

## 탄소전극을 사용한 금속산화물의 전해환원

최인규, 오승철, 정명수, 홍순석, 허진복

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 대덕대로 1045

[kvull@kaeri.re.kr](mailto:kvull@kaeri.re.kr)

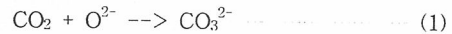
### 1. 서론

경수로용 산화물 사용후핵연료를 금속으로 전환하여 고준위 방사성폐기물의 독성을 감소시키면서 핵분열성 물질들을 재활용하기 위한 연구가 원자력 선진국들에 의해서 수행되어 왔다. 리튬금속을 사용하여 금속산화물을 금속으로 환원시키는 연구가 진행되던 중 디타늄산화물을 고온의 염화칼슘 용융염에서 전기화학적 방법으로 환원시키는 방법이 발표된 후[1] 염화리튬 용융염에서 우라늄산화물을 전기화학적 방법을 사용하여 금속으로 환원시키기 위한 연구가 진행되어 왔다[2-4]. 전해환원 공정은 우라늄산화물이 담긴 스테인리스 용기를 환원전극으로 사용하고 백금을 산화전극으로 사용하여 우라늄산화물의 98% 이상을 금속으로 환원시킬 수 있다. 그러나 백금은 값이 비쌀 뿐만 아니라 전해환원 과정에서 LiCl 용융염에 존재하는 Li<sup>+</sup>이온과 산소이온(O<sup>2-</sup>)과 반응하여 Li<sub>2</sub>PtO<sub>3</sub>를 생성하고 핵분열생성물인 Se<sup>2-</sup>과 반응하여 PtSe<sub>2</sub> 침전물을 만들면서 서서히 용해된다[5]. 백금전극은 Se과 같은 계열에 있는 Te<sup>2-</sup> 과도 반응하여 PtTe<sub>2</sub> 침전물을 형성할 것으로 예상하고 있다. 따라서 전해환원 공정의 경제성을 높이기 위해서는 값 싸고 보다 안정한 산화전극물질의 개발이 요구되고 있다. 탄소는 산화전극으로 사용하였을 때 산소이온과 반응하여 CO 또는 CO<sub>2</sub>를 생성하면서 소모되지만 값이 저렴하고 산화반응 전위를 수 백 mV 정도 낮출 수 있기 때문에 경제적인 이점이 있다. 탄소를 산화전극으로 사용하여 820℃ CaCl<sub>2</sub>에서 UO<sub>2</sub>를 환원시킬 때는 고온에서 환원된 우라늄 금속이 표면에 치밀한 막을 형성하여 UO<sub>2</sub> 내 산소이온이 용융염으로 용해되는 것을 방해하기 때문에 환원이 어렵고 전류효율이 나쁘다는 것과 650℃ LiCl 용융염에서는 우라늄산화물의 전해환원 중에 탄소입자가 용융염에 과량으로 생성되면서 전류효율을 떨어트린다는 것이 보고되었다[3].

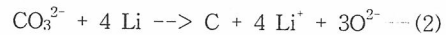
### 2. 본론

탄소전극에서 생성된 CO<sub>2</sub>는 용융염 내에 존재

하는 O<sup>2-</sup>이온과 다음과 같은 반응을 한다.



생성된 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>는 용융염에 용해된 Li 금속에 의해서 다시 환원되어 탄소입자가 되면서 산소이온을 다시 용융염에 내놓게 된다.



따라서 산화전극으로 사용한 탄소는 미세한 분말 형태로 용융염에 잔류하고 산소이온은 제거되지 않으므로 금속산화물로부터 용해된 산소이온에 의해서 증가하게 된다. 우라늄산화물과 탄소막대를 환원전극과 산화전극으로 각각 사용하여 이론전하량의 약 200%를 걸어주었을 때의 산소이온 농도가 초기의 0.83wt%에서 0.88wt%로 증가하였다. 반면에 우라늄산화물 대신 스테인리스 스틸 봉을 환원전극으로 사용하였을 경우에는 걸어준 전체 전하량의 약 30%만 산소이온을 감소시키는데 사용되고 나머지 70% 전하량은 스틸봉에서 생성된 리튬금속에 의해서 산화전극 주변에 생성된 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>이온을 환원시켜 탄소분말을 만드는데 사용된 것으로 나타났다.

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온의 생성을 억제하기 위해서 Li<sub>2</sub>O를 가하지 않은 순수한 LiCl 용융염에서 TiO<sub>2</sub>와 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 환원시키는 실험을 이론전하량의 약 200%까지 일정전류를 가해주면서 각각 수행하였다. 전해환원 반응 초기에는 산소이온이 존재하지 않기 때문에 LiCl가 분해하는 전위인 3.4 V 이상의 cell 전위에서 전기분해가 되면서 산화전극에서는 염소(Cl<sub>2</sub>) 가스가 생성된다. 전해환원 반응 초기에는 산화전극에서 염소가스만 발생하지만 환원전극에서 금속산화물이 금속으로 환원되면서 용해된 산소이온이 산화전극에 도달하게 되면 CO 또는 CO<sub>2</sub>가 생성되면서 탄소전극이 소모된다. 초기에 발생하는 염소가스는 독성이 있기 때문에 배출되는 염소가스는 NaOH로 염기성으로 만든 증류수를 통과시켜 중화시켰다. 또한 Fig. 1과 같

이 염기성용액에 페놀프탈레인 지시약을 넣어 과량의 염소가 발생하여 용액이 산성으로 변하는지 여부를 판단할 수 있도록 하였다.

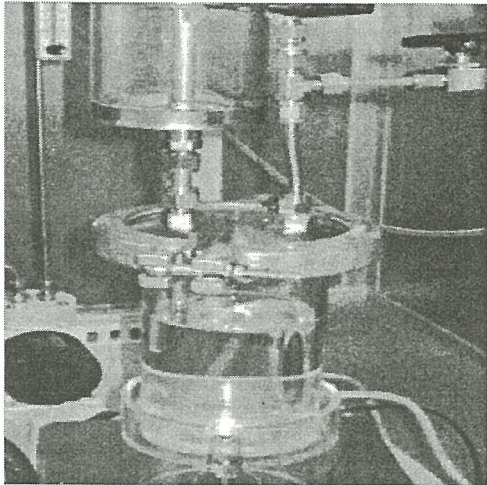


Fig. 1. Neutralization apparatus of Cl gas.

이론전하량의 200%를 걸어준 후 반응을 종료하고 환원전극에서 분리한 결과물을 LiCl를 제거하기 위해서 에타놀로 씻어 XRD로 측정된 결과 각각 티타늄(Ti) 금속과 탄탈륨(Ta) 금속이 얻어졌음을 확인할 수 있었다. 탄소분말은 거의 생성되지 않았으며 전류효율은 최소한 50% 이상이었다.

### 3. 결론

백금 대신에 탄소를 소모성 산화전극으로 사용하여 이산화티타늄과 오산화탄탈륨을 전해환원시키는 실험을 수행하였다. 산소이온이 용융염에 존재할 경우 탄산염이온이 생성되면서 탄소분말이 용융염에 생기는 것을 막기 위하여 산화리튬을 가하지 않고 이론전하량의 200%를 걸어주었을 때 각각의 산화물로부터 상응하는 금속을 얻을 수 있었다.

이 방법의 가장 큰 단점은 독성이 큰 염소가스를 생성한다는 점과 생성된 염소가스가 산화전극의 금속덮개의 내부를 부식시킨다는 점이다. 또한 매질인 LiCl를 분해시키기 때문에 LiCl 염을 보충해주어야만 한다.

용융염에 산화리튬이 존재할 경우, 용해된 리튬 금속을 최소한도로 줄일 수 있는 연구가 수행되어야 할 것이다.

### 4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

### 5. 참고문헌

- [1] G. Z. Chen, D. J. Frey, T. W. Farthing, "Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride", *Nature*, 407, pp. 361-364 (2000).
- [2] S. D. Herrmann, S. X. Li, "Separation and recovery of uranium metal from spent light water reactor fuel via electrolytic reduction and electrorefining", *Nuclear Tech.*, 171, pp. 247-265 (2010).
- [3] Yoshiharu Sakamura, Masaki Kurata, Tadashi Inoue, "Electrochemical reduction of  $UO_2$  in molten  $CaCl_2$  or  $LiCl$ ", *J. Electrochem. Soc.*, 153, pp. D31-D39 (2006).
- [4] Yoshimura Sakamura, Takashi Omori, "Electrolytic reduction and electrorefining of uranium to develop pyrochemical reprocessing of oxide fuels", *Nucl. Tech.*, 171, pp. 266-275 (2010).
- [5] Jin-Mok Hur, Tack-Jin Kim, In-Kyu Choi, Jae-Bum Do, Sun-Seok Hong, Chung-Seok Seo, "Chemical behavior of fission products in the pyrochemical process", *Nucl. Tech.*, 162, pp. 192-198 (2008).