

Cyclic Voltammetry를 활용한 LiCl-KCl계에서의 Lanthanum과 Cerium의 전기화학적 거동 분석

정현준, 최성열*

울산과학기술원, 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

*chois@unist.ac.kr

1. 서론

핵분열생성물로 형성되는 란타나이드 원소들은 사용후핵연료에 다량 포함되어있으며, 란타나이드 이온은 악티나이드 이온과 비슷한 화학적 및 전기 화학적 특성을 가지고 있으므로 분리해내기 가장 어려운 원소로 평가된다. 사용후핵연료 재처리 기술인 파이로 공정은 용융염계에서 전기화학적으로 우라늄과 TRU를 분리하는 공정이므로, 란타나이드 원소들이 용융염계에서 갖는 전기화학적 거동과 영향을 분석하는 것은 파이로 공정의 안정성과 효율성을 분석하기 위해 필수적이고, 여러 연구주체들에 의해 란타나이드 원소들의 측정기술 및 자료의 데이터베이스화가 진행되고 있다. 하지만 2종 이상의 란타나이드 원소들이 용융염계에서 공존하는 경우에 대한 연구는 상대적으로 부족하며 [1], 실제 사용후핵연료를 이용하는 공정에서의 영향을 더 정확히 모사하기 위해서는 이러한 환경에서의 연구가 더욱 필요한 실정이다. 본 연구에서는 우선적으로 Cyclic voltammetry를 이용하여 Lanthanum과 Cerium의 기초적인 환원 및 산화거동을 측정하였고, 추후 발표에서는 2종 이상의 핵종이 공존하는 환경에서 좀 더 다양한 분석을 진행할 것이다.

2. 본론

2.1 실험 방법

실험에 사용한 용융염은 무수 LiCl-KCl(99.99%, Sigma-Aldrich), 무수 LaCl₃(99.9%, Alfa Aesar)와 무수 CeCl₃(99.9%, Alfa Aesar)이다. 작동 및 상대 전극은 직경 1 mm의 몰리브덴 선(99.94%, Alfa Aesar)을 사용했으며 단락 방지를 위해 석영 가이드 튜브로 분리하였다. 기준전극은 하면이 매우 얇은 파이렉스 관에 Ag 선과 1wt% AgCl 용융염을 넣어 사용하였다. 실험은 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서 진행되었으며, 산소와 수분은 각각 3 ppm, 1.5 ppm 미만으로 낮게 유지되었다. 실험용 셀의 대략적인 도식을 Fig. 1과 같이 나타내었다.

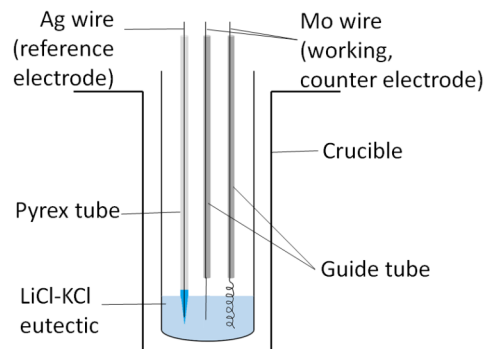


Fig. 1. Schematic diagram of experimental cell.

직경 22 mm의 석영 시험관에 LiCl-KCl 공융염과 란타나이드 염의 혼합물을 3 g 넣고, 전극을 연결하여 500°C에서 20시간 유지하였다. LaCl₃와 CeCl₃은 500°C 기준 각각 $1.1 \times 10^{-1} M$ 의 농도가 되도록 투입하였다. 용융염에 담긴 작용전극의 면적은 약 0.507 cm²였다.

위와 같이 구성된 실험 셀에 일정전위전류기 (Versastat 3F, Princeton Applied Research)를 연결하여 Cyclic voltammetry 실험을 진행하였고, 전위의 변화에 따른 LaCl₃과 CeCl₃이 녹아있는 용융염 셀의 전류 변화를 측정하였다.

2.2 실험 결과 및 분석

용융염의 순도 검증과 란타나이드의 양이 환원 및 산화를 관찰하기에 적절한 양인지 검증하기 위해 Fig. 2와 같이 LaCl₃이 포함된 용융염 셀에서 Cyclic voltammetry를 수행하여 Lanthanum과 Lithium의 환원 및 산화를 관찰하였다. Lanthanum의 환원은 약 -2.0 V에서 시작되었으며, 약 -2.1 V에서 피크가 나타난 후 속도가 감소하였으므로, Lithium의 환원이 시작되기 전에 용융염 내의 거의 모든 Lanthanum이 환원되었음을 알 수 있다. Lithium은 약 -2.4 V에서 급격하게 환원이 시작되며, 전위를 양의 방향으로 걸면 빠르게 산화되어 Lanthanum의 산화가 시작되기 전에 피크가 사라지는 것을 확인하였다.

그러나 백그라운드 전류의 차이가 크게 나타나는데, 기준전극이 충분히 정확하지 않아 정확한 전위와 전류를 표시하지 못하는 것을 현재 원인을 추측하고 있으며 실험 환경을 개선하면서 원인을 파악할 예정이다.

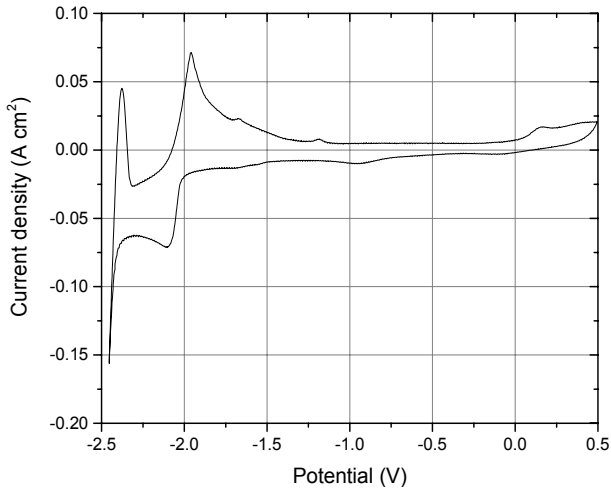


Fig. 2. Voltammogram of LiCl-KCl- 1.1×10^{-1} M- LaCl_3 , at 500°C, [0.5 V, -2.45 V], 100 mV/sec.

Fig. 3은 주사속도에 따른 용융염의 환원 및 산화 피크의 상관관계를 파악하기 위해 CeCl_3 이 포함된 용융염에서 주사속도를 바꾸어가며 Cyclic voltammetry를 진행한 결과이며, 주사속도가 느릴수록 환원과 산화 피크의 전류밀도가 점차 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 그러나 산화 피크의 경우 전류밀도가 200 mV/sec와 100 mV/sec 단계에서 높이가 뒤바뀌어 오히려 100 mV/sec에서 높은 전류밀도가 나타나는데, 200 mV/sec의 경우 Lanthanum이 대부분 환원된 뒤에도 리튬의 환원으로 보이는 피크가 약 -2.3 V에서 관찰되는 것으로 보아 기준전극이 해당 실험에서 정확한 전위를 나타내지 못하였으며, 이것이 주사속도에도 영향을 미쳐 전류밀도의 높이에 영향을 준 것으로 원인을 추측하고 있다. 란타넘과 세륨 염 등이 포함된 용융염계는 준가역적(Quasi-reversible) 환경으로 알려져 있으므로 [2], 추후 실험 환경을 개선하면서 더 정확한 원인을 파악하여 문제를 해결하고 해당 환경에서의 전기화학적 거동을 파악할 것이다. 또한 불순물로 추측되는 환원 및 산화 반응이 발견되었으므로 실험 환경을 재검토할 예정이다.

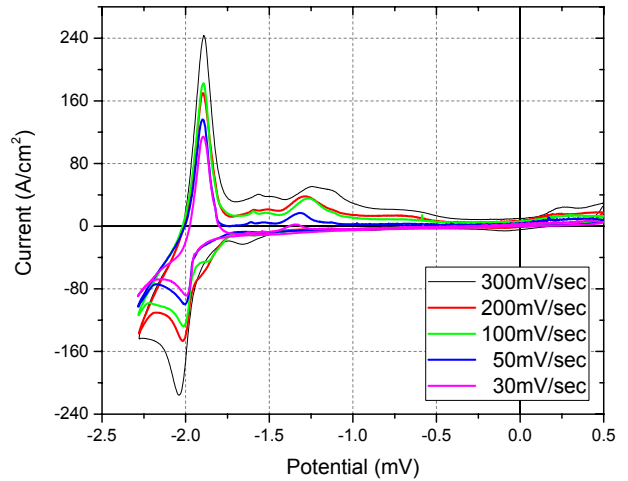


Fig. 3. Voltammogram of LiCl-KCl- 1.1×10^{-1} M- CeCl_3 at 500°C with scan rate of 30-300 mV/sec, [0.5V, -2.3V].

3. 결론

LiCl-KCl 용융염 환경에서 LaCl_3 와 CeCl_3 의 환원 및 산화 거동을 측정하기 위해 Cyclic voltammetry를 수행하였다. LaCl_3 을 이용한 실험에서 Lanthanum 및 비슷한 환원-산화 양상을 보이는 Cerium의 환원 및 산화를 관찰하기에 적절한 농도를 파악하였으며, Peak analysis의 기초로서 주사속도에 비례하여 전류밀도가 변화하는 것을 확인하였다. 그러나 측정 결과에서 백그라운드 전류밀도의 불안정함, 기준전극의 정밀성과 Cerium 실험에서의 불순물 검출 등의 문제가 발견되어 실험환경의 검토가 필요하다.

4. 참고문헌

- [1] M. Misra, K.S. Raja, A. Jaques, and S. Baral, Effect of Addition of Multi-Component Lanthanides to LiCl-KCl Eutectic on Thermal and Electrochemical Properties, ECS Transactions, 33 (7) 351-360 (2010).
- [2] H. Tang and B. Pesic, "Electrochimica Acta Electrochemical behavior of LaCl_3 and morphology of La deposit on molybdenum substrate in molten LiCl - KCl eutectic salt," Electrochim. Acta, vol. 119, pp. 120-130, (2014).