

## 백금전극에서 크롬산염이온의 음극환원반응에 관한 연구

黃 金 小

경북대학교 문리과대학 화학과

(1974. 1. 22 접수)

## A Study of Cathodic Reduction of Chromate Ion on Platinum

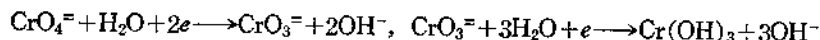
Kum Sho, Hwang

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,

Kyungpook National University, Taegu, Korea

(Received Jan. 22, 1974)

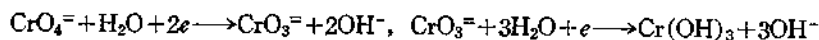
요 약. 백금전극을 사용해서  $\text{CrO}_4^{2-}$  이온의 환원을 중성인 비완충용액과 pH 8~10 범위의 완충용액 및 강한 알칼리성 용액에서 조사하였다. pH 8~10 범위의 완충용액에서  $\text{CrO}_4^{2-}$  이온의 환원에 관여한 전하이전의 수는 pH가 증가하므로써 점점 증가되었다.  $\text{CrO}_4^{2-}$  이온이 0.2 N NaOH 용액에서 환원되어 질때 반응기구가 다음과 같이 가정되었다.



pH 13.5 이고 지지전해질인  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  용액에서  $\text{CrO}_4^{2-}$  이온이 환원되어 질때 두째번 파에서 심한 흡착을 보여주었다.

0.1 N KCl 의 비완충용액에서 linear sweep voltammogram 은 initial voltage 와 voltage sweep rate 에 따라 세개 혹은 네개의 분명한 파로 나타나지만 첫째번 파는 확산에 의해서만 된 파라고 설명하기에는 어려움이 있었다.

**Abstract.** Reduction of chromate ion at the Pt-electrode was investigated in neutral unbuffered solutions, in buffered solutions of pH between 8 and 10, and in strongly alkaline medium. In buffered solutions of pH between 8 and 10, the number of electrons transferred in the reduction of chromate ion increased progressively with increasing pH. When chromate ion was reduced in 0.2 N sodium hydroxide medium the following mechanism was suggested:



When tetramethylammonium hydroxide (pH=13.5) was used as the supporting electrolyte, a second wave indicated strong adsorption.

In unbuffered solutions of 0.1 N potassium chloride the linear sweep voltammogram consists of three or four distinct waves depending on the initial voltage and the voltage sweep rates, but the first wave was difficult to explain as a diffusion controlled wave.

### 1. 서 론

최초의 크롬산염 이온의 환원에 대한 연구는 Thanheiser 와 Willems<sup>1</sup> 가 적하수은 전극을 사

용하여 NaOH 용액 속에서 연구한 바 있다. 그리고 Lingane 과 Kolthoff<sup>2</sup> 는 Standard Heyrovsky Polarography 방법으로 d.m.e 전극을 이용

해서 크롬산염 이온의 환원 반응기구를 연구했다. 이때 사용된 용액은 완충용액과 비완충용액 및 강한 알칼리성용액들이었다. Giovanni Piccardi<sup>3</sup>는 비완충용액을 지지전해질로 해서 oscillographic polarography로 크롬산염 이온의 환원을 연구했다. 또한 Lingane과 Osteryoung<sup>4</sup>은 Hg-전극을 사용하여 알칼리용액 속에서 크롬산염 이온의 흡착현상을 chronopotentiometry로 연구한바 있다. 크롬산염 이온의 환원반응은 다른 반응물질과 같이 용액의 상태나 전극 종류에 따라 상당히 달라질 뿐만 아니라 현재까지 연구로는 환원반응기구가 완전히 밝혀져 있지않다. 본 실험에서는 백금-전극으로 이상의 연구자들이 사용한 용액 속에서 크롬산염 이온의 환원반응기구 및 성질을 linear sweep voltammetry<sup>5,6</sup>로 연구해 보았다.

## 2. 이 론?

Linear sweep voltammetry를 이용하여 측정된 전류밀도는 nonfaradaic component  $i_{nf}$ 와 faradaic component  $i_f$ 의 합으로서 나타낸다.

$$i = i_{nf} + i_f = Cd \frac{dE}{dt} + i_f \quad (1)$$

(1)식에서  $Cd$ 는 double layer capacitance이므로 전위에 따라 변하게된다. 이런 까닭에 nonfaradaic component는 실험중에 일정한 값으로 얻어지지 않는다. Slow sweep voltammetry에서는(즉 voltage sweep rate  $< 1$  v/sec) nonfaradaic 전류밀도는 faradaic component에 비하면 항상 무시해도 좋을 정도의 적은 값이므로 본 실험 조건에서는 이 항은 생략된다. 그렇지만 voltage sweep rate가 1 v/sec보다 더큰 속도로 voltammogram을 얻게 된다면 nonfaradaic component는 voltammogram의 모양에 상당히 영향을 주게된다. 주로 faradaic 전류는 반응이 가역 또는 비가역 다단계<sup>8~12</sup> 전극과정에서 전극의 종류에 따른 확산이온이 적용될 경우에만 논의의 대상이 된다. 지금  $O + ne = R$ 과 같은 reversible cathodic charge transfer과정인 경우에 faradaic 전류밀도는 다음과 같다.

$$i_f = i_p + S \quad (2)$$

여기서  $i_p$ 는 평면전극을 사용할때의 전류밀도이고  $S$ 는 구형전극을 쓸 경우에 필요한 보정항이다. 본 실험에서 백금관 전극을 음극으로 사용했기 때문에 faradaic 전류밀도는 voltage sweep rate  $v$ 와 관계가 있다.

$$i_p = \frac{(nF)^{3/2} C_o^o (VD_o)^{1/2} W_p}{(RT)^{1/2}} \quad (3)$$

(3)식에서  $C_o^o$ 는 물질  $O$ 의 용액태반에서의 농도이며,  $D_o$ 는 확산계수이다.  $W_p$ <sup>10</sup>는 Nicholson과 shain에 의해서 정의된 계수로서 전위의 함수이다. 가역 charge transfer과정일때 전류-전압 곡선에서 maximum 전류가 생기는 점에서의 전위  $E_m$ 은 다음과 같이 된다.

$$E_m = E_{1/2} - \frac{(1.11)RT}{nF} \quad (4)$$

(4)식은 sweep rate에는 무관한 식으로서 가역 반응에 적용되는 식이다. 평면전극을 쓸 경우에 sweep rate에 관계있는 피이크전류밀도는 다음 식으로 된다.

$$(i_p)_m = \frac{0.447(nF)^{3/2} C_o^o (VD_o)^{1/2}}{(RT)^{1/2}} \quad (5)$$

한편 백금-전극과 같이 평면전극을 사용하고 역반응이 무시되는 비가역 charge transfer과정 일때는 음극 faradaic 전류밀도는  $i_f = i_p$ 이다.

즉,

$$i_p = \frac{(nF)^{3/2} C_o^o (\alpha, V, D_o)^{1/2} X_p}{(RT)^{1/2}} \quad (6)$$

(6)식에서  $X_p$ <sup>10</sup>는 역시 Nicholson과 Shain이 정의해 둔 계수이다. 비가역과정인 경우에 sweep rate에 따라 피이크전위가 달라지는 경우에는 다음과 같다.

$$E_m = E_o - \frac{RT}{\alpha nF} \left[ \ln \sqrt{\frac{\alpha V n F D_o}{RT}} - \ln (K_o)_a + 0.780 \right] \quad (7)$$

$$\left( \frac{\partial E_m}{\partial V} \right) = - \frac{RT}{2\alpha nF} \quad (8)$$

(7)식에서  $E_m$ 과  $\ln \sqrt{V}$ 를 도시하면 표준속도 상수  $(K_o)_a$ 는 절편에서 구하고 기울기로부터 transfer 계수  $\alpha$ 도 구할 수 있다. 또 피이크전

류밀도가 피크전위와도 관계가 있다.

$$i_m = 0.227 nF(K_0)_{ae} \times p \left[ -\alpha \frac{nF}{RT} (E_m - E_0) \right] \quad (9)$$

(9)식은 (6)식 (7)식과 같이 voltage sweep rate 가 1 v/sec 이하이고 평면전극을 음극으로 하여 음극반응이 일어날때 비가역 charge transfer 과정을 판단하는데 대단히 유용한 식이 된다.

### 3. 실험

**3.1. 시약.** Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, HClO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, KCl, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 Merk 계 특급시약과 시중특급 및 1급시약을 사용하였으며, pH 8~10 은 Britton and Robinson buffer 를 써서 지지전해질로 사용했다. pH 13.5 인 용액은 (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N-OH 를<sup>13</sup> 합성하여 지지전해질로 사용했다.

**3.2. 전극<sup>14</sup>.** 분극전극으로는 백금환전극 (Beckman 39273)과 보조전극으로는 백금선전극 (Beckman 39017)을 사용했고, 비분극전극으로는 S. C. E(Beckman 39005)를 사용했다. 전 실험을 통해서 전극은 먼저 묽은 질산으로 2~3 번 씻고 2차 증류수로도 5~6 번 씻었다. 다음에 실험하고자하는 시료로 2번 씻고 건조시킨 다음에 사용했다.

**3.3. 실험조작<sup>15</sup>.** 지지전해질 80 ml와 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 용액 2 ml를 측정용용기 (beckman beaker)에 넣고 전극들을 고정하였다. 보조전극은 가능한한 분극전극으로부터 멀리해서 실험온도가 30±0.1°C 인 항온조에 용기를 넣고 정제된 N<sub>2</sub> gas를 10분 간 통했다. 이와같이 CrO<sub>4</sub><sup>=</sup>이온 농도와 지지전해질 종류를 바꾸어 가면서 voltammogram을 얻었다. 그리고 voltammogram의 calibration을 위해 Beckman test solution<sup>14,15</sup>인 10<sup>-3</sup> M Fe<sup>+3</sup> 용액을 0.1 M HClO<sub>4</sub> 지지전해질로 하여 얻은 데이터로 각각 측정비교하여 voltammogram의 기계성능을 시험했다. 그밖에 모든것은 상법에 따랐다.

### 4. 결과 및 고찰

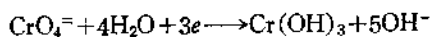
Table 1에서 보면 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>의 농도는 2.0×10<sup>-3</sup> M/l 이고 pH 8.45에서 voltage sweep rate가 20~40 m/sec까지는 피크전위가 -1.18V이다. (3)식을 이용했을때 환원에 관여한 전자의 수를 계산한 결과 2개이다. 그러나 voltage sweep rate가 100 mv/sec 일때는 -1.25V로 옮기고 환원에 관여한 전자의 수는 3개다. 그런데 pH 10.20에서는 volage sweep rate가 20~40 mv/sec에서는 환원에 관여한 전자의 수는 약 4개가 된다. Fig. 1을 보면 역시 Kolthoff<sup>2</sup>가 지적한것처럼(다른 완충용액들 이지만 pH는 역시 같은 범

Table 1. Parameters derived from single sweep voltammetry for the reduction of chromate ion in various buffer solutions at 30°C.

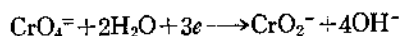
Conc. supp. elect.	E <sub>i</sub> (v)	volt. sweep rate(mv/s)	i <sub>p1</sub> (μA)	E <sub>p1</sub> (v)	i <sub>p2</sub> (μA)	E <sub>p2</sub> (v)	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>
1.5×10 <sup>-3</sup> M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NOH	-0.90	40	320	-1.97	240	-2.39	5.3	4.4
	-0.90	20	177	-2.03	100	-2.42	4.5	3.1
	-0.90	10	120	-1.93	65	-2.41	4.4	3.0
2.0×10 <sup>-3</sup> M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + pH 8.45	-0.10	100	275	-1.25			2.9	
	-0.10	40	117	-1.18			2.2	
	-0.10	20	87	-1.18			2.3	
2.0×10 <sup>-3</sup> M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + pH 9.50	-0.10	100	285	-1.33			3.0	
	-0.10	40	180	-1.30			3.0	
	-0.10	20	125	-1.29			2.9	
2.0×10 <sup>-3</sup> M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + pH 10.20	-0.16	40	280	-1.32			4.0	
	-0.16	20	180	-1.32			3.7	
	-0.16	10	107	-1.35			3.3	

위였다.) 가역파임을 알 수 있다.

왜냐하면 (5)식을 이용하여  $(i_p)_m$  과  $(VD_p)^{1-2}$  을 도시했을때 Fig. 3에서 직선이 이루어졌기 때문이다. pH 8~10범위에서 (단, voltage sweep rate 가 100 mv/sec이다.) 크롬산염 이온의 환원 반응기구를 가정하면 다음과 같다.



혹은



특이한 것은 pH 8~10범위에서 sweep rate 가 100 mv/sec 보다 빠른 경우에는 두째파가 생김을 알 수 있었다.

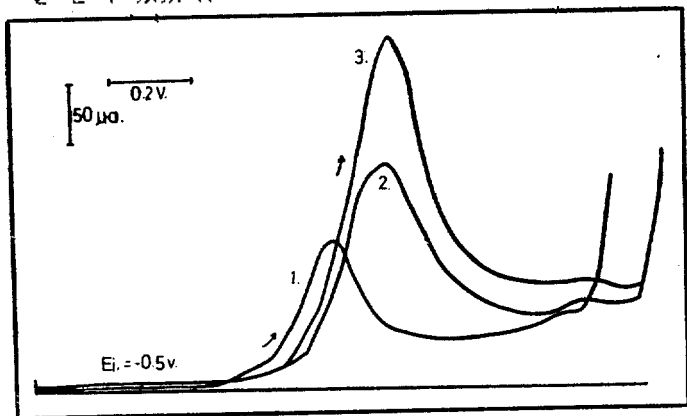


Fig. 1. Voltammograms for the reduction of  $2 \times 10^{-3}$  M chromate ion in various buffers at 40 mv/s of voltage-sweep rate at 30 °C.  
(1) pH 8.45, (2) pH 9.50 (3) pH 10.20

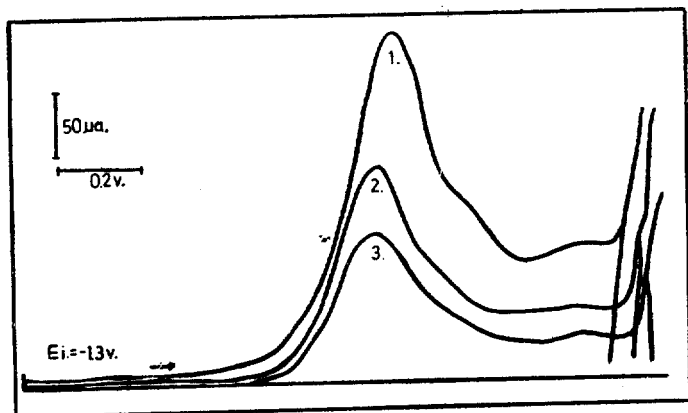
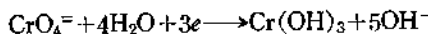
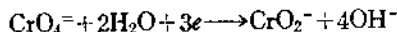


Fig. 2. Voltammograms for the reduction of  $2 \times 10^{-3}$  M chromate ion in Robinson buffer pH 9.50 at different voltage sweep rates at 30 °C.  
(1) 100 mv/s, (2) 40 mv/s, (3) 20 mv/s.

Fig. 4를 보면 pH 13.5인  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 용액에서는 첫째파와 둘째파가 나타나 있다. 첫째파는 둘째파에 비해서 상당히 파고가 높으며 만해서 둘째파는 너무 낮다. pH 8~10에서와 같이 (3)식을 이용하여 전자수를 구해보면 기대되는 전자수보다 훨씬 큰값이다. 이런 현상은 확산에 의해서 나타난 파로 해석하기에 무리가 있다. 하여튼 둘째파에서 심한 distortion이 있는 것으로 보아 상당한 흡착이<sup>16</sup> 있었음에 틀림없다. Kolthoff는 NaOH 용액과 같은 강한 알칼리성 용액에서는 크롬산염 이온이 비가역적으로 환원이 되어 다음과 같이 반응기구를 가정했다.



혹은



이유로서는 위 반응의 표준전극 전위는 Latimer<sup>17</sup>에 의해서 얻어진 자유에너지 데이터로부터 구하면 각각  $-0.37\text{V}$  와  $-0.42\text{V}$ (vs. S. C. E)이며 실제 Kolthoff도 d. m. e 전극으로 크롬산염 이온을 0.002~0.2N NaOH 용액에서 음극환원시킬때 가역전위보다 몇 배의 negative overpotential에서 피크가 일어나므로 비가역적으로 환원반응이 일어난다고 했다. 본실험에서도 0.2N NaOH 용액속에서 피크전위가  $-1.90\text{V}$  와  $-2.30\text{V}$  인것으로 보아서 비가역반응이다. 이때 관여한 전자수는 (6)식과 (9)식을 이용했을때 첫째파에서는 2개이고 둘째파에서는 1개였다. Fig. 5에서 알 수 있는데 지지전해질의 농도가 0.2N에서 0.002N로 묽어짐에 따라 둘째파는 없어지고 첫째파만 나타나며, 이때 관여한 전자의 수는 오히려 1개로 된다. 0.2N NaOH 용액에서 크롬산염 이온이 환원될때의 반응기구를 가정하면 다음과 같다.

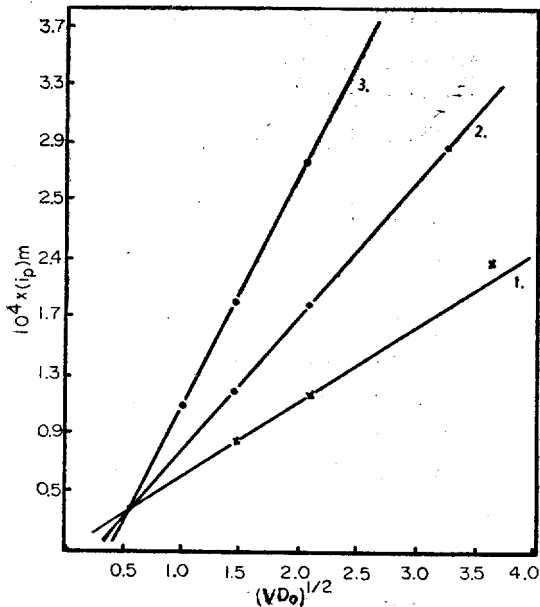
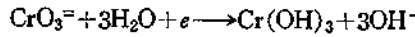
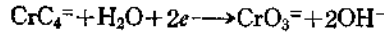
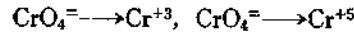


Fig. 3. The plot of  $(i_p)_m$  vs.  $(VD_0)^{1/2}$  for the reduction of  $2.0 \times 10^{-3} M$  chromate ion in Robinson buffer solutions at  $30^\circ C$ .  
 (1) pH 8.45, (2) pH 9.50, (3) pH 10.20



$1.5 \times 10^{-3} M K_2CrO_4$ 가 지지 전해질이  $0.1 M KCl$ , initial voltage가  $-0.70 V$ 에서 sweep rate  $100 mv/sec$ 인 조건에서는 첫째파는  $-1.72 V$ , 둘째파는  $-2.0V$ , 세째파는  $-2.16 V$ , 네째파는  $-2.26 V$ 에서 4개의 파가 생김을 알수 있으며 이때의 반응기구를 가정하면 다음과 같다.



또 한편  $1.0 \times 10^{-3} M K_2CrO_4$ 가  $0.1 M KCl$ , initial voltage가  $+0.70 V$  voltage sweep rate가  $100 mv/sec$  상태에서는 첫째파는  $-0.45 V$ , 둘째파는  $-0.85 V$ , 세째파는  $-0.96 V$ 에서 생긴다.

Giovanni Piccardi<sup>3</sup>는 oscillographic polarography로  $5 \times 10^{-4} M K_2CrO_4$ 가  $0.1 M KCl$  용액에서 환원될때 3개의 파가 생긴다고 했다.  $1.0 \times 10^{-3} M K_2CrO_4$ 가 환원될때의 반응기구를 가정해보면 다음과 같다.

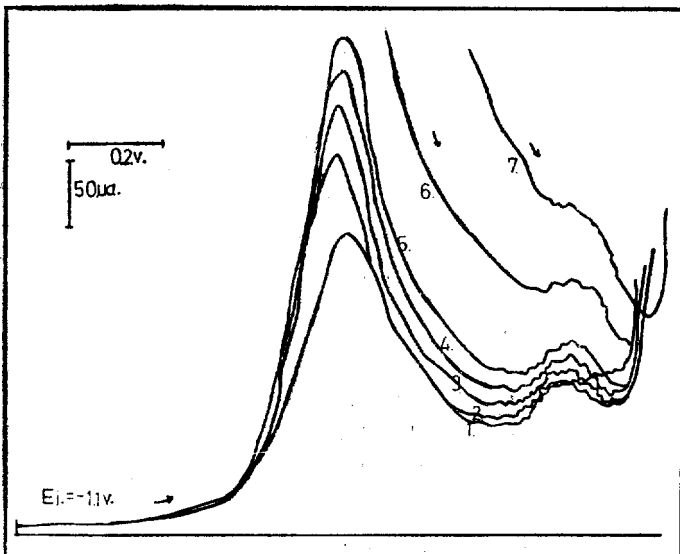
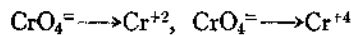


Fig. 4. Voltammograms for the reduction of  $1.5 \times 10^{-3}$  chromate ion in  $(CH_3)_4NOH$  (pH=13.5) at various voltage-sweep rates at  $30^\circ C$ .  
 (1)  $2 mv/s$  (2)  $4 mv./s.$ , (3)  $10 mv/s$ , (4)  $20 mv/s$ , (5)  $40 mv/s.$ , (6)  $100 mv./s.$ , (7)  $200 mv/s.$

특이한 점은  $0.1 M KCl$  용액에서 크롬산염 이온이 환원될때 첫째파의 파고는 크롬산염 이온의 농도가 감소하면 반대로 증가함을 보여 주었다. 첫째파가 나타내는 이런 현상은 백금표면에 chromic hydroxide나 basic chromic chromate와 같은 것이 필름<sup>2</sup>을 형성하여 더 이상 환원반응이 일어나는 것을 막기 때문에 Fig. 6에서 첫째파는 아주 크지만 다른 파들은 매우 작게 나타난 것이다. 끝으로  $0.1 M Na_2CO_3$  용액에서는 크롬산염 이온의 환원은 한단계로 나타났다.

### 5. 결 론

$0.1 N KCl$ 의 비완충용액에선 initial voltage와 voltage sweep rate에 따라 파가 세개 혹은 네개가 나타난다. 이들 중에서 다른 파들에 비하여 아주 큰 첫째 파는  $CrO_4^-$ 이온이 환원되어 질때 전극표면에 chromic hydroxide나 basic chromic

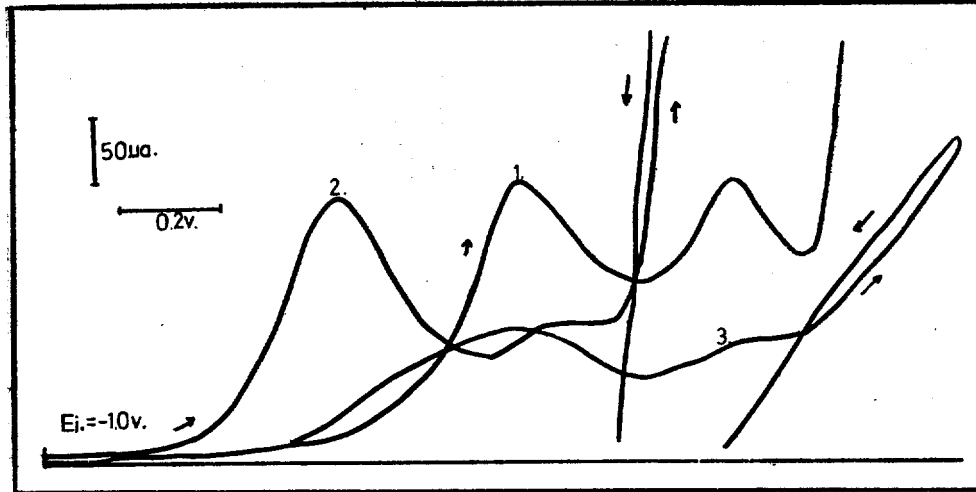
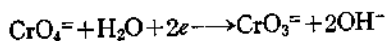


Fig. 5. Voltammograms for the reduction of  $1.5 \times 10^{-3} M$  chromate ion in sodium hydroxide medium at 100 mv/s. of voltage-sweep rate at  $30^\circ C$   
 (1)  $1.5 \times 10^{-3} M K_2CrO_4 + 0.2 M NaOH$ , (2)  $1.5 \times 10^{-3} M K_2CrO_4 + 0.02 M NaOH$ , (3)  $1.5 \times 10^{-3} M K_2CrO_4 + 0.002 M NaOH$

Table 2. Parameters derived from single sweep voltammetry for the reduction of chromate ion in neutral unbuffered and strong alkaline medium,  $30^\circ C$ .

Conc Ssppelect.	Ei volt. (v.)	sweep rate (mv/s)	$i_{p1}$ ( $\mu a.$ )	$E_{p1}$ (v.)	$i_{p2}$ ( $\mu a.$ )	$E_{p2}$ (v.)	$i_{p3}$ ( $\mu a.$ )	$E_{p3}$ (v.)	$i_{p4}$	$E_{p4}$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$
$1.5 \times 10^{-3} M K_2CrO_4$ $+ 0.1 M KCl$	-0.70	100	202	-1.72	43	-2.01	71.5	-2.16	75	-2.26	2.9	1.0	1.4	1.4
$1.5 \times 10^{-3} M K_2CrO_4$ $+ 0.1 M KCl$	+0.70	100	255	-0.45	90	-0.85	100	-0.96			4.4	2.2	2.3	
$1.5 \times 10^{-3} M K_2CrO_4$ $+ 0.2 M NaOH$	-0.70	100	200	-1.91	200	-2.29					1.7	1.2		
	-0.70	40	175	-1.90	98	-2.30					2.1	0.8		
$1.5 \times 10^{-3} M K_2CrO_4$ $+ 0.02 M NaOH$	-0.70	100	193	-1.56	108	-1.98					1.5	0.7		
	-0.70	40	180	-1.64	44	-2.13					1.0	0.4		
$1.5 \times 10^{-3} M K_2CrO_4$ $+ 0.002 M NaOH$	-0.70	100	90	-1.90							0.7			
	-0.70	40	60	-1.78							0.7			
$4.7 \times 10^{-3} M K_2CrO_4$ $+ 0.1 M Na_2CO_3$	-0.70	100	93	-1.74							2.2			
	-0.10	40	70	-1.40							2.9			

chromate와 같은 필름이 형성된데 원인이 있다. pH 8~10 범위에서  $CrO_4^{2-}$ 이온이 환원될때 관여한 charge transfer의 수는 pH가 증가하므로써 점점 증가했다. 0.2N NaOH용액에서  $CrO_4^{2-}$ 이온의 환원반응기구를 다음과 같이 가정했다.



pH 13.5이고 저지전해결인  $(CH_3)_4NOH$ 용액에서  $CrO_4^{2-}$ 이온이 환원될때 심한 흡착현상이 두째 파에서 생기는것을 알았다.

본 실험중에 지도와격려를 아끼지 않으시고 돌보아주신 황정의교수님과 정종재교수님께 감사

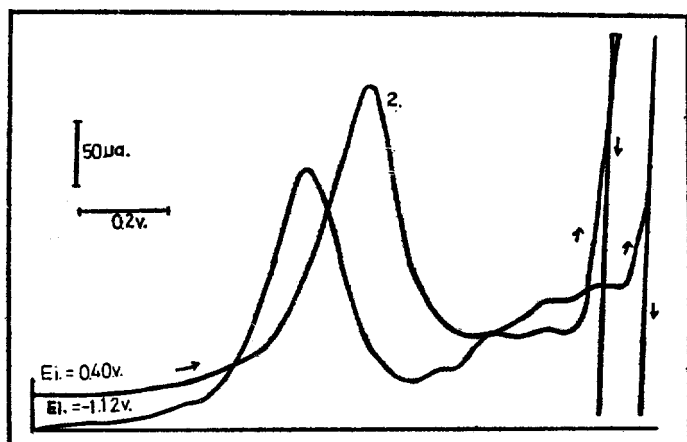


Fig. 6. Voltammograms for the reduction of Chromate ion in unbuffered supporting electrolyte at 100 mv/s of voltage-sweep rate at 30 °C.

(1)  $1.5 \times 10^{-3} M K_2CrO_4$  in 0.1 M KCl, (2)  $1.0 \times 10^{-3} M K_2CrO_4$  in 0.1 M KCl

드립니다.

#### 인용문헌

1. G. Thanheiser and I. Willems, *Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch(Düsseldorf)*, **21**, 65(1939).
2. J. J. Lingane and I. M. Kolthoff., *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 852(1940).
3. G. Piccardi, *Ric. Sci. Rend. Sez.*, **A3**(7), 951 (1963).
4. P. J. Lingane, Fred. C. Anson and R. A. Osteryoung., *J. Electroanal. Chem.*, **12**(3), 250 (1966)
5. C. Tamayo. Garcia, *Electro-Chim. Acta*, **17**, 2181(1972).
6. C. Martinez, A. J. Arvia and J. A. Wargon., *Electrochim. Acta*, **18**, 485(1973).
7. E. Yeager and A. J. Salkind., "Techniques of Electro-Chemistry." Vol. 1. P. 198~202 Wiley Interscience, 1972.
8. P. Delahay., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1430(1953).
9. P. Delahay., "New Instrumental Methods in Electrochemistry." P. 115~145, Interscience, New York, 1966.
10. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706(1964).
11. W. H. Reinmuth., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 6358(1957).
12. P. Delahay., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1190(1953).
13. E. S. Peracchio and V. W. Meloche *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1770(1938).
14. "Beckman Instrumental Catalog." P. 16, Bakman Instruments, Inc., 1972.
15. Beckman Bulletin 87079, "An Introduction to Electroanalysis." P. 10~14, Beckman Instruments, Inc. Scientific Instruments Division, California, 1965.
16. E. Müller and P. Ekwall, *Z. Electro. Chem.*, **35**, 84(1929).
17. W. M. Latimer., "The Oxidation States of the Elements and Their Potential in Aqueous Solutions." Prentice-Hall, Inc, New York, 1938.