

# 전해환원 공정용 귀금속 양극 특성 평가

김성욱,\* 강현우, 이상권, 최은영, 박우신, 홍순석, 오승철, 허진목

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

\*swkim818@kaeri.re.kr

## 1. 서론

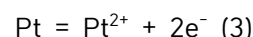
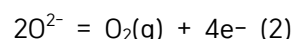
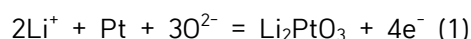
파이로프로세싱 전해환원 공정은 고온 용융염 전기화학 반응을 이용해 산화물로 구성된 사용후핵연료를 금속 형태로 변환시키는 공정이다. 전해환원 반응시 음극에서는 산화물 사용후핵연료가 산소 이온을 방출하며 금속 형태로 전환되며, 음극에서 방출된 산소 이온은 용융염 전해질을 따라 양극으로 이동해 양극 표면에서 산화되어 산소 기체로 배출된다. 이에 따라, 고온 산소(650°C 이상)에 대한 안정성이 우수한 백금이 전해환원 공정용 양극으로 사용된다. 백금 양극은 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염 내 전기화학 반응 도중 Li<sub>2</sub>PtO<sub>3</sub>를 형성한다. Li<sub>2</sub>PtO<sub>3</sub>는 백금 양극의 산소 발생 반응을 방해하지 않는 것으로 알려져 있지만, 안정한 보호 피막을 형성시키지 못해 백금 양극을 서서히 소모시키는 문제점이 있다[1]. 따라서, 전해환원 반응을 위한 보다 안정한 양극 소재 개발에 대한 필요성이 증대되고 있다.

일반적인 금속 혹은 합금 소재들은 고온 산소가 발생하는 전해환원 공정에서 손쉽게 산화된다. 전도성 세라믹 양극은 용융염 내 안정성이 떨어져 장기간 사용에 어려움이 있다[2]. 따라서, 본 연구에서는 백금을 대체하기 위한 신규 양극 소재로서 귀금속 소재들의 전기화학적 특성을 평가하였다. 귀금속 양극은 다른 소재들에 비해 단가가 높은 문제점이 있지만, 장기 안정성을 확보할 수 있다면 충분히 적용 가능성이 있을 것으로 판단된다.

## 2. 본론

순환전류전압법(cyclic voltammetry, CV)를 이용해 전해환원 공정이 진행되는 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염 내에서 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 로듐(Rh) 및 금(Au) 등의 귀금속 양극이 가지는 전기화학적 거동을 확인해 보았다. LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염은 650°C로 가열되었으며, Li<sub>2</sub>O 농도는 1wt.% 내외로 유지되었다. 각종 귀금속 와이어를 활동전극, 니켈(Ni) 와이어를 상대전극, 리튬-납(Li-Pb) 합금을 기준전극으로 사용하여 전기화학 셀을 구성하였다.

기존 연구에서 백금 양극의 CV 특성이 보고된 바 있다[1]. 백금 양극은 인가된 전위에 따라 아래와 같은 세 가지 전기화학 반응이 일어난다고 보고되었다.



양극 전위가 낮은 영역(~+1.7 V vs. Li-Pb)에서는 백금이 리튬 이온 및 산소 이온과 반응(식 1)하여 복합산화물인 Li<sub>2</sub>PtO<sub>3</sub>를 형성한다. 앞서 언급한 것과 같이, Li<sub>2</sub>PtO<sub>3</sub>는 백금 양극의 소모를 야기하기 때문에 생성을 억제해야 한다. 전위가 조금 더 상승(>+2.1 V vs. Li-Pb)하면 산소 발생 반응(식 2)이 일어나며, 이 반응이 전해환원을 안정적으로 진행시키기 위한 양극의 정반응이 된다. 보다 고전위에서는 백금의 양극 용출 반응(식 3)이 일어나 백금 양극을 급격하게 소모 시킨다. 따라서, 백금 양극의 소모를 최소화하기 위해서는 양극의 전기화학 반응을 효과적으로 제어해야 한다.

Fig. 1에서 귀금속 양극들의 CV 곡선을 도시하였다. 모든 양극 소재들의 전극 전위가 약 2.1 V vs. Li-Pb 이상으로 상승하게 되면 전류가 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 백금 양극과 마찬가지로 용융염 내 산소 이온이 산화되면서 산소 기체 발생 반응이 일어나기 때문이다. 이를 통해 산소 기체 발생 반응이 일어나는 전위는 양극 소재에 크게 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다.

팔라듐, 이리듐, 로듐 양극은 저전위 영역에서 가역적인 산화/환원 반응이 일어나는 것이 확인된다. 이는 백금 양극에서 Li<sub>2</sub>PtO<sub>3</sub>가 형성되는 것처럼, 용융염과 귀금속 양극의 전기화학 반응에 의해 복합 산화물이 형성되었기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 복합 산화물은 전도성을 가지고 있어 양극 소재의 전기화학적 활성을 크게 떨어뜨리지는 않을 것으로 예측 되지만, 안정한 보호 피막을 형

성하지 못해 귀금속 양극 소재를 지속적으로 소모시킬 것으로 판단된다. 반면, 금 전극의 경우 저전위 영역에서 복합 산화물 형성에 의한 피크가 나타나지 않아, 백금을 포함한 다른 귀금속 양극에 비해 전기화학적 안정성이 우수할 것으로 기대된다. 단, 금 양극은 복합 산화물을 형성하지 않는 대신 고전위 영역에서의 양극 용출 반응에 더욱 취약할 것으로 예측되며, 이에 따른 정밀한 전위 제어가 요구된다.

### 3. 결론

백금 양극을 대신할 귀금속 양극 소재로서 팔라듐, 이리듐, 로듐 및 금의 CV 특성을 확인하였다. 이 중 금 양극은 저전위 영역에서 복합 산화물을 형성하지 않기 때문에 전기화학적 안정성이 우수할 것이라 판단되었다. 금 양극은 백금 양극에 비해 가격 경쟁력을 가지지 않는다. 하지만, 금 양극이 백금 양극에 비해 장기 안정성이 우수한 경우에는 대체 양극 소재로서 충분히 적용 가능하다. 현재 실험실 규모에서 금 양극의  $UO_2$  전해환원 특성 평가가 진행 중에 있으며, 이를 통해 금 양극의 적용 가능성을 타진하고자 한다.

### 4. 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음. (2012M2A8A5025697)

### 5. 참고문헌

- [1] S.M. Jeong, H.S. Shin, J.M. Hur, and H.S. Lee, C.H. Lee, "Electrochemical Behavior of a Platinum Anode for Reduction of Uranium in a LiCl Molten Salt", *Electrochim. Acta*, 55, 14-17 (2009).
- [2] S.W. Kim, H.W. Kang, M.K. Jeon, S.K. Lee, E.Y. Choi, W. Park, S.S. Hong, S.C. Oh, and J.M. Hur, "Chemical Stability of Conductive Ceramic Anodes in LiCl-Li<sub>2</sub>O Molten Salt for Electrolytic Reduction in Pyroprocessing", *Nucl. Eng. Technol.*, accepted (2016).

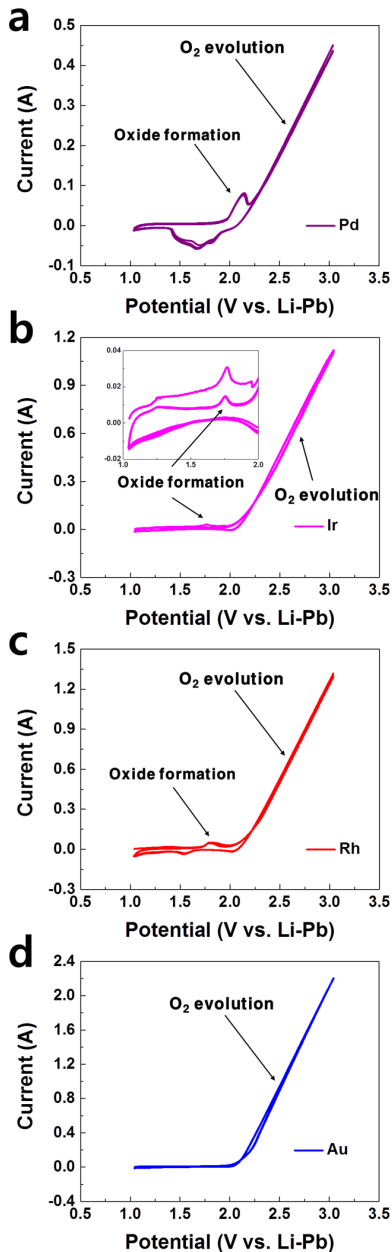


Fig. 1. CV characteristics of (a) Pd, (b) Ir, (c) Rh, and (d) Au anodes in LiCl-Li<sub>2</sub>O molten salt.