

이온성 액체에서 백금족 원소의 전기화학적 거동

김익수*, 권수민, 정동용, 문제권, 최종원

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*niskim@kaeri.re.kr

1. 서론

최근 이온성 액체를 이용하여 핵연료주기분야의 관련 기술을 진보시키기 위한 연구들이 주목을 끌고 있다. 이온성 액체는 100°C 이하에서 액체로 존재하는 이온성 염으로서, 낮은 증기압, 열적 안정성, 높은 전기전도성, 유기물과 무기물에 대한 높은 용해성 등과 같은 독특한 성질을 갖고 있어서 신개념의 매체로 주목을 받고 있다. 이온성 액체는 화학반응이나 분리공정, 유기합성 매체, 촉매반응, 각종 전자장치의 전해액, 기타 기능성 액체용매 등에 이용되고 있으며 점차 그 쓰임새를 넓혀가고 있다. 원자력 분야에서는 주로 우라늄을 비롯한 악티늄족 원소와 Cs, Sr, 그리고 기타 핵분열 생성물의 추출 및 상호 분리에 이온성 액체를 이용하기 위한 연구들이 수행되었으며[1,2], 후행 핵연료주기 분야의 습식공정과 건식공정에서 기존에 사용 중인 휘발성 유기용매와 고온 용융염을 이온성 액체로 대체 사용하기 위한 연구도 활발히 진행되고 있다 [3,4].

본 연구에서는 이온성 액체를 이용한 백금족 원소의 전해 환원반응에 대한 계통적 연구의 일환으로, 순환 전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV)을 이용하여 전기화학적 거동을 조사하고 이온성 액체의 활용가능성을 평가하였다. 이온성 액체로는 이미다졸리움 계열의 bmimNTf₂와 bmimPF₆, bmimCl 등을 사용하였고, 기초자료로서 이온성 액체의 전기화학창을 측정하고 전해환원에 적합한 전극을 선정하였으며, 온도, 주사 속도와 같은 변수들이 전해환원에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 본론

2.1 실험

실험에 사용한 모든 화학약품은 AR급으로서, Aldrich의 RuCl₃ · 3H₂O, RhCl₃ · 3H₂O, 그리고 PdCl₂를 구입하여 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. bmimCl은 TCI의 제품을, 그리고 bmimPF₆, bmimTf₂N, bmimTfO 등의 이온성 액

체는 Aldrich 제품을 구입하여 95°C의 진공 오븐에서 5 시간동안 건조시켜 수분을 제거한 후 사용하였다. 이온성 액체 내의 수분 함량은 Karl Fischer 수분분석기 (Metrohm 831KF Coulometer)를 이용하여 측정하였다.

백금족 원소의 전기화학적 실험을 위해서 약 5 g의 이온성 액체에 농도 50 mM이 되도록 단일 성분, 또는 2, 3성분의 백금족 원소 염화물(PdCl₂, RuCl₃, RhCl₃)을 넣고 용해하여 시료를 준비하였다. 시료가 담긴 vial을 90°C로 유지되는 oil bath에서 5 시간 동안 250 rpm으로 진탕하여 용해시키고, 이를 다시 진공 오븐에서 5 시간동안 건조시킨 후 시료를 전해조 셀에 옮겨 실험하였다. ㈜원아테크의 ZIVE SP2를 사용하여 순환 전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 측정하고 기록하였으며, Smart Manager 프로그램에 의해 전기화학적 특성을 분석하였다.

이온성 액체의 전기화학창과 백금족 원소들의 산화/환원 전위를 측정하기 위한 CV 실험을 위해서 작업전극으로는 glassy carbon (GC), Pt, 또는 Au를, 상대전극으로는 Pt를, 그리고 기준전극(quasi-reference)으로는 Pt 또는 Ag wire를 사용했다.

2.2 결과 및 고찰

Fig. 1은 온도 20°C에서 주사속도(scan rate)를 100 mV/s로 했을 때 이온성 액체 bmimTf₂N의 cyclic voltammogram으로, bmimTf₂N의 전기화학

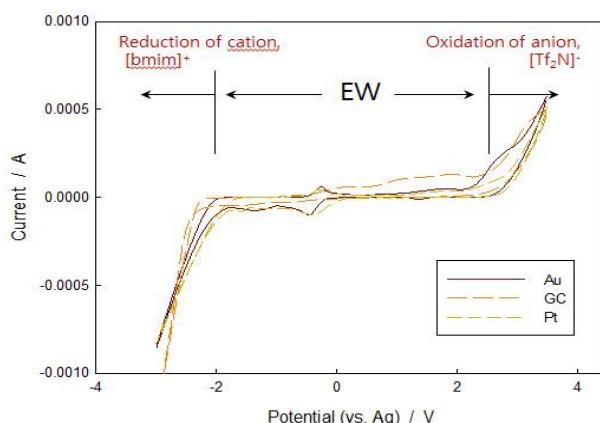


Fig. 1. Electrochemical window of bmimTf₂N.

Table 1. Water content and electrochemical window of ionic liquids used

Ionic Liquids	Water content (ppm)		Electrochemical window (V)	
	before drying	after drying	Au 전극	GC 전극
bmimPF ₆	4,447	701	4.5	4.4
bmimTf ₂ N	4,003	378	4.1	4.2
bmimTfO	4,390	483	4.1	4.2
bmimCl	4,766	903	2.4	2.4

창은 약 4 V로 측정되었다. 다른 이온성 액체들에 대해서도 동일한 조건에서 전기화학창을 측정하여 그 결과를 Table 1에 요약해 놓았다. 이온성 액체 내에 불순물로 존재하는 수분은 이온성 액체의 물리화학적 성질, 특히 voltammetry에 심오한 영향을 미치므로[5] 이온성 액체의 voltammetric data에는 수분 함량이 기술되어야 한다. 따라서 이온성 액체를 95°C의 진공 오븐 내에서 고온 감압에 의해 건조시키고, 건조 전후의 수분함량을 Table 1에 함께 나타내었다.

적합한 전극의 선정을 위해 GC, Pt, Au 등의 작업전극을 사용하여 실험한 결과, GC 작업전극이 비교적 안정한 전압전류곡선을 나타냈다. Au 전극은 이온성 액체 내에 미량 존재하는 수분과의 반응에 의해 낮은 전위에서 불안정한 전류값을 나타냈고, Pt 전극은 80°C 이상의 고온에서 쉽게 파손되었다. 기준전극으로는 Ag와 Pt 전극을 사용하였는데, ferrocene을 이용한 CV 실험에서 두 전극에 대하여 산화/환원 피크의 전류는 비슷한 값을 보인 반면에 전위값은 0.7 V 정도 차이가 났다. 다양한 조건에서 CV 실험을 통해 전극 건전성을 평가한 결과, 작업전극으로는 GC를 그리고 기준전극과 상대

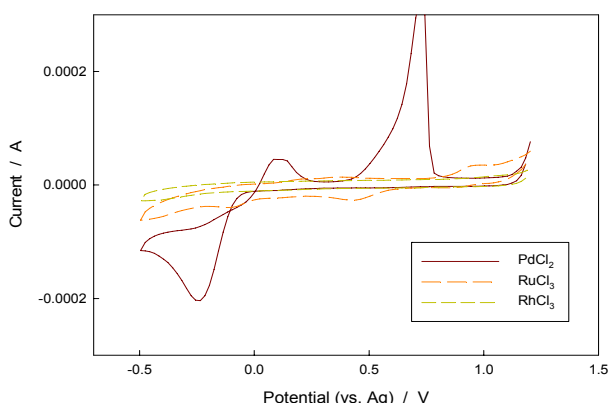


Fig. 2. Cyclic voltammograms of platinum group metals in bmimCl at 100°C.

전극으로는 Pt wire를 사용하는 것이 안정한 것으로 판명되었다.

Fig. 2는 100°C의 50 mM 백금족원소-bmimCl 용액에서 주사속도를 100 mV/s로 하였을 때 백금족 원소인 PdCl₂, RuCl₃, RhCl₃의 각각에 대한 순환 전압전류곡선(cyclic voltammogram)이다. Ru과 Rh에 대해서는 산화/환원 피크가 아주 작아서 모액인 bmimCl의 voltammogram과 거의 차이가 없을 정도로 전류값이 작다. 따라서 이온성 액체 bmimCl을 이용하여 전해환원에 의해 이 두 금속을 회수하는 것은 어려울 것으로 보인다. Pd의 경우에는 -0.22 V에서 환원피크가, 0.10 V와 0.69 V에서 산화피크가 뚜렷이 나타난다. -0.22 V와 0.10 V의 피크는 Pd⁺²+2e ↔ Pd의 환원/산화를 나타내는 피크이고, 0.69 V의 산화 피크는 환원과정에서 금속 Pd 표면에 흡착된 화합물이 산화되며 나타나는 것으로 추정된다. 50 mM PdCl₂-bmimCl 용액에 대하여 주사속도와 온도를 변화시키며 CV 실험을 수행한 결과, 두 변수 모두의 증가에 따라 환원 피크전류는 증가하고 환원 피크전위는 음의 방향으로 증가하는 것이 관측되었으며, 이는 GC 전극에서 Pd(II)의 환원이 비가역적임을 나타낸다.

이상과 같은 bmimCl 이온성 액체 내에서 PdCl₂, RuCl₃, RhCl₃의 단일 성분에 대한 전해환원 특성실험을 2, 3성분계로 확장하여 수행하려고 하며, 이들 결과를 바탕으로 이온성 액체를 이용한 전해환원(electrodeposition)에 의해 백금족 원소를 회수하고자 하는 연구가 계속 진행될 예정이다.

3. 감사의 글

이 논문은 정부 (미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (원자력연구개발사업, No.NRF-2012M2A8A5025658, NRF-2012M2B2B1055500).

4. 참고문헌

- [1] S. Dai, Y. H. Ju, C. E. Barnes, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1999) 1201-1202.
- [2] A. E. Visser, R. P. Swatloski, Ind. Eng. Chem. Res. (2000) 39 : 3596-3604.
- [3] A. Rout, et al., J. Radioanal Nucl Chem (2011) 290 : 215-219.
- [4] M. L. Dietz, D. C. Stepinski, Talanta (2008) 78 : 598-603.