

염산 수용액 중에서 Au와 Pd의 전기화학적 거동에 관한 연구

유 연 태 · 김 치 권
한국자원연구소 자원활용연구부

A Study on the Electrochemical Behavior of Au and Pd in Hydrochloric Acidic Solution

Yeon-tae Yu and Chi-kwon Kim

Division of Mineral and Materials Processing, Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Taejeon 305-350

(2000년 10월 5일 받음, 2000년 12월 4일 최종수정본 받음)

초 록 전자산업 폐기물의 산침출 용액으로부터 전해채취법에 의해 Au와 Pd를 선택적으로 회수하기 위하여, 염산수용액 중에서 Au와 Pd의 전기화학적 거동을 voltammetry 방법에 의해 조사하였다. Au 단독 전해액에서 Au의 환원전위는 약 800mV이었고 환원한계전류는 약 470mV에서 나타났으며, Pd 단독 전해액에서 Pd의 환원전위는 약 500mV이었고 환원한계전류는 약 150mV에서 나타났다. 그러나, Au-Pd 혼합 전해액에서, Au의 환원전위 및 환원한계전위 값은 전해액 중 Pd의 농도가 증가함에 따라 감소하였고, Au와 Pd의 환원한계전위 값은 Au-Pd 전해액 중 Pd 전해액의 함유량이 30vol%일 때 가장 가까운 값을 나타내었다.

Abstract In order to recover Au and Pd from the leaching solution of various electronic wastes by electrowinning, the electrochemical behavior of Au and Pd in hydrochloric acidic solution was investigated by means of voltammetry. The reduction potential of Au ion was 800mV and the limiting current appeared at 470mV in electrolytic solution of gold. The reduction potential of Pd ion was 500mV and the limiting current appeared at 150mV in electrolytic solution of palladium. However, in Au-Pd electrolytic solution, the potentials for reduction and the limiting current of Au decreased as the content of Pd in electrolyte increased, and the potentials for the limiting current of Au and Pd closed nearest together when percentage of Pd electrolytic solution was 30vol% in Au-Pd electrolyte.

Key words: electronic wastes, electrowinning, gold, palladium, voltammetry

1. 서 론

정보통신 및 전자산업의 발달로 최근 귀금속의 사용량은 꾸준히 증가되고 있는 추세를 보이고 있으며, 이에 따라 산업 폐기물 중에는 귀금속을 함유하고 있는 폐기물의 발생량도 증가하고 있어, 이들 귀금속의 재활용이 최근 많은 관심의 대상이 되고 있다.

Au와 Pd도 전자산업에 많이 사용되고 있는 귀금속의 하나로, 귀금속 선(wire) 또는 페이스트의 형태로 반도체 및 그 주변기기에 사용되고 있다. 이들 금속은 서로 혼합된 합금의 상태로 사용되는 경우도 있기는 하지만, 대부분은 전자산업 폐기물 중의 여러 가지 부품 안에 단순 혼합되어 존재한다. 그러나, 이들 부품의 수가 많고 크기가 작기 때문에 서로 다른 귀금속을 단체 분리할 수는 없고, 귀금속의 회수공정인 침출과정에서 성질이 비슷한 귀금속이 서로 혼합되게 된다. 전자산업 폐기물 중에 함유되어 있는 Au와 Pd도 회수공정에서 서로 혼합될 가능성이 높은 귀금속으로 Au와 Pd의 효과적인 분리공정의 개발이 필요하다.

산성용액 중에 용해되어 있는 금속이온들의 선택적 회수 방법의 하나는 전해 채취법을 들 수 있는데¹⁻³⁾, 이 방법은 선택성이 우수하여 금속의 정제 및 고순도화 공정에 널리

사용되고 있다. 그러나, 귀금속들은 수용액 중에서 전기화학적 거동이 비슷하여 선택적인 분리가 곤란하기도 하다. 따라서, 본 연구에서는 Au와 Pd가 혼재하는 수용액으로부터 전기화학적 방법에 의한 이들 귀금속의 선택적 회수를 목적으로, voltammetry 방법을 이용하여 Au와 Pd 이온이 단독 및 복합적으로 존재하는 염산 수용액을 제조하여 이들 금속이온들의 전기화학적 거동에 대한 기초 조사를 수행하였다.

2. 실험방법 및 장치

고순도 금 및 파라듐 분말(99.99%)을 일정량 취하여 왕수에 용해한 후, 질산을 제거하기 위하여 약 80°C의 온도에서 증발·건고하였다. 건고한 고형물은 다시 염산에 재용해한 후 증발·건고하여 순수한 염화금산(HAuCl₄)과 염화파라듐산(H₂PdCl₆)을 제조하였다. 이렇게 얻은 염화금산 및 염화파라듐산에 증류수를 가하여 소정농도의 염화금산 및 염화파라듐산 수용액을 제조하였다.

Potential/Galvanostat는 미국의 EG & G사의 모델 263A를 사용하여 실험을 수행하였다. 작업전극(working electrode)으로는 백금에 비교하여 가격이 싸고 수소 및 용존산소의 환원에 대한 과전압이 작은 glassy carbon을 사

용하였으며, 전극면적이 1cm²인 회전판 전극(rotating disk electrode)을 이용하였다. 참조전극(reference electrode)에는 Ag/AgCl 전극을 사용하였고, 대전극(counter electrode)에는 백금선을 이용하였다. 전해용액의 귀금속 농도는 100ppm~500ppm으로 하였고, 상온(25℃)에서 전해실험을 행하였다. 전해조의 용적은 120ml이었고 전해용액의 용량은 100ml로 하였으며, 모든 전해용액에는 0.1M의 HCl 용액과 전해질로서 0.1M의 NaCl을 첨가하였다. 전해실험을 시작하기 전에 용액중의 용존산소를 제거하기 위해 고순도의 질소가스를 약 1시간 투입하였다. 전해실험시 전위주사속도는 20mV/s로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 단독 금속이온 전해욕의 전기화학적 거동

본 실험에서는, Au, Pd 이온이 각각 단독으로 존재하는 전해욕에 대하여, 정지상태 및 유동상태에서 금속이온의 환원전위 (E_{pr}), 환원한계전류 (i_{pc}), 확산한계전류 (i_L), 확산계수 (D)⁹⁾를 조사하기 위하여 voltammetry 실험을 행하였다.

1) Au 전해욕

그림 1은 Au 이온 농도가 100ppm~500ppm인 전해용액을 이용하여 정지상태의 전해욕에서 얻어진 전압-전류 곡선(voltammogram)을 나타내고 있다. 정지 전해욕에서 염화금산 수용액 중 금의 환원전위 (E_{pr})는 약 800mV 이었고, 환원한계전류 (i_{pc})에 도달되는 전위 값은 약 470mV이었다. 금의 환원전위 및 환원한계전류의 전위 값은 전해용액 중의 Au 농도에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었다. 그림 2는 전해용액 중 Au의 농도 증가에 따른 환원한계전류 (i_{pc})의 변화값을 나타낸 것인데, 그림에서 알 수 있듯이 정비례의 관계가 있음을 확인할 수 있었다.

그림 3은 Au 이온 농도가 100ppm~500ppm인 전해용액을 회전판 전극으로 강제 대류 시키면서 얻은 전압-전류 곡선이다. 이때 전극의 회전속도는 2000rpm으로 하였다. 회전판 전극을 이용한 염화금산 용액의 전해시 금의 환원전위 (E_{pr})는 약 800mV로 정지욕에서의 환원전위와 일치하

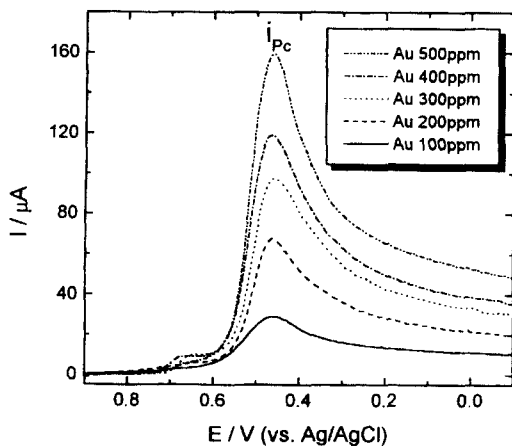


Fig. 1. Voltammogram in Au electrolyte with various content of Au using stationary electrode.

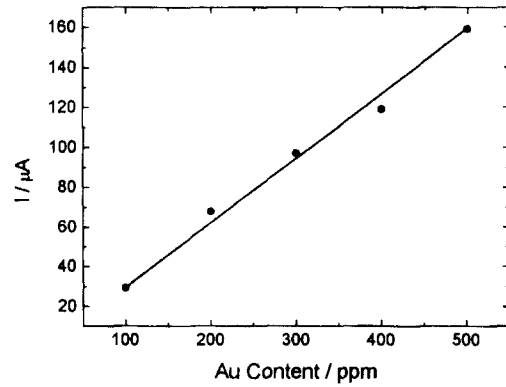


Fig. 2. Relationship between i_{pc} and Au content in electrolyte using stationary electrode.

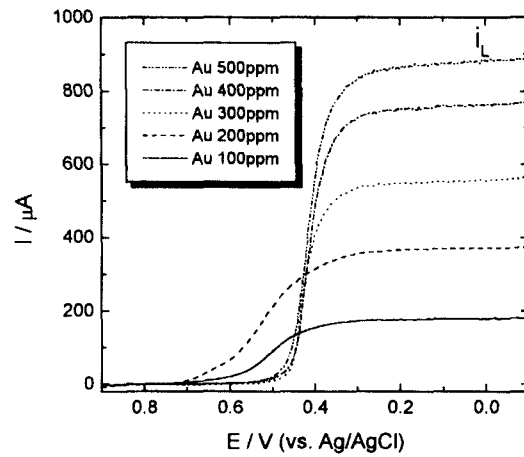


Fig. 3. Voltammogram in Au electrolyte with various content of Au using rotating disk electrode.

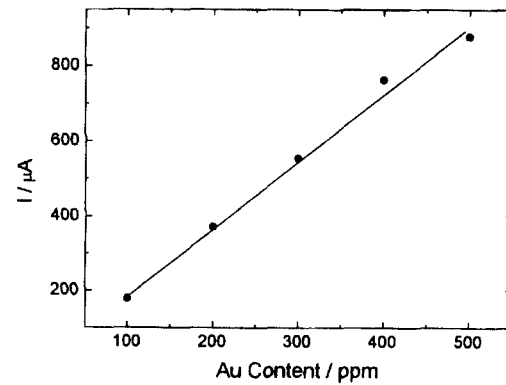


Fig. 4. Relationship between i_L and Au content in electrolyte using rotating disk electrode.

였다. 확산한계전류 (i_L)에 도달되는 전위 값은 금의 이온농도가 100ppm인 경우에는 약 310mV이었고, 전해용액 중의 금이온 농도가 증가함에 따라 음의 방향으로 이동하여 Au 이온 농도가 500ppm인 경우에는 약 200mV가 되었다. 또한, 전해과정에서 Au 이온의 이동속도는 300ppm 정도에서 급격히 상승하고 있음을 보여 주고 있다. 그림 4는 전해용액 중 Au의 농도 증가에 따른 확산한계전류 (i_L)의 변화 값을 나타낸 것으로, 정지욕에서의 결과와 마찬가지로

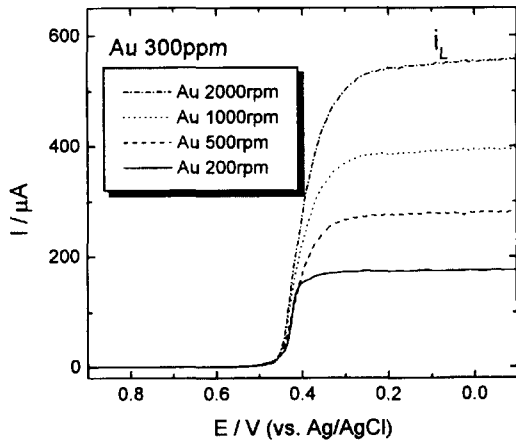


Fig. 5. Voltammogram in Au electrolyte with 300ppm Au at various speeds of rotating disk electrode.

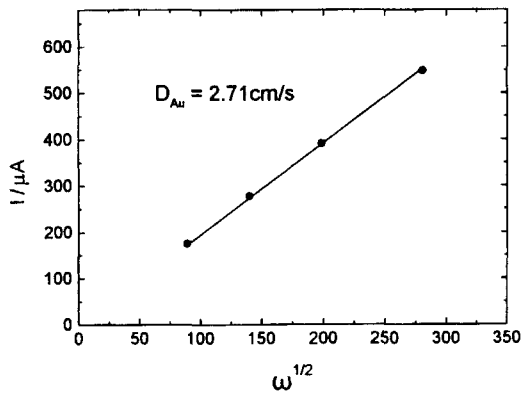


Fig. 6. Relationship between i_L and angular velocity of rotating disk electrode in Au electrolyte.

지로 거의 정비례의 관계를 보였다.

그림 5는 Au의 농도가 300ppm인 회전 전해욕에서 Au 이온의 확산계수를 얻기 위하여 전극의 회전속도를 200rpm에서 2000rpm까지 증가시키면서 전압-전류 곡선을 측정된 결과이다. 이 결과에서 얻은 확산한계전류(i_L)와 회전판 전극의 각속도(ω)와의 관계는 그림 6에 나타내었다. 각속도와 확산한계전류는 정비례의 관계를 나타내었고, 이 직선의 기울기로부터 회전 전해욕에서 Au 이온의 확산계수(D_{Au})는 2.71cm²/s를 보였다.

2) Pd 전해욕

그림 7은 Pd 이온 농도가 100ppm~400ppm인 전해용액을 이용하여 정지상태의 전해욕에서 얻어진 전압-전류 곡선을 나타내고 있다. 정지 전해욕에서 염화파라듐산 수용액 중 Pd의 환원전위(E_P)는 약 500mV이고, 환원한계전류(i_P)에 도달되는 전위 값은 약 150mV에서 나타났다. Pd의 환원전위 및 환원한계전류의 전위값은 전해용액 중의 Pd 농도에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었다. 그림 8은 전해용액 중 Au의 농도 증가에 따른 환원한계전류(i_P)의 변화값을 나타낸 것인데, 이 결과로부터 수용액 중 Au의 농도와 환원한계전류(i_P)는 정비례의 관계가 있음을 알 수 있었다.

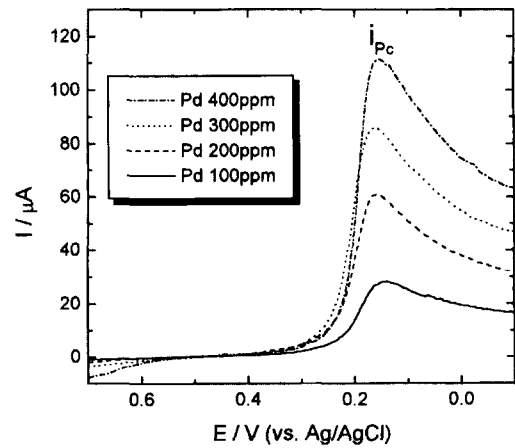


Fig. 7. Voltammogram in Pd electrolyte with various contents of Pd using stationary electrode.

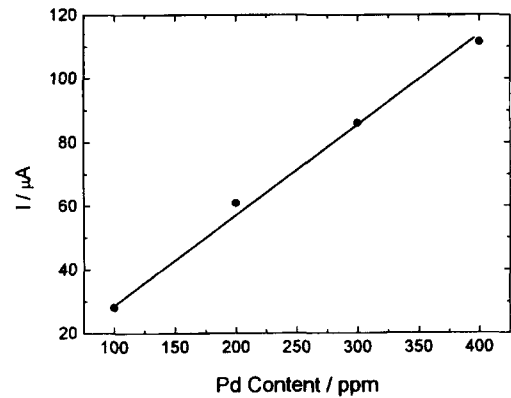


Fig. 8. Relationship between i_{Pc} and Pd content in electrolyte using stationary electrode.

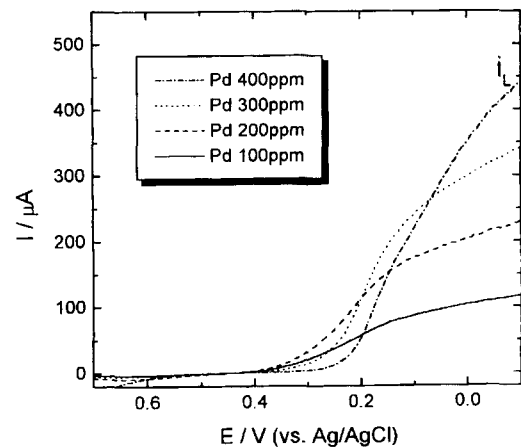


Fig. 9. Voltammogram in Pd electrolyte with various content of Pd using rotating disk electrode.

그림 9는 Pd 이온 농도가 100ppm~400ppm인 전해용액을 회전판 전극으로 강제 대류시키면서 얻은 전압-전류 곡선을 나타낸 것이다. 이때 전극의 회전속도는 2000rpm으로 하였다. 회전판 전극을 이용한 염화파라듐산 용액의 전해시 Pd의 환원전위(E_P)는 약 500mV로 정지욕에서의 환원전위와 일치하였으며, 확산한계전류(i_L)에 도달되는

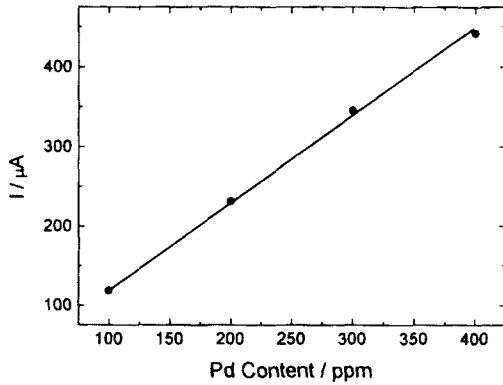


Fig. 10. Relationship between i_L and Pd content in electrolyte using rotating disk electrode.

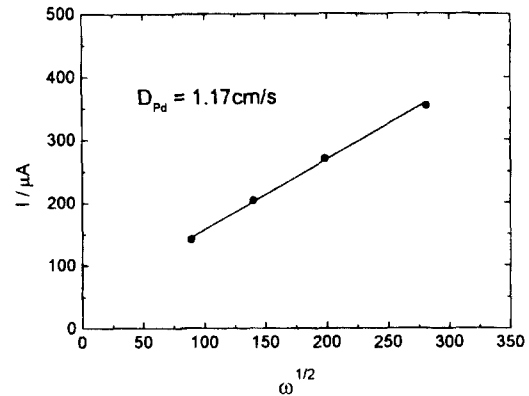


Fig. 12. Relationship between i_L and angular velocity of rotating disk electrode in Pd electrolyte.

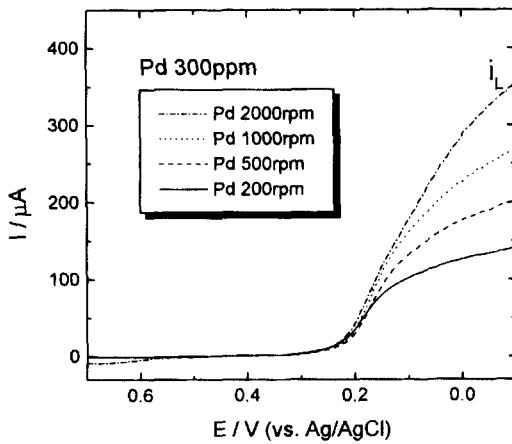


Fig. 11. Voltammogram in Pd electrolyte with 300ppm Pd at various speeds of rotating disk electrode.

전위 값은 Pd의 이온농도가 증가함에 따라 음의 방향으로 이동하고 있으나 명확한 값을 읽기가 어려웠다. 그러나, 염화금산 수용액에서와 마찬가지로 전해과정에서 Pd 이온의 이동속도는 전해용액 중 Pd의 농도가 300ppm 이상에서 급격히 상승함을 알 수 있었다. 전해용액 중 Au의 농도 증가에 따른 확산한계전류(i_L)의 변화는 역시 정비례의 관계를 나타내었다(그림 10).

그림 11은 Au의 농도가 300ppm인 회전 전해욕에서 Pd 이온의 확산계수를 얻기 위하여, 회전판 전극의 회전속도를 200rpm에서 2000rpm까지 증가시키면서 전류-전압 곡선을 측정된 결과이다. 이 결과에서 얻은 확산한계전류(i_L)와 회전판 전극의 각속도(ω)와의 관계는 그림 12에 나타내었다. 각속도와 확산한계전류는 거의 정비례의 관계를 나타내었고, 이 직선의 기울기로부터 회전 전해욕에서 Au 이온의 확산계수(D_{Pd})는 1.17cm²/s로 Au보다는 낮은 값을

보였다.

3-2. Au, Pd 혼합 전해욕의 전기화학적 거동

위 절의 실험결과에서 전해욕 중 Au 및 Pd 이온의 이동속도는 이들 금속이온 농도가 300ppm일 때 급격한 상승을 보였으므로, 혼합 전해욕은 Au 및 Pd 이온 농도가 각각 300ppm인 염산 수용액으로부터 제조하였다. 즉, Au의 농도가 300ppm인 염화금산 수용액에 Pd의 농도가 300ppm인 염화파라듐산 수용액을 10vol%에서 90vol%까지 혼합하였다. 이 혼합용액으로부터 Au 및 Pd의 전기화학적 거동이 단독욕과 어떻게 상이한지에 대하여 조사하였다. 표 1은 Au 및 Pd의 단독 전해욕의 금속이온 농도별 pH를 측정된 결과이다. 표에서 알 수 있듯이, 각 금속이온 농도가 300ppm인 전해용액의 pH는 서로 거의 동일한 값을 나타내었기 때문에, 각 전해욕의 pH 조정없이 혼합 전해욕을 제조하여 실험을 수행하였다.

그림 13은 Au 이온 농도가 서로 다른 혼합 전해용액에서 얻어진 전압-전류 곡선을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있는 것처럼, 혼합용액 중에 Pd의 이온 농도가 증가할수록 Au의 환원전위(E_{Pr}) 및 환원한계전위(E_{Pc}) 값은 음의 방향으로 이동하였다. 이것은 그림 1과 그림 7의 Au 및 Pd 단독욕에서 보였던 현상과는 다른 것으로, Au 및 Pd 이온이 공존하는 전해욕에서는 환원전위(E_{Pr})와 환원한계전위(E_{Pc})에 상호 영향을 주는 것으로 생각된다. 그림 14는 Au와 Pd의 환원한계전위(E_{Pc})의 변화를 나타내고 있다. 혼합 전해용액 중 Pd 수용액의 함유량이 낮은 10vol%일 때는 Au와 Pd의 환원한계전위의 피크가 분리되지 않았고, Pd 수용액의 함유량이 30vol%일 때 환원한계전위 값은 가장 근접하였으며, 전해용액 중 Pd 수용액의 함유량이 증가할수록 Au와 Pd의 환원한계전위 값의 차이는 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 이러한 현상은 전해용액 중에

Table 1. pH change of electrolytes with various content of Au or Pd.

	100ppm	200ppm	300ppm	400ppm	500ppm
Au electrolyte	1.86	1.61	1.47	1.33	1.24
Pd electrolyte	1.50	1.46	1.42	1.39	1.31

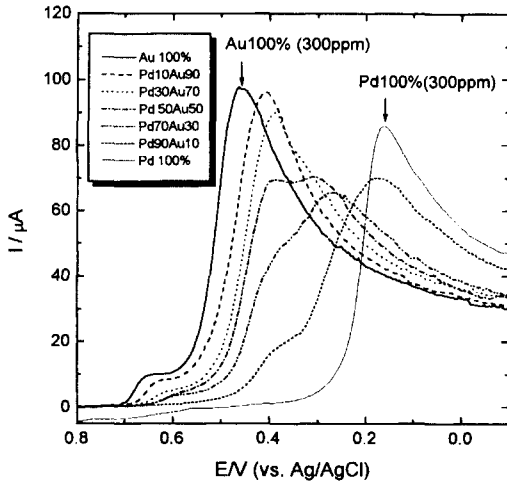


Fig. 13. Voltammogram in Au-Pd mixture electrolyte with various volume ratio using stationary electrode.

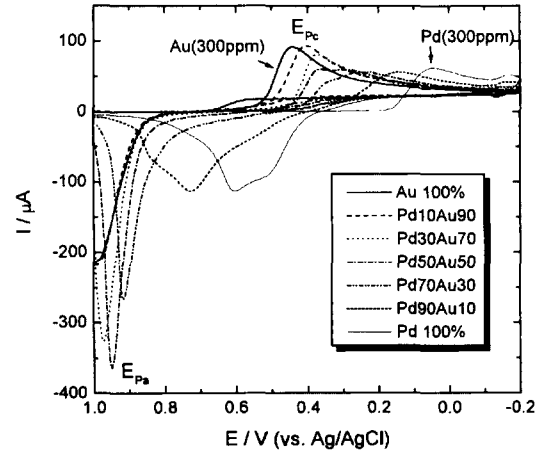


Fig. 15. Cyclic voltammogram in Au-Pd mixture electrolyte with various volume ratio using stationary electrode.

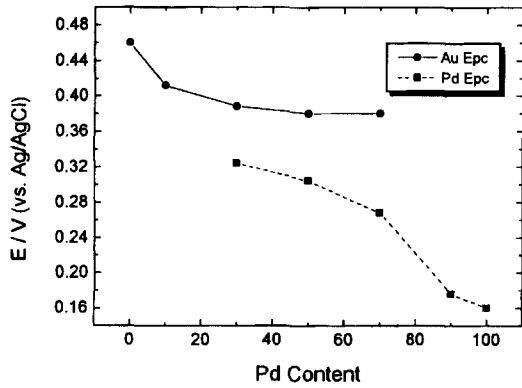


Fig. 14. Relationship between E_{pc} of Au and Pd and content of Pd in mixture electrolyte using stationary electrode.

금과 팔라듐이 공존하게 되는 경우에는 그 분리가 상당히 어려워질 수 있음을 시사해 주는 결과로, 금의 전해정련시 전해액 중 Pd 성분이 정련된 Au 중에 미량 불순물로 존재하는 원인이라고 생각된다. 따라서, 전해정련법으로 고순도 금을 회수하고자 할 때는 반드시 전해액 중에 함유되어 있는 Pd 성분을 미리 제거해야 유리할 것으로 생각된다.

그림 15는 혼합용액의 산화/환원 거동을 관찰하기 위하여 정지 전해액에서 cyclic voltammetry를 행한 결과이다. 환원한계전류 ($i_{p,c}$)와 산화한계전류 ($i_{p,a}$)가 이동하는 모습이 뚜렷이 관찰되었으며, Au의 농도가 높을수록 환원 및 산화한계전류 값은 모두 양의 방향으로 이동하는 현상을 나타내었다. 여기에서, Au 단독 전해액에서 Au의 산화한계전류의 피크는 약 1000mV에서 나타났고, Pd 단독 전해액에서 Pd의 산화한계전류의 피크는 약 600mV에서 나타남을 알 수 있다. 그리고, 금속이온의 산화/환원반응의 속도는 전압-전류곡선의 기울기로부터 알 수 있는데, Au의 산화반응은 빠르게 진행되는 데 반하여, Pd의 산화거동은 Pd 100vol% 전해액의 전압-전류 곡선으로부터 3단계로 진행되는 것으로 생각되며, 1단계의 산화반응은 느리게 진행되는다가 2단계에 이르면 산화반응은 급격히 진행되고 3단계에

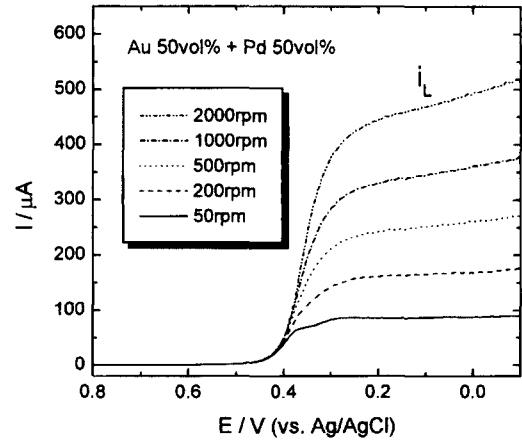


Fig. 16. Voltammogram in Au-Pd mixture electrolyte with various speeds of rotating disk electrode.

서는 다시 반응속도가 느려지는 것을 알 수 있다. Au 전해용액을 10vol%를 함유하는 혼합용액의 전압-전류 곡선에서는 Au의 산화한계전류의 피크가 약 850mV에서 관찰되었다. 그러나, Au 수용액의 함유량이 30vol% 이상인 혼합 전해용액에서는 Au의 산화한계전류만이 나타났으며, 이때 산화한계전류 값은 급격히 상승되었다. 이 결과로부터 Au 전해용액을 30vol% 이상 함유하는 혼합용액에서 Pd의 산화거동은 Au와 거의 동일하게 일어난다는 사실을 알 수 있었다.

그림 16은 Au 및 Pd 전해용액의 혼합비가 50:50인 혼합 전해액에서 Au 및 Pd 이온의 혼성 확산계수를 얻기 위하여, 회전판 전극의 회전속도를 50rpm에서 2000rpm까지 증가시키면서 전류-전압 곡선을 측정한 결과이다. 이 결과에서 얻은 Au 및 Pd의 혼성 확산한계전류 (i_L)와 회전판 전극의 각속도 (ω)와의 관계는 그림 17에 나타내었다. 각속도와 확산한계전류는 거의 정비례의 관계를 나타내었고, 이 직선의 기울기로부터 회전 전해액에서 Au 및 Pd 이온의 혼성 확산계수 (D_{Au+Pd})는 1.98cm²/s로 Au보다는 작고 Pd 보다는 큰 값을 보였다.

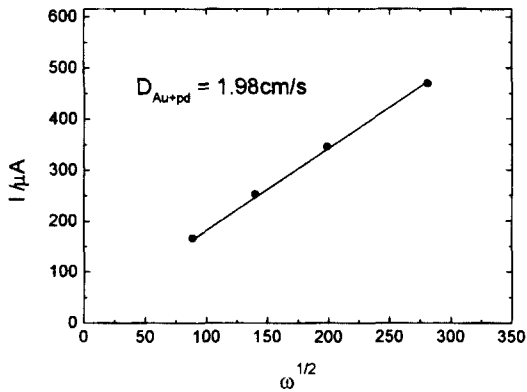


Fig. 17. Relationship between i and angular velocity of rotating disk electrode in Au-Pd mixture electrolyte.

4. 결 론

1) Au 단독 전해욕의 경우, 정지 전해욕 상태에서 Au의 환원전위는 약 800mV이고 환원한계전류는 전해액 중 Au의 농도에 관계없이 약 470mA에서 나타났고, 환원한계전류는 전해액 중 Au의 농도에 정비례하여 증가하였다. 회전 전해욕에서 Au의 확산계수 (D_{Au})는 2.71cm/s이었다.

2) Pd 단독 전해욕의 경우, 정지 전해욕 상태에서 Pd의 환원전위는 약 500mV이고 환원한계전류는 전해액 중 Pd의 농도에 관계없이 약 150mA에서 나타나 Au와 큰 차이를 보였다. 또한, 환원한계전류도 Au의 경우와 같이 전해액 중 Pd의 농도에 정비례하여 증가하였다. 회전 전해욕에서 Pd의 확산계수 (D_{Pd})는 1.17cm/s로 Au보다 낮은 값을 나타내었다.

3) Au와 Pd의 혼합 전해욕의 경우, 정지 전해욕 상태에서 Au의 환원전위 및 환원한계전위 값은 전해욕 중 Pd의 농도가 증가함에 따라 감소하였고, Au와 Pd가 환원한계전위 값은 Au-Pd 전해욕 중 Pd 전해용액의 함유량이 30vol%일 때 가장 가까운 값을 나타내었다. 혼합 전해욕에서 이

들 금속의 혼성 확산계수 (D_{Au+Pd})는 1.98cm/s로 Au보다는 작고 Pd 보다는 큰 값을 나타내었다.

이상의 연구결과로부터, 전해채취법에 의한 전자산업 폐기물의 침출용액에서 고순도의 Au 또는 Pd를 회수하기 위해서는, 두 금속 중 하나를 화학적 처리방법에 의해 미리 제거하거나, 전해채취시 이들 귀금속의 환원전위가 서로 접근하는 현상을 억제할 수 있는 방법에 대한 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. L. Muresan, G. Maurin, L. Oniciu and D. Gaga, *Hydrometallurgy* **43**, 345 (1996).
2. M. Chatelut, E. Gobert and O. Vittori, *Hydrometallurgy* **43**, 287 (1996).
3. N. Masuko, K. Mushiake and K. Kokike, *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan*, **109**(10), 791 (1993).
4. H.K. Lin and Z.M. Zheng, *Hydrometallurgy* **42**, 411 (1996).
5. C. Gomez, M. Figueroa, J. Munoz and M. L. Blazquez, *Hydrometallurgy*, **43**, 331 (1996).
6. H. Fukushima, T. Akiyama and K. Kiyoutani, *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan*, **109**(11), 861 (1993).
7. S. Yamashita, K. Nagatsuma, K. Hata and S. Goto, *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan*, **109**(5), 341 (1993).
8. T. Isizaki, N. Saito and A. Fuwa, *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan*, **116**(3), 217 (2000).
9. 藤山島昭, 相澤益男, 井上撤, *電氣化學測定法*, 技報堂出版株式會社, 168 (1984)