

알루미나 멤브레인을 이용한 Ag/AgCl 기준전극의 제작 및 성능시험

심준보, 김시형, 백승우, 권상운, 김광락, 정홍석, 이한수, 안도희

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

njbshim@kaeri.re.kr

1. 서론

미래의 고속로 (SFR)와 연계된 선진 핵연료주기 구축 및 누적된 경수로 사용후핵연료의 감용을 위한 파이로 공정 (Pyroprocessing) 기술의 핵심 단계는 연료 중에 포함된 U 및 초우라늄 원소(TRU) 등을 음극에 석출하여 회수하는 전해 정련 및 제련 기술이며, 이 기술은 고온의 LiCl-KCl 공융염 전해질 및 전기분해 반응을 이용한다. 악티늄족 원소를 음극에 석출시키는 전해 반응은 각 원소의 전위차를 조절하는 전극 전위의 측정이 매우 중요하며 기준전극이 이용되고 있다. 따라서 기준전극은 다량의 연료를 처리하는 파이로 공정의 특성상 장기간의 사용에도 내구성이 좋고 전위 안정성 및 재현성이 우수하고 신뢰성이 보장되어야 하는 특성이 요구된다.

염화물계 용융염에서 금속 염화물의 물성 측정 등에 염소(Cl_2/Cl) 기준전극이 이용되었으나 염소 기체와 같은 취급상의 어려움이 있어 Bockris 등이 제안한 파이렉스 튜브/글래스 멤브레인을 사용한 Ag/AgCl 기준전극이 이용되어 왔다. 그러나 파이렉스 튜브 기준전극은 전위 안정성이나 재현성은 있지만 유리질 재료의 단점인 쉽게 깨질 수 있어 다루기 어렵고 여러 차례 반복 사용에 문제점이 있어 내구성 향상이 요구된다. 이와 같은 문제점을 개선하기 위해 본 연구에서는 알루미나 튜브 및 동 재료의 멤브레인을 가공하여 Ag/AgCl 기준전극을 제작하여 시험하고 전위 안정성, 재현성 및 반복적인 사용에 따른 내구성이나 취급 용이성 등을 조사하였다.

2. 실험 및 결과

○ 알루미나 Ag/AgCl 기준전극의 제작

종전에 사용되어온 파이렉스 기준전극은 파이렉스 튜브 아래의 끝부분을 열처리 가공하여 수 마이크로 두께의 유리질 박막을 형성시켜 이온의 통로가 되는 liquid junction을 만든다. 파이렉스 튜브 내부에는 LiCl-KCl에 AgCl (약 ~1 wt%)을 함유한 용융염을 넣어 높이가 약 20 mm가 되도록 한 뒤 여기에 굵기 1 mm인 고순도의 은선(Ag wire)을 담가 전극으로 만든다. 이 파이렉스 기준전극은 재현성은 좋으나 고온의 용융염에 삽입하여 사용할 때 파이렉스 멤브레인 부위에서 열충격 및 물리적인 접촉이나 힘에 의한 파손이 발생하기 쉬운 단점이 있어 실용적인 측면에서는 해결해야 할 문제점으로 남아있다. 한편 이러한 단점을 극복하기 위한 시도로 일본의 CRIEPI 등에서는 Vycor 재료를 붙여 멤브레인으로 사용하거나, 끝부분이 막힌 알루미나 튜브 하부에 미세한 구멍을 만들어 사용하는 예도 있었지만 전해반응에 사용 시 구멍이 막히거나, Vycor 팁이 오염되어 사용이 곤란한 경우가 빈번히 발생하고 있다. 그래서 현재에도 파이렉스 기준전극은 쉽게 파손되는 단점이 있음에도 불구하고 계속해서 사용되고 있다.

본 연구에서는 알루미나 튜브를 이용하여 파이렉스 기준전극과 유사한 구조와 방법으로 알루미나 Ag/AgCl 기준전극을 제조하였다. <그림 1>에 파이렉스 및 알루미나 Ag/AgCl 기준전극의 구조를 나타내었다. <그림 1>과 같은 동일한 구조에서 멤브레인 부위의 재료를 유리질 대신 알루미나로 대체시킨 것인데, 알루미나 멤브레인 제작은 한쪽 끝부분이 막힌 고밀도 재료의 알루미나 튜브를 사용하여 막힌 부위의 일부 단면에 Diamond saw를 이용하여 절삭 및 연마 가공하여 알루미나 박막을 형성하였다.

○ 알루미나 Ag/AgCl 기준전극의 성능시험 결과

알루미나 기준전극은 알루미나 튜브의 일부를 박막 멤브레인으로 가공하여 동일한 몸체의 재료로 제작하기 때문에 Vycor tip이나 다공성 재료 등과 같은 멤브레인을 알루미나 튜브와 접합시켜 만든 전극에서 일어날 수 있는 이종 재료의 선형 열팽창 계수 차이 또는 접착 부위의 결함에

따른 파손 등의 우려가 없는 특징을 지닌다. 제작된 알루미늄 기준전극의 전위값 변화, 전위 안정성, 재현성 및 내구성 등을 확인하기 위하여 U, Gd, La 및 Y 염화물이 함유된 온도 500 °C의 LiCl-KCl 공융염 내에서 Cyclic Voltammetry (CV) 측정 및 정전류 전해석출 방법 등으로 실험하였다. CV 실험은 몰리브덴 작업전극에 대해 파이렉스와 알루미늄 기준전극을 사용하였으며, 실험 결과를 <그림 2 및 3>에 나타내었다. 파이렉스 기준전극이 파손에 따른 측정전위의 불안정성을 <그림 2>에서 볼 수 있다. <그림 3-a>에 나타낸 바와 같이 두 종류 전극에서 약 50~100 mV 범위의 전위값 차이를 볼 수 있다. 이 전위차는 형성된 멤브레인의 두께 및 재료의 물성 차에서 비롯된 것으로 판단된다. 또한 전위 측정 시 response에 따른 해상도 (CV 피크의 sharpness) 측면에서 알루미늄 기준전극은 파이렉스에서 얻은 결과와 큰 차이가 없었다. <그림 3-b>는 장시간 사용에 따른 전위 안정성 및 재현성을 보여주는 결과이다. 장기간 동안 사용에도 전위가 안정적으로 유지되었으며 동일 조건에서 반복 측정 시에도 재현성이 좋았다. 또한, 전극을 전해조에 설치/제거할 때 자주 일어나는 열이나 물리적 충격에 의한 파손은 일정기간 계속해서 사용하였음에도 없었으며 실용적 측면에서도 내구성과 취급성이 매우 우수함을 확인할 수 있었다.

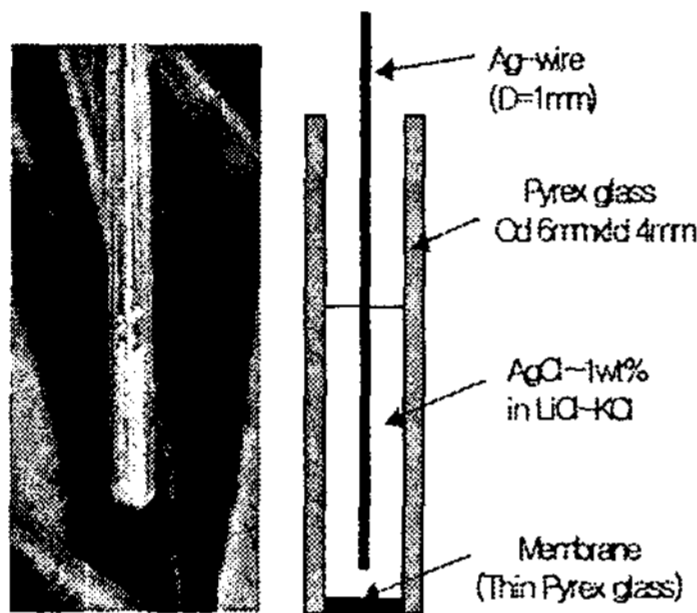


그림 1. Ag/AgCl 기준전극의 구조도

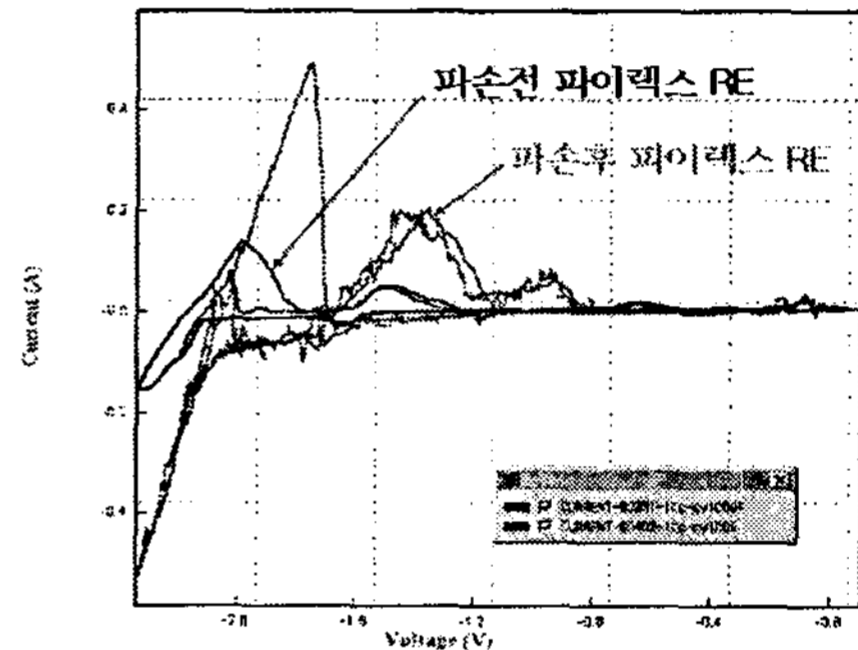


그림 2. 파이렉스 파손에 의한 측정전위 불안정성

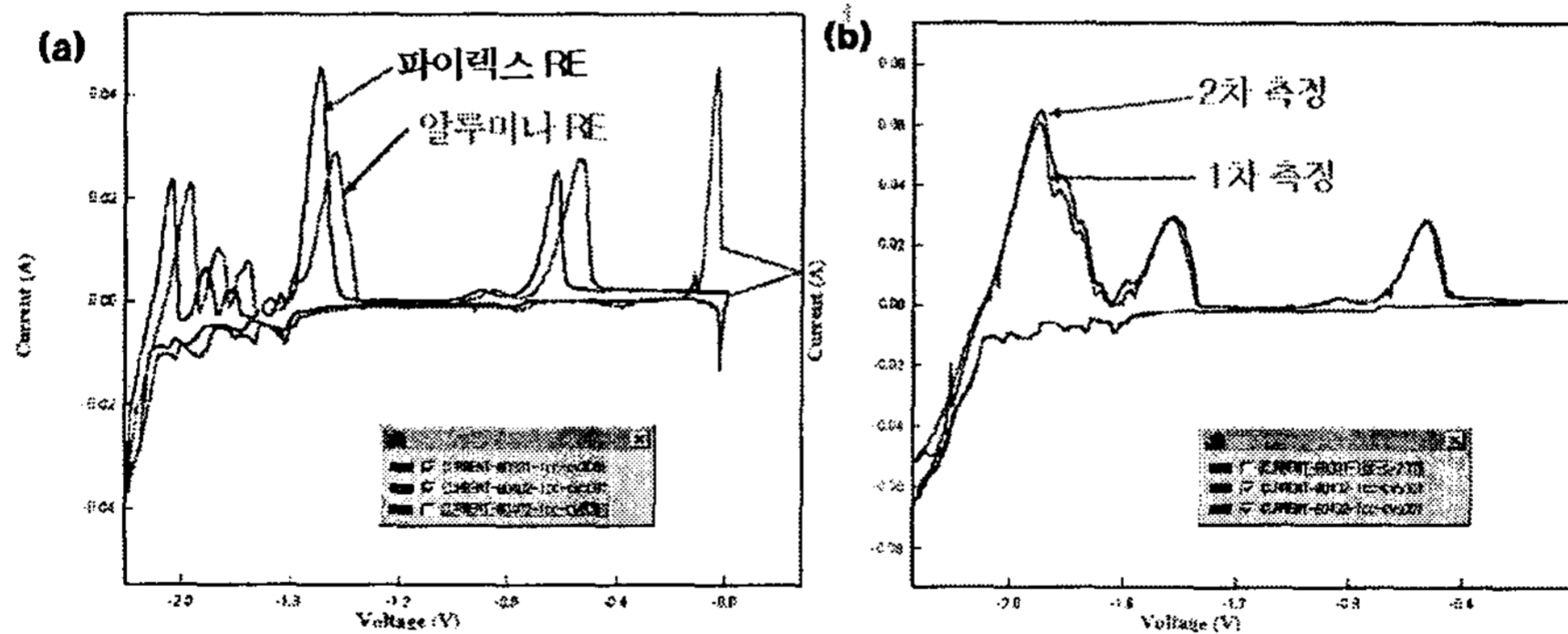


그림 3. 파이렉스와 알루미늄 기준전극의 CV결과: a) 전위값 차, b) 재현성

3. 결론

전극용기의 재료로 알루미늄 튜브 및 튜브의 단면을 가공하여 멤브레인을 형성시켜 Ag/AgCl 기준전극을 제작하고 성능시험을 수행하였다. 실험 결과 장시간 사용에도 전위가 안정적으로 유지되었고 동일 조건에서 반복 측정 시에도 재현성이 우수하였으며, 전극을 다룰 때 자주 발생하는 파손의 우려가 매우 낮아 기대하였던 바와 같이 내구성과 취급성이 좋음을 확인할 수 있었다. 본 연구 결과는 앞으로 파이로 공정의 전해기술에서 요구되는 신뢰성이 확보된 기준전극의 활용에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.