

# 이온성 액체에서 Pd(II)의 전기화학적 특성

권수민\*, 김익수, 정동용

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

\*sumin@kaeri.re.kr

## 1. 서론

이온성 액체는 양이온과 음이온의 이온결합으로 이루어진 물질로, 소금 같은 일반적인 무기염과 달리 100°C 이하에서 액체로 존재한다. 이온성 액체는 증기압이 매우 낮고 고온에서도 안정하여, 다양한 분야에서 휘발성 유기용매의 대체용매로서의 연구가 진행되고 있다. 이온성 액체는 특히 전기화학 창(electrochemical window)이 넓고, 전기 전도도가 높아서 전기화학적 적용에 유리하다. 사용후핵연료에는 다양한 성분의 핵분열 생성물을 함유하고 있으며 이들 생성물들 중 희귀원소로서 백금족원소들을 회수하는 다양한 연구가 진행된 바 있다. 본 연구에서는 이들 원소들 중 팔라듐을 대상으로 사용후핵연료로부터 이온성액체를 이용하여 추출 분리하고 이온성 액체상에 추출된 팔라듐을 전기화학적 방법으로 회수하는 연구를 수행하고 있다. 이전 연구에서는 이미다졸리움계 이온성 액체와 sulfoxide계 리간드를 이용하여 팔라듐의 추출특성을 알아보았고[1], 본 연구에서는 후속 연구로서 순환 전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 이용하여 이온성 액체 또는 리간드를 포함하는 이온성 액체 내에 존재하는 팔라듐의 전기화학적 특성을 조사하였다.

## 2. 본론

### 2.1 실험

실험에 사용한 화학약품은 TCI의 bmimCl와 PdCl<sub>2</sub>, Aldrich의 bmimTf<sub>2</sub>N과 DBSO(dibutyl sulfoxide)이며, 모든 시약은 AR급으로 구매하여 사용하였다. 이온성 액체에 포함된 팔라듐의 전해 환원특성을 알아보기 위해서 bmimCl에 30 mM에 해당하는 PdCl<sub>2</sub>를 70°C의 온도에서 용해하여 시료를 준비하였다. 리간드를 포함하는 이온성 액체 내에 존재하는 팔라듐의 전해환원특성을 알아보기 위해서, 1 M의 DBSO를 함유하는 bmimTf<sub>2</sub>N에 30 mM에 해당하는 PdCl<sub>2</sub>를 상온에서 용해하여서 준비하였다. 순환전압전류법 실험에서 사용한 작업전

극은 glassy carbon(GC)이었으며, 상대전극과 기준전극은 백금선이었다. ZIVE SP2(원아테크)를 사용하여 70°C에서 10 mV/s의 주사속도로 순환 전압전류 곡선을 측정하고 기록하였다.

### 2.2 결과 및 고찰

70°C의 온도에서 GC 전극을 사용하여 (a)PdCl<sub>2</sub>를 용해시킨 bmimCl와 (b)PdCl<sub>2</sub>를 포함하지 않은 bmimCl에 대하여 10 mV/s의 주사속도로 측정된 순환전압전류곡선(CV)을 Fig. 1에 나타내었다. bmimCl의 CV (Fig. 1(b))에서는 이온성 액체의 양이온인 bmim<sup>+</sup>이 -1.88 V (vs. Pt)에서 환원되기 시작하고 음이온인 Cl<sup>-</sup>는 0.62 V (vs. Pt)에서 산화되기 시작하여, bmimCl의 전기화학창은 2.50 V로 나타났다. 그 외 다른 피크는 관찰되지 않았다. PdCl<sub>2</sub>를 용해시킨 bmimCl의 CV (Fig. 1(a))에서는 -0.61 V에서 환원전류가 흐르기 시작하여 -0.84 V (vs. Pt)에서 최대전류값을 보이고 -0.42 V (vs. Pt)와 0.03 V (vs. Pt)에서 산화피크가 나타났다.

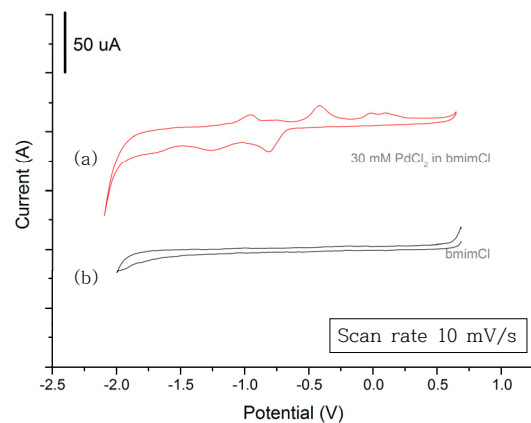


Fig. 1. Cyclic voltammogram of (a) palladium chloride in bmimCl and (b) bmimCl at 70°C.

70°C의 온도에서 GC 전극을 사용하여 (a)PdCl<sub>2</sub>를 용해시킨 DBSO/bmimTf<sub>2</sub>N과 (b)DBSO/ bmimTf<sub>2</sub>N과 (c)PdCl<sub>2</sub>와 리간드(DBSO) 모두를 포함하지 않은 bmimTf<sub>2</sub>N에 대하여 10 mV/s의 주사속도로 측정된 CV를 Fig. 2에 나타내었다.

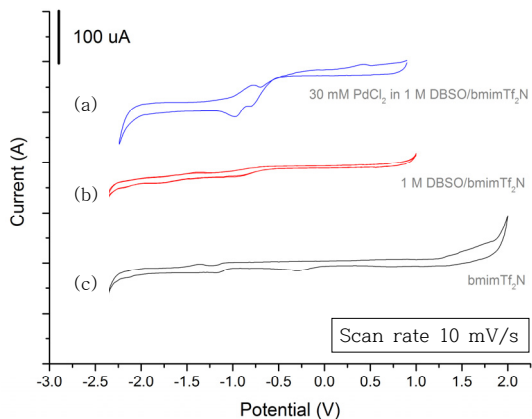


Fig. 2. Cyclic voltammogram of (a) palladium chloride in DBSO/bmimTf<sub>2</sub>N; (b) DBSO/bmimTf<sub>2</sub>N; and (c) bmimTf<sub>2</sub>N at 70°C.

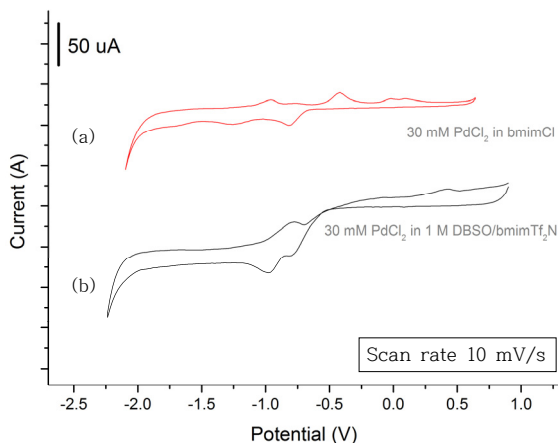


Fig. 3. Cyclic voltammogram of (a) palladium chloride in DBSO/bmimTf<sub>2</sub>N; (b) DBSO/bmimTf<sub>2</sub>N; and (c) bmimTf<sub>2</sub>N at 70°C.

bmimTf<sub>2</sub>N의 CV (Fig. 2(c))에서는 이온성 액체의 양이온인 bmim<sup>+</sup>이 -2.28 V (vs. Pt)에서 환원되기 시작하고 음이온인 Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>은 1.83 V (vs. Pt)에서 산화되기 시작하여 bmimTf<sub>2</sub>N의 전기화학창이 4.11 V이므로, bmimTf<sub>2</sub>N은 bmimCl보다 전기화학적으로 더 안정하다. 이온성 액체 bmimTf<sub>2</sub>N에 DBSO를 첨가한 DBSO/bmimTf<sub>2</sub>N의 CV (Fig. 2(b))에서는 -2.25 V (vs. Pt)에서 환원이 시작되고, 0.84 V (vs. Pt)에서 산화가 시작되어 전기화학창이 약 3.09 V로 bmimTf<sub>2</sub>N보다 좁게 나타났다. 이는 0.84 V (vs. Pt)에서 DBSO가 산화됨에 기인한다. PdCl<sub>2</sub>를 용해시킨 DBSO/bmimTf<sub>2</sub>N의 CV (Fig. 2(a))에서는 -0.50 V (vs. Pt)에서 환원전류가 흐르기 시작하여 -1.00 V (vs. Pt)에서 최대전류값을 보이고 -0.79 V (vs. Pt)와 -0.12 V (vs. Pt)에서

산화피크가 나타났다.

Fig. 3에 (a)PdCl<sub>2</sub>를 포함하는 bmimCl와 (b)PdCl<sub>2</sub>를 포함하는 DBSO/bmimTf<sub>2</sub>N의 CV를 나타내었다. Fig. 3의 (a)와 (b)를 비교하면, (b)의 환원피크가 '-전압 쪽으로 이동하는 동시에 더 큰 전류 값을 갖는 것으로 나타난다. 이는 DBSO가 Pd 이온과 강하게 결합하여서 피크가 '- 전압 쪽으로 이동하고, bmimCl보다 점도가 낮은 DBSO/bmimTf<sub>2</sub>N에서 Pd 이온의 확산이 쉽게 일어나서 피크 전류가 크게 나타난 것으로 판단된다.

### 3. 결론

이온성 액체인 bmimCl와 리간드-이온성 액체 매질인 DBSO/bmimTf<sub>2</sub>N에서 팔라듐 이온의 전해환원 특성을 순환전압전류법을 이용하여 알아보았다. 이온성 액체가 리간드를 포함하면 팔라듐 이온의 환원 전압이 '-전압 쪽으로 이동해서 나타나는 것을 확인하였다. 이 결과를 토대로 이온성 액체에 포함된 팔라듐을 전착하여 회수하는 연구를 진행할 예정이다.

### 4. 감사의 글

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

### 5. 참고문헌

- [1] 권수민, 김익수, 정동용, "이미다졸리움계 이온성 액체를 이용한 Pd(II) 추출", 한국방사성폐기물학회 2016 춘계학술발표회 논문요약집, 14(1), 251-252, 5.25-27, 2016, 목포.