

Nickel Hexacyanoferrate 이온교환체의 전기화학적 특성에 관한 연구

A Study on the Electrochemical Characteristics of the Nickel Hexacyanoferrate Ion Exchanger

황영기*

Young-Gi Hwang

〈Abstract〉

For the study on the ion exchange of nickel hexacyanoferrate(NiHCNFe) electrode with the several cations, the film of hexacyanoferrate was prepared on the bare nickel surface by the electrochemical and chemical methods in the solution composed with 5mM K₃Fe(CN)₆ and 100mM KNO₃. To compare the capability of the ion exchange of NiHCNFe film electrode, the repeated cyclic voltammograms were measured in the 0.5M cation nitrate solutions at 25oC and pH7. It was found that the capacity of the electrochemically derivatized NiHCNFe reduced in the rate of 0.5~0.7%/cycle and was nearly exhausted at the 150th potential cycle. Better result was obtained from that the capacity loss of the chemically assembled NiHCNFe was less than 0.02%/cycle for 5,000cycles. Furthermore, the residual capacity was more than 30% at the 5,000th cycle.

Keywords :

nickel hexacyanoferrate, electrochemical ion exchange, cyclic voltammetry, capacity loss

* 경남대학교 전기공학과 교수,
yghwang@kyungnam.ac.kr

* Dept. of Electrical Engineering, Kyungnam University,
Republic of Korea

1. 서 론

법령으로 방출허용농도를 엄격히 규제하고 있는 유해성 양이온을 효율적으로 처리하기 위한 다양한 기술들이 보고되고 있으며, 신기술 개발을 위한 연구가 선진국을 중심으로 활발하게 진행되고 있다. 양이온 폐수의 발생원은 주로 원자력발전소, 도금공업, 표면처리공업, 철강공업, 광산공업, 비철 금속공업, 배터리제조공업, 사진현상업, 안료도료공업 등이며 업체의 전문 분야에 따라 성분과 물성이 다양하다.

현재 활용되고 있는 양이온 폐수의 처리법은 화학약품처리법, 유·무기물 이온교환법[1][2], 그리고 전기화학적 방법이 대표적이다. 화학약품처리법은 중화, 침전, 세정, 후처리 등의 공정을 거치면서 다양한 화학약품을 다량으로 사용하는 관계로 고비용이란 문제점이 있다. 유·기물 이온교환법은 비용해성 이온교환수지를 충전시켜 유해성 양이온을 무해성 양이온으로 치환하는 단위공정이다. 수지는 연속적인 적하와 재생이 가능하고 배출수의 농도를 아주 낮게 유지할 수 있는 장점이 있지만, 이온교환체의 효능 감소율이 2~3%/cycle[3] 정도로서 그 수명이 짧고 폐기되는 교환체의 처리에 의한 토양오염이 유발되는 문제점이 있다. 전기화학적인 처리 기술에는 전기투석법, 전해전착법, 전기화학적 이온교환법 등이 있다. 전기투석법은 반투과성의 양이온 및 음이온 선택성 분리막을 사용하여 용해 이온을 분리하는 기술이다. 이 기법은 양이온과 음이온을 동시에 농축 및 희석시켜 분리할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 분리막 표면에서 용해도가 낮은 염의 화학적 침적이 발생하고, 유출수 내의 잔류 고질성 유기물에 의해 분리막의 막힘이 발생하는 문제점이 있다. 전해전착법은 폐수로부터 양이온을 제거할 수 있을 뿐만 아니라 전착물의 순도가 매우 높아 자원으로

회수 및 재활용이 가능하며, 처리수의 재활용이 가능하여 고도처리 청정기술로 인정받고 있다.

전기화학적 이온교환법[4][5]은 이온교환법과 전해전착법을 혼합한 신기술이다. 이 기법은 폐수에 용해되어 있는 양이온을 유용한 교환체 분자격자의 빈 공간에 적하(load)시켜 제거하거나 독성이 없는 원소로 치환시키는 원리에 근거하고 있는데, 이러한 특성은 이온교환법과 동일하다. 전기화학적 이온교환법은 가하는 전극전위를 적절히 조절하여 방류수의 pH를 조절할 수 있고, 부가적인 화학약품을 투입하지 않으며, 양이온의 용해농도에 무관하고, 전기적으로 운전을 조절하기 때문에 교환체의 재생이 용이하고 수명이 긴 장점이 있다. 이러한 특성은 전해전착법과 동일하다. 또한 많은 양의 폐수로부터 양이온을 환원 적하하고 소량의 처리수에서 산화 용리하는 공정을 수 차례 반복할 수 있어, 폐수의 정화와 최종처리수의 최소화 가능 장점이 있다. 전기화학적 이온교환법은 원자력 산업의 방사성 양이온 처리[6]에 주로 사용되어 왔지만, 최근에는 귀금속의 회수, 음용수의 양이온 제거, 폐수 중 질산 제거, 그리고 유해성 중금속 이온의 제거 등 여러 분야에 응용하고 있다.

전기화학적 이온교환체로서 prussian blue (ferric ferrocyanide)와 hexacyane ferrate가 대표적으로 사용되고 있으며, hexacyane ferrate는 철, 코발트, 망간 또는 니켈과의 착물로 제조하여 사용되고 있다. 이들 교환체는 제조와 운전이 용이하고, 화학적 안정성이 우수하다.

이 연구에서는 전기화학적 이온교환법을 이용하여 양이온을 분리하기 위한 연구의 일환으로, hexacyane ferrate와 니켈착물인 nickel hexacyanoferrate($\text{KNiFe}(\text{CN})_6$, NiHCNFe) 막전극을 전기적 유도결합시키는 방법과 화학적 재생결합시키는 방법으로 제조하여, 그 특성을 비교 검

토하였다. 이를 위해 다양한 시험용액에서 전위순환곡선(cyclic voltammogram)을 측정하고, 산화-환원 전기량 변화를 산출하여 내구성(성능 감소율)을 비교 검토하였다.

2. 실험

실험은 다양한 양이온 용액에서 니켈 전극의 전위순환 특성을 조사하는 과정, 니켈 금속 표면에 NiHCNFe 막전극을 생성하는 과정, 다양한 양이온 용액에서 NiHCNFe 막전극의 전위순환 특성을 조사하는 과정, 전위순환곡선들로부터 산화-환원 전기량을 산출하여 막전극의 내구성을 분석하는 과정 등으로 진행하였다.

모든 과정에서 운전전극(시험전극), 상대전극, 기준전극으로 구성되는 3극 전극반응기를 사용하였는데, 직경이 1.0mm인 백금선을 상대전극으로, 표준 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode; SCE)을 기준전극으로, 직경이 0.5mm인 니켈선을 운전전극으로 각각 설치하였다. 시험전극인 운전전극에 대한 특성을 조사하기 위해 NiHCNFe 막을 입히기 전과 후를 상호 비교 검토하였다. 운전전극을 1.0cm 높이까지 시험용액에 침수시킴으로써 반응면적이 일정하게 유지되도록 하였으며, 막전극을 도포하기 전과 후에서 SCE 기준전극 대비 -100mV부터 800mV까지 100mV/s의 주사속도로 전위순환을 시행하였다. 시험용액은 모두 0.5M의 농도, 온도 25°C, pH7로 일정하게 유지시켰고, Cd(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃, NaNO₃, CsNO₃ 등 주로 유해성 양이온을 함유하고 있는 질산염을 대상으로 하였다.

니켈 금속은 실험에 사용하기 전에 사포로 표

면을 연마하고, 진한 질산용액에 침식시켜 산화피막과 무기물을 제거하였으며, 알코올에 담가 유기물을 제거하는 등 전처리 과정을 시행하였다. 또한 사용하기 직전에 증류수로 세정하였다.

NiHCNFe 막전극은 두 경우로 구분하여 생성시켰는데, 5mM K₃Fe(CN)₆와 100mM KNO₃로 조성된 수용액을 생성용액으로 사용하여, 먼저 생성용액에 니켈선을 음극으로 설치하고 SCE 대비 -1.0V를 300초간 인가하여 강제 유도한 전기적 방법[7]과 두 번째로 니켈선을 생성용액에 118시간 동안 담가둠으로써 니켈선 표면에 NiHCNFe가 자생적으로 생성되게 하는 화학적 방법[8]으로 제조하였다.

전위순환 횟수는 NiHCNFe 막전극의 제조방법에 따라 두 경우로 구분하여 달리 실험하였는데, 전기적 방법으로 제조한 막전극에 대해서는 150회로, 화학적 방법으로 제조한 경우는 5,000회로 실시하였다. 이렇게 설정한 근거는 전보[9]에 의해 전기적 방법보다 화학적 방법에 의해 제조한 막전극의 내구성이 더욱 우수하기 때문이다.

Potentiostat/Galvanostat 273A(EG&G Princeton Applied Research)를 사용하여 시험전극에 인가하는 전극전위를 조절하였으며, 측정된 전위순환곡선으로부터 산화 및 환원 첨두전류(peak current)와 대응하는 전극전위를 조사하였고, 또한 산화 및 환원 반응에 소모된 전기량을 산출하여 각각의 반응 활성도와 전위순환 횟수에 따른 성능 감소율을 산출하였다.

3. 상대밀도의 유도식

3.1 니켈 전극의 전위순환 특성

0.5M 농도의 Cd(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃, NaNO₃, Zn(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, CsNO₃ 수용액에

각각 순수 니켈 금속선을 시험전극으로 설치하고, -100mV부터 800mV까지 그리고 역으로 800mV에서 -100mV까지 100mV/s 주사속도로 전위를 인가하여 측정된 첫 번째 전위순환곡선들을 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이, 모든 양이온 수용액에서 니켈 시험전극은 정방향과 역방향 모두에서 환원반응을 수행하지 않고 산화반응만을 수행함을 알 수 있다. 이러한 결과는 정방향으로 전위를 인가할 때 니켈 표면에 산화 피막이 생성되어 부동태 형태가 형성되었기 때문으로 판단된다. 니켈 시험전극은 카드뮴, 망간, 크롬, 나트륨, 아연, 코발트, 세슘 질산 수용액에서 각각 55A/m², 41A/m², 34A/m², 22A/m², 24A/m², 22A/m², 30A/m²의 산화 첨두전류를 나타내었다. 이와 같이 전위순환법은 그 반응성분에 따라 전위-전류 곡선, 산화-환원 곡선, 첨두전류 값, 산화-환원 전기량 등이 달리 측정되는 특성을 가진다.

Fig. 2는 0.5M의 질산망간 수용액에 니켈 시험전극을 설치하고 -100mV에서 800mV까지 100mV/s 주사속도로 10회 동안 전위순환한 곡선이다. 1회 전위순환하는 동안은 니켈 표면에서 상당량의 산화가 일어나지만, 2회 사이클부터 그 이후에는 거의 아무런 반응이 일어나지 않음을 알 수 있다.

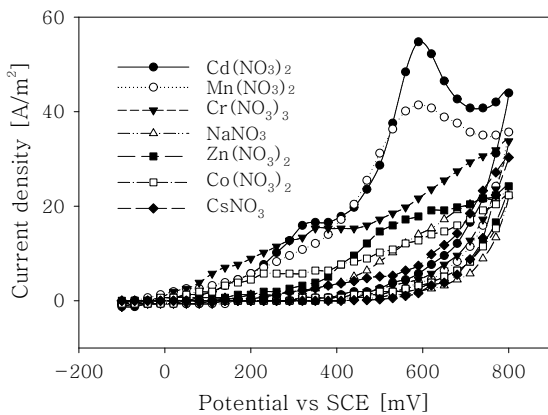


Fig. 1 The 1st cyclic voltammograms of bare nickel electrode in various cation solutions.

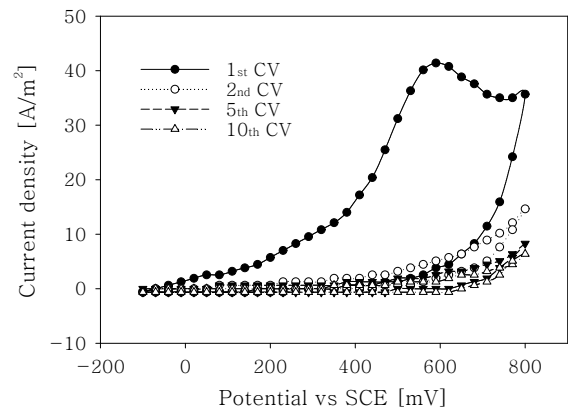


Fig. 2 Repeated cyclic voltammograms of bare nickel electrode in 0.5M Mn(NO₃)₂ solution.

시험용액으로 사용한 나머지 모든 양이온 수용액에서도 동일하게 1회 사이클 이후에는 Fig. 1에서 기술한 바와 같이 부동태가 형성되어 더 이상의 반응이 진행되지 않음을 알 수 있었다.

3.2 NiHCNFe 막전극의 전위순환 특성

NiHCNFe 막전극을 니켈 금속 표면에 전기적 방법으로 생성시킨 다음, 0.5M 농도의 Cd(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂, CsNO₃, NaNO₃ 수용액에 각각 시험전극으로 설치하여 전위순환곡선을 측정 한 결과가 Fig. 3이다. 니켈 자체를 시험전극으로 사용하여 측정된 전위순환곡선인 Fig. 1과 달리 NiHCNFe 막전극은 SCE 대비 800mV에서 -100mV로 역방향으로 전위를 인가할 때 모든 수용액에서 환원반응이 일어남을 알 수 있다. 이러한 결과는 니켈 자체는 1회 사이클 때에 산화니켈의 부동태 막을 형성하여 다른 양이온과 환원반응을 수행하지 않지만, NiHCNFe 막은 정방향으로 전위를 인가할 때 KNiFe(CN)₆에 포함되어 있는 K가 K⁺로 해리되는 산화반응을 수행하며, 역방향으로 전위를 공급할 때 시험용액의 양이온이 막전극(K가 빠져나간 격자 빈공간)으로 침적되면서 환원반응을 수행하기 때문이다.

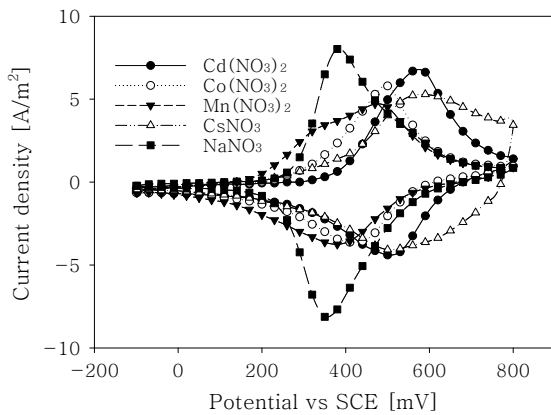


Fig. 3 Cyclic voltammograms of NiHCNFe electrode in various 0.5M solutions.

Fig. 4는 전기적 방법으로 제조한 NiHCNFe 막 전극을 0.5M 질산카드뮴 수용액에 시험전극으로 설치하고 -100mV부터 800mV까지 전위순환을 연속해서 150회 동안 수행한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이, 전위순환 횟수가 증가할수록 NiHCNFe 막전극의 산화-환원 반응 정도가 점점 감소하는 특성을 나타낸다. 이에 따라 산화 첨두 전류는 첫 번째 사이클에서 4.78A/m²이었으나 점점 줄어 최종 150번째 사이클에서 0.446A/m²로 측정되었고, 환원 첨두전류는 -2.99A/m²에서 -0.25A/m²로 감소하였다. 또한 첨두전류를 갖는 전위 값은 산화과정에서 590mV에서 710mV까지 서서히 증가하고, 환원과정에서는 500mV에서 380mV까지 서서히 감소하는 특성을 나타내었다. 다시 말해 산화반응이 가장 활발하게 일어나는 전극전위는 점점 증가하고, 환원반응인 경우는 점점 감소하는 경향을 갖는다는 의미이다.

질산카드뮴 수용액에서 산화-환원 전위순환을 150회 반복한 Fig. 4의 실험이 종료된 후에 NiHCNFe 막전극의 표면조성을 EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)로 분석한 결과가 Fig. 5이다. 카드뮴의 원자조성은 1.98%로 분석되었는데, 이 결과는 카드뮴 양이온이 환원반응 시

에 NiHCNFe 막의 격자 빈공간에 침적되었다가 산화반응 시에 다시 쉽게 용리되기 때문에 격자 내부에 잔류하는 양은 많지 않다는 의미이다.

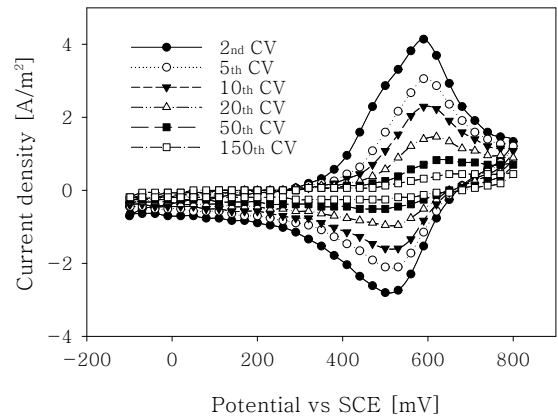


Fig. 4 Repeated cyclic voltammograms of NiHCNFe electrode in 0.5M Cd(NO₃)₂ solution.

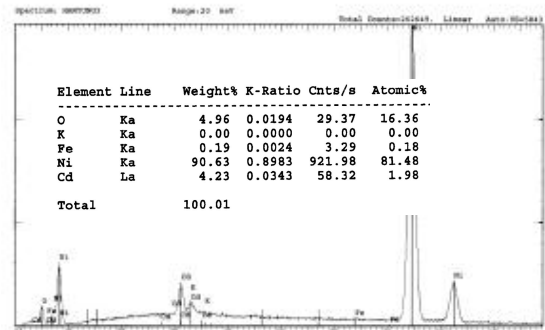


Fig. 5 EDS analyzed spectrum and composition of NiHCNFe electrode after 150 cycles in 0.5M Cd(NO₃)₂ solution.

Fig. 6은 Fig. 4의 경우와 달리 화학적 방법으로 제조한 막전극을 0.5M 질산세슘 수용액에 시험전극으로 설치하고 측정된 전위순환곡선이다. Fig. 4와 마찬가지로, 전위순환 횟수에 따라 막전극의 산화-환원 반응 정도가 감소하는 결과를 나타내었다. 이에 따라 산화 첨두전류는 13.05A/m²에서 7.60A/m²로 감소하였고, 환원 첨두전류는 -

7.26A/m²에서 -3.32A/m²로 감소하였다. 또한 첨두전류를 갖는 전위 값은 산화과정에서 640mV에서 800mV까지 서서히 증가하여 Fig. 4와 같은 경향이었으나, 환원과정에서는 Fig. 4의 경향과 달리 520mV에서 680mV까지 증가하였다. 다시 말해 카드뮴 양이온의 경우와 달리, 세슘의 산화반응과 환원반응이 가장 활발하게 일어나는 전극전위는 전위순환 횟수에 따라 증가하는 경향이다. 전기적 방법으로 제조한 막전극은 Fig. 4에 나타난 바와 같이 150회의 순환전위 후에 그 성능이 거의 소멸하는 결과를 보였지만, 화학적 방법으로 제조한 막전극은 Fig. 6에 나타난 바와 같이 5,000회의 전위순환 후에도 성능이 어느 정도 유지되고 있는 특별한 차이를 보였다.

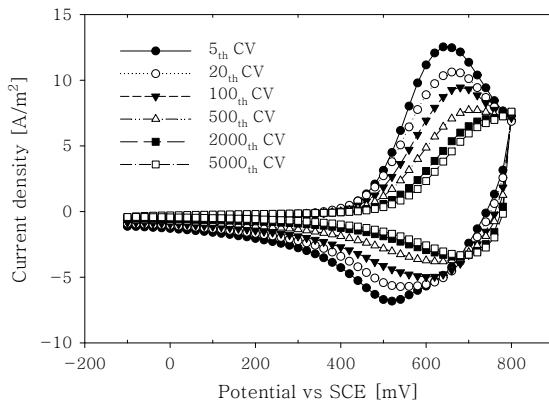


Fig. 6 Repeated cyclic voltammograms of NiHCNFe electrode in 0.5M CsNO3 solution.

3.3 NiHCNFe 막전극의 내구성

막 전극의 내구성(성능 감소율)을 확인하기 위해, 산화-환원 전위순환 횟수에 따른 전위-전류 분포 곡선인 Fig. 4와 Fig. 6으로부터, 산화-환원 반응에 소모된 각 사이클마다의 전기량(성능)을 산출하였다. 먼저, Fig. 4의 카드뮴 양이온에 대한 전위순환 횟수에 따른 전기량 변화는 Fig. 7과 같

이 나타났다. 그림에서 산화-환원 반응을 반복해서 진행함에 따라 전기량은 50회까지는 급격히 감소하고, 그 이후는 서서히 감소하는 경향을 가짐을 알 수 있다. 산화 전기량은 첫 번째 사이클에서 14.4C/m²이었고 150번째 사이클에서 1.4C/m²로서 약 90%의 손실을 보였다. 또한 환원 전기량은 -11.3C/m²에서 -1.68C/m²로 감소하여 약 85%의 손실을 보였다. 30% 정도의 성능을 유지하는 반응 횟수를 살펴보면 산화반응에서는 20사이클이고 환원반응은 40사이클이다. 따라서 전기적으로 제조한 NiHCNFe 막전극은 150사이클을 기준할 경우 산화반응에서 0.6%/cycle, 환원 반응에서 0.57%/cycle의 성능 감소율을 가지고, 30%의 성능을 유지하는 사이클을 기준할 경우 산화반응에서 약 5%/cycle, 환원반응에서 약 2.5%/cycle의 성능 감소율이 발생함을 알 수 있다. 이와 유사하게, 다른 양이온에 대해서도 산화-환원 반응 횟수에 따라 성능이 감소하고, 150회 반복한 경우에는 약 0.5~0.7%/cycle의 성능 감소율을, 30%의 성능 유지 조건에서는 약 2~7%/cycle의 성능 감소율을 보였다.

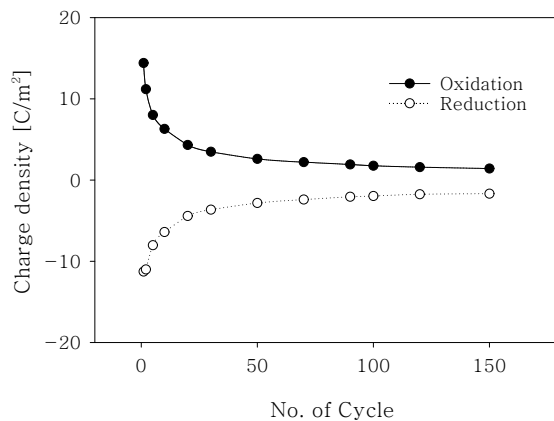


Fig. 7 Variation of charge density with the number of potential cycles in 0.5M Cd(NO₃)₂ solution; electrochemically derivatized electrode.

화학적 방법으로 막전극을 제조한 경우인 Fig. 6의 전위순환곡선에서 산화반응과 환원반응에 소모된 전기량을 각 사이클마다 산출하여 도시한 결과가 Fig. 8이다. Fig. 7과 달리, 화학적 방법으로 제조한 막전극의 성능은 1,000사이클까지 급격히 감소하고, 그 이후에 서서히 감소하였다. 정량적으로 살펴보면, 5,000회의 전위순환을 반복한 실험에서 산화 전기량은 32.3C/m²에서 13.04C/m²까지, 환원 전기량은 -31.7C/m²에서 -11.4C/m²까지 감소하였다. 이들의 첫 사이클 전기량 측정치는 Fig. 7의 세기에 비해 산화 전기량은 2.24배, 환원 전기량은 2.8배 정도로 크게 나타나, 막

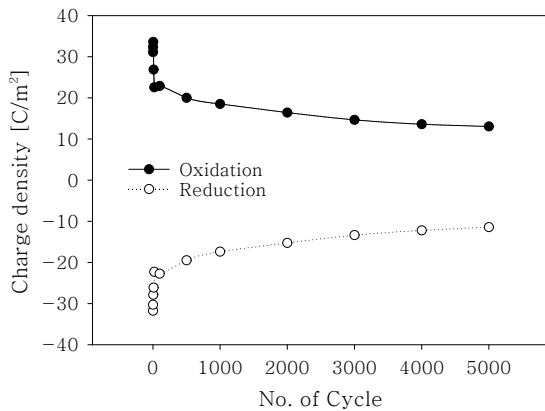


Fig. 8 Variation of charge density with the number of potential cycles in 0.5M CsNO₃ solution; chemically self assembled electrode.

전극의 제조 방법에 따라 그 성능이 확연히 다름을 알 수 있다. 또한 5,000회의 전위순환에서 산화 성능은 59.6%가 감소하여 0.012%/cycle의 감소율을 보였고, 환원 성능은 64.0%가 감소하여 0.013%/cycle의 감소율을 보였다. 이들 값은 손실률 2~3%인 유기물 수지[3][10][11]에 비해 약 100배에 해당하는 우수한 수치이다. 전기적 방법에 의한 막전극(Fig. 7)은 150사이클에서 산화 및 환원 성능을 90% 및 85% 소실하지만, 화학적 방법에 의한 막전극(Fig. 8)은 5,000회의 전위순환 후에도 59.6%와 64.0%만 소실하여 30% 이상의

성능이 남아 있음을 보였다. 이러한 실험 결과로 미루어 볼 때, NiHCNFe 막전극을 화학적 자생결합 방식으로 제조하면 0.02%/cycle 이내의 성능 손실률을 가지므로, 그 내구성이 극히 우수함이 확인되었다.

4. 결 론

NiHCNFe 막전극을 전기적으로 유도결합하는 방법과 화학적으로 자생결합하는 방법으로 제조하여 다양한 질산 양이온 수용액에 시험전극으로 설치하고, -100mV부터 100mV/s의 주사속도로 800mV까지 왕복하는 전위순환을 수행한 결과, 산화-환원 반응으로 모든 시험 대상 양이온의 분리가 가능함을 확인할 수 있었다. 특히 NiHCNFe 막전극의 성능 감소율(내구성)을 분석한 결과에 의하면, 화학적 제조방법이 전기적 제조방법보다 월등히 유리한 것으로 판명되었다. 이 연구의 실험에서 측정된 NiHCNFe 이온교환 막전극의 성능 감소율은 0.02%/cycle 이내로 나타나, 유기물 수지의 평균 성능 감소율 2~3%/cycle에 비해 약 100배 정도 우수하므로, 향후 전기화학적 이온교환법이 일반 이온교환법을 대체하여 널리 확산될 것으로 기대된다.

후 기

이 논문은 2013년도 경남대학교 학술진흥연구비의 지원에 의해 수행된 결과임.

참고문헌

- [1] D. Banerjee, M. A. Rao, and S. K. Samanta, "Spherical resorcinol-formaldehyde performance testing with Hanford tank waste", *Solvent Extra. Ion Exch.*, vol. 26, p. 687, 2008.
- [2] T. P. Valsala, A. Joseph, J. G. Shah, K. Raj, and V. Venugopal, "Synthesis and characterization of cobalt ferrocyanides loaded on organic anion exchanger", *J. of Nucl. Mater.*, vol. 384, p. 146, 2009.
- [3] N. M. Hassan and K. Adu-Wusu, "Cesium removal from Hanford tank waste solution using resorcinol-formaldehyde resin", *Solvent Extra. Ion Exch.*, vol. 23, p. 375, 2005.
- [4] X. Hao, Y. Li, and M. Pritzer, "Pulsed electrodeposition of nickel hexacyanoferrate film for electrochemically switched ion exchange", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 63, p. 407, 2008.
- [5] H. C. Manosso and C. A. L. G. de O. Forbicini, "Treatment of wastes containing cesium ions by electrochemical ion-exchange (EIX)", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 279, p. 417, 2009.
- [6] B. Sun, X. Hao, Z. Wang, and G. Guan, "Continuous separation of cesium based on NiHCF/PTCF electrode by electrochemically switched ion exchange", *J. Hazard. Mater.*, vol. 233-234, p. 177, 2012.
- [7] R. E. Sabzi, K. Kant, and D. Losic, "Electrochemical synthesis of nickel hexacyanoferrate nanoarrays with dots, rods and nanotubes morphology using a porous alumina template", *Electrochim. Acta*, vol. 55, p. 1829, 2010.
- [8] R. Chen, H. Tanaka, T. Kawamoto, M. Asai, C. Fukushima, M. Kurihara, M. Watanabe, M. Arisaka, and T. Nankawa, "Preparation of a film of copper hexacyanoferrate nanoparticles for electrochemical removal of cesium from radioactive wastewater", *Electrochem. Commun.*, vol. 25, p. 23, 2012.
- [9] Y. G. Hwang, "A study on the separation of cesium cations by using electrochemical ion exchanger of KNiFe(CN)_6 ", *J. of the Korean Electrochem. Soc.*, vol. 15, p. 256, 2012.
- [10] S. T. Arm, D. L. Blanchard, and S. K. Fiskum, 'Chemical degradation of an ion exchange resin processing salt solution', *Sep. Purif. Technol.*, vol. 43, p. 59, 2005.
- [11] S. K. Fiskum, S. T. Arm, M. J. Steele, and M. R. Thorson, 'Spherical resorcinol-formaldehyde performance testing with Hanford tank waste', *Solvent Extra. Ion Exch.*, vol. 26, p. 435, 2008.