

백금전극을 이용한 페놀의 산화특성에 관한 연구

김 홍 수 · 남 종 우* · 남 기 대

충북대학교 공과대학 공업화학과
*인하대학교 공과대학 화학공학과
(1990년 8월 23일 접수)

A study on the oxidation characteristics of phenol on Pt anode

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

Department of Industrial Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea
(Received August 23, 1990)

요 약

백금전극에 의한 페놀의 전기화학적 산화거동을 순환 전류전압법에 의하여 연구 검토하였다. 페놀의 초기산화전위는 산성용액에서는 전해질용액의 액성에 크게 영향을 받으나, 염기성용액에서는 0.33-0.40V범위로 거의 일정한 산화전위를 나타내었고, 페놀의 농도변화에 따른 전기화학적 산화의 최적농도는 0.1N부근에서 가장 유리하였다. 그리고 주사속도변화에 따른 조사에서 페놀 산화반응은 비가역적이고 확산이 이 반응을 지배한다.

Abstract : The electrochemical oxidation behavior of phenol on platinum anode had been investigated by cyclic voltammetric method. The initial oxidation potential of phenol was dependent on the pH in acid solution. But in basic solution, it was held 0.33-0.40V(vs. S.C.E.). The peak current was proportional to the concentration of phenol and the optimum concentration was found to be about 0.1N. The oxidation reaction of phenol was found to be irreversible and controlled by diffusion.

1. 서 론

요즘 사용되고 있는 여러종류의 화학물질들은 대부분 석유화학에서 얻어진 것들로 모든 분야에 심각한 환경오염의 문제점을 안고 있으며, 그에 부가가치성 향상을 갖기 위하여 전기화학적 제조방법을 이용한 유기화합물의 전해합성법에 새로운 관심을 갖게 되었다. 이것은 종래의 화학적 합성에 비하여 전해합성법이 첫째 상압 상온에서 합성이 가

능하고, 둘째는 폐기물 등의 재활용으로 저렴한 원료를 사용할 수 있고, 셋째는 전해합성에 의한 화학제품의 부산물이 생성되지 않기 때문에 제품의 정제과정에서 많은 공정이 필요치 않고, 반응장치의 간소화 및 자동화가 가능하다. 이로 인한 에너지 절약, 자원절약 및 무공해 합성방법으로 평가되고 있다. 방향족 화합물중 벤젠 및 페놀의 전해산화에 관한연구는 Fichter[1]가 산화 주생성물이 benzoquinone 과 hydroquinone임을 보고한 이래 Tomilov[2],

Covitz[3,4] 및 Millington[5] 등은 페놀 전해산화시 주 생성물은 benzoquinone이며 연속반응에서 diphenyl ether와 diphenyl hydroxy 유도체가 생성됨을 보고하였다. 최근 페놀의 양극 산화에 대한 관심이 높아져 Fioshin[6], Sharifian[7] 및 Smith[8] 등은 페놀을 benzoquinone까지 양극 산화시키는데 PbO_2 전극이 가장 우수함을 보고한 바 있으나 페놀의 양극산화 과정이 화학적 또는 전기화학적으로 어떤 메카니즘에 의존하는 것인지에 관한 계통적인 연구는 설명되지 못하고 있다. 그리하여 본 연구에서는 페놀의 전해 산화반응에 관한 전기화학적 거동 및 산화 생성물에 대한 계통적인 연구의 일환으로 우선 cyclic voltammetry를 이용한 기초적인 산화거동을 산, 알카리의 넓은 pH 범위의 수용액과 페놀의 농도변화에 전위성을 비교 검토하고 이에 따른 전위주사속도에 미치는 영향을 규명하였다.

2. 실험방법

2. 1. 시약 및 기기

시료인 페놀과 완충용액 제조시약은 일본 hayashi제 특급시약을 사용하였고, 그 밖의 산, 알카리시약들은 E. Merk 특급시약을 사용하였다. 이들 모두를 사용하기 전 용융점 및 화학정량으로 순도를 확인하여 사용하였다. 증류수는 이온교환 수지를 통과시키고 과망간산칼륨으로 처리한 후 삼차 증류한 순수한 것을 사용하였다.

Cyclic voltammogram은 일본 Yanaco제 Voltammetric Analyzer p-1000 Type을 전해조와 연결하여 cyclic voltammetry 실험을 수행하였다.

2. 2. 시편의 조성분석

백금전극을 양극으로 하여 H형 용막 전해조내에서 전해하였다. 이 때 사용된 작용전극은 백금선($\phi 0.5$ mm)을 유리관($\phi 5$ mm)에 넣고 에폭시 수지로 밀봉한 것으로 겉보기 유효면적은 0.0078cm^2 로 미소백금전극을 제작하여 사용하였으며, 기준전극은 포화칼로멜 전극을 사용하고 대극으로는 백금선을 사용하였다.

모든 실험은 전극간의 거리를 1cm로 하고, 주사속도가 200mV/sec 되도록 일정하게 하였다. cyclic voltammogram(이하 C.V로 약함)을 측정하기 전에

용액내 용존하는 산소를 제거하기 위하여 50ml/sce 로 10분 동안 질소기류가스를 통과시키고 실험하였다.

2. 3. 페놀의 전해산화

방향족 알코올류의 일종인 페놀의 양극산화과정을 C.V에 의하여 비교 검토할 수 있다. 우선 pH의 의존성을 검토할 목적으로 Buck의 보고[9]를 참작하여 본 실험 범위내 전위영역내에서는 전극반응과 무관한 지지전해질을 선택하여 다음과 같이 액성의 용액을 선정하였다.

pH 1.0 : 0.1N - H_2SO_4 용액

pH 3.0 : 0.1M - KH_2PO_4 와 0.1M - H_3PO_4 용액

pH 6.0 : 0.1M - K_2HPO_4 와 0.1M - H_3PO_4 용액

pH 7.4 : 0.1M - K_2HPO_4 와 0.1M - KH_2PO_4 용액

pH 9.0 : 0.1M - K_2CO_3 와 0.1M - $KHCO_3$ 용액

pH 12.0 : 0.1M - K_2CO_3 와 0.1M - KOH용액

pH 14.0 : 0.1M - KOH용액

그리고 cyclic voltammetry에서 산화대상물인 감극제의 농도는 분극효과 등을 고려하여 0.01M 정도로 설정하고 전해질의 농도는 감극제의 농도보다 10배 이상으로 설정하여 정전위전해에서 산화대상물의 농도와 지지전해질의 농도를 합하여 0.1M 정도로 하여 일정 온도에서 실험하였다.

그리고 미소백금전극에 대해 전위주사속도에 대한 산화특성을 밝히고자 다음과 같은 실험을 하였다. 즉 pH 1인 전해질용액내의 0.01N 페놀용액을 50mV/sec , 100mV/sec , 150mV/sec 및 200mV/sec 각각의 주사속도를 갖고 cyclic voltammetry로 측정 실험하였다.

한편 페놀의 농도변화에 따른 산화상태를 비교하고자 pH 1의 일정하에 상온에서 페놀의 농도를 1N, 0.1N, 0.01N, 0.001N 및 0.0001N로 변화시키면서 cyclic voltammetry를 행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3. 1. 바닥용액과 기질물인 페놀 첨가 후의 C.V.

백금전극에 대하여 바닥용액의 pH변화에 따른 일정농도 페놀(0.01N)에서의 C.V를 나타낸 것은 Fig. 1~7이다.

Fig. 1~Fig. 7에 보는 바와 같이 아래 그림은 pH 변화에 따른 바닥용액에서 C.V이고 위 그림은 그 pH

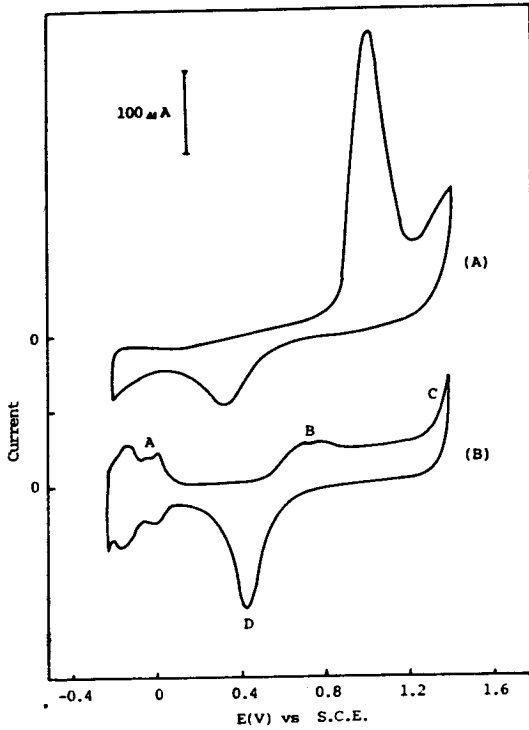


Fig. 1. Cyclic voltammograms of pH 1 solution(B) and with 0.01N phenol(A). scan rate:200(mV/sec).

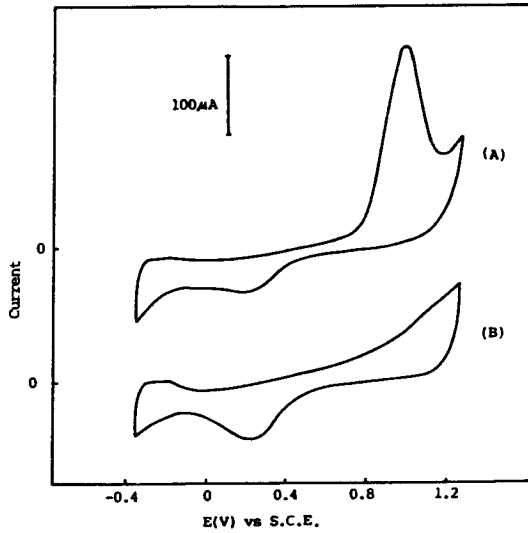


Fig. 2. Cyclic voltammograms of pH 3 solution(B) and with 0.01N phenol(A). scan rate:200(mV/sec).

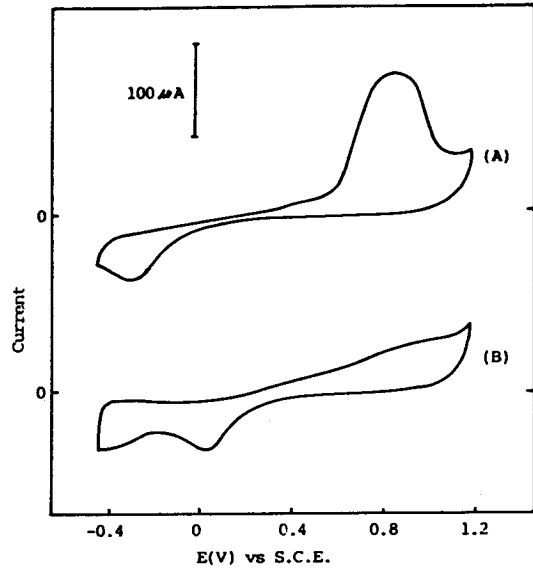


Fig. 3. Cyclic voltammograms of pH 6 solution(B) and with 0.01N phenol(A). scan rate:200(mV/sec).

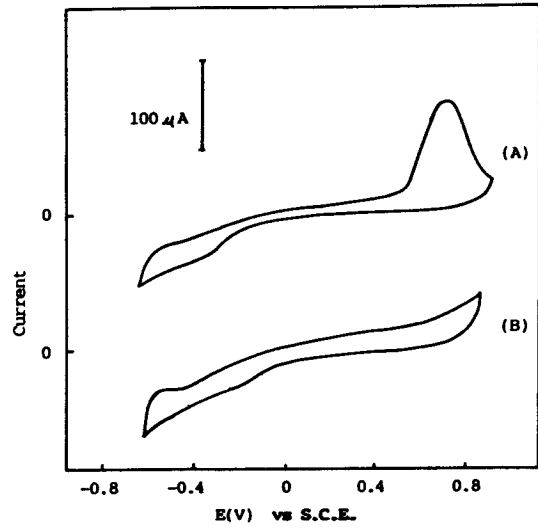


Fig. 4. Cyclic voltammograms of pH 7 solution(B) and with 0.01N phenol(A). scan rate:200(mV/sec).

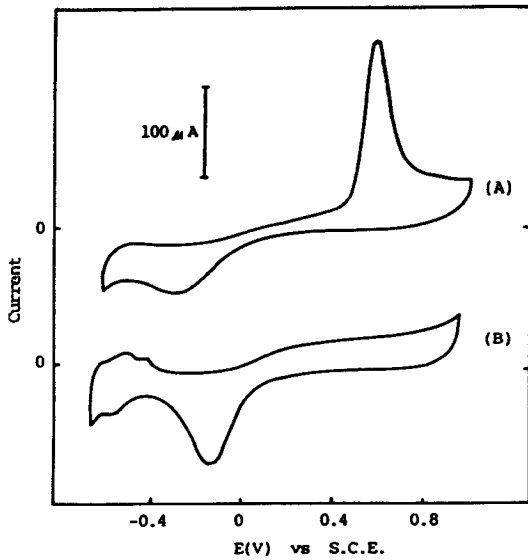


Fig. 5. Cyclic voltammograms of pH 9 solution(B) and with 0.01N phenol(A). scan rate:200(mV/sec).

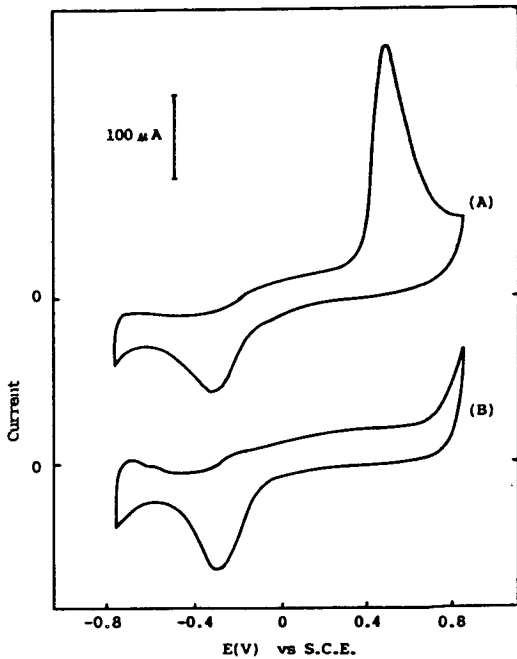


Fig. 6. Cyclic voltammograms of pH 12 solution(B) and with 0.01N phenol(A). scan rate:200(mV/sec).

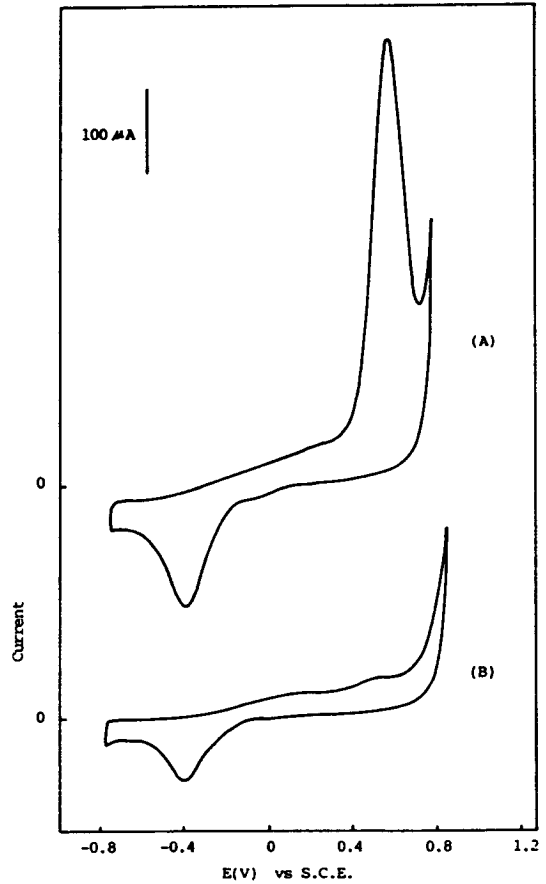


Fig. 7. Cyclic voltammograms of pH 14 solution(B) and with 0.01N phenol(A). scan rate:200(mV/sec).

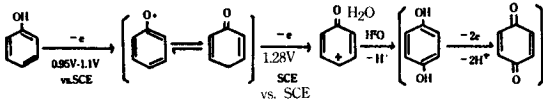
범위에서 페놀을 첨가시킬 때의 C. V.들이다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 pH 1인 바닥용액 C.V.에서 A는 흡착수소의 산화, A-B는 전기 이중층, B는 전극표면의 산화 및 산소의 흡착층, C는 산소발생 및 D는 B영역에서 형성된 산화층 환원에 기인하는 전류과잉이 확인되었다.

일반적으로 금속전극에 양극전류를 통하면 금속은 용출되거나 금속산화물이 형성된다. 본 실험에서 사용한 백금전극은 비활성이 크기 때문에 금속의 용출은 없고, 각종의 산화물만 형성될 것으로 예측할 수 있다.

Fig. 1인 0.01N 페놀용액이 혼합된 pH 1 전해질

에서의 C.V를 보면 0.95V부근에서 페놀산화가 시작되어 1.01V부근에서 피크전류를 나타내고 있다. 이는 1전자 산화에 의한 Phenoxy radical이 형성되는 것으로 추정되고, 또한 1.28V전위에 작고 완만한 피크를 감지할 수 있었다. 이는 Phenoxy radical이 Cyclohexadienonyl cation으로 산화되며 나타나는 피크로 추정된다. 이 모든 산화과정을 Papouchado[10] 및 Heman[11] 등의 보고를 참고하면 다음과 같이 추정할 수 있다.



pH 3인 Fig. 2와 pH 6인 Fig. 3을 보면 Fig. 2에서는 0.80V에서 Fig. 3에서는 0.5V전위에 산화가 되기 시작함을 볼 수 있고 Fig. 1보다 피크가 보다 낮아지는 경향을 나타내었다. Fig. 4는 pH 7인 중성용액에서 바닥용액인 경우 산화 환원전류가 거의 나타나지 않았으나 페놀을 첨가한 산화전류는 0.45V부근에서 피크전류를 보이고 있다.

pH 9인 Fig. 5, pH 12인 Fig. 6과 pH 14인 Fig. 7을

보면 모두가 알칼리성용액에서 바닥용액인 경우 모두 환원전류가 있음을 알 수 있고, Fig. 5는 0.42V, Fig. 6은 0.38V 그리고 Fig. 7은 0.33V부근에서 산화가 시작되어 0.48V부근에서 모두 피크나 나타나고 Fig. 7에서 보다 큰 전류를 나타내고 있어 산화전위는 Fig. 1, 2, 3의 경우보다 매우 낮은쪽으로 이동되었음을 볼 수 있다.

전해기질인 페놀의 피크전위를 pH변화에 따라 Fig. 8에 도시하였다. Fig. 8에서 페놀은 강산성인 전해질용액보다 알칼리성 전해액내에서 낮은 전위에 의한 산화가 용이하게 진행됨을 볼 수 있으며 pH 9까지는 산화전위가 급격히 감소하나 그 이상의 알칼리성에서는 거의 변화가 없었다. 이는 electron donating 치환기를 가진 유기화합물의 공명효과에 따른 전기화학적 특성[12,13]으로 해석되고 있다.

또한 페놀의 pH변화에 따른 산화전류를 Fig. 9에 도시하였다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 일반적으로 산성용액에서는 pH가 증가할수록 산화전류가 낮아졌으며, 염기성에서는 pH가 증가할수록 산화전류도 역시 증가하였다. 이것은 완충용액 제조시약의 해리도 차이에 따른 전하 운반체인 이온의 수량에 관계되는 것으로 추측된다.

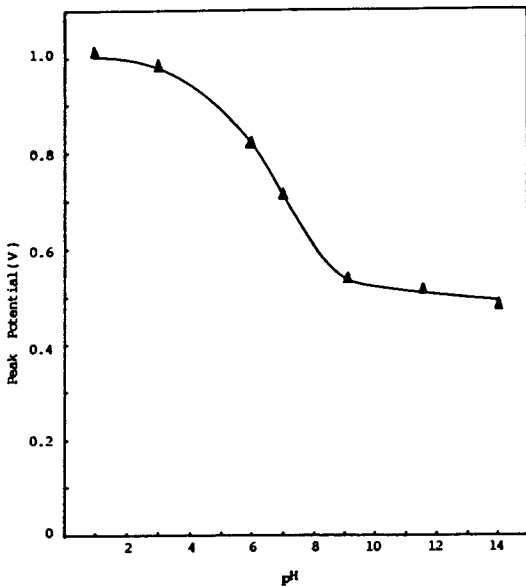


Fig. 8. Influence of pH on peak potential(E_p) in 0.01 N phenol.

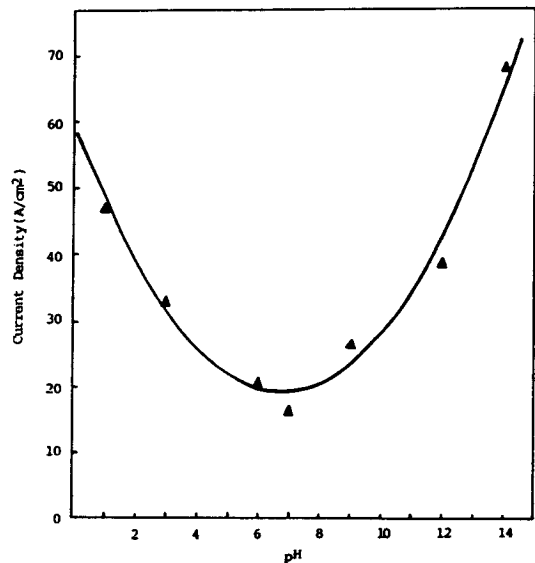


Fig. 9. Influence of pH on Current density in 0.01N phenol.

3. 2. 전위 주사속도의 영향

미소백금전극에 대하여 pH 1인 전해질용액내의 0.01N - 페놀용액에서 주사속도의 변화에 따른 산화환원 특성을 조사하여 Fig. 10 과 Fig. 11에 도시하였다.

$$\text{Ox} + ne = \text{R} \dots\dots\dots(1)$$

반응이 가역반응이든 비가역반응이든 간에 전극 반응의 속도결정 단계가 확산에 의해 지배된다면 전류와 주사속도와의 관계는 다음과 같은 식이 성립된다.

가역반응인 경우

$$(i_p)_{rev} = 0.4463 \times 10^{-3} (nF)^{3/2} A C_{Ox}^* (\alpha n_s D_{Ox} V/RT)^{1/2} \dots\dots\dots(2)$$

비가역반응인 경우

$$(i_p)_{irrev} = 0.4958 \times 10^{-3} nF^{3/2} A C_{Ox}^* (\alpha n_s D_{Ox} V/RT)^{1/2} = 1.110(\alpha n_a/n)^{1/2}(i_p)_{rev} \dots\dots\dots(3)$$

여기에서 C_{Ox}^* : Ox Bulk의 농도, R : 기체상수,
 D_{Ox} : Ox의 확산계수, T : 절대온도,
 A : 전극면적, α : 이동계수, V : 전위

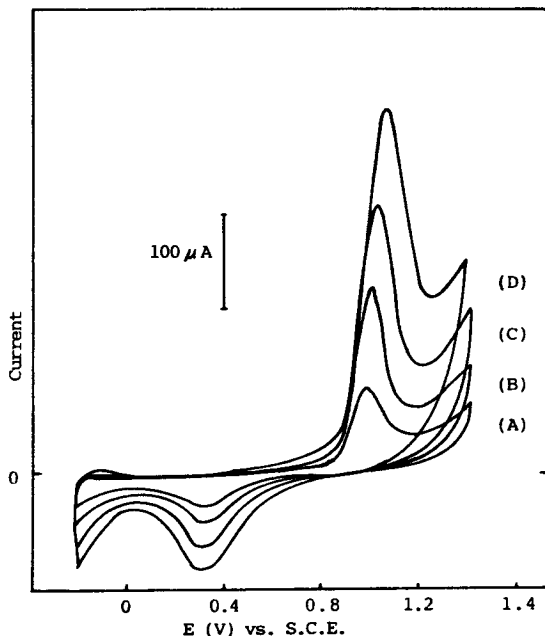


Fig. 10. Cyclic voltammograms of 0.01N phenol in 0.1N H₂SO₄ at different scan rate. scan rate (mV/sec):(A) ; 50, (B) ; 100, (C) ; 150, (D) ; 200.

주사속도 F : Faraday 상수,

n_a : 속도결정 단계에서 이동되는 전자수

Fig. 10의 C.V를 보면 주사속도 변화에 따라 페놀의 산화피크전위가 이동되므로 비가역임을 알 수 있다. 따라서 제 (3)식을 적용할 수 있으나 식 (2)와 식 (3)은 모두 식 (4)의 관계가 성립한다.

$$(\partial i_p / \partial v^{1/2}) = \text{Const} \dots\dots\dots(4)$$

만약 일정한 phenol 농도에서 피크전류와 전위주사속도의 제곱근을 도시한 선이 직선관계가 성립되면, 이 반응은 확산과정이 속도결정단계라고 볼 수 있다. Fig. 11에서 보면 전위주사속도 변화에 따른 페놀의 산화피크전류도 직선을 잘 나타내고 있다.

3. 3. 페놀의 영향

페놀 산화반응 3-2에서 밝혔듯이 비가역적으로 식 (3)에 따른다면 전위주사속도가 일정한 상태에서 페놀의 농도변화와 피크전류와의 관계는 비례 관계가 있어야 하고, 또한 일정한 전위주사속도에서는 피크전위 E_p 가 C_{Ox}^* 에 무관하여야 한다. 따라서

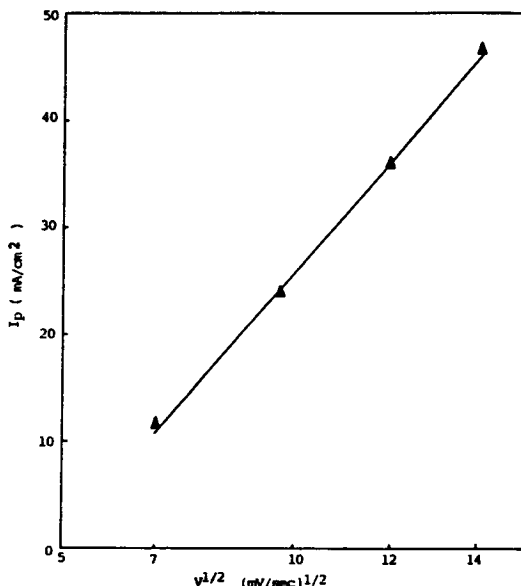


Fig. 11. Relation between I_p and potential scan rate in 0.1N H₂SO₄ with 0.01N phenol.

주사속도를 200mV/sec로 일정하게 하고, 페놀 농도 변화에 따른 C.V곡선 및 피크 전류의 변화와의 관계를 검토하여 Fig. 12와 Fig. 13에 도시하였다. Fig. 12에서 보면 피크전위는 Bulk용액 농도에 거의 무관함을 보였으며, Fig. 13에서는 0.1N-페놀보다 낮은 농도에서는 원점을 통과하는 직선으로 식(4)에

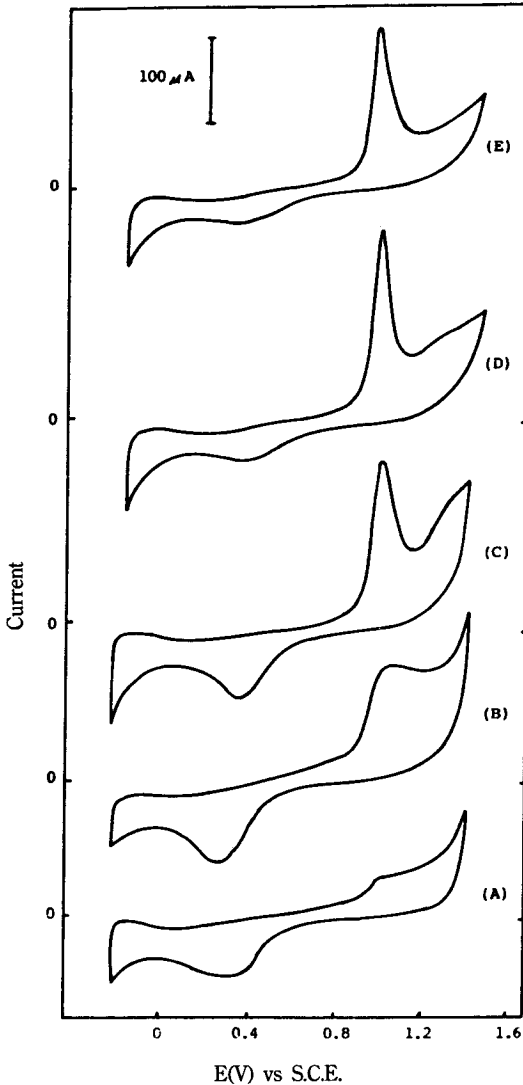


Fig. 12. Cyclic voltammograms of various phenol concentration in 1N H₂SO₄. (A) 10⁻⁴N; (B) 10⁻³N; (C) 10⁻²N; (D) 10⁻¹N; (E) 1N. scan rate: 200(mV/sec).

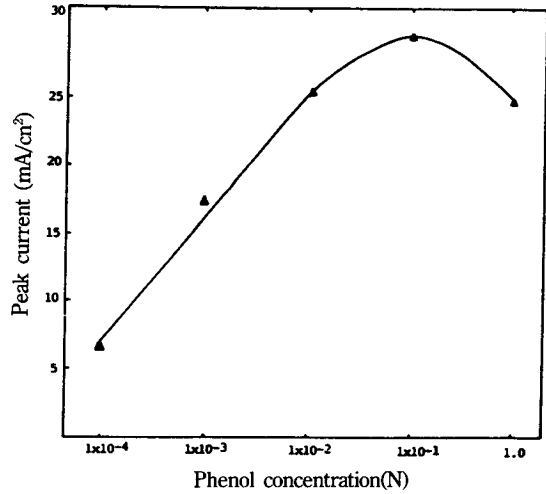


Fig. 13. Influence of phenol concentration the on peak current in 1N H₂SO₄.

잘 부합되는 비례성을 보이고 있으나, 0.1N-페놀 농도에서는 완만한 곡선을 그리며 증가하고 0.5N-페놀농도에서는 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 고농도의 기질 농도에서는 전해산화시 전극표면에 붉은색의 피막[14]이 형성되었으며 이로 인해 전극활성이 저하되었기 때문이라고 추측된다.

4. 결 론

페놀의 백금전극에 의한 양극산화 거동을 Cyclic Voltammetry로 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 페놀의 초기 전해산화전위는 산성전해용액에서는 pH에 큰 영향을 받지만 염기성 전해 용액에서는 0.33V~0.40V 범위에서 거의 일정하게 시작되므로 알칼리성 용액에서 전해산화가 용이하다.
- 2) 본 실험의 조건하에서 전위주사속도변화에 따른 페놀의 전해산화반응은 비가역반응이며 확산이 이 반응을 지배한다.
- 3) 페놀 농도변화에 따른 산화특성은 낮은 농도에서는 산화전류가 농도에 비례하지만 0.1N-페놀 농도 이상에서는 오히려 감소하고 있어 페놀의 전해산화시 최적의 농도는 0.1N 부근을 이용하는 것이 유리하다.

참고문헌

1. F. Fichter and E. Bruner., *Bull.Soc.Chim.Franch.*, 19, 281 (1916).
2. A. P. Tomilov, S. G. Mairanovskii., *Electrokhimiya. Organicheskish. Soedinemii.*, Mir, Leningrad (1968).
3. P. M. Covitz., *Pat. U. S. A.* 3,161,323 (1971).
4. F. N. Covitz and R. V. Carruba., *Pat. U. S. A.* 3,663,281 (1971).
5. J. P. Millington., *Pat. Bryt.*, 1,377,681 (1974).
6. M. Ya. Fioshin, O. A. Kokarev., *Electrokhimiya.*, 13, 381 (1977).
7. H. Sharifian and D. W. Kirk., *J. Electrochem. Soc.*, 133, 921 (1986).
8. U. Smith de Sucre and A. P. Watkinson., *Canadian. J. Chem. Eng.*, 59, 52 (1981).
9. L. Papouchado, R. W. Sanford, G. Detrie and R. N. Adams., *J. Electroanal. Chem.*, 65, 275 (1975).
10. F. P. Bub, K. Wisser, W. J. Lorenz and W. Heiman., *Ber. Bunsenes. Phys. Chem.*, 77, 823 (1973).
11. J. C. Suatoni, R. E. Synder and R. O. Clark., *Anal. Chem.*, 33, 1894 (1961).
12. U. M. Gorokhovskii, N. M. Kuzevenko and V. K. Beloglazova., *Zhur. Obshchei. Khim.*, 43, 505 (1973).
13. Mohammad, Amjad and Inamul Haque., *Parkistan. J. Sci. Res.*, 32, 219 (1980).