

진한 염소산나트륨의 전극반응에 관한 연구

黃 金 小

경북대학교 문리과대학 화학과
 ((1974. 6. 24 접수)

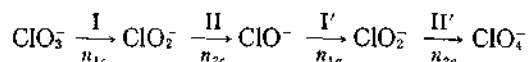
A Study of Electrode Reaction of Concentrated NaClO₃ Solution

Kum Sho, Hwang

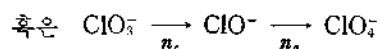
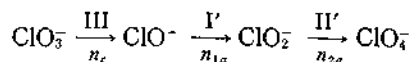
Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
 Kyungpook National University, Taegu, Korea

(Received June 24, 1974)

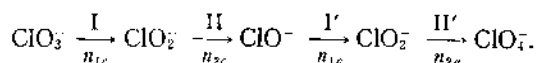
요 약. Galvanostatic double pulse 방법으로 백금전극을 사용해서 염소산이온의 전극반응기구를 조사하였다. double current pulse(음극펄스를 먼저 주고 다음에 양극펄스를 주었을 때)를 주었을 때 전류밀도 20~25 ma/cm² 범위에서 염소산이온의 전극반응기구가 다음과 같이 가정되었다.



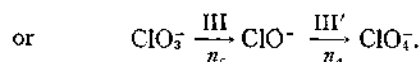
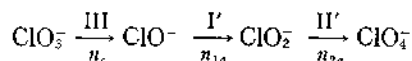
더 높은 전류밀도 40~90 ma/cm² 범위에서, 염소산이온의 전극반응기구는 다음과 같이 가정되었다.



Abstract. The mechanisms of the electrode reaction of chlorate ion were investigated, using Pt-electrode, by means of the technique of galvanostatic double pulses. For double current pulses (a cathodic pulse followed by an anodic pulse), the mechanism of the electrode reaction of chlorate ion over a current density range from 20 ma/cm² to 25 ma/cm² was suggested as the following:



For a higher current density from 40 ma/cm², it was suggested as the following:



1. 서 론

Sugino¹는 1~6 M의 NaClO₃가 양극산화될

때 전해생성반응기구를 폴라로그래피로 연구하였다. 가능한 반응기구는 1전자반응으로서 방전이 먼저 일어난 다음에 가수분해 되어 최종물

질이 과염소산이온으로 된다고 가정했다. 한편 Grotheer²는 양극 전류 밀도가 148~726 ma/cm²이고 pH 6~7에서 6 M NaClO₃가 평면인 백금전극에서 산화될 때 양극표면에 흡착된 산소원자와 ClO₃⁻가 반응하여 ClO₄⁻가 생성된다고 했다. 이때 흡착된 물질의 생성과정은 Conway 반응기구조로 나타낸 바 있다. 본 연구에서 사용된 전류밀도는 Grotheer²가 사용한 것보다 훨씬 낮은 범위의 15~90 ma/cm²이었다. 염소산이온을 음극펄스로 환원시켰다가 다음에 같은 전류 밀도로 산화반응시키면 최종의 생성물은 과염소산이온이 되며 생성물은 분광광도법으로 확인했다. T. Berzins와 P. Delahay³는 일정한 전류 밀도로 전기분해 시킬 때 전극에서의 농도변화를 수식으로 나타낸 바 있다. 이 이론을 이용하여 본 연구에서는 반응물질이 염소산이온이고 전극반응에 의하여 생성된 마지막 물질이 과염소산이온이었으므로 galvanostatic double pulse⁴를 주었을 때 전해생성 과정의 transition time의 비를 알므로서 전자비를 구하여 전극반응기구를 고찰해 보았다.

2. 이 론

전해되는 물질이 단일종으로서 두단계 양극반응이 차례로 일어날 때

$$R - n_1e = O_1 \tag{1}$$

$$O_1 - n_2e = O_2 \tag{2}$$

사용한 분극전극은 백금판 전극이었다. 전극과 용액 둘 사이에 전위가 시간에 따라 변할 때 용액은 제어되지 아니한 상태로 두고, 최초에 전해물질인 염소산이온을 전극에까지 옮기게 할 지지전해질은 진한 농도의 ClO₃⁻가 된다. 이런 조건하에서 전극표면의 농도변화는 확산에 의해서만 지배된다. (1)식에서 첫단계 transition time, τ₁은 Sand와 Karaoglanoff⁵에 의해서 얻어졌다. 그러나 두단계는 transition time, τ₂이 Berzins와 Delahay³에 의해서 구해졌다. τ₁이 지난 후에 전극에서 물질 R의 농도가 전극반응 때 전부 소모되는 동시에 n₁+n₂가 포함된 과정의 O₂로 더욱 확산되기 위해서 전극을 향해 계

속 확산되어지지 않으면 안된다. 결과적으로 셀을 통과한 전류는 양극반응 때 두 과정에서 소모된 것이 된다. 즉,

$$(n_1+n_2) D_R \left[\frac{\partial C_R(x, t')}{\partial x} \right]_{x=0} + n_2 D_{O_1} \left[\frac{\partial C_{O_1}(x, t')}{\partial x} \right]_{x=0} = i_0 / F \tag{3}$$

D_R, D_{O₁} 물질 R, O₁의 확산계수 (τ₁에서),

$$t' = t - \tau_1 \quad (t' \leq \tau_2) \tag{4}$$

t; 전해가 시작될 때부터 경과한 시간, t'; 첫째 단계를 바로 지난점에서부터 두단계 동안에 계속해서 변한 시간, 그밖에 다른 기호³는 일반적인 의미를 가진다. (3)식은 전극표면 (x=0)에서 전해되는 물질이 단일종으로서 두단계 양극반응이 차례로 일어날 때의 boundary condition⁶이 된다. 이 (3)식에서 $\left[\frac{\partial C_R(x, t')}{\partial x} \right]_{x=0}$ 와 $\left[\frac{\partial C_{O_1}(x, t')}{\partial x} \right]_{x=0}$ 는 다음과 같다.

$$\left[\frac{\partial C_R(x, t')}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{\lambda}{D_R} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsin \left(\frac{\tau_1 - t'}{\tau_1 + t'} \right) \right] \tag{5}$$

$$\lambda = \frac{i_0}{n_1 F} \tag{6}$$

$$\left[\frac{\partial C_{O_1}(x, t')}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i_0}{n_2 F D_{O_1}} - \frac{(n_1+n_2)i_0}{n_1 n_2 F D_{O_1}} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsin \left(\frac{\tau_1 - t'}{\tau_1 + t'} \right) \right] \tag{7}$$

(5)식과 (7)식은 이미 Sand와 Delahay가 한전극과정에서 농도변화를 적분변환(Fouier와 Laplace)법을 이용하므로써 transition time으로 나타낼 수 있었다.³ (1)식과같이 전해반응이 일어나고 충분한 전위차로 (2)식과같이 산화가 일어날 때 (7)식의 $\left[\frac{\partial C_{O_1}(x, t')}{\partial x} \right]_{x=0}$ 는 시간이 경과함에 따라 전극표면에서 농도는 모두 변하게 된다. 전극표면에서 시간이 지남에 따라 농도변화는 Laplace 변환을 이용함으로써 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_{O_1}(x, t') = \frac{2i_0}{\pi^{1/2} n_2 F D_{O_1}^{1/2}} \left[\frac{n_1+n_2}{n_1} \tau_1^{1/2} - (\tau_1+t')^{1/2} \right] \tag{8}$$

$$\tau_2^{1/2} = \frac{2i_0}{\pi^{1/2} n_2 F D_{01}^{1/2}} \quad (9)$$

전극표면에서 (8)식은 $C_{01}(0, t') = 0$ 이므로 이때 t' 는 τ_2 가 된다. 따라서 다음과 같은 식^{3,7}을 얻을 수 있다.

$$\tau_2 = \tau_1 (2(n_2/n_1) \div (n_2/n_1)^2) \quad (10)$$

(10)식을 고쳐 쓰면

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \left(1 + \frac{n_2}{n_1}\right)^2 - 1 \quad (11)$$

(11)식은 차례로 양극산화반응이 일어날 때 비례하지는 않지만 τ_1 과 τ_2 의 값을 알므로서 전자비를 알 수 있는 유용한 식이 된다.

3. 실험방법 및 장치

3.1. 시약. $PbCl_2$, KNO_3 , $NaClO_3$ 는 시중 등급 및 1급 시약을 정제함이 없이 사용하였으며 $NaClO_3$ 농도는 1~4 mole/l의 전해질용액으로 했다.

3.2. 장치.

(1) Oscilloscope (AN/USM-140C) Navships
0967-133-7010 U. S. A.

(2) Electoscan 30 (Beckman Instruments,
Inc.)

(3) Electrodes^{8,9}: ① Platinum disc (Beckman 39273) ② Platinum wire (Beckman 39017)

③ S. C. E. (Beckman 39005) ④ Beaker cap (Beckman 101253)

(4) Camera: Asahi pentax (Asahi Dpt. Co. Japan)

(5) Film: Asa 400 (35 mm)

3.3. 전극면적의 결정. Chronopotentiometry¹⁰⁻²⁶로서 본 연구에서 사용한 백금관전극 (Beckman 39273)의 표면적¹⁷(A)을 결정하였다. 시료용액 Pb^{++} 이온의 농도는 5×10^{-4} mole/l, 지지 전해질액은 1 mole/l KNO_3 , Pb^{++} 이온이 환원될 때 D 가 9.3×10^{-6} cm²/sec, $n=2$, $F=96500$ coul. 이고, 측정된 transition time (τ)은 0.93sec, $i=3 \times 10^{-4}$ amp이었다. 면적은 0.1 cm²이었다.

3.4. 실험조작법⁷. 시료용액 80 ml을 측정용 용기에 넣고 전극들을 고정하였다. 보조전극(백

금선전극)은 가능한 분극전극(백금관전극)으로부터 멀리 했고 비분극전극(S. C. E.)을 뜻은 용기를 실험온도가 30 ± 0.1 °C인 항온조에 넣었다. 다음에 정제된 질소¹⁸ 가스를 10분동안 통했다. 용액이 안정되었을때 일정전류를 공급하면 용액과 전극사이에 시간에 따라 전위의 변화가 일어나게 된다. 시간에 따른 전위변화를 오실로스코프^{19,20}로 관측했다. 오실로스코프의 X-축은 시간축으로 하고, Y-축은 전위축이 되게 하였다. 먼저 음극펄스로 환원시킨후 일정 전위에서 같은 전류밀도로 양극펄스를 주어 산화가 일어나게 했다. 이렇게 galvanostatic double pulse²¹를 써서 측정시 재현성이 있음을 확인후에 오실로스코프에 상이 다시 나타나도록 조작을 반복하여 (물론 이때 전극들은 질소기체로 깨끗이 했다.) 카메라로 전극반응시 일어나는 현상을 찍은 다음 상을 분명히 읽기 위해서 확대하였다. 기타는 상법^{22,23}에 따랐다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 1은 낮은 전류밀도 20 ma/cm²에서의 결과이다. 먼저 음극펄스를 주면 두단계의 환원이 일어남을 볼 수 있다. 본연구중 환원은 -1.2V (vs. S. C. E.) 이내 (Fig. 1~5)에서 일어났으며 백금전극을 사용했을때 환원될 수 있는 이온종은 Na^+ , H^+ , ClO_3^- 들이다. 수소의 과전압²⁴은 아주 낮아서 수소 기체는 실험중 생겼다. 그러나 Na^+ 이온이 방전되어 급속으로 석출되는데 표준포텐셜이 -2.58V (vs. S. C. E.)²⁵이므로 얻어진 데이터 (Fig. 1~5)와 비교할때 Na^+ 가 환원에 관여하지 못했다. 그러면 ClO_3^- 가 환원되었다고 보는것이 타당하다. 전류밀도 20~90 ma/cm²범위에서 ClO_3^- 가 환원되어 더 낮은 산화상태의 물질로 갔다고 본다.

Djordjevic²⁶ 등은 ClO_3^- 가 ClO^- 로 환원되는데 필요한 전위는 -1.2V (vs. S. C. E.)라고 했다. Arvia²⁷도 ClO_3^- 가 비록 음이온이기는 하지만 음극펄스를 주었을때 높은 전위에 걸처서 환원반응이 더 진행될 수 있다고 했다. 음극펄스로 환원이 일어날때 Fig. 1~2에서와 같이 전류밀도가 25 ma/cm² 이하이면 두단계 환원이 일어나

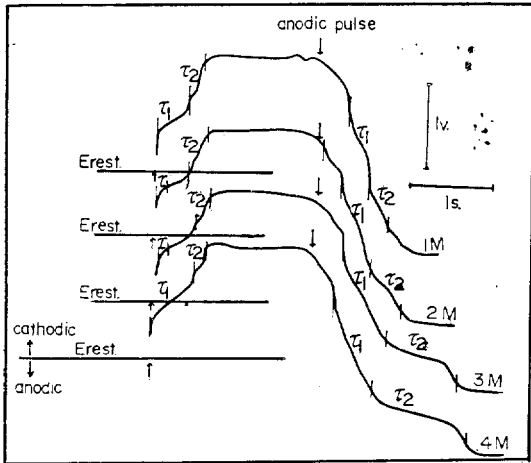


Fig. 1. Time dependence of the electrode potential when double current pulses (cathodic and anodic) are applied 1~4 M NaClO₃ solutions, $i_0=20 \text{ ma/cm}^2$, 30 °C.

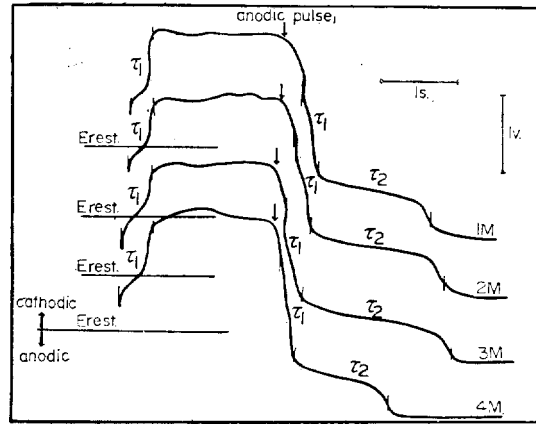


Fig. 3. Time dependence of the electrode potential when double current pulses (cathodic and anodic) are applied 1~4 M NaClO₃ solutions $i_0=40 \text{ ma/cm}^2$, 30 °C.

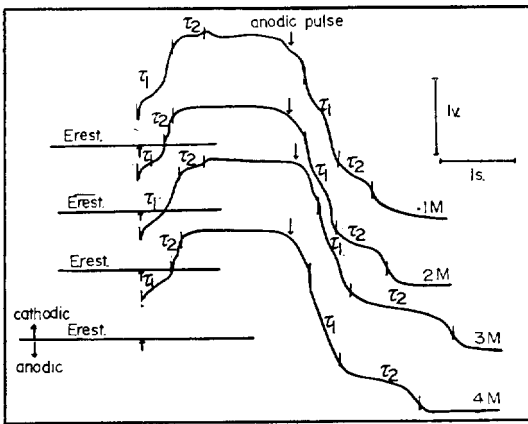


Fig. 2. Time dependence of the electrode potential when double current pulses (cathodic and anodic) are applied 1~4 M NaClO₃ solutions, $i_0=25 \text{ ma/cm}^2$, 30 °C.

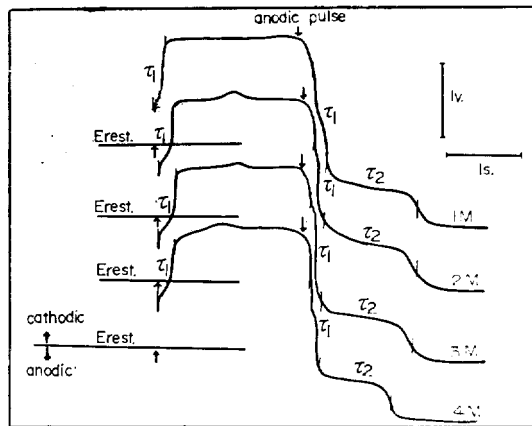
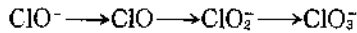


Fig. 4. Time dependence of the electrode potential when double current pulses (cathodic and anodic) are applied 1~4 M NaClO₃ solutions $i_0=60 \text{ ma/cm}^2$, 30 °C.

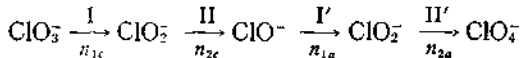
고 Fig. 3~5 와 같이 전류밀도 40~90 ma/cm²에서는 첫째변단계는 나타나지 않고 직접 두계변단계로 환원되었음을 알 수 있다. 즉 반응물 질인 염소산이온이 중간단계를 거치지 않고 환원되었다고 본다. 환원시킨 다음에 일정전위에서 양극펄스를 주면 첫째변 transition time 보다 두계변 transition time 은 (농도가 비록 증가하지만) 길게 나타났다. Galvanostatic double pulse 를 이용할때 본 연구에서 전류밀도가 90

ma/cm² 이상이면 transition time 을 (전위변화가 순간적이어서) 오실로스코프로 읽지 못했다. Fig. 2~5 와같이 염소산이온 이 더 낮은 산화상태로 환원될것을 반대로 양극펄스로 산화시키면 여러단계의 산화물로 가지만 마지막 생성물은 과염소산이온이었음을 확인했다. ClO₄의 존재확인 은 용매 추출법²⁸에 의존한다. 전해 생성물을 feroin 과 반응시키고 acetate buffer 로서 pH 5.0 가된 수용액으로부터 니트로벤젠

용매층으로 추출했다. 이 추출액을 아세톤으로 묽혀서 흡수스펙트럼^{29,30}을 그렸더니 최대흡수와 장이 510 m μ ²⁸에서 나타났으므로 과염소산이온이 최종의 생성물임을 확인하였다(측정과정에서 과량의 ClO₃⁻가 존재하여도 확인에 지장을 주지 않았다). 전류밀도 20~90 ma/cm² 범위에서 환원시킨 다음에 산화시키는 경우 산화는 2.0V (vs. S. C. E.) 이내에서 일어났다. 한편 Djordjevic²⁶ 등은 백금전극을 써서 ClO₂⁻를 양극 산화시키면 1.2V (vs. S. C. E.) 범위내에서 다음과 같이 진행된다고 했다.



본 연구에서는 1.2V (vs. S. C. E.) 보다 더 높은 전위까지 산화되었고, 마지막 생성물은 가장 안정한 산화상태인 과염소산 이온이었다. 1~4M NaClO₃가 전류밀도 20~25 ma/cm² 범위에 걸쳐 음극펄스로 환원된 다음에 양극 펄스를 주면 $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ 의 비 (Table 1 과 2 에서)는 2 가 되므로 두단계 산화반응 때 관여한 전자수의 비가 1 이 됨을 알 수 있다. 따라서 이 때의 반응기구를 가정하면 다음과 같다.



반면에 높은 전류밀도 40~90 ma/cm²에서 double pulse를 줄 때 음극환원반응은 한단계가 지배적으로 나타나지만 양극반응이 일어날 때는

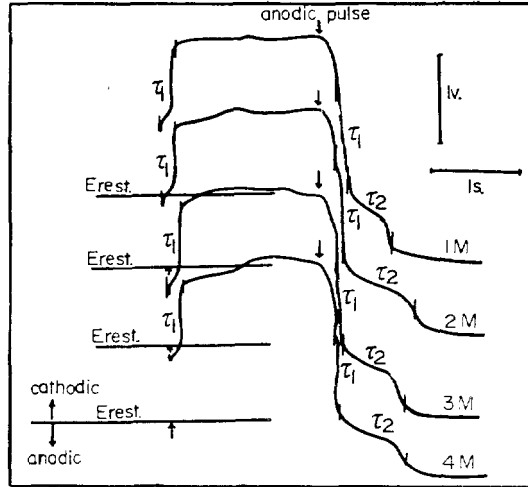


Fig. 5. Time dependence of the electrode potential when double current pulses (cathodic and anodic) are applied 1~4M NaClO₃ solutions, $i_0=90\text{ma/cm}^2$.

한단계 또는 두단계가 지배적으로 일어났다. 이 때 $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ 의 비가 8.6이 되므로 산화에 관여한 전자수의 비는 2가 된다.

결 론

1) 1~4 M NaClO₃ 용액이 전류밀도 20~25 ma/cm²에서 펄스로 환원된 다음에 일정전위에서 양극산화시켰을 때의 반응기구를 다음과 같이 가정했다.

Table 1. Parameters derived from galvanostatic double pulse experiments 30 °C, 1~2 M NaClO₃.

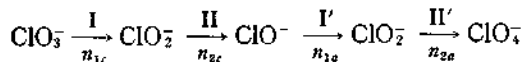
Conc.	I_c (ma/ cm ²)	Q_c (coul/ cm ²)	τ_{1c} (S)	τ_{2c} (S)	I_a (ma/ cm ²)	τ_{1a} (S)	τ_{2a} (S)	τ_{3a} (S)	$I_0 \tau_1^{1/2} / Q_c \times 10^2$ (S ^{-1/2})	$I_0 \tau_2^{1/2} / Q_c \times 10^2$ (S ^{-1/2})	$I_0 \{(\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - (\tau_1)^{1/2}\} / Q_c \times 10^2$ (S ^{-1/2})	$I_0 \{(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3)^{1/2} - (\tau_1 + \tau_2)^{1/2}\} / Q_c \times 10^2$ (S ^{-1/2})
1 M	20	0.10	0.38	0.12	20	0.25	0.25	0.25	10.0	10.0	4.1	
	25	0.14	0.37		25	0.25	0.25	0.40	8.9	8.9	3.7	4.3
	40	0.22	0.20		40	0.18	1.35		7.7	21.1	14.8	
	60	0.34	0.10		60	0.12	1.10		6.1	17.7	13.7	
	90	0.55	0.10		90	0.05	0.38		3.7	10.2	7.0	
2 M	20	0.12	0.55		20	0.25	0.38	0.25	8.3	10.3	4.9	2.4
	25	0.14	0.30	0.15	25	0.30	0.70		9.8	15.0	8.1	
	40	0.23	0.30		40	0.23	1.60		7.6	20.1	14.0	
	60	0.33	0.50		60		1.30			20.7		
	90	0.50	0.10		90		0.65			14.4		

Q_c; charge passed during the cathodic galvanostatic pulse

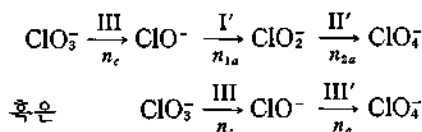
Table 2. Parameters derived from galvanostatic double experiments 30 °C, 3~4 M NaClO₃.

Conc.	I_c (ma/cm ²)	Q_c (coul/cm ²)	τ_{1c} (S)	τ_{2c} (S)	I_a (ma/cm ²)	τ_{1a} (S)	τ_{2a} (S)	$\frac{I_c \tau_{2c}^{1/2}}{Q_c \times 10^2}$ (S ^{-1/2})	$\frac{I_c \tau_{2c}^{1/2}}{Q_c \times 10^2}$ (S ^{-1/2})	$\frac{I_a \{(\tau_{1c} + \tau_{2c})^{1/2} - (\tau_{1a})^{1/2}\}}{Q_c \times 10^2 (S^{-1/2})}$
3 M	20	0.11	0.45	0.18	20	0.55	0.80	13.6	16.2	7.6
	25	0.14	0.50	0.25	25	0.45	1.70	12.0	23.2	14.2
	40	0.24	0.35		40		2.00		23.5	
	60	0.34	0.23		60		1.18		19.2	
	90	0.51	0.12		90		0.70		14.8	
4 M	20	0.12	0.45	0.15	20	0.55	1.10	12.4	17.5	9.1
	25	0.12	0.40	0.10	25	0.40	0.95	13.3	20.2	11.0
	40	0.20	0.25	0.60	40	0.20	1.20	9.0	22.0	14.7
	60	0.30	0.15	0.60	60	0.20	1.00	9.0	20.0	13.0
	90	0.46	0.10	0.90	90	0.10	0.70	6.2	16.4	11.3

Q_c : charge passed during the cathodic galvanostatic pulse



2) 그렇지만 전류밀도 40~90 ma/cm²에서 먼저 펄스를 줄 때 환원반응은 한단계가 지배적으로 나타나지만 양극반응이 일어날 때는 한단계 또는 두 단계가 일어났다. 이 때의 반응기구를 가정하면 다음과 같다.



본 실험중 계속해서 방향을 제시해 주시고 많은 시정을 해 주신 黃正儀 교수님께 감사 드리며 전해물질의 분석에 도움을 주신 朴斗元 교수님과 元鍾勳 교수님께 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Kii Chiro Sugino, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 185(1953).
- M. P. Grotheer and E. H. Cook., *Electrochem. Technol.*, **6**(5~6), 221~4(1968).
- T. Berzins and P. Delahay. *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4205(1953).
- C. Mortinez, A. J. Calandra and A.J. Arvia, *Electrochim. Acta*, **17**, 2153(1972).
- H.F. Weber. *Wied. Ann.* **7**, 536 (1879); H. J. S. Sand., *Phil. Mag.*, **1**, 45(1891); Z. Karaoglanoff, *Z. Elektrochem.*, **12**, 5(1906).
- A.C. Testa and W.H. Reinmuth. *Anal. Chem.*, **33**, 1320(1961).
- J. D. E. McIntyre, *J. Phy. Chem.*, **71**, 1196 (1967).
- "Beckman Instrumental Catalog.," P. 30~34, Beckman Instruments Inc. Hong Kong, 1072.
- "Electroscan 30(Electroanalytical System)," P. 12~16, Beckman Instruments. Inc., 1967.
- C.E. Melean and R.W. Kiser., "Problems and Experiments in Instrumental Analysis" P. 194, Charles E. Merrill Books Inc., 1963.
- H.A. Laitinen and Ferguson, *Anal. Chem.*, **29**, 4 (1957).
- C. N. Reilley, G.W. Everett and R.N. Johns, *Anal. Chem.*, **27**, 483(1955).
- C.N. Reilley and W.G. Scribner, *Anal. Chem.*, **27**, 1210(1955).
- W.H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, **32**, 1514(1960).
- L.B. Anderson and C.N. Reilley *J. Chem. Edu.*, **44**, 9(1967).
- H.B. Herman and A.J. Bard, *J. Phy. Chem.*, **70**, 401(1966).
- 日本化學會編 "實驗化學講座續" **7**, P. 302, 1967.
- L. Meites., "Polarographic Techniques" 2nd Ed., P. 89, Interscience Inc. New. York, 1965.
- P. Delahay and T. Berzins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2486(1953).
- H.N. Blount and H.B. Herman, *J. Phy. Chem.*, **72**, 3006(1968)

21. P. Delahay., "New Instrumental Methods in Electrochemistry." P. 179~216, Interscience. Inc. New York, 1966.
22. W.H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, **33**, 322(1961).
23. H.A. Laitinen and L.M. Chambers, *Anal. Chem.*, **36**, 5(1964).
24. 藤永太一郎譯, "電氣化學反應", P. 250~254, P. 368~371, 丸善 1969.
25. S. Glasstone., "An Introduction to Electrochemistry." P. 237~243, D. Van Nostrand Comp. Inc. New. York, 1962.
26. A.B. Djordjevic, *et al.*, *Electrochimica Acta*, **18**, 435(1973).
27. A.J. Calandra, M.E. Martins and A.J. Arvia, *Electrochimica Acta*, **16**, 2057(1971).
28. J. S. Fritz, J.E. Abbink and P.A. Compbell, *Anal. Chem.*, **36** 2123(1964).
29. N. L. Trautwein and J.C. Guyon, *Anal. Chem.*, **40**, 639(1968).
30. G. M. Nabar and C.R. Ramachardran, *Anal. Chem.* **30**, 263(1959).
31. L.E. Flis and I.M. Vorobiev, *Zh. Fiz. Khim.* **37**, 1805(1963).
32. T. S. Filippov and Yu. V. Dobrov, *Elektrokhi-miya*, **5**, 1046(1969).