

## 산성매질에서 수소라디칼에 의한 우라닐이온의 환원반응

연제원, 황계석, 정용주, 김원호, 지광용  
 한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지  
 yeonvsy@kaeri.re.kr

우라닐 이온 ( $UO_2^{2+}$ )의 전기화학적 반응에 대한 연구는 핵연료의 주된 부식생성물인 우라늄 화합물의 다양한 화학적 특성을 평가하는 효율적인 방법을 제공한다. 산성용액에서 우라닐 이온의 전기화학적 환원반응을 규명하기 위해서는 동시에 발생하는 수소발생반응 HER(hydrogen evolution reaction)에 대한 고려가 요구된다.

### -실험 장치 및 구성-

우라닐 이온의 환원반응을 조사하기 위하여 전기화학적 방법과 UV/VIS 분광방법이 동시에 이용되었다. Fig. 1.은 우라닐 이온의 환원반응에 이용되어진 전기분해장치의 개념도이다. 셀의 구성은 넓은 표면적을 가진 원통모양의 백금판으로 구성되어져 있다. 전기분해 셀의 온도는  $298 \pm 0.5K$  로 유지되었다. 전위조절과 그에 따른 전류는 정전위기에 의하여 측정되었다. 전기분해 동안 1.0 M  $HClO_4$  용액 안에서의  $U^{4+}$  ions의 농도는 UV/VIS (637nm)로 측정하였다.

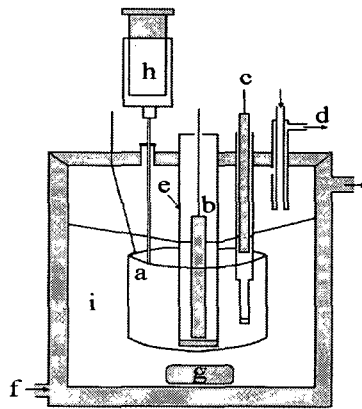


Fig. 1. Scheme of the high-temperature electrochemical measurement system( a, Pt working electrode; b, Pt counter electrode; c, SCE reference electrode; d, Ar purge gas outlet; e, Vycor glass tube; f, coolant inlet; g, magnetic stirrer; h, sampling syringe; i, test solution)

### -우라닐 이온의 전기화학적 거동-

우라닐 이온의 환원반응에서 백금표면에 흡착된 수소라디칼의 작용을 명료하게 밝히기 위하여 세 가지 다른 전극재료 (Pt, Au, Hg)를 사용하여 순환전압전류를 측정하였다. Fig. 2.는 주사속도  $100 \text{ mVs}^{-1}$ 에서 우라닐 이온이 함유된  $HClO_4$  용액의 순환전압 전류곡선을 나타낸 것이다. 세 가지 전극의 우라닐 이온의 환원 봉우리전류는 각각  $-0.11$ ,  $-0.23$ ,  $-0.29 \text{ V}_{SCE}$ 에서 관찰되었다. 이것은 우라닐 이온이 전극재료에 따라 낮은 전위영역에서 환원되어짐을 보여 준다. 재료의 수소과 전위(Pt < Au < Hg)를 고려하면 우라닐 이온의 환원반응에 수소라디칼의 개입이 연관되어 진다. Fig. 3.은 전기분해에서 필요한 전체 환원전하량과 환원된 우라닐 이온의 농도에 해당하는 환원전

하랑에 대하여 나타내었다. 인가전위가  $-0.18$ 에서  $-0.37$  V<sub>SCE</sub>로 감소하는 동안 전기분해에서 필요한 전체 환원전하량은 증가하였다. 그러나 환원된 우라닐 이온은 인가전위가  $-0.18$ 에서  $-0.21$  V<sub>SCE</sub>로 감소하는 사이에 증가하였으나, 인가전위가  $-0.24$  V<sub>SCE</sub>로 감소하는 동안 우라닐 이온의 환원은 오히려 감소되는 것이 관찰되었다.

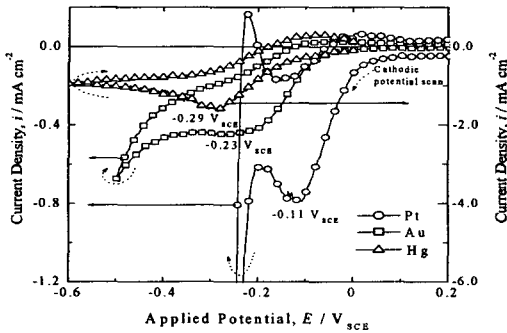


Fig. 2. Cyclic voltammograms for  $4.3 \times 10^{-3}$  M  $\text{UO}_2$  at Pt (○), Au (□) and Hg (△) electrodes with scan rate of 100 mVs in a 1.0 M  $\text{HClO}_4$  solution.)

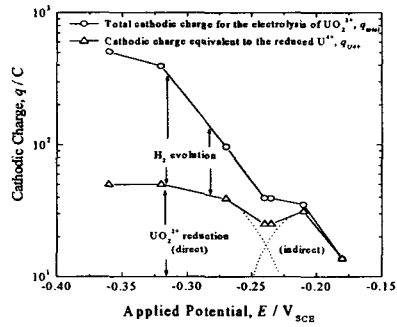


Fig. 3. Plots of the total cathodic charge for the electrolysis of  $\text{UO}_2^{2+}$  ions (○),  $q_{total}$ , and that cathodic charge equivalent to the reduced  $\text{U}^{4+}$  ions (△),  $q_{U^{4+}}$ , against the applied potential  $E$ . Reduction of  $\text{UO}_2^{2+}$  ions was carried out by chronoamperometric method, and the reduced  $\text{U}^{4+}$  ions were determined by UV/VIS absorption spectrometric analysis;  $\text{UO}_2^{2+}$  concentration, 0.02 M; Pt electrode area, 32.7 cm<sup>2</sup> electrolyte, 1.0 M  $\text{HClO}_4$  electrolysis time, 900 s.

-결론-

우라닐 이온의 전기화학적 환원 반응은 전극재료에 의존하였으며, 재료의 수소과전압과 밀접한 관계를 가지고 있었다. 수소라디칼의 생성이 용이한 백금전극에서는 일반적인 전자기동에 의한 환원반응 외에도 전극표면에 생성된 수소라디칼에 의해서 환원되는 경로가 존재함을 확인하였다.