

전기화학적 임피던스 분석법을 이용한 우라늄 전착 특성 분석

김가영, 김시형, 윤달성, 백승우, 김택진, 김광락, 심준보, 정재후, 안도희
 한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045
 gkim@kacri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료 건식처리공정 (pyroprocess)는 사용후핵연료로부터 핵연료물질을 회수하는 환경친화적인 재활용 공정기술이다. 그 중 전해제련공정 (electrowinning)은 LiCl-KCl 용융염에 잔류하는 우라늄과 악티나이드 원소들을 액체카드뮴음극 (liquid cadmium cathode, LCC)에 전착시켜 회수하는 공정이다. 기존의 연구에서는 cyclic voltammetry (CV), chronopotentiometry (CP) 측정 등을 통해 우라늄 전착에 관한 전기화학적 특성 분석을 실시하여 왔다.

전기화학적 임피던스 분석법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)은 미소한 교류전원을 이용하여 주파수를 변화시켜 가면서 각 시스템을 저항, 캐패시턴스, 인덕턴스 등의 전기적 요소로 분석해 내는 기법이다 [1-2]. 다른 전기화학 분석 기법과 비교하여 측정 대상에 인가되는 교류전원의 진폭이 적고, 전기화학적 측정 과정에 의한 측정 시스템의 물성 변화를 최소화 할 수 있어 비파괴 분석으로 널리 사용되고 있다. 또한, 복소저항인 임피던스가 실수부와 허수부로 구성되며, 넓은 주파수 범위에 걸쳐 측정되므로 다양한 시간 범위의 전기화학적 특성을 평가할 수 있는 장점이 있다 [3]. 따라서, 임피던스 분석법을 적절히 활용하면 전극 표면의 산화/환원반응, 부식, 전기이중층 등의 구조적/기능적 측면에 대한 정보를 파악할 수 있다.

본 연구에서는 임피던스 분석법을 이용하여 우라늄 전착 반응 메커니즘을 분석하고자 하였다. 이를 위한 기초연구로서, 액체카드뮴전극 대신 고체전극 (Mo)을 이용하여 CV 곡선 및 임피던스 곡선을 측정하고 등가회로 (equivalent circuit)를 구성하여 우라늄 전착에 관련된 전기화학적 특성을 분석하였다.

2. 본론

2.1 Cyclic voltammetry (CV) 측정

CV 곡선 측정을 통하여 고체전극 (Mo)에서 일어나는 우라늄의 산화, 환원 반응을 관찰하였다. 작업전극과 상대전극은 각각 Mo (dia. = 1 mm,

surface area = 0.22 cm²)과 graphite (dia. = 3 mm)를, 그리고 기준전극으로는 직경 1 mm의 Ag 선을 1 wt% AgCl이 담긴 pyrex tube에 장입하여 사용하였다. 용융염 (LiCl-KCl)은 내경 45 mm의 알루미늄나 도가니에 담가 전해조로 사용하였으며, 모든 측정은 Ar(g) 분위기의 글러브박스 내에서 온도 773 K에서 수행되었다. 이때 산소와 수분은 모두 5 ppm 이하로 유지되었다.

Fig. 1은 1 wt% (0.167 mol%) UCl₃의 CV 곡선 측정 결과이다. 그림에서 보이듯이, 우라늄의 산화, 환원 peak potential은 각각 -1.39와 -1.43 V로 관찰되었다. 또한, -1.15와 -1.33 V 부근에서도 추가의 산화, 환원 반응이 관찰되었는데, 이는 우라늄의 단일층 흡, 탈착 (monolayer adsorption/desorption) 또는 흡착된 우라늄 이온(U³⁺)과 염화물 형태의 우라늄 (U sub-chloride) 간의 산화환원 반응과 관계된 것으로 보고되고 있다 [4].

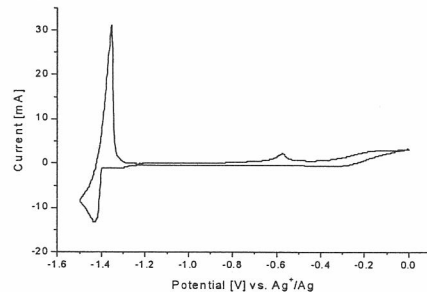


Fig. 1. Cyclic voltammogram for 1 wt% UCl₃ in LiCl-KCl at 773 K on Mo electrode with scan rate of 50 mV/s.

2.2 EIS 측정

CV 곡선 측정에 사용된 동일한 셀을 이용하여, -1 V와 -1.45 V의 전압을 가하면서 10⁵ - 10¹ Hz 범위의 주파수 및 10 mV의 진폭 조건에서 임피던스 측정을 실시하였다. Fig. 2-3은 각 전압조건에서 측정한 임피던스 결과를 Nyquist plot으로 도시한 것이다. 이때, x축과의 고주파수 절편은

용융염 저항 (R_s)을 나타낸다. 위 임피던스 곡선들은 등가회로를 구성하여 피팅 분석 (fitting analysis) 하였다. 그 결과, -1 V에서는 bulk에서 전극 표면으로의 물질전달 (Warburg response)과 전기이중층에 충전 (double layer charging)되는 현상이 일어나는 것으로 나타났으며, -1.45 V에서는 U^{3+} 이 전극표면으로 공급됨과 동시에 U로 환원되고 (polarization), 전극 표면을 따라 이동 (surface diffusion)하면서 lattice를 형성하는 것으로 분석되었다. 용융염의 저항(R_s)은 약 $0.011 - 0.012 \Omega \cdot cm^2$, U^{3+} 의 환원에 관여하는 전자전달 저항 (R_p)는 $0.044 \Omega \cdot cm^2$ 로 측정되었다.

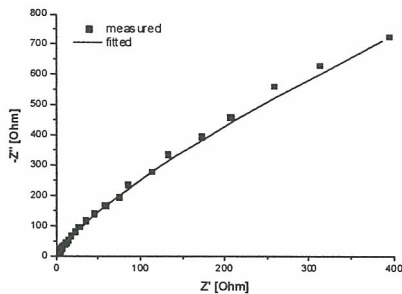


Fig. 2. Complex impedance spectra for 1 wt% UCl_3 in LiCl-KCl at 773 K on Mo electrode at -1 V Ag^+/Ag . The impedance data from 2×10^4 to 1 Hz were fitted into equivalent circuit.

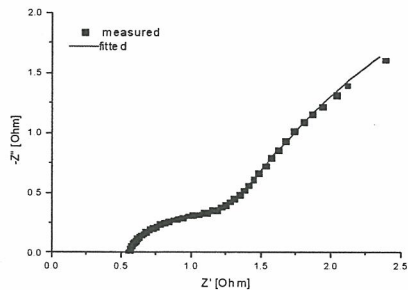


Fig. 3. Complex impedance spectra for 1 wt% UCl_3 in LiCl-KCl at 773 K on Mo electrode at -1.45 V Ag^+/Ag . The impedance data from 5×10^3 to 0.5 Hz were fitted into equivalent circuit.

3. 결론

본 연구에서는 전기화학적 임피던스 측정을 통해 고체전극에서 일어나는 우라늄의 전착 메커니즘을 분석하였다. 그 결과, 용융염 bulk에서 전극

표면으로의 물질 전달 (mass transfer), 전극계면에서 U^{3+} 으로의 전자전달 (charge transfer) 외에, 환원된 U가 표면을 따라 이동하여 (surface diffusion) lattice를 형성하는 요소가 관여된 것을 알 수 있었다. 이와 같은 고체 전극에서 얻어진 결과를 바탕으로, 앞으로 실제 전해제련공정에서 사용되는 액체카드뮴전극을 이용하여 우라늄 전착거동에 관한 전기화학적 임피던스 분석을 수행할 예정이다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

- [1] J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems", John Wiley & Sons, New York (1987).
- [2] E. Barsoukov and J.R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Application", 2ed., Wiley-Interscience (2005).
- [3] Journal of the Korean Electrochemical Society, Vol.13, No.4, pp. 223-234, 2010.
- [4] Electrochimica Acta, Vol.49, No. 15, pp. 2471-2478, 2004.