

## 고농도 질산용액에서 Ag(I) 이온의 확산계수 측정

박상윤<sup>†</sup> · 최왕규 · 이근우 · 문제권 · 오원진

한국원자력연구소

(1999. 3. 17 접수 : 1999. 4. 2 채택)

### Diffusion Coefficient of Ag(I) Ion in the Concentrated Nitric Acid Solution

Sang Yoon Park<sup>†</sup>, Wang Kyu Choi, Kune Woo Lee, Jei Kwon Moon and Won Zin Oh

Korea Atomic Energy Research Institute

(Received March 17, 1999 : Accepted April 2, 1999)

#### 초 록

유해성 유기물을 효과적으로 분해시키는데 이용되는 Ag(II) 이온에 의한 전기화학적 매개산화 공정의 한계전류밀도를 예측하기 위하여 질산전해질의 농도, Ag(I) 이온의 농도 및 온도변화에 따른 Ag(I)/Ag(II) 이온쌍의 cyclic voltammogram을 백금전극에서 얻었으며, 피크전류로부터 Ag(I) 이온의 확산계수를 구하였다. Ag(I)/Ag(II) 이온쌍의 산화환원 반응은 물 분해 반응에 의해 크게 영향을 받았으며 백그라운드 보정을 통하여 정확한 피크전류를 측정할 수 있었다. Ag(I) 이온의 확산계수를 질산용액의 점도 및 온도의 함수로 나타냄으로써 전기화학적 매개산화공정의 한계전류밀도를 용이하게 예측할 수 있는 실험식을 제시하였다.

**Abstract** - From the anodic peak currents of cyclic voltammograms for Ag(I)/Ag(II) couple obtained with the variation of nitric acid concentration, Ag(I) concentration and solution temperature at a Pt electrode in concentrated nitric acid solutions, the diffusion coefficients of Ag(I) ion were evaluated to estimate the limiting current density of Ag(II)-mediated electrochemical oxidation (MEO) process, which has been effectively used for the complete destruction of hazardous organic materials. The results showed that, due to the water decomposition reaction which occurred simultaneously with the Ag(I) ion oxidation, background subtractions for the cyclic voltammograms were required to estimate the correct peak currents. The empirical relationship for the diffusion coefficient of Ag(I) was suggested as a function of solution viscosity and temperature.

**Key words** : Ag(I)/Ag(II), Cyclic voltammogram, Diffusion coefficient, Nitric acid, Background subtraction

#### 1. 서 론

전기화학적 매개산화(Mediated Electrochemical Oxidation, MEO) 공정은 유기성 폐기물이나 방사성물질로 오염된 혼성폐기물을 분해 처리하는데 효과적인 것으로 알려져 있으며, 이 분야의 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1-4)</sup> 이 공정에서 전해질로는 질산이, 매개체로는 Ag(II) 이온이 주로 사용된다.<sup>5,6)</sup> 질산-Ag(I) 계의 MEO 공정은 질산과 Ag(I) 이온이 혼합되어 있는 전해질의 양극에서 Ag(I) 이온이 Ag(II) 이온으로 산화되고 산화된 Ag(II) 이온은 질산용액 중으로 확산되어 용액 중에 있는 유기물을 산화 및 분해시키고 (1) 식과 같이 자신은 Ag(I) 이온으로 환원되는 원리를 이용하고있다.<sup>7)</sup> 이렇게 환원된 Ag(I) 이온은 양극에서 다시 산화됨으로써 매개체가 계속 순환, 재생되어 공정의 경제성을 높이게 된다.



MEO 공정의 효율을 높이기 위해서는 Ag(I) 이온의 산화전류효율을 높여야 하며, 최대의 전류효율을 얻기 위해서는 조업전류가 항상 한계전류 이하로 유지되어야 한다. 이때 한계전류는 양극표면으로의 Ag(I) 이온의 flux에 의해서 결정되며 RCE(rotating cylindrical electrode)의 경우는 다음과 같은 식으로 표현된다.<sup>8)</sup>

$$i_L = zFANuC_{\text{Ag(I)}}D_{\text{Ag(I)}}/d_R \quad (2)$$

여기서  $z$ 는 반응에 참여하는 전자수,  $F$ 는 Faraday 상수(96,487 C/mol),  $A$ 는 전극의 표면적( $\text{cm}^2$ ),  $Nu$ 는 Nusselt 수,  $C_{\text{Ag(I)}}$  및  $D_{\text{Ag(I)}}$ 는 각각 Ag(I) 이온의 bulk 농도( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )와 확산계수( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )이고,  $d_R$ 은 전극의 지름( $\text{cm}$ )이다. Nusselt 수는 Reynolds 수 및 Schmidt 수와 상관 관계가 있으며 이 값들을 구하기 위해서는 용액의 동점도(kinematic viscosity,  $\mu/\rho$ )에 대한 정보를 알아야 한다.<sup>9)</sup> 즉 MEO 공정의 한계전류를 예측하기 위해서는 Ag(I) 이온의 확산계수와 용액의 동점도에 대한 정보가 요구된다.

<sup>†</sup>E-mail: nsypark@nanum.kaeri.re.kr

Farmer<sup>4,10)</sup> 등은 참고문헌<sup>11,12)</sup> 으로부터 얻은 자료를 정리하여 질산용액의 밀도와 점도를 다음과 같은 상관식으로 나타내었다.

$$\rho = (1 + 0.674X^{1.0988}) \exp\left(49.20\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right) \quad (\text{g/cm}^3) \quad (3)$$

$$\mu = (1 + 3.2043X^{1.9037}) \exp\left(1723.24\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right) \quad (\text{cP}) \quad (4)$$

여기서 X는 질산의 무게 분율이고 T는 온도이다. 또한 Farmer 등은 4, 21 및 40°C 온도의 3.25 M 질산용액에서 rotating disk electrode(RDE)를 사용하여 얻은 Levich plot으로부터 Ag(I) 이온의 확산계수를 구하였으며, 이 실험 데이터를 이용하여 커브 피팅 방법으로 확산계수와 온도간의 실험식을 다음과 같은 다항식 형태로 나타내었다.

$$D = 0.581 \times 10^{-5} - 0.304 \times 10^{-7}T - 0.279 \times 10^{-9}T^2 + 0.113 \times 10^{-9}T^3 \quad (5)$$

여기서 T는 섭씨온도이다. 실제 질산-Ag(I) 계의 MEO 공정에서는 질산의 농도가 높을수록 유기물의 분해효율이 증진되는 것으로 알려져 있으며, 사용되는 질산의 농도범위는 대개 5~10 M이고, 그 이상의 농도를 사용하기도 한다. 이러한 조건에서의 한계전류를 구하기 위해 요구되는 Ag(I) 이온의 확산계수는 상기 (5) 식으로는 정확히 구할 수 없다.

또한 Ag(I)/Ag(II) 이온쌍은 산화환원 전위가 1.98 V로써 매우 높아 매개산화제로 이용되는 반면, 이 전위에서는 물 분해 반응이 동시에 일어나는 영역이기 때문에 이 이온쌍은 산화환원 특성을 파악하기가 매우 어렵다. 그러므로 Ag(I)/Ag(II) 이온쌍은 산화환원 특성을 명확하게 파악하기 위해서는 이 부 반응의 영향을 제거해야 하며, 특히 cyclic voltammetry에서는 효과적인 백그라운드 보정이 필요하다. 몇 가지의 백그라운드 보정법<sup>13,14)</sup>이 알려져 있으나 Malyszko 등<sup>15)</sup>은 최근 Mn(III)/Mn(II) 및 Co(III)/Co(II) 이온쌍의 전극반응 특성을 조사하기 직접 보정법을 사용하였다.

본 연구에서는 3.25~10 M의 질산용액 중에 Ag(I) 이온을 첨가한 용액 중의 백금전극에서 cyclic voltammogram을 구하였고 백그라운드의 직접 보정법에 의해서 물분해의 영향을 제거한 후 피크전류를 구하였다. 피크전류와 주사속도 사이의 관계로부터 Ag(I) 이온의 확산계수를 구하였고, 질산 및 Ag(I) 이온의 농도 그리고 온도의 영향 등이 확산계수에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

Cyclic voltammogram을 얻기 위한 실험장치는 Bioanalytical System사 제품 BAS 100B/W를 사용하였다. 전해셀은 이중 실린더형으로 제작하였으며, 양극반응과 음극반응이 혼합되어 영향을 받지 않도록 직경 30 cm의 다공성 유리판(Grade C, Corning)을 이용하여 셀을 분리하였다. 양극으로는 EG&G PAR사의 백금전극인 RDE004(직경 4.0 mm)를 사용하였고 기준전극은 saturated calomel electrode(SCE)를 사용하였으며 본 논문에서 특별한 언급이 없으면 이 전극에 대한 전위 값을 나타내는 것이다. 또한 보조전극으로는 다공성 유리판을 이용하여 분리된 음극셀 내에 백금 판을 설치하여 사용하였다.

시약은 Ultrapure Water System사 제품 Nanopure MD4744로 정제된 물(18 MΩ·cm 이상)을 사용하여 제조하였다. Ag(I) 이온은 Merck사 제품으로 순도 99.8%인 AgNO<sub>3</sub>를 사용하였고 지지전해질은 Merck사 제품 순도 65%인 질산을 사용하였다.

실험방법은 저장용액으로 10 M 질산 용액을 제조하였고 이 용액 혹은 5 M 및 3.25 M로 희석된 용액을 실험에 이용하였다. 먼저 백금전극(RDE004)을 600번 미세 연마지로 연마 후

0.05 μm 알루미나 현탁액을 이용하여, 연마하고 증류수로 세척하였고, cyclic voltammogram을 얻기 전에 질산용액에서 900~1700 mV까지 100 mV/sec의 주사속도로 전극을 전 처리하였다. Ag(I)/Ag(II) 이온쌍에 대한 cyclic voltammogram은 동일한 실험 조건에서 4회 반복 측정하여 피크전류의 평균값을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 백그라운드의 보정

Fig. 1.은 10 M 질산용액 중의 백금전극에서 얻은 cyclic voltammogram이다. 이때 용액의 온도는 25°C, 전위의 주사속도는 50 mV/sec로 고정시켰고, Ag(I) 이온의 농도는 (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15 및 (e) 25 mM이었으며, open circuit potential(OCP) 근처인 900 mV에서 1,730 mV까지 순환하여 얻은 결과이다. 여기서 Ag(I) 이온의 산화피크는 1,630 mV, 환원피크의 경우는 1,530 mV에서 형성되었으며 Ag(I) 이온이 첨가되지 않은 용액에서는 1,600 mV 이상에서 급격한 산화전류가 흘렀다. 그러므로 Ag(I) 이온의 산화반응은 1,600 mV 이상에서 물 분해 반응이 동시에 일어나고 있음을 알 수 있다. Ag(I) 이온의 산화피크 전위인 1,630 mV에서 백그라운드인 물 분해 전류는  $(8.67 \pm 1.25) \times 10^{-5}$  A이었으며 Ag(I) 이온을 5, 10, 15 및 25 mM 첨가한 용액에서 피크전류는 각각  $(1.82 \pm 0.07) \times 10^{-4}$ ,  $(3.03 \pm 0.03) \times 10^{-4}$ ,  $(4.12 \pm 0.02) \times 10^{-4}$  및  $(6.47 \pm 0.03) \times 10^{-4}$  A로써 백그라운드에 의한 오차는 각각 47.7, 28.7, 21.0 및 13.4%이었다. 이와 같이 Ag(I) 이온농도가 낮은 경우 산화전류 측정시 백그라운드의 보정이 필수적이며 농도가 높아질수록 백그라운드에 의한 오차가 적어짐을 알 수 있다. 그러나 전극반응에서 반응물질의 농도가 증가할수록 확산지배 반응이 이루어질 수 없고 전극표면 근처에서 전위구배에 의한 물질전달이 이루어지기 때문에 정확한 실험결과를 얻을 수 없다. 그러므로 Ag(I)/Ag(II) 이온쌍과 같이 산화환원 전위가 높은 전극반응 특성을 조사하기 위해서는 Ag(I) 이온의 농도가 낮은 용액에서 실험하고 백그라운드를 보정하여야 정확한 결과를 얻을 수 있다. Fig. 2는 Ag(I) 이온이 첨가된 용액에서 얻은 cyclic voltammogram에서 백그라

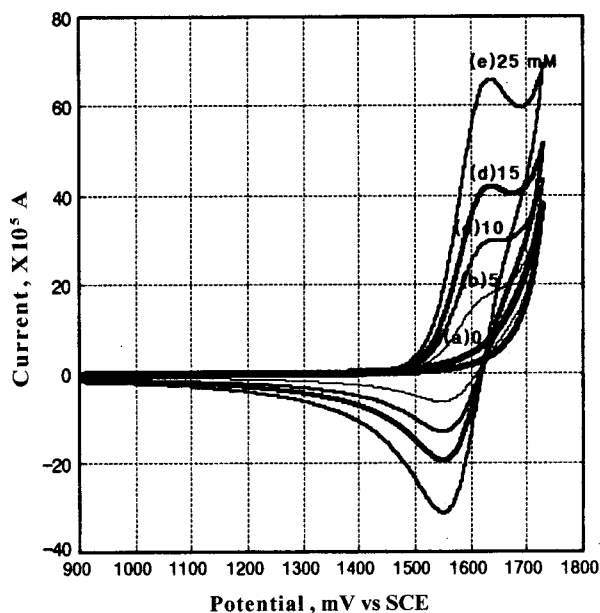


Fig. 1. Original cyclic voltammograms on Pt at various Ag(I) concentrations. [HNO<sub>3</sub>] = 10 M, Scan Rate = 50 mV/sec, Temp = 25°C.

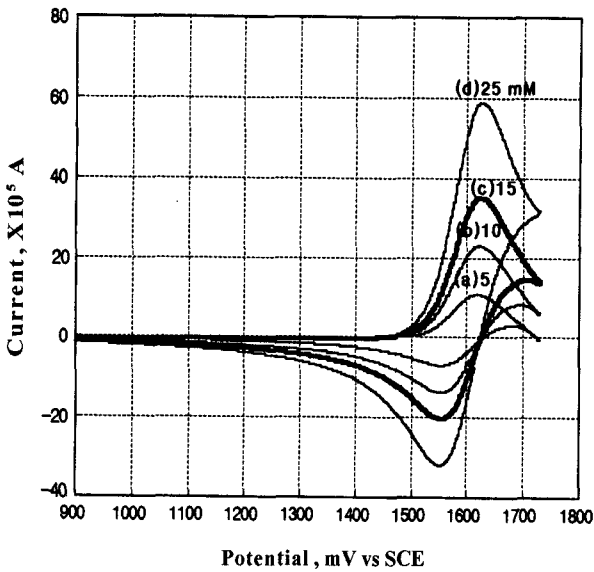


Fig. 2. Background subtracted cyclic voltammograms on Pt at various Ag(I) concentrations. [HNO<sub>3</sub>]=10 M, scan rate=50 mV/sec temp.=25°C.

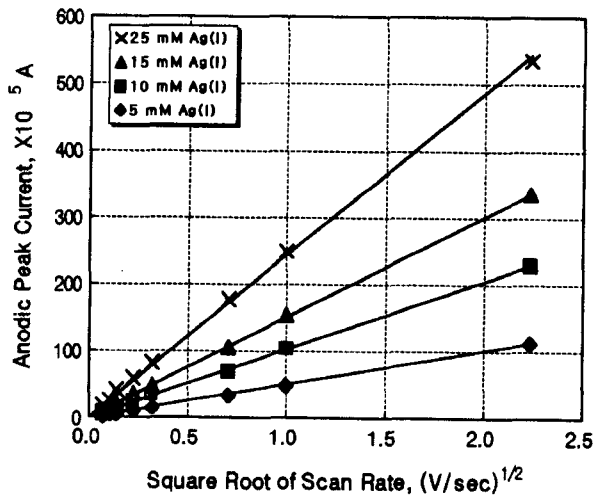


Fig. 3. Anodic peak current vs  $v^{1/2}$  plots for various Ag(I) concentrations at 30°C.

은드 전류를 빼고 도식한 cyclic voltammogram 이다. 여기서는 1,700 mV 이상에서 급격한 전류의 증가가 일어나지 않고 base line이 형성되었기 때문에 산화 및 환원 피크에 대한 정보를 쉽게 구할 수 있다. 전극반응에서 가역반응에 대한 진단적 기준은  $i_{PA}/i_{PC}=1$  혹은  $E_p-E_{p/2}=2.2RT/nF(=56.5/n, mV)$ 이다.<sup>16)</sup> Fig. 2에서  $i_{PA}/i_{PC}=0.93$ ,  $E_p-E_{p/2}=52.9$ 를 얻었으므로 실험오차 범위에서  $Ag^+ = Ag^{+2} + e$  반응은 가역반응임을 알 수 있다. 그러므로 가역반응의 피크전류를 나타내는 다음과 같은 식에서 피크전류와 주사속도의 제곱근의 관계로부터 산화반응에 참여하는 Ag(I) 이온의 확산계수를 구할 수 있다.<sup>16)</sup>

$$i_p = 0.4463nFAC^* \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad (6)$$

### 3.2. Ag(I) 이온의 확산계수

Fig. 3은 백그라운드를 보정한 cyclic voltammogram에서 얻

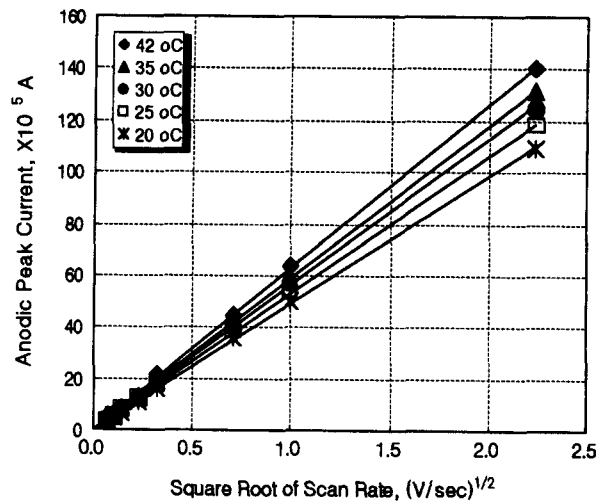


Fig. 4. Anodic peak current vs  $v^{1/2}$  plots for various temperature. [HNO<sub>3</sub>]=10 M, [Ag(I)]=5 mM.

은 산화피크전류의 값은 전압주사속도의 제곱근에 대하여 표시한 그래프이다. 각 Ag(I) 이온의 농도에서 산화피크전류는 전압의 주사속도의 제곱근에 선형적으로 비례하였으며, 이로부터 Ag(I) 이온의 산화는 물질전달 지배반응임을 알 수 있다. 또한 Ag(I) 이온의 농도증가비율에 따라 산화피크전류의 크기도 같은 비율로 증가함으로써 이론과 일치됨을 보였다.

Fig. 4는 10 M 질산용액에 5 mM의 Ag(I) 이온을 첨가한 용액에서 온도변화에 따라 구한 cyclic voltammogram의 산화피크전류를 나타낸 그래프이다. Fig. 3에서와 마찬가지로 주사속도의 제곱근에 비례하는 직선을 얻을 수 있었고 이들 직선의 기울기로부터 온도변화에 따른 Ag(I) 이온의 확산계수를 구하였다.

(6) 식으로부터 구한 Ag(I) 이온의 확산계수 값을 실험조건과 함께 Table 1에 수록하였으며, Farmer<sup>4)</sup> 등이 3.25 M 질산용액에서 구한 확산계수 값도 함께 수록하여 비교하였다. Farmer 등이 구한 확산계수 값은 본 연구에서 구한 값보다 30% 정도 작은 값을 나타내었다. 그들은 RDE를 이용하여 10 mM 및 33 mM

Table 1. Estimation of diffusion coefficients calculated from peak currents

[HNO <sub>3</sub> ], M	[Ag(I)], mM	Temp., °C	Slope	D, cm <sup>2</sup> /sec	Ref.
10	5	20	4.47×10 <sup>-4</sup>	6.90×10 <sup>-6</sup>	
10	5	25	4.84×10 <sup>-4</sup>	8.22×10 <sup>-6</sup>	
10	5	30	5.12×10 <sup>-4</sup>	9.36×10 <sup>-6</sup>	
10	5	35	5.41×10 <sup>-4</sup>	1.06×10 <sup>-5</sup>	
10	5	42	5.86×10 <sup>-4</sup>	1.27×10 <sup>-5</sup>	
10	5	42	5.86×10 <sup>-4</sup>	1.27×10 <sup>-5</sup>	
5	5	23	5.68×10 <sup>-4</sup>	1.13×10 <sup>-5</sup>	
5	5	28	5.98×10 <sup>-4</sup>	1.27×10 <sup>-5</sup>	
5	5	33	6.53×10 <sup>-4</sup>	1.54×10 <sup>-5</sup>	This Work
3.25	5	23	5.98×10 <sup>-4</sup>	1.25×10 <sup>-5</sup>	
3.25	5	28	6.53×10 <sup>-4</sup>	1.51×10 <sup>-5</sup>	
3.25	5	33	6.81×10 <sup>-4</sup>	1.67×10 <sup>-5</sup>	
10	10	30	1.02×10 <sup>-3</sup>	9.20×10 <sup>-6</sup>	
10	15	30	1.50×10 <sup>-3</sup>	8.98×10 <sup>-6</sup>	
10	25	30	2.48×10 <sup>-3</sup>	8.83×10 <sup>-6</sup>	
3.25	10	4-	-	6.86×10 <sup>-6</sup>	
3.25	10	21	-	6.02×10 <sup>-6</sup>	Ref (4)
3.25	10	40	-	-1.14×10 <sup>-6</sup>	

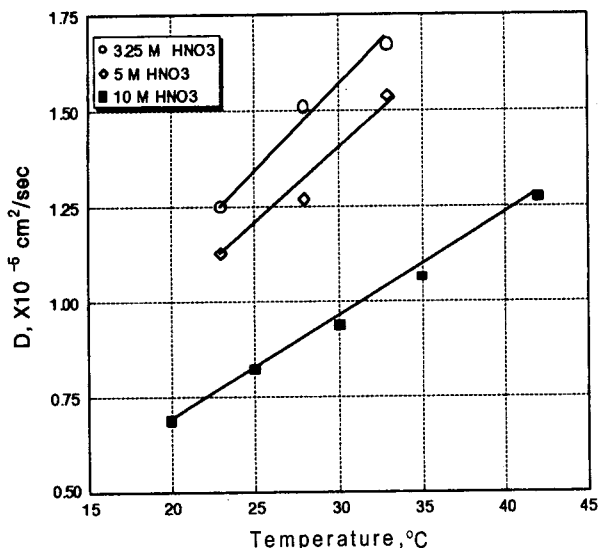


Fig. 5. Effect of temperature and HNO<sub>3</sub> concentration on diffusion coefficient.

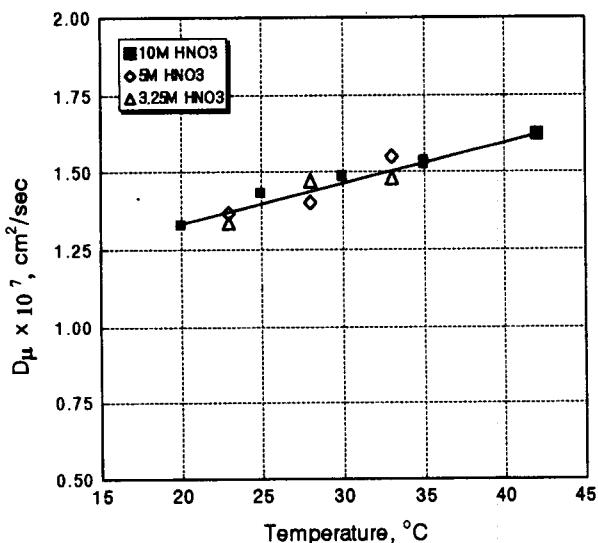


Fig. 6. Plot of  $D\mu$  vs temperature.

Ag(I) 농도의 질산용액에서 한계전류를 구하고 RDE의 회전속도와 관계로부터 얻어진 직선의 기울기로부터 확산계수를 계산하였으나, 그들의 실험에서는 백그라운드 전류를 보정하지 않았기 때문에 정확한 한계전류를 구하지 못한 것으로 판단된다. 전술한 바와 같이 Ag(I) 이온의 농도가 10 mM인 경우 피크전류 측정치는 21.0%나 되고, 이와 유사하게 RDE의 회전속도가 낮을수록 피크전류 측정오차의 증가가 예상됨으로 인해 백그라운드 전류를 보정하지 않을 경우 확산계수의 감소가 야기될 수 있다.

Fig. 5는 3.25 M, 5 M 및 10 M 질산용액에서 얻은 Ag(I) 이온의 확산계수를 온도변화에 따라 나타낸 그래프이며, 확산계수는 용액의 온도뿐만 아니라 질산농도에 크게 영향을 받을 수 있다. Wilke 등<sup>17)</sup>은 수용액 내에서 가스분자가 확산하는 경우 다음과 같이 확산계수, 점도 및 온도와의 실험적인 관계식을 다음과 같이 제시하였다.

$$\frac{D\mu}{T} = \text{constant} \quad (7)$$

여기서  $\mu$ 는 용액의 점도이다. 이 식에 의하면 확산계수는 용액의 온도에 비례하고 점도에 반비례한다. 따라서 본 연구에서도 질산농도가 변화함에 따라 (4)식과 같이 용액의 점도가 변화됨으로 이에 대한 영향을 고려하여 (7)식과 같은 Wilke-type 관계식으로 Ag(I) 이온의 확산계수를 예측하고자 하였다. Fig. 6은 온도에 대한  $D\mu$ 의 관계를 나타낸 결과로써  $D\mu$ 는 다음과 같이 온도에 대한 일차함수 식으로 나타낼 수 있었다.

$$D\mu = (1.380 \times 10^{-9}) \times T + 1.054 \times 10^{-7} \quad (8)$$

여기서 T는 섭씨온도이다. 상기 (8) 식은 전해질 내에서 이온이 확산하는 경우이기 때문에 발생하는 차이로 인해 수용액상에서 기체분자의 확산에 적용되는 (7) 식과는 정확하게 일치하지는 않으나 질산-Ag(I) 계의 MEO 공정에서 온도변화에 따른 한계 전류밀도를 예측하는데는 유용하게 사용될 수 있다.

#### 4. 결 론

고농도 질산용액에 Ag(I) 이온을 첨가한 용액 중의 백금전극에서 얻은 cyclic voltammogram을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Ag(I)/Ag(II) 이온쌍의 전극반응은 물 분해 반응에 의한 영향으로 피크전류의 측정에 큰 오차가 있었으나, 백그라운드 전류의 보정을 통하여 정확한 측정이 가능했으며, 이로부터 Ag(I) 이온의 확산계수를 더욱 정확히 구할 수 있었다.

(2) 질산전해질에서 Ag(I) 이온의 확산계수는  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec 범위에 있었고, 질산용액의 점도 및 온도의 함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D\mu = (1.380 \times 10^{-9}) \times T + 1.054 \times 10^{-7}$$

#### 후 기

본 연구는 1998년도 과학기술부의 연구개발사업의 일환으로 수행되었다.

#### 참고문헌

1. A. Lehmani, P. Turq and L-P Simonin, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 6, 1860 (1996).
2. J. Bringmann, K. Ebert, U. Galla and H. Schmieder, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 846 (1995).
3. Z. Chiba, "Mediated Electrochemical Oxidation of Mixed Wastes", UCRL-JC-112669 (1993).
4. J. C. Farmer, R. G. Hickman, F. T. Wang, P. R. Lewies, and L. J. Summers, "Initial Study of the Complete Mediated Electrochemical Oxidation of Ethylene Glycol", UCRL-LR-106479 (1991).
5. Z. Chiba, B. Schumacher, P. R. Lewies and L. Murguia, "Mediated Electrochemical Oxidation as an Alternative to Incineration for Mixed Wastes", UCRL-JC-119113 (1995).
6. A. C. Almon and B. R. Buchanan, "Electrochemical Oxidation of Organic Waste, WSRC-MS-90-263 (1995).
7. M. Fleischmann, D. Pletcher and A. Rafinski, *J. Appl. Electrochem.*, **1**, 1 (1971).
8. T. Z. Fahidy, "Principles of Electrochemical Reactor Analysis, Elsevier", New York (1985).
9. J. S. Newman, "Electrochemical Systems", 324-326, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1973).
10. J. C. Farmer, F. T. Wang, R. A. Hawley-Fedder, P. R. Lewies, L. J. Summers and L. Foiles, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 654 (1992).
11. A. V. Wolf, M. G. Brown, P. G. Prentiss, "Concentrative Properties

- of Aqueous Solutions, No. 38, Nitric Acid”, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 61st Ed., R. C. Weast, M. J. Astle, Eds, 247, Chemical Rubber Company Press, Boca Ration, Florida (1980).
12. C. O. Bennet, J. E. Mayer, “Momentum, Heat and Mass Transfer” 775-777, McGraw-Hill, San Francisco, (1974).
  13. D. S. Polcyn and I. Shain, *Anal. Chem.*, **38**, 370 (1966).
  14. W. H. Reinmuth, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6358 (1957).
  15. J. Malyszko, S. Michalkiewicz, D. Goral and M. Scendo, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 107 (1998).
  16. A. J. Bard and R. L. Faulkner, “Electrochemical Methods”, 218, John Wiley & Sons, (1980).
  17. R. C. Reid and T. K. Sherwood, “The Properties of Gases and Liquids”, 258-287, McGraw Hill, NY (1958).