

고온 용융염 전기화학 실험용 마이크로 전극 개발

이나리, 박태홍*, 배상은

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*parktae@kaeri.re.kr

1. 서론

우리나라는 사용후핵연료의 부피감용 및 핵연료의 재활용을 위해 건식법인 파이로 공정 연구를 집중적으로 수행하고 있다. 파이로 공정은 고온 용융염에서 사용후핵연료의 악티나이드, 란타나이드를 환원, 산화, 전착 과정을 되풀이하면서 사용후핵연료 내 유용한 우라늄 및 TRU를 회수하는 공정이다. 고온 용융염 매질은 400°C 이상의 작업 온도와 매우 넓은 전위창을 가진다. 하지만 이러한 장점은 고온 용융염 매질에서 전기화학 측정에 종종 장애 요인으로 작용한다. 일반적으로 전기화학 측정은 면적이 일정한 전극으로 수행하나 고온의 용융염 환경은 전극 면적이 일정한 상용 전극의 사용을 제한하고 있다. 특히 전극면적을 일정하게 유지하기 위하여 사용하는 디스크 전극의 절연체인 테플론과 같은 비전도성 유기물은 용융염의 400°C 이상의 고온에 의해 손상되기 때문에 사용할 수 없다. 그러므로 대부분의 연구 그룹들은 전극면적을 일정하게 유지하는 절연체를 사용하는 대신, 가는 선 전극을 직접 고온 용융염 전해질에 담가 전기화학 실험을 수행하였다. 이때 전극면적은 일반적으로 가는 선의 담긴 깊이를 자로 측정하여 전극면적을 계산하는데 이 방법은 전해질이 전극 표면을 타고 올라가는 모세관 현상과 습윤으로 측정된 전극면적에 상당한 오차가 항상 수반될 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 고온 용융염에서 재현성과 정확도가 높은 실험을 수행하기 위하여 작업전극의 전극면적을 일정하게 유지하는 디스크 전극과 확산 영향을 제거할 수 있는 마이크로 디스크 전극을 개발하고자 한다.

2. 본론

2.1 실험

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

LiCl-KCl 공용염, $EuCl_2$ 는 Sigma-Aldrich에서 구입하여 그대로 사용하였다. 전기화학 셀은 알루미늄 나를 이용하여 제작하였고 작업전극으로는 텅스텐을, 기준전극으로는 1mol% AgCl이 녹아있는 LiCl-KCl 공용염에 은선을 넣어 사용하였다. 전기화학 측정은 Gamry 사의 Reference 3000과 Autolab 사의 PGSTAT 장비를 사용하였다.

Fig. 1은 고온 용융염 매질 용 마이크로 전극의 제작과정을 보여주고 있다. 텅스텐 선 끝에 석영관을 씌우고 수소불꽃으로 석영관을 녹여 텅스텐 선과 밀도 있게 접촉하게 하였다. 이후 석영관에 새로운 석영관을 연결하였으며 전극 끝을 물리적으로 연마하여 거울상 표면을 만들었다.

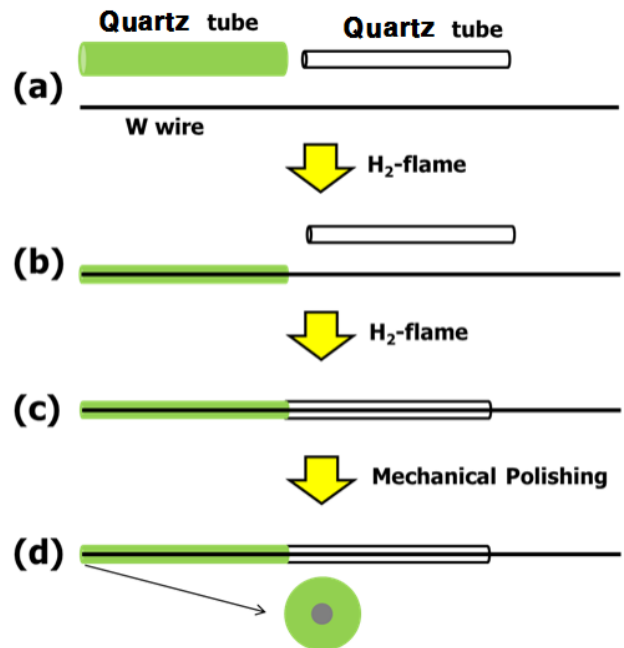


Fig. 1. Fabrication of the quartz sealed micro-electrode.

2.2 결과 및 고찰

Fig. 2a는 Eu(II) 이온이 녹아있는 고온 용융염에 제작한 디스크 전극을 담가 측정한 순환전압전류(CV) 곡선이다. 이 Fig에서 사용한 텅스텐 전극은 0.1 mm 직경의 선을 이용하여 제작하였다. Fig. 2에 나타난 것처럼 Eu(II) 이온은 약 +0.2 V 영역에서 Eu(III) 이온으로의 산화 전류가 나타난다. 음의

방향 주사에서는 +0.6 V 근처에서 산화된 Eu(III) 이온의 환원 전류가 나타나기 시작한다. 또한 주사 속도가 증가함에 따라 산화전류가 증가함을 보이고 있다. Fig. 2b는 주사속도와 피크 산화전류의 관계를 나타낸 Fig이다. 이 Fig에서 나타낸 것처럼 피크 전류는 주사속도의 제곱근에 선형적으로 비례함을 나타내는데 이는 제작한 전극이 반응전류가 Eu(II) 이온의 확산에 의해 지배됨을 나타낸다.

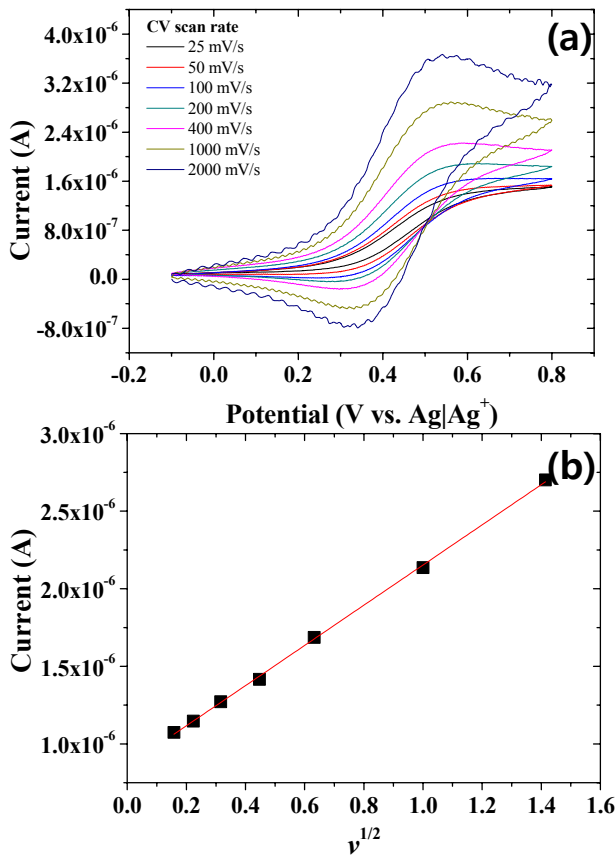


Fig. 2. Cyclic voltammograms and its scan rate dependence obtained with a quartz sealed W disk electrode ($\phi = 0.1$ mm) immersed in a LiCl-KCl melt containing EuCl₂ (0.38wt%).

또한 텅스텐 전극의 직경을 0.05 mm로 제작한 전극을 이용하여 순환전압전류 측정 실험을 수행하였다. Fig. 3에서 처럼 0.05 mm 직경의 텅스텐 선을 이용하여 제작한 디스크 전극에서 측정된 순환전압전류 곡선에서는 주사속도에 거의 영향을 받지 않고 일정한 전류 값을 나타낸다. 이는 전형적인 마이크로 전극의 특징으로 제작한 마이크로 전극이 고온 용융염 매질에서 잘 운용되고 있음을 뜻한다.

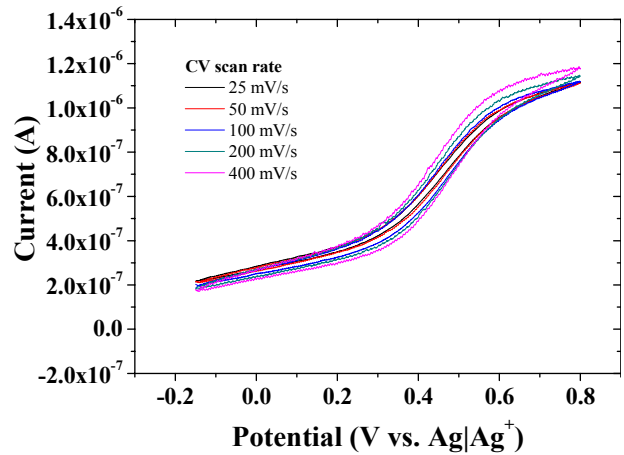


Fig. 3. Cyclic voltammograms obtained with a quartz sealed W micro-electrode ($\phi = 0.05$ mm) immersed in a LiCl-KCl melt containing EuCl₂ (0.23wt%).

3. 결론

본 연구에서는 고온 용융염 매질에서 전극면적을 일정하게 하고 또한 마이크로 전극을 제작하기 위하여 텅스텐 선과 석영관을 이용하여, 고온 용융염 매질에서 측정 가능한 디스크 전극을 개발하였다. 제작한 전극을 이용하여 Eu(II)이온이 녹아있는 LiCl-KCl 고온 용융염 매질에서 전기화학 측정 실험을 수행한 결과, 순환전압전류 곡선이 재현성 있게 성공적으로 측정되었으며 0.1 mm 직경의 텅스텐 디스크 전극은 매크로 전극의 성질을, 0.05 mm 직경의 텅스텐 디스크 전극은 마이크로 전극의 특성을 나타냈다. 따라서 0.05 mm 직경의 마이크로 전극으로 용질의 확산을 배제한 조건에서 재현성 있는 고온 용융염 전기화학 연구를 수행할 수 있으리라 기대한다.

4. 감사의 글

본 연구는 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행하였습니다 (사업명, No. 2012M2A8A5025923).