

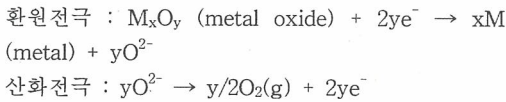
고온용융염 전해환원 공정에서 백금 산화전극의 전기화학 반응 특성

정상문, 신호섭, 최은영, 홍순석, 허진목
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지
 smieong@kaeri.re.kr

1. 서론

고온 용융염을 이용한 금속산화물의 전기화학적 전해환원 반응은 다양한 응용분야에서 연구되고 있다. 특히, PWR 산화물 사용후핵연료의 효율적 관리 및 재활용을 위해 고온 건식공정(pyroprocessing)의 핵심 공정으로써 전해환원 공정은 산화물핵연료 주기와 금속핵연료 주기를 연결해주는 중요한 역할을 한다.

산화물 사용후핵연료의 전해환원 공정에서 환원전극에서 우라늄 및 TRU 산화물이 금속으로 환원되며, 산화전극에서는 산소이온의 산화반응에 의해 산소기체가 방출된다.



1 wt%Li₂O/LiCl 용융염을 이용하는 전해환원 공정의 특성 상 내부식성이 강하고 화학적으로 안정한 물질이 산화전극으로 사용되어야 한다. 보통 CaCl₂ 용융염 계에서 산화전극으로 사용되고 있는 그라파이트 산화전극은 LiCl 용융염 계에서는 용융염에 탄소입자가 쌓이게 되거나 또는 카보네이트의 형성으로 인해 부적합한 것으로 알려져 있다. 따라서, 고온 건식공정의 전해환원 시스템에서는 보통 고가의 백금 산화전극이 이용되고 있다.

본 연구에서는 백금 산화전극의 전기화학적 거동 및 부식특성에 대해 관찰하고 전해환원 공정에 적합한 산화전극 운전 전위를 제시하고자 한다.

2. 본론

용융염 매질로 사용되는 LiCl의 흡습성이 매우 크기 때문에 전해환원 반응시스템은 고순도 아르곤 글로브박스에 설치되어 수분과의 접촉을

철저히 배제하였다. 본 전해환원 시스템은 1 wt%의 Li₂O가 용해된 LiCl 용융염 매질, Stainless steel 환원전극 바스켓, 백금 산화전극, Li-Pb 기준전극으로 구성되어 있다. 본 전해환원 반응시스템에서 백금산화전극의 전기화학적 거동을 관찰하기 위해 cyclic voltammetry 기법을 이용하였으며, 우라늄산화물의 전해환원 반응에서 백금 산화전극 전위관찰은 constant voltage electrolysis 방법을 이용하였다. 본 반응이 종료된 후 환원된 시료는 XRD, SEM 및 TGA와 같은 분석기기를 이용하여 특성분석을 수행하였다.

그림 1은 백금 wire(1mm dia)를 작업전극으로 사용하여 다양한 Li₂O 농도에서 cyclic voltammetry를 수행한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 백금의 용해현상은 Li₂O 농도가 증가함에 따라 산소발생 반응에 의해 높은 전위로 이동하게 된다. 또한 Li₂O 농도가 증가함에 따라 Li₂PtO₃ 생성 (2.1 V vs LiPb)이 보다 활발해짐을 알 수 있다. 이상의 실험 조건에서 전해환원 공정에 적합한 산화전극 전위는 2.1 ~ 2.6 V 사이임을 알 수 있다.

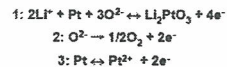
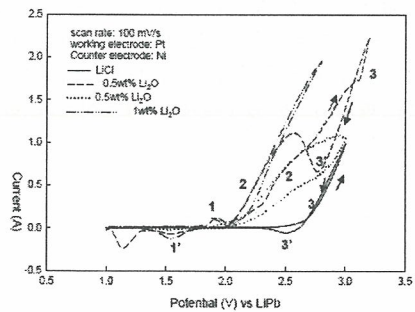
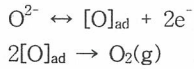


Fig. 1. Cyclic voltammetry of a platinum wire in LiCl molten salt

용융염 내에서 산소이온의 확산은 백금 산화전극에서 산소기체의 배출과 관련하여 매우 중요한 kinetic parameter로 알려져 있다. 본 연구에서는 cyclic voltammetry를 이용하여 산소이온의 확산 계수를 측정하였다. 산소이온의 전극반응에 대하여 다음과 같은 반응경로를 고려하여 가역반응으로 가정하였다.



상기와 같은 가역반응에 대하여

$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^* \nu^{1/2}$ 의 식을 이용하여 확산계수 (D_0)를 계산할 수 있다. 즉, 스캔속도 (ν)를 달리하여 응답전류곡선을 얻은 후 i_p 값과 $\nu^{1/2}$ 을 fitting하면 선형관계를 얻게 되고 그 기울기로부터 확산계수를 계산한다. 산소이온 농도가 높을 경우 백금전극의 용해반응과 중첩되어 산소이온의 산화반응에 대한 i_p 값을 구할 수 없기 때문에 Li_2O 농도를 0.2 wt% (0.0253 mol O^{2-})로 조절하였다.

Fig. 2은 645 °C의 LiCl 용융염에서 스캔속도에 따른 CV 곡선을 보여주는 그림이다. 본 그림에서 알 수 있듯이 스캔속도를 증가시키면 응답전류도 함께 증가하게 된다. 2.1 V에서 보여주는 산화피크는 Li_2PtO_3 의 생성에 관련되는 피크로써 생성된 Li_2PtO_3 의 환원피크가 1.8 V에서 나타난다. 2.3 V에서 관찰되는 산소이온의 산화피크에 대한 환원피크가 2.1 V 정도에서 관찰됨으로써 산소이온의 전극반응은 앞서 제시한 산소원자의 흡착을 거쳐서 산소기체가 생성되는 과정으로 이해된다. 따라서 본 연구에서는 산소이온의 전극반응을 가역반응으로 고려하였다. 이는 CV scan에서 scan rate에 변화를 주더라도 산소이온의 산화반응의 peak maximum 전위가 변화하지 않는 데서도 확인할 수 있다.

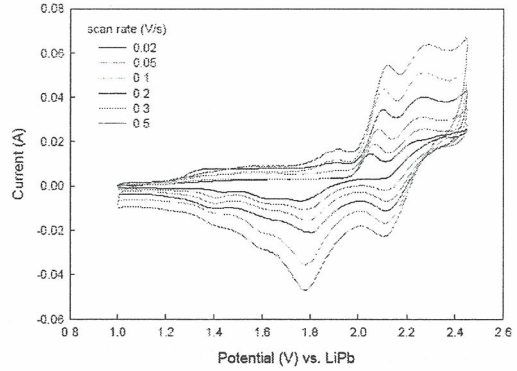


Fig. 2. Cyclic voltammogram of platinum wire as a function of scan rates.

3. 감사의 글

본 연구는 원자력 중장기연구개발사업의 일환으로 교육과학부의 지원을 받아 수행되었습니다.