

다양한 pH의 탄산염 및 NaCl 용액에서 UO₂와 SIMFUEL 전극의 전해 특성 비교

김광욱, 이근영, 성세름, 현준택, 이일희, 이근우
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989-111
 nkwkim@kaeri.re.kr

1. 서론

UO₂ 또는 우라늄 혼합산화물의 산 또는 알칼리 용액에서의 산화용해 시, 이들 물질의 전기화학적 산화-환원 거동의 이해는 이들 용액에서 용해 기구를 정확히 이해하는데 필요하다. 또한 최근 우라늄 산화물의 용해처리를 위해 개발된 탄산염 용해 공정 COL (Carbonate-based Oxidative Leaching)에서는 산화제로 과산화수소를 사용하는데 [1], 탄산염 용액에서 과산화수소가 자체 분해되어 과산화수소의 소모량이 많아지고 용액의 농도가 변화되는 문제를 발생하므로 산화제를 사용하지 않는 대체 용해 방법의 확보를 위해서도 우라늄 산화물의 전해 용해 특성 연구가 필요하다.

지금까지 UO₂ 또는 SIMFUEL의 양극 산화의 연구는 모두 사용후핵연료의 지하처분 시 사용후핵연료의 부식 용해를 규명하기 위한 연구 관점에서 대부분 UO₂ 산화-환원 평형 전위 영역에서의 연구되어 왔고, UO₂ 산화-환원 평형전위 보다 큰 영역의 전위 범위에서 UO₂와 SIMFUEL 전해 용해에 대한 연구는 거의 이루어지지 않은 상태이다.[2] 본 연구의 이전 연구에서 산소가 발생하는 전위 보다 높은 전위에서 UO₂의 용해가 급격히 증가하고, 전위가 확장되는 영역에서는 우라늄 산화물의 전해 특성이 매우 크게 변화되는 것을 관찰하였다.

따라서 본 연구에서는 우라늄 산화물의 전체적인 전해 특성을 비교 평가하기 위하여 cyclic voltametry 방법을 사용하여 여러 pH 조건의 탄산염과 NaCl 용액에서 UO₂와 SIMFUEL 전극의 전해 특성을 비교 연구하였다.

2. 본론

2.1 실험

양극으로 사용되는 UO₂와 SIMFUEL는 직경 8.2mm, 길이 10mm의 펠렛으로 전극 터미널로 사용되는 SUS 봉과 테프론 슬리브 내에서 연결되어 전극으로 사용하였다. SIMFUEL은 Origen

code 계산에 의해 사용후핵연료에 주요 핵종으로 존재하는 TRU를 제외한 16개 성분의 금속산화물을 이용하여 제조되었다. 전해 셀은 pH가 조절된 50 mL 용액의 0.5 M 탄산용액에 UO₂ 전극과 참조전극으로 SSE (Ag/AgCl), 대응전극으로 Pt을 장착하여 구성하였다. 전극 표면은 금강석 (No. 400, 800, 1200)과 0.5μm 알루미늄을 순차적으로 사용하여 연마하였으며, 이후 증류수로 철저히 세척하여 사용하였다. Cyclic voltammogram (CV)은 -1.5V ~ +4.5 V(vs SSE) 범위에서 측정되었고, 이때 전해 과정에서 발생하는 산소가 전극 표면 모여 전해 반응 측정에 영향을 주는 것을 최소화하기 위하여 표면을 상부로 향하도록 하였다. 용해 후 전극 표면을 절단하여 SEM, 및 EPMA를 사용하여 전극 표면 상태를 분석하였다. 용액 중의 U 농도는 ICP를 이용하여 분석하였다.

2.2 결과 및 토의

UO₂는 식 (1)과 같이 여러 단계를 거쳐 UO₂²⁺ 형태로 용해되며, 이후 전극 표면의 조건에 따라 UO₃·xH₂O의 부식 생성물로 변화될 수 있고, 용액에 탄산염 이온이 존재 시 복잡한 UO₂(CO₃)_x^{y-} 착물 형태로 존재하거나, UO₂(CO₃)xH₂O의 부식 생성물이 형성될 수 있다.

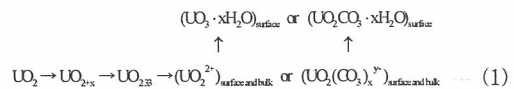


그림 1에는 UO₂ 전극에서의 CV가 나타나 있다. 그림 1의 P1은 UO₂ 구조내 입도 경계에 존재하는 비양론성의 UO_{2+x}의 산화에 의한 것이고, P2는 UO₂의 UO_{2.33}으로 산화에 의한 것이며, P3는 UO_{2.33}이 UO₂²⁺로 산화에 의한 것이다. P4는 UO₂²⁺로의 환원에 의한 것이고, P5는 UO_{2+x} 또는 부식생성물의 환원에 의한 것이다. 그림2에는 UO₂와 SIMFUEL 전극에서 산소 발생이 일어나는 약 +1 V보다 훨씬 높은 +4.5 V까지의 전위 영역에서 반복적 CV가 나타나 있다. SIMFUEL 전극에서는 UO₂ 전극에서 보이는 피크들이 불분명

하게 나타나며, UO_2 전극에 비하여 전체적으로 매우 큰 충전전류가 나타나는 것을 볼 수 있는데 이것은 SIMFUEL 전극 내의 epsilon 입자라 불리는 금속 입자 (Ru, Pd, Mo)와 3가 희토류 금속의 UO_2 격자 침입에 의한 전기전도도 증가 및 SIMFUEL 내 UO_2 이외에 부분적 금속산화물의 산화에 의한 것으로 생각된다. 그림2에서는 산소 발생전위를 넘어 전극 표면에 생성되는 $UO_2(CO_3) \cdot xH_2O$ 부식 생성물에 의해 전극 표면에서의 산소 발생이 억제되어 나타나는 P6가 나타나고 이 피크와 산소 발생전류는 반복되는 CV에서는 급격히 줄어드는 것을 보인다.

그림 2에는 pH가 변화되는 탄산염 용액에서의 UO_2 와 SIMFUEL 전극의 CV가 나타나 있다. pH가 낮아질수록 부식 생성물이 $UO_2(CO_3)$ 형태에서 UO_2HCO_3 로 변함에 따라 전극 표면에서의 산소 발생 억제효과가 줄어들어 P6의 피크가 줄어들면서 산소 발생 전류가 증가하여 연속적 CV에서도 전류의 증가와 CV의 재현성이 좋아짐을 관찰할 수 있었다.

그밖에 본 연구에서는 pH 변화에 따른 NaCl 용액에서 UO_2 와 SIMFUEL 전극의 CV 비교를 하였으며, pH 변화에 따른 탄산염 및 NaCl 용액에서 평형 corrosion potential이 비교 측정되었다.

3. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업 일환으로 수행된 연구결과입니다.

4. 참고문헌

- [1] K.-W. Kim, et al., Nuclear Technology, 166,170(2009).
- [2] B.G. Santos, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, J. Electroanal. Chem. 586 (2006) 1.

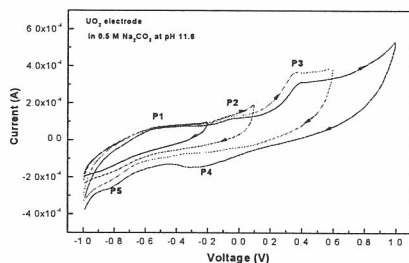


Fig. 1. UO_2 전극의 cyclic voltammogram.

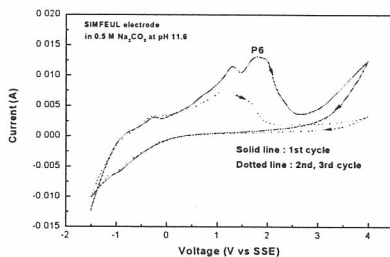
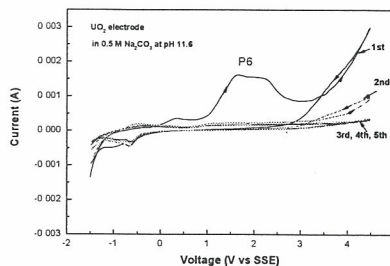


Fig. 2. UO_2 와 SIMFUEL 전극에서 +4.5 V까지 확장된 cyclic voltammogram.

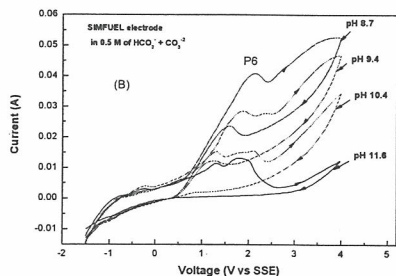
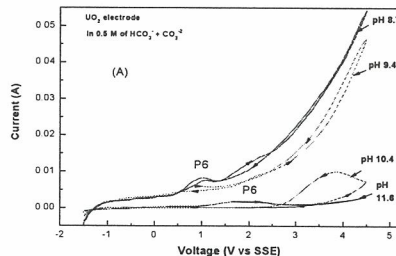


Fig. 3. pH가 변화되는 탄산염 용액에서 UO_2 와 SIMFUEL 전극의 cyclic voltammogram.