

水銀陰極上에서 2, 3-Butanediol, Pinacol 및 Ethylene glycol의 吸着拳動

*南宗祐 · **朴勝祚

*인하대학교 공과대학 화학공학과

**동아대학교 공과대학 환경공학과

(1983년 11월 26일 접수, 1984년 3월 27일 채택)

Adsorption of 2, 3-Butanediol, Pinacol and Ethylene glycol on Mercury Electrode in Acidic and Neutral Solutions

*Chong-Woo Nam, **Seung-Cho Park

* Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Inha University, Incheon 160-02, Korea

** Department of Environmental Engineering, College of Engineering,
Dong-A University, Busan 600-02, Korea

(Received 26 November 1983 ; accepted 27 March 1984)

요 약

여러 농도의 pinacol과 30mM의 2, 3 butanediol, ethylene glycol의 전극-전해질 계면에서의 미분 용량을 1.0M 황산과 sodium sulfate 용액상에서 적하수은 전극(D.M.E.)으로 측정하였다. 산 용액과 중성용액에서 계면미분용량-전위곡선은 Frumkin-Damaskin 등온 흡착식으로 검토하였다.

$a > 0$ 일때 pinacol, 30mM의 2,3-butanediol 및 ethylene glycol의 경우 D.M.E의 표면피복률과 수은에서 최대 표면 과잉량을 1.0 M 황산과 sodium sulfate 용액상에서 D.M.E. 측정치로부터 계산하였다.

Abstract—The differential capacitance at the electrode electrolyte interface were measured with dropping mercury electrode (D.M.E.) in 1.0 M sulfuric acid and sodium sulfate solutions with various concentration of pinacol and 30 mM of 2,3-butanediol, ethylene glycol. In acidic and neutral solutions, the differential capacitance vs. potential curves were treated Frumkin-Damaskin adsorption isotherm. Then we calculate coverage of D.M.E. and maximum surface excess on mercury at a > 0 , obtained from D.M.E. measurement in solution 1.0 M sulfuric acid and sodium sulfate with various concentration of pinacol and 30 mM of 2,3-butanediol and ethylene glycol.

1. 서 론

최근 전극반응을 검토함에 있어서 반응중간체의

전극에 대한 흡착을 고려하는 경우가 많아졌다. 유기물질이 수은음극상에 흡착되는 현상은 오래전부터 연구되어 왔으며 Aoki(1)는 산성 및 중성 수용

액중에서 수은음극을 사용하여 benzaldehyde의 흡착거동을 연구한 바 있고 Conway[2]는 acetone의 전해환원에 관한 연구에서 흡착의 효과를 검토하였고 Danmaskin[3]은 다가알코올의 흡착에 관하여 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 수은음극상에서 pinacol, 2, 3-butanediol 및 ethylene glycol 등의 흡착거동을 검토하기 위하여 교류 bridge법을 사용하여 각 전위에서 계면미분용량을 측정하고 그 측정된 결과에 Frumkin-Damaskin형의 등온흡착식을 적용하여 비교 검토하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치 및 측정조건

계면미분용량은 Fig. 1에 도시한 교류 bridge 법으로 측정하였다. 대극으로서는 원통상 백금전극(5×5cm) 참조전극으로서는 포화칼로멜 전극을 사용하였으며 작동전극으로는 수은전극 전극이며 모세관은 유기물이 흡착할때 확산에 따르는 영향을 고려하여 일반적으로 polarography에 사용되는 모세

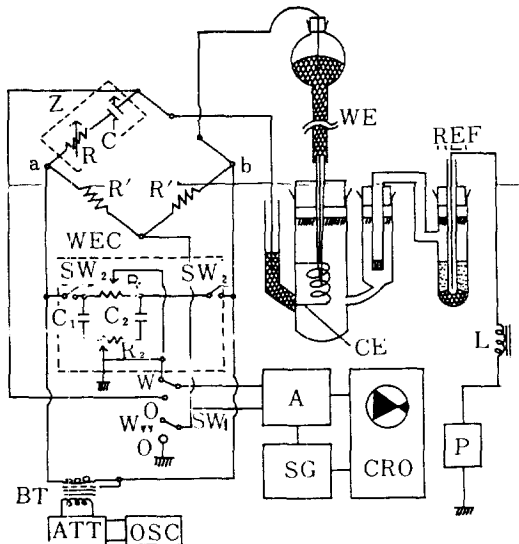


Fig. 1. Circuit diagram of an impedance bridge for electrochemical measurements

WE : dropping mercury electrode
CE : platinum electrode P: potentiometer
C : variable capacitance SG: sweep generator
R : variable resistance CRO: oscilloscope
REF : reference electrode A: amplifier

관보다 적하시간이 긴 것을 사용하였다. 보통 적하시간은 13초 전후로 하였다. 수은방울의 면적은 중량을 측정하고 구형으로 생각하여 산출하였다. 또한 계면미분용량의 측정은 수은방울의 면적이 최대가 되어 낙하직전에 교류 bridge의 pulse를 구해서 계면미분용량 값을 얻었다. 또 bridge의 주파수는 1 KHz, 교류전압은 5 mV p-p이며 교류 bridge의 평형검출은 synchroscope (岩崎通信機製 ss-5157형)을 사용하였다. 측정용액은 0~30mV pinacol, 30mM 2,3-butanediol 및 30mM ethylene glycol이며 지지 전해질 조성은 1.0M H₂SO₄ 수용액 및 1.0M Na₂SO₄를 사용하였다. 또 측정시료량은 120ml이며 측정시료중에 용해되어 있는 산소를 제거하기 위하여 질소기체를 시료용액중에 1시간 통과시킨후 측정하였으며 측정온도는 20℃로 하였다. 시료는 Wako 회사 제 특급을 사용하였으며 수은은 진한 HNO₃로 세정한 다음 증류정제한 것을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산성용액중에서의 pinacol의 흡착거동

가) 계면미분용량-전위곡선

1.0M H₂SO₄ 용액중에 0~30mM로 용해시킨 pinacol용액을 +0.2~-1.2V 범위에서 측정한 계면미분용량-전위곡선을 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서 보면 -0.2V 및 -0.3V에서 용량 peak가 관찰된다. 또한 -0.3V보다 비측전위영역과 -0.9V보다 귀측전위영역에서는 pinacol이 수은음극상에 흡착 및 탈착이 일어나는 것으로 생각되며 Zero Volt보다 귀측전위영역에서 계면미분용량이 증대하는 것은 수은의 용해반응과 수은에 흡착되는 흡착분자의 배향의 변화와 관계되는 것으로 생각되며 -0.9V보다 비측전위 영역에서 계면미분용량이 증대하는 것은 수은음극상에서의 수소발생 및 pinacol의 환원등의 영향이라고 추정된다.

나) Frumkin-Damaskin형 등온흡착식에 의한 흡착거동의 해석

Frumkin-Damaskin형 등온흡착식[4,5]을 적용하여 H₂SO₄ 산성 수용액중에서 pinacol의 흡착거동에 대하여 검토하였다. 유기물이 수은전극에 흡착되는 현상을 설명하기 위한 Frumkin-Damaskin model[4,5]에서는 전기이중층이 2개의 콘덴사로 되어서 한

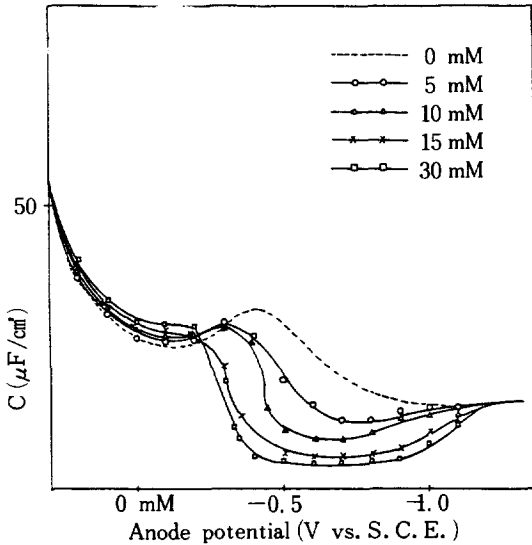


Fig. 2. Differential capacitance curves for mercury in 1.0M sulfuric acid with different concentration of pinacol

쪽 방향은 흡착된 물질이 많고 다른편은 흡착된 물질이 없는 모델을 가정하였다. 따라서 전극상의 전하는 다음식과 같이 표현된다.

$$q = q_{\theta=0} (1 - \theta) + q_{\theta=1} \theta \quad (1)$$

여기서 θ 는 표면피복률, q 는 전하를 나타낸다. (1)식은 정전용량의 정의에 따라 전하를 전위로서 미분하면 (2)식과 같이된다.

$$C = C_{\theta=0} (1 - \theta) + C_{\theta=1} \theta + (q_{\theta=1} - q_{\theta=0}) \frac{d\theta}{dE} \quad (2)$$

여기서 C 는 계면미분용량이다. (2)식에서 $d\theta/dE = 0$ 이 되는 범위는 건국 원근히 흡착해서 전위를 변화시켜도 거의 피복률이 변화하지 않는 범위이며 아래의 식이 적용될 수 있다.

$$C = C_{\theta=0} (1 - \theta) + C_{\theta=1} \theta \quad (3)$$

또한 최소계면미분용량 전위 E_{min} 은 Fig. 2에 도시한 계면미분용량 곡선으로부터 $E_{min} = -0.75V$ 이고 이 전위에서 농도를 어느정도 크게할때 θ 의 값이 일정해지고 아래와 같은 값을 얻을 수 있다.

$$C_{\theta=1} = 5.9 \mu F/cm^2 \quad (4)$$

E_{min} 에 가까운 전위 $-0.5 \sim -0.8V$ 에서 (3) 및 (4)식을 이용하여서 각각의 전위에서 산출한 표면피복률과 농도와의 관계를 나타낸것이 Fig. 3이다. 이 결과에서보면 pinacol의 농도에 따라서 피복률이 변화하나 일정농도 이상이 되면 피복률도 일정하게됨

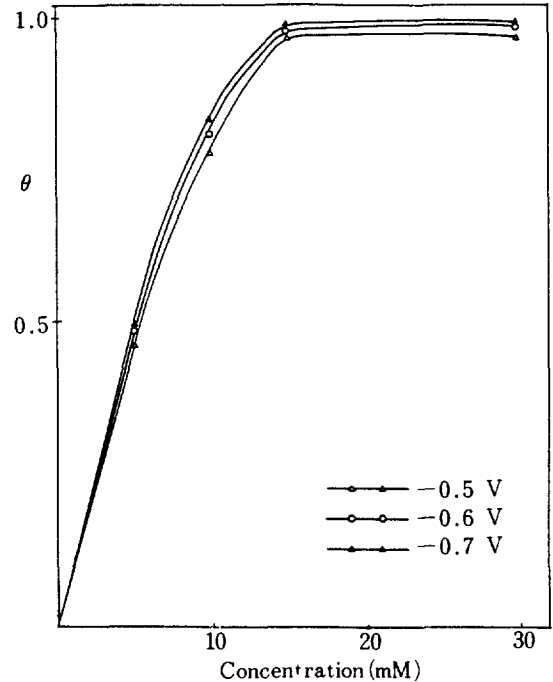


Fig. 3. Variation of coverage for mercury in 0.5 M sulfuric acid with different concentration of pinacol

을 알 수 있다.

다) 최대표면 과잉량의 산출

농도에 대한 피복률의 차가 있음은 전술한 바와 같다. 다음의 (5)식으로 표현되는 Frumkin-Damaskin 등온흡착식은 용액내에서 유기물이 전극에 흡착될 때 분자간의 상호작용을 고려한 것이다.

$$Bc = [\theta / (1 - \theta)] \exp(-2a\theta) \quad (5)$$

여기서 B 는 흡착계수, c 는 유기물의 농도, a 는 상호작용계수로서 흡인할때에는 부호가 양이되고 반발할 때에는 부호가 음이된다. 입자-입자간의 반발은 표면압을 감소($a < 0$) 시키고 흡인은 표면압을 증대($a > 0$) 시킨다. (5)식을 변형하면 다음과 같다.

$$\theta = B \exp(2a\theta) \cdot c / 1 + B \exp(2a\theta) \cdot c \quad (6)$$

이 (6)식에서 표면피복률이 작은 범위에서는 상호작용이 거의 없다고 가정할 수 있으므로 다음과 같이 된다.

$$\theta = Bc / (1 + Bc) \quad (7)$$

이 식은 상호작용계수 a 를 고려하지 않은 Langmuir식이다. 이식을 적용하여서 pinacol의 표면피복률

이 충분히 적은 범위의 흡착계수 B 를 대입하여서 a 를 구하였다. 또한 전위에 따라 흡착상태의 변화를 확인하기 위하여 pinacol의 농도가 30mM인 경우에 최대표면과잉량(Γ_m)을 아래와 같은식을 사용하여 구하였다.

$$\Gamma_m = (\gamma - \gamma_0) / RT [\ln(1 - \theta) + a\theta^2] \quad (8)$$

이식에서 $\gamma - \gamma_0$ 은 pinacol이 용해되어 있을때와 지지전해질만이 용해되어 있을때의 계면장력의 차이이다. 따라서 (6)식에서 구해진 a 값을 (8)식에 대입하여 산출한 Γ_m 의 값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면 상호작용계수 a 는 전위가 변화하면 약간 증가되는 경향이 있으나 $a > 0$ 이기 때문에 pinacol분자가 흡착될 때 전위가 커짐으로 상호작용으로 인하여 θ 가 커지고 따라서 Γ_m 에 약간의 영향을 가져온다고 생각된다.

Table 1. Values of maximum surface excess for mercury in 1.0M sulfuric acid with 30mM pinacol

| E (V vs. S.C.E.) | a | θ | $\Gamma_m \times 10^{10}$ (M/cm ²) |
|------------------|------|----------|--|
| -0.5 | 1.06 | 0.9779 | 2.85 |
| -0.6 | 1.21 | 0.9930 | 3.24 |
| -0.7 | 1.22 | 0.9935 | 3.35 |

3-2. 중성수용액중에서 pinacol의 흡착거동

가) 계면미분용량-전위곡선

1.0M Na₂SO₄ 수용액중에 용해한 0~30mM pinacol용액을 +0.2~-1.5V의 전위에서 측정한 계면미분용량-전위곡선을 Fig. 4에 도시하였다. 그림중 -0.4~-1.1V의 전위의 영역에서보면 Faraday 전류가 나타나지 않으므로 이 전위영역에서 흡착 및 탈착이 일어나는 것으로 생각된다. 또 Zero Volt보다 귀측 전위영역에서 계면미분용량이 증대하는 것은 수은의 용해반응 및 수은음극상에 흡착된 분자의 배향 변화의 영향이라고 생각되며 -1.1V보다 비측전위영역에서 계면미분용량이 증대하는 것은 수은음극상에서 수소발생 및 pinacol의 환원등이 일어나기 때문이라고 추정된다.

나) Frumkin-Damaskin형 등온흡착식에 의한 흡착거동의 해석

Na₂SO₄ 수용액중에서 수은음극상에 유기물이 흡

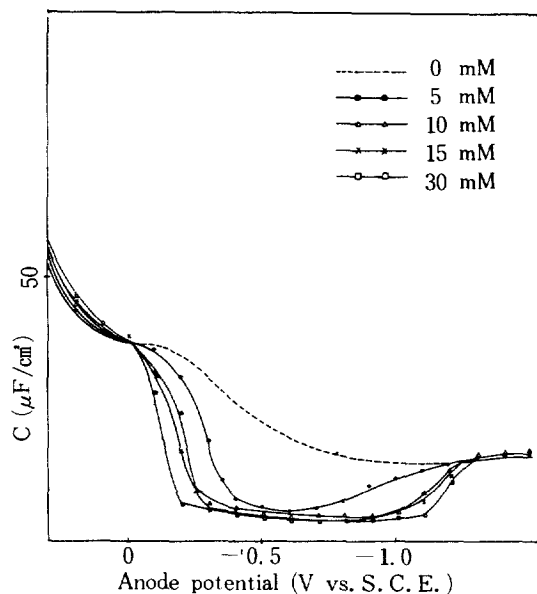


Fig. 4. Differential capacitance curves for mercury in 1.0M sodium sulfate with different concentration of pinacol

착되는 현상을 취급한 Frumkin-Damaskin model [4, 5]을 이용하여 pinacol의 흡착거동에 대하여 검토하기로 한다. 전절에서와 같은 방법으로 Fig. 4를 관찰해보면 최소계면미분용량 전위는 $E_{min} = -0.8V$ 이고 이 전위에서 농도를 무한히 크게할때 아래와 같은 값을 얻을 수 있다.

$$C'_{\theta=1} = 4.6 \mu F/cm^2 \quad (9)$$

E_{min} 근방의 전위인 -0.4~-1.0V의 전위에서 전기했던 (3) 및 (4)식을 이용하여서 각각의 전위에서 산출한 표면피복률과 농도와의 관계를 나타낸 것이 Fig. 5이다. 이 결과에서 보면 H₂SO₄ 산성수용액중에서 보다 θ 의 값이 커짐을 알았다.

다) 최대표면과잉량의 산출

농도에 대한 피복률의 차이가 있음은 전술한 바와 같다. 그러므로 이러한 현상을 고찰하기 위하여 다음과 같이 검토하였다. 전술한 바와같이 농도가 적었을 때는 상호작용을 고려하지 않아도 되는 Langmuir식이 성립하므로 이식을 적용하여 pinacol의 표면피복률이 충분히 적은 범위에서 흡착계수를 구하고 (6)식에 흡착계수를 대입하여 a 를 구하였다. 또한 중성용액중에서 pinacol의 농도가 30mM인 경우의 최대표면 과잉량을 (8)식 즉

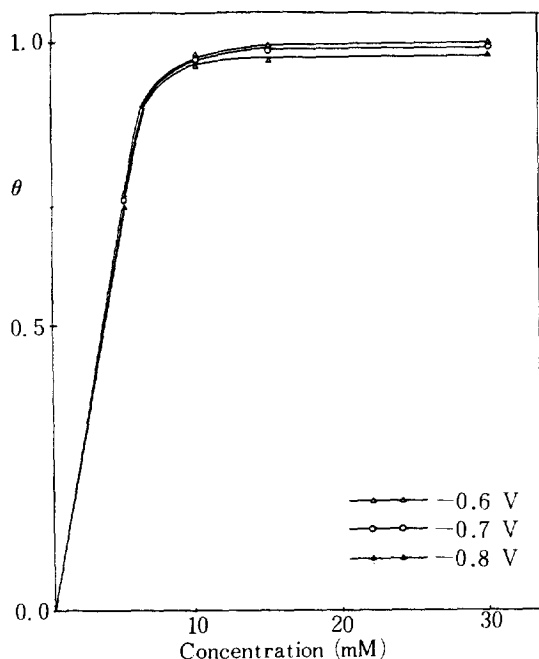


Fig. 5. Variation of coverage for mercury in 0.5 M sodium sulfate with different concentration of pinacol

$\Gamma_m = (\gamma - \gamma_0) / RT(\ln(1 - \theta) + a\theta^2)$ 을 사용하여 산출한 결과들을 Table 2에 나타내었다. $\gamma - \gamma_0$ 은 pinacol이 용해되어 있을때와 지지전해질만이 용해되어 있을때의 계면장력의 차이이다. Table 2에서 보면 $-0.8V$ 를 제외한 전위의 영역에서 상호작용 계수 a 는 산성용액중에서의 pinacol의 경우와 비교하여 감소되었으며 또한 최대표면과잉량도 감소된 것을 관찰할 수 있다. a 와 Γ_m 의 값은 전위에 따라 변화하는 것보다는 액성에 더 큰영향을 받는 것으로 추정된다.

Table 2. Values of maximum surface excess for mercury in 1.0M sodium sulfate with 30mM pinacol

| E (V vs. S.C.E.) | a | θ | $\Gamma_m \times 10^{10}$ (M/cm ²) |
|------------------|------|----------|--|
| -0.6 | 1.13 | 0.9870 | 2.91 |
| -0.7 | 1.14 | 0.9980 | 3.12 |
| -0.8 | 1.70 | 1.0000 | 8.06 |

4. 산성 및 중성수용액중에서 ethylene glycol 및 2,3-butanediol의 흡착거동

유기분자의 흡착 배향은 계면미분용량의 곡선의 형태로부터 추정가능하다는 Damaskin[6]의 이론에 따라 각 유기물질 즉 ethylene glycol 및 2,3-butanediol 등이 흡착될때 어떠한 배향을 할 것인가를 규명하고자 한다. 산성 및 중성용액중에서 계면미분용량을 측정하기 위하여 전술한 방법에 따라 ethylene glycol 및 2,3-butanediol을 각각 농도로 30mM 이 되도록 조제하여서 계면미분용량을 측정하여서 Fig. 6 및 Fig. 7에 도시하였다. Damaskin등의 이론에 따르면 최소미분용량의 증가와 흡착된 유기분자들간의 상호작용의 약화에 의하여 전기 이중층에서 capacitor plate의 간격이 좁아지므로 이러한 경우는 flatter orientation을 하는 것으로 추정하였다. Damaskin[6] 등은 최대흡착 전위에서 propylene glycol과 glycerol의 농도를 증가시킴에 따라 최소계면미분용량치가 각각 $9.9\mu F/cm^2$ 및 $12.9\mu F/cm^2$ 이며 다 알코올 분자를 흡착한 곳에서는 인력상호작용이 크게 약화되며 계면미분용량-전위곡선의 기울기가 완만해지고 흡착 탈착이 애매해진다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 pinacol의 농도 0~30 mM에서 계면미분용량을 측정한 결과(Fig. 1, Fig. 4 참조) 산성에서는 $4.6\mu F/cm^2$, 중성에서는 $5.9\mu F/cm^2$

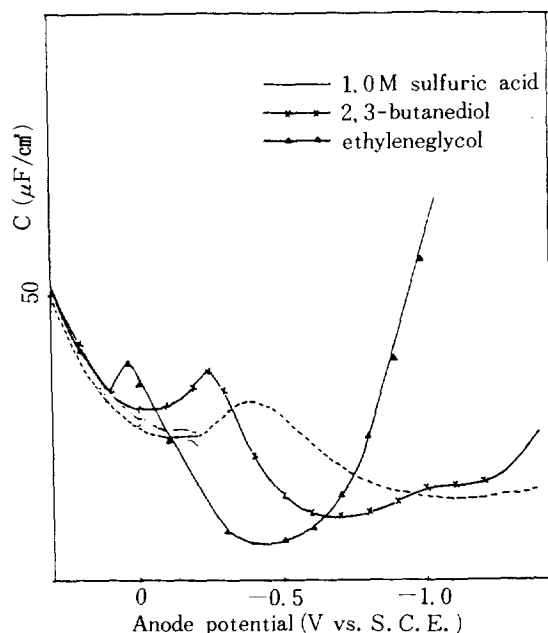


Fig. 6. Differential capacitance curves for mercury in 1.0M sulfuric acid with pinacol, 2,3-butanediol and ethylene glycol

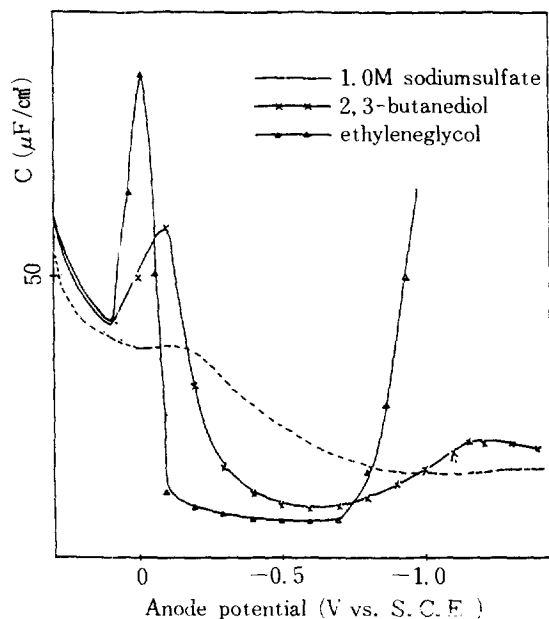


Fig. 7. Differential capacitance curves for mercury in 1.0 M sodium sulfate with pinacol, 2,3-butanediol and ethylene glycol

까지 계면미분용량이 감소되었고 ethylene glycol의 경우는 산성에서 $7.0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, 중성에서는 $7.2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 까지 감소하는 현상을 보였으며 이러한 실험 결과 ethylene glycol인 경우는 Damaskin[7,8]의 경우와 일치되며, pinacol도 Damaskin[7,8]등의 이론과 잘 일치하므로 pinacol, 2,3-butanediol 및 ethylene glycol등은 flatter orientation을 하는것으로 추정된다.

5. 결 론

수은음극상에서 유기물의 흡착거동을 알아보기 위하여 계면미분용량-전위곡선을 측정하고 Frumkin-Damaskin 등온흡착식을 활용하여 상호작용계수와 최대표면과잉량을 구했으며 또한 흡착현상이 음극에서 일어날때 흡착분자의 배향을 검토한 결과 pinacol, ethylene glycol 및 2,3-butanediol등은 flatter orientation을 하고 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 Tokyo Institute of Technology의 전자

화학연구실에서 이루어졌기에 이에 대하여 그 대학에 사의를 표합니다.

Nomenclature

- a : Interaction coefficient
- B : Adsorption coefficient
- E : Electrode potential
- c : Concentration
- C : Differential capacitance
- E_m : Potential of maximum differential capacitance
- E_{mn} : Potential of minimum differential capacitance
- θ : Coverage
- q : Charge on the electrode
- r : Interfacial tension
- Γ_m : Maximum surface excess
- T : Absolute temperature

REFERENCES

1. Aoki, S. Machida, K. Mizutani, F. and Sekine, T. : Denki Kagaku, **5**, 304 (1980).
2. Conway, B. E. Rudd, E. J. and Gordon, G. M. : Faraday, Soc., **45**, 87, (1968).
3. Kaganovich, R. I. Damaskin, B. B. and Gazhina, I. M. : Translated from Elektrokhimiya Vol. **4**, No. 7, (1968).
4. Frumkin, A. N. and Damaskin, B. B. : "Modern Aspect of Electrochemistry" Vol. **3**, 149, J. OM Bockris and B. E. Conway ed. Butterworth, London, (1968).
5. Damaskin, B. B. Frumkin, A. N. and Chizhov, A. N. : J. Electroanal. Chem. **28**, 93 (1970).
6. Damaskin, B. B. : Electrochim. Acta **9**, 231 (1970).
7. B. B. Damaskin, : Dokl. Akad. Nauk SSSR, **144**, 1073 (1962).
8. Damaskin, B. B. Survila, A. A. and Rybicka, L. E. : Elektrokhimiya, **3**, 146 (1967).