature (°C)	Conversion (%)	Current efficiency (%)
40	85.8	87.8
50	88.5	89.9
60	90.6	92.0
75	90.5	92.0
80	89.9	90.5
85	87.0	88.0

화납전극의 경우 요오드화칼륨의 농도가 희박하여짐에 따라 전극표면에 석출된 요오드가 요오드화이온 또는 하이드록실 이온과의 반응이 늦어짐에 따라 용해도가 적은 PbI<sub>2</sub>의 부착으로 인해서 한계전류가 존재한다고 생각된다. 따라서 앞에서 언급한 (6)과 같은 반응이 일어남을 재확인하여 준다고 생각된다.

**첨가제의 영향.** 양극실과 음극실이 별도로 분리되어있지않은 무격막 전해조에서 보통 사용되는 전해환원방지제인 중크롬산칼륨의 첨가 영향을 검토하기 위하여 Table 2에 표시한 바와 같은 전해조조건에서의 전해 결과물 같은 표에 나타내었다. 중크롬산칼륨을 전혀 첨가하지 않은 경우에는 거의 요오드산염이 생성되지 않으며, 이는 18-8 스테인레스스틸 음극의 환원방지 능력이 거의 없음을 뜻하므로 음극환원을 방지하기 위하여는 격막 전해조를 사용하지 않으면 안됨을 예상할 수 있으나, 중크롬산칼륨을 첨가함으로써 요오드산염의 생성반응이 잘 일어남을 알 수 있으므로 무격막 전해조의 사용이 가능함을 알수있다. 따라서 Table 2에서 부터 알수있는 바와같이 중크롬산칼륨의 첨가농도가 약 0.1g/l 이상에서는 거의 일정한 전류효율을 나타내며 Sugino에 의한 브롬수 중에서의 요오드로 부터 요오드산염까지의 전해의 경우 중크롬산나트륨 2g/l을 첨가한 것에 비하면 요오드화칼륨을 최초의 전해액으로 사용할 경우에는 상당히 적은량의 첨가제를 가하더라도 음극환원 방지력이 크게 나타남으로 본실험에서는 모든 경우 0.1g/l의 농도로 중크롬산칼륨을 첨가키로 하였다.

**전해온도에 대한 영향.** 일정한 전해조조건에서 온도의 변화에 따른 전류효율의 변화를 측정하여 Table 3에 나타낸 바와같이 온도의 영향이 그다지 크지 않음을 알수있고 고온일수록 극히 약간의 전류효율의 저하 현상이 나타나는데 이는 요오드화이온에서 부터 양극산화에 의해서 생성된 유리상태의 요오드가 용액표면에서 온도가 높을수록 승화량이 증가하기 때문이라고 추정된다.

**정전위전해.** 전술한 바와같이 분극곡선 측정에서 요오드화염으로 부터 요오드산염까지의 전

해반응에서 양극전위가 귀축일수록 (4)(5)식과 같은 두가지 종류의 전해반응중 어느 반응이 주로 일어나는가를 확인키 위하여 정전위전해하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 양극전위가 귀축일수록 전류효율이 상승하는 것은 산소발생보다는 요오드산염의 생성반응이 더욱 잘 일어난다. 따라서 본 전해에서는 양극전위가 귀축일수록 즉, 높은 전류밀도 일수록 유리함을 알수있다.

Table 4. Controlled potential electrolysis by lead peroxide anode in potassium iodide solution

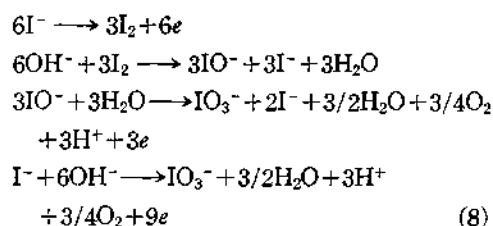
Electrolytic conditions		
Electrolyte	; 1.0 M KI	
Addition agent	; K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0.1g/l	
Temperature	; 60 °C	
Cathode	; 18-8 stainless steel	
Anode potential (V vs. Hg/HgO-1 N KOH)	Conversion (%)	Current efficiency (%)
0.5	24.5	79.9
0.6	25.3	88.9
0.7	28.6	96.5
0.8	34.0	98.4
0.9	27.5	98.2

Table 5. Relation between current efficiency and pH of electrolytic solution

Electrolytic conditions		
Electrolyte	; 1.8 M KI	
Addition agent	; K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0.1g/l	
Current density (anode)	; 20 A/dm <sup>2</sup>	
Temperature	; 60 °C	
Concentration of KOH or HCl (N)	Conversion (%)	Current efficiency (%)
0.1(KOH)	92.5	92.9
0.5( " )	80.3	81.0
2.0( " )	53.0	53.0
0.1(HCl)	80.0	80.0
0.5( " )	3.5	3.5

전해액의 액성영향. 전해중의 전해액의 액성변화에 따라 전류효율에 미치는 영향을 관찰키 위하여 Table 5에 기술한 바와 같은 각 농도의 수

산화칼륨 및 염산 용액중에 요오드화칼륨을 1.8 몰로 용해하여 전해한 결과를 같은 표에 나타내었다. 이경우 전해를 진행시키면서 전해액의 액성을 일정하게 유지시키는 것이 곤란하여 처음부터 각 농도의 수산화칼륨과 염산용액을 사용하였으므로 실제로는 Table 5의 결과치와는 다소의 오차가 있을 것으로 예상된다. 알카리도와 산성도가 클수록 급격한 전류효율의 저하 현상이 나타나며 이는 하이드록실 이온의 농도가 지나치게 높을수록 요오드의 생성 반응보다 산소발생 반응이 우세하여지거나 또는 (1) 및 (4)식과 같은 6 파라데이 반응에 의한 요오드산염 생성반응보다는 다음과 같은 9 파라데이 반응에 의해서 주로 요오드산염이 생성되기 때문이라고 생각된다.



또한 염산의 농도가 클수록 요오드의 유리속도가 커지고 따라서 승화량의 증가로 인해 요오드화이온의 농도의 감소현상이 일어나므로 전류효율이 낮아지는 것으로 추정된다. 그리하여 요오드화칼륨 수용액으로 부터 요오드산염의 전해의 경우에는 약염기성하에서 전해하는 것이 가장 유리함이 관찰되었다.

#### 4. 결 론

각종 요오드화칼륨 수용액중에서 전착과산화납 양극에 의한 분극곡선을 측정할 결과 요오드화칼륨의 농도가 1.5몰 이하에서는 한계전류가 나타나며, 수산화칼륨을 0.1몰 농도로 첨가하므로서 이와같은 한계전류는 거의 흐르지 않는다. 전해액을 교반하지 않을시에는 2몰의 농후한 요오드화칼륨 수용액중에서도 명확한 한계전류가 나타나므로 실제의 전해에서는 반드시 교반을 해야한다. 백금양극에 의한 0.5 몰 요오드화

칼륨 수용액중에서의 분극곡선에서도 전착과산화납 양극에서와 같이 뚜렷한 한계전류가 나타나지 않으며 이와같은 상이점은 전착과산화납 전극의 경우에는 요오드화이온의 방전반응 이외에 과산화납에 의해 요오드를 석출시켜 전극표면에 요오드화납 층이 생성되기 때문이라고 생각된다.

전착과산화납 양극에 의한 무격막 전해조 중에서의 최적 전해조건을 검토한 결과 다음과 같다. 즉 환원방지제인 증크롬산칼륨은 0.1g/l의 농도로서 적합하며 전해온도에는 큰 영향이 없고 양극전위가 귀축일수록 즉, 전류밀도가 클수록 전류효율이 향상되며 약염기성하에서 전해하는 것이 가장 유리하다.

끝으로 본실험은 인하산업과학기술연구소의 연구비에 의하여 이루어졌기에 이에 사의를 표

하고 실험을 협조하여준 조대회군에게 감사함을 표한다.

#### 인 용 문 헌

1. C. W. Nam and H. J. Kim, 本誌, 15, 324 (1971).
2. H. H. Willard and R. R. Ralston, *Trans. Electrochem. Soc.*, 62, 239 (1932).
3. C. L. Mehlretter and C. S. Wise, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 511 (1959).
4. E. Torigai and E. Ishii, *Bull. Osaka Ind. Resarch Inst.*, 7, 195 (1956).
5. Y. Aiya, S. Fujii and K. Sugino, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 421 (1962).
6. C. W. Nam and H. J. Kim, 本誌, 14, 229 (1970).
7. N. H. Furman, "Scott's Standard Methods of Chemical Anal." 15th Ed., Vol. 1, P. 454, D. Van Nostrand Co. Inc., New York, 1936