

## 백금 및 이산화납 양극에 의한 Pinacol 수용액의 양극 반응(I)

南宗祐\* · 孫周煥\* · 朴勝祚\*\*

\* 인하대학교 공과대학 화학공학과

\*\* 동아대학교 공과대학 환경공학과

(1984년 3월 27일 접수, 1984년 7월 2일 채택)

## Anodic Process of Pinacol Solution at Platinum and Lead Dioxide Anodes(I)

Chong-Woo Nam\*, Joo Hwan Sohn\*, Seung Cho Park\*\*

\* Department of Chemical Engineering, InHa University, Incheon 160-02 Korea

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

(Received 27 March 1984; accepted 2 July 1984)

### 요 약

백금 및 이산화납전극을 사용하여 각종 pH에서 pinacol의 양극반응을 정전위전해법으로 연구한 결과 양극반응은 pH의존적이었다. 산성역에서는 이산화납 전극을 사용하였을 때 가장 좋은 수율로 acetone이 얻어졌으며 또한 c-c 결합절단반응에 관하여 Tafel slope를 구해서 이 반응메카니즘을 검토한 결과 pinacol이 acetone으로 산화되는 반응과정은 Electron-Electron (E-E) 반응임을 알 수 있었다.

**Abstract**—Using platinum and lead dioxide electrode, anodic process of pinacol have been investigated with potentiostatic method in various pH. Experimental results indicate that yield of acetone from pinacol is good in acidic region and electrolytic products is pH dependent. In this paper, we studied that Tafel slope for the oxidation of 0.5 M pinacol solution buffered to pH 1.2 in order to investigate the mechanism of C-C bond cleavage reaction of pinacol. Results of Tafel slope indicate that electrochemical oxidation of pinacol is electron-electron (E-E) mechanism.

### 1. 서 론

Vicinal diol류 가운데 사치환체인 ethylene glycol에 해당하는 pinacol류의 전해산화에서 방향족에 속하는 benzpinacol에 대한 Kemula, Kalinowski 그리고 Michielli등의 연구[1, 2]에 의하면 알칼리성에서 수은 전극을 사용한 경우 전해생성물로서 benzophenone 및 benzhydrol 등이 얻어진다고 말하였다. 한편

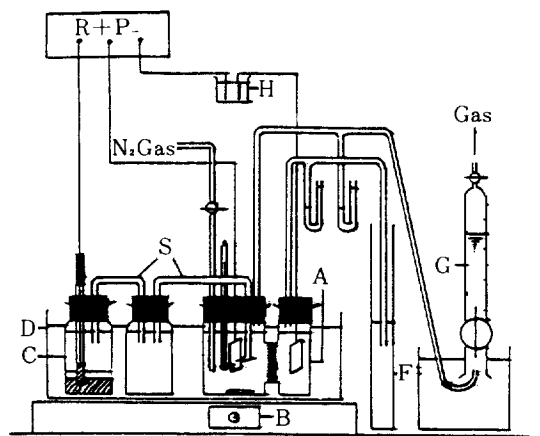
지방족에 속하는 tetramethyl ethylene glycol 즉 pinacol의 전해산화에 대하여는 acetic acid와 acetate 혼합용매내에서 전해한 결과를 kolbe반응과 관련시켜 약간 검토한 Nagamori의 연구[3]와 탄소전극을 사용하여 tetraethyl ammonium *p*-toluene sulfonate를 함유한 methanol용액에서 양극산화할 경우 acetone이 생성한다는 Shono의 연구[4]가 있다. 그러나 지금까지의 연구는 주로 분석에 의한 전해생성

물의 확인에 불과하였고 이 반응의 메커니즘을 분명히 하기위한 연구에 대한 자세한 문헌은 아직 찾아볼 수 없다. Vicinal diol 류의 전해산화에 대한 지금까지의 연구를 종합해보면 이것들은 전해조건을 적당히 택하므로써 히드록시기간의 탄소-탄소 결합이 절단된 산화생성물을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 Vicinal diol 류의 전해산화는 종래 이것들의 산화절단 반응으로 흔히 이용되어 왔던 크롬산, 사아세트산납 및 과요오드산등을 사용한 화학적 산화(5)와 비교하여 자원 절약형이 될수 있을 뿐만 아니라 무공해 프로세스로서 유효하게 발전시킬 수 있는 흥미있는 산화방법이라 하겠다. pinacol 전해에 있어서의 Nagamori의 연구(3)를 비롯하여 2, 3-butanediol을 전해산화한 연구(6)결과 등으로 부터 알 수 있는바와같이 유기화합물의 전해에서 지지전해질의 액성 및 전극재료는 전해생성물의 수율에 크게 영향을 미치는 요인이 된다. 따라서 본 연구에서는 백금 및 이산화납을 전극으로 사용하여 여러 pH에서 정전위전해를 하여 이 반응에 있어서의 pH의 영향, 전해액의 농도의 영향 및 pH와의 관계등을 조사하여 검토하고 Tafel slope를 구하여 pinacol의 히드록시기간 탄소-탄소결합의 절단반응과 관련시켜 전해산화반응의 메커니즘을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험장치

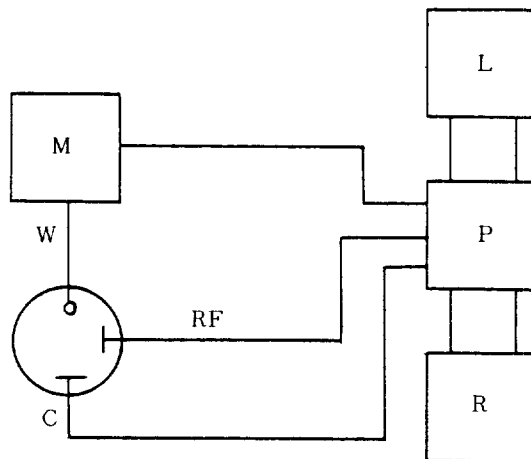
실험에 사용한 장치는 전해장치 및 전해생성가스 포집장치로 구성되었으며 배치는 Fig. 1과 같다. 전원은 controlled potential electrolyzer(yanagimoto 제)를 사용하였으며 통전량은 digital coulometer NDCM (Nikko keisoku 제)를 사용하여 측정하였으며 전해조는 중앙에 glass filter 격막이 있는 H-형 유리전해조로서 양극실용량은 100ml, 음극실용량은 40ml로 하였으며 전해중 양극액은 자기교반기로서 거의 일정하게 교반하였으며 전해액의 온도는 항온조를 사용하여  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였고 참조전극으로는 포화칼로멜 전극을 사용하였다. 양극으로는 백금 및 이산화납( $2 \times 3\text{cm}^2$ ), 대극으로는 백금전극( $2 \times 3\text{cm}^2$ )을 사용하였다. 또한 전위주사를 위한 실험장치는 Fig. 2와 같은 장치를 사용하였다. 작동



A: H-type cell  
B: magnetic stirrer  
C: saturated calomel electrode (S. C. E.)  
D: thermostat  
R: reference electrode  
F: pressure regulator  
G: gas burette  
H: copper coulometer  
P: potentiostat  
S: salt bridge

Fig. 1. Apparatus for controlled potential electrolysis.

전극으로는 직경 1mm의 디스크형 이산화납을 지름이 8mm인 유리관에 삽입하고 에폭시 접착제로 고정시켰다. 대극으로는 백금판( $5 \times 3\text{cm}^2$ )을 사용하였고 참조전극으로는 포화칼로멜 전극을 사용하였다.



W : Working electrode.  
RF: Reference electrode.  
C : Counter electrode.  
M : Motor  
L : Linear scanning unit.  
P : Potentiostat.  
R : X-Y recorder.

Fig. 2. Apparatus and circuit diagram for the measurement of polarogram.

전류-전위곡선은 전극회전장치 (yanagimoto 제), linear scanning unit는 LS-ID (Hokuto denko corp.) 및 potentiostat NPG S-301형 (Nikko keisoku 제)을 사용하고 X-Y recorder는 model H-3DH (Reiken densi Co. Ltd)를 사용하였다. 측정조건은 0.5 M  $H_2SO_4$  수용액에 0.5M의 농도로 용해시킨 pinacol 수용액, 전극전위의 범위는 1.0~2.0V, pH 1.2, scan rate  $2mVs^{-1}$ , 측정온도는  $20 \pm 1^\circ C$ , 전극회전수는 500r.p.m. 이었다.

## 2. 2 전극의 전처리

정전위전해를 하기전에 이산화납 전극은 1.0 N  $HNO_3$  수용액중에서 전류밀도  $10A/dm^2$ 로써 10분간 공전해한 후 증류수로 반복세정 하였으며 백금전극은 알코올로써 탈지후 증류수로써 반복세정하였다.

## 2. 3 전해액조제

시약은 시판 wako특급품을 사용하고 전해액의 pH를 조절하기 위하여 완충용액을 조제하였다. 사용된 완충용액의 조제는 Perrin(7)등의 방법에 따랐으며 pH 1.2와 pH 3.0은 각각  $H_2SO_4/Na_2SO_4$ 를 pH 5.8~8.0영역에서는  $H_3PO_4$  완충용액, pH 9.2~10.8영역에서는  $Na_2CO_3/NaHCO_3$  완충용액을, pH 11.0 이상에서는 KOH를 사용하여 pH를 조절하였다.

## 2. 4 전해생성물의 분석방법

양극실에서 발생하는 전해생성물은 전해 종료후 일정량의 양극액을 채취하여 기체크로마토그래프에 의해 정량분석하였다. 양극실에서 발생하는 기체생성물의 전량은 가스뷰렛으로 계량하였다. 이때 가스뷰렛에는 포화염화나트륨액을 채워서 양극실에서 발생하는 기체생성물을 포집하여 기체발생량을 측정하였으며 기체크로마토그래프의 사용조건은 Table 1에 나타내었다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3. 1 전류-전위곡선의 측정

정전위전해장치를 사용하여 pH를 조절한 0.1M pinacol수용액을 낮은 전위측에서 높은 전위측으로 전위를 변화시키면서 전류치가 안정된 후에 전류를

Table 1. Condition of gas chromatographic analysis.

Products	$CH_3COCH_3$	$O_2$
Stationary	PEG** 4000	M. S. *5A
Carrier gas	$H_2$	$H_2$
Flow rate (ml/min)	40	40
Temperature ( $^\circ C$ )	100	30
Retention time (min)	1.6	0.9

\*\*poly ethylene glycol

\* molecular sieve

current; 70mA, T. C. D, Sensitivity; 2mV

측정하였다. 이때 사용된 전극은 백금 및 이산화납 전극이며 전류-전위곡선의 측정결과를 Fig. 3 및 Fig. 4에 도시하였다. 이 전류-전위곡선으로부터 전극종에 관계없이 pH가 감소함에 따라 전류-전위곡선이 낮은 쪽에서 높은 쪽으로 전위가 이동됨이 관찰된다. pH 10.8과 pH 1.2사이에서 백금전극인 경우에는 약 300mV, 이산화납 전극인 경우에는 약 600mV의 전위인 변화를 보였다. 따라서 0.1M pinacol수용액의 전류-전위곡선은 pH의존성이 크다는 것을 알 수 있어 pH와 전해전 위와의 상호관계를 검토하기 위하여 다음과 같은 정전위 전해를 하

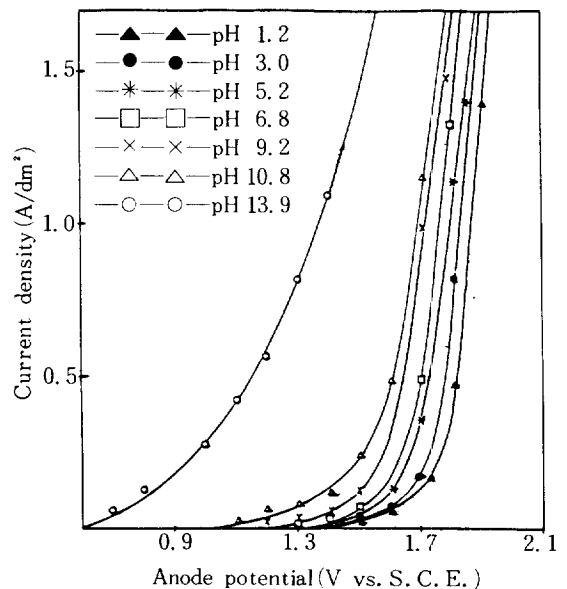


Fig. 3. Current density vs. potential curves at platinum anode for 0.1M pinacol aqueous solution of various pH.

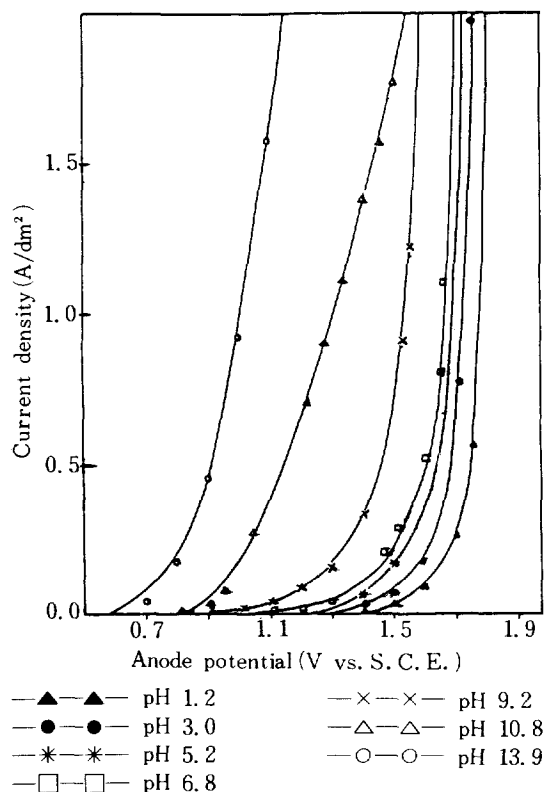


Fig. 4. Current density vs. potential curves at lead dioxide anode for 0.1 M pinacol aqueous solution in various pH.

었다.

### 3. 2 정전위전해

백금 및 이산화납전극을 사용하여 pH 1.2에서

0.1M pinacol 수용액을 1.75~1.95V의 범위에서 정전위전해한 결과를 Table 2 및 Table 3에 나타내었다. 이때 백금전극인 경우보다 이산화납 전극인 경우가 acetone이 좋은 수율로 얻어졌으며 백금전극인 경우는 전위가 높은 쪽으로 증가함에 따라 acetone의 생성량이 증가하는 반면 이산화납전극인 경우는 1.75V이상의 전위에서는 acetone 생성량이 감소하는 현상을 보여주고 있다. 이러한 현상은 1.75V 부근에서는 pinacol의 산화과정에서 생성되는 중간생성물이 이산화납전극에 많이 흡착되지만 1.8V부터는 산소발생량이 증가하므로 1.75V를 경계로 하여 acetone 생성수율이 감소하는 것이라 추정하여 설명할 수 있다. 그러나 이와는 대조적으로 백금전극의 경우에는 전위상승에 따라 acetone의 수율이 증가하였다. 또 백금 및 이산화납전극에서 양극전위를 1.75V로 규제하면서 광범위한 pH영역에서 정전위전해를 하여 얻어지는 acetone 생성에 대한 전류효율을 pH에 대하여 plot한 결과를 Fig.5에 도시하였다. 이로부터 pH가 증가함에 따라 acetone 생성에 대한 전류효율은 급격히 감소된다는 것을 알 수 있다. 따라서 acetone의 생성반응은 산성영역에서 잘 진행되고 중성이나 알칼리성에서는 잘 진행되지 않는 것으로 추정된다. 한편 백금전극의 경우는 pH에 따르는 acetone의 수율에 큰 변화가 없었다. 또한 pH 1.2의 용액에 0.02M에서부터 0.1M의 농도로 pinacol을 용해시킨 전해액을 양극전위 1.9V에서 백금 및 이산화납 전극을 사용하여 정전위전해를 하여 농도에 대해서 acetone의 생성에 대

Table 2. Controlled potential electrolysis at platinum anode.

Anode potential ( V vs. S. C. E. )		1.75	1.80	1.85	1.90	1.95	2.00
Anodic current density ( A / dm <sup>2</sup> )		0.29	0.56	1.18	1.38	3.98	7.45
Current consumption ( mF )		15	15	15	15	15	15
Pinacol in electrolyte * ( M / L. )		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Current efficiency ( % )	Oxidation process	9.2	10.0	11.0	15.0	24.0	25.0
	Oxygen evolution	90.4	88.2	87.0	82.2	73.0	71.0
	Total	99.6	98.2	98.0	97.2	97.0	96.0
Product ( m. mol )	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	1.38	1.50	1.65	2.25	3.60	3.75
	O <sub>2</sub>	3.39	3.30	3.26	3.08	2.73	2.66

\* sulfuric acid aq. solution ( pH 1.2 )

Table 3. Controlled potential electrolysis at lead dioxide anode.

Anode potential ( V vs. S.C.E. )		1.75	1.80	1.85	1.90	1.95
Anodic current density ( A / dm <sup>2</sup> )		0.27	0.55	1.64	2.20	19.8
Current consumption* ( mF )		15	15	15	15	15
Pinacol in electrolyte ( M / l )		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Current efficiency ( % )	Oxidation process	82.0	65.0	58.0	42.0	10.0
	Oxygen evolution	17.6	32.0	39.2	52.0	84.0
	Total	99.6	97.0	97.2	94.0	94.0
Products (mmol )	( CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	12.3	9.76	8.64	7.8	1.5
	O <sub>2</sub>	0.66	1.6	1.96	2.6	4.2

\* sulfuric acid aq. solution ( pH 1.2 )

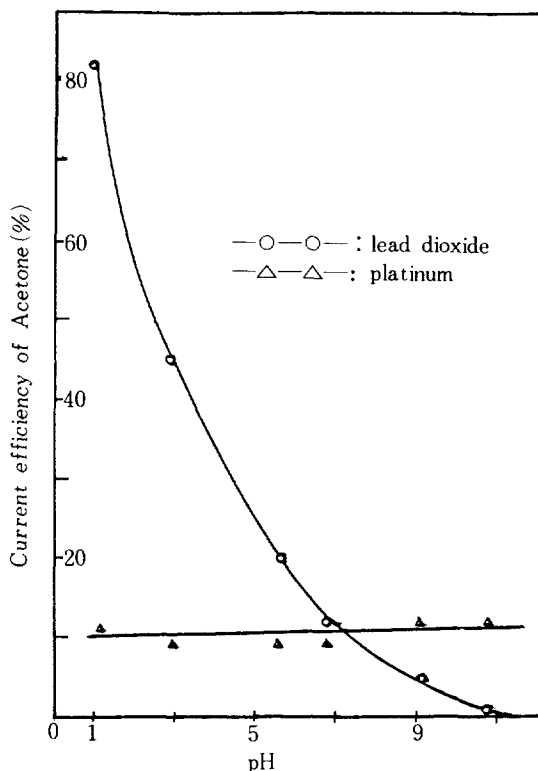


Fig. 5. Current efficiency of acetone formation vs. pH at platinum and lead dioxide anodes for 0.1M pinacol aqueous solution.

한 전류효율을 Fig. 6에 도시하였다. 예상과 같이 복극제농도의 증가에 따라 전류효율이 증가되며 증가되는 경향은 백금전극의 경우보다 이산화납 전극의 경우가 더욱크다.

### 3. 3 전류-전위곡선의 해석

pH 1.2에서 측정된 분극곡선으로부터 Tafel plot한 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 전류-전위간의 관계식은 아래와 같은 식으로 주어진다[8].

$$i = nFk_s C \exp \{ \alpha nF / RT (E - E_0) \} \quad (1)$$

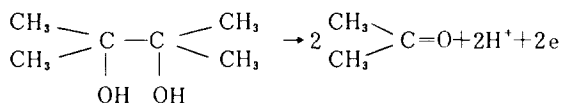
(1)식의 양변에 대수를 취하고  $i$ 에 대하여 미분하면

$$\partial E / \partial \log i = 2.303RT / \alpha nF \quad (2)$$

(2)식에서  $\alpha$ 는 산화반응에 관한 전이계수다. Fig. 7에서 보면 Tafel slope는 다음과 같다.

$$\partial E / \partial \log i = 300 \text{ mV/decade}$$

그러므로 이산화납전극에서 pinacol의 산화반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.



상기식에서 보면 두개의 전자가 반응에 참여하므로  $n=2$ 라고 하면 (1)식에 따라  $\alpha=0.1$ 이 된다. 고로 이산화납전극을 사용하여 정전위전해한 경우  $\partial E / \partial \log i = 300 \text{ mV/decade}$ 이므로 아래와 같은 반응메카

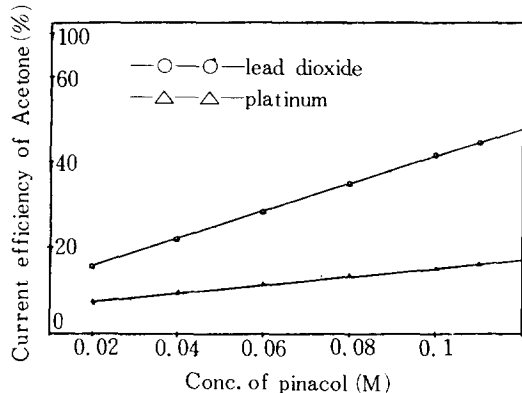
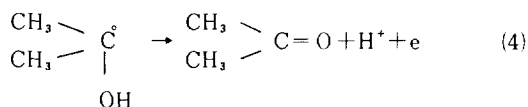
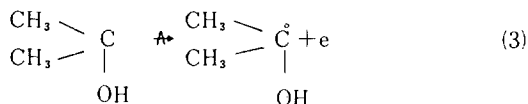


Fig. 6. Current efficiency of acetone formation vs. concentration of pinacol.

니즘임을 알 수 있으며 즉 전기한 반응식은 다음 같이 두단계로 진행되는 것을 예측할 수 있다.



(3)식은 속도결정단계, (4)식은 비가역단계라고 추정된다. 따라서 pinacol의 산화반응과정은 비가역 E-E과정(두 단계의 반응이 모두 전자수수반응임을 뜻함)으로 생각할 수 있다. 만일 (3)식의 반응이 가역단계이고 (4)식의 반응이 속도결정단계라고 가정한다면 다음과 같은 반응으로 표현된다.

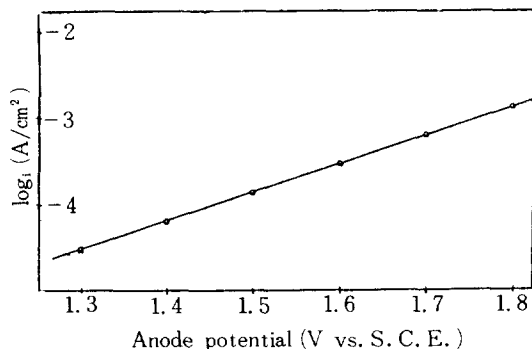
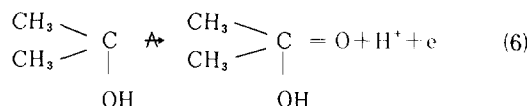
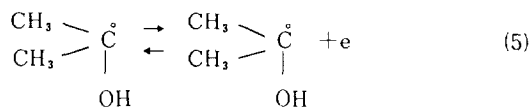


Fig. 7. Tafel slope at lead dioxide for 0.5M pinacol in acidic aqueous solution.



이 경우에는

$$i = Fk_1 C_R \exp \{ \alpha_1 F / RT (E - E_0) \} \quad (7)$$

$$i = Fk_{-1} \dot{C}_R \exp \{ - (1 - \alpha_1) / RT (E - E_0) \} \quad (8)$$

$i = i_{-1}$  이므로

$$\dot{C}_R = \frac{k_1}{k_{-1}} C_R \exp \{ F / RT (E - E_0) \} \quad (9)$$

(6)식의 반응을 상기식에 적용하면

$$i_2 = Fk_2 \dot{C}_R \exp \{ \alpha_2 F / RT (E - E_0) \} \quad (10)$$

(10)식에 (9)식을 대입하면

$$i_2 = Fk_2 \frac{k_1}{k_{-1}} C_R \exp \left\{ \frac{(1 + \alpha_2)}{RT} (E - E_0) \right\} \quad (11)$$

(11)식에 따라  $\partial E / \partial \log i = 2.303 RT / (1 + \alpha_2) F$  (12)

(12)식에서 볼 때 기울기 ( $\partial E / \partial \log i$ )가 300mV/decade 인 경우에는 (12)식 자체에 성립하지 않으므로 불합리하다. 그러므로 이산화납전극에서 pinacol의 전해 산화과정은 처음 반응단계가 속도결정단계이고 두 번째 반응단계가 비가역단계임을 확실히 입증할 수 있었으며 결국 E-E 반응메카니즘으로 진행됨을 알 수 있다.

## 4. 결 론

지방족 vicinal diol 류의 전해산화반응 메카니즘은 해명하기 위하여 광범위한 pH영역에서 pinacol 수용액을 이산화납 및 백금전극을 사용하여 전해산화하고 또 분극곡선으로부터 Tafel slope를 구해서 양극반응을 검토한 결과 다음과 같다.

(1) 분극곡선으로부터 pinacol의 전해산화 과정은 (3) 및 (4)식의 반응으로 진행되고 (3)식은 속도결정 단계이고 (4)식은 비가역단계인 E-E 반응임을 알았다.

(2) 이산화납전극을 양극으로 할 경우 pH 및 전류가 높은 쪽으로 증가함에 따라 acetone의 생성에 대한 전류효율이 급격히 감소됨을 알았다.

(3) 전류-전위곡선과 정전위전해결과에서 보면 이산화납전극의 경우 acetone의 전류효율은 pH의존성이 크다.

## 〈 감 사 〉

본 연구는 동경공업대학 전자화학연구실에서 이루어졌기에 이에 대하여 그 대학에 사의를 표하는 바이다.

## NOMENCLATURE

E : electrode potential

$E^\circ$  : standard electrode potential

F : faraday

i : current

k : rate constant

n : number of electron

c : concentration

## REFERENCES

1. Kemula, W., Grabowski, Z. R. and Kalinowski,

M. K. : Coll. Czech. Chem. Commun., **25**, 3306 (1960); J. Amer. Chem. Soc., **91**, 6863 (1969).

2. Michielli, R. F. and Elving, P. J. : J. Amer. Chem. Soc., **91**, 6864 (1969).

3. Nagamori, H. and Sekine, T. : Denki Kagaku, **38**, 991 (1970).

4. Shono, T. Matsumura, Y. Hashimoto, T. Hibino, K. Hamaguchi H. and Aoki T. : J. Amer. Chem. Soc., **97**, 2456 (1975).

5. Kwart, H., Ford, J. A. and Corey, G. C. : J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1252 (1962); Rocek J. and Westheimer, F. H. : J. Amer. Chem. Soc., **84**, 2241 (1962); House, H. O. Modern Synthetic Reactions, Benjamin, W. A. California, U. S. A.

6. 朴勝祚, 東亜大学校附設 韓国資源開發研究所., **7**, 15 (1983).

7. Perrin, D. D. and Dempsey, Boyd: Buffers for pH and metal ion control, p. 141, 149, 150, Chapman and Hall press, London, England, 1974.

8. 玉虫伶太外 6 人, 電極反応の基礎, p. 13, 共立出版, 1973.