

고온 용융염 내 HOPG 표면에 란탄족 및 우라늄의 전착반응

배상은, 박용준, 조영환, 민슬기, 송규석
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150-1
sebae@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료 파이로 공정 기술의 성공을 위해서는 용융염내 존재하는 악티늄 및 란탄족 화학종에 대한 전기화학적 특성 조사가 필수적으로 요구되며, 현재 한국원자력연구원을 중심으로 다양한 용융염 매질, 온도, 대상 핵물질 원소에 대해서 전기화학적 전위 측정, 확산계수 측정 및 산화환원 반응에 대한 연구가 진행되고 있다. 파이로 공정의 용융염은 고온의 염화물 환경이기 때문에 백금과 같은 귀금속뿐만 아니라 거의 모든 금속이 안정적이지 못하고 산화물로 녹아나기 때문에 전극 소재의 선정에 어려움이 있다. 유리질 탄소나 흑연 전극과 같은 탄소계 소재는 고온 용융염에서 상대적으로 안정적인 것으로 알려져 있으며 현재 우라늄 전해 석출 전극 물질로써 주목 받고 있다. 하지만 이 흑연 전극 또한, 리튬 원소가 흑연 전극 내부로 침투(intercalation)하여 리튬 환원 반응이 금속전극보다 훨씬 양의 전위에서 일어나, 용융염 내 전극의 전위창이 줄어들어 단점을 가지고 있다. 이 리튬의 침투 반응은 Ag|AgCl 기준전극 대비 -1.3 V에서 일어나기 시작하는데 이 전위는 악티늄 및 란탄족 이온들의 전해 석출 반응 전위보다 양의 전위이기 때문에 흑연 전극의 작업전극으로 사용을 제한하고 있다.

Fig. 1은 HOPG 표면의 원자현미경 (STM) 그림이다. Fig. 1(a)는 수백 나노미터 크기의 테라스와 몇 개의 단원자 계단을 보여주고 있으며 Fig. 1(b)는 Fig. 1(a)의 테라스 위를 원자 수준까지 확대하여 얻은 원자 사진이다. 원자간 간격이 0.246 nm 로서 알려진 값과 잘 일치하고 있다. 이 연구에서는 이러한 이상적인 표면을 갖는 흑연 전극인 HOPG 표면을 작업전극으로 사용하여 용융염 내 흑연전극 내 리튬의 환원 침투 반응과 악티늄 및 란탄족 양이온의 전해 석출 반응을 조사하였다.

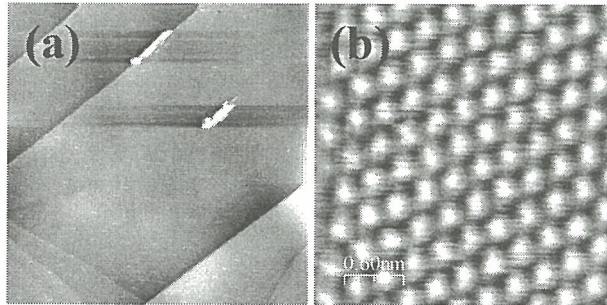


Fig. 1. EC-STM images of HOPG. (a) 1 mm × 1 mm and (b) 3 nm × 3 nm

2. 실험 및 결과

본 연구에서는 LiCl-KCl 공융염을 500 °C에서 녹인 후 우라늄 또는 가돌리늄을 첨가하고 1.0 mol%의 AgCl을 함유한 LiCl-KCl 공융염이 담긴 파이렉스 유리관을 기준전극으로, 텅스텐을 상대전극으로, 유리질 탄소 또는 HOPG를 작업전극으로 사용하여 전기화학적 삼전극 셀을 구성하였다. 전압전류 조절기는 Gamry 사의 Reference 600을 사용하였으며 모든 실험은 산소와 습기가 1 ppm 이하로 유지되는 글로브 박스에서 수행하였다.

Fig. 2는 UCl_3 를 LiCl-KCl 공융염 용액에 녹여 유리질 탄소(a)와 HOPG(b)를 작업전극으로 사용하여 측정된 순환전압전류곡선이다. 피크 C_1 은 우라늄 3가 이온이 우라늄 금속으로 환원되어 전착되는 전류이며 이의 상대 산화전류는 A_1 으로서 약 -1.35 V에서 그 피크를 나타내고 있다. 피크 C_2 와 A_2 또한 쌍 산화환원 전류이며 U(III)이온이 환원되어 U(I)와 염소 음이온의 화합물의 형성하여 전극 위에 Langmuir 막을 형성한다고 알려져 있다. 피크 A_3 및 C_3 는 우라늄 3가와 4가 양이온의 산화환원 쌍전류로써 보고된 결과와 잘 일치한다.

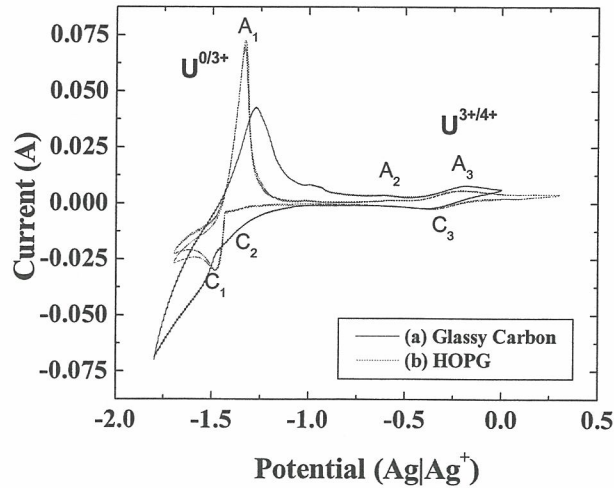


Fig. 2. Cyclic voltammograms obtained from glassy carbon and HOPG surfaces in LiCl-KCl melt with UCl_3 at 450 °C.

유리질 탄소전극과 HOPG 전극으로 얻은 순환전압전류곡선을 비교해보면 우라늄 +3가와 +4가의 산화환원반응인 A_3 와 C_3 는 거의 일치함을 보여주고 있다. 하지만 우라늄 +3가의 0가로의 환원반응, 즉 전해석출 반응에서 기인한 피크 A_1 과 C_1 은 전혀 다른 전류결과를 보여주고 있다. 유리질 탄소의 경우 알려진 것과 같이 약 -1.2 V에서 리튬 양이온의 침투환원반응에 기인한 전류가 시작하고 약 -1.5 V 영역에서 환원 전류가 다시 증가함을 보여주고 있다. 이는 리튬 이온의 침투환원전류에 우라늄의 환원반응이 더하여 두 개의 반응이 섞여있음을 뜻하며 우라늄 양이온 환원반응에 기인한 전류를 구별하기가 쉽지 않다. 하지만 HOPG의 경우 리튬의 침투환원반응이 전혀 보이지 않으며 -1.45 V 영역에서 우라늄 양이온의 환원전류만을 나타내고 있으며 이 전류반응은 텅스텐 전극과 같은 금속 전극에서 얻은 전류와 일치한다. 또한 석출된 우라늄의 산화해리 반응의 피크 또한 날카롭고 보다 음의 전위에서 나타내고 있다. 이는 유리질 탄소 전극의 경우 리튬 침투환원반응에 의해 우라늄의 전해 석출 반응이 방해가 되지만 HOPG 표면에서는 그 리튬의 방해 반응 없이 우라늄만이 흑연전극에 석출됨을 의미한다.

3. 결론

본 연구에서는 고온 용융염 내의 U, Pu, Np와 같은 악티늄족 원소 및 란타넘족 원소의 전기화학적 측정을 위해 안정한 작업전극으로써 HOPG 전극을 도입하여 몇가지 악티늄족 및 란타넘족 원소의 전기화학적 반응을 조사하였다. HOPG 전극에서는 일반적인 흑연이나 유리질 표면보다 리튬 양이온의 침투환원반응이 훨씬 음의 전위에서 일어나 고온 용융염 내 흑연 전극의 전위장을 확장할 수 있었으며 이를 이용하여 리튬 침투환원 반응의 방해 없이 우라늄을 전해 석출할 수 있었다. 또한 HOPG 전극에서 일어나는 리튬의 침투환원반응과 일반적인 흑연전극 표면에서 리튬환원반응보다 훨씬 음의 전위에서 일어나기 때문에 전해석출이 불가능하다고 알려진 란타넘족 원소를 흑연의 한 종류인 HOPG 전극에서 전해석출한 결과를 보고하고자 한다.

참고문헌

1. Y. I. Chang, Nucl. Technol., **88**, 129 (1989).
2. P. Masset, D. Bottomley, R. Konings, R. Malmbeck, A. Rodrigues, J. Serp, and J.-P. Glatz, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1109 (2005).
3. J. H. Lee, Y. H. Kang, S. C. Hwang, J. B. Shim, E. H. Kim, and S. W. Park, *Nucl. Technol.*, **162**, 135 (2008).