

LiCl-Li₂O 용융염계에서 우라늄산화물의 전해환원에 관련된 산화전극의 전기화학적 연구

박성빈, 박병홍, 서중석, 강대승, 권선길, 정기정
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

최근 고온용융염 상에서 산화물 사용후핵연료를 전기화학적으로 환원하는 공정에 대한 연구들이 진행되고 있다. 이 공정은 양호한 경제적 잠재력과 고유의 증식 저항성이 있는 차세대연료주기 의 첫 번째 단계이다. KAERI에서는 PWR 사용후핵연료를 다루는 혁신적인 기술로 ACP (Advance Spent Fuel Conditioning Process) 공정을 제시하였고 그 공정의 일환으로 우라늄산화물을 우라늄금속으로 금속전환하는 ER(Electrolytic Reduction) 공정을 개발하였다. ER 공정에 적용되는 전해셀은 일체형 음극전극, 용융염 그리고 양극전극 등으로 이루어져 있다. 여기서 고온 용융염계에 사용되는 양극전극은 용융염에 대한 용해도가 낮아야 하며 발생하는 산소에 대한 저항성이 좋아야 한다. 또한 전기전도도가 뛰어날 뿐 아니라 산소이온의 산화반응에 대한 과전압이 낮아야 하고 산화전극에 발생하는 부반응에 대한 과전압이 높아야 하는 특성을 갖추어야 한다. 본 연구에서는 LiCl-Li₂O 용융염계에서 Li₂O 전해반응과 우라늄산화물의 금속전환이 동시에 진행되는 통합 반응메카니즘에 적용되는 양극전극의 재질을 선정하고, 양극전극의 재질에 따른 전해셀의 전기화학적 특성을 연구하고자 하였다.

ER 공정에서 주로 사용하는 백금전극은 용융염 및 전극 표면에서 발생하는 산소에 의하여 부식이 진행되어 산화피막을 형성하는 것과 가격이 비싼 단점이 있다. 이러한 백금전극의 단점을 보완하기 위해 제조가 용이하며 가격이 싸고 용융염에 대해 좋은 저항성을 가지며 전기전도도가 좋은 양극전극의 재질을 선정하였다. 본 실험에 적용한 양극전극은 SnO₂, LiFeO₂ 및 Fe₃O₄이다. 각 양극전극의 재질에 대하여 순환전압측정법을 이용하여 산소이온 및 염소이온에 대한 산화전위를 측정하였고 이를 각 재질의 전기전도도와 관련하여 비교하였다. 그리고 각 재질의 산화전극을 사용하여 대시간전위차법을 통해 금속전환실험에 적용하였고 그 결과를 백금전극의 결과와 비교하였다.

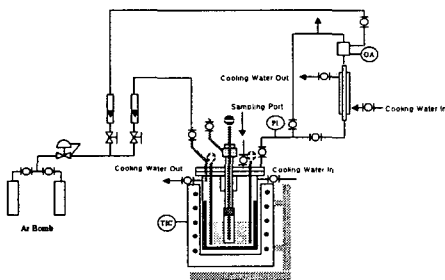


Fig.1 Experimental apparatus for the electrolytic reduction

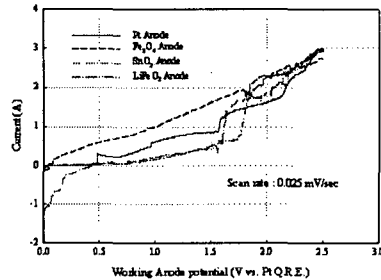


Fig.2 Linear sweep voltammograms of anodes.

Fig. 1은 본 연구에 사용된 전해셀 장치를 설명하는 그림이다. Fig.2는 순환전압측정법을 사용하여 각 양극전극의 재질에 따른 산소이온 및 염소이온의 산화전위를 측정한 그림이다. 그 결과를 각 양극전극의 재질의 전기전도도와 함께 Table 1에 비교하였고 백금전극의 결과를 기준으로 비교하였다. 전기전도도가 높을수록 산소 및 염소 기체가 발생하는 전위는 낮아짐을 확인할 수 있었다. 높은 전기전도도를 나타내는 Fe₃O₄가 양극전극으로 유리함을 확인할 수 있었다. 그리고 각 양

극전극의 재질을 사용하여 대시간전위차법을 사용하여 우라늄산화물을 우라늄금속으로 환원시키는 실험을 수행하여 각 양극전극에 대하여 성능평가를 수행하였다. 백금전극을 이용한 Fig.3의 대시간전위차도의 결과를 기준으로 Fig.4와 Fig.5는 SnO₂와 Fe₃O₄를 사용하여 얻은 대시간전위차도의 결과이다. Fig.4에서 SnO₂의 경우 전류밀도의 현저한 감소로 과전압이 높아져 전류효율이 떨어짐을 확인할 수 있었다. Fig.5에서 Fe₃O₄의 경우 백금전극과 유사한 경향을 보여주지만 양극전극의 전위가 백금전극보다 다소 높음을 확인할 수 있었고 또한 용융염계면에서 일부 단락하는 현상이 발생하였다. 이는 Fe₃O₄ 전극제조시 소결의 문제로 판단되어지며 소결에 대한 연구로 그 문제점을 보완해야 할 것이다. 또한 LiFeO₂의 경우 Fe₃O₄와 같이 소결의 문제로 용융염에 대한 침해가 심하여 그 성능을 제대로 평가할 수 없었다.

Table 1. 산화전극 재질에 따른 전기전도도 및 O²⁻ 와 Cl⁻의 산화전위

항목	Pt	Fe ₃ O ₄	SnO ₂	LiFeO ₂
전기전도도 (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	9.43x10 ⁴	125	28	0.05
O ²⁻ 산화전위 (V)	0.48	0.74	1.85	1.57
Cl ⁻ 산화전위 (V)	1.57	1.78	2.23	2.00

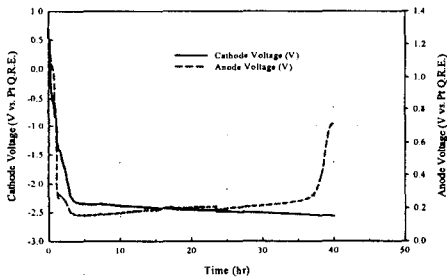


Fig.3 Chronopotentiogram of electrolytic reduction of U₃O₈ using Pt anode at 0.8 A

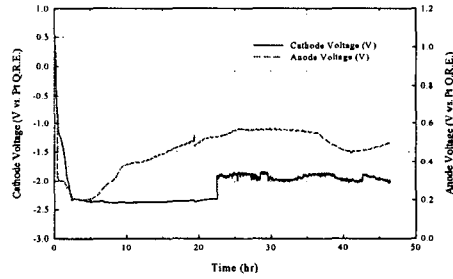


Fig. 4 Chronopotentiogram of electrolytic reduction of U₃O₈ using SnO₂ anode at 0.8A

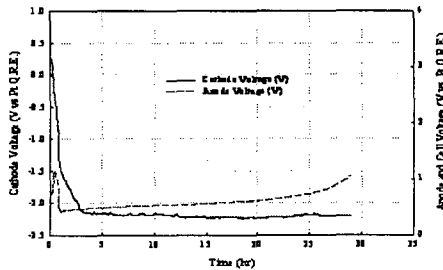


Fig. 5 Chronopotentiogram of electrolytic reduction of U₃O₈ using Fe₃O₄ anode at 0.8A