

고온 용융염 내 Eu(III) 이온의 자발적 환원반응 연구

배상은*, 김대현, 이나리, 김종윤, 조영환, 박태홍, 연제원
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
*sebae@kaeri.re.kr

1. 서론

우리나라는 사용후핵연료의 부피감용 및 핵연료의 재활용을 위해 건식법인 파이로 공정 연구를 집중적으로 수행하고 있다. 파이로 공정은 고온 용융염에서 사용후핵연료의 원소를 전기화학적 방법으로 환원-산화 반응을 되풀이하는, 즉 원소들의 전기화학적 반응 특성 차이를 이용한다. 고온 용융염 내 U, Pu, Np와 같은 악티나이드 원소는 +3가 산화수뿐만 아니라 +4가 산화수도 존재하기 때문에 사용후핵연료가 포함된 고온 용융염 매질에는 다양한 원소와 산화수가 혼합된 매우 복잡한 계라고 할 수 있다.

파이로 공정을 진행함에 따라 용융염 전해질에 섞여 있는 다양한 원소들은 전극에 가해진 전위에 따라 다른 산화수로의 산화환원 반응이 일어날 뿐만 아니라 반응 생성물간의 전이동 반응에 의해 산화수가 변화하는 등 다양한 화학적, 전기화학적 반응이 존재한다. 파이로 공정을 성공적으로 실증하기 위해서는 이러한 고온 용융염 내 악티나이드 및 란타나이드 원소의 화학반응 정보를 반드시 확보하여야 한다. 본 연구에서는 사용후핵연료의 원소중 하나인 Eu(III)를 선택하여 고온 용융염 매질에서의 자발적 환원반응 특성을 연구, 보고하고자 한다.

2. 실험

LiCl-KCl 고온 용융염 내 전기화학 실험은 아르곤 기체를 채운 글러브 박스에서 모든 실험을 수행하였다. ($H_2O < 1ppm$, $O_2 < 1ppm$) 글러브 박스 하단부에는 온도를 500°C 이상 유지할 수 있는 전기로를 부착하여 고온 용융염 실험 환경을 구성하였다.

LiCl-KCl 공용염, $EuCl_3$ 는 알드리치사에서 구입하여 전처리 없이 사용하였다. 전기화학 셀은 알루미늄을 이용하여 제작하였고 작업전극으로는 텅스텐을, 기준전극으로는 1 mol% AgCl이 녹아있는 LiCl-KCl 공용염에 은선을 넣어 사용하였다. 포텐시오미터는 Gamry사의 Reference 3000과 Autolab사의 PGSTAT장비를 사용하였다.

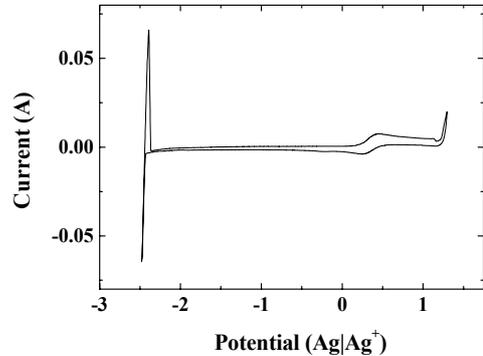


Fig. 1. Cyclic voltammogram of Eu(III) dissolving in a high temperature LiCl-KCl molten salt medium.

3. 결과 및 토의

Fig. 1은 고온 용융염에서 Eu(III) 이온을 녹여 측정된 순환전압전류 (CV) 곡선이다. Fig. 1에 나타난 것처럼 Eu(III) 이온은 약 +0.3 V 영역에서 Eu(II) 이온으로의 환원전류가 나타난다. 또한 +0.5 V 근처에서 환원된 Eu(II)이온의 산화전류가 나타난다. 고온 용융염에서 Eu이온은 CV 결과에서 나타난 것처럼 +2/+3 가이온간의 산화환원반응만 있을 뿐, 다른 전기화학 반응이 관찰되지 않는다.

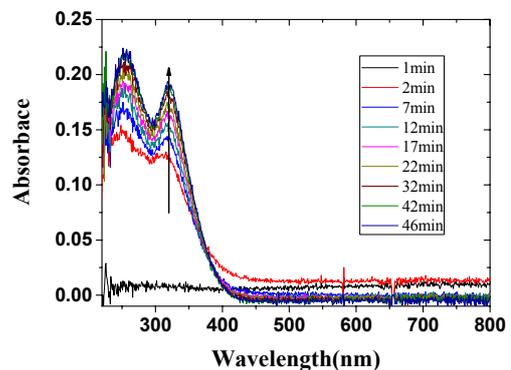


Fig. 2. Time-dependence of UV-VIS absorption spectra of Eu(III) dissolving in a high temperature LiCl-KCl molten salt medium.

Fig. 2는 450°C의 LiCl-KCl 고온 용융염에 Eu(III) 이온을 녹인 후 시간에 따른 흡수분광 스펙트럼을 보여주고 있다. Fig. 2는 전체 파장 범위 중 260 nm와 322 nm에서 강한 흡수 bands가 측정됨을 보여주고 있으며 흡수 bands가 시간에 따라 점차 증가함을 나타내고 있다. 이 흡수 bands는 Eu(III)의 f-d 흡수전이 에 의해 나타나는 것으로 알려져 있기 때문에, 결론적으로 고온 용융염에 Eu(III)를 첨가했을 때 자발적 환원반응에 의해 Eu(II) 이온이 생성되어 Eu(II) 이온의 흡수 신호가 증가한다고 할 수 있다.

Fig. 3은 Eu(III) 이온이 녹아있는 고온 용융염에 W 회전디스크 전극을 사용하여 측정된 선형주사곡선이다. 비교하기 쉽게 하기 위하여 측정 전류값에 절대치를 구하여 도시하였다. 이 결과는 회전디스크 전극을 1600 rpm의 속도로 전극을 회전하면서 측정된 전위-전류 곡선이다. Fig. 2에서도 보인 것처럼 +0.44 V에서 산화환원전류의 영점 전류가 측정되며 +0.44 V를 기준으로 양의 전위에서는 Eu(III)의 산화전류가, 음의 전위에서는 Eu(III)의 환원전류가 측정된다. 측정된 전류값을 이용하여 고온 LiCl-KCl 용융염 내 녹아있는 Eu(II)와 Eu(III) 비를 측정할 수 있다. 그 결과 첨가한 Eu(III)의 43 mol%가 Eu(II) 이온으로 자발적 환원이 되었다는 것을 알 수 있었다.

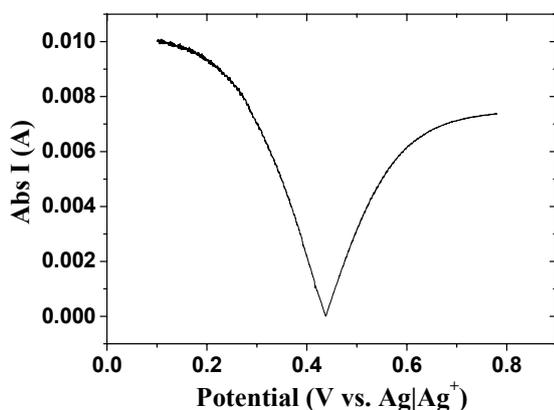


Fig. 3. Linear sweep voltammogram obtained from W RDE at 1600 rpm, immersed in LiCl-KCl melt containing EuCl₃. Scan rate was 4 mV/s.

4. 결론

흡수분광법과 전기화학측정법을 이용하여 Eu(III) 이온이 녹아있는 LiCl-KCl 고온 용융염 매질에서 Eu(III)이온의 자발적 환원반응을 측정하였다. 흡수분광법 결과에 따르면 고온 용융염에 Eu(III) 이온을 녹이면 자발적 환원반응에 의해 Eu(II)이온이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 전기화학적 측정법을 이용하여 자발적 환원반응에 의해 생성된

Eu(II) 이온의 농도를 측정한 결과 약 43 mol%가 환원되었음을 확인하였다.

5. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업의 지원받았습니다.

6. 참고문헌

- [1] Y. J. Park, T. J. Kim, Y. H. Cho et al., *Bull. Kore. Chem. Soc.*, **29**, 127, 2008.
- [2] S.-E. Bae, Y. J. Park, et al., *Electrochim. Acta*, **55**, 3022, 2010.
- [3] T. J. Kim, A. Uehara, T. Nagai, et al., *J. Nucl. Mater.*, **409**, 188, 2011.
- [4] B. Y. Kim and J.-I. Yun, *ECS Electrochem. Lett.*, **2**, H54, 2013.