Li_2O-LiCl-KCl 용융염에서 UO_2 전해환원을 위한 붕소 도핑 다이아몬드 (BDD) 전극의 적용

박우신, 김종국, 허진목, 최은영, 임현숙, 홍순석
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
wooshin@kaeri.re.kr

1. 서론

원자력분야에서 전해환원공정은 사용후핵연료를 금속으로 전환하여 금속원료를 이용하는 고속로기술과 접목함으로써, 핵연료의 사용 효율을 증대시키고 핵비확산성을 확보하기 위한 핵주기기술로써 활발히 연구되고 있다. 현재 적용되고 있는 전해환원 기술에서는 Li_2O-LiCl 용융염에서 백금이나 흑연을 양극 재료로 사용하고 있는데, 650°C의 고온조건에서 운전되기 때문에 양극의 화학적/전기화학적 안정성이 미흡한 상황이다. 백금의 경우는 Li_2PtO_3와 같은 복합 산화물을 형성하여 손실이 발생하고, 흑연전극의 경우는 CO_2의 발생과 CO_3^{2-} 계열의 화합물이 생성되기 때문에 환원공정에 불합리한 결과를 초래할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해, 붕소 도핑 다이아몬드(BDD) 전극을 이용하여 CO_2가 발생하지 않는 조건에서 우라늄산화물의 전해환원을 수행하였다.

2. 실험방법

2.1 용융염

BDD의 경우 600°C 이하에서 CO_2 발생이 일어나지 않으며, LiCl이나 KCl 등의 용융염에서 화학적으로 안정한 것으로 보고되었다 [1-3]. 본 연구에서는 운전온도를 550°C로 설정하고 그를 위해 용융염은 LiCl과 KCl을 몰비로 80:20으로 혼합하여 사용하였다. 이 혼합비는 촉매로 사용되는 Li_2O의 용해도를 고려한 값으로 용해도는 약 4.0 wt%이며[4], 본 연구에서는 Li_2O농도를 1.0 wt%로 조절하였다.

2.2 Cyclic voltametry

Cyclic voltametry를 통해 BDD 전극에서 산소가 발생되는 전위를 결정하여 전해환원에서 적용할 수 있는 cell potential의 범위를 결정하였다. 이 때 Li-Pd 기준전극[5]을 이용하였고 STS-316 rod를 상대전극으로 이용하였다.

2.3 음극/양극 표면적 비 (C/A ratio) 결정

BDD의 경우 백금에 비해 산화전류가 낮기 때문에, 음극의 표면적이 클 경우 음극전위가 Li 생성에 충분히 접근되지 않는다. 따라서 본 실험에서는 1.0 wt% Li_2O 조건에서 cell potential을 3.3 V, BDD 양극의 표면적을 10.7 cm^2으로 고정시키고, C/A ratio에 따라 음극전위의 변화를 관찰하고, 음극전위가 Li 생성 전위로 유지되는 C/A ratio의 범위를 결정하였다.

2.4 BDD를 양극으로 이용한 UO_2 전해환원

Cyclic voltametry와 C/A ratio 결정 실험으로부터 도출된 결과를 기준으로 전해환원실험을 실시하였다. 용융염은 1.0 wt% Li_2O-LiCl-KCl을 이용하였고, 운전온도는 550°C, cell potential은 3.3 V 그리고 C/A ratio는 0.37이었다. 실험 종료 후 샘플을 채취하여 TG와 XRD 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 BDD 전극에서의 산소발생 전위

Fig. 1에 나타난 바와 같이, BDD 전극에서 산소가 발생되는 전위는 2.2 V (vs. Li-Pb) 부근이었으며, STS-316 전극에서 Li이 생성되는 전위는 -0.58 V 부근으로 나타났다. BDD 전극의 전위가 3.2 V이상일 때는 염소가스가 발생됨에 따라 염소가스의 발생이 없는 cell potential 범위는 2.8 - 3.8 V임을 알 수 있었다.

3.2 C/A ratio에 따른 음극전위 변화

Fig. 2는 C/A ratio에 따른 음극전위의 변화를 나타낸다. C/A ratio가 0.45 이하일 때는 음극전위가 -0.6 V이하로 유지되었고, 이때 개회로전위(open circuit potential)은 -0.57 V로 유지됨을 알 수 있었다. 개회로전위가 -0.57 V로 유지되는 것은 음극 표면에 Li이 형성되어있기 때문이다. 그에 반해 C/A ratio가 0.66 이상일 때는 음극전위가 Li 생성 전위를 벗어났으며 개회로전위 또한

높게 형성되는 것을 알 수 있었다. C/A ratio와 음극전위는 선형적 관계를 보이고 있으므로, 외삽법으로 한계 C/A ratio를 추측해보면 0.63임을 알 수 있다. 따라서 전해환원을 유도함에 있어서 C/A ratio는 0.63 이하로 정교하게 조절하여야 한다.

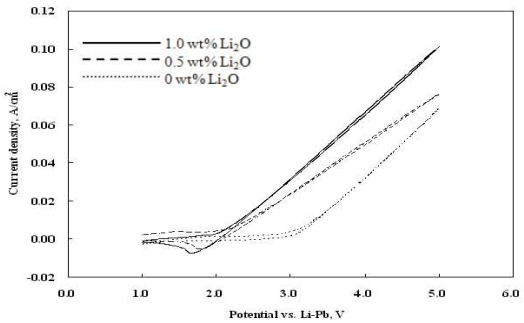

Fig. 1 Anodic behavior of BDD electrode.

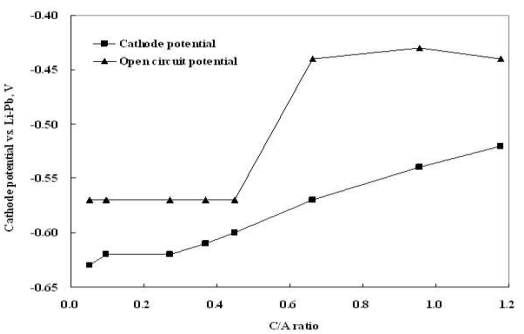

Fig. 2 Change in cathode potential in correspondence with C/A ratio.

3.3 BDD를 양극으로 이용한 UO_2 전해환원

UO_2 1.86 g에 대해 이론전하량의 90%를 부가하여 전해환원을 유도하였다. 적용 cell potential 3.3 V에 대해 0.36 - 0.40 A의 전류값을 형성하였고, 이때 음극전위는 -0.61 V 부근으로 나타났다. Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 XRD 결과를 바탕으로 U 금속을 확인할 수 있었고, Fig. 3(a)의 사진에서 보는 바와 같이 환원된 부분의 U 금속과 환원되지 않은 UO_2의 경우 뚜렷한 경계를 보이고 있었다. 금속전환률을 확인하기 위하여 TG 분석을 병행하였고 (Fig. 3(b)) 그 결과 환원률은 43%였으며, 그로부터 계산된 전류효율은 48%였다.

4. 결론

BDD 전극은 Li_2O-LiCl-KCl 용융염을 이용한 UO_2 전해환원에 양극으로 활용이 가능함을 알 수 있었다. 그러나 BDD 자체의 전기화학적 특성으로 낮은 산화전류를 나타냄으로써 C/A ratio를 적정 범위 내로 조절하여야 Li_2O를 촉매로하는 전해환원 공정의 운용이 가능한 것으로 나타났고, 본 연구의 결과로 0.63 이하의 C/A ratio를 유지해야함을 알 수 있었다.

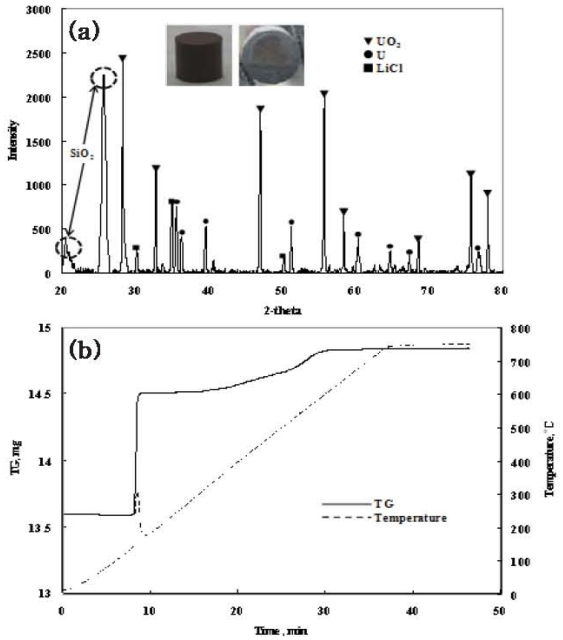

Fig. 3 Results of XRD and TG analysis after electrolytic reduction of UO_2.

5. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

6. 참고문헌

[1] A. K. Kulkarni et al., Thin Solid Films, Vol. 270, pp. 189-194, 1993.

[2] Y. Kado et al., Diamond Related Materials, Vol. 18, pp. 1186-1190, 2009.

[3] S. Wang et al., Thin Solid Films Vol. 517, pp. 3559-3561, 2009.

[4] Y. Kado et al., Journal of Chemical Engineering Data, Vol. 53, pp. 2816-2819.

[5] S. M. Jeong et al., Electrochimica Acta, Vol. 54, pp. 6335-6340, (2009).