

白金電極에 의한 파라크레졸의 陽極電解 酸化特性

金洪洙 · 南宗祐* · 南基大

충북대학교 공과대학 공업화학과
*인하대학교 공과대학 화학공학과

A Study on the Oxidation Characteristics of p-Cresol on Pt Anode

Kim, Hong-Soo · Nam, Jeong-Woo* · Nam, Ki-Dae

Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk National University

**Dept. of Chemical Engineering, Inha University*

(Received Sept. 29, 1990)

ABSTRACT

The electrochemical oxidation behavior of p-cresol on platinum anode had been investigated by cyclic voltammetric method for the variation of concentration, scan rate of potential, temperature and pH of electrolyte.

The oxidation potential of p-cresol was dependent on the electrolyte until the pH=11.5, but in basic solution over its, it was held at 0.40V(vs. SCE).

A diffusion was rate-determining step of oxidation as irreversible reaction by the transfer of one electron.

The current of peak was proportional to concentration of p-cresol until the 0.1N and optimum concentration was found to be about 0.1N.

The activation energy was calculated for 5.8kcal/mol from the plot of log I_p vs. $1/T$.

1. 緒 論

從來의 有機電氣化學은 水溶液 電解槽中에 有機化合物을 添加하여 電流를 통하여 生成되는 電解生成物에 關해 論議하였다. 따라서 有機化合物의 電子舉動에 關해서는 關心의 對象이 되지 못하였다. 그러나

最近에는 有機溶媒 및 水溶液中에서 電解反應이 많이 취급되고, 有機電極反應과 物質構造論 및 反應論의 進展과 더불어, 有機電氣化學은 有機化合物의 電氣的 現像 및 舉動에 關해 研究의 對象이 되고 있다. 특히 化學的 合成法으로는 副產物에 對한 深刻한 環境汚染의 問題點을 안고 있어, 이에 附加價値性 向上 및 水質 汚染 防止를 위한 일환으로 電氣化學的 合成方

법에 대한 관심을 갖게 되었다. 여러가지 酸化劑를 이용한 페놀류의 化學的 合成方法에서는 주로 phenoxy 중간체가 生成되는 것으로 알려져 있으나, 電氣化學的 酸化反應에서는 電極이나 電解質에 따라 1 電子 轉移反應^{1,2)}과 2 電子 轉移反應^{3,4)}으로 推定하고 있다. Bub⁵⁾ 등은 金, 炭素電極을 이용하여 페놀의 電解酸化에 대해 報告한 바 있으며, Parker⁶⁾ 등은 pH, 페놀류濃度, 電流密度的 影響에 關係 報告한 바도 있다. 또한, Ronlan⁷⁻⁹⁾ 등은 여러가지 電極을 사용한 페놀류의 酸化 生成物에 대해 체계적인 研究를 報告한 바 있으며, Mohammad¹⁰⁾ 등은 이산화납 電極에 대한 페놀류의 電解酸化 過程에 關係 報告한 바 있으나, 파라크레졸의 陽極酸化 過程이 化學的 또는 電氣化學的 어떠한 過程에 의해 進行되는지에 關係서는 說明되지 못하고 있다.

그리하여 본 研究에서는 페놀류의 電解酸化 反應에 關係 電氣化學的 舉動 및 酸化生成物에 대한 계통적인 研究의 일환으로 우선 cyclic voltammetry에 의한 基礎的인 酸化舉動으로 pH 變化에 따른 酸化電位 및 電流變化, 파라크레졸濃度變化에 따른 電位性을 비교 검토하고, 電位走査速度變化, 溫度變化에 따른 酸化特性을 檢討하고자 한다.

2. 實驗方法

2-1 試藥 및 機器

試料인 파라크레졸과 緩衝溶液 製造試藥은 日本 Hayashi 제 特級試藥을 사용하였고, 그 밖의 산, 알칼리 試藥들은 E. Merk 特級試藥을 사용하였으며, 이들 모두를 사용하기 전 熔融點 및 化學定量으로 純度를 確認하여 사용하였다. 蒸溜水는 이온교환 수지를 通過시키고 과망간산칼륨으로 處理한 후 삼차 蒸溜한 純粹한 것을 사용하였다.

Cyclic voltammogram은 日本 Yanaco 製 voltammetric Analyzer p-1000 Type 을 電解槽와 連接하여 cyclic voltammetry 하였다.

2-2 電解槽 裝置

白金電極을 陽極으로 하고 恒溫(25°C)電解槽內에서 電解하였다. 이 때 사용된 作用電極은 白金線(φ 0.5

mm)을 유리관(φ 5mm)에 넣고 에폭시 수지로 밀봉한 것으로 겉보기 有效面積은 0.0078cm²로 微小白金電極을 제작하여 사용하였으며, 基準電極은 포화칼로멜 電極(S. C. E.)을 사용하고 對極으로는 白金線을 사용하였다. 모든 實驗은 電極間의 距離를 1cm로 하고, 走査速度가 200mV/sec 되도록 일정하게 하였다. Cyclic voltammogram (이하는 C.V로 약함)을 測定하기 전에 溶液內 共存하는 산소를 除去하기 위하여 50ml/sec로 10분 동안 窒素氣流가스를 通過시키고 實驗하였다.

2-3 파라크레졸의 電解酸化

芳香族 페놀류의 일종인 파라크레졸의 陽極酸化 過程은 주로 cyclic voltammetry에 의하여 比較 檢討하였다. 우선 pH의 依存性을 檢討할 目的으로 Buck의 報告¹¹⁾를 參照하여 본 實驗 範圍內 電位領域內에서는 電極反應과 무관한 支持電解質을 선택하여 다음과 같이 液性的 溶液을 選定하였다.

- pH 1.0 : 0.1N-H₂SO₄溶液
- pH 3.0 : 0.1N-KH₂PO₄와 0.1N-H₃PO₄溶液
- pH 6.0 : 0.1N-K₂HPO₄와 0.1N-H₃PO₄溶液
- pH 7.0 : 0.1N-K₂HPO₄와 0.1N-KH₂PO₄溶液
- pH 9.0 : 0.1N-K₂CO₃와 0.1N-KHCO₃溶液
- pH 12.0 : 0.1N-K₂CO₃와 0.1N-KOH溶液
- pH 14.0 : 0.1N-KOH溶液

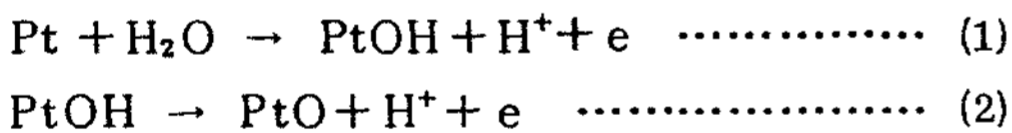
그리고 cyclic voltammetry에서 酸化對象物인 減極劑의 濃度는 分極效果 등을 考慮하여 0.01mol 정도로 設定하여 實驗하였다. 또한 微小白金電極에 대해 電位走査速度에 대한 酸化特性을 밝히고자 pH 1인 電解質溶液內의 0.01N 파라크레졸溶液을 50mV/sec, 100mV/sec, 150mV/sec 및 200mV/sec로 走査速度를 變化시키며 C.V를 測定 實驗하였다. 한편 파라크레졸의 濃度變化에 따른 酸化電流를 測定하였으며, 또한 溫度變化에 따른 酸化電流를 測定하여 活性化에너지를 算出 하였다.

3. 結果 및 考察

3-1 微小白金電極의 電氣化學的 舉動

본 實驗에서 製作하여 사용한 微小白金電極의 電

氣化學的 特性을 검토하기 위하여 기질을 添加하지 않은 바닥溶液 pH 1 인 電解質 溶液中에서의 C.V를 測定하여 Fig. 1에 나타내었다. 一般的으로 金屬에 陽極電流를 가했을 때 金屬은 溶出하거나 金屬酸化物이 형성된다. 그러나 본 實驗에 사용한 白金電極은 非活性이 크기 때문에 金屬의 溶出은 일어나지 않고 단지 各種 酸化物이 形成될 것으로 推測된다. 陽極 走査의 경우 약 0.70V 부근의 電位에서 酸化物 形成에 의한 酸化피크(a)가 나타나며 陰極 走査의 경우 약 0.42 V에서 피크(b)가 나타났다. 이는 피크(a)에서 生成된 酸化物이 還元되며 나타나는 還元피크로 생각할 수 있다. 또한, 피크(a) 및 피크(b)는 酸化-還元 피크電位の 分離度가 크고, 각 피크 電流의 差가 큰 것으로 보아 電極 表面에서 일어나는 電子 移動이 느린 非可逆的인 電極反應에 의한 酸化-還원으로 推測되며, 酸素 發生電位보다 卑側電位에서 나타난 모든 피크에 對應하는 電極反應은 白金電極이 强酸性 水溶液에서 水酸化物 PtO₂·nH₂O와 不安定한 Pt(OH)를 形成하는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 따라서 pH인 支持 電解質 溶液內에서의 電極反應은 Ryan의 研究報告¹³⁾를 參考하면 다음과 같이 推定할 수 있다.



3-2 基質物質인 파라크레졸 添加후의 酸化特性

3-2-1 電位 走査 範圍 變化에 따른 C.V

白金電極에 의한 파라크레졸 酸化 特性을 檢討하기 위하여 pH 1인 支持電解質 溶液 中에 0.01N 파라크레졸을 添加하고 電位프로그램을 0.4V, 0.8V, 1.2V 및 1.4V까지 變化시키며 C.V를 測定하여 Fig. 2에 圖示하였다. 이 C.V에서 보면 0.4V까지는 酸化 및 還元 피크가 나타나지 않고 있으나, 0.8V까지 走査한 경우 약 0.6V 부근의 電位에서 酸化가 시작되었으며 1.2V까지 走査한 경우 0.88V 電位에서 파라크레졸의 酸化에 의한 피크가 나타나며 그 이상의 貴 電位에서는 산소피크만이 나타나고 있다. 또한 逆으로 電位 走査를 한 경우 0.22V 부근의 電位에서 이 物質의 還元에 의해 緩慢하게 피크가 나타났다. 이는 파라크레졸의 酸化-還원에 의한 피크로 생각할 수 있으며 酸化反應은 쉽게 일어나고 있으나, 還元反應은 용

易하게 일어나지 않는 非可逆反應으로 推定할 수 있다.

3-2-2. 支持 電解質의 影響

파라크레졸의 電極反應에서 液性變化에 따른 酸化 特性을 檢討하기 위하여 0.01N 파라크레졸을 添加한

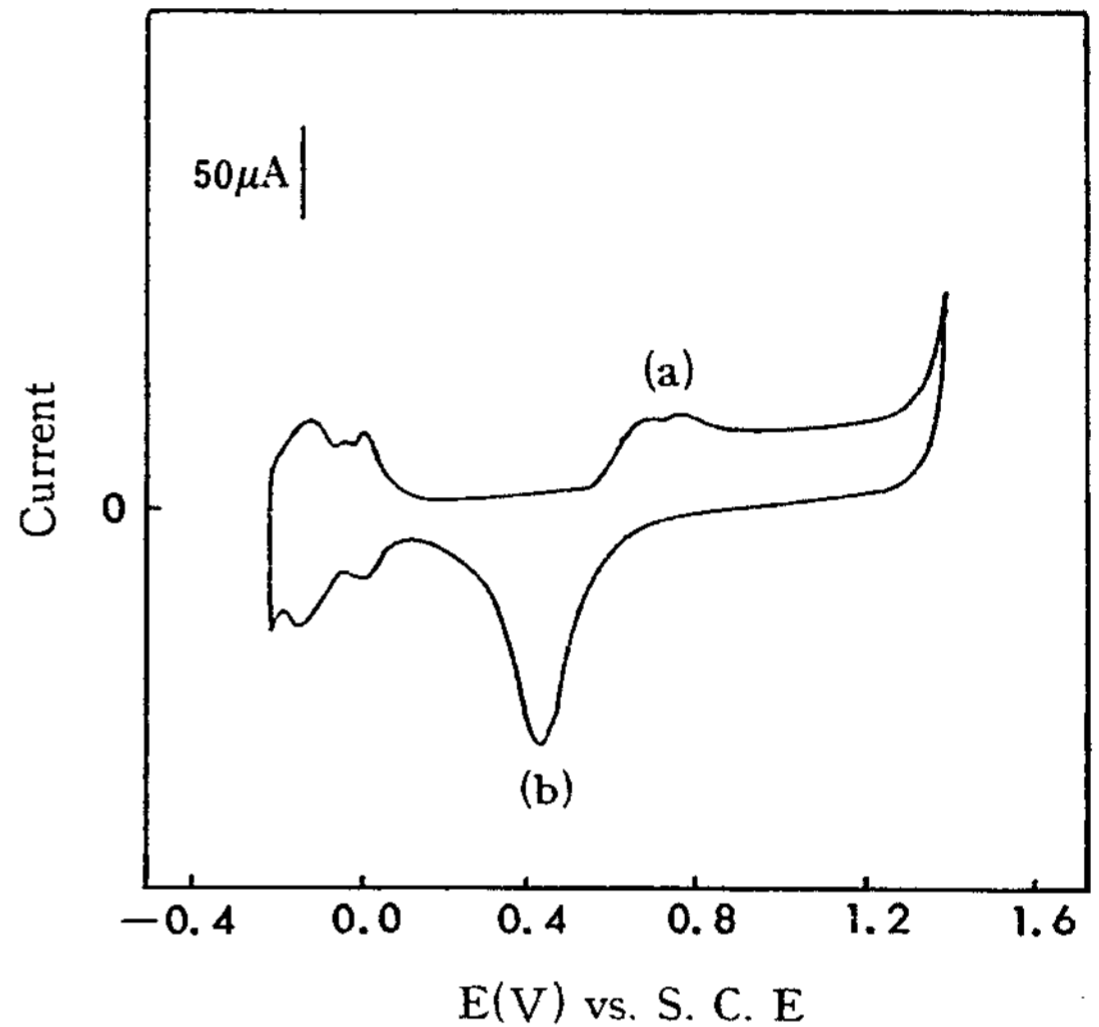


Fig. 1. Cyclic voltammogram of pH 1 solution on platinum electrode scan rate;200 (mV/sec)

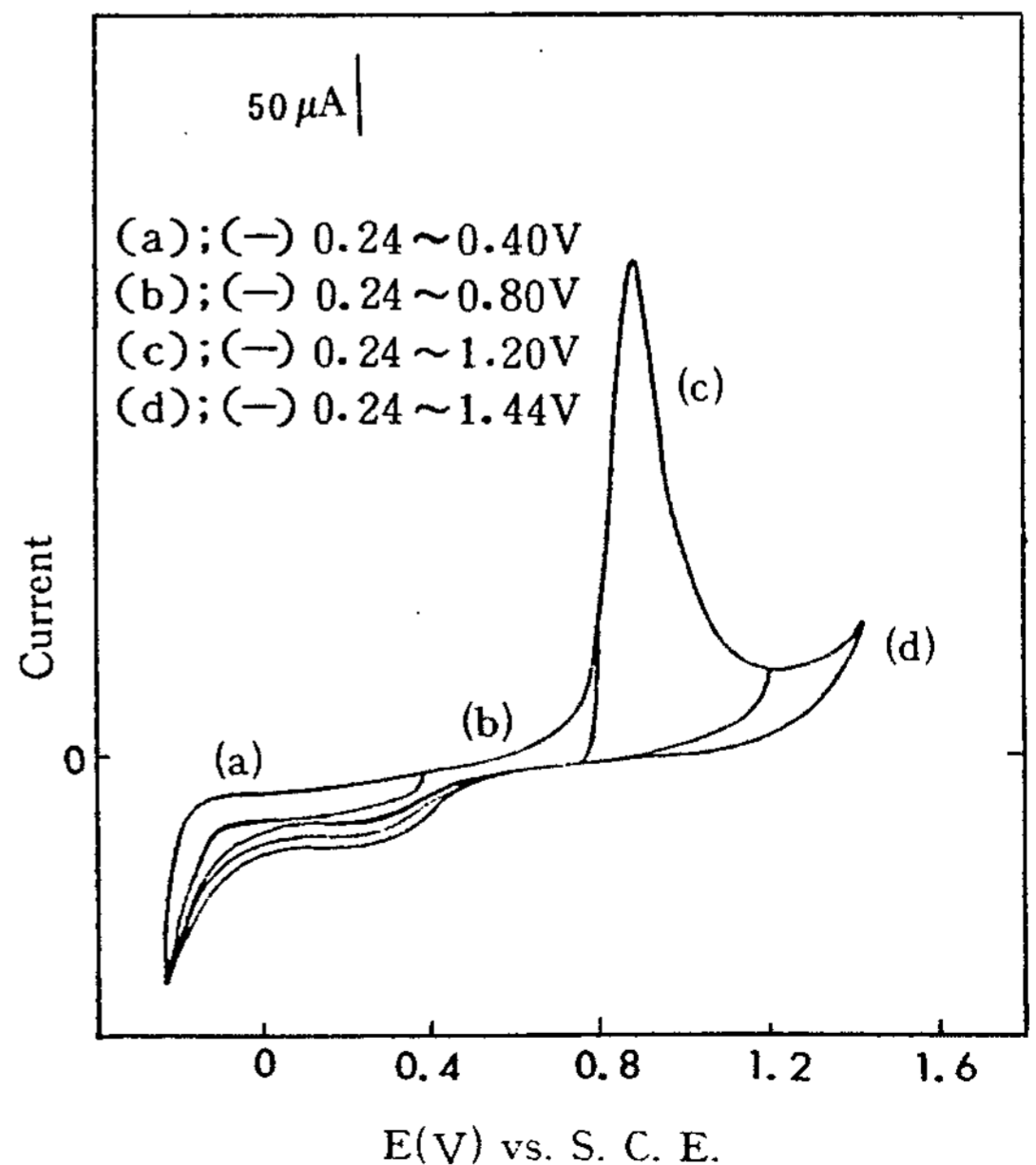


Fig. 2. Cyclic voltammograms of 0.01N p-cresol in pH 1 solution at different scan ranges

溶液的 C.V를 測定한 후 液性變化에 대한 피크 電流 (i_p)와 피크電位(E_p)의 關係를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3은 pH變化에 따른 파라크레졸의 피크電流變化를 나타낸 것으로 一般的으로 酸性溶液에서는 pH가 增加할수록 酸化電流가 낮아졌으며, 鹽基性에서는 pH가 增加할수록 酸化電流도 역시 增加하였다. 이것은 緩衝溶液의 이온活動度 차이에 따른 電荷運搬體인 이온의 數量에 關係되는 것으로 推測된다. Fig. 4는 液性變化에 따른 파라크레졸의 피크電位の 變化를 나타낸 것으로 强酸性인 pH 1인 電解質에서는 약 0.88V의 電位에서 酸化가 일어나나 中性領域으로 移動하면서 酸化電位는 점차 낮아지는 傾向을 보이며 pH 11.5 이상 즉 p-cresol의 平衡常數($pK_a = pH$)의 값 附近까지는 線形的으로 酸化電位가 減少하나, 그 이상에서는 一定한 값을 보이고 있다. 이는 電子 主基치환기(electron donating substituents)를 가진 物質의 電解酸化에 있어 共鳴效果에 의한 電氣化學的 特性으로 解析¹⁴⁾ 되고 있다.

이상의 結果로 보아 p-cresol의 酸化反應은 0.40 V의 電位와 알칼리성 溶液에서 電解反應을 遂行하는 것이 有利하다는 것을 나타내고 있다.

3-2-3 電位走査速度的 影響

一般的으로 電位走査法에 의하여 酸化-還元 特性을 檢討함에 있어 피크電流(i_p)는 電位走査速度(v)의 평방근에 比例하게 된다. 또한 25°C에서 電極反應이 可逆的으로 進行될 경우 i_p 및 ΔE_p 는 식(3)과 식(4)에 依存하며 非可逆的인 電極反應의 경우 式(5)과 式(6) 및 式(7)에 依存하는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾

$$i_p = 269 An^{3/2} C_i^* D_i^{1/2} v^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta E_p = |E_{p/2} - E_p| = 0.0565/n \dots\dots\dots (4)$$

$$i_p = 299 \alpha An^{3/2} C_j^{3/2} C_j^* D_j^{1/2} v^{1/2} \dots\dots\dots (5)$$

$$i_p = 0.227 nFAC_j^* K_s \cdot \exp[(\alpha nF/RT)(E_p - E_{1/2})] \dots\dots\dots (6)$$

$$\Delta E_p = |E_p - E_{p/2}| = 0.048/\alpha n \dots\dots\dots (7)$$

따라서 電位走査速度가 電極反應에 미치는 影響을 檢討하기 위하여 50, 100, 150, 200 mV/sec 로서 電位走査速度를 變化시키면서 0.01N 파라크레졸을 添加한 溶液의 C.V를 測定한 후 그 結果를 Fig.5에 圖示하였다. 여기서 파라크레졸의 酸化 피크는 電位

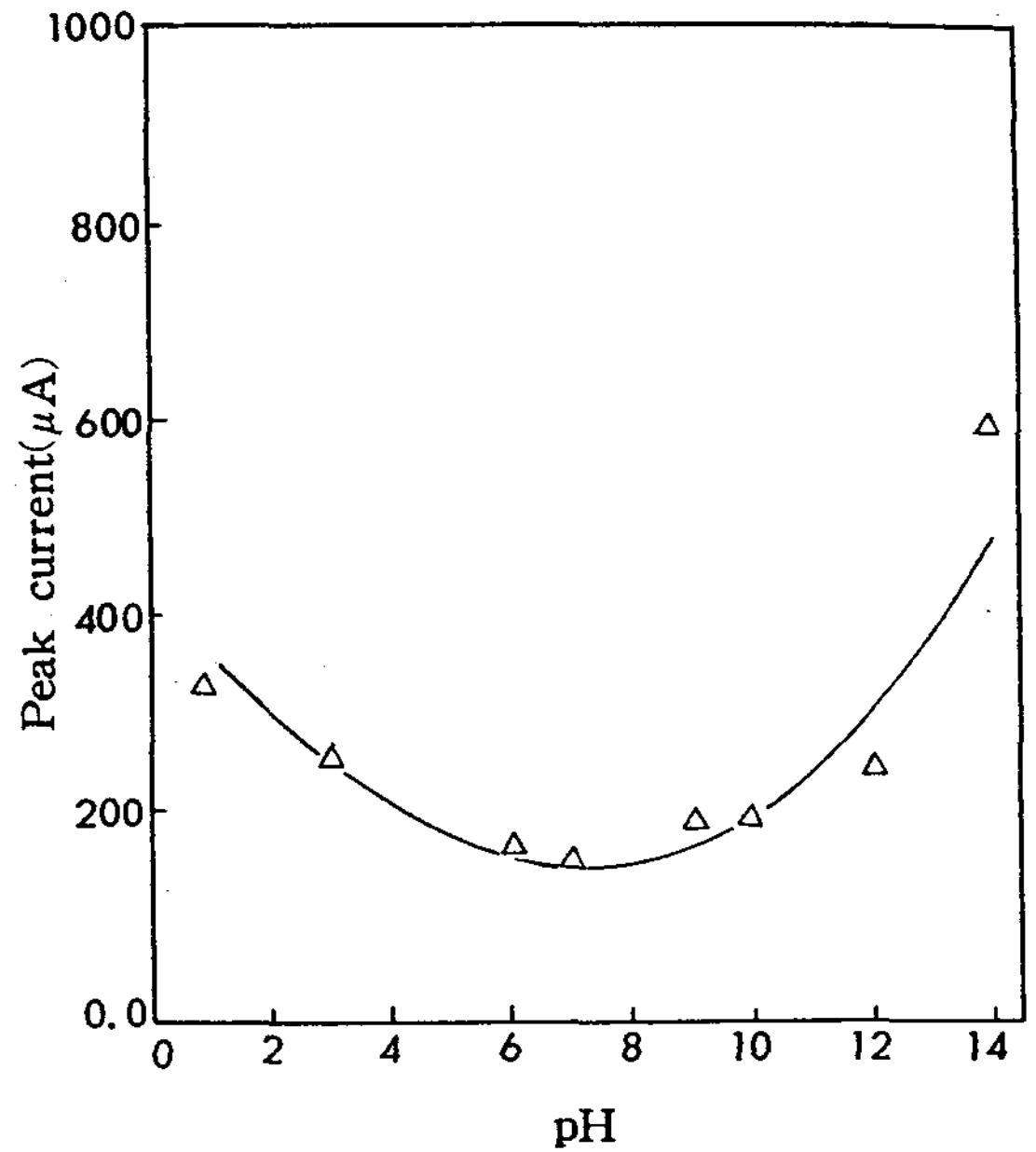


Fig. 3. Influence of pH on peak current(i_p)in 0,01N p-cresol. scan rate;200mV/sec

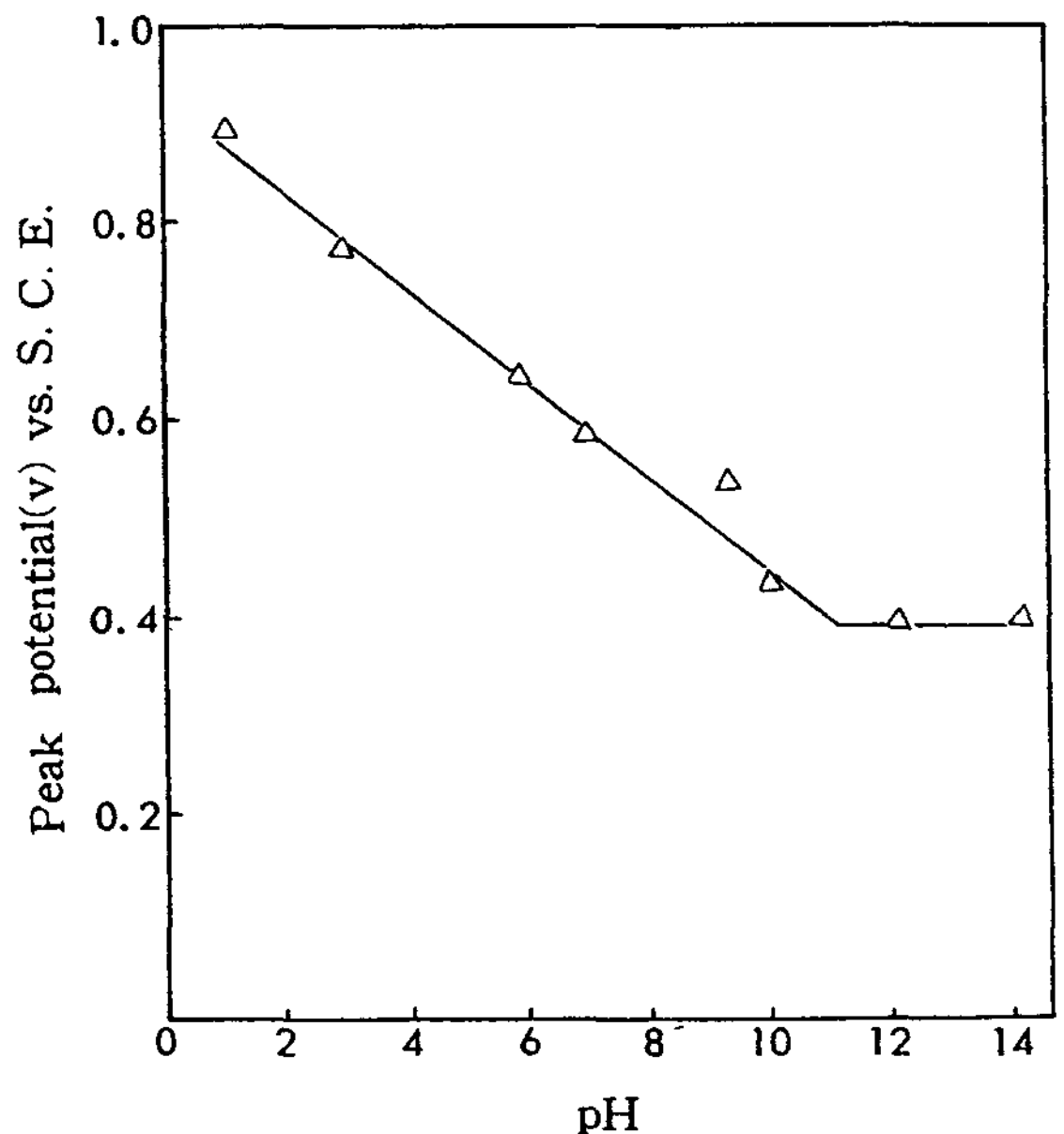
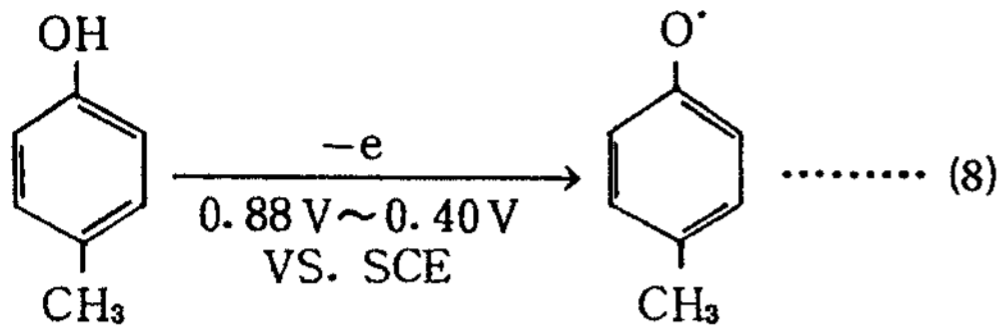


Fig. 4. Influence of pH on peak potential(E_p)in 0.01N p-cresol. scan rate;200mV/sec.

走査速度가 增加함에 따라 比例的으로 增加하였으며, 피크電位는 貴側으로 轉移된 것으로 보아 酸化過程

이 식(6)과 같이 1段階의 1電子 非可逆 酸化反應이 일어나는 것으로 推定된다.



한편, 電極反應이 非可逆的인 경우 식(6)의 關係가 成立되므로 식(6)의 양변에 대수를 취하고 $\log i_p$ 와 E_p 의 關係를 圖示할 때 기울기가 $\alpha nF/RT$ 인 直線을 얻을 수 있으므로, 그 기울기로 부터 反應에 關與하는 電子數와 轉移係數 α 를 容易하게 推定할 수 있다. 따라서 酸化과외의 경우 電位 走査速度를 變化시켜 測定한 C.V로 부터 구한 $\log i_p$ 및 E_p 를 圖示하였다.

그 結果 Fig. 6과 같으며 이때 50mV/sec의 走査速度에서는 기울기에서 벗어나는 것은 느린 走査速度의 경우 氧化物이 容易하게 形成되어 活性이 떨어지기 때문으로 推定되며, 그 외 走査速度에서는 直線의 기울기가 6.07로 나타났다. 이로부터 앞에 檢討한 바와 같이 식(8)의 酸化過程을 適用하여 1電子 反應에 의하여 酸化 反應이 進行하는 것으로 생각할 때 轉移係數 $\alpha = 0.358$ 임을 알 수 있다. 한편 電解 酸化 反應이 可逆이든 非可逆이든 擴散이 反應의 速度決定段階일 경우 식(3)과 식(5)의 경우 모두 식(9)을 滿足하게 된다.

$$(\partial i_p / \partial v^{1/2}) = \text{const} \dots\dots (9)$$

즉 일정한 파라크레졸濃度에서 피크電流와 電位走査速度의 關係를 圖示한 線이 直線關係가 成立되면 이 反應은 擴散 過程이 速度決定 段階라고 볼 수 있다. 따라서 Fig. 7에서 보면 電位走査速度 變化에 따른 파라크레졸의 酸化피크電位の 關係가 良好한 直線性을 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 파라크레졸의 電解酸化過程은 擴散過程이 反應速度를 支配하는 것을 알 수 있다.

3-3 濃度の 影響

C.V에 의하여 有機物質의 電極反應 內容을 檢討할 경우 피크電位(E_p)는 一般的으로 濃度에 關係없이 일정한 電位를 갖게 되며, 電極反應이 擴散 支配

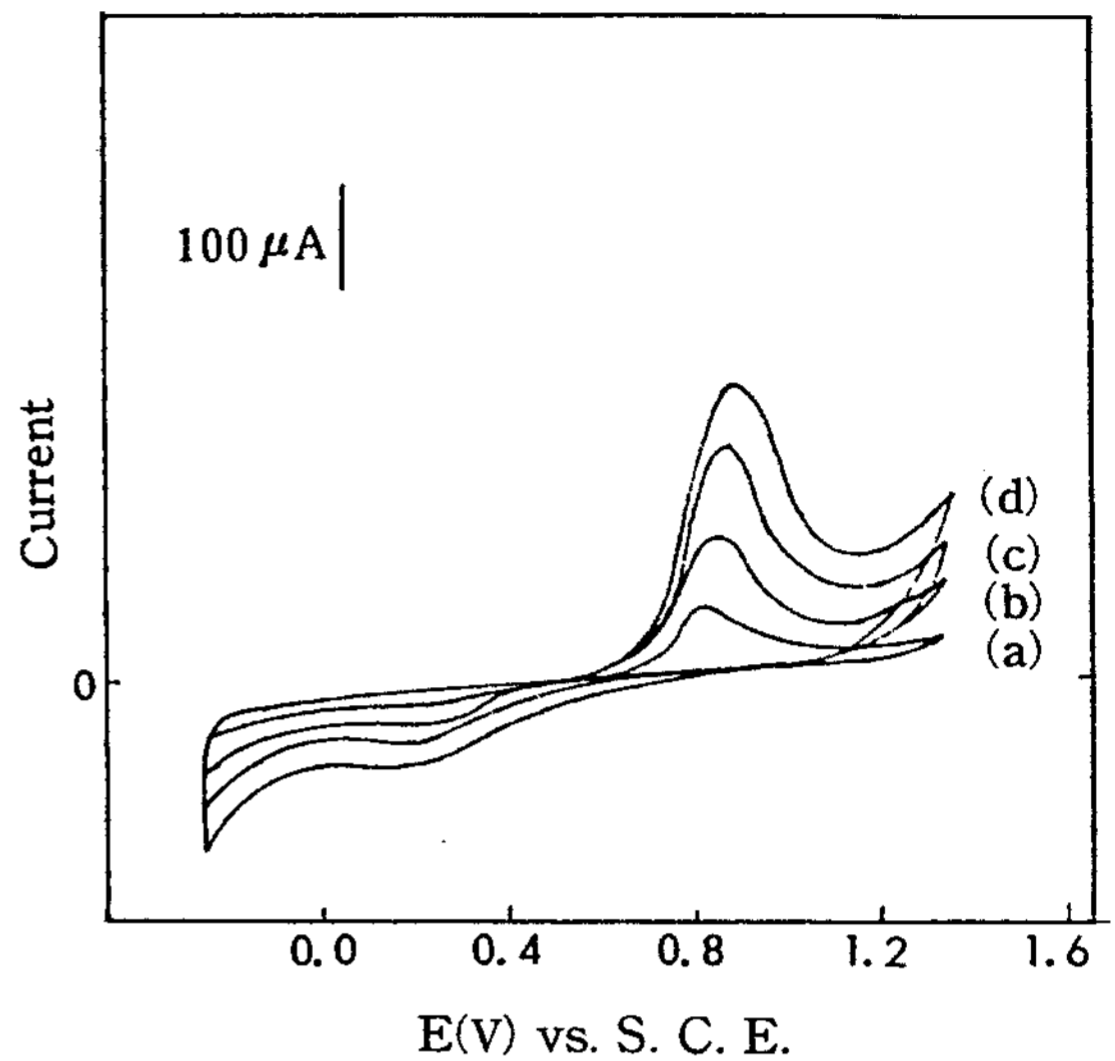


Fig. 5. Cyclic voltammograms of 0.01N p-cresol in 0.1N H₂SO₄ at different scan rate. scan rate(mV/sec);(a):50, (b):100, (c):150, (d):200

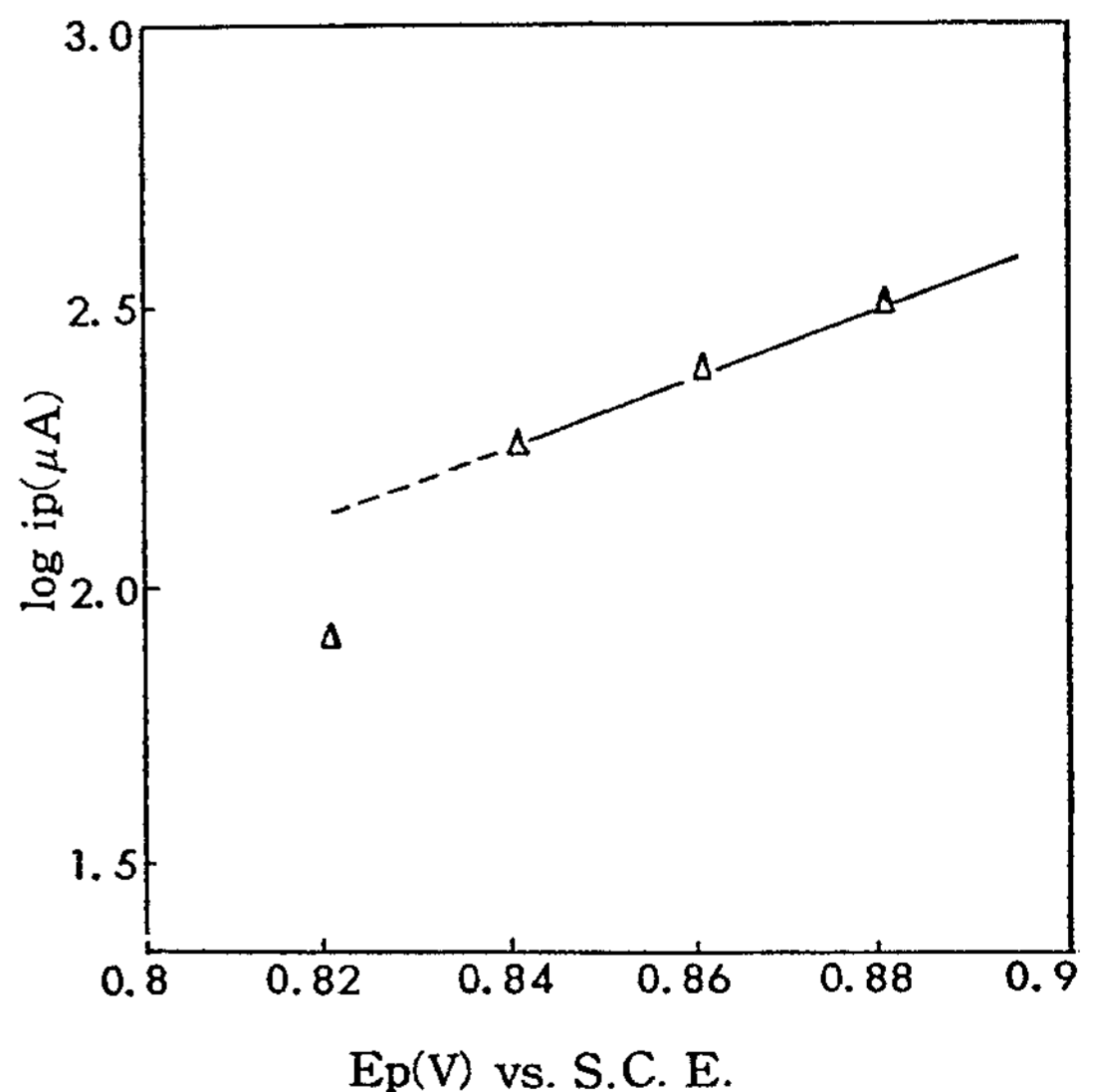


Fig. 6. Plot of $\log i_p$ vs. E_p of 0.01N p-cresol in 0.1N H₂SO₄.

的일 때 피크電流(i_p)는 식(3)과 식(5)에 의하면 기질 물질의 濃度에 比例하는 直線關係를 나타낸다. 따라서, 파라크레졸의 濃度가 電極反應에 미치는 影響을 檢討하기 위하여 0.1N-H₂SO₄ 溶液中에서 파라크레졸

의 濃度變化에 따른 C.V를 測定하여 酸化피크의 電位(E_p)는 濃度에 關係없이 一정한 값을 나타냄을 알 수 있었으며 또한, 그 結果 酸化피크의 電流(i_p)와 濃度와의 關係를 Fig. 8에 圖示하였다. 피크電流(i_p)는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 0.1N까지는 良好한 直線關係가 成立하는 擴散支配反應이 進行되나 그 이상의 높은 기질 濃度에서는 電極表面에 酸化物 피막이 形成되는 것으로 推定되며 이것으로 인해 電極活性가 떨어져 擴散支配反應에서 벗어나는 것으로 생각된다.

3-4. 限界電流 對한 溫度의 影響

파라크레졸의 電解酸化反應시 溫度에 對한 影響을 調査하기 위하여 酸化物에 의한 피막이 形成되지 않을 것으로 豫測되는 묽은 濃度 0.5×10^{-2} N에서 走査速度 200 mV/sec로 C.V를 얻고 限界電流에 對한 溫度의 影響을 檢討하여 Arrhenius 식에 따라 限界電流의 대수와 絕對溫度 逆數에 對한 關係를 Fig. 9에 圖示하였다. 그 結果 $\log I_p$ 와 $1/T$ 는 直線的인 關係를 나타냈으며 이 直線의 기울기로 부터 活性化

에너지를 算出한 結果 5.84 kcal/mol의 값을 얻었다. 一般적으로 電氣化學反應에서 自己 擴散이 反應의 速度決定段階인 경우 有機化合物의 活性化에너지

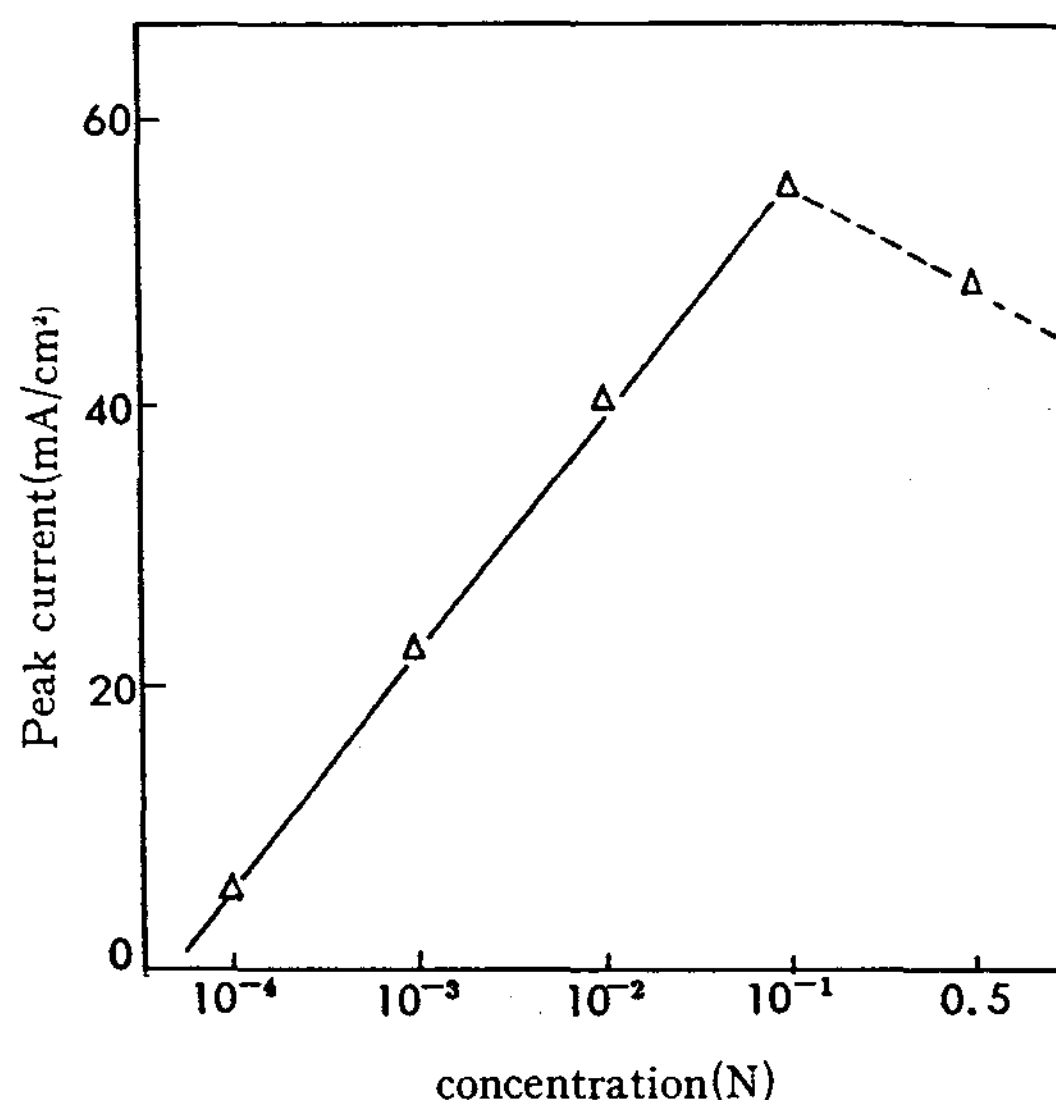


Fig. 8. Influence of p-cresol concentration on peak current in 0.1N H₂SO₄, scan rate; 200 (mV/sec)

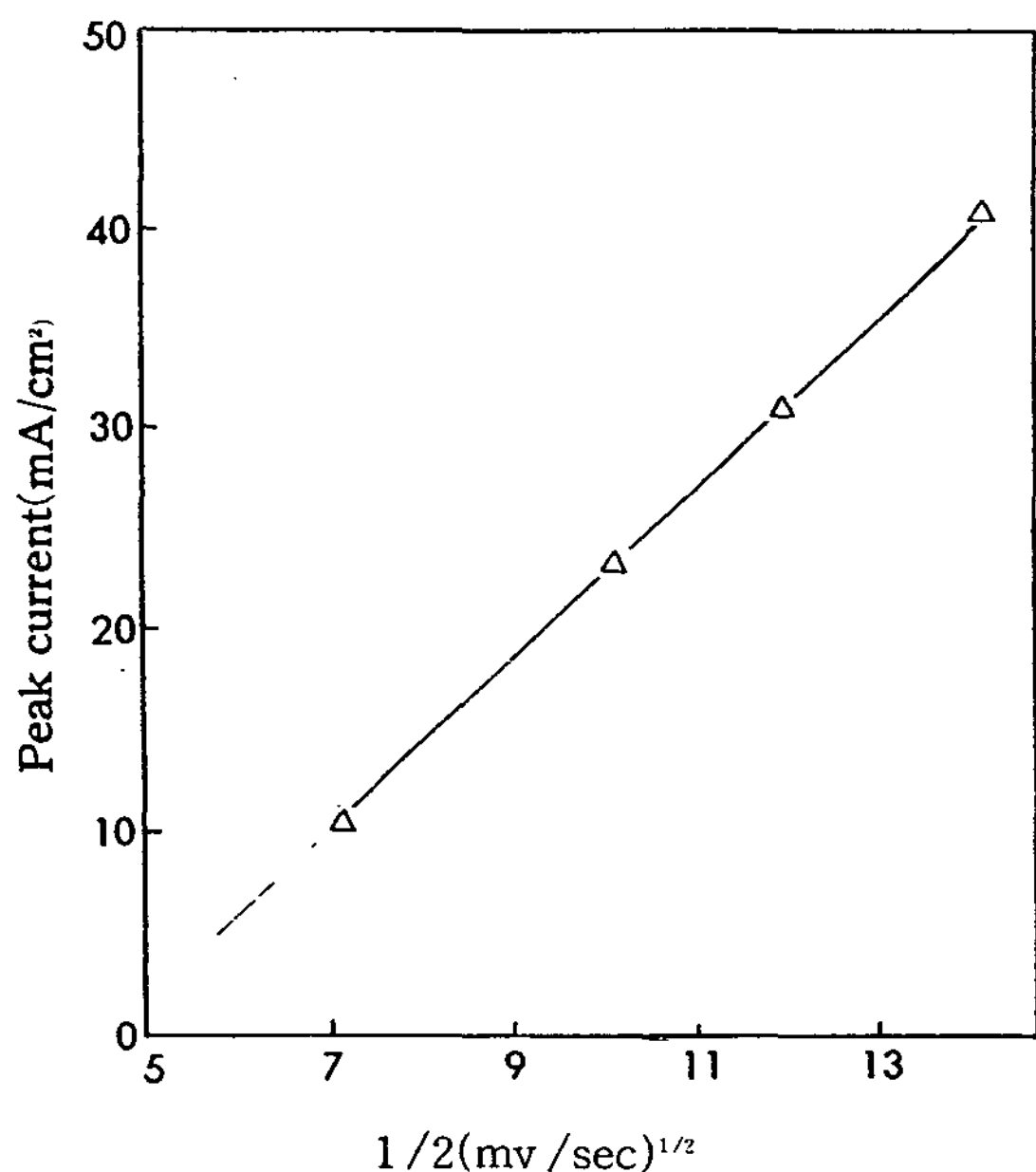


Fig. 7. Relation between peak current(I_p) and potential scan rate in 0.1N H₂SO₄ with 0.01N p-cresol.

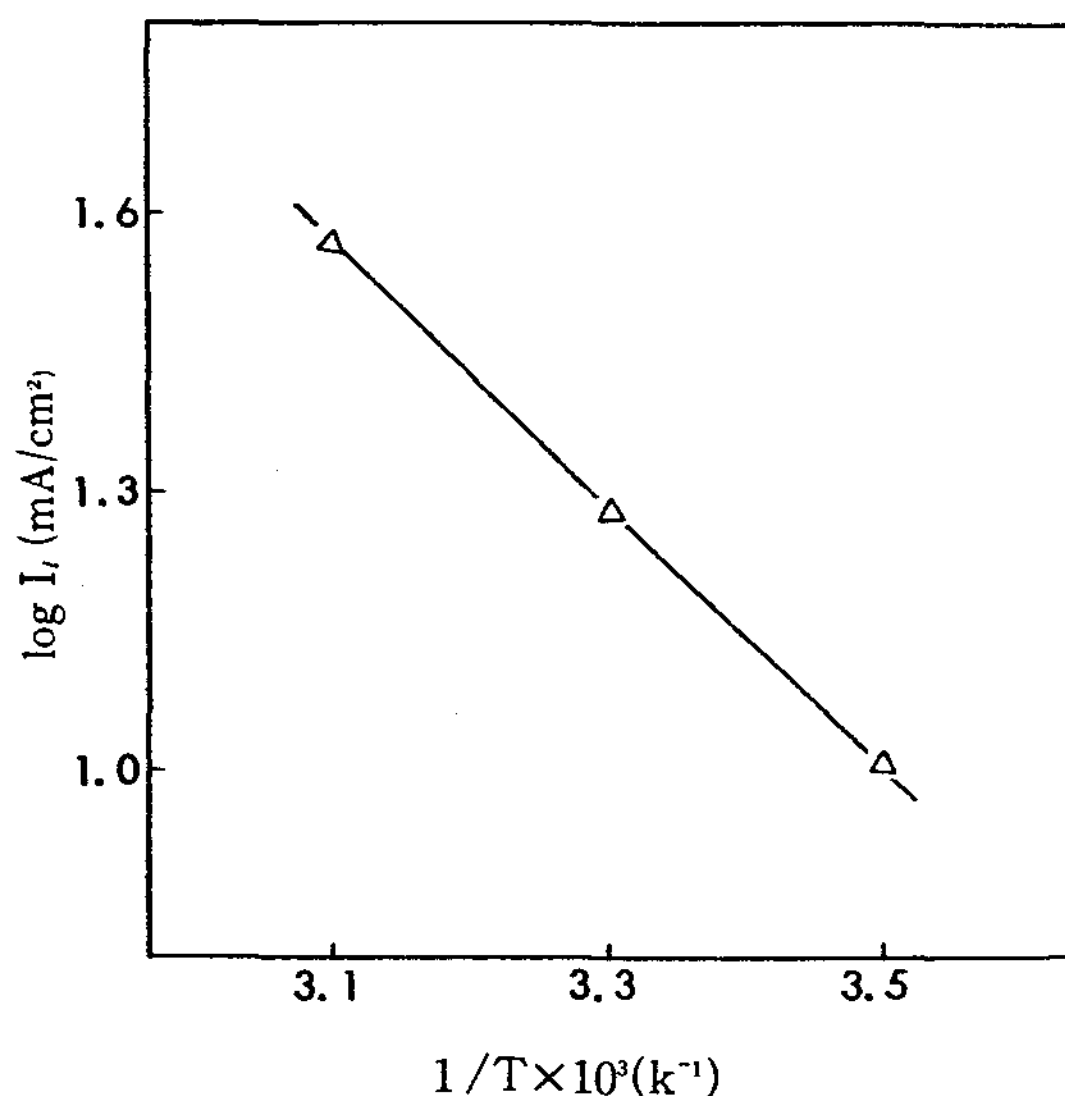


Fig. 9. Relation between $\log i_l$ and $1/T$ in 0.1 N H₂SO₄ with 0.005N p-cresol. scan rate; 200 (mV/sec)

는 약 5 kcal/mol 이하로 알려져 있으나¹⁶⁾ 본 實驗에서 얻은 活性化 에너지 값은 파라크레졸의 電解酸化時 擴散이 酸化反應 速度를 支配할 뿐만 아니라 溫度가 上昇하면서 酸化物이 電極에 쉽게 吸着되어 酸化反應을 다소 抑制시키는 것으로 推測된다.

4. 結 論

白金電極을 사용하여 파라크레졸의 陽極 酸化舉動을 cyclic voltammetry로 調査한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 파라크레졸의 電解酸化 電位는 pH가 11.5 부근까지는 液性에 크게 依存하지만 그 이상의 鹽基性 溶液에서는 약 0.40V 부근에서 일정하게 나타났다.

2. 電位走査速度 變化에 따른 調査에서 파라크레졸의 電解酸化 反應은 1電子 轉移에 의한 非可逆反應으로 推定되며 擴散이 反應速度 決定段階임을 알 수 있었다.

3. 파라크레졸의 濃度變化에 대한 酸化特性은 낮은 濃度에서는 酸化電流가 濃度에 比例하지만 0.1 N 이상의 濃度에서는 오히려 減少하는 傾向을 나타내므로 0.40V의 電位에서 0.1 N의 濃度로 電解 酸化하는 것이 가장 效率的임을 알 수 있다.

4. 電解酸化時 溫度變化에 대한 調査에서 파라크레졸의 活性化 에너지는 5.84 kcal/mol로 電極表面에 酸化物이 吸着되어 酸化反應을 다소 抑制시키는 것으로 推測된다.

Nomenclature

A: area of electrode (cm²)

α : transfer coefficient

C_{ij}: bulk concentration of species i or j (mole/cm³)

D_{ij}: diffusion coefficient of species i or j (cm²/sec)

E_{1/2}: half wave potential (V, mV)

E_p: peak potential (V, mV)

E_{p/2}: half peak potential (V, mV)

F: Faraday constant

i_p: peak current (A, μ A)

I_l: limiting current (A, μ A)

K_s: reaction rate constant

n: electrons per molecule oxidized or reduced

R: gas constant (J mole⁻¹K⁻¹)

T: absolute temperature (K)

文 獻

- Vodzinskii, Yu.V., Vasileva, A.A., Abakumov, G.A. and Koishunov, I.A., *Electrkhimiya*, **7**, 24 (1971)
- Platonova, E.P. and Pokhodenko, V.D., *Electrokhimiya*, **10**, 278 (1974)
- Parker, V.D., Chark, R.O. and Ronlan, A., *J. Electroanal Chem*, **30**, 502 (1971)
- Parker, V.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5380 (1969)
- Bub, F.P., Wisser, K., Lorenz, W. J. and Heilmann, w., *Ber Bunsenges Phys. Chem.*, **77**, 823 (1978)
- Nilsson, A., Ronlan, A. and Parker, V.D., *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2337 (1973)
- Nilsson, A., Palmquist, u., Pettersson, T., and Ronlan, A., *J. Chem. Soc. Perkin I*, 696 (1978)
- Nilsson, A., Palmquist, u., Pettersson, T., and Ronlan, A., *J. Chem. Soc. Perkin I*, 708 (1978)
- O.Hammerich, Parker, V.D. and Ronlan, A., *Acta Chem Scand, B* **30**, 891 (1976)
- Mohammad, A. and Haque, I., Pak, *J. Sci. Res* **32**, 219 (1980)
- Buck, R.P. and Griffith, L.R., *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1005 (1963)
- Pourbaix, M., *Atlas d' Equilibres Electrochimiques*, Gauthier Villars, paris, 380 (1963)
- Ryan, M.D. and Wilson, G.S., *Anal Chem*, **54**, 20R (1982)
- Ronlan, A. and Parker, V.D., *J. Chem. Soc. (c)*, 3214 (1971)
- Takamura, T., *denki Kagaku*, **39**, 445 (1971)
- Won Taik Kim, Jin il Kim, Tae Young Kwak and Ju Seong Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **23**, No.3 (1979)