고온 용융염내 란탄나이드 화학종의 전기화학적 주요 인자 도출방법 개발

김택진, 정용주*, 윤달성, 김지용, 심준보, 김시형, 백승우, 김광락, 안도희, 이한수
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045 (덕진동 150-1)
*한국기술교육대학교, 충남 천안시 동남구 병천면 가전리 307
ktj@kaeri.re.kr

1. 서론

세계적으로 에너지 수요가 증가함에 따라 우리나라에서도 원자력 발전의 확대에 따른 부산물로 발생되는 사용후핵연료의 발생 누적량은 기하급수적으로 증가하고 있는 것이 현실이다. 이에 사용후핵연료의 부피를 감소시켜 처분장면적을 감소시키고 유용한 물질을 회수하여 고속로의 연료로 재활용 할 수 있는 이점을 가지고 있는 파이로프로세스의 연구가 활발히 진행되고 있다. 파이로프로세스의 여러 공정 중에서도 전해 환원, 전해정련, 전해제련 공정은 용융염 매질을 이용하여 전기화학적으로 분리하는 공정이다. 따라서, 용융염에서 악티나이드 및 란탄나이드 원소에 화학적 거동에 대한 기초연구가 전기화학적 방법 및 분광학적 방법을 사용하여 매우 활발히 이루어지고 있다. 지금까지는 전기화학적 방법을 이용하여 표준전위 및 확산계수 값 등을 결정하고, 분광학적 방법을 통해서는 흡수스펙트럼이나 형광특성을 측정하여 몰 흡광계수 및 농도 분석 등이 주로 진행되어 왔다. 하지만, 지금까지 용융염내에서 악티나이드 및 란탄나이드의 전극반응 속도상수에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았었다. 본 연구에서는 세계 최초로 용융염내에서 란탄족 원소 전극반응의 주요 특성인자인 표준전위 및 속도상수를 도출하는 방법론을 개발하였다.

2. 실험 및 결과

2.1 실험

용융염 매질로는 LiCl-KCl 공융염을 사용하였고, 매질온도는 500℃로 조절되었다. 이 공융염에 $EuCl_3$을 첨가하여 최종적으로 Eu의 농도가 10mM이 되도록 하였다. 기준전극으로는 1.0 mol%의 AgCl을 LiCl-KCl 공융염에 녹여서 펠렛 형태로 만든 후, 한쪽 끝이 막힌 파이렉스 유리관에 넣어서 제조하였다. 작업전극으로는 glassy carbon 막대를 사용하였고, 상대전극으로는 텅스텐 막대를 사용하였다. 전압전류조절기는 Autolab사의 PGSTAT302N을 사용하였고, 측정한 실험 데이타로부터 속도상수 및 표준전위 등을 얻기 위해 DigiSim (BAS Inc.) 프로그램을 사용하였다. 모든 실험은 산소와 수분이 1 ppm 이하로 유지되고 순도 99.999%의 Ar 가스로 채워져 있는 글로브박스에서 수행하였다. 전기화학 셀로는 한쪽 끝이 열린 직경 13 mm 석영 튜브를 사용 하였다.

2.2 결과

고온 용융염에 $EuCl_3$를 녹인 후, 작업전극으로 glassy carbon 전극을 사용하여 순환전압전류 곡선 (CV curve)을 얻었다 (Fig. 1). 실험적으로 얻은 CV 곡선에 대하여 아래와 같은 전극반응 메카니즘을 기반으로 비선형 회귀분석을 수행하였다.

$$Eu^{3+} + e^- \rightarrow Eu^{2+}$$

비선형 회귀분석에는 BAS 사의 DigiSim 프로그램이 사용되었다.

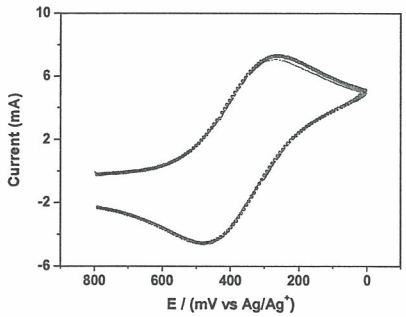

Fig. 1. CV curve of 10 mM $EuCl_3$ in LiCl-KCl solution at 500℃: scan rate = 1500 mV/s; working electrode = glassy carbon; experimental data (○); simulated curves (—)

일반적으로 회귀분석시 초기값은 회귀분석의

결과에 큰 영향을 미치기 때문에 다양한 초기값에서 curve fitting을 수행하였다. 초기값의 최적화 과정을 거친 후, 특정 스캔속도에 얻은 CV curve와 fitting 결과를 비교한 결과 매우 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다 (Fig. 1). 회귀분석은 실험값과 이론값 차이를 제곱한 것의 합을 최소화 하는 방향으로 진행되었다. 최적의 fitting 결과로부터 Eu^{3+}의 전극반응을 규정하는 핵심인자인 표준전위, 표준속도상수 및 transfer coefficient를 동시에 계산하는데 성공하였다.

3. 결론

LiCl-KCl 공융염에 있는 Eu^{3+}의 CV curve로부터 비선형 회귀분석을 통하여 Eu^{3+}의 환원반응에 대한 표준속도상수, 표준전위 및 transfer coefficient를 동시에 결정하는 방법론을 개발하였다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.