

백금전극에서의 전기화학적 우라늄환원

Electrochemical Reduction of Uranium(VI) at a Platinum Electrode

연제원, 최인규, 박경균, 엄태운, 김원호

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

인가전위에 의존적인 전기화학적 우라늄환원반응은 전극재료의 변화에도 영향을 받았고, 수소발생반응에 영향을 주었다. 그리고 우라늄환원반응에 흡착단계가 포함되어 있음을 백금-수정진동저울(QCM)로 확인하였다. 이러한 실험결과로부터 흡착된 수소원자(수소라디칼)가 환원반응에 개입한다는 메커니즘을 제시하였다. 한편 백금전극에서 전위에 따른 환원속도와 전류효율을 전기화학적 및 분광학적 방법으로 산출하여, 최적의 환원조건을 도출할 수 있게 하였고, 환원속도저하영역(-0.24V at Pt electrode, -0.50V at Ti electrode in 1.0M perchloric acid medium)의 발생을 수소라디칼 반응경로로 설명하였다.

Abstract

The electrochemical reduction of Uranium(VI) was influenced on not only applied reduction potential, but working electrode material, and it subsequently gave an effect on the rate of the hydrogen evolution. And an adsorption step was observed during the electrochemical reduction of Uranium(VI) at the platinum electrode by the electrochemical quartz crystal micro balance. From these results, a reduction mechanism, which the adsorbed hydrogen atom (hydrogen radical) involves in the Uranium reduction process, was proposed. The reduction rate and current efficiency at the platinum electrode, which can be used to determine optimal reduction condition, were also evaluated according to the applied electrode potential by electrochemical and spectroscopic techniques, and the presence of the rate dent region(-0.24V at Pt electrode, -0.50V at Ti electrode in 1.0M Perchloric acid medium)was interpreted by the hydrogen radical reaction paths.

1. 서론

악티나이드원소의 산화상태를 조절하는 것은 사용후핵연료를 에너지원으로 재사용하거나 안전하게 영구처분 하는데 필요한 기술의 하나이다¹. 그 중 우라늄(VI)의 환원연구는 사용후핵연료와 방사성폐기물의 처리분야에 유익한 정보를 줄 수 있다. 특히 전기화학적 방법은 산화나 환원 과정을 단순화시킬 수 있으며, 제어를 용이하게 할 수 있는 장점을 가지고 있다.

우라늄(VI)의 전기화학적 환원반응은 일반적으로 높은 산분위기(high acidic condition)에서 수행되며, 수소발생반응에 방해받지 않기 위하여 과전압이 큰 전극재료를 사용해 왔다. 그라파이트 섬유전극은 우라늄을 포함한 악티나이드 원소의 산화환원 및 분리에 널리 이용되었으며², 티타늄 금속도 우라늄(VI)의 환원에 사용되어왔다³. 본 실험실에서 수행한 우라늄(VI)의 광환원 (photo induced reduction)과 관련된 실험데이터 해석과정에서 전기화학적 우라늄(VI)의 환원반응이 수소라디칼의 개입과, 흡착단계를 포함할 가능성이 있었다. 따라서 전기화학적인 수소기체의 발생과정에서 수소라디칼이 비교적 안정하게 존재할 수 있는 백금과 티타늄 금속을 사용하여 수소라디칼이 우라늄(VI)의 환원반응에 개입하는지를 반응속도측정, QCM(quartz crystal micro-balance)을 이용한 전극무게변화, 및 여러 전기화학적 기법을 이용하여 조사하였다. 그리고 본 연구에서는 효율적인 환원조건을 도출하기 위하여 백금전극에서 인가전위에 따른 환원속도와 전류효율을 전기화학적방법과 분광학적 방법을 이용하여 비교하였다. 그리고 환원전위영역에서 환원속도가 저하되는 영역을 발견하였고, 수소라디칼의 반응경로로서 이를 설명하였다.

2. 실험

우라늄(VI)의 전기화학적 환원특성을 조사하기 위하여 전기화학적 방법, 수정진동자 미세질량측정법, 분광학적방법을 사용하여 perchloric acid 수용액 분위기에서 수행하였다. 전기화학적 방법에 사용된 정전위/전류기는 EG&G PARC 사의 273A 모델을 사용하였고, 수은전극 형성 장치로는 PARC 사의 SMDE(static mercury drop electrode)를 사용하였다. 백금, 금, 티타늄, 그라파이트전극 등은 Tacussel 제품(Model EDI 101T)의 RDE(rotating disk electrode)를 사용하였고, 전극의 회전은 같은 제조사의 전극회전기(Model CTV101T)를 사용하였다. 전극의 미세무게변화는 SEIKO EG&G 사의 Quartz Crystal Analyzer(Model QCA917)을 이용하여 Quartz 의 진동수변화로 부터 환산하였다. 우라늄 6가와 4가의 분석은 UV/VIS 분광분석기인 Milton Roy 사의 Spectronic 3000 array를 사용하였으며, 반응용기 내는 질소가스로 purge 하고, 25°C 를 유지시켰다.

백금전극은 실험전 전기화학적으로 활성화 시켜 사용하였고, 티타늄전극을 이용한 우라늄(VI) 환원 분극곡선은 높은 전기저항성을 가지는 티타늄산화물의 영향을 줄이기 위하여 환원영역에서 시작하여 산화영역으로 측정을 하였다. 기준전극은 수은전극(hanging mercury drop electrode)실험에서는 실험실에서 재생시킨 염화은전극(Ag/AgCl)을 사용하였고, 그 외의 실험에서는 용액과

전극사이에 용액과 같은 농도의 염산수용액이 채워진 포화카로멜 전극(SCE)을 사용하였다. 기준 전극은 실험전 항상 체크하였고 실험에 사용된 전극들 간의 편차는 항상 2.0 mV 이하로 유지시켰다. 우라늄(VI)용액은 우라늄금속으로부터 제조한 용액(1.083M)을 희석시켜 실험에 사용하였고, 우라늄 6가는 413 nm, 4가는 637 nm 에서의 흡수피크를 이용하여 농도분석에 사용하였다.

3. 결과 및 토의

- 전극재료의 영향

우라늄(VI)의 전기화학적 환원반응은 일반적으로 수은전극을 사용한 실험결과로부터 제시된 $UO_2^{2+} + e \rightarrow UO_2^+$, 단계를 포함하는 메카니즘으로 가정되고 있다⁴. 그러나 그림 1 의 각 전극 재료에서의 우라늄(VI)의 환원영역을 보면 우라늄의 환원반응이 전극재료와 상관관계가 있음을 알 수 있다. 그리고 또한 우라늄(VI)의 존재가, 수소의 발생반응에 영향을 주고 있음을 볼 수 있다. 이러한 실험결과는 백금, 금, 티타늄 등의 전극에서는 지금까지 알려진 환원메카니즘과는 다른 메카니즘으로 환원이 될 수 있음을 유추하게 한다. 이 영역에서 전극재료에 따라 차이를 줄 수 있는 것은 메탈과 수소원자와의 결합에너지와 수소발생 메카니즘에 기인한 수소발생과전압이므로 전극에 흡착된 수소원자(수소라디칼)가 우라늄(VI)의 환원반응에 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 수소이온농도가 백금전극에서 우라늄(VI)의 환원에 미치는 영향은 수소이온농도가 10 배 변화함에 따라 60 mV 이동함을 그림 2에서 보여준다. 이것은 백금전극에서의 우라늄(VI)환원에 미치는 수소이온영향이 수은전극에서의 우라늄(VI)의 환원과는 상이함을 의미한다.

- 환원시 흡착현상

우라늄(VI)의 환원반응 시 수정진동자 미세저울을 이용하여 전극의 무게변화를 측정한 결과로부터 환원반응 시 흡착단계가 존재함을 알 수 있었다. 환원전위영역에서의 Chronoamperometry 방법에 의한 실험(그림 3)에서 정상상태(steady state)에 도달하기까지는 꽤 오랜 시간이 소요된다. 이는 반응 초기의 전극표면에는 수소라디칼 만 흡착되어 있고, 환원반응이 진행함에 따라 우라늄 콤플렉스의 흡착이 진행한다고 고려되기 때문으로 생각된다. 이러한 이유에서 우라늄(VI)의 전기화학적 환원실험에서는 정상상태에서 측정한 실험데이터가 해석하기에 용이한 정보를 준다. 비교적 주사가 빠른 순환주사법은 주사가 진행함에 따라 표면의 수소라디칼의 흡착정도가 변화함으로써 쉽게 해석할 수 없는 결과를 주게 된다. 이러한 현상 때문에, 백금전극의 경우, 빠른 주사에서는 일반적인 환원 wave를 보이고(그림 2), 전극회전을 동반한 빠른 주사에서는 환원전류 plateau 를 보여(그림 4) 물질이동이 율속단계인 반응(mass transport control reaction)인 것처럼 보여주지만, 느린 주사(1mV/sec)에서는 그림 5에서 보여주듯 전류형태가 plateau 가 아니라 지속적으로 증가하는, 즉 전자전달반응이 율속단계(electron transfer control reaction)인 형태를 보여준다.

- 환원전위에 따른 우라늄(VI)환원속도와 전류 효율

전위에 따른 환원속도 변화를 표 1 에 나타내었다. 백금전극의 경우 전위가 환원 쪽으로 갈수록 환원속도가 증가하다가 $-0.24V$ (vs. SCE) 에서 일시적인 감소가 관찰되었다. 비슷한 현상은 티타늄의 경우에도 $-0.50V$ (vs. SCE) 부근에서 나타난다. 이러한 현상은 앞서 제시한 수소라디칼 개입으로 설명될 수 있다. 수소의 발생이 각각 이들 전위 부근에서 시작되므로 전극에서 생성된 수소라디칼이 수소기체발생 반응에 소모되기 때문에 우라늄의 환원속도가 일시적으로 줄어들다가 전위가 더 환원전위로 이동하면, 수소라디칼이 빨리 형성되므로 환원속도는 증가하면서 일정한 값에 도달하게 된다.

4. 결론

우라늄(VI)의 전기화학적 환원영역은 전위 뿐 아니라, 작업전극의 재료에도 영향을 받았다. 그리고 우라늄이 존재하는 경우, 높은 환원전위에서 수소발생속도가 저하되어, 우라늄(VI)의 환원반응에 수소라디칼이 개입함을 보여주었다.

백금전극으로 환원 시 흡착현상이 발생함을 미세질량법으로 관찰하였다. 이 현상은 초기에 전극표면에 존재하는 높은 농도의 수소라디칼에 의해서 발생하는 현상으로 서서히 정상상태로 갈수록 환원속도는 일정한 값에 수렴하며, 이 때의 전류효율은 저하되지 않았다.

백금전극에서 전위에 따른 환원속도를 분광학적방법으로 측정하였고, 전위에 따른 환원속도 변화와 전류효율을 산출하였다. 그리고 환원속도의 저하영역의 존재를, 흡착된 수소원자가 환원반응에 개입한다는 실험결과를 이용하여 설명하였다. 이러한 결과는 우라늄(VI)의 환원에 대한 정확히 이해와 최적의 환원조건을 도출하는데 도움을 줄 것으로 기대한다.

후기

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 지광용외, KAERI-NEMAC/AR-18/94, 4-73 (1994).
2. Z. Yoshida, H. Aoyagi, Y.Sasaki, and S. Kihara, *Analytical Science*, **7**, 611-614 (1991).
3. K. W. Kim, J. D. Kim, H. Aoyagi, Y. Toida, Z. Yoshida, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **30**, 554 (1993)
4. K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic press, Translation Ed., 515 (1967).

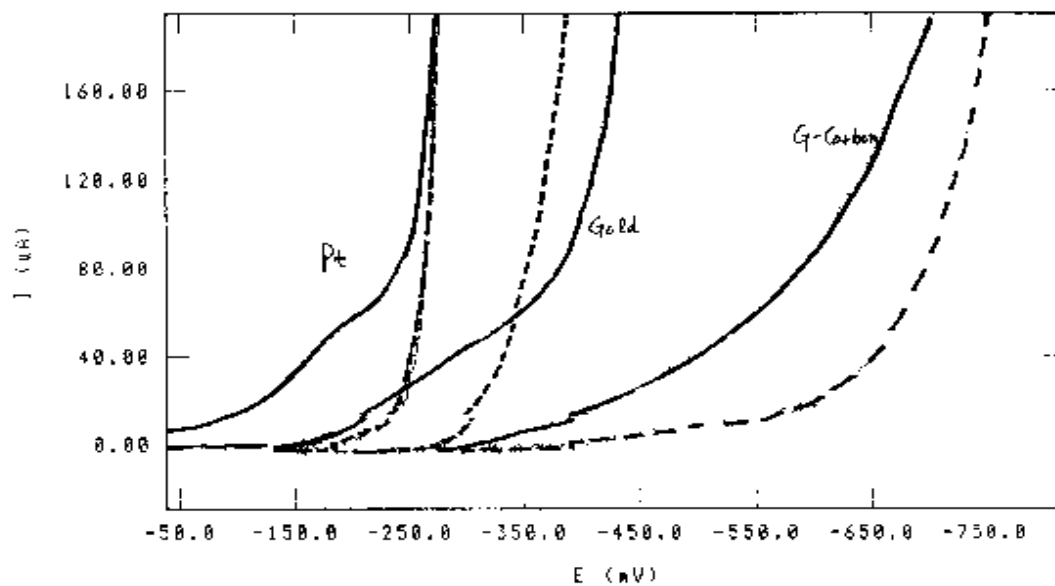


Fig. 1. Polarization curves with(solid) and without(dot) U(VI) in 1.0M perchloric acid solution, potential sweep rate: 100 mV/sec, electrode rotation rate: 4090 rpm.

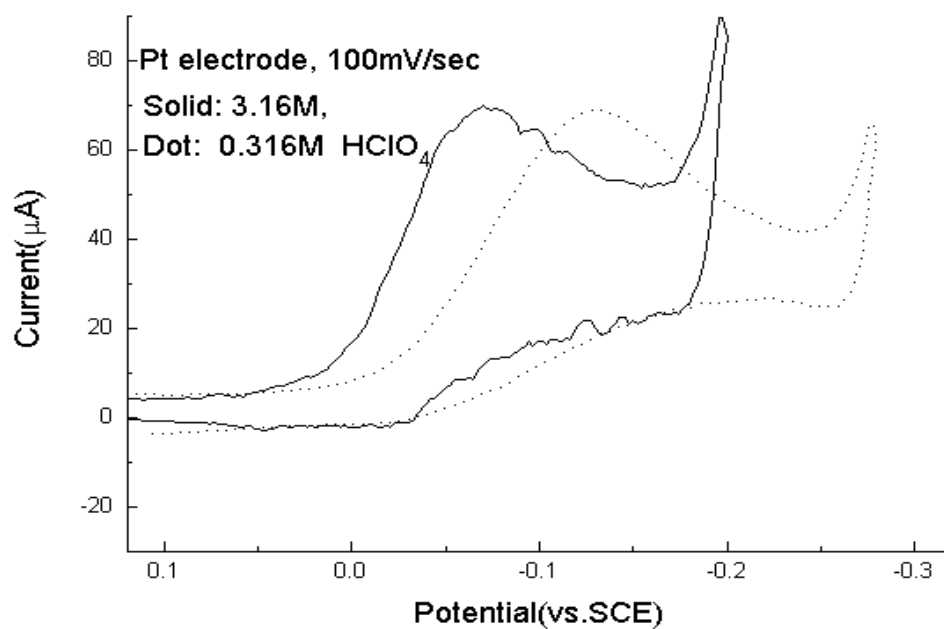


Fig. 2 , Cyclic voltammograms of U(VI) for pH effect,

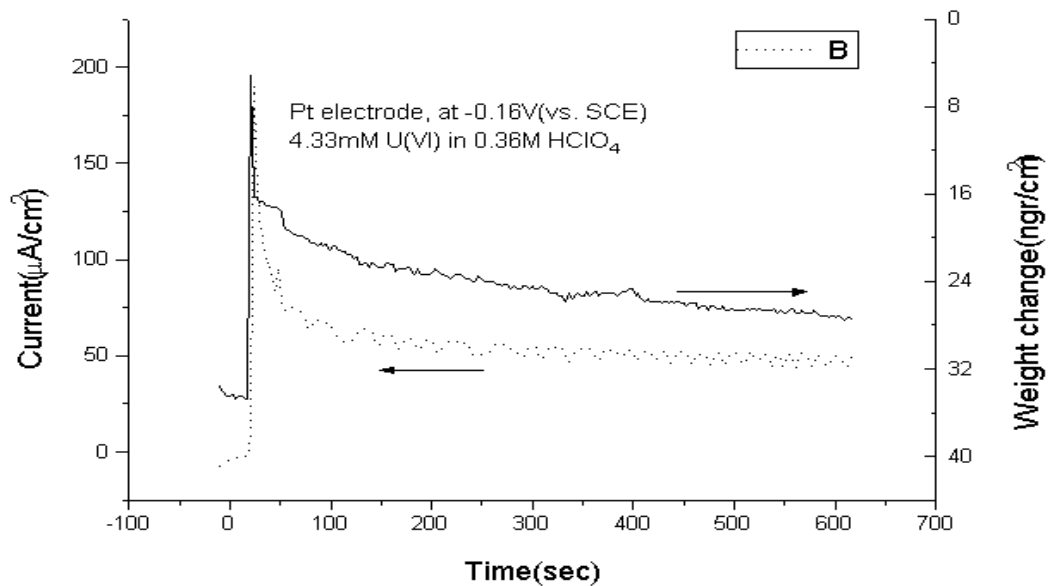


Fig. 3 . Current transient and weight change curves of U(VI) reduction at a Platinum electrode(-0.16V vs. SCE)

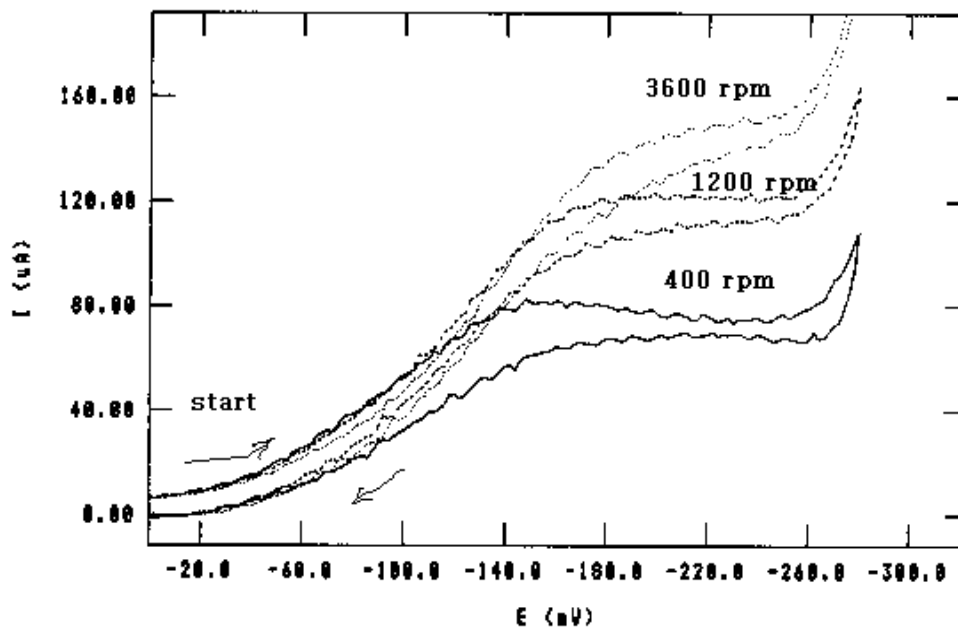


Fig. 4. The effect of electrode rotation on U(VI) reduction at a Platinum electrode.

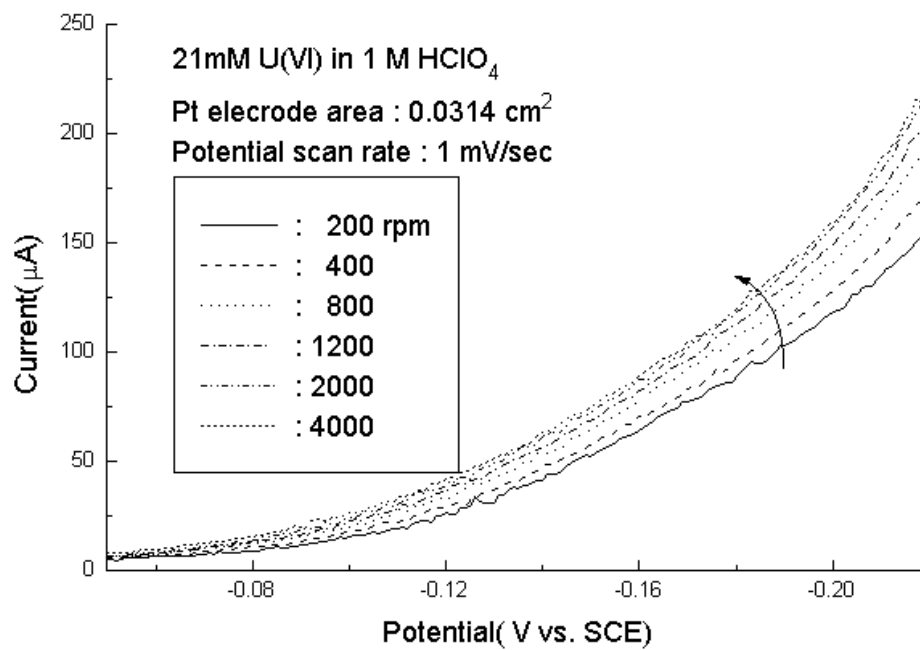


Fig. 5. The polarization curves of U(VI) at a Platinum electrode.

Platinum electrode			Titanium electrode	
Potential (V vs. SCE)	reduction rate (I/I _{max})	current efficiency(%)	Potential (V vs. SCE)	reduction rate (I/I _{max})
-0,18	0,272	97	-0,80	0,956
-0,21	0,626	89	-0,70	0,961
-0,24	0,50	63	-0,60	0,857
-0,27	0,779	40	-0,55	0,676
-0,32	1,0	13	-0,50	0,676
-0,36	1,0	10	-0,45	0,899
			-0,40	0,824
			-0,35	0,551
			-0,30	0,306
			-0,25	0,170
			-0,20	0,069
			-0,1	0,012

Table 1. The reduction rate and current efficiency of U(VI) in 1 M perchloric acid solution