

LiCl-KCl-UCl₃-NdCl₃ 용융염에서 U/Nd 전기화학 거동

김시형^{1*}, 김가영¹, 심지형², 심준보¹, 김택진¹, 정재후¹, 백승우¹, 안도희¹

¹한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

²한양대학교, 서울특별시 성동구 왕십리로 222

*exodus@kaeri.re.kr

1. 서론

파이로 공정의 전해제련 기술은 U 등의 악티늄족 원소를 LCC(Liquid Cadmium Cathode)에 전착시키는 공정이다. U/Nd 성분이 포함된 LiCl-KCl 용융염에서 고체음극과 LCC를 이용한 CV(Cyclic Voltammetry)를 수행하여 U/Nd 이온의 산화-환원 거동을 관찰하였다. 그리고, U 수지상이 형성되지 않는 것으로 알려진 472°C 이하 조건에서[1] 전착을 수행하여 LCC에서의 U/Nd 전착거동을 관찰하였다.

2. 본론

2.1 실험 방법

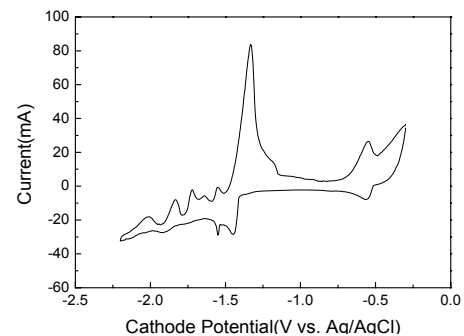
직경 15 cm, 깊이 15 cm의 알루미늄 전해조에 LiCl-KCl-2wt%NdCl₃와 UCl₃가 혼합된 염을 장입한 후 450 ~ 460°C 로 가열하고, 고체음극 또는 LCC를 이용하여 CV 및 전착실험을 수행하였다. 음극재료로 사용되는 카드뮴은 약 210 g 씩 직경 5 cm의 알루미늄 도가니에 장입되었고, 양극은 불활성 반응을 하는 glassy carbon 2개를 묶어서 전해조에 장입하였다. 불활성 양극을 사용하고 있으므로 전착실험을 수행할수록 염 중의 U와 Nd 양은 점점 고갈된다. 물질이동을 원활하게 하기 위해서 전착되는 동안 70 rpm으로 염을 교반 하였다. 전착 반응에 따른 U, Nd 농도변화를 정성적으로 평가하고, 또한 기준전극의 상태를 평가하기 위해 100 mV/s 주사속도로 CV를 수행하였고, LCC로 전착을 수행하기 위해 50 ~ 80 mA/cm²의 정전류를 인가하였다.

2.2 CV 및 전착거동

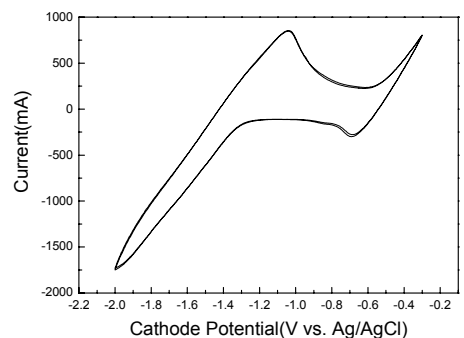
LiCl-KCl-2wt%UCl₃-2wt%NdCl₃염을 450°C로 가열한 후, 염 상의 U, Nd 성분을 확인하기 위해 고체 텅스텐 음극을 이용하여 Fig. 1(a)와 같이 CV를 수행하였다. Fig. 1(a)에서 -0.5 V 부근에 나타난 피크는 염 속에 Cd 이온이 녹아 있음을 나타내고, -1.4 V와 -2.0 V는 각각 U 이온과 Nd 이온에 해당

된다. 두 전위 사이에 여러 개의 피크가 생성되었는데, 이는 고체음극 표면에 U, Nd 보다 먼저 코팅된 Cd 성분이 Nd와 같은 희토류 금속과 결합함으로써 인해 금속간 화합물(intermetallic compound)이 생성되기 때문으로 알려져 있다[2,3]. 따라서, Cd 이온이 포함된 염에서는 고체음극을 이용하면 Nd 성분은 -1.5 V부터 환원이 시작됨을 알 수 있다.

Fig. 1(b)는 LCC를 이용하여 CV를 수행한 것으로서, 고체음극에서의 CV와 상당히 다른 형상을 보여주고 있다. -1.3 V 부터 환원전류가 흐르기 시작하여 -2.0 V 까지 전류가 계속 증가하는 경향을 보이므로, LCC와 같은 음극에서 구한 CV에서는 염 속에 용해되어 있는 성분의 환원 전위를 구별하기가 용이하지 않았다.



(a) CV on solid w cathode



(b) CV on liquid cadmium cathode

Fig. 1. CV for LiCl-KCl-UCl₃-NdCl₃.

Cd lead가 연결된 LCC를 용융염 속에 장입하면 LCC의 OCP(Open-Circuit Potential)는 -0.55 V 이었다. 용융염을 70 rpm으로 교반하면서 50 mA/cm²

로 전착을 수행하면 Fig. 2와 같은 전위곡선이 나타난다. 전착 초기에는 -1.7 V의 전위가 걸리고 약 1 시간 후에 -1.9 V 까지 하강한 후 다시 -1.6 ~ -1.7 V로 상승하는 경향을 보여주고 있다. 전착 후에 LCC 도가니를 전해조 위로 들어 올려 육안 관찰하였는데 U 수지상과 같은 전착물이 도가니 바깥으로 성장하지 않았다(Fig. 3).

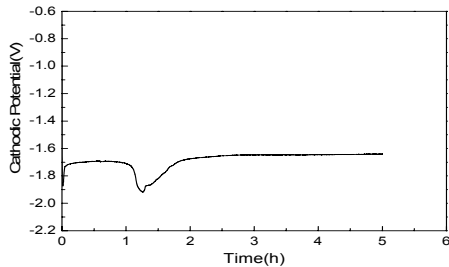
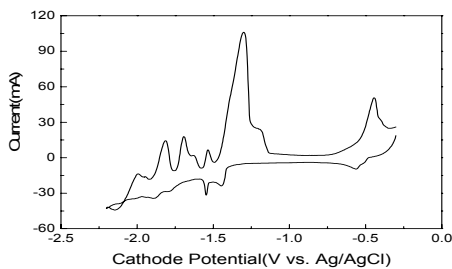


Fig. 2. Electrodeposition on LCC at 50mA/cm².

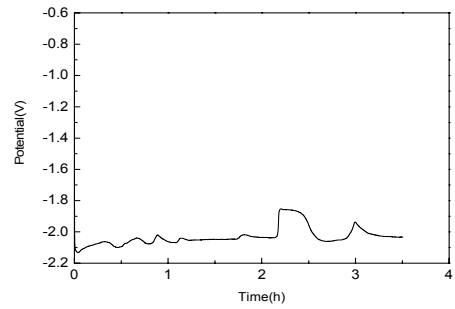


Fig. 3. LCC crucible after the electrodeposition.

Fig. 2의 전착 실험이 종료된 후 염 속에 고체 텅스텐 음극을 장입하여 CV를 수행하였는데, Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 염 중에는 Cd 뿐만 아니라 U, Nd가 여전히 많이 분포하고 있음을 알 수 있다. 211 g의 Cd를 직경 5 cm의 알루미늄 도가니에 장입한 후 80 mA/cm²로 전착실험을 수행하였고, Fig. 4(b)와 같은 전위곡선을 얻을 수 있었다. 전착 초기에 -2.1 V 전위를 유지하다가 약 2 시간 이후에 -1.8 V 근처까지 상승한 후 -2.0 V까지 하강하는 거동을 보여주고 있다. Fig. 2보다 전위크기가 음극 쪽으로 더 증가한 것은 전류밀도가 더 높아졌기 때문이며, 이로 인해 Nd의 전착양도 늘어날 것으로 예측된다.



(a) CV



(b) electrodeposition at 80mA/cm²

Fig. 4. CV and electrodeposition at LiCl-KCl-UCl₃-NdCl₃.

3. 결론

고체음극 이용한 CV에서 U와 Nd의 환원전위는 각각 -1.4 V, -2.0 V 근처로 구분되었으나, LCC 에서는 U, Nd 성분이 환원되는 전위를 구분하기가 어려웠다. 50 mA/cm²와 80 mA/cm²로 전착을 수행하면 초기전위는 각각 -1.7 V와 -2.1 V 이었으며, 전착온도가 460°C 이하로 유지됨으로 인해 수행된 전착시간 내에서는 U 수지상이 LCC 도가니 밖으로 성장하는 거동이 관찰되지 않았다.

4. 감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (원자력연구개발사업, 2012M2A8A5025699).

5. 참고문헌

- [1] T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams Vol.1, American Society for Metals, (1986).
- [2] S.H. Kim, S. Paek, T.J. Kim, D.Y. Park and D.H. Ahn, Electrochimica Acta, 85, 332-335 (2012).
- [3] Y. Castrillejo, R. Nermejo, A.M. Martinez, E. Barrado, P.D. Arocas, Journal of Nuclear Materials, 360, 32-42, (2007).