

Glassy Carbon 전극에서 염소의 산화/환원 반응특성 연구

윤달성, 백승우, 김시형, 김택진, 김광락, 심준보, 정재후, 안도희
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
 vds0127@kaeri.re.kr

1. 서론

전해제련공정은 정련공정 후 LiCl-KCl 염에 잔류하는 우라늄과 악티나이드 원소들을 액체카드뮴음극(LCC, Liquid Cadmium Cathode)을 이용하여 동시에 회수하는 공정이다. 따라서 파이로프로세스의 비 핵확산성을 입증하는 중요한 공정이다. 현재 우라늄 회수성능을 향상시키기 위한 연구로써 수지상 우라늄의 성장을 억제하기 위한 액체음극 구조개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 불활성 전극을 사용하는 양극의 특성에 대한 연구는 크게 알려진 바가 없는 상태다. 양극재료는 Glassy Carbon, Graphite, Pyrolytic graphite 등의 불활성 전극이 후보재료로 선정되었으며, 각 전극재료에 따라 전극표면에서 일어나는 반응의 열역학적 특성 및 전해반응에 미치는 영향을 규명하기 위한 실험이 진행되고 있다. 본 연구에서는 Glassy Carbon을 양극재료로 선택하여 양극전극 표면에서 일어나는 chlorine evolution 반응과 reduction반응의 메커니즘을 알아보고 Tafel plot으로부터 kinetic parameter를 계산해 보았다.

2. 실험 및 결과

LCC표면에서 U 및 TRU metal이 식 (1)와 같은 반응에 의해 회수되는 반면, 양극표면에서는 식(2)에 의해 LiCl-KCl 염이 분해되어 Cl₂ gas가 발생된다.



Cl₂ evolution kinetic data를 구하기 위해 Fig. 1과 같이 소형장치를 제작하였다. LiCl-KCl 용융염을 quartz cell에 넣고 500°C로 가열하여 녹였으며, working 전극은 Φ 1mm glassy carbon (GC), counter 전극은 Φ 3mm graphite, reference 전극은 pyrex membrane type의 Ag/AgCl 전극을 사용하

였다.

Fig. 2에서와 같이 Cell 내부에 전극을 배치하였으며, 전극주변에 Cl₂ gas를 효율적으로 bubbling시키기 위해 GC전극주변을 pyrex tube로 둘러쌌다. Cl₂ gas evolution 반응을 충분히 한 후 CV curve를 그려본 결과 Fig. 3과 같이 Cl⁻/Cl₂ peak이 뚜렷하게 나타났으며, Cl⁻/Cl₂ redox 전위가 1.2V 근처인 것을 확인하였다. Tafel plot은 1.5V에서 시작하여 5mv/s의 scan rate로 1V 까지 측정하였다. 이는 LiCl-KCl 내의 염소기체의 분압을 일정하게 유지하기 어렵기 때문에 1.2V 보다 큰 전위에서 충분히 Cl₂ evolution 반응을 진행 한 후, 1.2V 이하에서 전극주변에 있던 Cl₂ gas의 환원반응을 관찰하기 위해서이다. Fig. 4에 나타난 Tafel plot으로 부터 corrosion potential, 1.986V를 구할 수 있었으며, 산화기울기로부터 exchange current density (i₀)를 계산한 결과 301 μ A/cm² 이었다. 10mV 이하의 낮은 과전압 범위에서 linear polarization 거동을 Fig. 5와같이 나타내었으며, slop으로부터 식 (3)을 이용하여 양론계수 ν 를 구할 수 있었다.

$$\nu = (nFi_0/RT)(\partial E/\partial i)_{E \rightarrow 0} \quad \text{----- (3)}$$

Tafel plot으로부터 구한 i₀ (0.301 μ A/cm²)와 n=2 값을 식(3)에 대입하여 계산 한 결과, ν 값은 0.9943으로 이론 양론계수 1에 아주 가까운 것을 확인하였다. 또한 식 (4)로부터 R_{ct} = 110.67 Ω cm 값을 계산하였다.

$$R_{ct} = \nu RT / nFi_0 \quad \text{----- (4)}$$

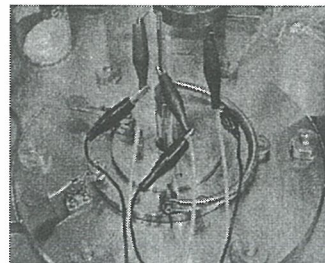


Fig. 1. Experimental apparatus

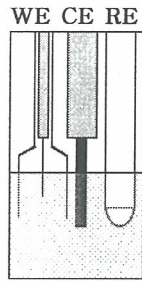


Fig. 2. Scheme of the quartz cell

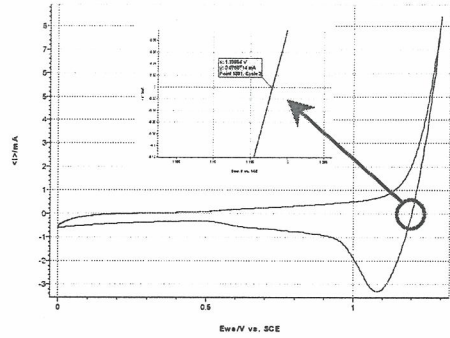


Fig. 3. CV curve of the Cl⁻/Cl₂ couple on GC electrode in LiCl-KCl

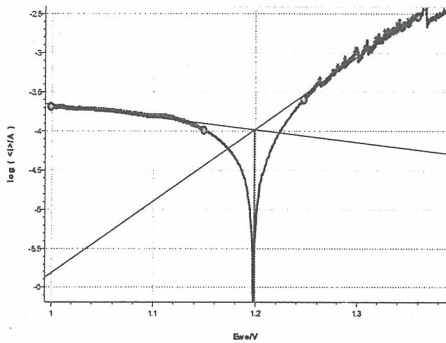


Fig. 4. Tafel plot for the Cl⁻/Cl₂ couple on a GC electrode in LiCl-KCl

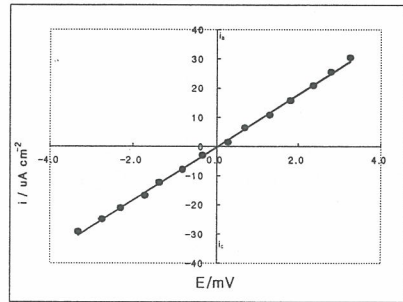


Fig. 5. Current(i) vs. Potential(E) plot for the Cl⁻/Cl₂ couple under a small polarization on a GC electrode in LiCl-KCl

3. 결론

본 연구는 500℃의 LiCl-KCl 용융염에서 GC 양극전극 표면에 일어나는 Cl⁻/Cl₂ 반응의 kinetic data를 얻기 위해 수행되었다. 용융염 내에 염소기체의 분압을 일정하게 유지시키기 위해 working 전극 주변으로 pyrex tube를 설치하였으며, 먼저 Cl⁻ 산화 반응 후, 이로 인해 전극주변에 생성된 Cl₂ gas를 환원시키는 방법으로 Tafel plot을 하였다. Tafel slop으로부터 exchange current density, *i*₀ 값을 구할 수 있었으며, 낮은 과전압 범위의 linear polarization slop으로부터 양론계수 *v*를 계산할 수 있었다. 위에서 구한 *i*₀와 *v*를 적용하여 R_{ct} 값을 계산하였다.

앞으로의 연구에서는 Graphite, Pyrolytic

graphite등의 양극재료에 대해서도 kinetic data를 구해야 하며, quartz cell 내부를 밀봉하고 내부압력을 조절하여 일정한 염소기체 분압에서 kinetic data를 계산하여야 정확한 값을 얻을 수 있을 것이다. 또한 식(4)로부터 구한 R_{ct}값을 Impedence 방법을 이용하여 구할 수 있으며 이들 값을 비교할 수 있을 것이다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.