

GC 전극에서 황산 용액 중 벤젠의 전기화학적 산화

김광욱[†] · 이일희 · 유재형

한국원자력연구소

(1998년 9월 9일 접수, 1999년 2월 22일 채택)

Electrochemical Oxidation of Benzene in Sulfuric Acid at Glassy Carbon Electrode

Kwang-Wook Kim[†], Eil-Hee Lee and Jae-Hyung Yoo

Korea Atomic Energy Research Institute, Yuseong P.O. Box. 105, Taejeon 305-600, Korea

(Received 9 September 1998; accepted 22 February 1999)

요 약

Glassy carbon(GC) 전극에서 황산 용액에 용해된 벤젠의 전기화학적 산화 거동 연구가 순환 전압전류와 대 시간 전류 측정 방법을 통해 수행되었고 이 결과는 Pt 전극에서 얻어진 결과와 비교되어 GC 전극에서 벤젠의 산화 반응 기구가 제시 되었다. 벤젠은 처음 산소 발생 전위에서 GC 전극에 흡착된 활성 산소에 의해 benzoquinone으로 산화되었다. GC 전극은 벤젠 용액으로부터 benzoquinone 또는 hydroquinone을 선택적으로 생산하는데 사용될 수 있다고 제안될 수 있었고 이때 공급 전위는 GC 전극의 부식을 최소화할 수 있는 2.1 V(vs. RHE) 이하이어야 하며, 벤젠의 산화는 사용되는 전극에 따라 다른 경로로 산화됨을 확인하였다.

Abstract – The benzene oxidation dissolved in sulfuric acid was investigated at a glassy carbon(GC) electrode by recording cyclic voltammograms and chronoamperograms to see its electrochemical behavior with changes of several parameters. Some of the results were compared with those at Pt electrode and a probable mechanism for benzene oxidation at GC electrode was suggested. Benzene was observed to be oxidized at first into benzoquinone by some active oxygen adsorbed on GC electrode in the oxygen evolution region. The glassy carbon electrode has been proposed to be suitable to produce selectively benzoquinone or hydroquinone from benzene solution. The applied potential for benzene oxidation had to be less than 2.1 volt vs. RHE to prevent electrode damage due to corrosion in a long operation. The benzene oxidation mechanism and its products were confirmed to depend on the electrode to be used.

Key words: Electrochemical, Benzene Oxidation, Glass Carbon, Benzoquinone, Hydroquinone

1. 서 론

벤젠의 전해적 산화는 산업 폐기물 수용액으로부터 휘발성 발암 물질인 BTX(Benzene, Toluene, Xylene)를 제거하기 위한 기초 모델이 되므로 수질 환경 분야에서 관심이 되고 있다[1, 2]. 이러한 벤젠의 산화 기술은 고부산업 등에서 산화 방지제(anti-oxidant)로 사용되는 hydroquinone으로 쉽게 환원될 수 있는 benzoquinone을 생산하기 위한 방법으로 사용될 수 있다. 또한 벤젠 산화 연구는 연료전지에서 BTX 폐수를 사용하는 가능성을 주기도 한다[3, 4].

벤젠의 전기 화학적 산화를 연구하기 위하여 여러 종류의 금속 및 금속 산화 전극이 사용되어 왔으며[5] 특히 산화 납 전극의 경우는 유기물 산화에 매우 효과적이라고 알려져 왔으나[6, 7] 산화 납이 용해되는 조건에서는 유기물의 전해 분해 후 용출된 납을 제거하기 위한 공정이 추가로 설치되어야 한다는 것이 문제점으로 지적된다. 반면에 탄소 전극의 경우는 일반적으로 벤젠의 산화에 있어 백금이나

니켈 전극보다는 좋고 산화 납 전극 보다는 효율이 떨어지는 것으로 알려져 있고, 전극 자체가 부식이 될지라도 그 생성물이란 단지 이산화탄소, 탄소 입자 등으로 환경에 큰 독이 되지 않는다는 장점이 있다[7]. 더욱이 탄소전극은 glassy carbon(GC) 섬유라는 가는 형태로 제작될 수 있어 이를 다발체로 묶어 전극으로 사용되는 경우 제한된 공간에서 대단히 큰 전극면적을 갖는 전극으로 만들어져 이 내부로 흐르는 용액에 대하여 연속적이며, 신속한 전해 반응을 일으키게 하는 전해계(flow-through electrolytic system)로 제작될 수 있다[8, 9].

지금까지 전극에서 방향족 유기물의 산화, 특히 GC 전극에서 벤젠의 산화에 관한 연구는 다른 지방족 화합물의 전기화학적 산화 연구에 비하여 매우 적고, 있다하더라도 전극에서의 상세한 산화기구를 규명하기 보다는 2극 전해조에서 벤젠의 분해율만을 관찰하는 것으로, 이에 대한 상세한 전기화학적 거동에 대하여서는 발표가 매우 적은 상태이다[3, 6, 7]. 따라서 본 연구에서는 GC 전극에서 벤젠의 산화 거동을 좀 더 상세히 살펴보기 위하여 여러 변수에 대한 순환 주사 전압-전류(cyclic voltammogram)와 대 시간 전류(chonoamperogram)를 측정하고 백금 전극에서 얻어진 것과 상호 비교함으로써 적절한 벤젠의 산화반응 기구 연구를 수행하였다.

[†]E-mail : nkwkim@nanum.kaeri.re.kr

2. 실험

본 실험에서 사용된 전해 셀은 전극과 기체 bubbler를 삽입할 수 있는 구멍을 가진 테플론(teflon) 뚜껑과 250 ml의 전해용액을 향온하기 위한 이중 자켓을 가진 초자 비이커(Lab Glass Inc.)로 구성되었다. 작용전극(working electrode)으로는 전극 면적이 0.4558 cm^2 인 GC(glassy carbon)과 백금(pine instruments Inc.)을 사용하였으며 대응전극(counter electrode)으로는 백금 와이어를 사용하였다. 또 기준 전극(reference electrode)으로는 수소전극(reversible hydrogen electrode(RHE))이 사용되었다. 전해 셀에 공급되는 전위와 전류를 제어하기 위하여 Potentiostat(EG&G model 273)과 Universal Programmer(PAR 175)가 사용되었으며 측정되는 결과는 digitizing oscilloscope(Tektronix 200 MHz)를 사용하여 기록되었다.

사용되는 전해용액은 2차 증류되고 이온이 제거된 극 순수를 이용하여 만들어진 0.5 M 황산(Fisher Scientific) 용액에 벤젠을 용해시켜 준비하였다. 본 실험에 들어가기 전 전해 용액은 용액 중의 용존 산소를 제거하기 위하여 순수한 아르곤 기체를 약 10분간 격렬히 주입하였다. 사용된 전극의 전처리를 위하여 전극 표면은 $0.05 \mu\text{m}$ 의 감마 알루미늄 분말(Buehler Ltd.)을 사용하여 10분간 조심스럽게 연마되었고 이후 초음파 세척기와 순수한 증류수를 이용하여 전극을 세척하였다. 최종적으로 전극은 실험이 수행되기 전 대상 전해 용액 중에서 주사속도 100 mV/sec 를 갖고 전위범위 $0.04\text{--}2.1 \text{ V}$ (vs. RHE)에서 20분간 주사하여 전해 세척되었다. 본 연구의 모든 실험은 $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 GC 전극에서 순환 주사 전위 범위에 따른 벤젠 용액과 이의 background 용액에서 측정된 순환 전압-전류그래프(cyclic voltammogram)이 나타나 있다. Background 용액에서 1.6 V 이후에 관찰되는 급격한 전류증가는 산소 발생에 의한 것으로 실제 전극 표면에 많은 기포가 형성됨을 볼 수 있었다. 벤젠용액에서 측정된 전압-전류그래프에서 약 0.7 V (vs. RHE) 전위에서 어떤 산화(anodic)-환원(cathodic)의 파이크가 나타남을 볼 수 있고, 그 크기는 산소 발생 전위로 이동되는 주사 전위 범위에 따라 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 주사 전위 범위가 1.6 V 일 경우는 거의 산소가 발생하지 않고, 또한 0.7 V 에서 어떠한 파이크도 관찰이 되지 않는다. 그러나 전위 범위가 보

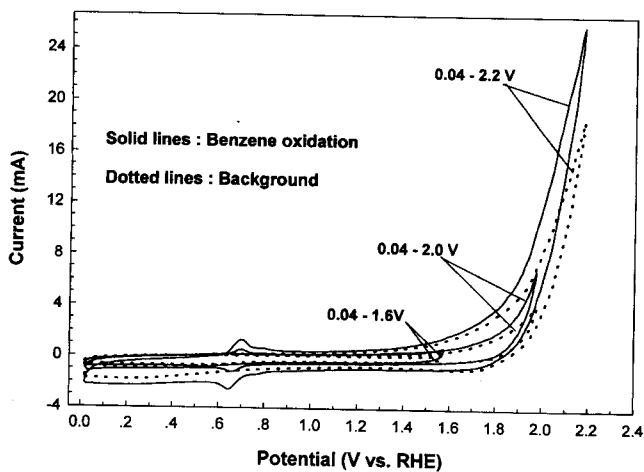


Fig. 1. Cyclic voltammograms of benzene oxidation and its background at GC electrode with different applied potential range. (Scan rate : 100 mV/sec)

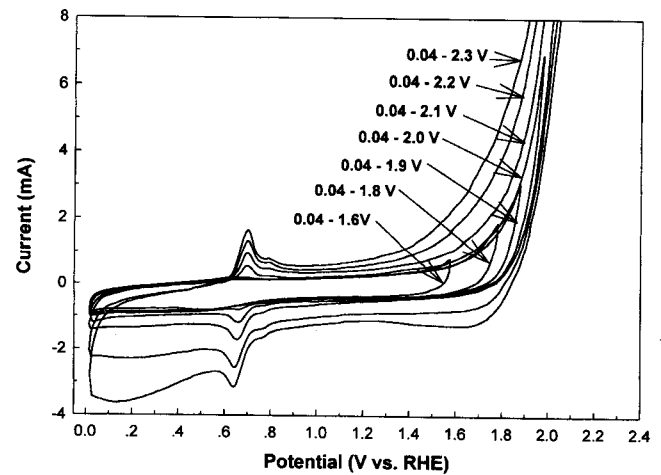


Fig. 2. Effect of maximum potential applied on benzene oxidation at GC electrode.

(Scan rate : 100 mV/sec)

다 양(positive)의 방향으로 즉, 2.0 또는 2.2 V 까지 확장되는 경우 산소 발생 전류는 크게 증가하고 0.7 V 에서 산화 및 환원파이크 뚜렷히 증가한다. 이때 산소 발생지역에서 벤젠 용액과 background 용액에서 측정된 전류차가 증가함을 관찰할 수 있다. 이러한 결과들은 GC 전극에서 벤젠의 산화는 전극에의 산소 발생과 어떠한 관계가 있음을 암시하는 것이다. 이의 영향을 좀 더 자세히 관찰하기 위하여 주사 전위 범위 영향이 좀 더 세밀히 변화된 실험결과가 Fig. 2에 나타나 있다. 양방향의 주사 전위 범위가 증가할수록, 즉 산소 발생 전류가 커질수록 0.7 V 근처의 산화 및 환원 전류 파이크 점차 뚜렷해지면서 그 크기가 증가함을 관찰할 수 있다. 최근 발표된 탄소 전극의 전처리에 관한 논문에 의하면 상당한 산소가 발생하는 분극 조건하에 있는 흑연전극의 표면은 산소 즉 표면산화물(surface oxide) 또는 어떤 산소로 덮여 있다는 것이 밝혀진 바 있다[10-15]. 이 전극 표면에 흡착된 활성 산소의 전극표면 흡착속도는 용액의 pH와는 무관한 것으로 알려져 있으며, 이의 양과 성질은 이때 전극표면에 공급되는 전위와 관련이 크다고 알려져 있다. Yamanaka 등은 이 활성산소에 의한 벤젠의 산화로부터 발생하는 hydroquinone의 생성기구에 대한 가설을 제시한 바 있다[3, 4, 13, 15]. 이러한 일련의 문헌 결과에 근거하여 볼 때 Fig. 1과 2의 0.7 V 근처에서 나타나는 파이크 중 cathodic peak은 산소 발생지역에서 전극 표면에 흡착된 활성산소에 의해 벤젠으로부터 산화된 benzoquinone이 다시 hydroquinone으로 환원되어 나타나는 것이고 anodic peak은 이 hydroquinone이 benzoquinone으로 재산화되어 나타나는 파이크로서 각각 hydroquinone의 산화와 benzoquinone의 환원에 의한 것임을 추측할 수 있겠다[3, 4]. Hydroquinone과 Benzoquinone 사이의 산화/환원 반응은 2전자 가역 반응으로 다음과 같이 표현될 수 있으며, 이때 표준전위는 Fig. 2의 산화 피크 전위와 매우 잘 일치함을 볼 수 있다.



Fig. 3에는 순환 주사 전압-전류 측정시 순환되는 주사 횟수에 따른 벤젠 용액 중에서 측정된 전압-전류 결과가 나타나 있다. 이 결과는 GC 전극 표면에서 일어나는 벤젠의 산화가 높은 양의 전위에서 발생되는 산소와 관계가 있음을 간접적으로 확인하는 것이다. 첫번째 양의 방향으로 주사시 아직 전극 표면은 산소발생이 없어 0.7 V 근처에 어떠한 파이크도 나타나지 않음을 보인다. 그러나 $1.7\text{--}2.1 \text{ V}$ 지역에서 전극 표면이 산소 발생 지역을 경험한 후, 음(negative)의 방향으로 주사되는 경우 0.7 V 근처에서 환원 파이크를 보이고 2 번째 순환 주사

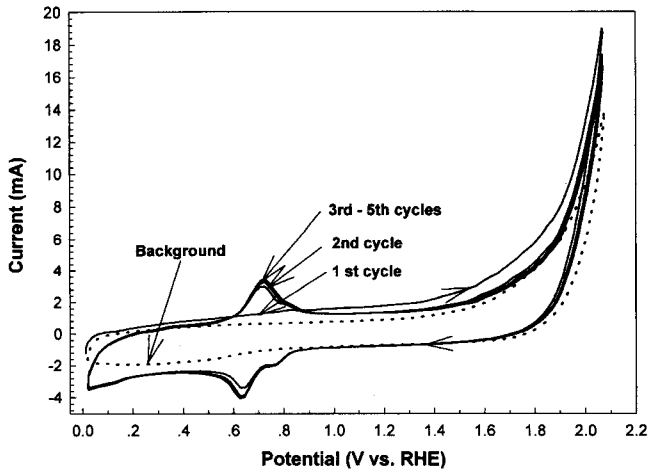


Fig. 3. Cyclic voltammograms of benzene oxidation at GC electrode at different cycles.
(Scan rate : 200 mV/sec)

부터는 0.7 V 근처에서 반복적으로 산화와 환원 파이크가 계속 보이며 안정화되는 것을 관찰할 수 있다. 이때 2.1 V에서 벤젠 용액과 background 용액에서 관찰된 전류의 차이는 약 3 mA 정도이다. 첫 번째 양방향으로의 주사 시에는 0.7 V에서 산화 파이크가 없고, 두 번째 양방향으로의 주사부터는 이 산화 파이크가 나타난다는 것은 0.7 V에서 산화 파이크가 GC 전극 표면에서 직접 벤젠의 산화에 의한 것이 아닌 산소발생 영역에서 벤젠의 산화로 생성된 benzoquinone이 음방향의 주사과정에서 hydroquinone으로 환원된 것이 다시 benzoquinone으로 산화되는 것에 의한 것으로 생각된다. 따라서 이상의 실험결과와 기존 문헌의 결과로부터 GC 전극 표면에서 가능한 벤젠의 산화 반응기구가 다음과 같이 제시될 수 있다. 첫째 GC 전극 표면에서 산소가 식 (2)처럼 발생한 후 그 산소가 전극 표면에서 식 (3)처럼 활성 산소로서 흡착한다. 이 활성산소는 벤젠을 식 (4)와 같이 산화시켜 benzoquinone을 생성시킨다. 따라서 전체 총괄반응은 식 (5)처럼 표현될 수 있다.

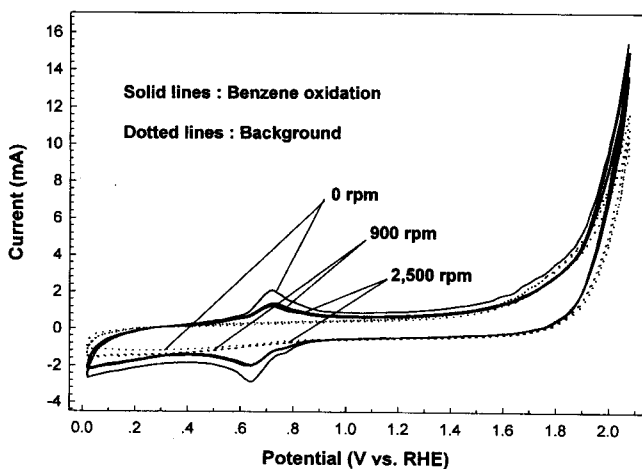
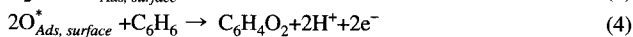


Fig. 4. Cyclic voltammograms of benzene oxidation and its background at GC electrode at different rotating speeds.
(Scan rate : 100 mV/sec)

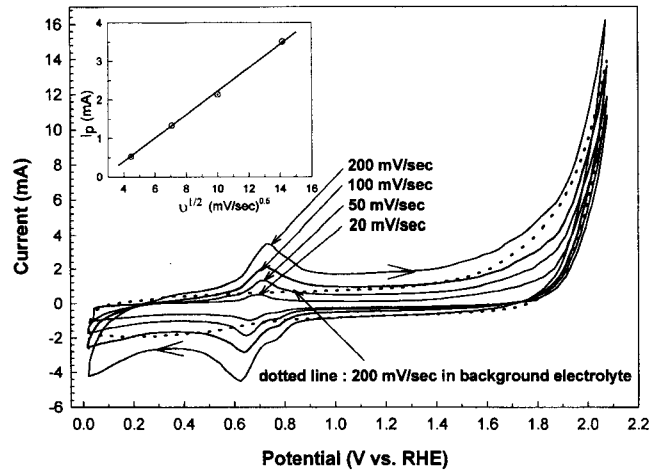


Fig. 5. Cyclic voltammograms of benzene oxidation and its background at GC electrode for different scan rates.

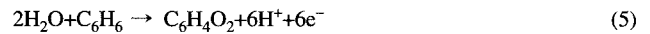


Fig. 4는 벤젠용액과 background용액에서 전극의 회전 변화에 따른 순환 전압-전류 결과가 나타나 있다. 전극이 회전되지 않은 경우는 전극이 회전되는 경우보다 0.7 V 근처에서 산화/환원 파이크가 다소 크음을 볼 수 있다. 이것은 전극 표면에 생성된 benzoquinone과 hydroquinone의 농도가 전극 회전시 분산되어 낮아짐으로 인해 정지 전극의 경우보다 측정전류가 낮아지는 것으로 설명될 수 있다. 그러나 전극의 회전 속도 변화에 따른 변화는 거의 관찰되지 않는다. 만약 0.7 V 근처의 산화/환원 파이크가 전극표면에서 생성된 활성산소에 의한 간접적인 산화가 아닌 GC 전극 표면에서 직접적인 산화 반응에 의한 것이라면 그 파이크는 산화 반응이 물질전달(mass transfer controlled step)에 지배되는 경우 전극 회전에 따라 증가해야 하고, 전하전달(charge transfer controlled step)에 지배되는 경우는 일정해야 한다.

Fig. 5는 주사속도에 따른 벤젠의 산화 전류에 대한 변화가 나타나 있다. 측정되는 전 주사 범위에서 측정 전류는 주사속도에 따라 증가한다. 또한 주사 속도가 증가할수록 hydroquinone의 산화 파이크도 뚜렷해지고 파이크전위도 양의 방향으로 다소 이동함을 볼 수 있다. Fig. 5의 작은 상자에서 보듯이 파이크 전류는 주사속도의 평방근에 비례함을 볼 수 있다. 이것은 반응 식 (1)이 가역(reversible)임을 보이는 것이다. 주사 속도가 200 mV/sec일 때 충전전류(charging current)를 뺀 0.7 V 전위에서 산화와 환원 즉, hydroquinone의 산화와 benzoquinone의 환원 파이크의 전하량을 각각 약 2.0×10^{-3} 그리고 2.2×10^{-3} C로 계산되었다. 같은 주사속도에서 산소 발생이 시작되는 1.6 V에서 2.1 V까지 벤젠용액과 background 용액에서 측정된 전류의 차이로부터 계산된 전하량 즉, 식 (4)의 발생산소에 의해 벤젠이 benzoquinone으로 되기 위하여 필요한 전하량은 약 2.1×10^{-3} C이었다. 이 값은 앞서 계산된 파이크의 전하량과 매우 근접된 값으로 이것은 발생하는 산소에 의해 벤젠이 benzoquinone으로 선택적으로 산화되고, 0.7 V 근처에서 보이는 산화/환원 파이크가 benzoquinone과 hydroquinone의 산화/환원에 의한 파이크임을 의미하는 것이다.

Fig. 6은 GC 전극에서 산소가 발생할 수 있는 일정한 전위를 공급하는 상태에서 벤젠 용액과 background 용액에서 측정되는 대 시간 전류(chronoamperogram)의 결과로서 처음 순간에는 충전전류(charging current) 때문에 전류가 급격히 떨어진 후 거의 일정하게 안정화되는 것을 볼 수 있다. Fig. 1과 2에서 보았듯이 공급전위가 1.6 V, 1.8 V일 경우 GC 전극에서 산소발생이 매우 작으므로 벤젠 용액과 background 용액에서 측정되는 대 시간 전류 차이는 거의 미미함을

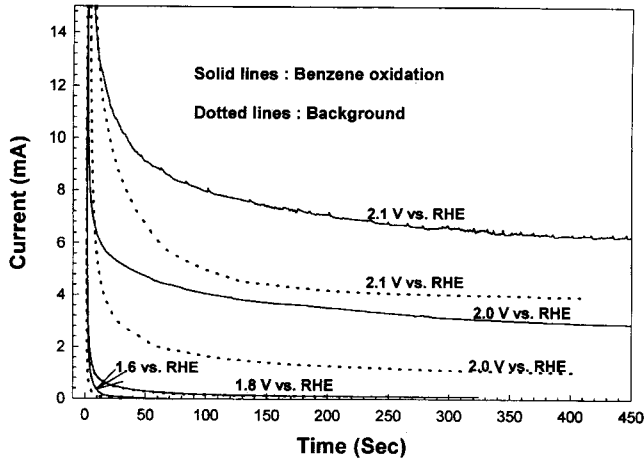


Fig. 6. Chronoamperograms of benzene oxidation and its background at GC electrode at several applied potentials.
(Rotating speed : 3,500 rpm)

보인다. 그러나 보다 높은 공급 전위에서는 산소발생이 현저히 증가하므로 벤젠 용액과 background 용액에서 측정되는 대 시간 전류 차이는 일정한 크기로 존재하게 된다. 이 전류차이가 반응식 (4)에 의해 벤젠이 benzoquinone으로 산화되기 위해 소모되는 전류로 생각된다. 이 대 시간 전류 측정 중에 전극의 회전 수(900, 1,600, 2,400 rpm)를 변경하였으나 전류 상에 어떠한 변화도 관찰하지 못하였다. 이것은 반응식 (4)가 전하전달(charge transfer controlled step)에 지배를 받는다는 것을 의미한다. 이 대 시간 전류 측정은 산소가 발생되는 전위에서 전해 반응이 일어나는 것이므로 전극 표면에 매우 작은 산소 기포에 의해 측정되는 전류에 많은 잡음(noise)이 포함이 되고 최종적으로는 기포가 전극 표면 전체를 뒤덮어 측정 자체가 매우 불안정하게 되므로 고정 전극에서는 측정할 수가 없었다.

Fig. 7은 Fig. 6의 결과로부터 각 공급 전위에서 전해 반응이 400 초 지난 후 순수한 벤젠의 산화 전류(net benzene oxidation current)만을 나타낸 결과이다. Fig. 6에서 설명한 것처럼 공급 전위가 1.6 V일 때는 산소발생이 거의 일어나지 않아 순수한 벤젠 산화 전류는 측정되지 않고 그 이상 전위부터는 공급전위에 따라 증가하여 2.1 V까지 증가하다 그 이후 급격히 감소한다. 공급전위에 따라 벤젠 산화 전류가 증가하는 것은 공급전위에 따라 발생하는 산소가 증가하여 전극 표면에 흡착되는 활성산소가 증가되고 반응식 (4)에 따라 벤젠 산화가

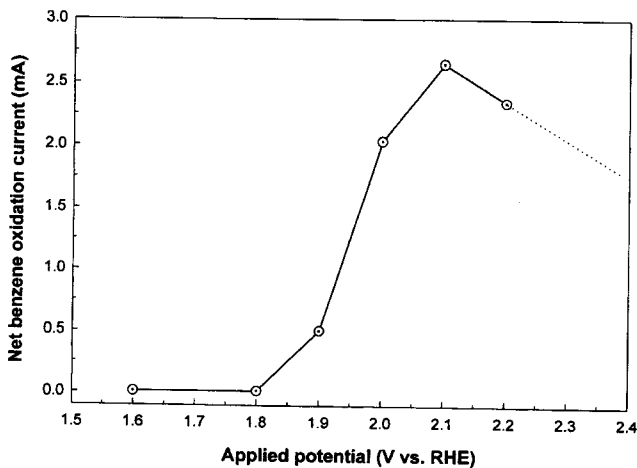


Fig. 7. Net benzene oxidation current vs. applied potential.

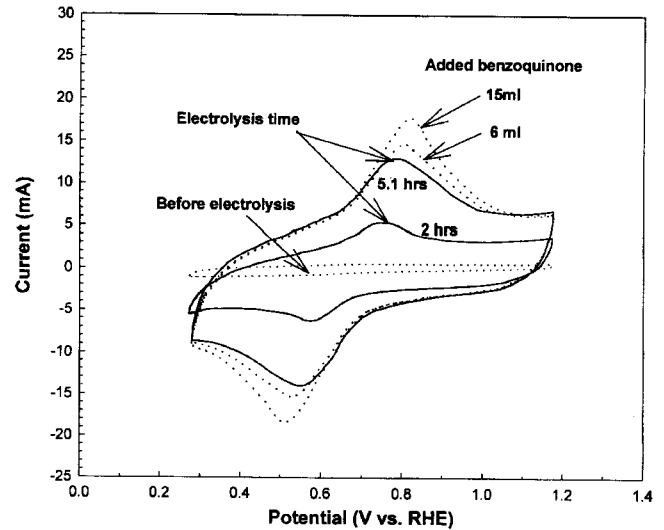


Fig. 8. Effects of electrolysis time at 2.1 V on cyclic voltammogram at GC electrode in benzene-containing electrolyte and of adding 0.02 M benzoquinone solution to the electrolyte solution after electrolysis at 2.1 V for 5.1 hours.
(Scan rate : 100 mV/sec)

증가하기 때문으로 생각된다. 2.3 V 이후에는 벤젠 용액과 background 용액에서 측정되는 전류 자체가 급격히 감소하고 너무 불규칙적으로 변화하기 때문에 순수한 벤젠 산화 전류를 측정할 수가 없었다. 이러한 경우 실험 종료 후 전극 표면이 전극 자체의 산화에 의하여 부식되어 손상되어 있음을 관찰할 수 있었다. 그러나 2.1 V 이하에서는 전극을 500초 동안 사용한 후에도 전극 표면이 실험 전의 초기의 전극의 연마된 상태처럼 빛나는 상태를 유지하였다. 높은 산화 전위에서 GC 전극의 부식 연구를 수행한 Gattrell 등[6]에 의하면 전극부식에 의해 손상된 전극표면의 높은 전극 저항은 전극표면에 전위를 공급되는 전위 상태보다 떨어뜨린다고 하였다. 그러므로 2.3 V 이상에서 벤젠 산화전류의 감소는 높은 전위에서 발생하는 전극의 부식에 의한 것으로 생각될 수 있다. 이러한 GC 전극에서 벤젠 산화를 위한 공급전위는 전극의 안정성을 위하여 2.1 V보다 낮아야 할 것으로 생각된다.

GC 전극에서 생성되는 생성물인 benzoquinone을 확인하기 위하여 벤젠 용액에서 0.46 cm² 전극 면적을 갖는 GC 전극에 2.1 V전위를 공급하는 상태에서 2시간 그리고 5.1시간 동안 전해 반응을 수행한 후, 새로운 GC 전극을 사용하여 측정된 순환 전압-전류 결과가 Fig. 8에 나타나 있다. 산소 발생 지역인 2.1 V 전위에서 흡착된 활성산소의 도움으로 용액 중의 벤젠이 benzoquinone으로 산화되어 이것이 0.7 V에서 benzoquinone/hydroquinone의 산화/환원 파입으로서 나타난다. 전해 시간이 증가할수록 생성되는 benzoquinone의 양이 증가하여 피입 전류의 크기도 증가됨을 볼 수 있다. 또한 Fig. 8에는 전해 반응 전에 벤젠 용액에서 측정된 순환 전압-전류 측정 결과도 점선으로 함께 나타나 있다. 주사되는 전위 범위가 0.3-1.2 V로 산소 발생 범위에서 벗어나 있어 앞서 기술한 벤젠이 산화되기 위해 필요한 전극 표면에 활성산소가 형성되지 않아 0.7 V 근처에서 benzoquinone/hydroquinone의 산화/환원 파입이 관찰되지 않는다. 이러한 결과는 벤젠의 산화는 벤젠이 직접 전극 표면에서 benzoquinone으로 환원되는 것이 아닌 높은 전위에서 발생하는 산소와 관련하여 벤젠이 간접적인 방법에 의해 benzoquinone으로 산화되는 것을 의미한다. 0.7 V 전위에서 5.1시간 동안 전해 반응을 수행한 직후 전해조에 실제 0.02 M 1,4-benzoquinone(Aldrich Co.)을 6 ml와 15 ml 각각 넣은 후 이에 대한

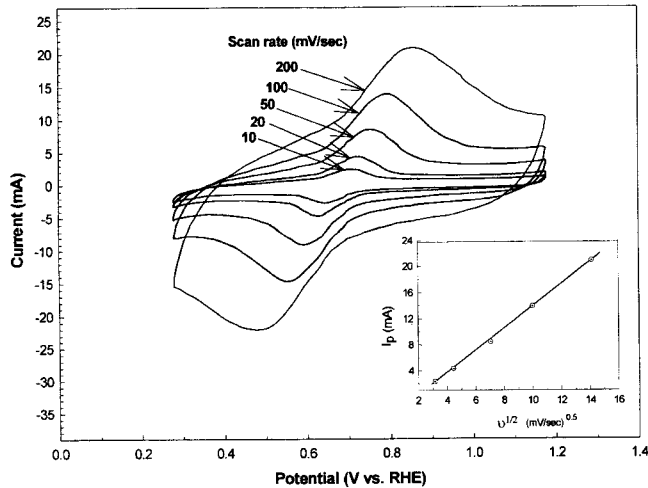


Fig. 9. Effect of scan rate on cyclic voltammogram at GC electrode after electrolysis at 2.1 V for 5.1 hours in benzene containing solution.

순환 전압-전류를 측정하였으며, 이 결과 또한 Fig. 8에 점선으로 나타나 있다. Benzoquinone과 hydroquinone의 산화/환원 파의 전류는 외부에서 첨가된 benzoquinone의 양에 선형적으로 비례하며 파의 전위는 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. Fig. 7에서 얻어진 2.1 V 전위에서 순수한 벤젠의 산화 전류(net benzene oxidation current) 값을 이용하여 5.1시간 동안 벤젠의 산화 반응에 필요한 전하량이 계산되었고 이로부터 5.1시간 동안 전해 반응 후 전해조 내에서 생성되는 이론적 benzoquinone의 농도는 약 $1.31 \times 10^{-3} \text{ M}$ 이었다. 또한 외부에서 첨가된 benzoquinone의 양과 그때 증가하는 benzoquinone 환원 파의 전류 사이의 선형관계로부터 2.1 V 전위에서 5.1시간 전해 반응 후 생성된 전해조의 benzoquinone의 농도는 약 $1.21 \times 10^{-3} \text{ M}$ 으로 계산되었다. 이 값은 전해 반응에 공급된 전하량으로부터 계산된 농도의 약 90%에 해당된다. 이것은 GC 전극에서 벤젠의 산화로부터 생성된 주 생성물은 benzoquinone임을 의미한다. Fig. 9에는 벤젠 용액을 5.1시간 전해 반응 후 측정된 주사속도에 따른 벤젠의 산화 전류에 대한 변화가 나타나 있다. Fig. 5에서와 같이 측정되는 전 주사 범위에서 주사속도가 증가할수록 측정 전류는 증가하고 benzoquinone/hydroquinone의 산화/환원 파의 폭도 커진다. 또 작은 상자에서 보듯이 파의 전류는 주사속도의 평균선에 비례함을 볼 수 있다. 지금까지의 실험결과로부터 GC 전극은 벤젠으로부터 benzoquinone을 선택적으로 생성하

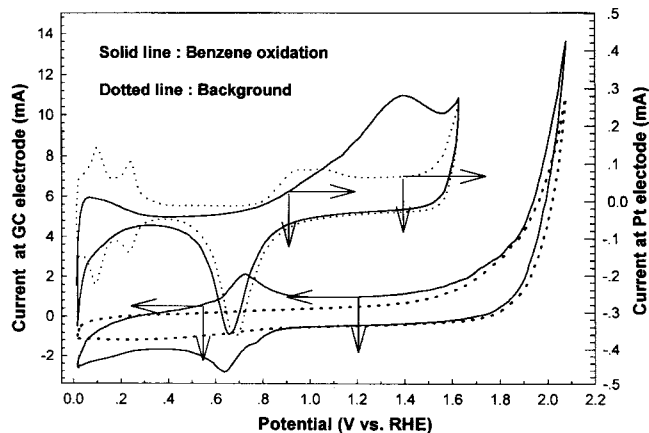


Fig. 10. Cyclic voltammograms of benzene oxidation and its background at GC and Pt electrodes.
(Scan rate : 100 mV/sec)

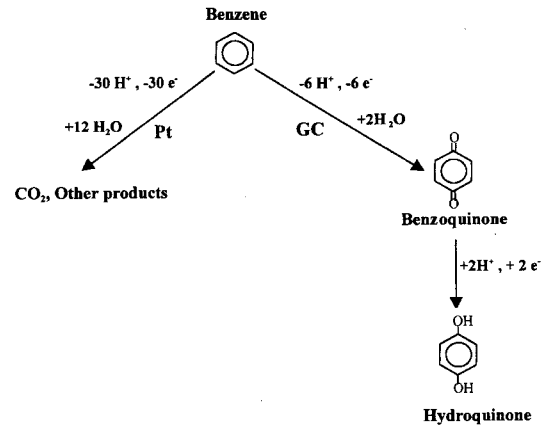


Fig. 11. Oxidation of benzene at Pt and GC electrodes.

는 효과적인 전극이라고 판단된다.

Fig. 10에는 백금전극과 GC 전극에서 수행한 벤젠의 순환 전압-전류 결과가 나타나 있다. 백금전극에서 벤젠의 산화와 background의 결과는 다른 실험자에 의해 얻어진 결과와 잘 일치함을 볼 수 있다[16, 17]. 벤젠의 산화 전압-전류 결과에서는 background에서 볼 수 있는 Pt 전극에 수소의 흡, 탈착 파의 나타나지 않고 벤젠의 산화전류도 1.0 V로부터 생성되는 산화 막 형성지역에서부터 측정되는 것을 볼 수 있으며, 또한 GC 전극에서 벤젠의 산화 전류는 Pt 전극에서 보다 10 배 정도 크고 산소 발생 과전압도 약 0.4 V 정도 더 큼을 볼 수 있다. Pt 전극에서는 GC 전극에서 볼 수 있는 0.7 V에서의 benzoquinone/hydroquinone의 산화/환원 파의 관찰되지 않는다. 이것은 Pt 전극에서는 GC 전극과는 벤젠의 산화 반응기구가 틀리다는 것을 의미한다. Pt 전극에서 벤젠은 쉽게 이산화탄소로 쉽게 분해된다고 알려져 있다[7, 18]. 따라서 Fig. 11에서 보이는 것처럼 벤젠은 GC 전극과 Pt 전극에서 서로 다른 경로를 산화된다고 말할 수 있다. 이상의 모든 결과로부터 GC 전극은 벤젠으로부터 benzoquinone을 선택적으로 생산할 수 있는 전극으로 사용될 수 있다고 말할 수 있겠다.

4. 결 과

벤젠은 glassy carbon(GC) 전극의 산소가 발생되는 전위에서 전극 표면에 흡착된 활성산소에 의해 간접적으로 benzoquinone으로 산화되어 GC 전극은 벤젠 용액으로부터 benzoquinone 또는 hydroquinone을 선택적으로 생산하는데 효과적으로 사용될 수 있다. 이때 공급되는 전위는 GC 전극의 부식을 최소화할 수 있는 2.1 V(vs. RHE) 이하이어야 한다. GC 전극에서 벤젠의 산화 반응기구는 Pt 전극에서의 산화 반응기구와 다른 경로를 따르고 있으며, GC 전극에서의 산화 전류가 Pt 전극에서의 산화 전류보다 높다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 중장기 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Chuang, K. T., Cheng, S. and Tong, S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 11(1992).
2. Bard, A. J., Flarsheim, W. M. and Johnston, K. P.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 8(1988).

3. Yamanaka, I., Akimoto, T. and Otsuka, K.: *Electrochimica Acta*, **39**, 2545(1994).
4. Otsuka, K., Kunieda, M. and Yamagata, H.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2381(1992).
5. Clarker, J. S., Ehigamusoe, R. E. and Kuhn, A. T.: *J. Electroanal. Chem.*, **70**, 333(1976).
6. Gattrell, M. and Kirk, D. W.: *Canadian J. Chem. Eng.*, **68**, 997 (1990).
7. Bard, A. J., Flarsheim, W. M. and Jonston, K. P.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1939(1988).
8. Kihara, S., Yoshida, Z. and Aoyagi, H.: *Bunseki kagaku*, **40**, 309 (1991).
9. Kim, K. W., Lee, E. H. and Yoo, J. H.: *Sep. Sci. and Tech.*, **34**(13) (1999).
10. Throp, H. H.: *J. Chem. Edu.*, **69**, 250(1992).
11. Proctor, A. and Sherwood, P. M. A.: *Carbon*, **21**, 53(1983).
12. Belilby, A. L., Sasaki, T. A. and Stern, H. M.: *Anal. Chem.*, **67**, 976 (1995).
13. Bard, A. J.: "Encyclopedia of Electrochemistry of Elements," Vol. VII, Marcel Dekker, Inc., N.Y.(1976).
14. Yamanaka, I. and Otsuka, K.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1033(1991).
15. Cabaniss, G. E., Diamantis, A. A., Murphy, W. R., Jr. Linton, W. and Meyer, T. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1845(1985).
16. Watanabe, M. and Motoo, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 267(1975).
17. Kuppuswamy, M.: M. S. Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, U.S.A.(1998).
18. Bockris, J. O'M., Wroblow, H., Gileadi, E. and Piersma, B. J.: *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2531(1965).