

QCM을 이용한 액체/초임계 이산화탄소내 Co이온 추출 연구

Detection of Co-ion Extraction in Liquid/Supercritical CO₂ Using QCM

윤청현, 고문성, 박광현, 김홍두, 김학원
경희대학교 청정제염연구실
경기도 용인시 기흥읍 서천1

요 약

액체 및 초임계 이산화탄소내에서 Quartz Crystal Microbalance (QCM)의 거동을 분석하였다. 5 MHz의 QCM을 고압조건에 사용될 수 있게, 고압내 전기접촉이 되어 용기내에 장착하였다. QCM은 질량, 압력, 유체의 특성에 따라 진동수가 변화한다. 특히 표면거칠기의 효과를 본 연구에서 알아보았다. 알려진 특성을 근거로 액체/초임계 이산화탄소 내에서 Co이온의 제거에 적용하였다. 첨가제로 Cyanex를 사용하였으며, Co이온의 이산화탄소 용매내의 용해도를 직접 측정할 수 있었다.

Abstract

The behaviors of quartz crystal microbalance(QCM) were analyzed in liquid and supercritical carbon dioxide. 5 MHz-QCM was purchased and inserted into the high pressure cell with a feed-through that connects QCM and frequency measurement devices. The frequency of QCM turned out to be a function of pressure, properties of ambient fluid, and mass on the surfaces of QCM. After calibration of these effects, we applied QCM to the measurement of Co-ion dissolution into carbon dioxide. Cyanex was a additive that dissolve Co ions. The solubility of Co ions was obtained.

1. 서 론

QCM(Quartz Crystal Microbalance)은 처음에 기체상이나 진공내에서의 극미량의 질량을 측정하는데 이용하였지만 최근에는 액체상에까지 그 적용범위가 확대되었다. 또한 QCM은 in-situ 측정이 가능하기 때문에 액체 및 초임계 이산화탄소 내에서의 반응에 대

한 정량분석에 적합하다. 그러나 액체 이산화탄소와 같은 고밀도 유체 내에서 이용할 시에는 항상 점도에 의한 거칠기 영향을 고려해야만 한다. 본 연구에선, 표면거칠기에 따른 QCM의 고밀도 유체내에서 거동 변화를 연구하여 그 효과를 규명하려 하고, 이를 근거로 액체/초임계 이산화탄소에서 Co이온의 용해실험에 QCM을 적용하여 cyanex내 Co이온의 용해도를 구하는 것을 목표로 한다.

2. 본 론

가. Quartz Crystal Microbalance(QCM)

얇은 수정결정의 양면에 전극을 만들고, 전극 양단에 적당한 교류전압을 걸어주면 수정진동자의 특성에 따른 고유 발진주파수로 진동을 하는데, 이것은 물리적 특성의 하나인 압전현상에서 비롯된 것이다. 압전현상은 압전소자에 외부에서 압력을 가하면 전하가 편극화 되어 전장(electric field)을 발생시키고, 반대로 외부에서 전기장을 가하면 그 모양이 변형되어 기계적 응력을 갖는 것을 말한다. AT형태의 절단으로 만들어진 수정진동자에서 비틀림 형태의 진동은 수정판에 수직한 방향으로 음파의 진행과 같다.

고유진동수 f_0 는 다음 식으로 나타낸다.

$$f_0 = \frac{V_{tr}}{2t_q} = \frac{\sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}}}{2t_q} \quad (1)$$

여기서, V_{tr} 은 음의 속도, t_q 는 진동자의 두께; μ_q 와 ρ_q 는 각각 전단계수(2.947×10^{11} g cm⁻¹ sec⁻²), 수정진동자의 밀도(2.648 g cm⁻³)이다.

수정진동자 표면에서의 얇은 막의 형성에 따른 고유진동수의 변화(Δf)는

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{\Delta t}{t_q} = -\frac{2f_0}{V_{tr}} \Delta t \quad (2)$$

여기서, Δt 는 진동자의 표면에 형성된 막의 두께이다. 만약, 막의 두께가 진동자의 두께에 대하여 무시할 정도로 작으면 막은 수정 진동자와 같은 음향 성질을 갖는다. 따라서 표면막의 형성에 따른 고유진동수의 변화는 ‘Sauerbrey[1] 관계식’ 이라고 불리는 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta f = -\frac{2f_0}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad (3)$$

여기서, Δm 은 진동자의 양면에 더해지는 총 질량이고, A 는 한 면의 면적이다.
5 MHz 수정 진동자의 경우, 식(3)에 의해 1 Hz의 감소는 17.7 ng/cm^2 의 질량 변화를 나타낸다.

$$\frac{\Delta m}{A} (\text{ng/cm}^2) = -17.7 \cdot \Delta f (\text{Hz}) \quad (4)$$

여기서 $1 \text{ ng} = 1 \times 10^{-9} \text{ g}$ 이다.

나. Quartz Crystal Microbalance(QCM)의 진동수 변화요인

QCM의 진동수 변화는 3가지의 요인에 따른다. ① 질량변화 ② 압력변화 ③ 유체의 밀도 및 점도이다. 이러한 요인들을 종합하여 QCM의 진동수변화 요인을 식으로 나타낼 수 있다.

$$f_{qc} = f_0 + \Delta f_m + \Delta f_p + \Delta f_f \quad (5)$$

여기서, f_0 = QCM의 고유진동수

Δf_m = 질량에 따른 진동수의 변화

Δf_p = 압력에 따른 진동수의 변화

Δf_f = 유체의 밀도와 점도에 따른 진동수의 변화

질량에 의한 QCM의 진동수 변화(Δf_m)는 Quartz Crystal Microbalance(QCM)의 작동 원리이다. 질량관계를 식으로 표현하기 위해 여러 식들이 도출되었다. 그 중 위에서도 밝혔듯이 Sauerbrey에 의해 제안된 식이 가장 잘 표현되었다.

$$\Delta f = \frac{-2 f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{A} \quad (6)$$

위 식은 QCM의 특성과 초기 진동수에 지배적이다. 그러나 흡착된 물질에 대해서는 관여하지 않는다[2].

압력에 의한 QCM의 진동수 변화(Δf_p)는 밀도가 0인 가상의 기체에 의해 QCM에 가해지는 유체정역학적 압력에 의한 변화를 의미한다. Δf_p 는 압력이 가해지는 기체의 종류에 지배적이다. 이 식은 Stockbridge[3]에 의해 표현되었다.

$$\Delta f_p = f_0 \alpha P \quad (7)$$

여기서, Stockbridge는 절단방향이 다른 QCM에 대해 α 값을 나타내었다. 본 연구에서 사용된 AT-cut의 경우 $1.04 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$ 이다.

유체의 특성에 따른 진동수의 변화는 Otake[4]에 의해 표현되었다.

$$\Delta f_f = -\frac{f_0}{2 \rho_{qc} t_{qc}} \left(\frac{\rho \mu}{\pi f_0} \right)^{1/2} \quad (8)$$

다. 고밀도 유체에서의 QCM의 거동

QCM 기술은 원래 진공이나 공기 내에서 표면에 막이 적층 되는 것을 측정하는 데서 시작하였으나, 오늘날에는 적용범위가 확대되어 가스상태에서 뿐만 아니라 액체상태 (또는 고밀도 유체)에서도 활용하고 있다. 그러나 액체상태에서의 진동자는, 점도에 의한 감쇄효과에 의하여 수정진동자의 진동이 억제된다. 따라서, 액체 상태에서 QCM을 이용할 때는 점도의 영향을 고려해야하며, 이에 대한 식은 Kanazawa 와 Gordon[5]에 의해 다음과 같이 유도되었다.

$$\Delta f_f = -\frac{f_0^{3/2} \sqrt{\rho \eta}}{\sqrt{\pi} \rho_q \mu_q} \quad (9)$$

여기서, 본 연구에서는 QCM의 표면 가공방법에 따라 유체 내에서 점도와 밀도에 대한 영향을 다른 것을 감안하여, 식을 다음과 같이 표현하는 새로운 모델을 제시하고자 한다.

$$\Delta f_f = -\frac{f_0^{3/2} \sqrt{\rho \eta}}{\sqrt{\pi} \rho_q \mu_q} (1+R) + B \cdot \rho \quad (10)$$

이다. 여기서, R과 B는 표면의 거칠기에 따른 진동수 변화를 나타내는 상수값이다.

다. 실험장치

QCM은 5MHz AT-cut 진동자로 양면에 금속 전극이 연결되어 있다. 두 종류의 다른 표면을 갖는 QCM(에칭과 폴리싱 전극)을 실험에 사용하였다. 진동자의 진동 회로는 Hwang and Lim[6]을 사용하였으며, QCR 은 31ml 용량의 고압 용기 내에 연결하여 Fluke의 PM6680B 측정기를 이용해 컴퓨터로 데이터를 기록하였다. CO₂ 압력 공급은 ISCO 사의 260D syringe pump를 이용하였고, 압력과 유량(flow rate)을 알기 위해 syringe pump의 RS232 포트와 컴퓨터를 연결하였다.

거칠기에 대한 영향을 알아보기 위하여 액체 이산화탄소(20 °C)에서 두 종류의 bare QCM을 3MPa~15MPa 까지 압력을 올려가며 진동수의 변화를 측정하였다.

용해도 측정에는 에칭 전극의 QCM을 이용하여, 대상물질 CoCl_2 0.005M을 QCM의 양 전극면에 각각 $5\mu\text{l}$ 씩 떨어뜨려(약 $30\text{--}40\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 오븐에서 70°C 로 약 20분간 건조한 뒤 용해도 측정 용기에 설치하여 그림-1과 같이 연결하였다. 압력은 처음에는 용해도 측정 용기에 순수한 CO_2 를 10MPa까지 채운 뒤, 바로 충분한 시간동안 45°C , 10MPa로 Cyanex와 CO_2 를 반응시킨 용기를 통해 압력을 가한다. 온도와 압력은 일정하게 유지시키되, 혼합 CO_2 를 일정한 유량(약 3~5ml)으로 흘려주는 Dynamic system으로 실험하였다.

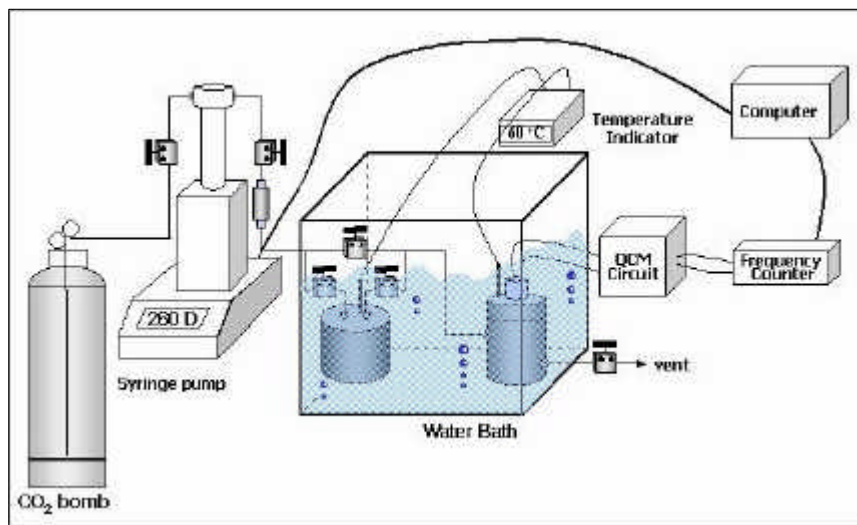


그림-1 Dynamic 실험 장치의 구성도

3. 실험결과

가. 액체 및 초임계 이산화탄소 내에서의 Bare QCM 거동

액체 및 초임계 이산화탄소 내에서의 Bare QCM의 진동수 변화는 압력에 대한 변화에 따라 측정하였다. 온도는 액체 이산화탄소는 20°C , 초임계 이산화탄소는 40°C 로 일정하게 유지시킨 상태에서 압력을 20MPa 까지 상승시켜가며 측정하였다. 결과는 그림-4, 그림-5 와 같다. QCM의 고유진동수는 압력이 증가함에 따라 감소한다. 특히 상 변화 지점에서의 진동수 변화가 크게 나타나는데 이는 이 부근에서 이산화탄소의 물리적 성질의 변화가 크기 때문이다.

이 결과는 Otake 등의 논문과 매우 유사하다. Otake는 압력에 따른 고유진동수의 변화 요인에 세가지 인자; i) 수정의 탄성계수 변화, ii) 유체의 점도에 의한 감쇄효과, iii) 전극 표면에 흡착되는 질량을 고려하였다. Giguard 등은 이러한 설명을 QCM을 이용한 용해도 측정의 해석에 적용하였다. 하지만 위 결과에서도 나타나듯이 에칭 QCM은 폴리싱 QCM 보다 압력에 대한 진동수의 변화가 세배이상이나 차이가 난다. 따라서 QCM의 거칠기에 따른 영향은 항상 고려되어야만 한다. 하지만 기존의 이론으로 이러한 거칠기에

대한 영향을 해석하는 것 쉽지가 않다. 그러므로 bare QCM을 이용하여 실험 조건에 해당하는 reference를 항상 측정해야만 실험결과와 잘못된 해석을 막을 수 있다.

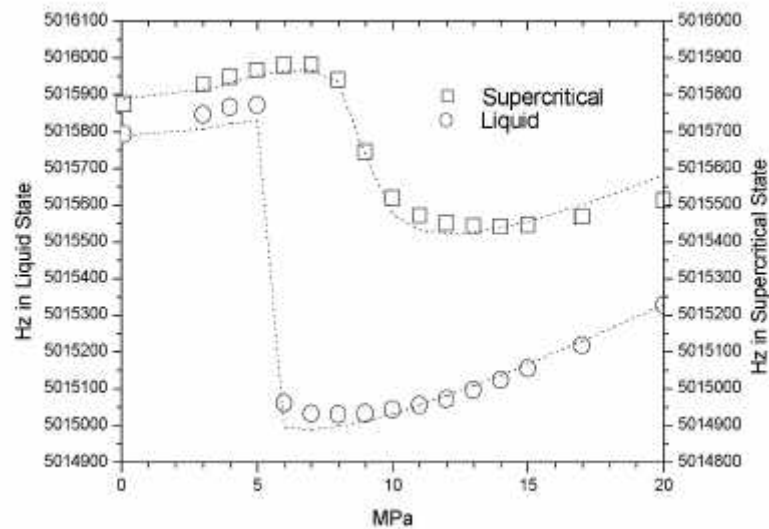


그림 2 - polished 표면을 갖는 QCM의 거동. 기호는 측정값, 선은 본 연구에서 구한 계산값.

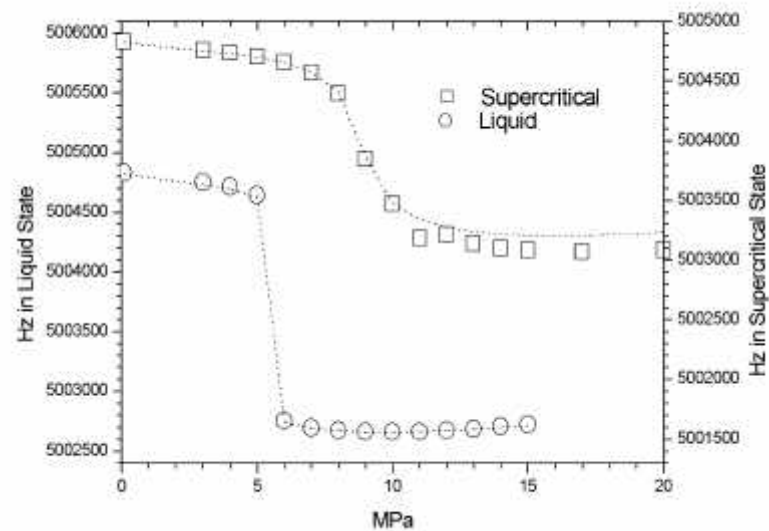


그림 3. Etched 표면을 갖는 QCM의 거동. 기호는 측정값, 선은 본 연구에서 구한 계산값.

식(10)의 $1+R$ 값과 B 값을 구하기 위하여, Contour 분석을 수행하였다. 실험자료의

불확실도를 고려하여 7.7%의 불확실도를 갖는 contour 선을 구하였다. 특히 B값은 최소한 0 이상의 값을 가져야하는데, 7.7% 불확실도를 갖을 때 B의 값이 0의 값을 갖게된다. 본 실험값과 식(10)의 차이가 7.7%의 불확실도를 갖을 때의 결과를 그림-4에 나타내었다.

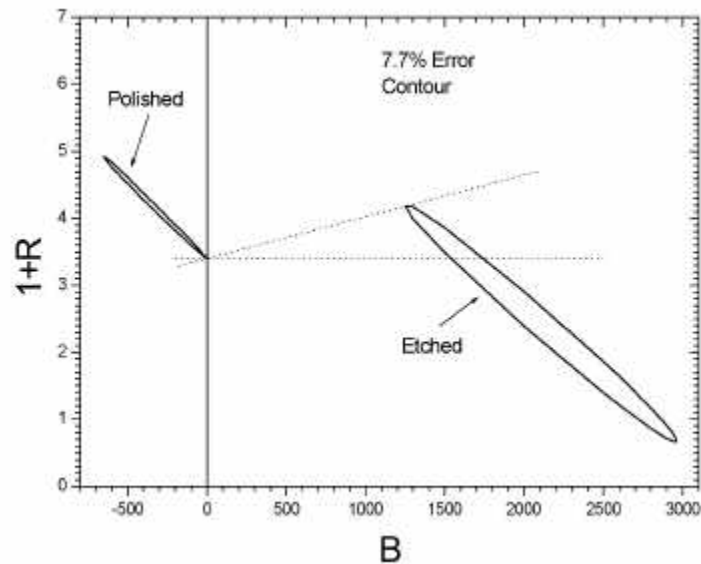


그림-4. Etched와 polished표면의 QCM의 7.7% 불확실도를 갖는 contour선.

순수 viscosity 효과를 나타내는 $1+R$ 값을 etched와 polished 표면의 QCM이 동일하다고 하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다. 구한 결과를 이용한 계산값을 그림-2와 3에 같이 나타내었다. 표-1에서 보는 바와 같이 실험값을 잘 나타내는 것을 알 수 있다.

표 1. Contour 분석을 통해 얻은 각 상수값.
(단위는 CGS임.)

표면 상태	$1+R$	B
Etched	3.4	1646
Polished	3.4	0

나. Dynamic 시스템에서의 용해도 측정

액체 및 초임계 이산화탄소내 추출연구는 이미 많이 이루어졌다. 하지만 실시간으로 추출효율에 대해 나타낸 적은 거의 없다. 본 연구에서는 QCM을 이용하여 Cyanex272-CO₂ 와 Cyanex302-CO₂ 조건하에서의 Co ion의 용해도를 측정하였다.

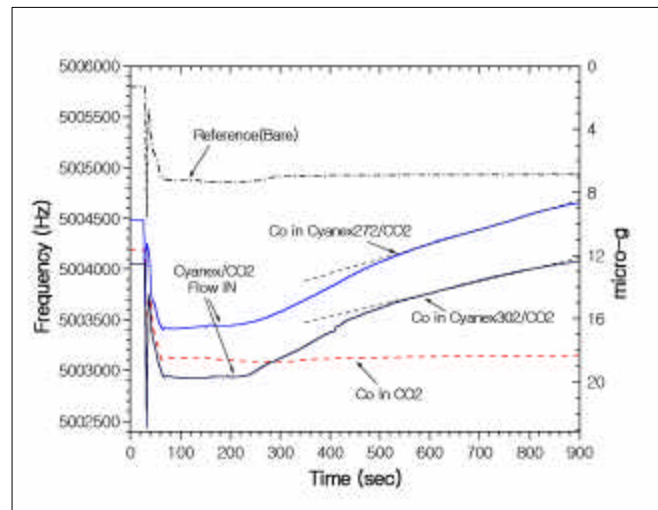


그림-5 액체 및 초임계 이산화탄소내 Cyanex-272, Cyanex-302 용해도 측정

그림-5에서 보는 바와 같이 순수한 CO₂의 경우 Co ion을 전혀 추출해 내지 못한다. 하지만 위 결과에서 나타나듯이 Cyanex272-CO₂ 와 Cyanex302-CO₂ 조건하에서는 Co ion이 조금씩 용해되어 추출되어 나오는 것을 확인 할 수 있다.

표 2. QCM으로 구한 Co이온의 용해도.

Type	Flow rate (CO ₂)	Solubility of Cyanex	Slope (ng-Co/sec)	Solubility (μg(Co)/g(cyan))
Cyanex 272	5ml(LCO ₂)/min	0.022 g/g(CO ₂)	9.3	4.4
Cyanex 302			7.4	3.5

Co ion이 어느 정도 용해되어 나온 뒤 일정한 기울기로 추출되는 평형 상태를 유지한다. Cyanex 272나 302 만이 Co ion을 용해시키므로, 위 그래프의 용해도 기울기로부터 Cyanex의 Co ion 추출의 용해도를 구할 수 있다. 결과를 표에 나타내었다. Dynamic 실험 장치내의 Cyanex와 CO₂ 혼합이 불완전할 수 있는 것을 감안한다면 실제 용해도는 이

보다 높을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 QCM을 이용하여 액체 및 초임계 이산화탄소내 용해도를 측정하였다. 실험에 근거하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- i) 고밀도 유체에서의 점도에 의한 QCM 표면의 거칠기 효과를 확인할 수 있었다. Contour분석을 통하여 거칠기 효과를 정량화할 수 있었다.
- ii) QCM으로 용해도의 측정이 가능하다. Cyanex-CO₂ 내에서의 Co ion의 solubility를 dynamic system으로 측정하였다. 3~4 $\mu\text{g}(\text{Co})/\text{g}(\text{cyan})$ 정도의 용해도 값을 얻을 수 있었다.

5. 참고문헌

- [1] G. Sauerbrey, Z. Phys. 155 (1959) 206-222
- [2] C. Lu, in : C.A. Eckert, ACS Symp. Series 670 (1997) 37-50C.K.
- [3] C.D. Stockbridge, Vacuum Microbalance Techniques, Vol. 5, Plenum Press, New York, USA, 1996, p. 179
- [4] K. Otake, S. Kurosawa, T. Sako, T. Sugeta, M. Hongo, M. Sato, J. Supercrit. Fluids 7 (1994) 289-292
- [5] K. Keiji Kanazawa and Joseph G. Gordon II
- [6] E.Hwang and Y.Lim, 'Construction of noise electrochemical quartz crystal microbalance', Bull. Korean Chem. Soc. 1996, 17, 39