

## LOMI 제염제의 전기화학적 제조시 전극재료의 영향

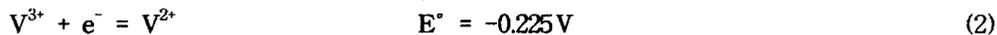
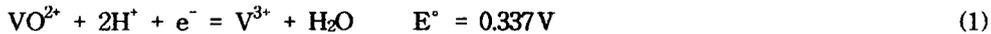
박상윤, 문제권, 심준보, 오원진  
한국원자력연구소

### 요 약

LOMI(Low Oxidation State Metal Ion) 제염제의 구성성분 중 가장 중요한 성분인  $V^{2+}$ -formate 를 formic acid 내에서  $VO^{2+}$  이온을 전기화학적으로 환원시켜 제조하였다. 산성용액 내에서의 전기화학반응은 목적반응인 바나듐이온의 환원반응과 부반응인 수소이온의 환원반응이 경쟁적으로 일어나며 이는 전극재료의 영향을 크게 받는다. 따라서 본 연구에서는 Cyclic Voltammetry(CV) 방법으로 여러 가지 전극재료의 특성을 조사하여 공업적 활용이 가능한 전극으로 수은, 납 및 스테인레스 스틸을 선정하였다. 선정된 전극을 이용하여 제조실증시험을 수행한 결과 소량의 고순도 제염제의 제조에는 수은전극을 대량의 공업용 제염제가 필요한 경우에는 스테인레스 스틸 전극을 음극재료로 사용하는 것이 효과적임을 알 수 있었다.

### 1. 서론

$V^{2+}$ -formate는  $VO^{2+}$  이온을 산성 수용액 중에서 전기화학적으로 환원시켜 제조할 수 있으며,  $VO^{2+}$ ,  $V^{3+}$  및  $V^{2+}$  이온들의 산화환원 방정식 및 표준 산화환원 전위는 다음과 같다.



그런데 산성 수용액에서도 지지전해질의 종류, 착화제의 유무 및 실험조건에 따라서  $VO^{2+}$  이온이  $V^{2+}$  이온으로 직접 환원되거나, 혹은  $VO^{2+}$  이온이  $V^{3+}$  이온으로 환원된 다음  $V^{2+}$  이온으로 단계적으로 환원된다고 보고되었다[1-3]. 그러나 LOMI 제염제의 제조조건에서는



와 같은 반응이 첨가되어 이 식에 의해  $V^{3+}$  이온이 생성되어 전극표면으로 이동되면 빠른 전극반응인 (2) 식이 연쇄적으로 일어나서  $VO^{2+}$  이온의 환원반응기구가  $E_1E_2CE_2'$  임이 밝혀졌다[4].

그런데 이들 원하는 반응 이외에 산성 수용액에서는 수소이온의 환원반응이 동반되어 효율을 저하시키는 원인이 된다. 이 수소이온의 환원반응은  $H^+ + e^- = H(ads)$ ,  $2H(ads) = H_2$ ,  $H(ads) + H^+ + e^- = H_2$ , 등이며, 여기서  $H(ads)$ 는 전극표면에 흡착된 수소원자로서 이것은 재결합반응 및 전기화학적 탈착반응에 의해서 수소분자로 환원된다. 그런데 이 반응은 전극재료의 종류 및 표면상태에 따라 다르며 다음과 같은 수소 과전압에 의해 좌우된다.

$$\eta = (2.3RT/\alpha F) \log(i/i_0) = \beta \log(i/i_0) \quad (4)$$

Table 1 에  $1 \text{ mA/cm}^2$  전류밀도에 대한 몇 가지 금속의 수소과전압을 수록하였다[5]. 이 표에 나타난 바와 같이 납이나 수은전극의 경우 수소의 과전압이 커서 음극재료로 많이 쓰이는 재료가

다. 그러나 수은전극은 표면적의 문제 및 전극 설치의 문제 등 공업적 활용에 제한점이 크다. 또한 납전극은 산성용액 내에서 부식성 때문에 사용에 제한을 받는다. 그래서 본 연구에서는 CV 방법을 이용하여  $VO^{2+}$  이온의 환원반응에 미치는 전극재료의 영향을 평가하고, 그 결과를 통하여 몇 가지 재료를 선정하여 실제 제염제 제조셀에 적용하여 제염제를 제조해 봄으로써 그 성능을 확인해 보고자 하였다.

Table 1. Hydrogen Overvoltage for the Various Metals.

| Electrode | Solution    | $\beta$ [V] | $i_0$ [A/cm <sup>2</sup> ] | $\eta$ [V] |
|-----------|-------------|-------------|----------------------------|------------|
| Pt        | 1 N HCl     | 0.03        | $10^{-3}$                  | 0.00       |
| Pd        | 0.6 N HCl   | 0.03        | $2 \times 10^{-4}$         | 0.02       |
| Ni        | 0.1 N HCl   | 0.10        | $8 \times 10^{-7}$         | 0.30       |
| Fe        | 1 N HCl     | 0.15        | $10^{-6}$                  | 0.45       |
| Cu        | 0.1 N HCl   | 0.12        | $2 \times 10^{-7}$         | 0.44       |
| Hg        | 0.1 N HCl   | 0.12        | $7 \times 10^{-13}$        | 1.10       |
| Pb        | 0.01-8N HCl | 0.12        | $2 \times 10^{-13}$        | 1.16       |

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 Cyclic Voltammetry

전극재료별  $VO^{2+}$  이온의 환원특성을 조사하기 위하여 potentiostat 는 EG&G PAR사의 M273을 사용하였고, 전극전위 및 주사속도를 제어하기 위하여 PC 및 M270 software를 이용하였다. Working electrode는 수은전극으로써 동사 제품 M303A의 hanging mercury drop electrode (HMDE)를 사용하였고 백금, 스테인레스 스틸, 납, 탄소 등은 고순도의 재료를 사용하였다. Counter electrode는 Pt를, 그리고 SCE 전극을 기준전극으로 사용하였다. 이와 같은 장치를 가지고  $VO^{2+}$  이온이 첨가된 formate 용액에서 CV 및 Linear Sweep Voltammetry(LSV) 방법으로 환원실험을 수행하였다.

### 2.2 LOMI 제염제 제조

CV 및 LSV 실험결과를 바탕으로 1,000 ml 규모 제염제 제조셀을 제작하였는데, 전해조는 양극 및 음극반응이 서로 영향을 주지 않기 위해 다공성 막을 이용하여 두 극의 전해질을 분리시켰는데, Corning사의 Vycor glass를 사용하였다. 음극은 원통형 납전극 및 스테인레스 스틸을, 양극은 백금망을 각각 사용하였다. 음극반응을 감시하기 위해 음극액 중에 기준전극으로써 SCE 전극을 설치하여, 실험중 음극 및 양극의 전압을 측정하여 기록계에 기록되도록 하였다. 음극액의  $VO^{2+}$  이온농도는 0.4 M 이었으며  $VO^{2+}$  이온농도의 3배의 formate를 첨가하였다. 양극액은 4M formic acid를 사용하였고, 정전류전해시 전극반응을 위해 가해진 전류는 5 - 20 mA/cm<sup>2</sup> 의 범위였다. 반응중 용존산소의 영향을 제거하기 위해서  $N_2$  기체를 통과시키고 용액을 교반시키면서 실험하였다.

### 2.3 제염제 분석

제조된  $V^{2+}$ -formate의 농도를 측정하기 위해서 전위차 적정방법을 이용하였다. 장치는 Metrohm 사의 682 Titroprocessor, 665 Dosimat 및 6.0402.100 백금전극을 사용하였으며 적정절차 및 계산방법은 다음과 같다[6]. (a) 30%의  $H_2SO_4$  용액 50 cc 제조, (b) 지시약 0.5%의 safranin을 0.5 cc 첨가, (c) 용액을 교반시키면서  $N_2$  가스 주입, (d) 분석시료  $V^{2+}$ -formate 1 cc 첨가, (e) 0.05N ferric ammonium sulfate로 적정 (적정속도 = 0.5 cc/min), (f) 당량점 측정후 실험중지, (g) 당량점까지 소모된 용액부피(=a cc) 측정 및 농도 계산 ;  $V^{2+}$ -formate 농도 = (a cc)  $\times$  (0.05/3) M.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Cyclic Voltammetry 실험

#### 3.1.1 수은전극

Fig.1 은 1M의 formic acid용액에  $VO^{2+}$ 를 0~0.2M첨가한 용액을 가지고 수은전극에서 얻은 cyclic voltammogram들이다. 이 그림에서 (d)는  $VO^{2+}$ 가 없는 용액이고, (c), (b) 및 (a)는 (d)용액에  $VO^{2+}$ 를 각각 0.002M, 0.02M 및 0.2M을 첨가한 용액에서 얻은 실험결과이다.  $VO^{2+}$ 이온이 쉽게 환원될 수 있는 영역인 -0.6V~-1.2V영역에서  $H^+$ 이온의 농도와 비례함을 알 수 있다. 즉 수은전극에서  $VO^{2+}$ 이온을 환원시키는 경우 효율이 거의 100%가 될 수 있음을 시사한다.

#### 3.1.2 백금전극

Fig.2 는 백금전극을 이용하여 용액중 formic acid 의 양은 1 M 로 고정시키고  $VO^{2+}$ 이온의 농도를 각각 0 M, 0.002 M, 0.02 M 및 0.2 M 첨가한 용액에서 얻은 실험결과이다. 백금전극에서는  $VO^{2+}$ 이온의 환원반응과 수소이온의 환원반응이 동일한 전압영역에서 경쟁적으로 일어나고 있으며 수소이온의 환원반응이 큰 비율을 차지하고 있음을 알 수 있다.

#### 3.1.2 납, 스테인레스 스틸 및 탄소전극

Fig.3 은 납전극에서 얻은 실험결과이다. Fig.3(d) 는 formic acid 만 있는 용액에서 얻은 것으로 -1.3 V 이하에서 수소이온의 환원반응이 현저하게 일어남을 알 수 있다. Fig.3(c) 및 (b) 는  $VO^{2+}$  이온을 0.002 M 및 0.02 M 을 첨가한 경우로써 전극전압이 -1.0 V 에서의 전류값이 (d) 의 경우 보다 약 1.8 및 2.7 배 증가하였다. 그러나 0.2 M 의  $VO^{2+}$  이온을 첨가한 (a) 의 경우는 약 25 배나 증가하였다. 동일한 방법으로 스테인레스 스틸(SS)이나 탄소전극에 대해서 실험한 결과 백금전극에서 수행한 실험결과와 유사하였다. Table 2 는 실험에 사용한 여러가지 전극에 대하여 전극전압이 -1.0 V 일 때의 전류밀도 및 상대전류밀도(= $i/i_0$ , 여기서  $i_0$  는  $VO^{2+}$  이온이 없는 용액에서 전극전압이 -1.0 V 인 경우의 전류밀도) 를 수록한 것이다.  $VO^{2+}$  이온 농도를 0.2 M 첨가한 용액에서 전류밀도는 Pt > SS > Hg > Pb > C 의 순으로 나타났다. Pt 나 SS 전극에서는 전류밀도는 매우 크지만 상대전류밀도 값은 Hg > Pb > Pt > SS > C 의 순으로 나타났다. 상대전류밀도는 수은전극에서 제일 컸으며  $VO^{2+}$  농도가 0.002 M 에서도 18.6 이나 되는 것으로 보아서 이 전극에서는 제염제중  $V^{3+}$  이온이 거의 존재하지 않는 고순도의 제염제를

얻을 수 있음을 알 수 있다. 고체 전극 중에서는 납전극에서 상대전류밀도가 가장 크게 나타났으나 전류밀도는 백금이나 SS 전극 등이 크게 나타났다. 따라서 고순도 제조시에는 납전극이 유리하며, 순도는 낮으나 규모를 크게하는 데는 백금 및 SS 가 유리할 것이다. 그러므로 실제 공업적 이용에서 이 두가지 측면을 고려한 경제성을 고려할 때 SS 및 납이 유리할 것으로 보인다.

Table 2. Current Density and Relative Current for the Various Materials

| Material | Concentration of $VO^{2+}$ |       |       |       | Remark                           |
|----------|----------------------------|-------|-------|-------|----------------------------------|
|          | 0                          | 0.002 | 0.02  | 0.2   |                                  |
| Hg       | 70                         | 1300  | 9850  | 25350 | Current Density ( $\mu A/cm^2$ ) |
| Pb       | 101                        | 181   | 278   | 2612  |                                  |
| Pt       | 18266                      | 29600 | 39466 | 67533 |                                  |
| GC       | 140                        | 170   | 210   | 250   |                                  |
| SS       | 11233                      | 17973 | 22466 | 31400 |                                  |
| Hg       | 1                          | 18.6  | 140.0 | 362.1 | $i/i_0$                          |
| Pb       | 1                          | 1.8   | 2.7   | 25.7  |                                  |
| Pt       | 1                          | 1.6   | 2.2   | 3.7   |                                  |
| GC       | 1                          | 1.2   | 1.5   | 1.8   |                                  |
| SS       | 1                          | 1.5   | 2.0   | 2.8   |                                  |

⊙  $i_0$  = Current measured in the 1 M formic acid electrolyte solution.

### 3.2 납 및 스테인레스 스틸 전극을 이용한 $V^{2+}$ -formate 제조

#### 3.2.1 납전극

실제의 제염제 제조공정을 모사하기 위해 1,000 ml 규모의 제조셀을 제작하고, 여기에 음극재료로 납 또는 스테인레스 스틸 전극을 설치하여 약 600 ml 의  $V^{2+}$ -formate 를 제조하였다. Fig.4 는 음극재료를 납으로 사용한 경우 시간변화에 따른 음극전위의 변화를 나타낸 그래프이다. 여기서 A 영역은  $VO^{2+}$  이온이  $V^{3+}$  이온으로 환원되는 영역으로 맑은 청색인  $VO^{2+}$  이온과 녹색인  $VO^{2+}$  이온이 혼합되어 용액의 색깔이 짙은 암청색으로 변하였다. B 영역에서는 이 반응이 완료되는 시간이며 C 영역에서는  $V^{3+}$  이온이  $V^{2+}$  이온으로 환원되는 시간이다. 이 영역에서는 전극전위가 산화환원쌍  $V^{3+}/V^{2+}$  의 농도비에 따라 결정되며 반응이 진행되어 용액 중에  $V^{2+}$  이온이 증가할수록 전위가 음극 쪽으로 이동되어 반응이 완료되는 D 영역 이후에서는 -0.9 V 근처에서 일정하게 유지되었다. 그러므로 이 경우 음극전위를 감시함으로써 제염제 제조공정을 용이하게 감시할 수 있음을 알 수 있다. 반응이 완료되는 D 영역까지 전류효율은 90 - 93 % 정도였다. 납전극의 경우 전류밀도는  $5 \text{ mA/cm}^2$  이 적당하였으며 그 이상에서는 전극재료의 손상이 심하였는데  $5 \text{ mA/cm}^2$  에서도 재료가 손상되어 납조각 및 납거품 형태로 용액내에 존재하였으므로 실험시 이들을 잘 제거한 후 사용해야 한다.

#### 3.2.2 스테인레스 스틸 전극

스테인레스 스틸을 사용한 경우는 납전극에 비해 전류밀도가 4 배인  $20 \text{ mA/cm}^2$  까지 전극재료의 손상이 거의 없이 제염제를 제조할 수 있었다. Fig.5 는 전류밀도를 각각 5, 10 그리고  $20 \text{ mA/cm}^2$  로 하였을 때 시간변화에 따른 전위변화를 나타낸 것인데 납전극에서와 같

은 계단식의 전위변화가 나타나지 않았으므로 제조공정을 감시하기가 어려움을 알 수 있다. Fig.6 은 제조시간 변화에 따라 시료를 채취하여  $V^{2+}$  이온의 농도를 적정법으로 분석하여 얻은 그래프이다. 여기서 상대시간(RT)은 효율 100% 를 가정했을 때 제조 완료되는 시간  $t_0$  를 기준 (=1)으로 한 상대치를 나타낸다.  $V^{2+}$  의 농도가 최대치를 나타내는 시간인 RT=1.2 를 기준으로 할 때 스테인레스 스틸 전극에서의 효율은 약 83% 였다. 스테인레스 스틸 전극은 납 전극에 비해 효율은 약간 떨어지고 공정을 감시할 수 없다는 단점이 있으나 전류밀도를 높일 수 있어서 제조시간을 단축시킬 수 있고 전극의 손상이 없다는 장점이 있어서 공업적으로 활용될 수 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

LOMI 제염제의 중요한 구성성분인  $V^{2+}$ -formate 의 전기화학적 제조공정 중 전극재료의 영향에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 수은, 납, 스테인레스 스틸 및 탄소 등의 전극을 가지고  $VO^{2+}$  용액 중에서 얻은 cyclic voltammogram 의 전류밀도는 Pt > SS > Hg > Pb > C 의 순으로 나타났고, 상대전류밀도 값은 Hg > Pb > Pt > SS > C 의 순으로 나타났으며, 이 결과로써 소량의 고순도의 제염제를 제조하기 위해서는 수은전극을 사용해야 하고 대량의 공업용 제염제를 경제적으로 제조하기 위해서는 스테인레스 스틸이나 납 전극이 음극재료로 효과적이었다.
- 2) 1,000 ml 규모의 제염제 제조셀을 제조하여 음극재료로 납전극을 사용한 제조에서는 공정 중 전극전위를 연속 측정함으로써 제조공정을 효과적으로 감시할 수 있는 장점이 있으나 제조 중 전극손상이 일어날 뿐만아니라 전류밀도를 크게 할 수가 없으므로 제조시간이 길은 단점이 있다.
- 3) 스테인레스 스틸 전극의 경우는 납전극과 달리 제조공정을 감시할 수 없어 제조 중 시료를 채취하여  $V^{2+}$  이온의 농도를 측정해야 하는 단점이 있으나, 전극재료의 손상이 없고 약 20 mA/cm<sup>2</sup> 까지 비교적 큰 전류밀도를 흘려줄 수 있어서 제조시간을 크게 단축시킬 수 있는 장점이 있었다.

#### 참고문헌

1. A.J.Bard and R.L.Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, NY, USA(1980)
2. R.S. Nicholson and I. Shain, Anal. Chem. 36, 706(1964)
3. R.S. Nicholson and I. Shain, Ibid., 37, 190(1965)
4. 오원진 외, KAERI-NEMAC/RR-150/94(1994)
5. H. H. Uhlig, "Corrosion and Corrosion Control", John Wiley & Sons Inc., 2nd ed., NY(1971)
6. V.V. Pigulevskii, et al., Leningrad Institute of Motion, Picture Engineers, 37, 9, p1898 (1964)

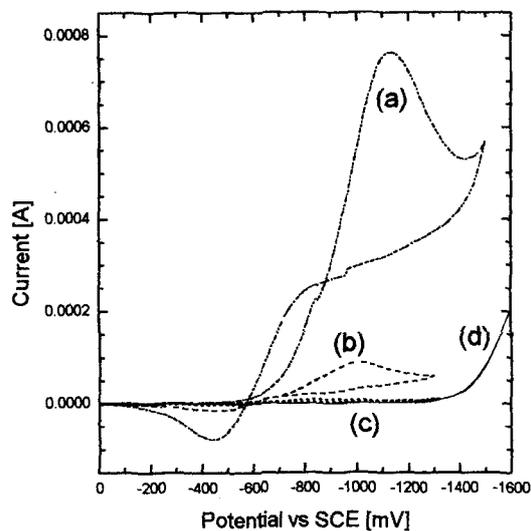


Fig.1 Cyclic Voltammograms of  $\text{VO}^{2+}$  Ion in 1 M Formic Acid on the HMD Electrode. Scan Rate=0.1V/sec,  $[\text{VO}^{2+}]$ =(a)0.2M, (b)0.02M, (c)0.002M, (d)0M

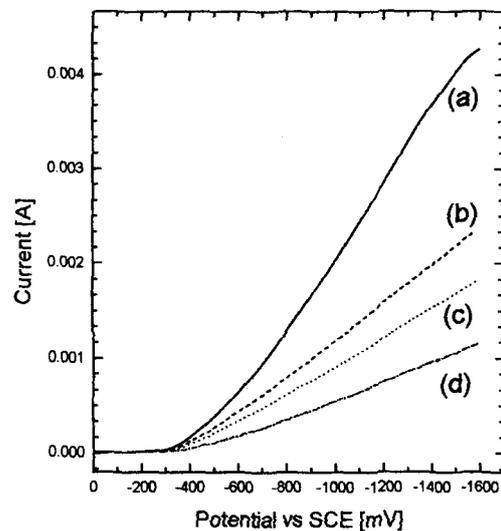


Fig.2. Linear Sweep Voltammograms of  $\text{VO}^{2+}$  Ion in 1 M Formic Acid on the Pt Electrode. Scan Rate=1V/sec,  $[\text{VO}^{2+}]$ =(a)0.2M, (b)0.02M, (c)0.002M, (d)0M

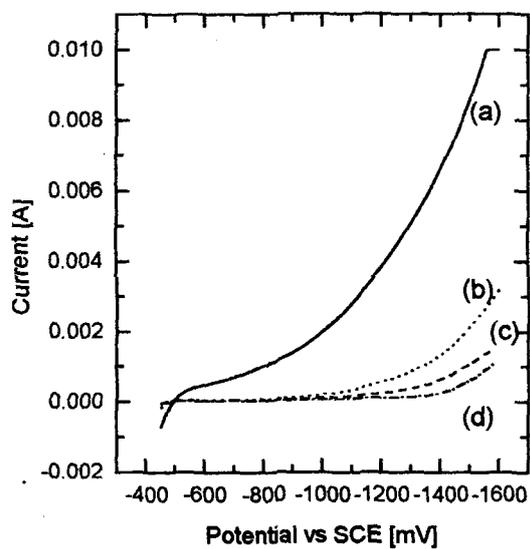


Fig.3. Linear Sweep Voltammograms of  $\text{VO}^{2+}$  Ion in 1 M Formic Acid on the Pb Electrode. Scan Rate=1V/sec,  $[\text{VO}^{2+}]$ =(a)0.2M, (b)0.02M, (c)0.002M, (d)0M

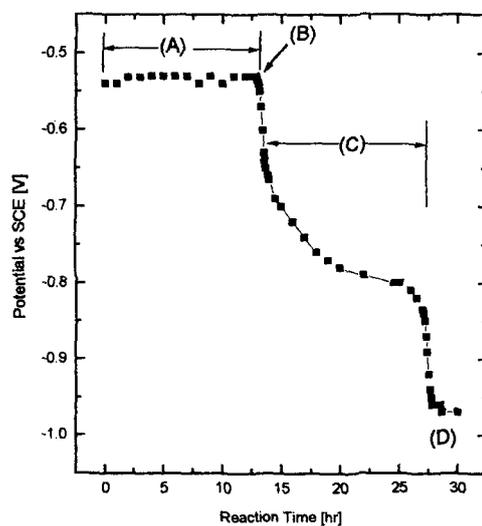


Fig.4 Plot of Working Electrode Potential vs Electrolysis Time.  $[\text{VO}^{2+}]$ =0.4M,  $[\text{HCOOH}]$ =1.2M,  $i$ =0.5 A

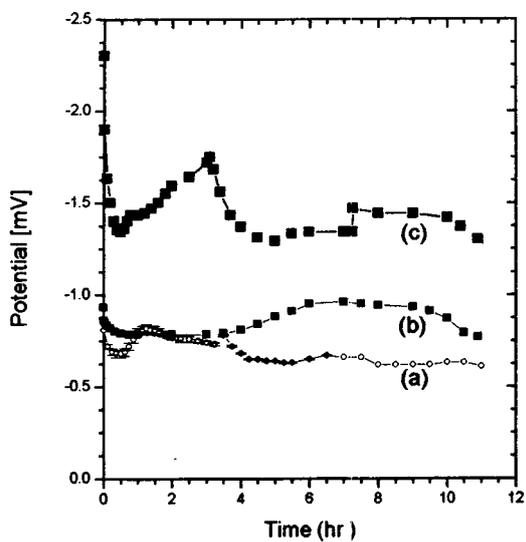


Fig. 5. Plot of Working Electrode Potential vs Electrolysis Time for Stainless Steel Electrode. (a) 5, (b) 10, (c) 20 mA/cm<sup>2</sup>

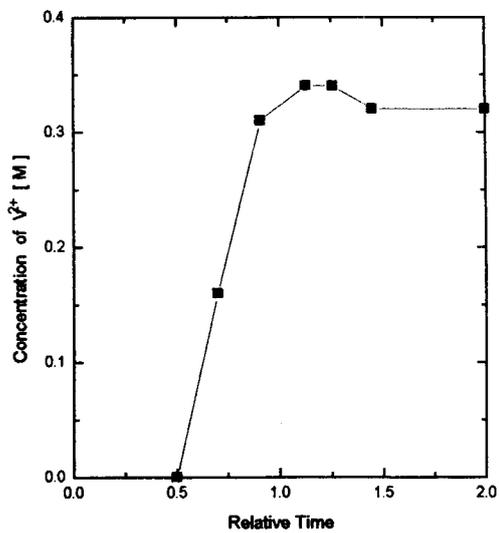


Fig. 6. Concentration of V<sup>2+</sup> vs. Relative Time. Electrode=316SS, [VO<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>=0.4M, i=2.5 A