

정전위법에 의한 n-PFOSF 합성

이 종 일 · 태 범 석

고려대학교 생산기술연구소

(1996년 1월 19일 접수, 1996년 3월 28일 채택)

Electrosynthesis of n-PFOSF with Potential Operation

Jongil Lee and Beomseok Tae

Institute of Industrial Technology, Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

(Received January 19, 1996, Accepted March 28, 1996)

요 약 : 불소계 계면활성제 및 정밀화학제품의 precursor로 널리 쓰이는 n-perfluorooctanesulfonyl fluoride(n-PFOSF)를 전해불소화 반응으로 제조하는 과정에서 전극 및 반응물의 분극특성의 조사와 불소발생 전위를 측정하였다. 그리고 회분식 전해반응기를 사용하여 정전위법으로 전해반응을 실시하고 반응 종료후 전극과 생성물을 GC, GC/MS, IR 등으로 분석하여 반응과정에 대한 기초자료를 얻으려 하였다. 불소기체의 생성전위는 침적전위 붕괴곡선으로부터 약 2.8V(vs. Cu/CuF₂)로 보이며 니켈불화물이 덮힌 상태의 전극에서 불소화반응이 진행된다. 회분식 반응기에서 정전위법에 의한 전해불소화 반응은 초기의 전기화학 반응과 후반의 화학반응의 두 단계로 구분된다. 생성물은 전극에 부여된 전위가 낮을 수록 적게 생성되며 7V(vs. Cu/CuF₂) 이상 반응물의 무게비로 약 100% 정도를 유지하며 일정해지며 생성물의 분포도 7V(vs. Cu/CuF₂) 이상에서 부터 PFOSF의 생성율이 일정해진다.

Abstract: Synthesis of n-perfluorooctanesulfonyl fluoride(n-PFOSF), which is valuable precursor perfluoro-chemicals, was studied by electrochemical fluorination(ECF). Of prime concern was to investigate the cyclic voltammograms of Ni electrode in anhydrous hydrogen fluoride(AHF) with and without the reactants and to measure fluorine evolution potential. In a batch cell, chronoamperometric electrolysis and various chemical analysis such as GC, GC/MS and IR were used to understand the ampere change of electrode and the reaction paths. Fluorine equilibrium potential was found to be about 2.8V(vs. Cu/CuF₂) from the cyclic voltammograms and decay curves of anode potential in AHF. In batch processes, the ECF proceeded in two distinguished steps. The first step proceeded electrochemically and the second one chemically. Under 7V(vs. Cu/CuF₂), amount of crude products was proportional to the applied anode potential. Above 7V(vs. Cu/CuF₂), it had a hundred percentage with weight ratio of reactants and productivity of PFOSF was almost constant.

1. 서 론

유기불소화합물은 불소 원소가 갖는 큰 전기음성도, 작은 원자반경 및 강한 C-F 결합특성 때문에 매우 독특한 성질을 갖추며 농약, 의약, 냉매와 세정제,

불소계 고분자 및 도료 등에 사용되며 C₆~C₁₄ 정도의 포화불소화합물은 매우 낮은 계면에너지를 보여 첨단 산업재료, 정밀화학제품, 합성섬유제품 및 가구 등의 표면 개질용 재료로 많이 사용되고 있다.

유기불소화합물을 제조하는 전형적인 방법은 할로

겐 교환에 의한 Swarts 반응법, 고원자가 금속불화물을 이용하는 방법(CoF_3 등), 비금속 무기 불화물을 이용하는 방법(XeF_2 , ClF_3 , OF_2 등), 불소기체에 의한 직접불소화법(F_2), 전해불소화법(ECF, Electrochemical fluorination) 등으로 구분된다[1-3]. 전해불소화법은 1941년 Simons에 의하여 창안되었으며 작용기가 있는 유기반응물로부터 작용기를 보존하며 포화불소화합물을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 방법이다[1-3]. 현재까지 전해불소화 반응에 대하여 연구된 결과로는 주로 반응물의 종류에 따른 생성물의 형태와 분포 그리고 유기불소화합물 제조에 대한 것이 주목을 이루고 있으며 선진국에서 군사목적 및 관련산업의 보호를 목적[4]으로 불화물의 자료와 결과들의 발표를 기피하는 경향과 함께 불산의 강한 부식성과 독성 때문에 무수불산의 취급시 세심한 주의와 고도의 기술 그리고 다양한 안전장치가 필요하여 불소화학에 대한 연구활동이 발전되지 못하고 불소화학의 역사에 비해 연구사례가 매우 적은 편이다.

따라서 본 연구에서는 n-perfluorooctanesulfonyl fluoride(n-PFOSF)를 전해불소화 반응으로 제조하는 과정에서 전극 및 반응물의 분극특성을 조사하고 불소발생 전위를 측정하였다. 그리고 회분식 전해반응기를 사용하여 정전위법 및 정전류법으로 전해반응을 실시하고 반응 종료후 전극을 분석하여 반응과정에 대한 기초자료를 얻으려 하였다. 또한 생성물을 GC, GC/MS, IR 등으로 분석하여 포화불소화합물의 분석을 위한 기초확립을 목적으로 하였다.

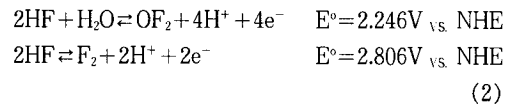
2. 이 론

유기화합물의 전해불소화 반응은 무수불산 용액 내에서 Ni 양극에 의한 산화반응으로 전극특성 및 양극거동을 아는 것이 중요하고 크게 니켈의 불화물생성, 불소 음이온의 산화반응에 의한 불소기체의 발생 그리고 유기화합물의 산화반응으로 구분된다.

양극 산화반응에 의한 니켈의 불화물 생성은 식(1)과 같으며 생성된 NiF_2 층은 불소발생전위 이상이 되면 피막이 두껍게 성장하며 미량 수분을 포함하는 불산용액에서 산화물 생성전위 이하로 전위를 유지하여도 아주 조금밖에 재활성화되지 않기 때문에 전극표면이 대부분 불화니켈 피막으로 덮혀 있다고 말할 수 있다.

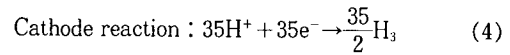
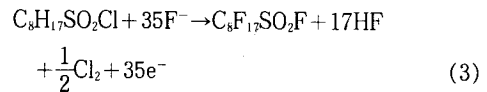


불소발생전위는 전해불소화 반응을 해석하는데 매우 중요하며 여러 연구자들에 의해 주된 연구대상이었다. 대표적인 예로 Hackerman 등[5]은 NaF 0.01mole%를 포함한 -20°C 의 불산용액에서 니켈양극전위의 붕괴곡선으로부터 2.62V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{F}_2$ 의 값을 보고하였다. 그리고 Pourbaix[6]는 식(2)와 같이 OF_2 및 불소발생전위를 나타내고 있으며 미량 수분을 포함하는 불산에서 산소발생 전위인 1V vs. NHE의 양극전위 보다 낮은 전위에서는 아무런 Faradaic 반응도 없다고 하였다.

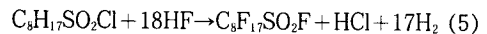


전해불소화 반응이 양극에서 진행될 때 일어나는 반응이 모두 전기화학반응에 의해 일어난다면 본 연구에서 사용한 n-octanesulfonyl chloride(n-OSC)의 경우에 반응물내의 수소가 불소로 치환될 때 불산으로 재생이 되며 양극과 음극에서 각각 식(3)과 식(4)의 반응이 일어나며 총괄반응은 식(5)와 같이 표현할 수 있으며 수소 1 원자당 2개의 전자가동이 요구됨을 알 수 있다. 따라서 반응물 1몰당 35당량에 해당하는 전류가 필요하고 반응물에 대한 이론 전류량은 식(6)과 같이 계산할 수 있다.

Anode reaction :



Overall reaction :



Theoretical AH(amphere × hour)

$$= 35\text{e}^- \times \text{mol of reactant} \times \frac{26.8\text{AH}}{1\text{Faraday}} \quad (6)$$

또한 통전된 전기량의 상호비교를 위하여 normalized AH(amphere × hour)를 도입하였으며 이를 수식으로 표시하면 식(7)과 같다.

$$\text{norm. AH} = \frac{\text{AH}(\text{real})}{\text{AH}(\text{theoretical})} \quad (7)$$

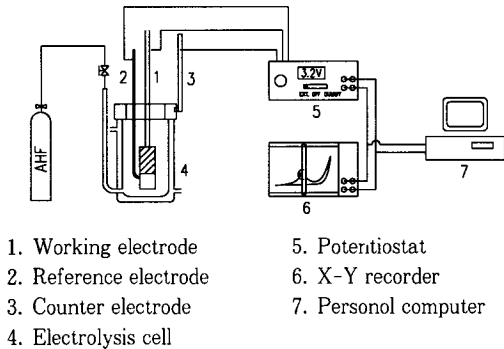


Fig. 1. Apparatus for electrochemical fluorination.

3. 실험장치 및 방법

3.1. 실험장치

Fig. 1은 본 연구에 사용된 실험장치로 전해반응기는 SUS316으로 1×5×7cm²의 크기로 온도조절을 위해 3면의 외벽에 냉각 재킷을 부착하였으며 초기 무수불산의 주입량과 반응도중 전해액의 색변화를 관찰할 수 있도록 level gauge를 달았다. 전극은 두께 1mm 니켈판을 정전위법에 의해 전해반응을 할 때는 1×4cm²의 크기로, 정전압법에 의해 전해할 때는 3×5cm²의 크기로 뚜껑에 절연된 상태로 반응기 중앙에 바닥으로부터 약 0.5cm 정도 놓이도록 연결하였다. 또한 뚜껑에 직경 0.8mm의 니켈선과 구리선을 1mm의 1/16 inch FEP 테프론 튜브에 넣고 끝을 테프론 봉으로 막아 봉의 끝을 연마한 후 구리선은 Cu/CuF₂의 상태로 변환하여 기준전극으로 사용하였으며 니켈선으로 반응초기 및 반응도중 분극 특성을 조사하였다.

환류냉각기의 구조는 1/2" SUS304관의 외벽에 냉매의 순환냉각을 위한 재킷을 달아 이중관형으로 만들고 -40℃를 유지하고 있는 저온 냉동순환기 (NESLAB Co. model endocal ULT 80DD)를 이용하여 냉매를 순환시켜 무수불산의 손실을 최소화하였다. 전해불소화 반응의 분극특성과 전해시험에 사용한 전원장치는 EG & G사의 Model 173 Potentiostat /Galvanostat와 Model 175 Universal programmer이며 전해반응기의 온도는 K-type 열전대로 읽고 on-off 온도조절기로 솔레노이드 밸브의 전원을 조정하여 냉동기에서 냉매를 전해반응기 재킷에 공급함으로써 온도를 조절하였다.

Table 1. Experimental Condition of Electrochemical Fluorination

Reactant	CH ₃ (CH ₂) _n SO ₂ Cl
Reactant concentration	1mol%
Operation Potential	4~8V (vs. Cu/CuF ₂)
ECF temperature	0℃
Anode area	0.08dm ² , 0.3dm ²

3.2. 실험방법

전해반응기에 30cc의 무수불산을 주입하고 온도는 0℃를 유지하며 조전압 8V로 전류밀도가 0.3A/dm² 정도를 유지할 때까지 식 (2)에 의해 수분을 제거하기 위한 예비전해를 실시하고 생성된 OF₂를 질소기체로 불어낸다. 예비전해가 종료되면 순도 99% 이상의 1mole% n-OSC/AHF를 반응물로 주입한다. 분극 특성은 니켈선을 양극으로 하고 1mm판 니켈전극을 음극으로 하여 반응물 주입전과 주입 후에 조사하여 비교하였으며, 1mm판 니켈전극을 양극으로 하고 전해반응기를 음극으로 하여 전해반응을 실시하였다. 실험조건은 Table 1에 나타냈으며 이론전류량이 통전되면 전해반응을 중지하여 전해반응기의 배출밸브를 통해 모든 전해액을 테프론 분액깔대기에 받고 정지시킨다. 전해반응기는 분해 청소를 하기 전에 무수 아세톤을 주입하고 전극표면 및 반응기 바닥에 묻어 있는 잔류물과 생성물을 다른 테프론 분액깔대기에 받는다. 액상생성물은 비중이 1.8g/ml 정도로 무수불산과 무수아세톤에 용해도가 거의 없어 전해액에서 쉽게 분리되므로 생성물만 분리 수집될 수 있다. 생성물은 0.3mole 이하의 NaHCO₃ 묽은 용액으로 3회 세척하여 미량 포함된 무수불산을 중화처리한다. 전해반응기는 분해하고 무수아세톤으로 반응기 벽과 전극 및 반응물 주입구 등 모든 부분을 씻고 압축공기를 불어 건조한 다음 재조립하고 다음 실험을 하였다.

3.3. 생성물 분석

본 연구의 생성물을 분석하기 위하여 사용한 분석기기들은 다음과 같다. FT-IR은 Mattson사의 Galaxy series FT-IR 5000을, mass spectrum은 quadrupole형 mass analyzer(HP 5971 mass selective detector)가 장착된 HP사의 GC-MSD system에 HP-5(30m, 0.25mm ID, 0.32μm film thickness) 미세관

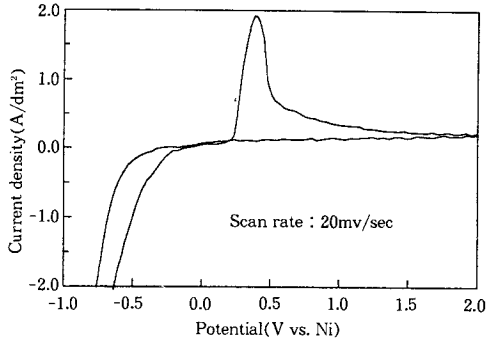


Fig. 2. Cyclic voltammogram of Cu electrode in AHF.

로 얻었고 gas chromatogram은 담지체 Chromosorb PAW(60~80mesh)에 정지상 QF-1 30%를 도포하여 충전한(1/8" SUS, 3m) 분리관을 사용하여 HP 5890A GC로 얻었다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. 구리 및 니켈전극의 분극 특성

전해불소화 반응에 이용될 수 있는 기준전극으로 알려진 것은 거의 없으며 Koerber 등[3]과 Roger 등[4]은 Hg/Hg₂F₂를 사용하였으며 Burrows 등[5]은 Cu/CuF₂가 기준전극으로 가능하다고 하였다. 본 연구에 기준전극으로 사용된 Cu/CuF₂의 분극특성을 조사하여 Fig. 2에 보였다. 구리의 분극특성을 보면 0V(vs. Ni) 근처에서 전류의 흐름이 거의 없으나 0.2V(vs. Ni) 부근에서는 구리의 용해와 산화에 의한 전류의 급격한 증가와 이어지는 CuF₂ 생성에 의한 부동태화로 인해 전류의 급격한 감소가 일어난다. 환원반응은 0V(vs. Ni) 이하에서 전극표면에 생성된 CuF₂가 구리로 환원되면서 급격한 환원전류의 증가를 보이며 이와 같은 큰 폭의 산화 및 환원전류의 변화에 대해 미소한 변화의 전위차만이 유지되는 ideal depolarized electrode(IDE)의 특성을 보이므로 Cu/CuF₂가 전해불소화 반응에 기준전극으로 사용될 수 있음을 확인하였으며 이 후 모든 전위의 표기는 Cu/CuF₂ 전극을 기준으로 하였다.

전극재료는 무수불산에 내식성이 있고 표면에 불화물이 형성되어도 전기전도성이 남아 있어야 하며 이러한 재료로 Hackerman 등[1, 6]은 니켈과 모델 그리고 백금을 선정하였다. 이중 니켈은 일반적으로

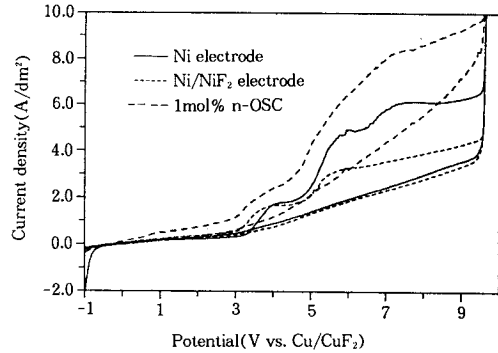


Fig. 3. Cyclic voltammogram of Ni and NiF₂ electrode (Scan rate 20mV/sec).

가장 많이 사용되는 전극물질이며 이에 대해 연구자들 대부분이 6V 정도까지 니켈전극에 대한 분극 특성을 조사하였으나 본 연구에서는 9.5V까지 조사하여 Fig. 3에 보였다. 반응물이 없는 무수불산에서 니켈전극과 Ni/NiF₂ 전극을 보면 초기 0V에서부터 약 3V 정도까지는 불화니켈의 생성에 의한 전류가 흐르며 그뒤 약 3V 부근에서 나타나는 전류의 증가는 불소발생에 의한 것으로 많은 연구결과들[1, 2, 7, 8]과 비교적 잘 일치하고 있다. 5V 이상에서는 전위의 증가에 따라 니켈전극은 Ni/NiF₂ 전극에 비해 전류의 증가가 급격히 일어나며 두 경우 모두 선형적으로 전류가 증가한다. 이와 같은 이유로는 일전극에 부여되는 전위의 증가에 따라 불소기체의 발생 이외에 니켈전극에서는 니켈표면에 불화니켈의 생성과 성장이 동시에 일어나고 Ni/NiF₂ 전극에서는 불화니켈의 성장만이 일어나기 때문이며 이로 인해 전위가 증가함에 따라 전류의 증가만이 나타나기 때문이다. 반응물을 주입한 후 전해반응 시작 전에 조사된 분극특성은 불소 발생영역 이전의 전위인 0V 이상에서부터 전류의 증가가 나타나 반응물이 전기화학적 반응성을 갖고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 전기화학적 반응성에 대해 여러 연구자들이 ECEC 반응메카니즘으로 설명하고 있다[9-13]. 그러나 불소발생에 따른 형태의 분극특성도 배경에 보인다.

반응물이 없는 무수불산에서 Ni/NiF₂ 전극의 침적 전위와 불소발생 영역인 6V로 1시간 유지한 후 회로를 끊고 Ni/NiF₂ 양극의 침적전위 변화를 Fig. 4에 보였으며 일전극의 전위 및 조절압의 변화를 Table 2에 보였었다. 회로가 차단되는 즉시 전위는 낮아져 2.83V에 잠시 머무르다 다시 2.4V로 낮아져 유지된

Table 2. Data from Potential Decay Curves of Ni/NiF₂ Electrode

Time(min)	Potential(V)	Cell Voltage(V)
59.67	6.02	7.65
59.83	6.02	7.65
60.00	6.02	7.64
60.02	2.83	3.36
60.03	2.82	3.17
60.05	2.77	3.07

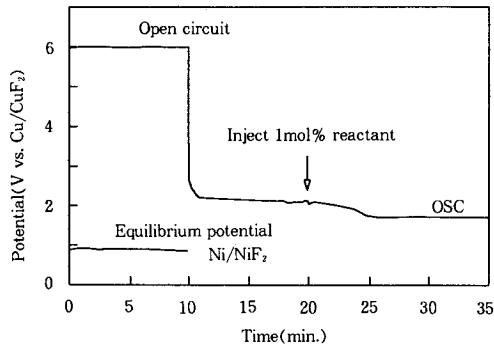


Fig. 4. Potential decay curves of Ni/NiF₂ anode.

다. 이러한 현상은 6V에서 생성된 불소가 전극에 고착되어 있다가 회로가 끊어짐에 따라 F₂와 F⁻ 이온의 평형이 형성되어 불소발생 전위에 잠시 머무르는 것으로 생각되고 Hackerman 등[1]과 Donohue 등[14]에 의해 이와 유사한 현상이 확인된 바 있다. 즉, F₂와 F⁻의 평형전위에서 얻은 2.83V를 불소발생 전위로 볼 수 있으며 Fig. 3에서 보인 불소발생 전위로 약 3V와 볼 때 잘 일치함을 말해준다.

이와 같은 상태에서 반응물인 n-OSC 1mole%를 넣으면 평형전위가 1.8V 부근으로 떨어져 유지하게 되는데 Ni/NiF₂ 전극의 침적전위와 비교하여 볼 때 니켈 양극에 반응물이 흡착되고 전극에 고착된 불소나 고원자가 상태로 존재하는 불화니켈에 의해 반응물이 산화되며 아울러 본래의 Ni/NiF₂ 전극으로 되돌아 가려는 복합적인 현상에 의한 전위이동이라 생각된다.

4.2. 정전위 및 정전압법에 의한 전해불소화 반응

Fig. 3의 분극특성에서 알 수 있듯이 반응물인 n-OSC는 초기 전기화학적 반응성을 갖고 있으므로 양극에 부여되는 전위에 따라 반응진행속도, 생성물의

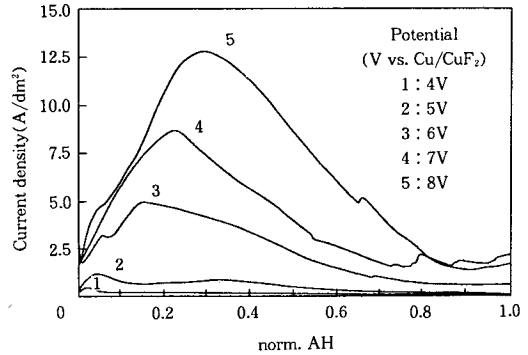


Fig. 5. Chronoamperometric curves of various anodic potential.

양과 분포 등이 변할 것으로 기대되어 이를 조사하였다. Fig. 5는 반응물인 n-OSC를 1mole%로 정전위 전해불소화 반응을 실시할 때 전극에 부여된 전위에 대한 전류의 변화를 보인 것으로 전해가 시작되면서 통전되는 전류의 최대값이 양극에 부여된 전위가 증가함에 따라 증가하고 그 위치는 통전된 전류량이 증가하는 쪽으로 이동하였다. 4V의 경우에는 0.6norm. AH 이상이 통전되면 전류의 흐름이 거의 없고 전체 이론 전류량이 흐를 때까지 약 60일 이상 소요되었으며 5V에서는 이론 전류량이 거의 통전되면 전류의 흐름이 거의 없다. 7V 이상에서는 0.8norm. AH 정도 통전된 후 전류의 세기는 유사하였으며 6V에서는 0.8norm. AH 정도 통전되었을 때 7V 이상의 경우에 대해 약 반 정도가 통전되었다. 또한 반응이 종료된 후 생성된 NiF₂의 양은 전위에 관계없이 1mg 이하의 극미량이 생성되었다.

전해반응이 시작되면 반응물은 초기에 전기화학적 반응성을 갖고 있으므로 양극에 부여된 전위에 의해 반응속도가 결정되며 이로 인해 발생하는 기체와 열이 전해질의 혼합에 큰 영향을 준다. 그리고 전해불소화 반응으로 n-OSC로부터 PFOSF를 합성하는 반응은 식 (3~5)에서 보듯이 단 한번의 산화반응에 의해 생성물이 생성되는 것이 아니며 초기 반응물의 성질이 중간체로 변하면서 전기화학적 특성이 변하게 된다. 또한 분해반응을 포함한 수많은 부반응이 복합적으로 일어나며 이러한 반응은 양극에 부여된 전위가 증가할수록 더욱 빠른 속도로 일어날 수 있다. 전해질의 혼합 효과와 함께 이 분해물이 충분히 전기화학적 반응성이 있다면 전류의 최대값의 위치가 전

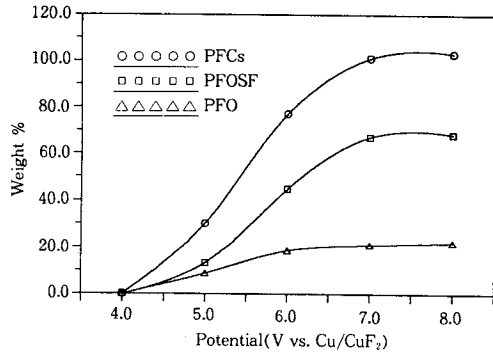


Fig. 6. Effect of potential on amount of products.

위의 증가에 따라 통전량이 증가하는 쪽으로 변하는 것은 충분히 가능하다. 이같은 분해반응에 대해 Hollitzer 등[15]은 불소화 반응이 ω -위치의 탄소에서 시작되면 원하는 생성물이 얻어지며 SO_2Cl_2 의 작용기에서 시작되면 C-S 결합의 끊어지고 부산물이 다양하며 전기화학반응에 의해 불소화반응이 진행된다고 주장하였다. 그 후로 계속되는 전해반응에 의해 반응물은 중간체로 변하면서 통전되는 전류의 크기가 감소하는 이유는 전해액내에 불소화가 많이 진행된 성분들이 증가하면서 전기화학적 반응성을 상실하고 전기화학적 반응이외의 과정을 거쳐 생성물이 합성된다고 생각된다. 이는 Fig. 4에서 보듯이 전극표면에 고착된 불소기체나 고원자가의 불화니켈에 의해서도 충분히 불소화반응이 진행될 수 있다고 보여지며 중간체가 전기화학적 반응성을 상실하여도 불소화 반응은 충분히 진행될 수 있음을 예측하게 한다. 7V 이상의 경우 0.8norm. AH를 지나면서 통전되는 전류의 크기가 차이가 없는 것은 중간체의 성질이 전기화학적 반응성이 거의 없음을 말해주며 불소화 반응은 반응물이 전극표면에서 전자 수수에 의한 반응보다 전극표면에 생성된 물질과 화학반응에 의해 불소화반응이 진행된다고 생각된다.

Fig. 6에 전위변화가 생성물에 미치는 영향을 원생성물(crude product, PFCs) 및 주생성물인 PFOSF와 부생성물인 PFO에 대하여 모두 반응물인 n-OSC 기준으로 생성된 양을 wt%로 표시한 것이며 4V에서는 아무런 생성물도 얻지 못하였다. 이는 Fig. 5에서 예측된 것처럼 초기 반응물이 전기화학적 반응성이 있으나 통전량이 증가하면서 중간체는 그 전위에서 전기화학적 반응성을 상실하며 전극에서 극미량의

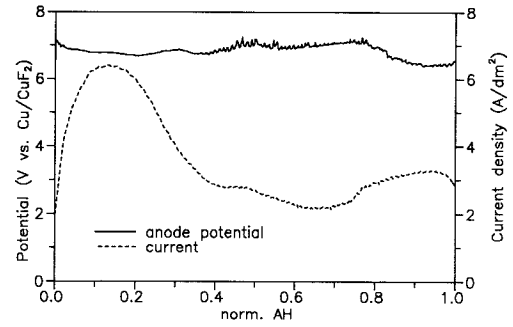


Fig. 7. Chronopotentiometric & chronoamperometric curves(CV 9V, 1mol% OSC).

NiF_2 의 성장과 전해액의 저항 증가 등으로 단지 바탕 전류 성격을 띤 전류만이 흐름으로 포화불소화합물을 생성하지 못한 것으로 생각된다. 5V이상에서는 전위가 증가하면서 생성물의 양도 증가하나 7V를 넘어서면 생성물의 양과 분포도 거의 변화가 없다. 즉, 불소화 반응은 초기에는 전기화학반응에 의해 진행되며 중간체가 생성되면 전극에 생성된 불소기체나 고원자가 불화니켈과 화학반응에 의해 진행되는 것으로 생각되며 이 때문에 7V나 8V의 경우 유사한 수율을 나타내는 것이다.

그러나 전극면적의 크기가 작아 오랜시간 무수불산에 전극이 잠겨있으므로 전극면적을 0.08dm²에서 0.3dm²으로 바꾸어 정전위법 대신 정전압법으로 실험을 실시하여 전극이 무수불산에 담겨 있는 시간의 변화에 따라 통전되는 전류의 형태 및 생성물의 양을 비교하려 하였으며 Fig. 7에 결과를 보였다. 이는 상용화된 potentiostat의 전류한계가 1A로 0.3dm²의 전극에서는 초기 통전되는 전류의 크기가 1A를 충분히 넘기 때문에 정전위법으로 유지할 수 없기 때문이다. 양극에 부여된 전위는 약 7V 정도를 유지하고 있으며 전류의 형태는 Fig. 5의 7V 정전위 전해와 유사하며 생성물도 거의 같은 정도의 양과 분포를 나타냈다. 이로서 전극이 무수불산에 담겨 있는 시간은 전해과정에 거의 영향을 미치지 못하는 것으로 보이며 일정 전위에서 전류의 변화는 전극의 상태보다 전해액의 상태에 따라 더욱 영향을 받고 중간체의 상태가 전기화학적 반응성을 상실한 형태를 보인다.

그러므로 전해불소화 반응은 전해 초기 반응물의 전기화학 반응에 의해 불소화가 진행되며 전해가 충분히 진행되면 중간체의 특성이 변하여 화학적 반응

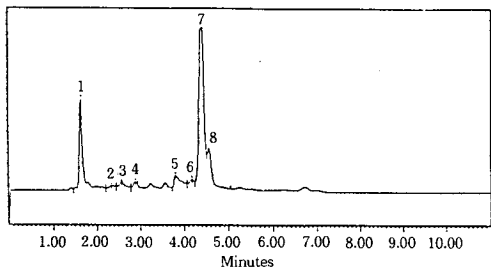


Fig. 8. Gas chromatogram of crude product from ECF.

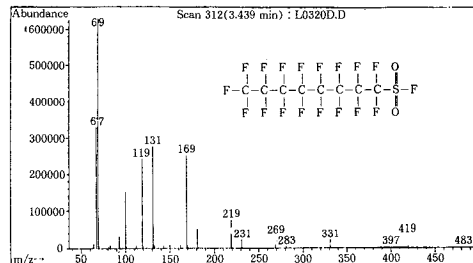


Fig. 10. Mass spectrum of PFOSF.

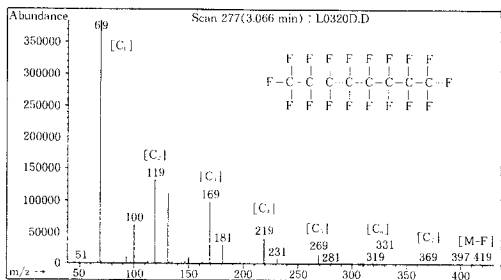


Fig. 9. Mass spectrum of PFO.

에 의해 불소화가 진행되는 것으로 생각된다.

4.3. 생성물 분석

불산으로부터 층 분리되어 얻어진 액상의 포화불소화합물은 0.3mole 이하의 NaHCO_3 용액으로 중화한 후 주생성물인 PFOSF와 부생성물 중 가장 많이 존재하는 PFO를 약 78% 정도까지 분별 증류로 분류한 후 spinning band distillation과 담지체 Chromosorb PAW(60~80mesh)에 정지상 QF-1 30%를 도포하여 충전한(1/4" SUS, 14m) 분리관을 장착한 preparative GC를 이용하여 96% 이상의 표준물질질을 얻을 수 있었다.

이와 같이 얻어진 표준물질로 GC의 정량분석에 이용하였으며 이들물질질을 포함한 crude product의 전형적인 GC chromatogram을 Fig. 8에 보였다. 체류시간 약 1.7분에 나타나는 1번 피크가 부생성물인 PFO이며 2~6까지의 피크는 탄소가 하나부터 감소된 다양한 종류의 부생성물이며 체류시간 약 4.5분에 보이는 7, 8번 피크는 주생성물인 PFOSF로 이성질체이므로 두 개의 피크로 분리되어 나타난다.

또한 이 두물질의 GC/MS 및 IR 분석을 하였으며

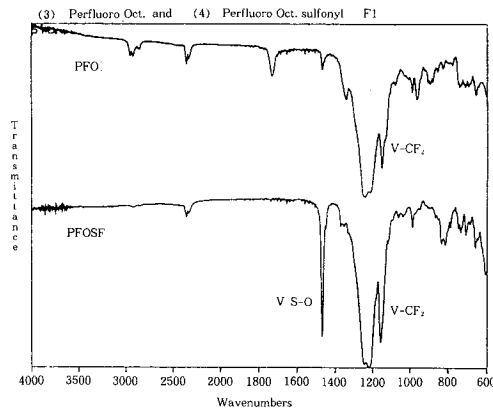


Fig. 11. IR spectrum of PFO and PFOSF.

Fig. 9의 PFO의 질량스펙트럼을 보면 $[\text{CF}_3]$ 69를 기준피크로 $[\text{C}_2\text{F}_5]$ 119, $[\text{C}_3\text{F}_7]$ 169, $[\text{C}_4\text{F}_9]$ 219, $[\text{C}_5\text{F}_{11}]$ 319 피크가 주기적으로 나와 전형적인 선형 포화불소화합물의 특징을 나타내고 $[\text{M-F}]$ 419 피크로 PFO임을 알 수 있으며, Fig. 10의 질량스펙트럼은 PFOSF로 질량 스펙트럼에서 $[\text{M-F}]$ 483과 $[\text{SOF}]$ 67, 기준 피크인 $[\text{CF}_3]$ 69로부터 $[\text{C}_2\text{F}_5]$ 119, $[\text{C}_3\text{F}_7]$ 169, $[\text{C}_4\text{F}_9]$ 219 피크 등이 차례로 세기가 적어지는 것으로 선형 PFOSF임을 알 수 있다.

Fig. 11에서 PFO의 IR spectrum을 보면 S=O 피크가 없고 수소가 질량이 19배나 무거운 F로 치환되어 낮은 에너지의 진동 주파수로 이동한 전형적인 C-F 피크만이 1000~1400 cm^{-1} 에서 보인다. PFOSF의 IR spectrum을 보면 전형적인 C-F 피크와 S=O 피크는 Cl이 F로 치환되면서 asymmetric stretching vibration frequency가 커져 피크가 1490 cm^{-1} 에서 나타난다.

이로부터 생성물이 PFOSF와 PFO임을 확인하였다.

5. 결 론

이상의 결과들을 종합하여 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1. 불소기체의 생성전위는 침적전위 붕괴곡선으로부터 약 2.83V(vs. Cu/CuF₂)로 보인다.
2. 회분식 반응기에서 정전위법에 의한 전해불소화 반응은 초기의 전기화학 반응과 후반의 화학반응의 두 단계로 구분된다.
3. 생성물은 전극에 부여된 전위가 낮을수록 적게 생성되며 7V(vs. Cu/CuF₂) 이상 반응물의 무게비로 약 100% 정도를 유지하며 일정해지며 생성물의 분포는 낮은 전위에서는 부생성물인 PFO의 생성이 증가하고 7V 이상에서부터 PFOSF의 생성이 일정해진다.

참고 문헌

1. J. H. Simons, Fluorine Chemistry, 1, Academic Press, New York(1950).
2. M. Stacey and J. C. Tatlow, A. G. Sharpe, Advances in Fluorine Chemistry, 1, Butterworths, London(1960).
3. W. K. R. Musgrave, *Advances in Fluorine Chemistry*, 1, 1(1960).
4. D. W. A. Sharp and J. C. Tatlow, *J. Fluorine Chem.*, **33**, 1(1986).
5. N. Hackerman, E. S. Snaveley Jr, and L. D. Fiel, *Electrochim. Acta*, **12**, 535(1967).
6. M. Pourbaix, "Atlas equilibrium electrochem.", Gauthier-villars, Paris(1963).
7. G. G. Koerber and T. Devries, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 7004(1950).
8. H. H. Rogers, S. Evans, and J. H. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 601(1969).
9. B. Burrows and R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 348(1968).
10. N. Hackerman, E. S. Snaveley Jr, and L. D. Fiel, *Corrosion Science*, **7**, 39(1967).
11. W. Latimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2868(1926).
12. H. K. Fredenhagen and O. Krefft, *Z. Elektrochem.*, **35**, 670(1929).
13. J. Burdon and Tatlow, 'Advances in Fluorine Chemistry', **1**, 129(1960).
14. G. P. Gambaretto M. Napoli, L. Conte, A. Scipioni, and R. Armelli, *J. Fluorine Chem.*, **27**, 149(1985).
15. I. N. Rozhkov, *Russian Chem. Rev.*, **45**, 615(1976).
16. J. Burdon, I. V. Parson, and J. C. Tatlow, *Tetrahedron*, **28**, 43(1972).
17. H. Meinert, R. Facker, J. Mader, P. Reuter, and W. Rohlker, *J. Fluorine Chem.*, **51**, 53(1991).
18. J. A. Donohue, A. Zletz, and R. J. Flannery, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 1042(1968).
19. E. Hollitzer, and P. Satori, *J. Fluorine Chem.*, **35**, 329(1987).