

이온성 액체로부터 전착(Electrodeposition)에 의한 팔라듐 금속의 회수

김익수*, 권수민, 정동용

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*niskim@kaeri.re.kr

1. 서론

이온성 액체는 100°C 이하에서 액체 상태로 존재하는 물성을 지닌 물질로서, 낮은 증기압, 열적 안정성, 높은 전기전도성, 유기물과 무기물에 대한 높은 용해성 등과 같은 독특한 성질을 갖고 있기 때문에 신 개념의 매체로 주목을 받고 있으며 여러 분야에서 이용도가 점차 증가하고 있다. 이온성 액체가 갖고 있는 특성 중의 하나인 넓은 전기화학창(electrochemical window)은 이온성 액체를 이용한 금속이나 반도체 등의 전착(electrodeposition)에 있어서 중요한 역할을 한다. 수용상 액체의 전기화학창은 범위가 약 1.2 V 이내로 작은 반면에, 이온성 액체의 전기화학창은 2-6 V로 수용상 액체와 비교하여 아주 크다. 이러한 이온성 액체의 넓은 전기화학창으로 인해 이전에는 고온 용융염에서만 가능했던 금속 및 반도체의 전착이 상온에서도 가능하게 되었다. 예를 들어 Al, Mg, Si, Ge과 같은 희토류 원소들을 상온 이온성 액체로부터 전착에 의해 얻을 수 있게 되었다[1].

본 연구에서는 이온성 액체를 이용한 고방사성 폐염 폐기물 처리 기술개발의 일환으로 이온성 액체 내에 존재하는 팔라듐 이온의 전착에 의한 제거/회수에 대한 연구를 수행하였다. 이온성 액체로는 bmimCl을 대상으로 하였고, PdCl₂ - bmimCl 시스템에 대한 전기화학적 기초자료를 순환 전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV)으로 구하였으며, 이를 근간으로 전착실험을 수행하고 이온성 액체의 활용 가능성을 평가하였다.

2. 본론

2.1 실험

실험에 사용된 시료 및 화학약품은 모두 시약급(AR)으로서, PdCl₂는 Aldrich의 제품을 구입하여 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 이온성 액체 bmimCl은 TCI의 제품을 구입하여 95°C의 온도가 유지되는 진공 오븐에서 3 시간동안 감압 건조하여 이온성 액체 내에 존재하는 수분을 제거한 후 사용하였다. 이온성 액체 내의 수분 함량은 Karl Fischer 수분 분석기 (Metrohm 831 KF

Coulometer)를 이용하여 측정하였다. 팔라듐 원소의 전기화학 실험을 위해서 약 5 g의 이온성 액체에 농도 50 mM이 되도록 PdCl₂를 넣고 용해하여 시료를 준비하였다. 시료가 담긴 vial을 90°C로 유지되는 oil bath에서 5 시간 동안 250 rpm으로 진탕하여 용해시키고, 이를 다시 진공 오븐에서 3 시간 동안 건조시킨 후 시료를 전해조 셀에 옮겨 실험하였다. 팔라듐의 산화/환원 전위를 측정하기 위한 CV 실험에서 작업전극으로는 glassy carbon(GC, SA=0.07 cm²)을, 상대전극과 기준전극(quasi-reference)으로는 백금선(Pt wire)을 사용했다. (주)원아테크의 ZIVE SP2를 사용하여 순환 전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 측정하고 기록하였으며, Smart Manager 프로그램에 의해 전기화학적 특성을 분석하였다. 전착 실험에서는 GC 판(1 x 1 cm)을 작업전극으로, 나선형 코일의 백금선을 상대전극으로, 그리고 백금선을 기준전극으로 사용하였으며, 작업 전극의 표면에 발생한 전착 생성물을 증류수와 아세톤으로 세척한 후 SEM/EDS 및 XRD를 이용하여 분석하였다.

2.2 결과 및 고찰

Fig. 1은 온도 100°C의 50 mM PdCl₂-bmimCl에서 GC를 작업전극으로 했을 때, 주사속도(scan rate)의 변화에 따른 Pd/Pd²⁺의 CV voltammogram이다. Fig에서 보는 바와 같이 -0.9 V 부근에서 하나의 환원 피크가 나타나는 반면에, 산화 피크는 -0.6 V와 0 V 부근에서 두 개가 나타난다. Carlin 등[2]은 -0.6 V에서 나타나는 피크는 작업전극에 흡착된 PdCl₄²⁻의 산화에 의해 나타나는 것이며, 0 V에서 나타나는 피크가 그보다 훨씬 크기 때문에 0 V에서의 피크가 팔라듐의 bulk 산화에 의한 것이라고 보고하였는데, 본 연구에서도 이를 뒷받침할 수 있는 실험적 결과를 얻었다. 즉, 서로 다른 온도에서 측정한 CV를 보면, 온도가 증가함에 따라 0 V에서의 피크는 커지지만 -0.6 V에서의 피크는 온도와 무관하게 거의 같은 크기이며, 이는 0 V에서의 피크가 팔라듐의 bulk 산화에 의한 것이라는 것을 나타내는 결과이다.

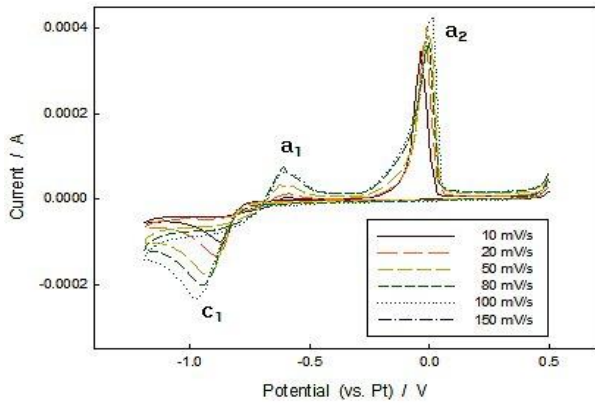


Fig. 1. Cyclic voltammograms of PdCl₂ in bmimCl at various scan rates. Temp.=373 K.

주사속도가 증가함에 따라 환원피크 전류는 증가하고 환원피크 전위(C₁)는 음의 방향으로 이동을 하는데, 이로부터 GC 전극에서 Pd²⁺의 환원반응은 가역적이 아니라는 것을 알 수 있다. 주사속도의 변화에 따른 각각의 피크 전위와 피크 전류값을 분석해 보면, 피크 전위차의 값들이 주사속도의 변화에 따라서 일정한 값을 보이지 않고, 두 개의 전자 이동에 의한 환원이 일어날 때의 이론적인 전위차보다 훨씬 큰 값이다. 또한 피크전류 함수 $i_p^c/v^{1/2}$ 는 주사속도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보인다. 이 결과는 GC 전극에서 Pd²⁺의 환원이 준가역(quasi-reversible) 반응이라는 것을 나타낸다.

일정 전위에서 PdCl₂-bmimCl를 전해하면 검은색의 물질들이 전극에 전착되는 것을 볼 수 있는데, 이들을 분리 회수하여 EDS 분석을 해 본 결과, Fig. 2와 같이 팔라듐인 것으로 판명되었다. 따라서 Pd²⁺는 작업전극 표면에서 2개의 전자가 이동하는 단일 과정에 의해 팔라듐 금속으로 환원된다고 추정할 수 있다. Fig. 3은 50 mM PdCl₂-bmimCl 용액을 정전위로 전해하여 Pd 금속을 전착시킬 때 시간에 따른 응답 전류를 나타낸 그래프이다. 전착 실험은 온도 100°C에서 6 시간 동안 수행하였고, 환원전극으로는 백금판(1 × 1 cm)을 사용했다.

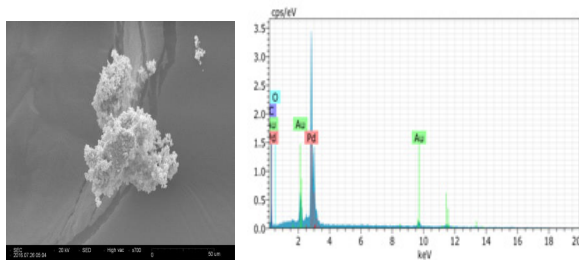


Fig. 2. SEM/EDS analysis of palladium deposit.

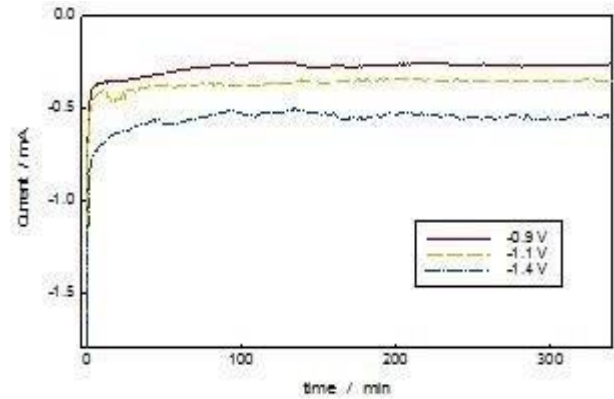


Fig. 3. Current response for electrodeposition of palladium in bmimCl. Temp.=373 K.

환원전극으로는 백금판(1 × 1 cm)을 사용했다. 모든 인가 정전위에 대하여 비교적 안정적으로 전류가 흐르며, 전압에 비례하여 전류값도 커지는 것을 볼 수 있다. 전착 실험 후 bmimCl 용액 내 팔라듐 이온의 농도를 UV를 이용하여 측정하고, 실험 전후의 농도 차이로부터 전착된 팔라듐의 양과 전해효율(Faradaic efficiency)을 계산하였다.

3. 결론

bmimCl 이온성 액체에서 팔라듐 이온의 전해환원 특성을 순환 전압전류법을 이용하여 조사하였다. bmimCl 내에서 팔라듐 이온이 금속으로 환원되는 것으로 추정되는 환원피크가 -0.9 V에서, 그리고 두 개의 산화피크가 -0.6 V와 0 V 부근에서 관측되었다. 팔라듐 이온의 환원은 2개의 전하전달이 이루어지는 준가역적 전기화학반응을 따르는 것으로 보인다. 정전위 전해에 의해 bmimCl 이온성 액체로부터 팔라듐 금속을 회수할 수 있었다.

4. 감사의 글

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

5. 참고문헌

- [1] F. Endres and S Abedin, Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 2101 (2006).
- [2] H. C. De Long, J. S. Wilkes, R. T. Carlin, J. Electrochem. Soc. 141, 1000 (1994).