

수은 막전극을 이용한 수용액 중 과염소산이온의 전기화학적 환원

명노승¹ · 김은영² · 지형우² · 금나래² · 이인숙³ · 팽기정^{2*}

¹ 건국대학교 의생명화학과

² 연세대학교 화학및의화학과

³ 서울여자대학교 화학과

(2016년 8월 23일 접수 : 2016년 8월 30일 채택)

Electrochemical Reduction of Perchlorate Using Mercury Film Electrode

Noseung Myung¹, Eun Young Kim², Hyung-Woo Jee², Narae Keum², Insook Rhee³, and Ki-Jung Paeng^{2*}

¹Department of biomedical Chemistry, Konkuk University Glocal Campus, Chungju 27478 Korea

²Department of Chemistry, Yonsei University, Wonju 26493 Korea

³Department of Chemistry, Seoul Women's University, Seoul 01797 Korea

(Received August 23, 2016 : Accepted August 30, 2016)

초 록

과염소산이온의 전기화학적 분해에 관한 연구가 진행되었다. 전기화학적 방법은 비교적 단순한 전처리 방법으로 가능하다. 하지만 전기화학적 방법은 과염소산이온이 분해되는 전압을 가해주었을 때 수소발생으로 인한 방해가 발생하기 때문에 사용하는 전극의 수소 과전압이 큰 것을 사용하여 수소발생을 줄이는 것이 요구되어 왔다. 본 연구에서는 수소 과전압이 큰 수은박막전극을 작업 전극으로 사용하였다. Ag / AgCl (sat. NaCl) 전극을 기준전극으로 사용하였으며 Pt를 상대전극으로 사용하였다. 수은박막전극은 순환 전압-전류법(Cyclic voltammetry, CV)으로 제작하였는데 과염소산 용액에서의 CV를 고려하여 수은박막전극의 안정성을 위해 10분 동안 전착시켰다. 과염소산이온의 환원전위는 CV 방법에 의해 설정되었고, 분해실험은 시간대 전류법 (Chronoamperometry, CA)로 시행하였다. 과염소산이온의 분해를 확인을 위해 이온 크로마토그래피(Ion chromatography, IC)를 사용하였다.

Abstract : A method for electrochemical degradation of the perchlorate anion (ClO_4^-) using mercury film electrode has been studied. Electrochemical method has relatively simple pre-treatment. However, electrochemical method should avoid interference from hydrogen evolution at the applied potential to degradation of perchlorate ion, and thus applied electrode should have large hydrogen overvoltage which suppressed the hydrogen evolution at the working reduction potential to prevent hydrogen evolution. In this study, we used mercury film electrode as a working electrode which has a large overvoltage. Ag / AgCl (sat. NaCl) was used as a reference electrode, and platinum was used as a counter electrode. Mercury film electrode was made by cyclic voltammetry (CV) method. The deposition time was decided as 10 minute, and the stability of the mercury electrode in perchlorate solution was confirmed by CV. The reduction potential of perchlorate was checked by using CV method, and decomposition of perchlo-

*E-mail: paengk@yonsei.ac.kr

rate was performed by using chronoamperometric (CA) method. Also, ion chromatography (IC) was used to confirm the degradation rates of perchlorate.

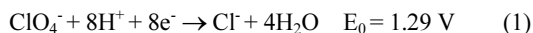
Keywords : perchlorate, electrochemical reduction, mercury film electrode, hydrogen overvoltage, chronoamperometry

1. 서 론

과염소산이온은 열역학적으로는 쉽게 환원되는 조건을 가지고 있지만, 수용액 상에서 매우 안정한 정사면체 형태를 가지고 있어 속도론적 관점에서 매우 높은 활성화 에너지를 가진다.¹⁾ 또한 음용할 경우 갑상선 기능을 저해하고 여러 가지 암의 원인이 될 수 있는 환경적으로 주목을 받는 오염물질이다.^{2,4)} 따라서 과염소산이온을 처리하는 기술이 다양하게 개발되고 응용되고 있다.

방법은 크게 분리, 회수 하는 방법과 상대적으로 무해한 염소이온으로 환원 분해하는 방법으로 나뉜다. 이들 방법 중 후자로는 영가 철 등 화학적 방법을 이용한 환원분해방법,^{5,6)} 미생물을 이용하는 방법^{7,8)} 등이 많이 사용되고 있다.

최근에는 사용이 용이하고 비용이 저렴한 전기화학적으로 과염소산이온을 환원 분해하는 방법 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 실제로 과염소산이온은 다음 식과 같이 전기화학적으로 환원 분해되는 것으로 알려져 있다.



전기화학적으로 과염소산이온을 환원 분해하는 방법으로 기존에는 주석(Sn) 전극을 이용하여 -0.85에서 -1.1 V의 전위 값을 적용하여 과염소산이온을 전기화학적으로 환원 분해하는 방법, 니켈(Ni) 작업전극과 백금 보조전극을 이용하고 -0.9 V의 전위를 적용하여 같은 실험을 수행한 연구 결과가 발표되었다.^{9,10)} 그리고 본 연구실에서도 다공성 탄소전극에 영가철을 도핑하여 과염소산이온의 전기화학적 환원분해에 적용한 논문을 발표하였다.¹¹⁾ 그러나 앞에 언급한 대부분의 경우 과염소산이온 분해의 효율이 매우 낮으며 전극의 침식이 있는 등 실제 시료에 적용하기에는 문제가 있었다.

또한 산성조건에서 로듐(Rd) 전극을 이용하여 과염소산이온의 분해 메커니즘을 연구한 논문이 발표되었다.¹²⁾ 이 논문에서는 반응의 속도결정단계가 첫 번째 환원 단계임을 재확인 하였으며 회전 원반 전극을 이용하여 염소전극의 전극표면 흡착에 의한 방해요소를 효과적으로 제거 할 수 있다고 보고하였다. 그러나 대부분의 직접적인 전기화학방법이 과염소산이온의 환원분해 반응이 물의 분해반응과 경쟁적으로 일어나 수소발생에

의한 방해가 문제가 되었다. 또한 수소 발생을 회피하기 위해 낮은 전위를 적용할 경우 과염소산이온 분해의 효율이 매우 낮고 시간이 오래 걸리는 문제가 있다.

이에 따라, 티타늄(Ti) 전극을 이용하는 간접적인 전기화학적 분해를 이용하여 과염소산과 질산 이온을 분해하는 연구가 발표되었다.¹³⁻¹⁵⁾ 즉, 티타늄 전극에 산화 전위를 주어 Ti(III)과 Ti(II)를 발생시키고 이 물질들은 강력한 환원제로 과염소산이온을 효과적으로 분해할 수 있다고 보고 하였다. 이 경우 앞에 언급된 전극에서 보고된 수소 발생이나 낮은 효율 등의 문제를 어느 정도 해결할 수 있었으나 역시 높은 농도의 과염소산이온에서는 분해효율이 낮으며 전극의 침식의 문제가 있다.

본 연구에서는 과염소산이온의 분해가 직접 환원시킬 수 있는 충분한 전위를 적용하면서도 수소발생의 방해를 받지 않는 금속 전착 박막 전극을 제작하고 이를 이용하여 과염소산이온을 분석하는 조건을 최적화하였다. 전극에서 수소가 발생하는 이론적인 표준 환원 전위는 0 V이다. 그러나 실제로는 그 전압보다 더 낮은 전위에서 수소가 발생하게 되는데 이를 과전압(overvoltage)이라고 한다. 최근 과전압이 높은 비스무스(Bi)의 과전압을 이용하여 벗김 순환전압전류법(stripping cyclic voltametry) 실험에서 수소의 발생을 방지한 실험 결과가 발표된 논문이 있다.¹⁶⁾ 실제로 수은(Hg)의 경우도 표면에서 수소이온의 환원에 매우 큰 과전압(-0.85 V)을 가지고 있어서¹⁷⁾ 수소 이온의 환원보다 낮은 전위에서 일어나는 반응들이라도 수소이온과 경쟁반응 없이 과염소산이온의 환원이 일어날 수 있다.

따라서 본 연구에서는 모든 금속 중 가장 낮은 용점을 가지고 있어 과전압이 가장 큰 수은을 이용하여 전착 박막 전극을 제조하고 이를 이용하여 과염소산이온을 분해하는 조건을 최적화하였다. 또한 처리 후 용액 중에 수은이 석출되지 않음을 확인하여, 실제의 환경에 적용 가능성도 확인하였다.

2. 실험방법

과염소산이온의 전기분해는 지름 2.5 cm, 높이 4.5 cm, 두께 1.5 mm 크기의 작은 셀(cell)에서 3전극 시스템(3 electrode system)으로 실험했다. 수은 필름 전착 조건 최적화 및 안정성 확인은 Glassy

Carbon (CH Instrument, CHI 104) 작업 전극 (working electrode) 을 사용했고, 기준전극 (reference electrode) 은 Ag/AgCl (sat. NaCl), 보조전극 (counter electrode) 은 Platinum wire (CH Instrument, CHI115) 을 사용했다. 과염소산이온의 전기적 환원 분해에는 분해효율을 높이기 위해 표면적이 큰 다공성 탄소 작업 전극 (Reticulated Vitreous Carbon, RVC, 100PPI, 0.5", Duocel) 을 사용했고, 기준전극은 Ag/AgCl (sat. NaCl), 보조전극 (counter electrode) 은 Platinum plate (Sigma Aldrich, $0.65 \times 2 \text{ cm}^2$) 을 사용했다. 실험 전에 Glassy carbon 작업 전극은 Alumina 용액을 사용하여 polishing 하였고, 보조전극은 과산화수소수와 황산을 3 : 1 비율로 혼합한 용액에 20분 동안 담가 준 뒤 3차 증류수로 씻고 사용했다.

일정 전위 전해 장치로 순환전압전류법 (cyclic voltammetry) 과 시간대 전류법 (chronoamperometry) 을 실행할 수 있게 하는 기기이다. Princeton Applied Research 사의 Potentiostat/Galvanostat model 263A 기기로 수행하였다. 과염소산이온의 농도 변화를 측정하기 위하여 Dionex 사의 Ion Chromatography DX-300을 사용하였다. 컬럼은 IonPac AG16 4 X 50 mm Guard Column, IonPac AS16 4 X 250 mm Analytical Column을 사용했고, Suppressor는 Dionex ASRS 300-4 mm Ultra suppressor을 사용했다. 이동상은 35 mM NaOH를 사용하였고, Injection Volume은 50 μL , Flow Rate은 1 mL/min, 분석시간은 16 분으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

수은 전극은 순환전압전류법 (CV) 와 시간대전류법

(CA) 을 사용하여 제조 할 수 있다. 먼저 순환전압전류법으로 scan rate을 100 mV/s 로 하여 1 mM $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 를 포함한 0.1 M HNO_3 용액에 전압 범위 1.0 ~ -1.0 V을 측정 한 결과 Fig. 1과 같은 순환 전압-전류 그래프 (Cyclic voltammogram) 을 얻을 수 있었다. CV 그래프에서 수은의 산화전위는 0.55 V에서 나타나고, 환원전위는 0.3 ~ -1.0 V 까지 넓은 범위에서 나타났다. 수은 전극은 CA 방법을 사용하여 시간별로 제조하였다. 상온에서 수은의 환원전위인 -0.5 V를 일정하게 600, 1200, 1800초 준 결과 Hg^{2+} 가 환원되어 작업 전극에 수은이 얇게 전착 (electrodeposition) 되었다. 전착 후 전극 표면은 수은의 색을 육안으로 구분할 수 있을 정도로 은색이 되었다. 전착된 수은은

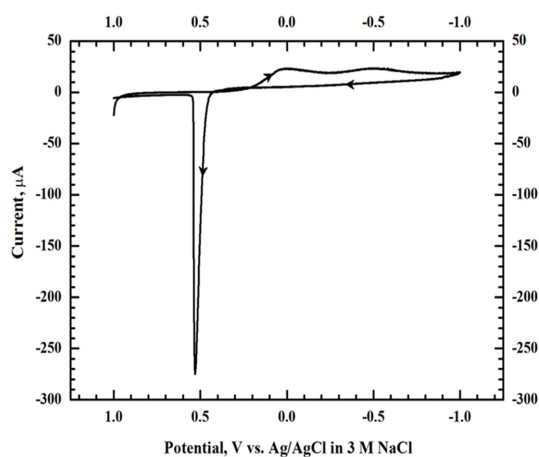


Fig. 1. Cyclic voltammogram of 1 mM $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in 0.1 M HNO_3 on glassy carbon electrode. (Scan rate : 100 mV/s, 5 mL, Potential : 1.0 ~ -1.0 V).

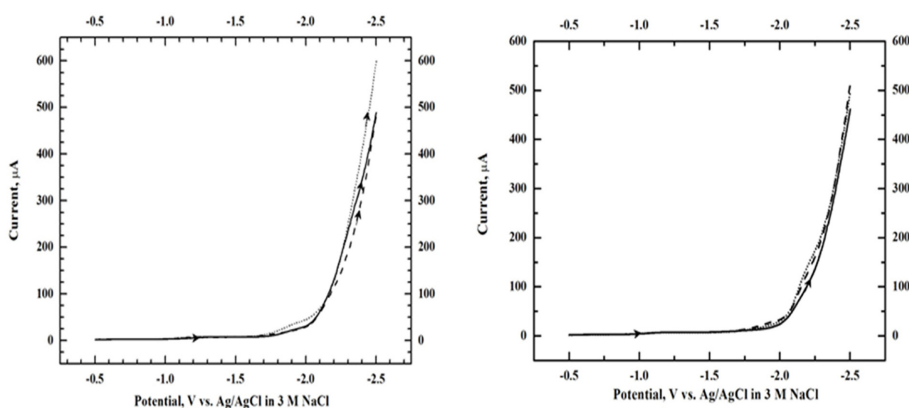


Fig. 2. Linear sweep voltammogram of solution in presence of perchlorate (left, 100 ppm ClO_4^- in 0.1 M Na_2SO_4 , 5 mL), and absence of perchlorate (right, 0.1 M Na_2SO_4 , 5 mL) according to deposition time of Hg. Short dot : 30min, Dash : 20min, Solid : 10 min.

을 stripping해서 AAS 로 확인하였다.

시간별로 제조한 수은전극은 LSV 방법으로 그 안정성을 평가하고 최적화 하였다. 수은이 용액에서 산화되는 것을 방지하기 위해 -0.5 V를 1분 동안 가해주고 -0.5~2.5 V 까지 20 mV/s 로 주사했다. Fig. 2의 오른쪽 그래프는 100 ppm 과염소산이온 용액 (100 ppm NaClO_4 in 0.1 M Na_2SO_4) 에서 전극의 LSV를 나타내고, 왼쪽 그래프는 과염소산이온이 포함되지 않은 blank 용액 (0.1 M Na_2SO_4) 에서 전극의 LSV를 보여준다. 먼저 과염소산이온이 포함된 용액에서 전착시간 10, 20, 30분으로 만들어진 수은 전극의 LSV를 비교한 결과, 30분 전착시킨 전극에서 전류세기가 가장 커짐을 확인하였으나 다른 두 전극과 큰 차이를 보이지 않았다. 전해질만 포함된 용액에서도 세 전극의 전류 크기는 특별한 차이를 보이지 않았다. 수은 전착시간에 따른 전극의 성능을 종합해 볼 때, 전착시간에 따른 전류크기에 큰 차이가 없으므로 이후의 실험과정에서는 모두 수은을 10분 전착시킨 전극을 사용하였다.

수은 박막 전극의 안정성 평가 및 과염소산이온의 환원 전위를 알아보기 위해 농도 별 과염소산이온 용액에 수은을 10분 전착시킨 Glassy carbon 전극을 사용하여 CV를 하였다. 용액은 0.1 M Na_2SO_4 전해질 하에 1000, 3000, 5000 ppm ClO_4^- 용액을 사용하였고, 전압은 용액 상에서 수은의 산화 방지를 위해 먼저 -0.5 V를 1분 가해주고, -0.5~2.0 V까지 100 mV/s 속도로 cycle 14회 하였다. 모든 용액 조건에서 전류의 크기는 cycle 횟수를 거듭할수록 점차 감소하는 것을 확인했다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 1000 ppm ClO_4^- 용액에서는 뚜렷한 과염소산이온의 환원전류가 발견되지 않았다. 그러나 (b) 3000, (c) 5000 ppm 용액에서는 각각 -1.6~-1.8 V, -1.4~-1.75 V에서 환원 전류가 발견되었으며 cycle 수를 거듭할수록 환원 전류가 크게 나타났다. 또한 다른 전압에서 전류의 크기는 모든 용액조건에서 비슷하게 나타났지만 3000, 5000에서 과염소산이온의 환원 전류가 나타났으며, 5000 ppm 용액에서 더 넓고 큰 환원 전류가 발견되었고 3000 보다 더 (+) 쪽 전압에서 나타났다. 환원 전류의 크기가 과염소산이온 농도에 비례하여 증가하는 것을 확인하였고, 농도가 진할수록 용액의 pH가 낮아지게 되어 환원전류가 더 (+) 쪽 전압에서 나타났다. 과염소산이온의 비가역적 반응으로 인해 산화 전류는 측정되지 않았다. 용액에서 여러 회 CV를 진행하여 수은 전극의 안정성도 확인할 수 있다. CV가 14회 진행될 동안 과염소산이온의 환원 전위 외에 수은의 산화 환원 전위는 발견되지 않아 수은전극이 용액 상에서 안정하다는 것을 재확인 했다.

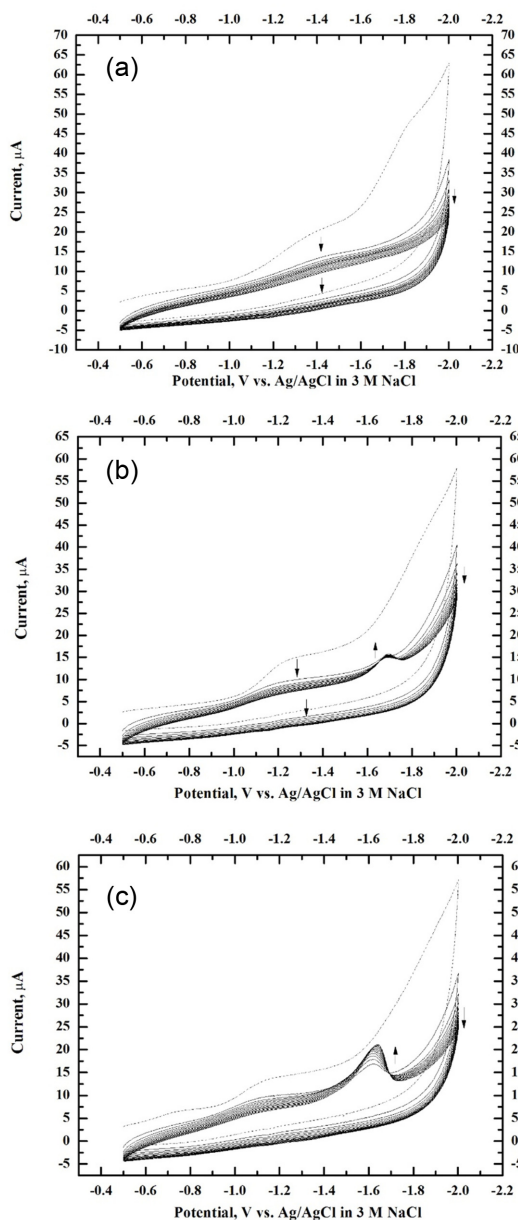


Fig. 3. Cyclic voltammogram at the perchloric acid solution. (a) 1000 ppm (b) 3000 ppm (c) 5000 ppm: Short dash : 1 cycle, Solid : 2~14 cycle. (-0.5~2.0 V, scan rate : 100 mV/s, cycle 14)

HClO_4 를 사용하여 350 mg/L 암모늄 과염소산이온 용액에서 전압, pH, 전해질 등의 실험 조건의 변화를 주고 과염소산이온의 분해율을 이온 크로마토그래피로 측정하여 실험 조건을 최적화 하였다. 작업 전극으로 수은이 전착된 RVC 전극 ($250 \times 100 \times 50$ mm)을 사용했

Table 1. The degradation of perchlorate ion by applied time

ClO ₄ ⁻ Conc. (mg/L)	0.01M Na ₂ SO ₄	pH 3	Time	Temp. (°C)	Potential (V)	Reduction (%)
10	O	H ₂ SO ₄	5 hr.	50	-1.5	88.9
10	O	H ₂ SO ₄	24 hr.	50	-1.5	92

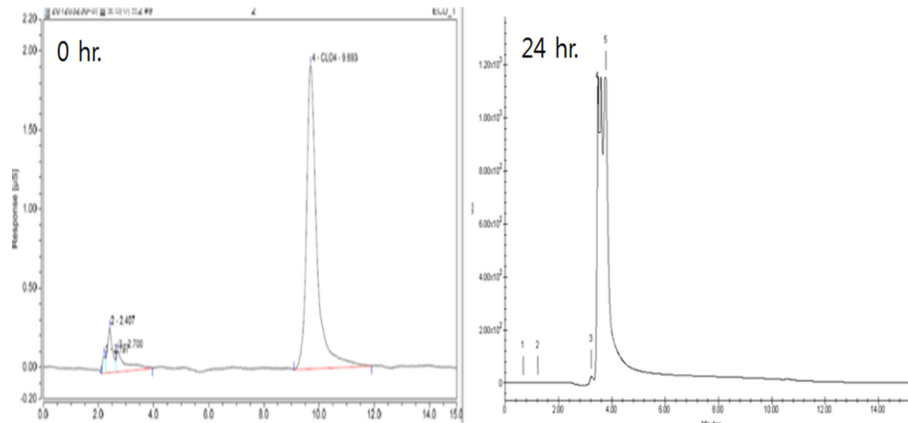


Fig. 4. Ion chromatogram of 10 ppm perchlorate ion. Before reduction (left) and after 24 hr (right).

고 기준전극과 상대전극은 각각 Ag/AgCl (sat. NaCl), Pt plate (250 × 100 × 50 mm)를 사용했다. 분해 용액은 15 mL 사용하였고, 실험 전 모든 용액은 20분 동안 질소가스로 퍼징 하여 용존산소를 제거 하였다. CA 방법을 이용하여 일정한 전압을 5시간 주어 분해 율을 측정 하였다. 분해 율은 다음 식으로 구하였다.

$$\frac{\text{초기농도} - \text{나중농도}}{\text{초기농도}} \times 100\%$$

현재 우리나라의 수질 오염에 포함된 과염소산이온의 농도는 10 mg/L 미만이므로, 낮은 농도에서 위에서 결정된 실험조건을 적용하여 시간에 따른 과염소산이온 분해를 조사 하였다. 이때 과염소산 암모늄의 농도는 10 mg/L로 하였고 15 mL를 사용하였다, 용액의 pH는 H₂SO₄를 이용하여 조절하였는데 H₂SO₄를 사용한 이유는 전해질의 이온에 이미 SO₄²⁻가 포함되어 있기 때문에 용액 속의 이온 종류를 변화시키지 않아서이다. 전위는 -1.5 V를 일정하게 주어 시간대 전류법으로 진행하였다. 5시간과 24시간 분해한 것을 비교해 본 결과, 각각 88.9% 와 92%로 분해된 것을 확인하였다. Fig. 4는 과염소산이온 분해 전과 24시간 분해 후 이온 크로마토그램을 나타낸다. Fig. 4에서 왼쪽에 있는 이온 크로마토그램에서 10분경에 보이는 피크는 과염소산 이온에 해당하는 피크이다. 그러나 반응 후의 이온크로마토그램을 나타내는 Fig. 4의 오

른 쪽 그림에서는 과염소산 이온의 피크가 거의 사라지고 염소이온에 해당되는 피크가 매우 크게 나타난 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 수소 과전압이 높은 수은 막전극을 사용하여 환경오염 물질인 과염소산이온을 수소 발생의 방해없이 전기화학적 환원법으로 분해하였다.

먼저 수은 필름을 제조 조건을 최적화 하여 10분 증착시킨 수은 전극으로 분해 연구를 진행했다. Blank 용액과 과염소산이온 용액에서 LSV를 비교해본 결과 과염소산이온 용액에서 전류의 크기가 조금 더 커진 것을 확인할 수 있었다. 이는 과염소산이온의 존재가 전류의 크기에 기여를 했다고 생각된다.

CV 방법으로 수은 필름 전극의 안정성을 평가했다. 수은의 산화를 방지하기 위해 수은 증착전위인 -0.5 V 이하의 전압을 걸어주었다. 과염소산이온 용액 상에서 수은 필름전극의 안정성을 평가한 결과, 1000, 3000, 5000 ppm 과염소산이온 용액에서 CV cycle 14회 동안 수은의 산화 환원 전위는 발견되지 않아 안정한 것을 확인하였다. 과염소산이온의 비가역 반응 성질로 인해 산화전위는 발견되지 않았다.

과염소산이온 분해실험은 상온에서 0.01 M 전해질 하에 표면적이 큰 다공성 탄소전극으로 진행되었다. 전해질과 pH 조절의 유무, 다양한 전압조건과 시간에

서 분해를 진행한 결과 10 ppm 농도에서 5시간에 88.9%, 24 시간에 92% 분해한 것을 확인했다.

감사의 글

이 연구는 한국연구재단의 2012년도 일반연구자지원사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

또한 논문의 제1저자는 2014년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원을 받아 연구를 수행하였습니다. (NRF-2014H1C1A1066447)

References

1. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the elements", Butterworth-Heinemann, Oxford, Boston, (1997).
2. R. Srinivasan and G. Sorial, 'Removal of perchlorate and chlorate in aquatic systems using integrated technologies', *Environmental engineering science*, **26**, 1661 (2009).
3. National Research Council (U.S). Division of Earth Sciences, "Health implications of perchlorate ingestion", National Academies Press; Washinton D.C., p. 260 (2005).
4. M. Siddiqui, M. Le Chevallier, J. Ban, T. Phillips, and J. Pivinski, "Occurance of perchlorate and methyl tertiary butyl ether (MTBE) in groundwater of the American water system", American water works service company, Inc., Vorhees, NJ (1998).
5. G. E. Ericksen, 'The Chilean nitrate deposits: the origin of the Chilean nitrate deposits, which contain a unique group of saline minerals, has provoked lively discussion for more than 100 years', *American scientist*, **71**, 366-374 (1983).
6. USEPA, "EPA Sets Reference Dose for perchlorate" (2005).
7. P. Greiner, C. McLellan, D. Bennett, and A. Ewing, 'Occurrence of perchlorate in sodium hypochlorite', *Journal of American water works association*, **100**, (11), 68-74 (2008).
8. E. T. Urbansky, 'Perchlorate chemistry: implications for analysis and remediation', *Bioremediation Journal*, **2**, 81-95 (1998).
9. C. M. V. B. Almeida, B. F. Giannetti, and T. Rabockai, 'Electrochemical study of perchlorate reduction a tin electrodes', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **422**, 185-189 (1997).
10. M. Y. Rusanova, P. Polášková, and M. Muzikař, 'Electrochemical reduction of perchlorate ions on platinum-activated nickel', *Electrochimica Acta*, **51**, 3097-3101 (2006).
11. I. Rhee, E. Y. Kim, B. K. Lee, and K.-J. Paeng, 'Electrochemical reduction of perchlorate ion on porous carbon electrodes deposited with iron nanoparticles', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **18**(2), 81-85 (2015).
12. G. G. Lang, N. S. Sas, M. Ujvári, and G. Horányi, 'The kinetics of the electrochemical reduction of perchlorate ion on rhodium', *Electrochimica Acta*, **53**, 7436-7444 (2008).
13. D. W. Wang, H. Y. Lin, S. I. Shah, C. Y. Ni, and C. P. Huang, 'Indirect electrochemical reduction of perchlorate and nitrate in dilute aqueous solutions at the Ti-water interface', *Purif. Technol.*, **67**, 127-134 (2009).
14. C. Lee, B. Batchelor, S. H. Park, D. S. Han, A. Abel-Wahab, and T. A. Kramer, *J. Hazard. Mater.*, **197**, 183-189 (2011).
15. C. Lee, B. Batchelor, S. H. Park, D. S. Han, A. Abel-Wahab, and T. A. Kramer, 'Perchlorate reduction during electrochemically induced pitting corrosion of zero-valent titanium (ZVT)', *Adv. in Environ. Res.*, **1**(1), 37-55 (2012).
16. S. Ma, Z.-D. Zhang, Y. Wang, H.-Y. Xu, L. Y., G. Han, K. Jack, G. Lu, and J. Zou, 'High curie temperature Bi_{1.85}Mn_{0.15}Te₃ nanoplates', *J. of the Am. Chem. Soc.*, **134** (46), 18920-18923 (2012).
17. E. Y. Kim, 'Electrochemical Reduction of Perchlorate Using Mercury Film Electrode' MS Dissertation, Yonsei University, Seoul, Korea (2013).