'97 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

SC 제염용액에서 Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원 특성 연구

박상윤, 문제권, 정종헌, 오원진
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

방사성 금속폐기물을 재활용하기 위한 제염기술로서 SC (Sulfuric acid - Cerium) 제염의 기본 특성을 파악하기 위해 Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원 특성을 cyclic voltammetry 방법으로 연구하였다. 황산용액 내에서 Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원 특성 조사를 위해서는 백금전극이 효과적이었다. 이중 실린더형 전해셀의 백금전극에서 Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원에 대한 전달계수, 확산계수 및 비균일 속도상수 등을 구하였으며, 각각 0.63 ± 0.05, (2.09 ± 0.49) x 10^{-5} cm^2/sec 및 (2.53 ± 1.33) * 10^{-4} cm/sec 의 값을 나타내었다.

1. 서론

SC(Sulfuric acid-Cerium)제염공정은 Ce^{4+} 이온의 산화력과 황산의 산용해능을 이용하는 공정으로써 제염효과가 매우 크고 제염시간이 매우 짧기 때문에 금속성 폐기물 재활용을 위해 개발된 기술이다[1,2]. SC 제염공정에서 CRUD 및 모재 금속(BM)을 용해하는 식은 다음과 같이 표시된다.

$$CRUD + BM + Ce^{4+} = Fe^{3+} + Cr^{6+} + Ni^{2+} + Ce^{3+} + BM' \quad (1)$$

제염 중에 환원된 Ce^{3+} 이온은 재생조에서 산화되어 Ce^{4+} 이온으로 재생 되는데 이와 같이 제염제가 계속 재생되어 반복 사용됨으로써 제염효과의 증진은 물론 제염폐기물을 최소화시킬 수 있는 것이다. 그러므로 제염효과를 증진시키고 제염제의 재생율을 증진시키기 위하여 Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원 특성을 파악하는 것이 필요하다.

전극반응의 특성이나 메카니즘을 밝히기 위하여 여러 가지 전기화학적 방법들이 사용될 수 있으나 그 중에서 특히 cyclic voltammetry 법은 방법이 간편하고 결과를 얻기가 신속할 뿐더러 해석이 용이하다. 그래서 본 연구에서는 이중 실린더형의 전해셀의 제작하여, 백금 및 탄소 전극을 이용한 cyclic voltammetry 실험을 통하여 Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 전달계수, 확산계수 및 비균일 속도상수 등을 구하고자 하였다.

2. 이론적 배경

산화-환원쌍의 전극반응은 반응속도에 따라 가역반응, 비가역반응 및 유사가역반응으로 나눌 수 있다. 가역반응이란 어느 산화-환원쌍의 환원 및 산화반응이 모두 매우 빨라서 실험적으로 그 속도를 측정할 수 없는 경우이다. 비가역반응은 전극반응속도가 매우 느려서 원하는 반응을 일으키기 위하여 큰 과전압을 필요로 하는 경우이다. 가역반응과 비가역반응에 대한 cyclic voltammogram의 피크

전류는 각각 다음과 같이 표시된다[3].

$$i_{pr} = 2.69*10^5\ n^{3/2} A\ D^{1/2}\ C\ v^{1/2} \quad (2)$$

$$i_{pi} = 2.69*10^5\ n^{3/2} A\ D^{1/2}\ C\ v^{1/2} \quad (3)$$

여기서 i_{pr} 는 가역반응의 피크전류(ampere), A 는 전극면적(cm^2), Do 는 확산계수(cm^2/sec), Co 는 농도(mole/cm^3), v 는 주사속도(V/sec), i_{pi} 는 비가역반응의 피크전류(ampere), n 은 전체반응의 전자수, α 는 전이계수, n_a 는 속도결정 단계에 참여하는 전자수 등이다. 가역반응에 대한 판단기준은 $i_{p,a} / i_{p,c} = 1$ 이다. 여기서 $i_{p,c}$ 및 $i_{p,a}$ 는 각각 환원피크전류 및 산화피크전류이다. 또한 반파전위, $E_{1/2}$ 은 $E_{p,c}$ 와 $E_{p,a}$ 의 중 간에 위치한다. 비가역반응에 대한 반응식은 다음과 같이 한 쪽으로만 반응이 진행하는 반응식, A + e --> B로 쓸 수 있다. 비가역반응은 역의 피크가 전혀 나타나지 않으며 $E_P-E_{P/2}=44.7/\alpha n_a$(mV) 인 관계를 나타낸다.

유사가역반응은 가역반응과 비가역반응의 중간인 범위의 전극반응속도인 경우를 말하는데 Matsuda와 Ayade[4]는 cyclic voltammetry에서 유사가역반응의 k^o 가 $2*10^{-5}\ v^{1/2} \le k^o \le 0.3\ v^{1/2}$ 인 범위인 것으로 정의하였다. 유사가역반응에 대한 순환전압전류 그라프의 특징은 주사속도의 증가에 따라 피크전위차이, $\triangle Ep = |Ep,c-Ep,a|$ 가 커진다는 것이다. 이와 같이 어떤 전극반응에 대한 cyclic voltammogram 에서 피크의 전류 및 전위 등을 파악하여 전극반응에 대한 특성을 파악할 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원 특성조사를 위한 실험장치는 Bioanalytical System사 제품 BAS 100B/W 를 사용하였다. Cyclic voltammetry를 위한 셀은 이중 실린더형의 전해셀을 제작하였는 데, 양극반응과 음극반응이 혼합되어 영향을 받지 않도록 직경 30cm 의 vycor glass 관을 이용하여 셀을 분리하였다. Working Electrode 는 백금 및 탄소전극을 사용하였다. Reference Electrode 는 Hg/Hg_2SO_4, H_2SO_4(0.5M) 를 사용하였으며, 본 논문에서 특별한 언급이 없으면 이 전극에 대한 전위값을 나타내는 것이다. Counter Electrode 는 Vycor glass 관으로 된 양극셀 내에 설치하였는 데, 백금선을 사용하였다.

시약은 Ultrapure Water System 사 제품 Nanopure MD4744로 정제된 물(저항이 18 MΩ-cm 이상인 초순수)을 사용하여 제조하였다. 세륨 이온은 Aldrich 사 제품으로 순도 99.999% 인 $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 를 사용하였고 지지전해질은 Junsei Chemical 제품 H_2SO_4 를 사용하였다.

실험방법은 0.25 M H_2SO_4 용액에 Ce^{3+} 이온을 0 ~ 5 mM 정도 용해시킨 후 고순도 N_2 가스를 통과시켜 용존산소를 제거한 후 cyclic voltammetry 방법으로 실험하였다. 실험전 백금 및 탄소 전극은 황산용액에서 전처리하여 깨끗이 한 후 실험하였다.

4. 결과 및 고찰

제조된 이중 실린더형의 전해셀 특성을 조사하고 working electrode를 전처리하기 위해 0.25 M 황산용액 중에서 백금전극을 가지고 1 V ~ -0.6 V 범위에서 전위를 scanning시키며 얻은

cyclic voltammogram 을 Fig.1에 나타내었다. 이 그림에서 y 축의 양의 방향전류는 환원전류를, 음의 방향전류는 산화전류를 나타낸다. Hc 피크는 전극 표면에 수소가 흡착되는 것을 나타내는 피크이고, Ha 피크는 흡착된 수소의 산화피크이다. Oa 피크는 전극표면에 산소의 흡착 및 백금 산화막이 형성되는 것을 나타내며 Oc 피크는 이들이 환원되는 피크이다. 이 그림에서 각 피크들의 크기나 위치 모양 등이 문헌에 나타난 것과 동일한 특성을 보이는 것은 시편의 전처리가 잘 되었으며 전해질의 순도가 매우 높으며 전해셀 특성이 좋음을 알 수 있다. 그러므로 다른 조건의 실험에서도 동일한 전처리를 하여 본 실험을 수행하였다.

Figure 2는 0.25 M 황산용액의 백금전극에서 5 mM의 Ce^{3+} 이온이 있을 때와 없을 때 얻은 cyclic voltammogram 을 비교한 것이다. Ce^{3+} 이온의 산화피크는 900 mV 근처에서 형성되었고 Ce^{4+} 이온의 환원피크는 약 650 mV 근처에서 생겼다. 1,000 mV 이상에서는 bulk oxygen evolution 이 현저하게 발생되나 그 이하에서는 이 반응이 거의 일어나지 않아서 Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원전류의 측정에 큰 영향은 주지 않는다.

Figure 3은 Ce^{3+} 이온의 농도변화에 따라 구한 cyclic voltammogram 들이다. Ce^{3+} 농도 및 전위의 주사속도 변화에 따라 얻은 Ce^{3+} 이온의 산화피크 전류값을 Fig.4 에 나타내었다. 피크전류는 Ce^{3+} 농도 및 주사속도의 제곱근에 비례하여 피크전류에 대한 이론식인 (3) 식과 잘 일치하고 있다. 여기서 $n = n_a = 1$ 을 가정하면 피크전류가 측정되었으므로 미지수는 β 와 D_R 뿐이다. 그러므로 Ce^{3+} 이온의 전달계수 β 를 구하면 이 이온의 확산계수 D_R 을 구할 수 있다. 그런데 피크전류에 대한 이론식 (3)식은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$i_p = 0.227nFA\,C^*\,k^o\,e^{[((1-\alpha)n_aF/RT)(E_P - E^{o\prime})]} \tag{4}$$

그러므로 ln (i_p) 대 (E_p - $E^{o\prime}$) 의 그라프에서

$$Slope = \frac{(1-\alpha)n_aF}{RT} = \frac{\beta n_aF}{RT} \tag{5}$$

$$Intercept = \ln\,(0.227nFA\,C^*\,k^{o\prime}) \tag{6}$$

가 된다. 그러므로 이 그라프의 기울기로부터 β 값을 구할 수 있으며 y 축의 절편으로부터 $k^{o\prime}$ 을 구할 수 있다. Figure 5 는 ln (i_p) 대 (E_p-$E^{o\prime}$) 의 그라프인데 데이터 분산의 상관관계에서 직선의 값을 구할 수 있었고 이 직선의 기울기 및 y 축 절편값은 각각 28.13 및 -15.22 였다. Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원반응에 참여하는 전자수는 1 이므로 n_a=1 이라 가정하고 실험을 20°C 에서 수행하였으므로 T값 및 R, F 등의 상수 값을 대입하면 직선의 기울기에서 Ce^{3+} 이온의 전달계수 β즉 ($1-\alpha$) 의 값을 구할 수 있다. 그런데 E_p 및 $E_{p/2}$ 간의 이론식은 다음과 같다.

$$|\,E_p - E_{p/2}\,| = \frac{1.875RT}{(1-\alpha)n_aF} \tag{7}$$

그러므로 Fig. 3 에서 얻은 E_p 및 $E_{p/2}$ 값을 윗식에 대입하여서도 β 값을 얻을 수 있다. 이와 같이 몇 가지 방법으로 구한 β 값은 0.63±0.05 였다. 또한 Fig. 5 의 절편값 -15.22 로부터 $k^{o\prime}$ 값을 구할 수 있는데 (2.53±1.33) * 10^{-4} 값을 얻었다. 전달계수의 값이 구해졌으므로 피크전류와 주사속도의 관계식으로부터 얻은 Ce^{3+} 이온의 확산계수 D 값은 (2.09±0.49) x 10^{-5} cm^2/sec 이었다. 이상과

같이 백금전극에서 Ce^{3+} 이온의 산화반응에 대한 반응상수로서 전달계수 $\beta(=1-\alpha)$, 불균일 속도상수 $k^{o\prime}$ 그리고 확산계수 D 등의 값을 구하였으므로 SC 제염제의 주성분인 Ce^{4+} 이온의 제조 및 재생 특성 등을 예측하는데 중요한 자료로 활용될 수 있을 것이다.

Figure 6은 탄소전극에서 주사속도 100 mV/sec 로 Ce^{3+} 이온 농도별로 얻은 cyclic voltammogram 이다. 탄소전극에서는 약 800 mV 이상에서 Ce^{3+} 이온의 산화전류가 급격히 증가하나 피크는 형성되지 않았다. 그러므로 탄소전극을 이용한 실험에서는 일정 전위에서 얻은 전류값을 이용하여 Ce^{3+} 이온의 확인은 가능하나, 산화-환원 특성피크의 전위확인 등이 어려워 황산용액에서 Ce^{3+}/Ce^{4+} 이온쌍의 산화환원 특성 연구에는 적당치 않은 것으로 사료된다.

5. 결 론

SC (Sulfuric acid - Cerium) 제염용액 중의 백금전극에서 얻은 Cyclic voltammogram 에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 이중 실린더 형태로 설계 제작된 전해셀을 이용하여 황산용액 중의 백금전극에서 cyclic voltammetry 방법으로 Ce^{3+}/Ce^{4+} 이온쌍의 산화환원 특성을 조사한 결과 Ce^{3+} 이온의 산화피크는 900 mV 근처에서 형성되었고 Ce^{4+} 이온의 환원피크는 약 650 mV 근처에서 생겼다. 1,000 mV 이상에서는 bulk oxygen evolution 이 현저하게 발생되었으나 Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원전류의 측정에는 큰 영향은 주지 않았다.

(2) Ce^{3+}/Ce^{4+} 이온쌍의 산화환원 전극으로서 백금전극 및 탄소전극을 비교한 결과 탄소전극 보다는 백금전극이 훨씬 효과적이었다.

(3) 백금전극을 이용하여 Ce^{3+} 이온이 존재하는 황산용액에서 얻은 cyclic voltammogram 을 해석하여 $Ce^{4+} + e^{-} = Ce^{3+}$ 반응에 대한 Ce^{3+} 이온의 전달계수(β) 및 확산계수(D_{Ce3+}) 그리고 비균일 속도상수($k^{o\prime}$) 등을 구하였으며, 각각 0.63 ± 0.05, (2.09 ± 0.49) * 10^{-5} cm^2/sec 및 (2.53 ± 1.33) * 10^{-4} cm/sec 의 값을 얻었다. 이 값들은 SC 제염제의 주성분인 Ce^{4+} 이온의 제조 및 재생특성 등을 예측하는데 중요한 자료로 활용될 것이다.

참고문헌

1. T. Suwa, et al., "Chemical Decontamination Process with Sulfuric Acid-Cerium(IV) for Decommissioning", 1991 JAIF Int. Conf. on Water Chem. in NPPs, Proe., p737, Tokaimura (1991)
2. R. Fujita, M. Enda and T. Morisue, J. Nucl. Sci. Tech., 26(3), p339 (1989)
3. A. J. Bard and R. L. Faulkner, "Electrochmical Methods", John Wiley & Sons, NY, USA (1980).
4. H. Matsuda and Y. Ayabe, Z. Elektrochem., 59, 494(1955)

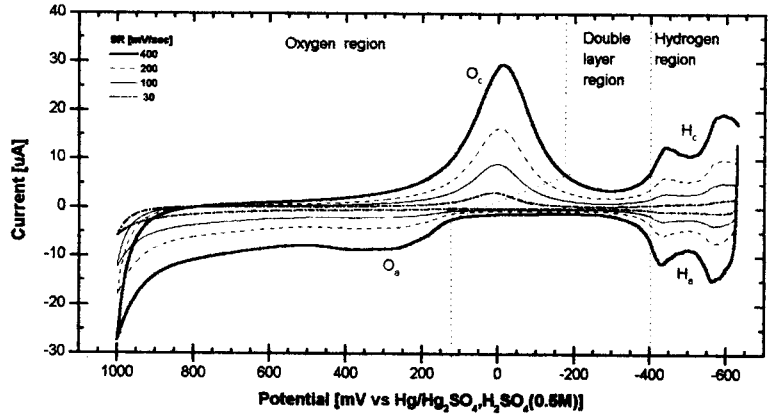

Fig. 1. Cyclic Voltammograms on Pt Electrode in 0.25M H_2SO_4 Solution at Various Scanning Rates. Electrode = Pt(0.02cm^2); 20°C

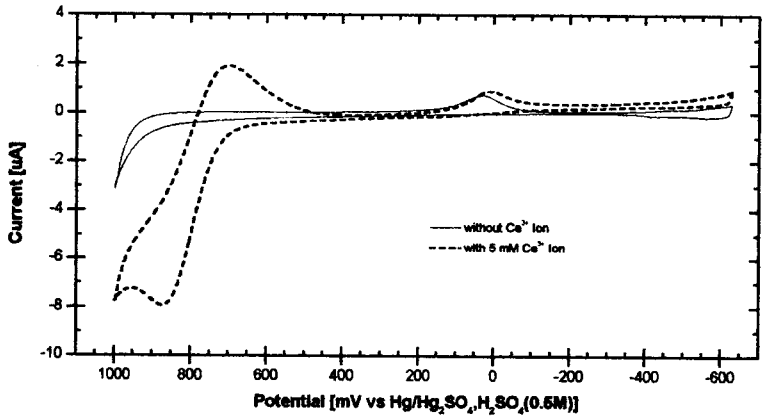

Fig.2. Cyclic Voltammograms on Pt Electrode in 0.25M H_2SO_4 Solution with and without 5 mM Ce^{3+} Ion. Scanning Rate = 5 mV/sec; Electrode = Pt(0.02cm^2); 20°C.

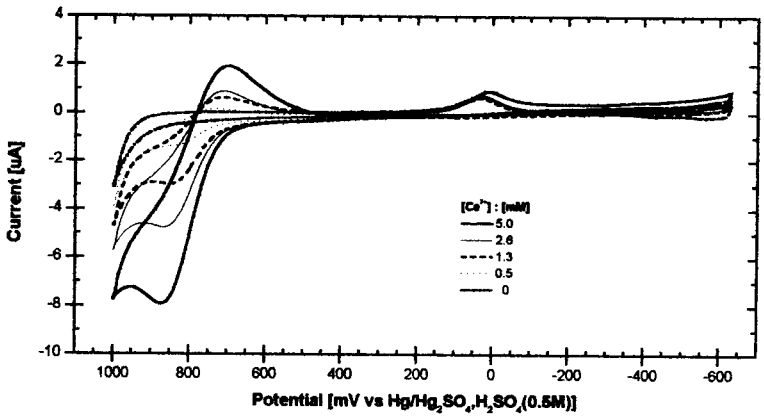

Fig.3. Cyclic Voltammograms of Ce^{3+} Ion in 0.25 M H_2SO_4 Solution at Various Concentration of Ce^{3+}. SR = 5 mV/sec; Electrode = Pt(0.02cm^2); 20 °C.

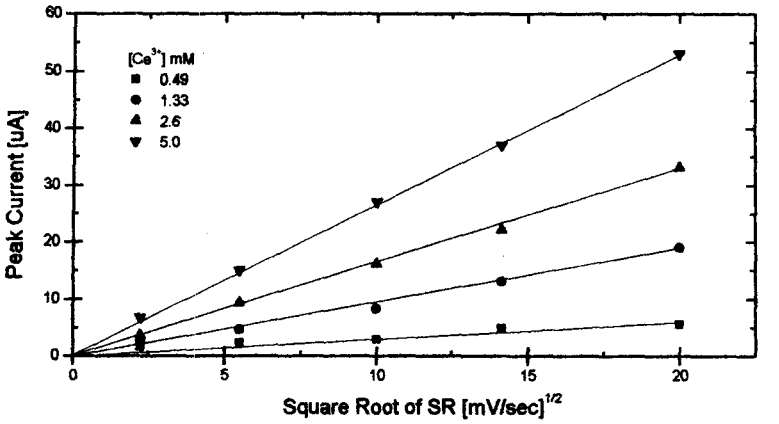

Fig.4. Plot of Peak Current vs Scanning Rate

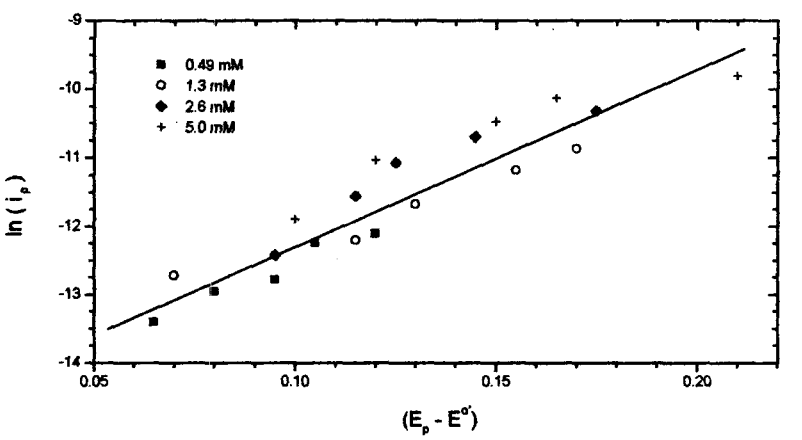

Fig. 5. Plot of ln (i_p) vs ($E_p - E^{o'}$)

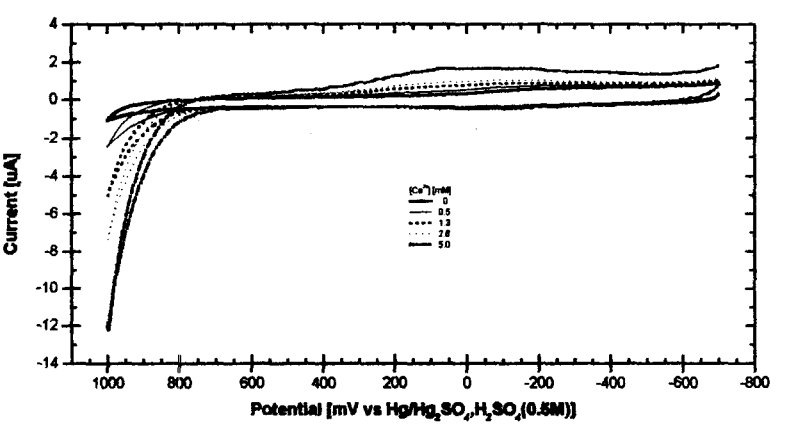

Fig. 6. Cyclic Voltammograms on GC Electrode in 0.25 H_2SO_4 Solution at Various Concentration of Ce^{3+}. SR=100 mV/sec; Electrode = GC(0.07cm^2); 20°C.