

LiCl-KCl 공용염 내 지르코늄 화학거동 규명 연구

차한림, 윤종일*

한국과학기술원, 대전광역시 유성구 대학로 291

*jiyun@kaist.ac.kr

1. 서론

중준위방사성폐기물인 지르코늄(Zr) 합금 폐피복관에서 Zr을 회수하는 기술의 개발은 방사성폐기물 감축에 있어서 중요하다[1]. 파이로프로세싱과 공정 연계 및 내장재 부식 측면에 있어 LiCl-KCl 공용염에서 회수를 진행하는 것이 적합한 것으로 여겨진다[1,2], 산화환원특성이 타 원소들에 비해 복잡하여 명확한 규명이 필요한 실정이다[3]. 이에 본 연구에서는 흡수분광법, 전압전류법과 같은 in situ 분석법 및 엑스선광전자분광법(XPS)과 같은 ex situ 분석법을 적용하여 500°C LiCl-KCl 공용염 내 Zr과 그 이온들의 화학거동에 대해 조사하였다.

2. 본론

2.1 실험 환경

Sigma-Aldrich사의 순도 99.99% LiCl-KCl 무수화물(LiCl 44wt.%), 동사의 순도 99.99% ZrCl₄ 무수화물, 그리고 Alfa-Aesar사의 순도 99.5% Zr 호일(두께 0.127 mm)을 사용했다. 엑스선광전자분광법을 제외한 모든 실험은 Ar 기체(99.9999%, H₂O, O₂ < 1 ppm)가 충전된 불활성 조건의 글러브 박스에서 진행되었다. 공용염은 분광분석과 전기화학적 분석을 동시에 수행할 수 있는 특수 제작된 전기로를 이용하여 준비했다. 전위 가변기는 Autolab사의 PGSTAT-302N을 사용했으며 작업전극 및 상대전극으로 W 전극을, 기준전극으로 Ag/AgCl 전극을 사용했다. 이외 상세한 실험 장비의 구조는 이전에 발표된 타 논문에 기술된 내용과 동일하다[4].

2.2 역불균등화 반응의 생성물 분석

무색 투명한 LiCl-KCl 공용염에 ZrCl₄를 용해하여 얻을 수 있는 Zr(IV)는 투명하고 색을 띠지 않으나, ZrCl₄-LiCl-KCl 시스템에 Zr 금속을 투입하면 눈으로 변화를 확인할 수 있을 정도의 빠른 속도로 공용염의 색상이 갈색으로 변하는데, Zr과 Zr(IV)의 역불균등화 반응(Comproportionation)을 통해 산화수 미상의 Zr

이온의 생성이 예상된다. 색상의 변화는 흡수분광 스펙트럼의 새로운 흡수 봉우리로도 확인 가능하다(Fig. 1). Zr(I)는 불용성의 ZrCl을 형성하는 것으로 알려져 있어[1], 식 (1) 혹은 (2)에 의해 갈색을 띠는 Zr(II) 혹은 Zr(III)이 공용염 내에 형성된 것으로 예측된다.

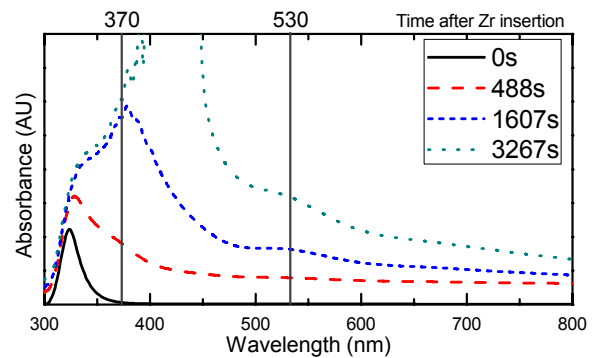
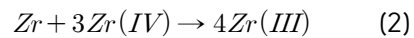
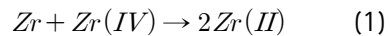


Fig. 1. Absorption spectra during comproportionation reaction between Zr and Zr(IV) in ZrCl₄-LiCl-KCl system.

갈색으로 변한 공용염을 급속 응고시킨 후 엑스선광전자분광법을 이용, Zr 3d 봉우리를 정량 분석하여 문헌과 비교해본 결과(Fig. 2, Table 1), 산화수 미상의 Zr 이온은 Zr(III)일 가능성이 높은 것으로 여겨진다[5].

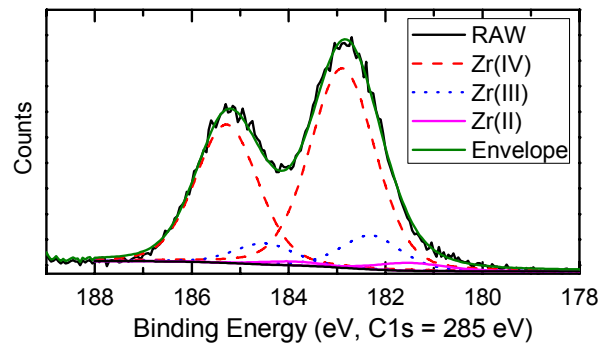


Fig. 2. XPS measurement with deconvolution result for Zr 3d peaks of brown colored solidified salt.

Table 1. Deconvolution result of XPS measurement of brown colored solidified salt

	Peak	Literature (eV) [5]	This study (eV)	3d peak area ratio (AU)
Zr(IV)	3d _{5/2}	182.8	182.89	1
	3d _{3/2}	185.2	185.28	
Zr(III)	3d _{5/2}	182.2	182.30	0.16
	3d _{3/2}	184.4	184.50	
Zr(II)	3d _{5/2}	180.2	181.50	0.04*
	3d _{3/2}	182.7	183.90	
C	1s	285.00		-

* Smaller than the margin of error.

2.3 사각파전압전류법의 적용

사각파전압전류법(Square Wave Voltammetry)은 펄스전압전류법(Pulse Voltammetry)의 일종으로, 미분전류(Differential Current)를 측정해 그 측정 민감도가 높으며 배경전류를 최소화할 수 있어 산화환원반응의 정량분석에 용이하다. ZrCl₄-LiCl-KCl 시스템에 이를 적용하여 Zr(IV)가 환원되어 갈색을 띠는 산화수 미상의 Zr 이온을 형성할 것으로 예상되는 반응에 대응되는 환원 봉우리 R₁에 대한 정량분석을 수행할 수 있었다 (Fig. 3).

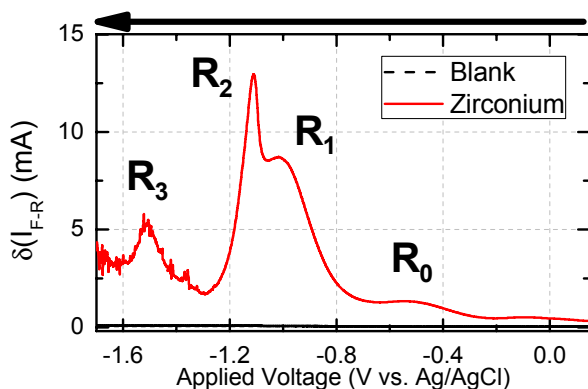


Fig. 3. SWV with cathodic voltage scan of ZrCl₄-LiCl-KCl system. Amplitude = 20mV, step interval = 1mV with frequency of 10Hz (= 10mV/s).

이온-이온 간 산화환원반응은 대체로 가역적이므로 식 (3)을 이용해 환원반응에 참여하는 전자의 개수를 구할 수 있다[6].

$$W_{1/2} = 3.52RT/nF \quad (3)$$

분석 결과 R₁에 해당하는 환원반응에 단위 반응당 참여하는 전자의 개수 n은 0.9±0.2 로, Zr(IV)

한 개당 전자 한 개가 관여해 Zr(III)가 형성되는 반응이 일어날 가능성이 높다고 볼 수 있다.

3. 결론

500°C LiCl-KCl 공융염 내 Zr과 그 이온들의 화학거동을 여러 분석법을 통해 조사하였다. LiCl-KCl 공융염 내 Zr과 Zr(IV)이 공존하게 되면 갈색을 띠는 산화수 미상의 Zr 이온이 형성되는 역불균등화 반응이 일어남을 확인하였다. 엑스선광전자분광 분석 결과에 의하면 이는 Zr(III)일 것으로 예상되며, 사각파전압전류법을 통해 Zr(IV)로부터 해당 Zr 이온이 형성되는 것으로 보이는 환원 봉우리를 분석해본 결과, Zr(IV) 하나당 전자가 한 개 관여된 Zr(III)가 형성되는 반응이 일어날 가능성이 높은 것으로 확인되었다. 차후 본 연구결과를 발전시켜 더욱 명확하게 Zr의 산화환원 메커니즘을 규명할 계획이다.

4. 감사의 글

이 연구는 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었다(원자력연구개발사업, NRF-2016M2A8A5022655).

5. 참고문헌

- [1] 신형기 외, "경수로 지르코늄 합금 피복관 전해 정련 전산모델링", 한국원자력안전기술원, 2015.
- [2] C.H. Lee, K.H. Kang, M.K. Jeon, C.M. Heo, and Y.L. Lee, J. Electrochem. Soc. 159(8) D463-D468 (2012).
- [3] J. Park, S. Choi, S. Sohn, K.-R. Kim, and I. S. Hwang, J. Electrochem. Soc. 161(3) H97-H104 (2014).
- [4] B.Y. Kim, H.L. Cha, and J.-I Yun, J. Lumin. 161, 239-246 (2015).
- [5] A. Cisar, J.D. Corbett, and R.L. Daake, Inorg. Chem. 18(3), 836-843 (1979).
- [6] V.V. Smolenskii, A.V. Novoselova, and A.L. Bove, Zhurnal. Prikl. Him. 80(10), 1661-1666 (2007).