

## LiCl-KCl 용융염에서 우라늄의 전기화학적 특성 연구

윤달성, 백승우, 김시형, 김광락, 심준보, 안도희  
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045  
 vds0127@kaeri.re.kr

## 1. 서론

전해제련공정은 액체카드뮴음극 (Liquid Cadmium Cathode)을 사용하여 용융염 중 악티늄족 원소를 동시에 회수함으로써 파이로프로세스의 핵 비확산성을 입증하는 중요한 공정이다. 한국원자력연구원에서는 LCC구조에 따라 우라늄의 회수 성능 평가 연구가 진행되고 있으며, 이를 수행하기 위해 악티늄족 원소들의 전기화학적 특성 및 메커니즘을 파악하는 것이 중요하다. 이에 대한 많은 연구결과들이 보고되고 있지만, 전해질의 농도 및 조성, 온도, 그리고 전극의 상태 등 실험조건이 다르기 때문에 보고된 전기화학적 특성을 본 공정에 적용하기 매우 힘들다. 따라서 본 연구에서는 우라늄의 전해 실험을 수행하기 위하여 LiCl-KCl- $UCl_3$  용융염을 제조하였으며, 우라늄 전착 시 인가될 전류밀도와 음극전위의 관계를 확인하였다. 또한 voltammogram을 이용하여 50 $^{\circ}C$  용융염에서  $U^{3+}/U$ ,  $U^{4+}/U$ 의 산화/환원 반응의 특성을 파악하고, 우라늄의 diffusion coefficient값을 계산하였다.

## 2. 실험 및 결과

LCC의 우라늄 전해 실험을 수행하기 위해 Fig.1의 실험 장치를 준비하였으며, 전해 실험은 수분, 산소 농도가 1 ppm 이하의 아르곤 분위기의 클리브박스에서 수행 되었다. LiCl-KCl-2wt% $UCl_3$ 를 준비하기 위해 온도가 500 $^{\circ}C$ 인 LiCl-KCl 용융염 2.5 kg에 40 g  $CdCl_2$ 와 우라늄 덩어리를 넣어 식 (1)과 같이 반응시켰다.



Fig.2는 반응 단계에 따른 cyclic voltammogram을 보여준다. 음극과 양극전극의 재료로는 1mm와 3mm 폴리브덴 전극이 사용되었으며, 기준전극으로 Ag/LiCl-KCl-1wt%AgCl 전극을 사용하였다. 초기 LiCl-KCl 용융염의 CV(주사속도 : 50

mV/s) 측정결과 0~-2.0 V 사이에서는 깨끗한 potential window를 볼 수 있었으며,  $CdCl_2$ 를 첨가하면서 -0.3~-0.6 V 영역에  $Cd^{2+}/Cd$ 의 산화/환원 peak이 나타났다. 약 15시간 반응이 진행된 후에는 -1.4 V 부근에서 U의 산화/환원 peak을 볼 수 있었으며, Cd의 산화/환원 peak는 사라진 것을 확인할 수 있었다.  $UCl_3$  반응이 완료된 용융염의 chronopotentiometry를 수행하기 위해 인가전류를 20 mA/cm $^2$ 에서 200 mA/cm $^2$ 로 단계별 증가 및 감소시키면서, 각 인가전류에서 20초 동안 유지하여 안정화된 전압을 구할 수 있었고, 이를 통하여 polarization curve를 Fig.3에 나타내었다.

LiCl-KCl-2wt% $UCl_3$  용융염의 CV (주사속도 : 0.1~0.6 V/s) 결과를 Fig.4에 나타내었다. CV는 0.5 V에서 -1.8 V의 전위범위에서 수행이 되었으며, -1.4 V 부근에서 peak  $I_{ac}$ 가 관찰 되었다. 이는  $U^{3+}/U$ 의 산화/환원 반응에 해당하는 peak로 사료된다. 또한, 0.3 V에서 -0.5 V 범위에서는  $III_{ac}$ 의 peak가 관찰 되었으며 보고된 연구에 의하면  $U^{4+}/U^{3+}$ 의 산화/환원 반응에 해당하는 것으로 생각된다. 다른 연구의 우라늄 전해 실험에서 보고된 바와 같이  $II_{ac}$ 에서 pre-peak (UPD, Under Potential Deposition)을 관찰 할 수 있었다[1]. 이 결과를 이용하여 주사속도에 따른 우라늄 환원 peak 전류를 구한 결과 Fig.5와 같이 직선관계를 나타내었다. 따라서 우라늄의 환원 반응의 속도는 우라늄의 확산속도에 의존하는 것을 알 수 있으며, Randles-Sevick식 (2)로부터 우라늄의 diffusion coefficient를  $1.25 \times 10^{-5}$  cm $^2$ /s로 구하였다. 이 계산 값은 다른 저자들에게 의해 보고된  $2.5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}$  cm $^2$ /s 값에 크게 벗어나지 않는 것을 확인하였다[2].

$$i_p = 0.61(nF)^{3/2} (RT)^{-1/2} AD^{1/2}C_{ou}^{1/2} \quad (2)$$

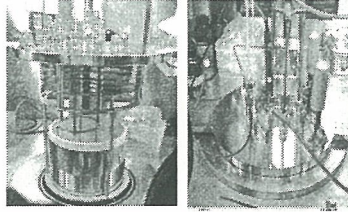


Fig. 1. Lab-scale electrowinner

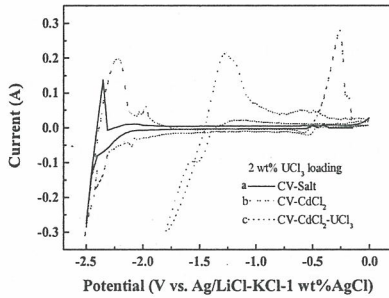


Fig. 2. CV curves of LiCl-KCl-UCl<sub>3</sub> at each reaction step

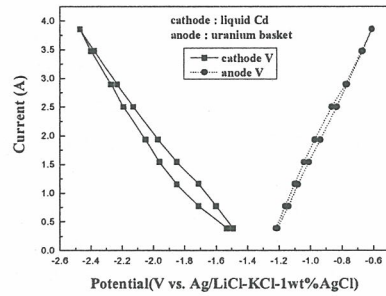


Fig. 3. Polarization curve/LiCl-KCl-2%UCl<sub>3</sub>

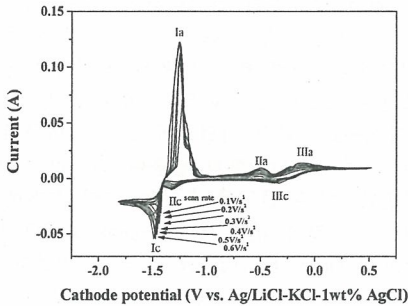


Fig. 4. CV of LiCl-KCl-2wt%UCl<sub>3</sub> at 0.1~0.6 V/s scan rate

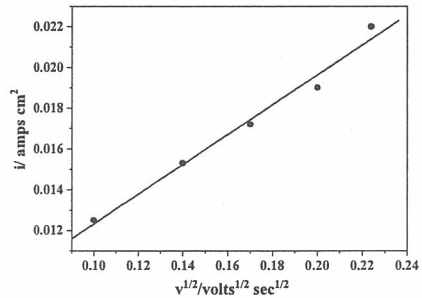


Fig. 5. Dependence of peak current (peak Ic) on square root of scan rate

### 3. 결론

본 연구에서는 전해제련 공정에서 우라늄 전해 실험을 수행하기 위해 LiCl-KCl-2wt%UCl<sub>3</sub> 용융염을 준비 하였으며, 이에 대한 LiCl-KCl-UCl<sub>3</sub> 계에서의 chronopotentiometry, polarization curve 및 cyclic voltmetry 에 대한 전기화학적 실험 자료를 제시하였다. Chronopotentiometry 분석방법을 통하여 전해실험에서 인가될 전류 범위에서 전류밀도와 전위의 관계를 알아보았으며, CV실험을 통하여 특정전위에서 U<sup>3+</sup>, U<sup>4+</sup> 이온의 산화/환원 반응을 관찰 할 수 있었다.

### 4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

### 5. 참고문헌

- [1] O. Shirai, T. Iwai, et al., Journal of Alloys and Compounds, 271-273, 685-688 (1998).
- [2] B. Prabhakara Reddy, et al., Electrochimica Acta, 49, 2471-2478, (2004).