

Cyclic Voltammetry를 이용한 고농도 질산매질에서 Ag(I) 이온의 전착 특성 연구

박상윤*, 문제권, 최왕규, 김영민, 이근우, 정종현, 오원진

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

5M 이상의 질산 매질에 있는 Ag(I) 이온을 전착회수하기 위하여 질산 농도에 따른 전착특성을 cyclic voltammetry 방법으로 조사하였다. Ag(I) 이온의 전착은 질산 매질의 농도에 크게 영향을 받았으며 질산 농도가 3M 이하인 경우에는 백금을 전극에서 Ag(I) 이온이 쉽게 전착될 수 있음을 알 수 있었다. 질산농도가 5M 이상에서는 질산 자체의 환원이 활발하게 일어나 Ag(I) 이온의 전착을 억제하였으나 용액을 혼합시킬 경우 질산 환원의 영향을 크게 감소시킬 수 있었다.

1. 서론

전기화학적 매개산화(MEO) 기술은 상온에서 유기성 폐기물이나 혼합 폐기물 및 TRU 폐기물 등을 분해 처리할 수 있는 기술인데, 매개산화제로 사용되는 Ag(II) 이온 및 질산 매질이 회수되어 계속 재활용될 수 있는 기술이다[1-2]. Ag(II) 이온을 재활용하기 위해서는 MEO 공정 중에 발생된 고농도 질산폐액에서 Ag(I) 이온을 회수해야한다. Ag(I) 이온을 회수하는 방법으로는 전착 및 전해 방법이 가장 많이 사용되고 있다. 즉 전해조에 설치된 음극에 $Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$ 반응에 대한 환원 전위를 가하여 전극표면에 은을 전착시키고, 잔여 폐액을 농축 및 증류하여 회수된 깨끗한 질산용액에 이것을 용해시킴으로써 매개산화제를 재생하게 된다.

Ag(I) 이온은 질산매질에서 전기 화학적 환원에 의해 결정형태로 회수될 수 있다고 알려져있다. 그러나 지금까지는 주로 저 농도의 질산매질에서 Ag(I) 이온의 전기 화학적 결정화에 관한 연구가 이루어져왔다[3-4]. 그러나 MEO 공정에서는 고농도의 질산매질이 사용되며 전해질의 조성은 전착거동에 많은 영향을 미치게 된다. 그러므로 본 연구에서는 전기 화학적 산화환원 특성조사가 용이한 Cyclic Voltammetry 방법으로 3 - 5 M의 고농도 질산용액에서 Ag(I) 이온의 전착 특성을 조사해 보았다.

2. 실험장치 및 방법

Ag⁺/Ag-HNO₃ 계의 산화환원 특성조사를 위한 실험장치는 Bioanalytical System사 제품 BAS 100B/W 를 사용하였다. Cyclic voltammetry를 위한 셀은 이중 실린더형의 전해셀을 제작하였는데, 양극반응과 음극반응이 혼합되어 영향을 받지 않도록 직경 30cm 의 다공질 유리관을 이용하여 셀을 분리하였다. Working Electrode는 직경이 5 mm인 백금 회전판 전극 (Rotating Disk Electrode, RDE)

을 사용하였다. Reference Electrode 는 Hg/Hg₂Cl₂, KCl(sat'd, SCE) 를 사용하였으며, 본 논문에서 특별한 언급이 없으면 이 전극에 대한 전위 값을 나타내는 것이다. Counter Electrode 는 양극셀 내에 백금판을 설치하여 사용하였다.

시약은 Ultrapure Water System 사 제품 Nanopure MD4744로 정제된 물(저항이 18 M Ω -cm 이상인 초순수)을 사용하여 제조하였다. Ag⁺ 이온은 Merck 사 제품으로 순도 99.8% 인 AgNO₃ 를 사용하였고 지지전해질은 동일회사 제품 65%의 HNO₃ 를 사용하였다.

실험방법은 3 ~ 5 M HNO₃ 용액에 Ag⁺ 이온을 0 ~ 5 mM 정도 용해시킨 후 고순도 N₂ 가스를 통과시켜 용존산소를 제거한 후 cyclic voltammetry 방법으로 실험하였으며, 전류의 Scan Rate 변화 및 전극의 회전속도의 영향을 주로 관찰하였다. 실험 전 전극을 600 번 연마지로 연마하고 0.05 μ m Al₂O₃ 분말로 polishing 한후 질산용액에서 전처리하여 깨끗이 한 후 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1. 은 5 M 질산 용액에서 basic current 가 은이온 전착에 미치는 효과를 보기 위하여 rpm = 0, scan rate = 100 mV/sec 인 조건에서 구한 cyclic voltammogram 과 5 mM Ag(I) 이온이 첨가된 용액에서 구한 cyclic voltammogram 이다. 이 실험에서 scan 시작점은 전기 이중층 영역인 800 mV에서 시작하였고 200 mV 및 0 mV에서 역주사시켰다. 이 그림에서 scan rate = 100 mV/sec 인 경우 질산에 의한 basic current 는 Ag(I) 전착전류에 영향을 주지 않으며 전극을 회전시켰을 때도 같은 결과를 얻었다. 전착피크전위의 위치는 313 mV 였고 역방향주사시 전착된 결정체가 전해되는 산화피크는 433 mV 였다. 이것은 Ag⁺ + e⁻ \leftrightarrow Ag 반응에 대한 표준 산화환원 전위인 558.4 mV 보다 음극으로 이동되었는데, 이것은 본 실험에 사용된 장치 및 전해질 특성에 기인된 것이다. Ag(I) 이온의 전착 피크 전류와 산화 피크의 비인 $i_{pa}/|i_{lc}|$ 의 값은 3.3으로써 전착 및 전해반응이 비가역적인 반응임을 보여준다. 그러나 총 전착전하량과 전해전하량은 같아서 전착 및 전해 효율이 거의 100%임을 알 수 있다.

Fig. 2. 는 5 M 질산 매질에 5 mM Ag(I) 이온을 첨가한 용액에서 전극의 회전속도를 0 ~ 3,000 rpm 까지 변화시키며 Fig. 1. 과 같은 scan rate 로 얻은 cyclic voltammogram들이다. 전착 전류는 500 rpm 이상에서 피크전류를 형성하지 않고 한계전류에 도달하였고 rpm 증가시 증가하는 경향을 보였다. Anodic 피크 전위는 rpm 증가에 따라 양극으로 이동하였고 피크전류도 증가하였다.

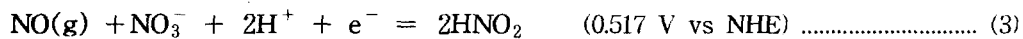
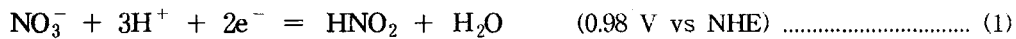
Fig. 3.은 질산농도의 영향을 보기 위하여 3 M 및 4 M 질산용액에서 동일한 실험을 수행하여 전착한계전류(Cathodic Limiting Current, i_{lc}) 및 용해 피크전류(Anodic Peak Current, i_{pa})를 나타낸 것이다. 이 그래프에 의하면 질산농도가 3 ~ 5 M 범위인 경우 전착전류는 질산농도에 영향을 받지 않음을 알 수 있으며, 오히려 i_{pa} 값이 질산농도 증가시 약간 감소하는 경향을 보였다. 그리고 전극회전속도의 영향도 i_{lc} 에서 보다 i_{pa} 에서 크게 나타났다.

Fig.4.는 Fig.2. 의 scan rate 보다 1/10 로 줄인 10 mV/sec에서 구한 cyclic voltammogram들이다. 전극을 회전시켰을 경우는 Fig.2.의 결과와 유사한 거동을 보였으나 회전시키지 않았을 때는

전혀 다른 거동을 보였다. 즉 주반응인 Ag(I) 이온의 전착전류가 아닌 다른 부반응 전류가 역방향 주사시 발생하였는데 그 크기는 주반응 전류의 10배 이상이였다. 이 현상이 전극을 회전시키지 않았을 때 발생하는 것으로 보아 순방향 주사시 발생한 1차 반응 부산물이 다시 환원되어 2차 부산물이 형성되는 것임을 알 수 있다.

Fig.5. 는 반응 부산물의 영향을 보기 위해 3 M 및 5 M 질산용액에서 rpm=0, scan rate=5 mV/sec 인 조건에서 얻은 cyclic voltammogram들이다. 3 M 질산의 경우는 Fig. 5a. 에 나타난 바와 같이 411 mV 에서 환원전류가 흘렀으나 크기는 8.9 μ A 로써 1 mA 범위인 5 mM Ag(I) 이온의 i_{lc} 값에 비해 1/100 정도여서 주반응에 영향을 미치지 않았다. 그러나 5 M 질산의 경우는 Fig. 5b.에 나타난 바와 같이 오히려 부반응 전류가 주반응 전류보다 10 ~ 20 배 컸다.

Ag⁺/Ag-HNO₃ 계에서 주반응 이외에 일어날 수 있는 부반응 및 그들의 산화환원 전위는 다음과 같다[5-6].



이들 반응식과 Fig. 5b. 의 cyclic voltammogram 과 비교하면 실험한 전위영역에서 환원반응만 일어나며 (1) 반응식은 과전압이 커서 120 mV 의 1차 순방향 주사시에 피크가 나타나고, 일단 HNO₂ 가 형성되면 역반응 주사시 (2) 반응이 일어나 전극 주위에 2차 반응 부산물인 NO 가스가 형성되어 (2) 반응 및 (3) 반응이 연쇄적으로 일어나 2차 순방향 주사시 217 mV 에서 22 mA 의 큰 피크가 형성되는 것으로 판단된다.

이와 같은 실험결과 질산의 농도에 따라 Ag(I) 이온의 전착전류 자체는 3 ~ 5 M 영역에서 차이가 없으나 5 M 이상의 고농도 질산용액에서는 질산의 환원에 의한 (1), (2) 및 (3) 식 등의 부반응이 전착에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그러므로 전착공정에서 반응 부산물을 제거하거나 억제함으로써 고농도의 질산 매질에서도 Ag(I) 이온을 효과적으로 전착시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

질산 매질에 존재하는 Ag(I) 이온의 전착특성은 질산 농도에 크게 영향을 받았으며 질산의 농도가 높을수록 질산 자체의 환원이 증가함을 알 수 있었다. 질산 농도가 3M 이하에서는 질산 환원에 의한 전류는 Ag(I) 이온의 환원 전류의 1/10 정도로 Ag(I) 이온의 전착이 주로 진행되었으나, 5M 이상의 질산 농도에서는 질산의 환원 및 HNO₂, NO 등의 2차 생성물의 환원이 연속적으로 일어나 Ag(I) 이온의 전착을 억제하였다. 그러나 전극을 강하게 회전시킨 경우에는 질산 환원 전류의 대부분인 HNO₂, NO 등의 2차 생성물의 전극반응이 크게 억제되는 것으로 나타났다.

따라서 5M 이상의 질산 용액중의 Ag(I) 이온을 전착 회수하기 위해서는 질산의 농도를 3M 이하로 희석시키거나, 질산 및 2차 생성물의 전극 반응을 억제시켜야 할 것으로 보인다.

참고문헌

1. A. Lehmani, P. Turq and J. P. Simonin, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 6, 1860(1996)
2. J. C. Farmer, R. G. Hickman and F. T. Wang, "Initial Study of the Complete Mediated Electrochemical Oxidation of Ethylene Glycol", UCRL-LR-106479(1991)
3. K. I. Popov, B. A. Mitrovic, M. G. Pavlovic and B. V. Toperic, *J. Appl. Electrochem.*, 21, 50 (1996)
4. Y. Fukunaka, T. Yamamoto and Y. Kondo, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 3278(1989)
5. A. J. Bard and R. L. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, NY, USA (1980).
6. A. J. Bard, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, VII", Marcel Dekker, Inc., NY, USA (1973)

