

Chromate 대체 Ferrate 화합물의 전기화학적 합성에 미치는 인자들에 대한 연구

김 영 석 · 한 명 근 · 한 성 호 · 이 중 배 · 김 광 범
한국생산기술연구원

A Study on the Factors Affecting Electrochemical Synthesis of Ferrate Compound Substitute for Chromate

Y.S. Kim, M.K. Han, S.H. Han, J.B. Lee and K.B. Kim

Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 404-254, South Korea

A study has been made on the factors affecting electrochemical synthesis of ferrate compound which is a economical substitute for chromate. While chromate is a excellent material for its price having been used in many surface finishing processes, it is classified into the hazardous materials list due to its carcinogenesis effects to human body. So the synthesis of ferrate compound has been widely investigated as a substitute for chromate. Among them, electrochemical method is a simple process having many advantages and consequently it is important for the basic data to be provided in order to conduct a stable electrochemical synthesis of ferrate compound by examining the mechanism and major factors having effect on the electrochemical synthesis such as temperature, current density, electrode pretreatment and sonication. From the results of experiments, sonication treatment and cathodic polarization pretreatment of working electrode remarkably increase the efficiency of ferrate synthesis.

Keywords: Chromate, Ferrate compound, Electrochemical synthesis, Sonication,

1. 서 론

크롬(6가) 화합물(chromate)은 가격대비 성능이 매우 우수하여 자동차용 강판의 chromate conversion coating, 비행기의 알루미늄 합금의 Anodizing, 도료의 부식 방지 첨가 공정(paint additive), 수용액의 부식 방지 첨가제(corrosion inhibitor), PCB의 침식 공정(etching) 등 여러 표면 처리 공정에서 널리 사용되고 있는 중요한 산업용 화합물이다.
1~2)

그러나 여러 chromate의 사용 공정 중에 존재하는 크롬 6가 이온은 맹독성 발암 물질이므로 미국 환경청의 Hazardous Materials List의 소위 EPA six에 오르는 등 전 세계적으로 이의 사용이 강력히 통제되고 있으며, 이로 인해 크롬 6가 화합물의 제조 및 폐기물 처리의 가격 또한 상승하고 있다. 최근에는 수입 규제가 강화되어 이에 대한 수입이 전면 중단되고 있는 실정으로 일부 업체에서는 이에 대한 대체 품목을 내놓고 있지만 chromate만큼 표면 처리 공정에서 우수한 내식성과 성능을 보이는

표면처리공정에 사용되는 물질을 아직 발견하지 못한 실정이다.

철 6가 화합물은 50년대부터 미국의 Du Pont, Olin, Monsanto, FMC 등의 대형 화학회사들이 주로 연구하여 왔으며 이에 대한 여러 특허³⁻⁴⁾도 제출되어 있는 상태이다. 그러나 제조단가가 높은 이유로 상용화되지 못했으며, 그런 이유로 연구가 미미하게 지속되어 왔다. 그러나 최근 강화되는 환경 규제 때문에 철 6가 화합물의 제조 및 사용에 있어서 경제성이 향상되어 상용화에 유리하도록 환경이 바뀌고 있다. 또한 철 6가 화합물은 화학반응에 의해 쉽게 철 2가로 환원되어 산화물 및 수산화물로 처리될 수 있으며, 철 2가 용액 형태로 되어 폐기하기 쉬운 무해한 화학 물질로 변환된다. 이에 따라 현재 미국의 화학회사들은 철 6가 화합물을 사용하는 공정개발에 다시 관심을 보이고 있다.

Fe의 양극 산화(anodic oxidation)에 의한 Fe^{6+} (ferrate) 이온의 합성이 1841년 고농도 hydroxide 용액에서 보고된 이후¹⁵⁾ 이의 전기화학적 합성에 대한 연구가 꾸준히 지속되어 왔다. 그러나 전기 화학적인 방법에 의한 Fe^{6+} 이온의 합성 연구 및 제시된 최적 조건은 사용한 강 종마다 상이한 값을 보이고 있다.

본 연구에서는 발암물질(carcinogen)이면서도 많은 핵심산업에 사용되고 있는 크롬 6가 화합물을 철 6가 화합물을 사용하는 청정공정으로 대체하기 위한 기본적인 연구로서 전기 화학적 방법을 사용한 철 6가 화합물을 제조하는데 있어서 저탄소강을 작동 전극으로 채택하여, Fe^{6+} 이온의 전기 화학적 합성 방법 및 합성 효율에 영향을 미치는 여러 인자들(전류밀도, 용액의 온도, 전극 전처리 유무, sonication 처리 유무 등)을 조사하였고 그 결과로부터 최적 합성 조건을 구하고자 하였다.

2. 이론적 배경

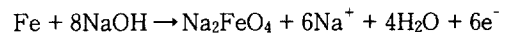
철 6가 화합물, Ferrate(VI) (FeO_4^{2-})는 1702년 G. E. Stahl이 발견한 후로,¹⁾ 이의 물리 화학적 성질을 규명하기 위한 많은 노력이 진행되어 왔으며,⁵⁻⁶⁾ 현재 상당한 진보가 이루어지고 있다. Ferrate(VI) 화합물은 저가의 매우 유용한 환경 친화적인

화합물인 반면, 다루기가 어렵고 제조하기가 까다로운 화합물이다. FeO_4^{2-} 이온과 Na, K, Rb, Cs, Ba 등을 양이온으로 하는 염은 다양한 방법으로 얻을 수 있지만, 순수한 물질은 단지 몇 가지 방법에 의해서만 가능하다.

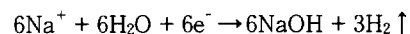
K_2FeO_4 를 만드는 방법에는 여러 가지가 있다.⁷⁻⁸⁾ 그 중에서 크게 NaOH 수용액에서 $Fe(OH)_3$ 의 염소화 반응에 의해 Na_2FeO_4 를 합성한 후 KOH를 첨가하여 만드는 방법과, 위의 염소화 반응과 동시에 KOH를 첨가하여 합성하는 방법으로,⁹⁾ Potassium Hypochlorite, Potassium Hypobromide 또는 Cl_2 나 Br_2 와 같은 할로젠 가스를 포화 KOH를 함유한 Ferric염이나 $Fe(OH)_3$ 에 직접 반응시켜 K_2FeO_4 를 얻는 방법과, 전기분해에 의하여 NaOH를 포함하는 전해 셀에서 Na_2FeO_4 를 합성한 후에 KOH로 결정화하여 Ferrate를 합성하는 방법¹⁰⁾이 있다.

전기분해에 의한 ferrate의 합성공정은 양극과 음극 그리고 양이온 막으로 구성된 셀(cell)에 직류 전류를 공급하여 전압을 유지 시켜 합성하는 방법이다. 이때 Anolyte와 Catholyte는 농도가 다른 수산화나트륨 용액을 사용한다. Anolyte에서는 Fe가 산화됨과 동시에 NaOH와 반응하여 전극표면에서 Na_2FeO_4 가 합성되고 Catholyte에서는 NaOH의 재형성 및 수소 환원 반응이 일어난다. 합성된 Na_2FeO_4 는 결정화 단계에서 KOH와 반응하여 Ferrate가 형성된다.¹¹⁻¹³⁾ 이상의 반응 메커니즘을 요약하면 아래와 같다.

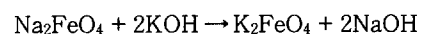
양극부(anolyte chamber)



음극부(catholyte chamber)



결정화(침전) 단계



위의 반응식에서 알 수 있듯이 전기 화학적인 방법을 이용한 Na_2FeO_4 의 합성 반응은 공정이 간단하며 다른 Ferrate 합성 공정에서 발생하는 부생

성분이 발생하지 않고 미 반응물이 존재하지 않는 장점이 있다. 그리고 공정에서 사용되는 재료들이 비교적 저렴한 재료(탄소강, 전기와 NaOH)이기 때문에 다른 합성 방법에 비하여 현장 적용에 유리하다.

3. 실험 및 실험 방법

실험용 Cell은 아크릴로 제작하였으며, anolyte와 catholyte를 양이온 교환수지, NAFION을 이용하여 분리하고, 용액으로는 14M NaOH와 6M NaOH를 각각 사용하였다. 사용한 용액은 증류수와 순정 일급(Extra Pure) NaOH (JUNSEI)를 사용하여 조제하였다. NAFION®막은 묽은 산에서 한시간 동안 전기분해로 전처리 하여 사용하였다. 이 막은 사용 후 Ferric산의 침전을 막기 위해서 탈 이온수로 즉시 세척하고 세척한 후에 약 0.1M농도의 묽은 황산용액에 담가 보관하였다. 또한 사용하기 전에 반드시 탈 이온수로 세척하며 건조되지 않도록 주의하였다.

작동 전극(working electrode)으로는 용액 노출 면적이 1.8cm^2 인 저탄소강을, 상대 전극(counter electrode)와 기준전극(reference electrode)는 각각 백금전극과 포화 감홍 전극(saturated calomel electrode)을 사용하였다.

고농도 NaOH 용액 중에서 작동 전극을 정 전류 양극 분극 시 전극 표면에서는 산소의 발생 반응과 Fe의 용해 반응이 동시에 진행된다. Fe의 용해 반응이 직접 모두 Fe^{6+} 이온의 형성 반응으로 이어지는 않지만, 이중 일정 비율이 Fe^{6+} 이온으로 형성된다고 가정할 수 있다. 본 연구에서는 양극분극 전류밀도, 온도, 전극 전처리, sonication 처리과정의 유무를 변수로 하여 일차적으로 산소가스의 발생량(속도)을 측정된 뒤 주어진 전류에 대한 Fe 용해의 전류효율, Fe^{6+} 이온의 생성효율을 계산하였다. Fe용해의 전류 효율은 일정 인가전류 $i_a = i_{\text{산소발생}} + i_{\text{Fe용해}}$ 의 관계식에서 $i_{\text{산소발생}}$ 전류는 digital bubble flow meter를 통하여 측정하였다. 또한 Fe^{6+} 이온의 생성량은 Fe^{6+} 이온의 표준용액에 대한 UV/VIS Absorption Spectroscopy(UV-2401PC Spectrophotometer, SHIMADZU Co.)의 측정을 통해 Fe^{6+} 이온의 농도와 UV peak(at 505nm)의

상관관계를 구축하여 이를 바탕으로 측정하였다. 본 연구에서는 전극의 산화피막 제거를 통한 Fe^{6+} 이온의 생성 효율을 증가시키기 위하여 sonication처리의 효과를 조사하였다. 또한 특별히 명기된 경우를 제외하고는 모든 작동 전극을 음극 분극 전처리 과정을 마친 후 사용하였다.

4. 결과 및 검토

Fig. 1은 14M NaOH 용액 중에서 작동 전극인 저탄소강의 용액 온도에 따른 양극분극거동 변화를 나타낸다. 25°C, 35°C, 45°C의 온도에서 모두 active-passive transition현상을 나타내며, 온도의 증가에 따라 active영역, passive 영역 모두에서 Table 1과 같이 전류의 증가가 관찰된다. 또한 온도의 증가에 따라 부동태의 형성 전위가 낮아지며, 0.5V 부근에서는 산소의 발생과 함께 급격한 전류의 증가가 관찰된다. 특히 $2\text{ mA/cm}^2 \sim 35\text{ mA/cm}^2$ 범위의 양

Table 1. 온도변화에 따르는 active, passive 영역에서의 전류의 증가.

온도	i_{crit} (at active region, mA/cm^2)	i_p (at passive region, mA/cm^2)
25°C	0.955	0.156
35°C	1.31	0.228
45°C	2.54	0.326

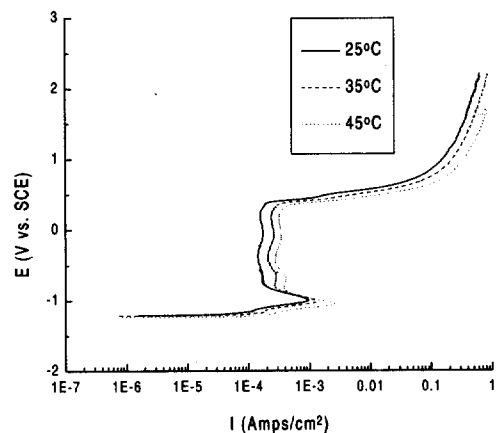


Fig. 1. Linear polarization curve for working electrode at various temperatures.

극분극 전류밀도의 경우 Fe^{6+} 이온의 형성 전위가 $0.4V \sim 0.7V$ v.s. SCE 이므로 이 전위 부근에서의 양극분극곡선의 거동 및 이의 형상은 매우 중요하다고 판단된다.

Fig. 2는 $-20mA/cm^2$ 의 음극전류를 10분간 인가하여 저탄소강 작업전극을 음극분극 처리한 후 $25^{\circ}C$, 14M NaOH 용액 중에서 측정한 저탄소강의 양극분극곡선을 나타낸다. Table 2에서는 음극분극 처리된 시편의 경우 active 영역에서 $0.955 mA/cm^2$ 의 전류값으로 음극분극 처리되지 않은 시편과 비교 시 큰 값의 Fe 산화 전류 값을 나타내나, passive 영역에서는 오히려 $0.156 mA/cm^2$ 의 작은 전류 값을 나타낸다. $0.5V_{SCE}$ 이상의 전위 영역에서는 두 경우 모두 큰 차이를 보이지 않는다. 문헌에 의하면 전처리 과정이 Fe^{6+} 이온의 형성에 유리하게 작용한다고 보고되고 있으며, 본 연구에서도 UV/VIS Absorption Spectroscopy를 통하여 확인된 바 있다. 그러나 이에 대해서는 산소 발생량 측정을 통한 Fe용해 반응의 효율 계산 등 보충 연구가 필요하다.

Table 2. 전처리 유무에 따르는 active, passive 영역에서의 전류 변화.

전처리	j_{crit} (at active region, mA/cm^2)	j_p (at passive region, mA/cm^2)
전처리 유	0.955	0.156
전처리 무	0.443	0.184

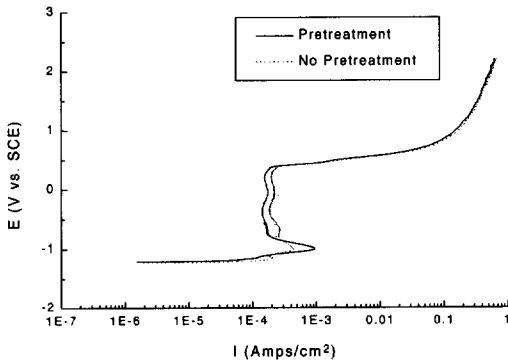
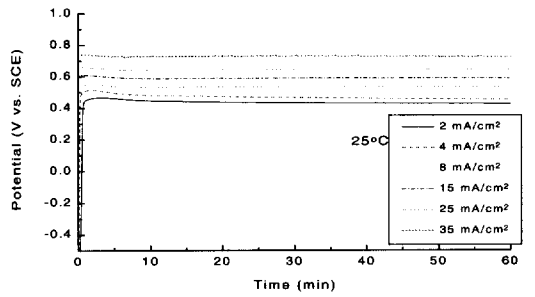
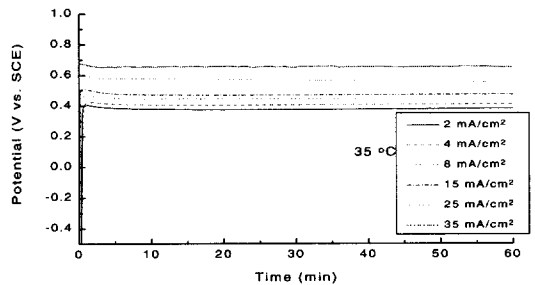


Fig. 2. Linear polarization curves with and without electrode pretreatment at $25^{\circ}C$

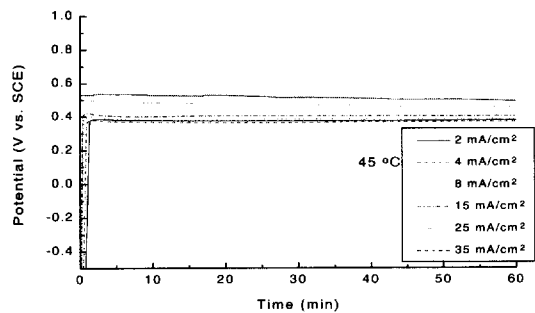
Fig. 3은 $25^{\circ}C$, $35^{\circ}C$, $45^{\circ}C$ 의 14M NaOH 용액 중에서 저탄소강 작업전극을 $2mA/cm^2$, $4mA/cm^2$, $8mA/cm^2$, $15mA/cm^2$, $25mA/cm^2$ 및 $35mA/cm^2$ 의 양극전류밀도로 분극 시 측정된 전극 전위로 전류밀도의 증가에 따라 전극 전위는 증가하나, 온도의 상승에 따라 전극 전위는 감소하였다. 특히 온도가 상승할수록 주어진 전류밀도의 변화에 따른 전극 전위의 변화도 작게 관찰되었다.



(a) $25^{\circ}C$



(b) $35^{\circ}C$



(c) $45^{\circ}C$

Fig. 3. Potential-time curves at various current densities and temperatures.

Fig. 4는 25°C, 35°C, 45°C의 14M NaOH 용액 중에서 저탄소강 작동 전극을 2mA/cm², 4mA/cm², 8mA/cm², 15mA/cm², 25mA/cm² 그리고 35 mA/cm²의 양극전류로 분극 시 산소 발생 전류의 측정을 통하여 계산된 Fe의 용해 반응 전류 효율을 나타내고 있다. 온도의 상승에 따라 전류 효율은 전반적으로 상승하며, 25°C, 35°C의 경우 4mA/cm², 8mA/cm²의 전류밀도에서 50%, 55%, 45°C의 경우 8mA/cm²의 전류밀도에서 65%의 가장 우수한 전류 효율을 나타내며 그 이상에서는 양극 전류밀도가 증가함에 따라 전류 효율이 감소함을 알 수 있다. 또한 10 mA/cm² 이하의 전류밀도에서 얻어진 전류 효율 값이 10 mA/cm² 이상의 전류밀도에서의 전류 효율보다 높음을 알 수 있다. Fe 산화 반응에 대한 전류 효율의 온도 의존성은 전류밀도가 커짐에 따라 크며, 이는 Fig. 1의 양극 분극 거동과 Fig. 3의 정 전류 분극 시 전극 전위의 변화로부터도 유추할 수 있다. 8mA/cm², 35mA/cm²의 두가지 전류밀도를 비교할 경우 온도가 증가함에 따라 전류 효율은 증가하며, 8mA/cm²의 전류밀도가 35mA/cm²의 전류밀도보다 효율 면에서 우수함을 나타내고 있다. 또한 Fe 용해 반응의 전류 효율이 낮을 경우 온도의 영향이 더욱 크게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 5는 저탄소강 작업 전극을 25°C, 14M NaOH 용액 중에서 8 mA/cm²의 양극 전류 밀도로 정 전류 분극 시 측정된 전극 전위의 변화 곡선으로 20 mA/cm²의 음극전류에 의해 10분간 전 처리된

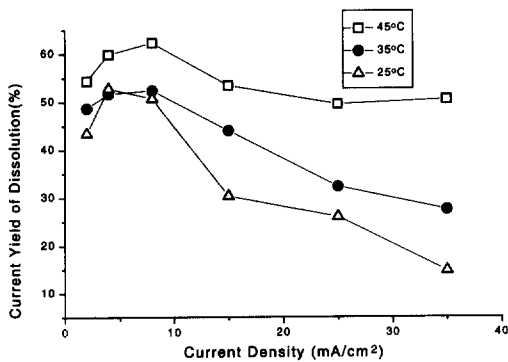


Fig. 4. Effect of current density of different temperatures during a 120min period of electrolysis.

경우의 양극 과전압이 전 처리되지 않은 경우에 비하여 50mV 정도 낮은 값을 나타내며, 이 차이는 30분 정도의 전해 후에는 사라짐을 알 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 5의 두 작업전극을 동일한 조건에서 60분전해 후 용액 내에 형성된 Fe⁶⁺이온의 양을 UV/VIS Absorption Spectroscopy를 통하여 측정 한 곡선이다. 그림에서 보면 Fe⁶⁺이온의 존재를 나타내는 505nm에서의 UV peak 값이 전 처리된 시편의 경우에 더 큰 값을 나타낸다. 이는 전 처리된 시편의 경우 상기 조건에서 형성된 Fe⁶⁺이온의 양이 더 많음을 나타내며, Fig. 2의 양극 분극 곡선과 Fig. 5의 전극 전위 변화 곡선을 동시에 고려할 때 분극 전압의 변화로부터 유추할 수 있다.

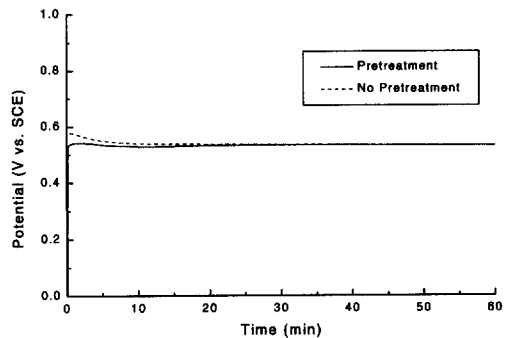


Fig. 5. Potential-time plots with and without pretreatment of working electrode at 25°C and current density of 8mA/cm²

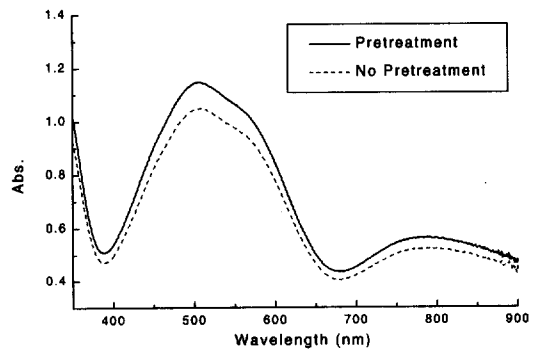


Fig. 6. UV spectra after 60 min electrolysis at 25°C and current density of 8mA/cm²

Fig. 7은 각각의 온도에 따른 UV peak (at 505nm)의 크기를 전해 시간에 따라 표시한 것으로서 시간에 대해 1차 함수적으로 증가함을 알 수 있다. 동일 전류밀도에서 25°C, 45°C에 비해 35°C에서의 Fe^{6+} 이온 합성이 더욱 효과적임을 알 수 있다.

Fig. 8은 2 mA/cm², 4 mA/cm², 8 mA/cm²의 세 전류밀도에 대해서 14M NaOH 용액 중에서 60분간 양극 정 전류 분극 후 용액 내에 형성된 Fe^{6+} 이온의 분량을 UV/VIS Absorption Spectroscopy를 사용하여 측정한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 모든 전류밀도에서 35°C의 경우가 가장 우수한 Fe^{6+} 이온의 형성 효율을 나타냈으며, 4 mA/cm²의 전류밀도까지는 온도의 효과가 그다지 크게 나타나지 않았으나, 8 mA/cm²의 전류밀도에서는 온도의 효과가 크게 관찰되었다. 특히, Fig. 4에서 알

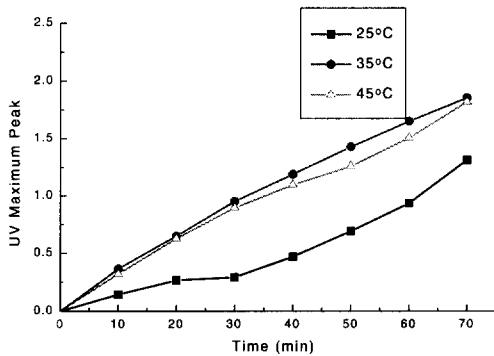


Fig. 7. UV spectrum peak at 505nm with temperature, electrolysis time at a current density of 8mA/cm².

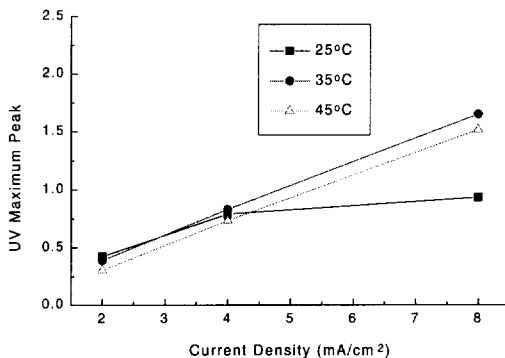


Fig. 8. UV spectrum peaks with temperatures and current density after 60 min electrolysis

수 있듯이 Fe 용해 반응에 대한 전류 효율이 8mA/cm²의 경우, 25°C와 35°C에서 50% 정도로 거의 동일한 값을 고려할 때, Fig. 8의 결과는 Fe 용해 반응 산물이 Fe^{6+} 이온으로 변화하는 과정 중에 나타나는 온도의 영향으로 이해될 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 9-11은 25°C, 35°C 및 45°C에서 sonication 처리 시, sonicator의 진동 진폭을 0, 5, 20, 60%로 변화시키며 측정된 분극 곡선으로, sonication 진폭이 증가함에 따라 active 영역과 passive 영역에서의 용해 전류가 크게 증가함을 나타낸다. 그러나 0.5 - 0.6V 이상에서는 sonication 처리의 유무에 크게 의존하지 않는다. 이는 상기의 전위 영역에서 sonication 처리에 의해 영향을 받지 않는 전기화학 반응인 산소 발생 반응이 진행됨을 의미한다. 그리고 45°C에서 sonication 처리 시 active 및 passive

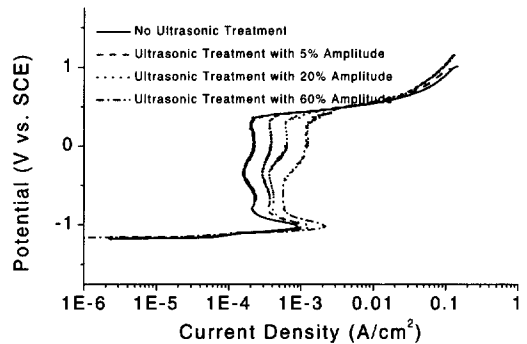


Fig. 9. Linear polarization curves with sonication treatment at 25°C.

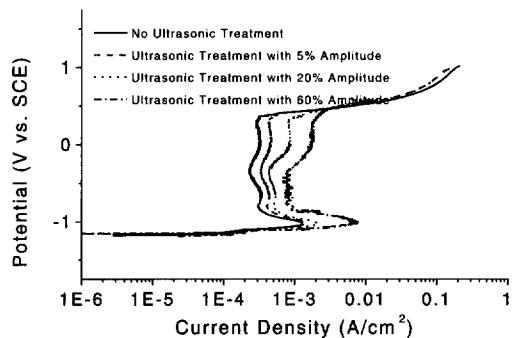


Fig. 10. Linear polarization curves with sonication treatment at 35°C.

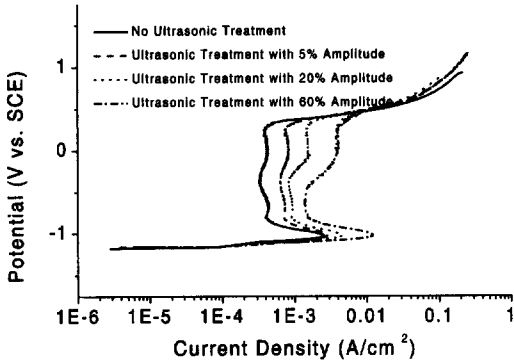


Fig. 11. Linear polarization curves with sonication treatment at 45°C.

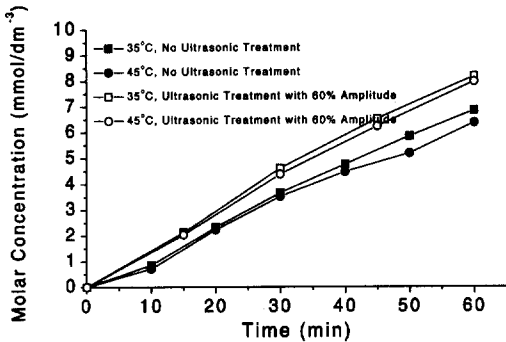


Fig. 12. Fe⁶⁺ concentration with sonication treatment at 25°C and 45°C.

영역에서의 산화 전류의 양이 25°C, 35°C의 경우에 비해 더욱 증가함을 나타내고 있다. 이상과 같은 현상은 active 영역뿐만 아니라 passive 영역에서도 온도의 증가와 sonication 처리가 진행됨에 따라 생성된 산화 피막의 구조가 불안정하여져서 탄소강의 표면이 전해액에 노출되는 정도가 증가하여 Fe의 용해 반응이 촉진되기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 12는 Fe⁶⁺이온의 형성 시, sonication의 효과가 가장 우수한 sonicator 진동 진폭 60%, 전류밀도 8mA/cm² 조건에서 시간에 따른 Fe⁶⁺이온의 농도 변화를 측정된 것으로, 35°C, 45°C 모두의 경우 sonication 처리를 하지 않은 경우에 비해 25% 정도의 Fe⁶⁺이온 합성 효율의 증가를 나타내고 있다.

5. 결 론

저탄소강을 작동 전극(Working Electrode)로 하여 16M NaOH 용액 중 Fe 용해 반응 효율 및 Fe⁶⁺의 형성 효율에 대한 sonication의 영향, 온도, 전류밀도, 음극 분극 전처리 의 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

① 25°C에서 8 mA/cm²의 전류밀도로 양극 분극 시 Fe⁶⁺ 이온의 형성 효율은 음극 분극 전 처리 시 향상되었으며, 이는 전처리를 한 경우 표면 activity의 증가로 인한 양극 과전압의 저하에 기인한다.

② Fe 용해 반응의 전류 효율은 8 mA/cm²의 전류밀도, 45°C의 용액조건에서 가장 우수함이 관찰되었다. 이때 또한 Fe 용해 반응의 전류 효율은 10 mA/cm² 이상보다 10 mA/cm² 이하의 양극전류밀도에서 더 좋은 것으로 나타났으며 용액 온도가 낮아짐에 따라 그 정도가 더욱 현저하였다.

③ Fe⁶⁺ 이온 형성 효율은 8mA/cm²의 전류밀도, 35°C의 용액조건에서 가장 우수하였다. 2mA/cm², 4mA/cm²의 경우 온도의 효과가 크게 나타나지 않았으나, 8mA/cm²의 경우 온도의 효과가 크게 나타났다.

④ Sonication처리는 탄소강의 양극 분극 실험 시 양극 용해 전류의 크기를 증가시켰으며, 이상과 같은 현상은 온도의 증가와 함께 더욱 증가하였다.

⑤ Sonication처리에 의한 Fe⁶⁺이온의 형성 효율은, 35°C~45°C의 용액 조건에서 sonicator의 진폭이 60%의 경우, sonication처리가 없는 경우에 비해 25% 정도 증가하였다.

References

1. Paul H. Margulles and William J. Tillis, U.S. Pat. 3,206,384 (1965).
2. P. J. Bonnici, and R. P. Denault, "Treatment of Oxide Films Prior to Chemical Cleaning", Eur. Pat. Appl. 90512 (1983).
3. U.S. Patent 4,304,760, Issued to Carus Chemical Company(1981).

4. U.S. Patent 4,500,499, Issued to Olin Co.(1985).
5. Ali R. Tabatabai, "Oxidation Kinetics of Organic Molecules by Potassium Ferrate(VI)", Di-ssertaton, University of Nebraska-Lincoln (1980).
6. M. E. Leory, "The Preparation Determination, and Analytical Applications of Iron(VI)," Dissertation, University of Kansas, Available from University Microfilms International 75-30,064 (1975).
7. Nippon Chem. Ind. Co., Jpn. "Potassium Ferrate(VI)", Kokai Tokkyo Koho 8075926 (1980).
8. J. J. Kaczur, and J. E. Coleman, U.S. Pat. 4,500,499 Issued to Olin Co. (1985).
9. U. S. Pat. 4,405,573 Issued to Olin Co. (1983).
10. H. Scholder, F. Kindervater, and W. Zeiss, "Ferrate(VI) production using hypobromite", *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **282**, 268 (1955).
11. A. S. Venkatadri, H. H. Bauer, and W. F. Wagner, "Potentiostatic Anodic Synthesis of Ferrate(VI)", *J. Electrochem. Soc.*, **121**(2), 249 (1974).
12. J. Tousek, "Electrochemical Preparation of Sodium Ferrate(VI)," *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **27**, 914 (1962).
13. G. D. Christian, R. K. Sensmeier, and W. F. Wagner, "Electrochemical Studies of Potassium Ferrate(VI)," *Monatsh. Chem.*, **106**(3), 813 (1975).
14. A. G. Sykes, "Kinetics of Inorganic Reactions," Pergamon Press, New York, p. 128~129 (1966).
15. J. C. Poggendorf, *Pogg. Ann.*, **54**, 161 (1841).