

## 참조전극과 액체카드뮴 음극의 거리에 따른 음극전위 변화

김시형, 백승우, 김가영, 윤달성, 김택진, 심준보, 김광락, 정재후, 안도희  
 한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045  
 exodus@kaeri.re.kr

### 1. 서론

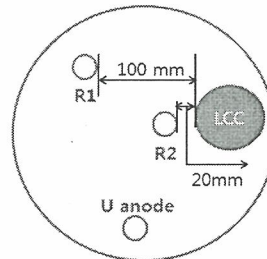
파이로 공정의 전해제련은 우라늄(U), 초우라늄(TRU) 및 각종 핵분열생성물이 혼합되어 있는 500°C의 LiCl-KCl 용융염으로부터 액체카드뮴 음극(LCC : Liquid Cadmium Cathode)으로 U와 TRU를 공회수(co-deposition)하는 기술이다[1,2]. LCC에서는 U와 TRU의 환원전위가 매우 근사한 값을 가지므로, 두 그룹의 원소를 우선추출하기 위해서 전해제련 공정에서는 3 전극(양극, 음극, 참조전극)을 사용하여 음극전위를 제어하고 있다. LCC는 500°C에서 액체 상태이므로 알루미늄과 같은 도가니에 담겨 있고, 이로 인해 LCC-양극 그리고 LCC-참조전극 사이에는 음극도가니의 벽이 장애가 되어 과전위가 걸릴 수 있다. LCC에서 U의 환원전위가 약 -1.4V 임에도 불구하고 정전류법 등으로 U 전착실험을 할 경우, 음극전위가 -1.6V 이상이 가해져서 희토류(RE) 원소의 전착을 제어하기 어렵게 되었다. 본 연구에서는 음극전위에 포함되는 overpotential을 최소화하는 조건을 찾기 위해 참조전극의 위치 및 용융염내 장입 깊이에 따른 음극전위 변화를 관찰하였다.

### 2. 본론

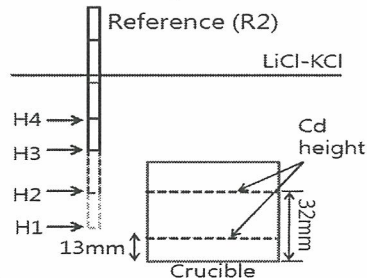
#### 2.1 실험 방법

Fig. 1은 전해제련조의 전극구성을 나타낸 것으로서, U 양극과 Cd 음극의 위치 및 거리는 고정되어 있다. U는 스테인레스 스틸로 만든 메쉬 바스켓 내에 장입되어 있고, 음극도가니(알루미늄)는 내경 및 내부 높이가 각각 51.5mm와 46.2 mm이다. 참조전극은 R1과 R2에 설치될 수 있고, 각 위치에서 용융염 내 참조전극의 장입깊이를 조절하면서(H1 ~ H4) 음극전위를 측정하였다. 음극도가니 상부는 용융염 표면에서 40mm 아래에 위치하고 있으며, H4와 H3에서의 참조전극은 음극도가니 상부보다 아래에 위치하고, H1과 H2는 도가니 상부보다 위에 위치하고 있다(Table 1). 아래 LCC 와 R1, R2의 직선거리는 Fig. 1(a)에서

보는 바와 같이 각각 100mm와 20mm이다. 그리고, Fig. 1(b)의 음극도가니에 액체 카드뮴을 도가니 바닥에서 약 13mm, 32mm 채운 상태로, 전류 밀도 100 mA/cm<sup>2</sup>로 약 3분씩 전착실험을 수행하면서 음극전위의 변화를 관찰하였다.



(a) Position of 3 electrodes : R means a reference and LCC means liquid cadmium cathode.



(b) Reference dipping depth and Cd height.

Fig. 1. Electrode configuration.

Table 1. The dipping depth of the reference at the position from H1 to H4.

position	H1	H2	H3	H4
depth(mm)	71	54	36	20

#### 2.2 참조전극과 액체음극 거리에 따른 음극전위

500°C의 용융염에 녹아 있는 U 이온은 고체음극(W, Mo 등)에서 약 -1.4V 일 때 금속으로 환원되며, 액체카드뮴 음극에서의 환원전위도 -1.4V 부근이다. 반면에, Nd, Ce 등의 희토류 이온은 고체음극에서는 -2.0V 부근에서 환원되지만, 액체카드뮴 음극에서는 환원전위가 -1.45 ~ -1.5V 근처로 감

소된다. 따라서, 우라늄, 희토류 원소가 혼합되어 있는 용융염에서 액체카드뮴 음극으로 U 원소를 우선 전착하려면 음극전위 제어는 매우 중요하다.

음극전위를 제어하기 위해서는 참조전극을 사용하는 3전극 실험을 해야만 한다. 전해조가 커질 경우 양극과 음극의 거리뿐만 아니라, 참조전극과 음극의 거리도 멀어질 수 있다. 따라서, 전착실험을 할 경우에는 통상적으로 Fig. 1(a)의 R1 정도의 거리에 참조전극을 설치하여 전착실험을 수행하게 된다.

Fig. 2(a)는 음극 도가니에 카드뮴 525g을 장입하고 R1 위치에 참조전극을 설치한 후 100 mA/cm<sup>2</sup>로 전착실험을 한 경우로서, 참조전극의 장입깊이에 따른 음극전위 변화가 거의 없이 -1.8V 를 나타내었다. -1.8V는 U의 환원전위 뿐만 아니라 희토류 원소의 환원전위보다 크기 때문에 이러한 음극전위로는 U 원소를 우선 전착하는 기준역할을 할 수 없다.

참조전극을 R2에 설치한 후 참조전극의 장입깊이에 따른 음극전위를 측정된 결과, 참조전극이 장입깊이가 작을수록(참조전극과 액체카드뮴의 음극표면이 마주볼수록) 음극전위가 현저히 작아져서 H1에서는 U의 전착전위가 환원전위와 비슷한 -1.4V 값을 나타내었다.

R1에서는 참조전극과 액체카드뮴 사이에 음극 도가니의 벽면이 장애물 역할을 함으로 인해 참조전극 장입깊이를 변화하여도(참조전극과 액체카드뮴 표면이 계속 마주보지 못하므로) 음극전위가 거의 변하지 않은 반면에, R2에서는 H4 장입깊이에서 참조전극과 음극도가니 사이에 장애물이 가장 적은 조건이므로 음극전위의 값도 환원전위와 전착전위의 차이, 즉, overpotential이 낮아진 것으로 판단된다.

### 3. 결론

용융염에 포함된 우라늄 이온을 액체카드뮴 음극으로 전착할 때 음극전위는 전착공정을 제어하는 중요한 기준이 된다. 본 연구에서는 음극전위에 포함된 overpotential을 최소화하는 실험조건을 찾기 위하여 참조전극의 위치와 용융염내 장입깊이 등을 조절하면서 음극전위의 변화를 관찰하였다. 참조전극을 음극도가니에 근접하게 위치한 후, 액체카드뮴 음극과 참조전극이 직접 마주할 수 있도록 참조전극의 위치를 설정할 경우 음극

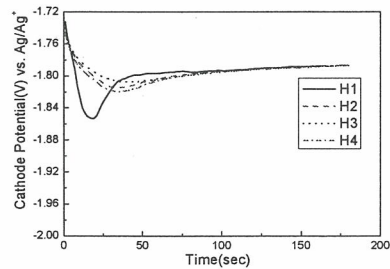
전위의 overpotential이 최소화됨을 확인할 수 있었다. 2차에 걸친 실험으로 재현성은 확인했으나 이론적 근거를 구하기 위해 추가실험이 요구된다.

### 4. 감사의 글

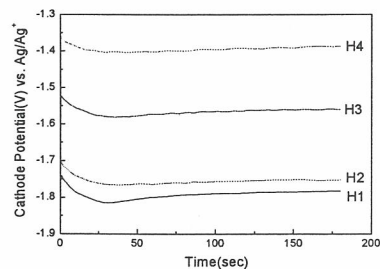
본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

### 5. 참고문헌

- [1] J. E. Battles, K. M. Myles, J. J. Laidler and D. W. Green, "Integral Fast Reactor Pyrochemical Process", Argonne National Laboratory Technical Report 1993, ANL-94/15 (1994).
- [2] N. Kondo, T. Koyama, M. Iizuka and H. Tanaka, "액상 카드뮴 음극에서의 수지상 우라늄 발생 억제 조건에 대한 연구검토", CRIEPI Report, T95029 (1996).



(a) Cathode potentials at the position of R1



(b) Cathode potentials at the position of R2

Fig. 2. Variations of the cathode potentials depending on the reference depth.