

중크롬산이온의 음극 환원반응

李柱性

한양대학교 공과대학 공업화학과
(1977. 3. 11 접수)

Cathodic Reduction of Dichromate Ion

Ju-Seong Lee

Department of Industrial Chemistry, Hanyang University,
Seoul, Korea

(Received March 24, 1977)

요 약. 산성용액중에서 백금음극을 사용하여 중크롬산이온의 환원을 전위주사법 및 정전위전해에 의하여 검토하였다. 지지전해질로서 황산나트륨(pH 1.5~4.0)을 사용한 비완충용액중의 중크롬산칼륨의 분극곡선은 3 단파가 생기며 첫째파 및 둘째파의 파고는 각각 크롬(VI)농도 및 수소이온의 활동도에 비례하나 셋째파는 어느 것에도 비례하지 않았다. 첫째 및 둘째 peak의 전류는 전위주사속도(v)에 비례하나 셋째 peak는 50 mV/sec 이하의 낮은 주사속도에서 $v^{1/2}$ 에 비례하였다. 정전위전해에 의하면, 크롬(VI)의 환원은 셋째 peak 보다 더 base이고 초기 pH가 약 2.3 이상이 되면 완전히 억제되었다.

그러므로 이 세 peak는 각각 $\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ 및 음극피막의 형성으로 간주하였다.

ABSTRACT. Reduction of dichromate at a platinum cathode in acid solution was studied by cyclic voltammetry and controlled potential electrolysis. Cathodic polarization curve consisted of three waves in unbuffered solution of potassium dichromate having initial pH ranges 1.5~4.0, with sodium sulfate as the supporting electrolyte. Relative heights of the first and the second waves were, respectively, a function of chromium(VI) concentration and activity of hydrogen ion, but that of the third wave was not proportional to both of them. The current of the first two peaks were proportional to the sweep rate of potential(v), while that of the last peak *vs.* $v^{1/2}$ was linear at the sweep rate of less than 50mV/sec. By the controlled potential electrolysis, the reduction of chromium(VI) was almost completely suppressed at potentials more negative than the last peak and at initial pH's above ca. 2.3 of unbuffered solution.

Therefore, these peaks represented, respectively, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ and the formation of a cathodic film.

1. 서 론

Cr(VI)의 전해환원에 관한 연구는 과거부터 많이 보고되어 있으나, 그들의 내용은 주로 크롬도금욕에 의한 금속크롬의 전착메카니즘 및 음

극에 생성되는 피막에 관한 연구가 많으며¹⁻¹³, 이외에도 수은음극을 사용한 전해환원반응¹⁴⁻¹⁹, 또는 micro 전극을 사용하여 polarograph적인 연구¹⁸⁻²¹ 등으로 구분되고 있다.

본 연구는 두격막식전해산화에 의한 Cr(III)의

산화반응조건을 확립하려는 연구의 한 계열로서 행한 것이다. 즉, 무격막식전해에 의하여 양극에서 일단 생성한 Cr(VI)을 음극에서 어떻게 환원방지 할 것인가가 중요한 문제로 되므로 산성 용액중에서의 Cr(VI)의 음극환원거동에 대하여 Cyclic voltammetry 및 정전위전해(Controlled potential electrolysis)에 의하여 상세히 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 전해장치 및 조작

Cyclic voltammogram은 Potentiostat PS-1000 및 자동가전압가감장치 LS-ID형 (Hokuto Co. 제)을 사용하였으며 X-Y Recorder XYR-1A (Toa 전파 제)로 기록하였다. 작용전극은 지름 0.5 mm, 길이 10 mm의 백금선을 유리관(외경 5 mm)에 넣어 봉한 것으로 겉보기 유효표면적은 0.157 cm²였고, counter 전극은 표면적 50 cm²의 백금판을 사용하였으며, 작용전극을 중심으로 놓고 이 백금판을 둘러쌌다. 참조전극은 포화 calomel 전극(SCE)을 사용하였으며 전해액과의 연결은 포화황산칼륨염다리를 사용하였다. IR drop를 가급적 적게 하기 위하여 작용전극면에서 약 2 mm 떨어진 위치에 Luggin 모세관을 놓았다²⁹. Sweep 속도의 변화 및 특별히 조건을 명기한 것을 제외하고는 모두 전위 sweep 속도를 33 mV/sec, 온도 20°C로 정지욕내에서 측정하였다. 백금전극은 매번 측정전에 4 N NaOH 용액중에서 양분극시키고 물로 씻은 후, 묽은 질산 중에서 음분극시켜 물로 씻은 후 사용하였고 측정용 cell은 50 cc 비이커를 사용하였으며 모든 측정은 용존 산소의 영향을 없애기 위하여 정제 질소가스를 30분 이상 통하였다.

정전위전해에는 Controlled Potential Electrolyser VE-3 (Yanaco 제)를 사용하였다. 격막전해조는 증앙을 glass filter로 분리한 H형 유리전해조이며 음극액 또는 양극액의 부피는 각각 35 cc 및 25 cc이다. 무격막전해조는 부피 약 100 cc의 원통형 유리제 용기로, 이것에 전해액 70 cc를 넣고 그 중앙에 백금음극(2×3 cm)을, 음극의 양측 약 1 cm의 거리에 백금양극(1×1 cm)를 배

치하였다. 격막식전해의 경우에도 동일한 전극을 사용하였다. 백금음극의 처리는 Cyclic voltammogram 측정시와 같은 조작으로 처리하여 사용하였다. 교반은 자기교반기를 사용하였으며 참조전극은 SCE를 사용하였고, SCE와 전해액의 사이에는 포화황산칼륨 용액의 염다리를 놓았다. 전기량의 측정은 구리전량계를 사용하였다.

2.2. 전해용액 및 생성물의 정량

시약은 시판 특급품을, 지지전해질은 주로 황산 또는 황산나트륨을 사용하였다. 또한 지지전해질의 영향을 검토하기 위하여 실험의 일부는 질산 또는 질산나트륨을 사용하였다. pH 조절에는 묽은 황산, 묽은 질산 또는 묽은 수산화나트륨용액을 사용하여 pH 4까지로 하였다.

Cr(VI)의 정량은 전해중 전해액의 적당량을 정확히 채취하여 Polarograph P-8형 (Yanaco 제)을 사용하여 1 N NaOH가 되도록 지지전해질을 가하여 -1.1 V(vs. SCE) 때의 polarogram의 파고로부터 검량선법에 의하여 정량하였다¹⁹. 이때 사용한 적하수는 전극의 모세관특성은 -1.1 V, 70 cm에서 1.607 mg^{2/3}sec^{-1/2}였다. Counter 전극은 SCE를 사용하였으며 시료중의 용존산소는 정제질소를 30분이상 통하여 제거하였다. 전해 생성가스는 포화염화나트륨용액과 치환하여 가스뷰렛에 포집하였으며, 격막식의 경우에는 그 용적으로부터 수소의 양을 정량하였고, 무격막식의 경우에는 발생가스가 수소 및 산소였으므로 이들의 혼합물에서 각각의 함량을 정량함에 있어 일정량의 가스를 채취하여 Gas chromatograph G 1800 (Yanaco 제)를 사용하여 측정제로는 molecular sieve 5 A를, carrier gas로는 아르곤을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전류전위곡선의 측정

백금음극을 사용한 전류전위곡선은 Fig. 1과 같다. 강산성용액중과 약산성용액중에 있어서의 Cr(VI)의 환원반응은 전혀 다른 거동을 나타냈다. 즉 1 N 황산용액에서는 약 -0.2 V 부근에서부터 전류가 흐르기 시작하나 이에 Cr(VI)을 첨가하면 음극전위가 noble 쪽에 이동하여 -0.1 V

부근에서부터 환원전류가 흘러 -0.3 V 부근에 한계전류가 나타난다. 그러나 $1.5 < \text{pH} < 4$ 의 황산나트륨용액만으로는 1단파가 나타나나 이에 Cr(VI)가 첨가되면 3단파가 나타났으며 pH 4 이상에서는 1단파만이 나타났다.

3.2. 정전위전해

강산성용액중과 약산성용액중에서의 Cr(VI)의 환원거동이 다르므로 각각 한계전류가 생기는 바로 앞의 전류상승부의 음극전위를 택하여 정전위전해를 하였다. 이 때 1N 황산용액인 경

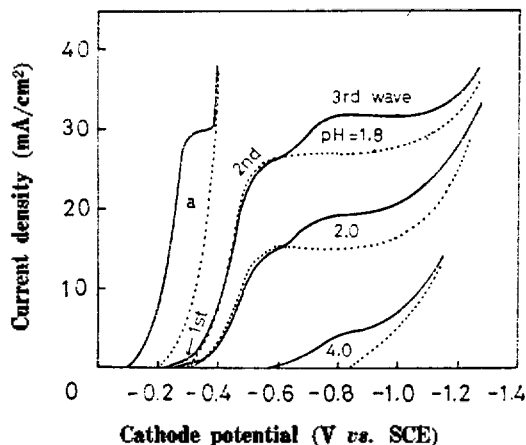


Fig. 1. Current-potential curves at various pH. Solid line a: $3\text{ mM K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-1\text{ N H}_2\text{SO}_4$. Solid lines except a: $0.1\text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-0.5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$. Dotted lines: Only supporting electrolyte.

우에는 적당이 있는 전해조를 사용하였으나 0.5 M 황산나트륨용액중인 약산성용액인 경우에는 전해중 음극 근방의 pH 변화를 적게하기 위하여 무격탁전해조를 사용하였다. 이 경우 양극쪽에서의 Cr(III)의 산화를 고려하여야 하나 일반적으로 백금양극에서의 Cr(III)의 산화효율은 대단히 적음으로 이 영향은 무시하였다. 정전위 전해결과를 Table 1에 표시하였다. 1N 황산용액중 -0.3 V 에서는 거의 정량적으로 Cr(VI)이 Cr(III)로 환원되나 pH가 점점 높아짐에 따라 Cr(VI)의 환원전류효율 및 Cr(VI)에서 Cr(III)로의 변화율이 저하하였다. 즉 -0.5 V 보다 base한 전위의 전해에 의하여 용액의 pH가 2.3부근을 경계로 이것보다 높아지면 Cr(VI)의 환원이 억제됨을 알았다. 지지전해질로서의 질산 또는 질산염의 결과도 황산 또는 황산염의 결과와 거의 동일하였다.

3.3. 환원거동의 검토

전류전위곡선 및 정전위전해결과로부터 강산성용액중과 약산성용액중의 Cr(VI)의 환원거동이 전혀 다르므로 이에 대하여 더 상세하게 검토하였다.

3.3.1. pH 및 Cr(VI)농도의 영향. Fig. 1에 나타난 전류전위곡선에서 한단 앞의 plateau과의 파고의 차를 각각의 한계전류라 보고 이 한계전류의 대수와 pH의 관계를 Fig. 2에 표시하였

Table 1. Conditions and results of controlled potential electrolysis at various pH with Pt cathode in unbuffered solution of $0.1\text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-0.5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ using the cell with no diaphragm.

pH		Cathode potential (V vs. SCE)	Temp. (°C)	Av. cathode C. D. (A/dm ²)	Quantity of electricity (Ah)	Products obtained (mmole)		Current efficiency (%)		Conversion to Cr(III) (%)
Initial	Final					Cr(III)	H ₂	Cr(III)	H ₂	
1.0	1.9	-0.3	45	0.91	0.493	4.84	1.86	78.8	20.3	34.5
1.5	1.8	-0.4	45	1.24	0.253	1.47	2.50	46.6	52.9	10.5
2.0	2.8	-0.4	45	0.16	0.076	0.30	0.96	31.3	67.1	2.1
2.0	2.1	-0.7	45	2.88	1.687	3.85	25.43	18.2	80.0	2.7
2.2	2.7	-0.45	45	0.04	0.136	0.01	2.51	0.7	98.8	0.1
2.3	2.5	-0.5	50	0.50	0.648	Trace	12.05	0.03	99.6	Trace
2.4	2.5	-0.7	45	1.07	0.967	0	18.08	0	100.2	0
2.5	2.8	-0.7	18	0.75	0.950	0	17.53	0	98.9	0
3.0	3.1	-0.7	45	0.78	0.233	0	4.33	0	99.3	0
4.1	4.3	-0.7	18	0.63	0.790	0	14.66	0	99.4	0

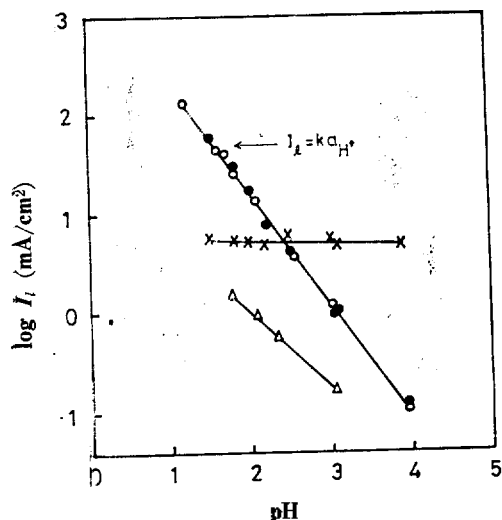


Fig. 2. Relation between pH and limiting current.
 ○ : At -0.625 V in 0.5 M Na₂SO₄, △ : 1st wave at -0.325 V in 0.1 M K₂Cr₂O₇-0.5 M Na₂SO₄, ● : 2nd wave at -0.625 V 0.1M K₂Cr₂O₇-0.5 M Na₂SO₄, × : 3rd wave at -0.85 V. 0.1M K₂Cr₂O₇-0.5 M Na₂SO₄

다.

제 1 파 및 제 2 파의 파고는 pH가 높아짐에 따라 직선적으로 낮아지는 경향이 있다. 그 중 제 2 파의 파고는 순수한 황산나트륨용액의 pH 변화에 따른 수소이온의 한계전류와 동일선상에 놓이며 -1의 기울기를 가지므로 다음 관계식이 성립한다.

$$I_l = k a_{H^+} \quad (1)$$

그러므로 제 2 파는 수소이온의 한계전류로 생각된다. 여기에서 I_l : 한계전류밀도, a_{H^+} : 수소이온의 activity, k : 비례상수이다. 그러나 제 3 파는 Cr(VI) 농도가 일정하면 pH에는 무관하며 한계전류는 거의 일정하였다. Fig. 1에 나타난 전류전위곡선에서는 제 1 파가 확실치 않았으므로 Fig. 3에 제 1 파의 Cr(VI) 농도 변화에 따른 cyclic voltammogram*을 표시하였다. 순수황산나트륨용액 중의 -0.1~-0.25V의 두개의 peak는 수소의 흡착에^{23,24}, -0.35 V 부근에

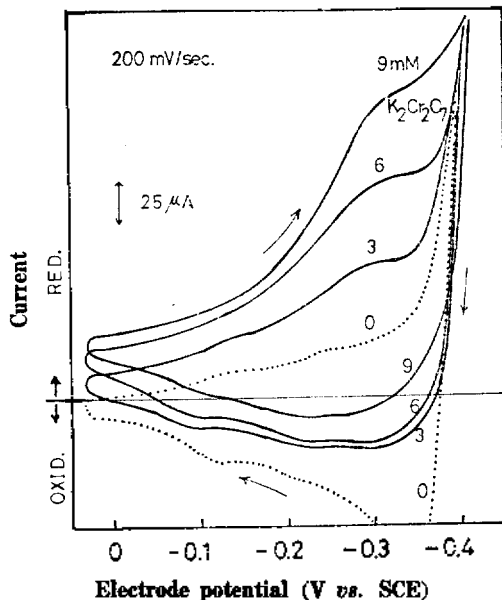


Fig. 3. Cyclic voltammograms of 3~9 mM K₂Cr₂O₇ in Na₂SO₄ (pH=2.4).

서부터의 전류의 급증을 수소의 발생에 의한 전류로 해석된다. 그러나 Cr(VI)의 첨가에 의하여 수소의 흡착이 일어나는 전위부근부터 Cr(VI)의 환원전류가 흘러, Cr(VI)의 농도증가에 따라 peak는 증가하였다. 그리고 -0.35V 부근에서부터 순수황산나트륨용액과 같이 수소발생이 일어난다. 또한 환원에 관여한 전자수를 계산한 결과 3전자 반응으로서 Cr(VI)이 Cr(III)로 되는 반응임을 알았다. Fig. 4는 pH 2.2인 용액에 있어서의 Cr(VI)농도에 따른 cyclic voltammogram*이다. -0.1~-0.25V 근처의 peak인 제 1 환원 peak 전류(i_{p1})는 다른 peak에 비하여 너무 적어 확인하기 어려우며 -0.5V 부근의 i_{pII} 전류는 Cr(VI)의 농도에는 무관하며 수소이온만의 영향을 받고 있다. -0.7V 부근의 i_{pIII} 전류는 Cr(VI)의 농도가 증가하면 peak 전류도 증가하였으나 6 mM 중크롬산칼륨농도 이상에서는 서서히 증가하였다. Cr(VI)의 농도와 한계전류와의 관계를 Fig. 5에 표시했다. 즉 1 N 황산 및 0.5M 황산나트륨용액 중의 제 1 파의 파고는 Cr(VI)의 농도증가에 비례하여 증가하나 제 3 파는 농도의존성이 희박하다. 이 현상은 3.3.2항에서

*Potential sweep를 5회 cycle 시키면 정상적으로 되므로 그래프의 측정결과임.

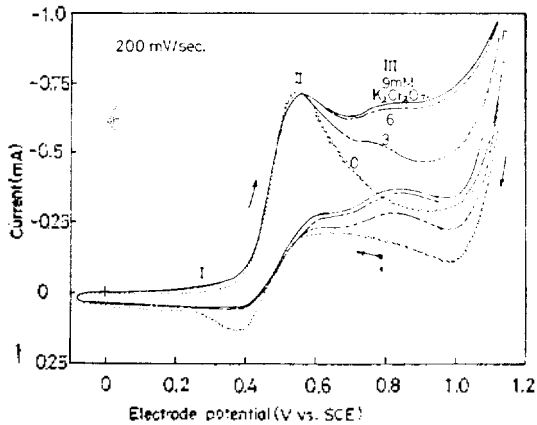


Fig. 4. Cyclic Voltammograms of 3~9 mM $K_2Cr_2O_7$ in 0.5 M Na_2SO_4 (pH=2.2).

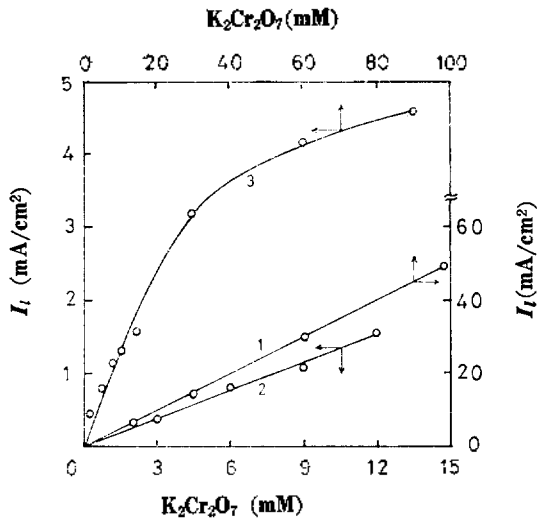
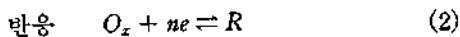


Fig. 5. Relation between I_1 and Concentration of $K_2Cr_2O_7$. 1. 1 N H_2SO_4 , at -0.275 V 2. 0.5 M Na_2SO_4 (pH=2.4), at -0.325 V (1st wave) 3. 0.5 M Na_2SO_4 (pH=4.0), at -0.7 V (3rd wave).

설명한 것과 같이 음극표면에 Cr(III)의 수산화물을 피막이 형성된 결과라고 생각된다.

3.3.2. 전위 Sweep 속도의 영향



에서 가역적이던 비가역적이던간에 전극반응이 확산지배적과정이라면 peak 전류와 sweep 속도의 관계는 각각 (3) 및 (4)식과 같다^{25~27}.

$$(i_p)_{rev} = 0.4463 \cdot 10^{-3} (nF)^{3/2} AC_{O_x}^* (D_{O_x} v / RT)^{1/2} \quad (3)$$

$$(i_p)_{irrev} = 0.4958 \cdot 10^{-3} (nF)^{3/2} AC_{O_x}^* (\alpha n_a D_{O_x} v / RT)^{1/2} = 1.109 (\alpha n_a)^{1/2} (i_p)_{rev} \quad (4)$$

$C_{O_x}^*$: O_x Bulk의 농도, R : 기체상수, D_{O_x} : O_x 의 확산계수, T : 절대온도, A : 전극면적, α : 이동계수, v : sweep 속도, F : Faraday 상수, n_a : 지배적단계에서 이동되는 전자수.

(3) 및 (4)식에서 (5)식의 관계가 성립한다.

$$(\partial i_p / \partial v^{1/2}) = \text{Const.} \quad (5)$$

즉 전극반응 불활성인 전극반응생성물이 전극면에 흡착하는 경우에 대하여 Gileadi의 해석²⁸이었다. 지금 Cr(VI)의 환원이 일어나 환원생성물이 전극면을 덮는 막이 형성된다고 생각하고 또한 이 피막은 일반적으로 단분자층¹³이라고 보고되어 있으므로 Gileadi의 해석으로 검토할 수가 있다.

다음 반응에 있어서 각각의 속도상수를 k_1, k_{-1} 라하면 (6), (7)식이 성립한다.



$$i_f = k_1(1-\theta) \exp(-\alpha nEF/RT) - k_{-1}\theta \exp\{(1-\alpha)nEF/RT\} \quad (7)$$

여기에서 i_f : Faradic 전류, n : 반응전자수, E : 전위, θ : 피복율, α : 이동계수이다.

Charge transfer 과정이 지배적이고 역반응이 무시될 경우에는 (7)식의 제 2항을 무시할 수 있으므로

$$i_f = k_1(1-\theta) \exp(-\alpha nEF/RT) \quad (8)$$

로 θ 및 E 는 시간 t 의 함수이므로 t 로 미분하면

$$di_f/dt = k_1 \exp(-\alpha nEF/RT) \{(1-\theta)(-\alpha n v F/RT) - d\theta/dt\} \quad (9)$$

단, $v = dE/dt$ (전위 sweep 속도)

만약 $i_f = i_p$ 인 경우에는 $di_f/dt = 0$ 이므로 (9)식으로부터

$$d\theta/dt = (1-\theta)(-\alpha n v F/RT) \quad (10)$$

또한 피복율이 θ 가 될때까지의 전기량 Q 는

$$Q = q \cdot \theta \quad (11)$$

로 되며, 이것을 t 로 미분하면

$$i_p = q \cdot d\theta/dt \quad (12)$$

가 된다. 단 q : 단분자층을 생성시키는데 필요한 전기량이다. (10) 및 (12)식으로 부터

$$i_p = (1-\theta)(-anqF/RT)v \\ = (1-\theta)(anqF/RT)|v| \quad (13)$$

지금 cyclic voltammogram로부터 Cr(VI)의 환원은 비가역반응이라 볼 수 있으므로 Cr(VI)의 환원생성물이 전극반응에 대하여 불활성인 피막을 형성한다고하면 i_{pIII} 은 (13)식의 관계에서 sweep 속도에 비례할 것이다. 1N 황산용액중 또는 0.5M 황산나트륨용액 중에 있어서의 sweep 속도와 i_p 의 관계를 Fig. 6에 표시하였다. 1N 황산 및 약산성황산염용액중에서의 Cr(VI)의 환원 peak인 i_{pI} 와 수소이온의 확산에 의한 i_{pII} 는

sweep 속도의 제곱근에 비례하였다. 고로, (5)식에 따라 1N 황산용액중의 peak와 i_{pI} 는 Cr(VI)의 확산에 지배된 Cr(III)에의 환원반응에, i_{pII} 는 수소이온의 확산에 지배된 환원반응에 대응하는 것으로 생각된다. i_{pIII} 는 sweep 속도의 제곱근에는 비례성이 없고 오히려 sweep 속도에 일부 비례하였다. 이는 (13)식의 결과로 부터 음극상에 Cr(III)의 수산화물피막이 형성한 결과로 간주된다. 원래 피막의 생성메카니즘에 대하여는 아직 불명확한 점이 많으나 아마도 $Cr_2O_7^{2-} + 7H_2O + 6e = 2Cr^{3+} + 14OH^-$ 및 $2H^+ + 2e = H_2$ 에 의하여 음극근방의 pH가 상승하여, Cr^{3+} 이 OH^- 과 반응하므로써 음극상에 Cr(III)의 수산화물피막을 형성하게 되는 것이라 생각된다. 이것은 Table 1에 표시한 것과 같이 Cr(VI)의 환원연계반응이 i_{pIII} 가 생기는 전위보다 base 전위의 전해에서 부터 일어나는 것을 보아도 알 수가 있다. 그러나 i_{pIII} 라도 50 mV/sec 이상의 sweep 속도 범위에서는 비례성이 회복하며 이것은 Cr(III)의 수산화물피막의 생성반응이 빠른 sweep 속도에 따르지 못하는 늦은 반응이라 추정된다.

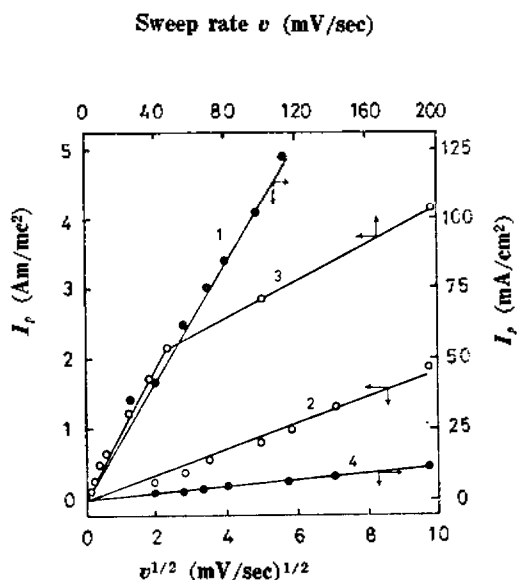


Fig. 6. Relation between I_p and Sweep rate.
1. 0.1 M $K_2Cr_2O_7$ -1N H_2SO_4 , at -0.25 V; 2. 12 mM $K_2Cr_2O_7$ -0.5 M Na_2SO_4 (pH=2.4), at -0.325 V (1st wave); 3. 12mM $K_2Cr_2O_7$ -0.5 M Na_2SO_4 (pH=3.45), at -0.7 V (3rd wave); 4. 0.5 M Na_2SO_4 (pH=2.2), at -0.525 V.

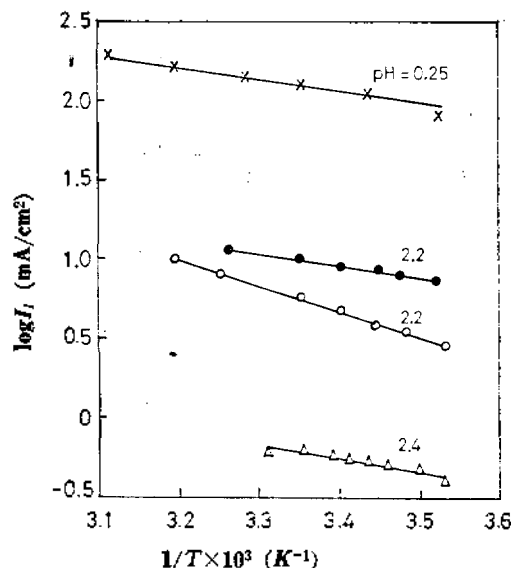


Fig. 7. Relation between $\log I_p$ and $1/T$
○ : 0.1 M $K_2Cr_2O_7$ -0.5 M Na_2SO_4 (3rd wave), △ : 0.1 M $K_2Cr_2O_7$ -0.5 M Na_2SO_4 (1st wave), × : 0.1 M $K_2Cr_2O_7$ -1 N H_2SO_4 , ● : 0.5 M Na_2SO_4 .

3.3.3. 한계전류에 대한 온도의 영향. 한계전류에 대한 온도의 영향을 검토하여 Arrhenius의 식에 따라 한계전류의 대수와 절대온도의 역수의 관계를 Fig. 7에 표시하였다. 이직선의 기울기로 부터 활성화에너지를 산출한 결과, 1N $H_2SO_4-0.1M K_2Cr_2O_7$ (pH 0.2)와 0.5M $Na_2SO_4-0.1M K_2Cr_2O_7$ 의 제 1파는 3.5 kcal/mole, 제 2파는 3~3.3 kcal/mole, 제 3파는 7~8.6 kcal/mole의 값을 각각 얻었다. 제 1파 및 제 2파의 값은 각각 Cr(VI) 및 수소이온의 확산에 지배된 환원반응에 상당하는 활성화 에너지라고 볼 수 있는 값에 해당한다. 그러나 제 3파의 값은 확산지배전류의 경우의 값(약 5 kcal/mole 이하)에 비하여 너무 크므로 이는 3.3.2항에서 설명한 피막형성에 의한 활성화에너지로 추정된다.

4. 결 론

(1) 강산성용액중과 약산성용액중에서의 Cr(VI)의 환원반응은 전혀 다른거동을 나타냈다. 즉 1N 황산 및 질산용액중에서는 거의 정량적으로 Cr(III)에 환원되었다. 그러나 $1.5 < pH < 4$ 의 약산성용액중에서의 전류전위곡선은 3단파가 얻어지며 제 1파의 파고는 pH 및 Cr(VI)의 농도에 의존하는 환원반응이며, 제 2파는 H^+ 의 환원반응였고, 제 3파의 파고는 Cr(VI) 농도가 일정하면 pH에 무관계하였다.

(2) 전해액의 pH가 대체로 2.3 부근을 경계로 하여 pH가 이것보다 높아지면 Cr(VI)의 환원이 억제됨을 알았다. 그래서 음극환원억제기구로서 다음과 같이 고찰하였다. 즉 제 1파의 전위영역에서 Cr(VI)가 환원되어 Cr(III)이 생성한다. 제 2파의 전위영역에서는 수소가스가 발생하여 음극표면이 용액의 pH보다 높아지며 용액의 pH가 2.3 부근 이상에서는 음극상에 Cr(III)의 수산화물피막을 형성한다. 제 3파가 나타나는 전위영역에서는 수소이온만을 통과할 수 있는 이 피막이 안정화하여 Cr(VI)의 환원을 억제한다. pH가 2.3 보다 낮은 용액에서는 이 피막의 일부가 용해하여 Cr(VI)의 환원이 진행되는 것이라 생각된다.

(3) Cr(III)의 수산화물피막의 생성반응은 빠른 sweep 속도에 따르지 못하는 늦은 반응이라고 추정된다.

(4) 본 실험조건하의 Cr(III)의 수산화물피막에 의한 Cr(VI)의 환원억제반응은 지지전해질의 종류에 무관계하며, 용액의 pH에 의존하였다.

(5) 이상의 결과로부터, 무극막식전해에 의한 Cr(III)의 산화반응을 하는 경우에는, 전해에 의해 생성한 Cr(VI)의 환원을 억제하는 데는 전해액의 pH를 가능한 한 수산화크롬의 침전이 생기지 않을 때까지 조절하고, 음극전위를 Cr(III)의 수산화물 피막이 생성하는 전위까지 충분히 base로 할 필요가 있다.

끝으로 본 연구를 수행함에 있어 여러가지 조언을 해 주신 일본동경공업대학 T. Sekine 교수와 각종 지원을 해 주신 한양대학교에 심심한 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. G. J. Sargent, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **37**, 479 (1920).
2. E. Müller, *Z. Elektrochem.*, **32**, 399 (1926); **50**, 172 (1944); *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1194 (1935).
3. E. Liebreich, *Z. Elektrochem.*, **29**, 208 (1923); *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1188 (1935).
4. C. Kasper, *J. Research Nat'l. Bur. Standards*, RP 476, **9**, 353 (1932).
5. D. Reinkowski and C. A. Knott, *Z. Elektrochem.*, **58**, 709 (1954).
6. H. Gerischer and M. Käppel, *ibid.*, **61**, 463 (1957); **64**, 235 (1960).
7. C. A. Snavely, *Trans. Electrochem. Soc.*, **92**, 537 (1947).
8. 石田武男, "電氣メッキに関する研究 [I]", 大阪府立大學工學部石田研究室, 1972.
9. 内田 弘, *et al.* 日本金屬學會誌 **33**, 1295 (1969).
10. 木村 肇, 林 忠夫, 電氣化學, **37**, 223, 514 (1969); **38**, 514 (1970); **39**, 424, 642, 892 (1971).

11. A. N. Sysoev, *et al.*, *J. Appl. Chem. USSR*, **33**, 368 (1960).
12. Z. A. Solov'eva, *et al.*, *ibid.*, **35**, 1731 (1962).
13. I. M. Kolthoff and A.M. Shams El Din, *J. Phys. Chem.* **60**, 1564 (1956).
14. J. Levitan, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 286 (1964).
15. J. Tondeur, *et al.*, *J. Electroanal Chem.*, **3**, 225 (1962).
16. T. Berzins and P. Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5716 (1953).
17. P. Delahay and C. C. Mattax, *ibid.*, **76**, 874 (1954).
18. 小原聖事, 關根太郎, 電氣化學, **32**, 768 (1964).
19. J. J. Lingane and I.M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 852 (1940).
20. F. Baumann, I. Shain, *ibid.*, **78**, 5550 (1956).
21. J. H. Green and A. Walkley, *Australian J. Chem.* **8**, 51 (1955).
22. 李往性, 關根太郎, 電氣化學, **42**, 642 (1974); **44**, 135, 357, 821 (1976).
23. P. Delahay, "Double layer and Electrode Kinetics", P. 240~289, Wiley, New York 1965.
24. 高村 勉, 佐藤祐一, 電氣化學, **40**, 324 (1972).
25. 高村 勉, *ibid.*, **39**, 445 (1971).
26. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal., Chem.* **36**, 706 (1964).
27. J. Kuta, E. Yeager, "Techniques of Electrochemistry", Vol. 1, P. 198, E. Yeager, A. J. Salkind, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1972.
28. S. Srinivasan and E. Gileadi, *Electrochim. Acta.* **11**, 321 (1966).
29. S. Barnartt, "Encyclopedia of Electrochemistry", P. 428, Reinhold, New York, 1964.