

Aliphatic Acetylenic Alcohol의 電極反應過程

金源澤 · 金鎮一 · 郭泰潔 · 李柱性

漢陽大學校 工科學部 工業化學科
(1979. 2. 27 接受)

Electrochemical Reduction Behavior of Aliphatic Acetylenic Alcohol

Won Taik Kim, Jin Il Kim, Tai-Young Kwak and Ju-Seong Lee

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering,

Hanyang University, Seoul, Korea

(Received Feb. 27, 1979)

요 약. 각종 陰極, 卽 Ti, Zr, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Hg, Pb 및 흑연의 사용으로 2-butyne-1, 4-diol (BID)로부터 2-butene-1, 4-diol (BED)까지의 電氣化學的 還元學動에 관하여 연구하였다.

IB族 金屬을 陰極으로 사용한 陰極分極曲線은 알칼리용액중에서 BID에 對해 한개의 還元波가 생기나 BED의 경우는 지지전해질내에서와 마찬가지로 還元波가 생기지 않았다. 고로 BID 환원반응에 가장 적당한 陰極은 Cu, Ag, Au임을 알았다.

알칼리성 BID 용액에서 銀電極을 사용한 電位走査法에서 peak 電流는 電位走査速度의 제곱근과 BID 농도에 比例하였다. 限界電流의 對數와 絕對溫度의 逆數의 관계로부터 구한 BID의 活性化에너지는 3.75 kcal/mole였다. 고로 알칼리용액중 銀電極을 사용한 BID의 還元電流는 自己擴散에 의한 擴散電流임을 알았다.

ABSTRACT. Electrochemical reduction behavior from 2-butyne-1, 4-diol (BID) to 2-butene-1, 4-diol (BED) by the use of various cathodes, such as Ti, Zr, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Hg, Pb and graphite has been studied.

It has been found that cathodic polarization curve with metal of IB subgroup such as Cu, Ag and Au consisted of one wave in BID-alkaline solution, whereas it was not formed any wave in BED solution. Therefore, it was found that the cathode which was the most suitable in order to proceed in this reaction was Cu, Ag and Au.

At cyclic voltammetry using a silver cathode in BID-alkaline solution, the current of the peak was proportional to square root of the sweep rate of potential and also proportional to concentration of BID. Activation energy was calculated for 3.75 kcal/mole from the plot of $\log I_p$ vs. $1/T$.

Consequently, the reduction current of BID with a silver cathode in alkaline solution was found the diffusion current.

1. 序 論

2-Butyne-1, 4-diol (BID)로부터 2-butene-1, 4-

diol (BED)를 합성하는 방법은 高壓觸媒還元法 등^{1~3}을 이용하고 있으나 이 방법으로 水素添加 하면 순수한 BED만이 生成되는 것이 아니고

butane-1, 4-diol(BAD)도 함께 생성되며 이때 BED와의分離가 대단히 곤란하다. 그러나 電解에 의하면 조건에 따라 BID에서 BED까지의半還元可能性도 있다. 이에對한一連의研究가 Sakuma 등⁴⁻⁵에 의하여 행하여졌으나 그들은 주로 電極材質에 따른 BED의合成과 이의幾何學的異性質體, 卽 *cis*- 및 *trans*-BED에 관하여 검토하였고, 최근 소련의 Khomchenko 등⁶⁻⁸에 의한 Pt 또는 Rh-Ti 및 Rh-Ta 등의 舍金電極에서의 BID吸着舉動에 대한 검토 등이 있으나 BID의還元反應舉動에 대하여 電位走査法을 이용한 연구는 보고된 바 없다. 본研究에서는 電解에 의하여 BID를 선택적으로半還元하여 효율 좋게 BED를 합성할 목적으로 우선 각종 電極材質에 따른 電流-電位曲線으로부터 BID의半還元에 유익한 電極의選定과 선택한 전극의 電氣化學的舉動에對하여 검토하였다.

2. 實驗方法

2.1 電解裝置 및 操作

電流-電位曲線의 측정에는 일본 Yanagimoto 제의 Controlled Potential Electrolyser VE-8를 사용하였으며 이때 사용한 電解용기는 中央이 glass filter로 분리된 H자 유리용기이며 陰極液과 陽極液의 부피는 각각 60 ml 및 35 ml이다. 작업전극의 크기는 1 cm×1 cm로 하였고, 상대전극은 1.7 cm×1.7 cm의 白金板을 사용하였다. 기준전극은 포화칼로멜전극을 사용하였으며 電解液의 연결은 포화염화칼륨 염다리를 사용하였고 IR drop을 가급적 적게하기 위하여 작업전극면에서 약 2 mm 떨어진 위치에 基準電極의 Luggin 모세관을 놓았다.

陰極電解液은 0.5 M KOH에 BID를 첨가한 용액이고 陽極電解液은 0.5 M KOH만의 용액이며 溶存酸素의 영향을 없애기 위하여 精製窒素가스를 30분이상 통하였고, 20°C의 靜止중탕 내에서 측정하였다. Cyclic Voltammogram의 기록은 미국 Princeton Applied Research社제의 Potentiostat/Galanostat Model 173 및 Universal Programmer Model 175를 사용하였다. 銀微小電極은 銀線 (0.5 mm dia., 10 mm L)을 유리관

(바깥지름 5 mm)에 넣어 epoxy樹脂로 밀봉한 것으로서 겉보기 有效面積은 0.157 cm²였고, 此外의 모든 조건은 電流-電位曲線 측정시와 동일하게 택하였다.

2.2 電極材質 및 試藥

選擇한 電極의 金屬은 Table 1에 표시한 바와 같다. 試藥은 시판 특급품을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, 支持電解質은 KOH 및 완충용액⁹을 조제하여 사용하였다.

Table 1. Cathodes (in parenthesis) adopted from the periodic table.

| IVA | VIII | IB | IIB | IVB |
|------|------|------|------|------|
| (Ti) | (Ni) | (Cu) | (Zn) | (C) |
| (Zr) | Pd | (Ag) | Cd | Si |
| Hf | (Pt) | (Au) | (Hg) | Ge |
| | | | | Sn |
| | | | | (Pb) |

3. 結果 및 考察

3.1 電流-電位曲線의 測定

각 元素群別로 분류하여 측정한 電流-電位曲線을 Fig. 1에 표시하였다. Fig. 1 중 Cu, Ag, Au 등을 사용하여 측정한 電流-電位曲線은 BID 첨가에 따라 모두 현저한還元波를 나타내고 있지만 BED를 첨가한 것은 blank의 것과 동일하게 전혀還元電流가 나타나지 않았다. 그러나 亞鉛이나 黑鉛인 경우에는 BID添加중탕이거나 BED添加중탕이거나 支持電解質보다 陰의 電位에서還元電流가 흐르므로 이들 曲線으로 미루어 보아 BID가 BED로半還元되어 반응이 종결되는 것이 아니고 계속해서 생성된 BED가 BAD까지 환원을 일으킬 가능성이 있다. 故로 亞鉛 및 黑鉛은 BID의半還元電極으로 不適當함을 알았다. 또한 VIII族元素中的 Ni, Pt에서는 BID添加중탕이나 BED添加중탕이나 모두 지지전해질만의 電流-電位曲線과 동일하며 전혀 BID나 BED의還元電流가 흐르지 않는다. 그러므로 이 系統의 전극도 BID의半還元에는 부적당함을 알았다.

고로 BID로부터 BED까지의 電氣化學的半還元反應으로 끝나게 하는데 사용될 有效한 陰

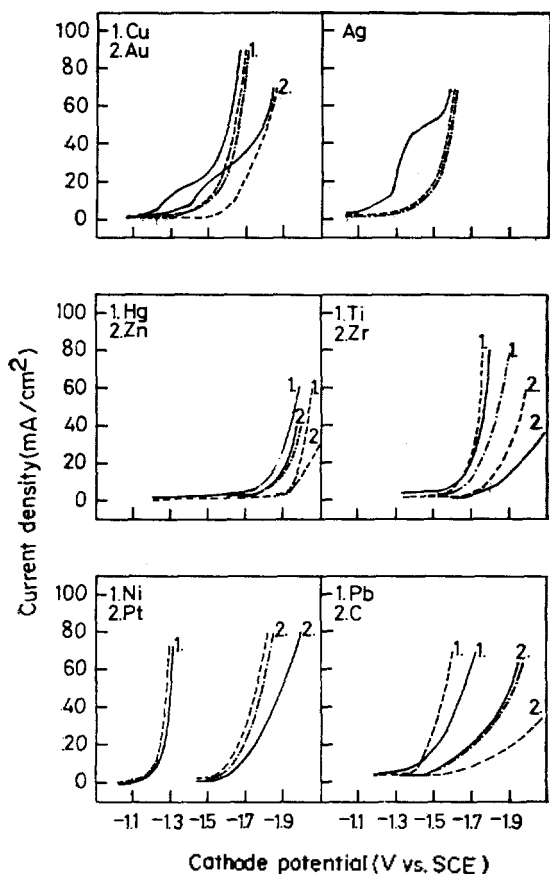


Fig. 1. Cathodic polarization curves with various cathodes in 0.5 M BID, 0.5 M KOH soln. and 0.5 M BED. --- background, - · - BID, — BED.

極材質로는 IB族金屬인 Cu, Ag, Au가適當함을 알았다.

3.2 pH의影響

銀電極에 대하여各種 pH 변화에 따른電流-電位曲線을 Fig. 2에 표시하였다. pH 0.3 및 3.0인 용액중에서는 BID의電流-電位曲線이支持電解質의 것과 동일한 變動을 나타내나 pH가차차 증가하여 中性溶液에 가까워지면서 BID의 환원전류가 흐르기 시작하였다. 그러나 pH 14인 強알칼리性용액을 제외하고는 BID의 限界電流가 나타나지 않음으로 以下의 實驗은 pH 14인 KOH 용액중에서 行하였다.

3.3 BID의 還元舉動

Fig. 1에 나타낸것과 같이 電極材質에 따라電

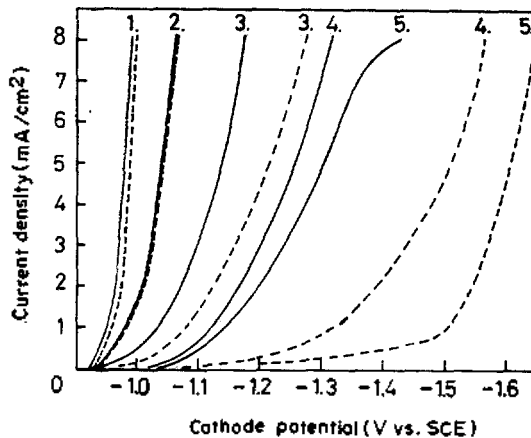


Fig. 2. pH effects of cathodic polarization curves with silver. Curve 1 (pH=0.3), 2 (3.0), 3 (6.8) 4 (9.8), 5 (14.0). Dotted lines: background, solid lines: BID.

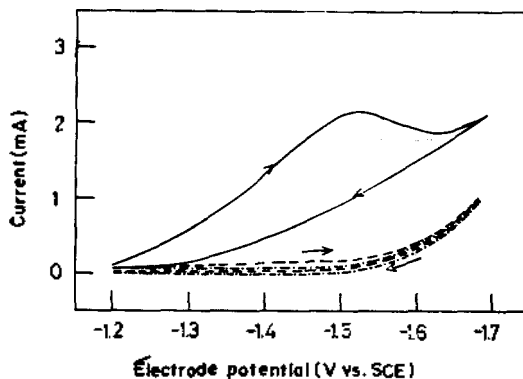


Fig. 3. Cyclic voltammogram of 5 mM 2-butyne-1,4-diol and 5 mM 2-butene-1,4-diol in 0.5 M KOH solution with a micro silver electrode. Sweep rate 200 mV/s. electrode area 0.175 cm². --- background, — 2-butyne-1,4-diol, - · - 2-butene-1,4-diol.

流-電位曲線의 모양이 전혀 다른 결과를 초래하였으므로 IB族중 비교적 안정한 Ag電極을 선택하여 電位走査法으로 BID의 還元舉動을 조사하였다.

電位走査速度의 영향. 銀微小電極에 대한 BID 및 BED의 Cyclic Voltammogram을 Fig. 3에 표시하였다. KOH 지지 전해질 용액은 다만 水素 발생만의 還元電流가 흐르나 BID를 첨가하면 -1.52 V(vs. SCE) 부근에서 BID의 환원 peak가 생긴다. 그러나 KOH 용액에 BED만을 첨

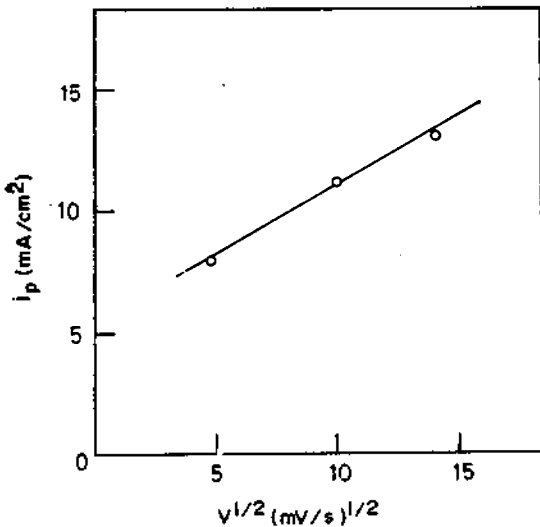
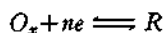


Fig. 4. Relation between i_p and potential sweep rate in 5 mM BID-0.5 M KOH.

가한 용액에서는 Fig. 1에 표시한 것과 마찬가지로 순수한 KOH 용액과 동일한 거동을 나타낸다. 그러므로 alkali성 용액중에서 銀電極을 사용하면 BID만 遷元이 일어나고 BED는 반응하지 않을 것이므로 BID에서 BED로의 半遷元이 가능할 것이고 이 BID의 電極反應 舉動을 알기 위하여 우선 電位走査速度의 영향을 검토하였다.

結果를 Fig. 4에 표시하였다. 즉



이 可逆反應이든 非可逆反應이든 간에 電極反應의 速度決定단계가 擴散에 支配된다면 電流와 走査速度와의 관계는 각각 (1)式 및 (2)式과 같해진다.¹⁰⁻¹²

$$(i_p)_{rev} = 0.4463 \times 10^{-3} (nF)^{3/2} AC_{O_x}^* (D_{O_x} v / RT)^{1/2} \quad (1)$$

$$(i_p)_{irrev} = 0.4958 \times 10^{-3} (nF)^{3/2} AC_{O_x}^* \cdot (\alpha n_a D_{O_x} v / RT)^{1/2} = 1.109 (\alpha n_a)^{1/2} (i_p)_{rev} \quad (2)$$

여기에서 $C_{O_x}^*$: O_x Bulk의 농도, R : 기체상수, D_{O_x} : O_x 의 擴散계수, T : 절대온도, A : 전극면적, α : 이동계수, v : 電位走査速度, F : Faraday 상수, n_a : 속도결정단계에서 이동되는 전자수.

Fig. 3의 Cyclic Voltammogram을 보면 BID

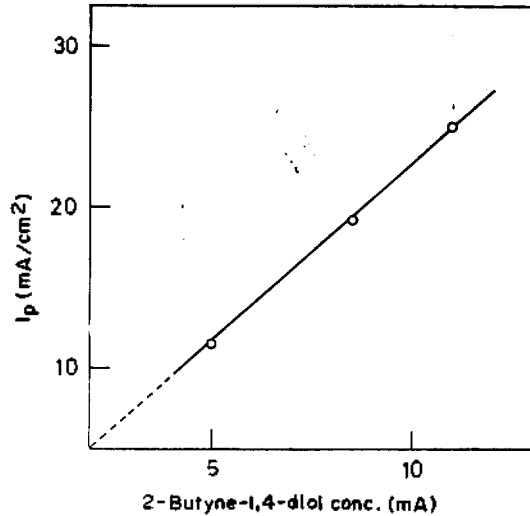


Fig. 5. Influence of BID concentration on peak current in 0.5 M KOH.

의 遷元은 非可逆反應이라 볼 수 있으므로 (2)式을 적용할 수 있으나 (1)式이나 (2)式 모두 (3)式的 관계가 성립된다.

$$(\partial i_p / \partial v^{1/2}) = \text{const.} \quad (3)$$

만약 一定한 BID 농도에서 peak 電流와 電位走査速度의 供給군을 圖示한 선이 直線 관계가 성립되면 反應은 擴散과정의 속도결정단계가 된다고 볼 수 있다.¹⁰ 그런데 실험결과인 Fig. 4를 보면 電位走査速度의 供給군과 BID의 환원 peak 電流는 좋은 직선 관계가 성립하였다. 이 결과로부터 BID의 遷元反應은 擴散이 속도 지배 단계인 반응이라고 볼 수 있다. 이 같은 사실을 입증하기 위하여 peak 電流對 농도, 限界電流對 온도의 영향도 아울러 검토하였다.

농도의 영향. 반응이 (2)식에 따른다면 走査速度가 一定한 상태에서 BID의 농도변화와 peak 電流와의 관계는 比例性이 있어야 된다. 電位走査速度를 100 mV/s로 一定히 하고 BID 농도의 영향을 검토한 결과를 Fig. 5에 표시하였다. 농도변화에 따른 peak 電流와의 관계는 Fig. 5에 나타낸 것과 같이 原點을 통하는 직선으로 매우 좋은 비례성을 나타냈다. 고로 농도변화에 따른 실험결과는 (2)식에 잘 부합하였다.

限界電流에 대한 溫度의 영향. BID의 限界電

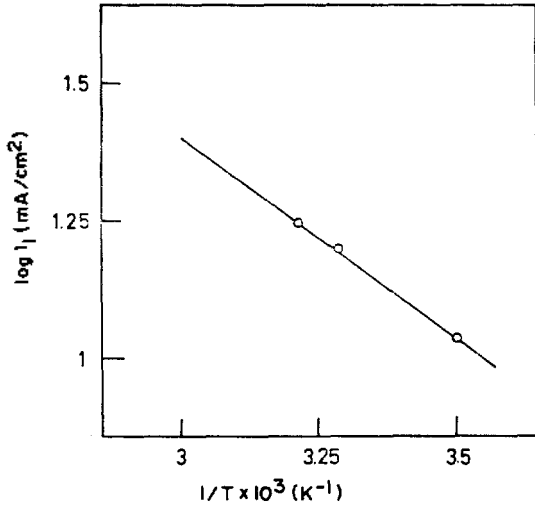


Fig. 6. Relation between $\log I_l$ and $1/T$ at 100 mV/s.

流에 대한 溫度의 영향을 검토하여 Arrhenius 式에 따라 限界電流의 對數와 絕對溫度의 역수에 대하여 圖示하였다. 이 관계를 Fig. 6에 표시하였다. 그림에 표시된 것과 같이 $\log I_l$ 과 $1/T$ 은 直線的으로 변화하였으며 이 직선의 기울기로부터 活性化 energy 를 산출한 결과 3.75 kcal/mole 의 값을 얻었다. 일반적으로 電氣化學反應이 自己擴散에 支配되는 반응인 경우 활성화 energy 는 약 5 kcal/mole 이하로 알려져 있다. 본 실험에서 얻은 3.75 kcal/mole 의 값은 BID 의 自己擴散에 支配되는 活性化 energy 로 보아도 무방한 값에 해당된다. 이 외에도 Nernst의 擴散式인 (4)式을 사용하여 BID의 限界電流가 擴散電流인 가를 계산하였다.

$$I_{diff} = DnF \frac{C_\infty - C_s}{\delta} \quad (4)$$

여기에서 I_{diff} : 확산전류밀도, D : 확산계수, δ : 확산층의 두께, C_∞ : bulk의 농도, C_s : 전극 표면의 농도이다.

즉 일반적으로 擴散層의 두께는 0.05 cm 정도이며 수용액중에서 有機化合物의 擴散係數는 $3 \sim 8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ order¹³이므로 이들 값 중 $8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 를擇하여 (4)式을 사용, $C_s=0$ 인 때의 계산값 14.5 mA/cm²와 實測된 電流密度 15.7 mA/cm²와 비교하면 비교적 잘 일치하고

있다.

以上の結果를 綜合해 보면 銀電極을 사용한 BID의 電流-電位曲線에서 얻어지는 限界電流는 BID의 自己擴散에 의한 擴散電流라고 생각된다.

4. 結 論

BID의 電解的半還元에 의한 BED의 제조에는 電流-電位曲線으로부터 IB族金屬類가 電極으로 有効함을 알았다.

銀電極을 사용한 電位走査法에 의하면 BID에서 BED로의 환원 peak 전류는 電位走査速度의 제곱근과 BID의 濃度에 比例하였고 또한 BID로부터 BED까지의 電氣化學的半還元反應의 活性化에너지는 약 3.75 kcal/mole였으며 이들 결과로부터 電極反應은 BID의 擴散에 支配되는 還元反應임을 알았다.

본 연구는 문교부 학술연구조성비에 의하여 수행하였으며, 이에 감사를 드린다.

引 用 文 獻

1. C. S. Marvel and C. H. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1066 (1951).
2. E. V. Hort and D. E. Graham, *DBP*, **1**, 139, 832 (1963).
3. J. W. Copenhaver, *et al.*, "Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry", P. 131, 1949.
4. J. Kato and M. Sakuma, *Denkikagaku*, **25**, 126, 331 (1957).
5. M. Sakuma, *ibid.*, **28**, 164 (1960).
6. G. P. Khomchenko, *et al.*, *Vestnik Moskov. Univ. Ser. Mat. Mekh. Astron. Fiz. Khim.*, **6**, 205 (1959); *CA*, **54**, 1960, 18018b.
7. G. P. Khomchenko, *et al.*, *Zh. Fiz. Khim. Moskva.*, **49**, 2952 (1975); *CA*, **84**, 1976, 81494y.
8. G. P. Khomchenko, *et al.*, *Zh. Fiz. Khim.*, **51**, 3151 (1977); *CA*, **88**, 1978, 67228r.
9. D. D. Perrin, *et al.*, "Purification of Laboratory Chemicals", P. 41, Pergamon Press, 1966.
10. T. Takamura, *Denkikagaku*, **39**, 445 (1971).

11. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
12. J. Kuta and E. Yeager, "Techniques of Electrochemistry", Vol. 1, P. 198, E. Yeager and A. J. Salkind, Ed., Wiley-Interscience, 1972.
13. A. P. Tomilov, *et al.*, "Electrochemistry of Organic Compounds", P. 8, Translated by J. Schmorak, Halsted Press, 1972.