

## 循環走査法에 의한 廢水로부터 亞鉛 回收에 관한 基礎 研究

金鎮和 · \*金東秀

梨花女子大學校 工科學 環境學科

### Basic Studies on the Recovery of Zinc Metal from Wastewater by Cyclic Voltammetry

Jin-Wha Kim and \*Dong-Su Kim

Department of Environmental Science and Engineering Ewha Womans University, Korea

#### 요 약

전기화학적 환원 반응을 이용하는 전기 분해에 의한 방법으로 중금속 폐수를 처리하여 금속성분을 회수하는데 있어 cyclic voltammetry를 적용하였다. 아연용액에서의 아연전극과 탄소전극에 대한 전기적 반응 특성은 voltammogram으로 확인할 수 있었으며 수중 아연이온 환원은 전위가 -0.76 V 이하에서 반응이 일어나는 것을 알 수 있었다. 용액 중 아연이온의 산화와 환원으로 인해 형성되는 금속 특성은 X선 회절분석 결과를 통해서 확인할 수 있었으며, AFM을 이용하여 구리판에 환원된 아연을 관찰할 수 있었다. 본 연구의 결과는 전기분해에 의한 폐수 중 중금속의 처리 및 회수에 있어 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

**주제어:** 전기화학반응, 아연폐수, 아연전극, 탄소전극, cyclic voltammetry

#### ABSTRACT

Cyclic voltammetry has been applied in the basic studies for the treatment and recovery of heavy metal component contained in wastewater by electrochemical reduction. The electrochemical behaviors of zinc ion for zinc metal electrode and carbon electrode were characterized by voltammograms and it was showed that zinc ions were reduced to metallic form below -0.76 V vs SHE. The change in the features of crystalline form of metallic zinc upon oxidation and reduction reaction was observed by X-ray diffraction method and the AFM analysis verified that zinc ions were reduced to metal on copper plate. The results of this study were regarded to be important and meaningful in the treatment of heavy metal containing wastewater and, as a result, in the obtainment of metallic product by electrochemical method.

**Key words:** Electrochemical reaction, zinc waste water, zinc electrode, carbon electrode, cyclic voltammetry

#### 1. 서 론

산업 활동으로 인한 산업의 발달, 생활수준의 향상, 인구의 증가 및 인구의 도시집중으로 산업폐수의 발생량은 지속적으로 증가하고 있으며 발생하는 폐수의 종류도 더욱 다양해지고 있다. 산업폐수 중 중금속 함유 폐수의 주요 발생원은 전기도금, 핵연료, 인화, 배터리, 축매산업, 금속산업과 이 외의 금속 추출, 생산, 처리, 에칭, 제련,

정화, 회수 등의 여러 공정에서 배출되고 있다. 이러한 산업폐수가 자연생태계로 직접 유출되게 되면 생태계를 파괴시키는 것은 물론 인간의 생활환경을 제약한다는 사실은 자명하다. 산업폐수의 배출로 인한 자연생태계의 파괴를 막기 위하여 배출허용기준을 법으로 규정하고 있다. 실제 화학공정 산업에서 배출되는 금속농도는 일반적으로 105 ppm 이상으로 높으나, 최대 허용기준은 일반적으로 0.05~5 ppm의 범위로 매우 낮다.<sup>1)</sup> 이러한 허용기준에 적합하게 배출되어질 수 있도록 물리적 화학적인 처리나 생물학적인 처리방법으로 처리되어야 한다.

\* 2001년 5월 13일 접수, 2001년 6월 2일 수리

\* E-mail: dongsu@mm.ewha.ac.kr

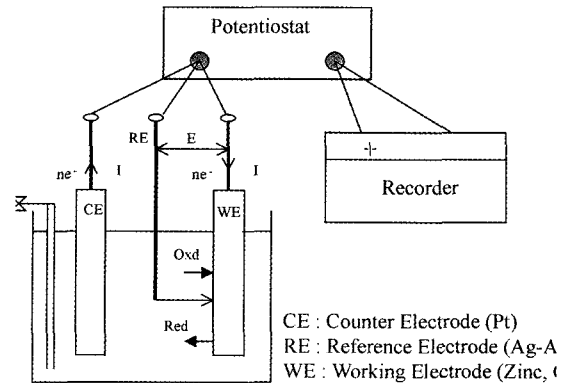
폐수 중 중금속 처리 방법에는 슬러지 침전, 매립, 흡착, 이온교환, 증발회수법, 역삼투압법, 전기화학적 방법 등에 의해 처리되고 있다.<sup>2)</sup> 이 중 침전법이 가장 많이 이용되고 있는데, 이 방법은 적용 가능한 pH 범위가 좁고, 처리 후 다량의 슬러지가 발생한다는 단점을 가지고 있다. 이온교환이나 증발회수법과 같은 처리법은 처리용량의 적기 때문에 실제 대규모 폐수처리시설에 적용하는 점에 있어서는 한계가 있다.

전기화학적 처리법인 전기분해는 다양한 종류의 용수 및 폐수에 외부에서 전기 에너지를 가하여 정화시키는 방법으로 그 이론은 약 180년 전에 성립되었다. 전기화학 반응처리법은 전극과 용액의 계면에서 직접 전자수수반응인 전극반응이 일어남으로써 용수 및 폐수 중의 각종 불순물을 직접 처리하는 방법이다. 이와 같이 전극을 사용한 전기화학적 개념의 수처리 시스템은 1889년 영국에서 처음으로 도입되었으며, 미국에서는 철과 알루미늄을 전극재료로 하여 폐수를 처리하는 공정이 연구되어 왔다. 물의 전기분해에 의한 수소가스 제조 및 도금공업 등의 여러 산업분야에서 수처리에 적용하기 위한 연구가 시작된 것은 비교적 최근에 진행되고 있는 일이다. 처음에는 화학적 처리공정에 비해 높은 초기 장치 투자비에 대한 우려 때문에 상용화되지 못하였으나, 최근 강화된 폐수 방류수 규제기준으로 전기화학적 폐수처리가 관심의 대상이 되고 있다. 현재 염색폐수 처리와<sup>3)</sup> 침출수 처리<sup>4,5)</sup> 암모니아성 질소 제거<sup>6)</sup> 등 유기물 제거에 관한 연구와 도금 폐수<sup>7)</sup> 및 배출수의 중금속 제거에 관한 전기화학법 적용<sup>8,9)</sup> 등 많은 연구가 진행되고 있다. 직접적으로 전기응집·분해장치가 실제 중·소규모의 하수처리에 적용되고 있으나 산업폐수의 경우에는 처리 조건에 대한 체계적이고 광범위한 연구가 미비하여 경험적인 조건을 적용하고 있다. 따라서 효율적이고 경제적인 반응조건을 제시할 수 있는 기초적이고 체계적인 연구가 필요한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 도금공업 및 비철제련공업 등에서 발생하는 중금속 함량이 높은 폐수를 대상으로 전기화학적 방법을 이용하여 아연 중금속을 회수하는데 있어 cyclic voltammetry를 적용하여 전기화학 반응의 특성과 아연전극과 탄소전극의 전기화학적 특성을 살펴봄과 또한 이의 적용을 위한 기초적 자료를 제시하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험장치

Cyclic voltammetry(전위주사법) 실험에 사용한 elect-



**Fig. 1.** Schematic three-electrode cell used to consider the kinetics of a reaction the current vs potential (I vs E) characteristics may be measured at the electrode of interest (the working electrode).

rochemical cell의 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 전위주사법의 전위는 -2.0 V~1.3 V 범위로 하였으며 cyclic voltammogram은 scan rate를 달리하여 기록장치(X-Y recorder)에 의해 그려졌다. Cyclic voltammogram은 Potentiostat(model CV-27, USA)로 조절되었으며 three-electrode cell을 사용하였다. 작업전극은 zinc mass와 carbon rod를 사용하여 각각을 pellet으로 만들어 유리관에 epoxide resin을 넣어서 solid 형태로 제작하여 사용하였다. 작업전극의 순도는 99.99%로 매우 고순도였으며 작용 면적은 0.2 cm<sup>2</sup>(zinc)와 0.38 cm<sup>2</sup>(carbon)이었다. 작업전극의 사용 후에는 표면에 생성된 물질을 1200 grit silicon carbide로 제거하였으며 0.05 μm alumina powder를 사용하여 polishing 하였다. 보조전극으로는 Pt rod를 사용하였으며 기준전극으로는 AgCl|Ag|KCl sat.(E<sub>0</sub>=0.222 V vs. SHE) 전극을 사용하였다. 전압을 적용하기 전에 전극이 담긴 용액은 환원 분위기를 유지하기 위해 100~200 ml/min의 유량계를 설치하여 질소가스로 충분한 시간동안 충전하였으며 용액은 magnetic stirrer에 의해 일정속도로 혼합하였다.

### 2.2. 실험방법

금속판을 이용하여 아연 이온이 시간에 따라 변화하는 특성을 고찰하였다. Cyclic Voltammetry 측정시 산화가 일어나는 전압에서는 작업전극으로 아연판(순도 99.99%)을 사용하였으며 환원이 일어나는 전압에서는 구리판(순도 99.99%)을 이용하였다. 아연판과 구리판의 크기는 각각 1.5×1.5 cm였으며, 전기 화학반응이 동일

한 면적에서 반응이 일어날 수 있도록 하기 위해 한쪽 면만 노출하고 나머지 부분은 tape으로 붙였다. 아연 용액으로는 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O를 사용하여 농도를 10<sup>-3</sup>M로 조절하였으며 용액의 pH는 4.9로 조절하였다. 시간의 영향을 살펴보기 위하여 cycling시간을 5, 30, 60, 120분으로 달리하였다. 아연이온의 산화와 환원을 살펴보기 위하여 동일한 산화전위와 환원전위에서 cycling시간을 달리하였다. 전기화학 반응 후 얻어진 구리판과 아연판의 표면을 관찰하기 위하여 XRD(X-Ray Diffraction, RIGAKU, X-RAY DIFFRACTOMETER SYSTEM "GEIGERFLEX", D/MAX-RB)로 분석하였다. 또한 Cu 표면에 환원된 아연을 살펴보기 위하여 AFM(Atomic Force Microscope, PARK, Scientific instrument LS)을 이용하여 표면을 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 이 론

전기분해(electrolysis)는 외부로부터 전기에너지를 공급받아 물리적 또는 화학적 변화를 일으키는 것을 의미한다. 전극에서의 전기화학 반응은 기본적으로 두 전극에서 일어난다. 일반적으로 한 전극에서의 반응을 aA + ne ↔ cC로 표시하면, 다른 전극에서의 반응은 bB - ne ↔ dD로 나타낼 수 있으며, 전체반응은 다음과 같다.



이러한 반응에 의한 표준 자유 에너지 변화량은 식 (2)과 같이 표현될 수 있으며, 여기에 Nernst 식을 적용하면<sup>(4)</sup> 식 (3)과 같이 반응물과 생성물의 농도의 향으로 기전력을 나타낼 수 있다.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -nFE^{\circ} \quad (2)$$

ΔG<sup>o</sup>: standard Gibbs free energy in a chemical process

E<sup>o</sup> : standard potential of an electrode

F : the Faraday; charge on a mole of electrons, 96500C

n : electrons per molecule oxidized or reduced

R : gas constant, JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>

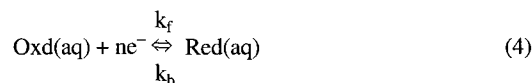
T : absolute temperature, K

$$E_{eq} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_C C_D}{C_A C_B} \quad (3)$$

전극의 반응에 의해서 변화되는 표준 자유 에너지의 양은 전기 에너지를 외부에 공급할 수 있도록 하는 추

진력에 해당한다. 그러므로 기전력 측정에 의해 자유에너지, 엔탈피, 엔트로피 등의 변화와 활동도 계수, 평형상수, 용해도 상수 등에 관한 값을 산출할 수 있다. 일반적으로 단일 전극의 전위를 직접 측정하는 것은 불가능하기 때문에 기준 전위를 사용해야 하는데, 편의상 수소 전극의 표준전위를 0V로 정하고, 모든 전극 물질의 전기화학 반응에 대한 표준 전위는 이에 대한 상대적인 값으로 표시한다.

전기 분석 기술의 하나인 cyclic voltammetry는 전기활성 화학종의 연구에 있어 가장 용도가 다양하고 유용한 측정 수단으로 전기화학, 무기화학, 유기화학, 생화학의 영역에서 광범위하게 이용된다. 이 기술은 전극의 전압을 선형적으로 변화시키며, 발생하는 전류의 변화를 측정하여 전극 표면에서 화학종의 산화·환원을 분석하는 방법이다. 전압의 주사 범위는 전극의 종류에 따라 다르나, 일반적으로 평형 전위로부터 ±2V 정도를 많이 사용하고 있다. 상업적으로 사용되는 기기는 전압의 주사 범위가 ±5V 정도의 범위를 지닌다. 전기화학 적 환원공정에서 정반응과 역반응을 모두 고려한 일반적인 반응식은 다음과 같다.



O : oxidized species

R : reduced species

n : number of electrons involved in overall electrode reaction

(4)식과 같은 환원의 가역반응에서 cyclic voltammetry 적용시 전극의 전위가 다른 값을 갖게 되어 전극 회로에 전류가 흐르게 되며, 그 결과 전극이나 용액의 조성이 변화되어 전위에 맞게 변화된다. 전위 변화는 식 (5)과 같이 초기 기전력과 기전력의 변화량의 차이와 같으며, 동일한 방법으로 반대 방향으로의 전위 변화는 식 (6)과 같다. v와 v'는 거의 같은 값을 사용한다.

$$E = E_i - vt \quad (5)$$

E<sub>i</sub> : initial potential

t : time

v : rate of changing potential

$$E = E_i + v't \quad (6)$$

일반적으로 적용되는 전압이 가역 전위에 접근하게 되면 작은 전류가 흐르게 되고, 전압이 증가하면서 전류가 급격히 증가하다가 어느 순간을 지나면 반응물의

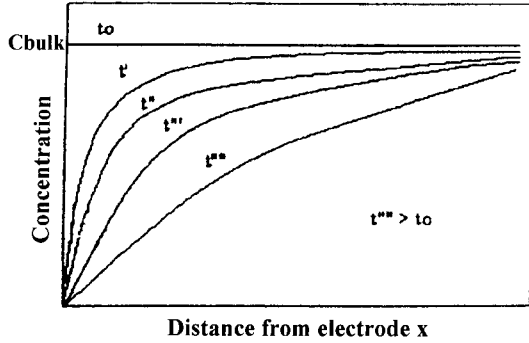


Fig. 2. Concentration profiles for several times using cyclic voltammetry at reduction reaction.

결핍에 의하여 전류가 줄어들게 된다. 반응물의 결핍은 시간에 따라 농도 기울기가 용액 속으로 퍼져 나가게 되고(Fig. 2), 확산에 의한 전달 속도가 점차 감소하여 전류 또한 감소하게 된다. Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 가역 환원 반응에서의 봉우리 전류인 최대  $i_p$ 의 값은 Randles-Sevcik 식인 식 (7)과 같이 정의되며<sup>11)</sup>  $i_p$ 는  $v^{1/2}$ 에 따라 증가하고 농도에 정비례한다.<sup>12)</sup> 농도에 대한 관계는 분석적 응용과 전극 메커니즘의 연구에 중요하다.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C \quad (7)$$

v: potential scan rate, V/sec

Cyclic voltammetry는 전극 반응 관정에 대하여 정량적이고 정성적인 정보를 제공해 준다. 위의 식 (4)과 같은 가역적인 환원 조절 반응에서는 Fig. 3(b)와 같이 거의 대칭 되는 꼭지점을 얻을 수 있다. 봉우리의 전위차인  $\Delta E$ 는 voltage sweep rate에 영향을 받지 않는다.

$$\Delta E = \frac{2.3RT}{nF} \quad (8)$$

### 3.2. Cyclic Voltammetry

Cyclic voltammetry는 전기화학 반응의 특성을 조사하기 위한 첫 번째 단계로 많이 사용되는 측정법이다. Fig. 4는 아연용액 중의 용존 산소를 제거하기 위하여 질소 가스로 20분간 통기시킨 후 백금전극을 보조전극으로, 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하여 작업전극인 zinc metal electrode에 의해 전위주사된 voltammogram이다. 전위 조사 조건으로는 개시전위가 -2.0 V이고 반환전위가 0.7 V이며 주사 속도는 50 mV/s로 진행하였다. 주사 전위는 표준수소전극(Standard

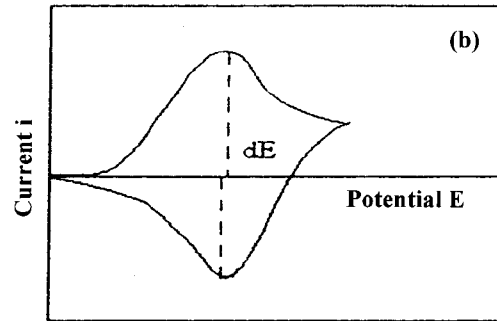
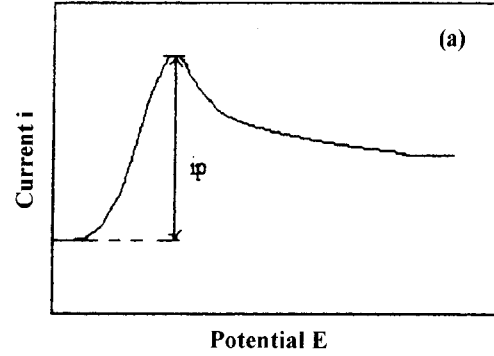


Fig. 3. (a) Cyclic voltammogram in reversible reduction reaction, (b) Cyclic voltammogram in reversible diffusion control reaction.

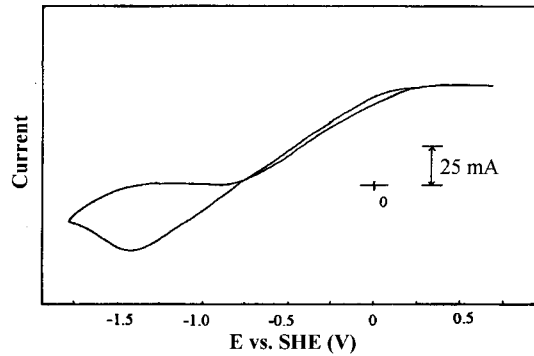


Fig. 4. Cyclic voltammogram at a scan rate of 50 mV/s for 0.2 cm<sup>2</sup> zinc electrode in pH 4.9 solution containing 1 × 10<sup>-3</sup> M Zn<sup>2+</sup>.

Hydrogen Electrode)에 대한 전위로 환산해서 나타내었다. 전위가 정방향인 음에서 양으로 주사될 때 current는 점차 증가하여 0.7 V 일 때 current가 61 mA 정도에 도달하였다가 다시 전위가 양에서 음으로 역방향으로 진행됨을 알 수 있다. 정방향의 곡선과 역방향의 곡선이 만나는 점의 전위를 볼 때 약 -0.76 V 정도이며

이 값은 아연이온이 아연으로 환원되는 평형전위의 값과 거의 일치한다. 따라서 -0.76 V보다 낮은 전위로 sweep 될 때 전위가 비(卑)하게 되어 e가 증가하며 르 샤프리에 법칙에 따라 e가 감소하는 방향으로 반응이 진행된다.<sup>13)</sup> 결국 음극반응이 일어나게 되며, 금속이온의 환원이 진행된다. 식 (9)에 아연이온의 환원 반응과 전극반응에 대한 표준수소전위값을 나타내었다.

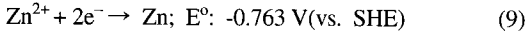


Fig. 4 에서 보는 바와 같이 전위가 0.2 V 이상에서는 더 이상 current가 증가하지 않고 일정한 값으로 유지하며 순환되는데 이 영역은 물의 분해되는 것을 나타내며, 전위를 증가시켜도 더 이상 current의 변화는 관찰되지 않았다.

Fig. 4 와 같은 cyclic voltammogram의 wave 형태는 식 (3)인 Nernst equation에 의해서 얻어지며, 전해반응시 용액 농도의 변화는 전극 주변에서 발생한다. 전기 화학적 가역 반응에서 전자의 이동 개수에 의해 피크 전위 사이의 양극피크 전위와 음극피크 전위 차이를 구할 수 있으며 이는  $0.059/n$ 와 같은 값이 된다. 본 연구에서 아연이온의 환원에서는 두 개의 전자가 사용되므로  $\Delta E$ 는 약 0.0295 V 값을 갖게 된다. 앞서 언급된 Randles-Sevcik 식인 식 (7)에 의해서 피크 전류인  $i_p$  값을 구할 수 있다.<sup>14)</sup> 수중에서 아연이온의 환원에 대한  $i_p$  값은 주사속도가 50 mV/s 일 때 약  $9.51 \times 10^{-5}$  A의 전류값을 갖는 것을 알 수 있다.

Fig. 5 는 Fig. 4 와 동일한 조건에서 작업전극을

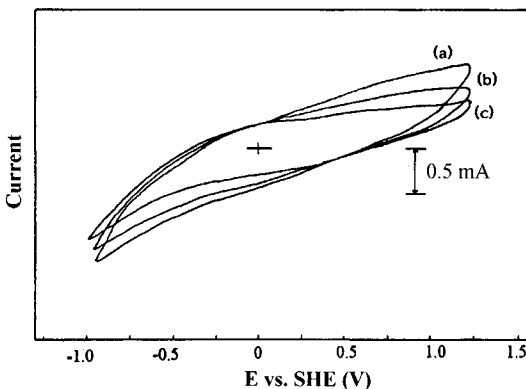


Fig. 5. Cyclic voltammogram at a scan rate of (a) 100 mV/s, (b) 50 mV/s, and (c) 25 mV/s for 0.38 cm<sup>2</sup> carbon electrode in pH 4.9 solution containing  $1 \times 10^{-3}$  M Zn<sup>2+</sup>.

carbon paste electrode를 사용하여 아연이온의 cyclic voltammogram을 나타낸 것으로 개시전위가 -0.8 V 이고 반환전위가 1.3 V이며 주사 속도를 25, 50, 100으로 mV/s로 달리하였다. Fig. 5 를 살펴보면 전위 0 V를 기준으로 양의 방향으로 주사된 영역과 음의 방향으로 주사된 영역의 면적이 유사함을 알 수 있으며 이는 산화와 환원이 거의 동일한 양으로 진행되어 평형을 이루는 것으로 판단할 수 있다. 주사 속도가 증가함에 따라 voltammogram의 크기가 증가하며, 각 속도에서의  $i_p$ 의 값은 25 mV/s일 때 약  $8.08 \times 10^{-6}$  A, 50 mV/s 일 때  $1.62 \times 10^{-5}$ , 100 mV/s 일 때  $3.23 \times 10^{-5}$  값으로 피크 전류가 증가하게 된다.

### 3.3. 아연이온의 산화와 환원

Cyclic voltammetry 적용 시 작업전극으로 아연판을 사용하여 Fig. 4 의 결과에서 조사된 아연이온의 산화 전위 범위 중 하나의 전위값을 정하여 동일한 전위에서 주사 시간에 따른 아연판에서 일어나는 아연이온의 산화를 검토하였다. Fig. 6 에 나타낸 (a)는 cyclic voltammogram을 나타낸 것으로 전위주사 범위는 -2.0~1.3 V 이고 주사 속도는 50 mV/s로 진행하였다. 산화 전위는 0.76 V로 정하였으며 주사 시간에 따라 변화하는 아연판의 표면을 XRD로 관찰하였다. Fig. 6 의 (b)를 살펴보면 산화되지 않은 아연판의 XRD 피크와 주사 시간이 증가함에 따른 아연판의 XRD 비교시 피크 생성 위치는 동일하나 피크의 강도가 달라지는 것을 알 수 있다. Cycling 한 후의 아연판과 cycling 하지 않은 아연판과 비교하여 볼 때 시간에 따라 cycling 한 아연판 표면에 뿌연 얇은 막이 형성되며 이에 의해 XRD 측정에서 브래그 법칙<sup>15)</sup>에 따라 random diffraction이 증가하여 피크 강도가 점차 증가하는 것으로 나타났다. XRD 결과에서 아연 이온의 산화된 상태의 피크는 잘 관찰되지 않았다. 이는 아연의 Eh-pH diagram<sup>16)</sup>으로 설명될 수 있으며 용액의 pH가 4.9일 때 전위가 -0.76 V 이상의 영역에서 이온종의 경계가 뚜렷하지 않아<sup>17)</sup> 아연이온도 함께 존재하는 것으로 판단된다.

Fig. 7 은 Fig. 6 과 반대로 환원이 일어나는 전위인 -1.6 V에서 주사 시간에 따라 작업전극인 구리판에 아연이온이 환원되는 가를 관찰한 결과이다. Cycling의 조건은 Fig. 6 과 동일하게 하였다. 구리판에는 짙은 회색 빛의 아연이 환원되어 전착 된 것을 육안으로 확인 할 수 있었다. Cyclic voltammogram를 살펴보면 -0.1 V의 정방향 곡선에서 환원피크가 나타나며 이때 약 0.3 mA

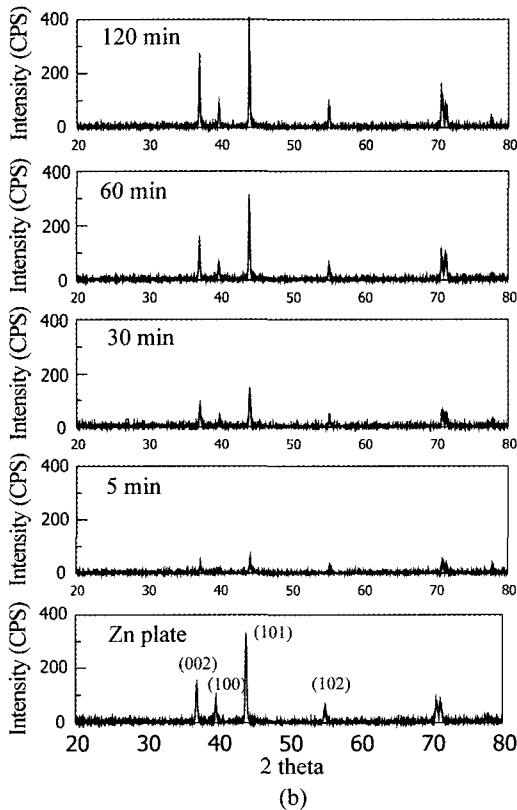
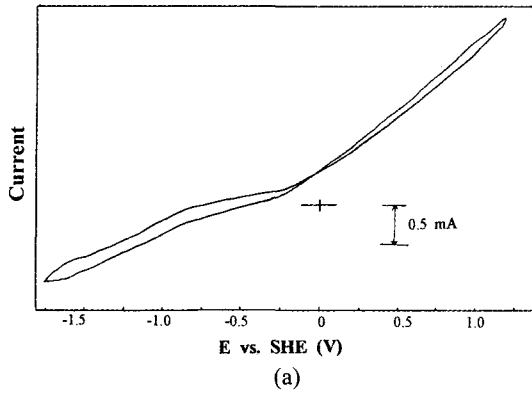


Fig. 6. (a) Cyclic voltammogram of  $1 \times 10^{-3}$  M  $Zn^{2+}$  on  $2.25 \text{ cm}^2$  zinc plate at a scan rate of  $50 \text{ mV/s}$ , (b) XRD scans of metal electrooxidation on zinc plate.

정도의 current를 나타내는 것을 알 수 있다.

Fig. 7의 (b)를 살펴보면 시간에 따라 구리의 피크가 점차 감소하며 환원된 아연의 피크는 잘 관찰되지 않았다. 이는 아연의 전착이 구리판에 균일하게 되지 않아 XRD의 diffraction 국부적으로 일어날 수 있기 때문으

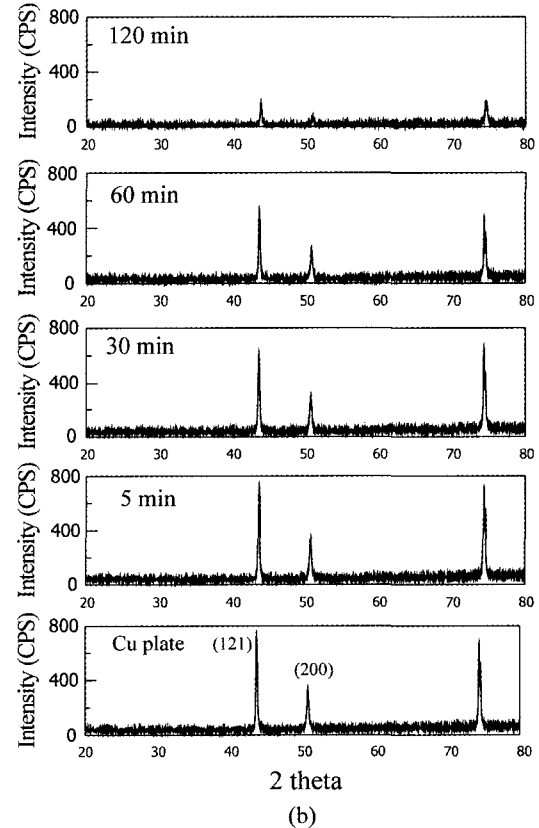
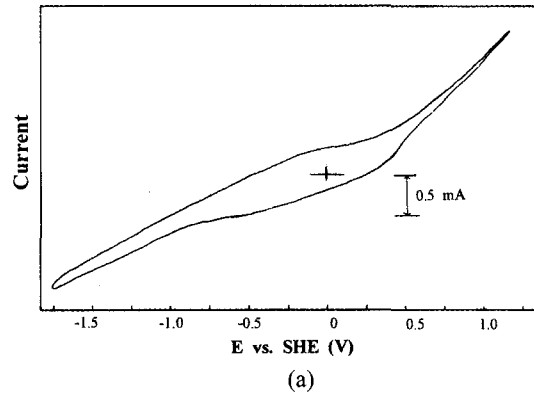


Fig. 7. (a) Cyclic voltammogram of  $1 \times 10^{-3}$  M  $Zn^{2+}$  on  $2.25 \text{ cm}^2$  copper plate at a scan rate of  $50 \text{ mV/s}$ , (b) XRD of metal electroreduction on copper plate.

로 사료된다.

### 3.4. 아연이온이 환원 침적된 구리판의 AFM 측정

AFM은 도체뿐만 아니라 부도체 시료의 측정도 가능

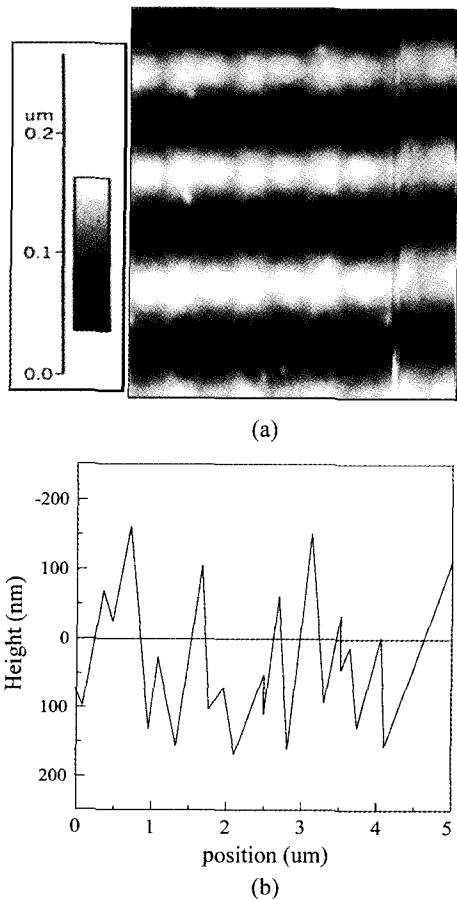


Fig. 8. (a) AFM image of zinc precipitation from zinc nitrate solution on copper plate, (b) Height profile.

하게 하는 원자 현미경의 하나로 최고 수천만 배율을 가지며 원자수준에서 표면의 형상을 관찰할 수 있는 장치이다. Binning<sup>18)</sup> 등에 의해 처음 제안된 AFM은 곡률이 25 nm되는 탐침(cantilever)을 입자 위로 주사하면서, 입자 표면과 탐침 간에 작용하는 힘을 적절한 방법으로 측정하여 전기적 신호로 변환한 후 이 신호를 탐침과 시료사이의 거리를 일정하게 유지하도록 feed-back 제어를 해서 탐침의 움직임으로부터 입자의 형상을 관찰하는 방법이다. AFM을 운전하는 방법에는 주사할 때 탐침을 자연진동수로 진동시키면서 진동수의 변화를 feed-back 시키는 비접촉모드와 탐침이 직접 표면에 닫게 운전하는 접촉모드 2가지 법이 있다. 일반적으로 접촉모드는 이미지가 선명한 반면에 표면의 강도가 높아야 적용 가능하다. 반면 비접촉모드는 시료의 강도가 약

하거나 tracking force가 작아야 할 경우에 사용한다. 이밖에 좋은 이미지를 얻기 위해서는 탐침의 종류, 탐침을 구동하는 탐침 holder의 종류, 탐침과 입자간에 작용하는 힘 등을 적절히 선택 조절해야 좋은 이미지를 얻을 수 있다.

Fig. 8은 환원 전압에서 2시간 동안 cycling하여 아연이온이 구리판에 환원된 모습을 AFM으로 측정된 결과이다. 측정시 판의 거칠기가 다소 커서 이미지 스캔이 부드럽게 되지 않았다. X축과 Y축의 스캔 크기는 각각 5 μ이며 구리판에 환원된 아연의 고도는 -200~200 nm 사이로 X축에 따라 변화됨을 관찰할 수 있었다. AFM은 SEM과 같이 전자빔에 의해서 형성되는 이미지에 비해서 입자 표면의 기계적, 화학적 성질의 차이를 보다 더 정확하게 관찰할 수 있다. 그러나 무기물 입자를 관찰할 때 시료 표면의 거칠기가 AFM의 주사 한계를 넘어서는 경우가 많고,<sup>19)</sup> 탐침 하전 현상으로 인해 입자를 주사하는 도중 끌고 다니는 현상 때문에 표면을 명확하게 관찰하기가 쉽지 않다.

#### 4. 결 론

본 연구는 전기분해에 의한 아연 함유 폐수처리에 있어 전극에 대한 전기화학적 반응의 특성을 검토하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 아연전극을 이용하여 cyclic voltammetry를 적용한 결과, 아연이온의 voltammogram은 개시전위가 -2.0 V이고 반환전위가 0.7 V에서 주사속도 50 mV/s로 얻어졌으며 전위가 -0.76 V에서 아연 이온이 아연으로 환원되는 것을 확인하였다. 이때 봉우리 전위차인 ΔE는 약 0.0295 V 이었으며 피크 전류인  $i_p$ 는  $9.51 \times 10^{-5}$  A 값을 갖는 것을 알 수 있었다.
2. 탄소전극에 대한 cyclic voltammogram은 개시전위가 -0.8 V이고 반환전위가 1.3 V이며 주사 속도를 25, 50, 100으로 mV/s로 달리하였을 때, 각 속도에서의  $i_p$ 의 값은 25 mV/s일 때 약  $8.08 \times 10^{-6}$  A, 50 mV/s 일 때  $1.62 \times 10^{-5}$ , 100 mV/s 일 때  $3.23 \times 10^{-5}$  값으로 피크 전류가 증가하였다.
3. 작업전극으로 아연판과 구리판을 사용하여 아연이온의 산화와 환원을 X선 회절분석을 통해서 퍼본 결과 실험에서 적용한 전위에서 각각 산화와 환원 반응이 진행됨을 확인 할 수 있었다.
4. 구리판을 전극을 사용하였을 때 아연이온의 환원 모습을 AFM으로 측정된 결과 -200~200 nm 높이

로 아연이 환원 침착 된 것을 관찰하였다.

### 참고문헌

1. K. Rajeshwar, J. G. Ibanez and G. M. Swain : "Electrochemistry and the Environment", J. Applied Electrochemistry, 24, pp. 1077-1091 (1994).
2. W. J. Eilbeck and G. Mattock : "Chemical Processes in Waste Water Treatment", John Wiley & Sons, New York (1986).
3. S. H. Lin and M. L. Chen : "Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse", Water Resource, 31(4), pp. 868-876 (1997).
4. L. C. Chiang, J. E. Chang and T. C. Wen : "Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate", Wat. Tes., 29(2), pp. 671-678 (1995).
5. 이성호 외 : "폐기물침출수 중 난분해성물질의 전해 처리에 관한 연구", Korean J. Solid Waste Engineering Society, 12(5), pp. 578-587 (1995).
6. 윤철중 외 : "전기화학적 방법에 의한 양식장 용수 중의 암모니아 제거", Korean J. Society of Environmental Engineers, 21(6), pp. 1171-1177 (1999).
7. N. Kongsricharoern and C. Polprasert : "Electrochemical precipitation of chromium( $Cr^{6+}$ ) from an electroplate wastewater", Water Science and Technology, 31(9), pp. 109-117 (1995).
8. C. P. Huang, H. Mei-Chih and M. Paul : "Recovery of EDTA from powder plant boiler chemical cleaning wastewater", J. Environmental Engineering, pp. 919-924 (2000).
9. K. N. Naju, M. vd. Woude, G. J. Visser and L. J. J. Janssen : "Electrochemical removal of nickel ions from industrial wastewater", J. Chemical Engineering, 79, pp. 187-195 (2000).
10. J. Bard and R. Faulkner : "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York (1980).
11. J. Heinze : "Cyclic voltammetry-Electrochemical spectroscopy", Chem. intl. Ed. Engl. 23, pp. 831-837 (1984).
12. P. T. Kulesza, B. Karwowska and M. A. Malik : "Interfacial electron transfer and bulk charge propagation on solid-state voltammetry of mixed-valence organic material", Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 134, pp. 173-179 (1998).
13. 이흥로 : "표면화학", 형설출판사 pp. 45-53 (1999).
14. T. S. Donald, R. H. Willian and M. B. Janice : "Chemistry experimental for Industrial methods", John Wiley & Sons, Inc., pp. 72-85 (1984).
15. S. S. Zumdahl : "Chemistry", D. C. Health and Company, pp. 447-450 (1993).
16. M. Pourbaix : "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", Pergamon press, pp. 406-413 (1966).
17. F. B. Charles and E. M. Robert : "The hydrolysis of cations", Krieger Publishing company, pp. 295-301 (1986).
18. G. Bining, C. F. Quate and C. H. Gerber : Phys. Rev. Lett., 56, 930 (1986).
19. T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver and C. F. Quate : J. Vac. Sci. Technol, A8, 3386 (1990).



金 鎮 和

- 1999년 이화여자대학교 환경공학과 학사
- 현재 이화여자대학교 환경공학과 석사 과정



金 東 秀

- 1985년 서울대학교 금속공학과 학사
- 1987년 서울대학교 대학원 금속공학과 석사
- 1992년 버지니아공대 재료공학과 박사
- 현재 이화여자대학교 환경공학과 조교수