

# 용융염 LiCl-KCl에서 고체 W 전극과 액체 Bi 전극에 대한 Bi 이온의 전극반응 특성 연구

김범규, 한화정, 박병기\*

순천향대학교, 충남 아산시 순천향로 22

\*byunggi@sch.ac.kr

## 1. 서론

파이로공정용 액체금속을 이용한 LiCl-KCl/Liquid Metal 액체-액체 추출공정은 란타니드와 악티니드의 분리를 하기 위한 유망한 기술로 많은 연구가 진행중이다. 액체금속과 용융염간 란타니드와 악티니드 원소의 거동 및 여러 정보를 얻기 위해 다양한 분석방법이 수행해 오고 있으며 그중 전기화학을 통하여 많은 연구가 진행중에 있다[1-2]. 전기화학 측정을 하고 정보를 얻기 위해 용융염과 액체금속 간 전극 구성이 가장 중요하다. cyclic voltammetry 실험에서 외부 전위가 반응 셀에 인가되고, 이에 따른 전류 변화가 측정된다. 이때 외부 전위의 정밀한 조절이 요구되는데, 전극간의 액체저항에 따른 전류 측정 회로를 완성하기 위해 필요한 상대전극의 분극현상 때문에 2-전극계에서는 이것이 불가능하다. 정밀한 전위 조절은 potentiostat와 3-전극계를 이용하여 가능한데, 작업전극의 전위는 기준전극에 대해 상대적으로 조절되며, 작업전극과 상대전극 사이에 전류가 흐른다. 때문에 본 연구는 전극 특성 확인을 위해 작업전극을 텅스텐 고체전극과 액체비스무스 전극으로 수행해 보았다.

## 2. 본론

### 2.1 실험방법

실험은 산소 및 수분이 1 ppm 이하가 유지되는 아르곤 분위기 하의 Glove Box내에서 수행하였으며 Glove Box 하단에 전기로를 이용하여 고온에서 실험하였다. LiCl-KCl과 비스무스는 모두 Alfa aesar 사 제품으로 Quartz Cell에서 전기화학 측정을 수행하였다. 전기화학 측정장치는 Solatron 사의 1470E Cell Test System으로 Cyclic Voltammetry (이하 CV)를 주사속도 0.1 V/s에서 주사 범위 Li전위와  $Cl^2/Cl_2$ 의 전위 구간 -2.5 ~ 1.5 V를 선택하여 실시하였다.

LiCl-KCl용융염은 상단, 액체 비스무스가 하단에 계면으로 접촉하는 상태로 작업전극과 보조전극에 대한 구성을 제어하였고, 3 전극 시스템에서 전류

에 대한 정보는 보조전극으로 제어하기 때문에 액체비스무스전극으로 설정해 보았다. LiCl-KCl 용융염내 비스무스에 대한 특성을 파악하기 위해 (a) 작업전극은 액체 비스무스 전극, 보조전극은 텅스텐 전극으로 실시하였으며 (b)는 (a)에  $BiCl_3$ 를 첨가하여 (a)과(b)를 비교해 보았다. 그리고 (c)작업전극은 고체 텅스텐 전극, 보조전극은 액체 비스무스 전극을 이용하여 실시하였고 (d)는 (c)에  $BiCl_3$ 를 첨가하여 측정하여 비교하였다. 전체 전극의 구성은 Table 1에 기재하였다.

Table 1. Schematic diagram of the electrochemical cells

Electrode Setup	No.	Electrode Setup	No.	Electrode Setup
Working Electrode (Black wire)	(a) Blue line	W wire in Bi pool	(b) Red line	W wire in Bi pool
Reference Electrode (Red wire)		Ag wire		Ag wire
Counter Electrode (Blue wire)		W wire		W wire
Electrolyte Condition		LiCl-KCl/Bi without $BiCl_3$		LiCl-KCl/Bi with 1wt% $BiCl_3$
Working Electrode (Black wire)	(c) Blue line	W wire	(d) Red line	W wire
Reference Electrode (Red wire)		Ag wire		Ag wire
Counter Electrode (Blue wire)		W wire in Bi pool		W wire in Bi pool
Electrolyte Condition		LiCl-KCl/Bi without $BiCl_3$		LiCl-KCl/Bi with 1wt% $BiCl_3$

## 2.2 실험결과

Fig. 1은 작업전극 액체 비스무스에서 측정된 Cyclic Voltammograms 로 깃발모습의 형태로 -0.7 V과 -0.3 V에서 큰 산화 및 환원의 봉우리가 나타났다. 용융염 LiCl-KCl내 원소의 산화환원전위에 대한 데이터를 파악하기 불가능하며 용융염 LiCl-KCl내 BiCl<sub>3</sub>의 산화환원전위에 대한 반응을 확인하기 어렵다.

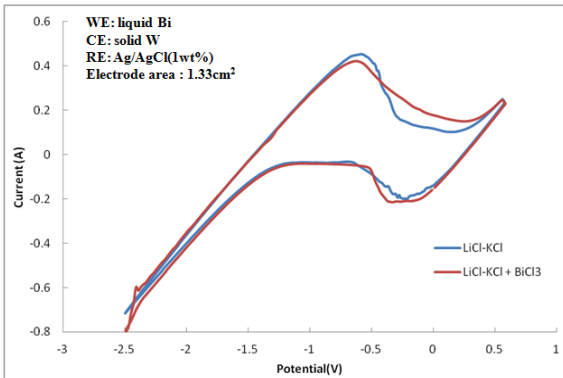


Fig. 1. Cyclic Voltammograms of Liquid bismuth working electrode (a) WE: Liquid Bi, CE: w wire, without BiCl<sub>3</sub>, (b) WE: Liquid Bi, CE: w wire, with BiCl<sub>3</sub>.

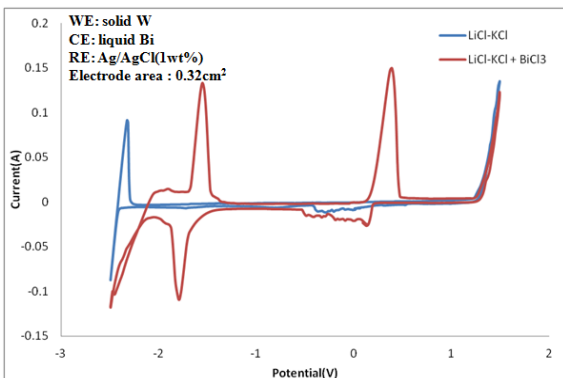


Fig. 2. Cyclic Voltammograms of tungsten working electrode (c) WE: w wire, CE: Liquid Bi, without BiCl<sub>3</sub>, (d) WE: w wire, CE: Liquid Bi, with BiCl<sub>3</sub>.

Fig. 2 은 텅스텐 고체 작업전극과 liquid Bi 보조전극을 이용한 Cyclic Voltammograms으로 LiCl-KCl의 전해질에서 tungsten 작업 전극을 이용한 결과들과 유사하게 나타났으며[3] LiCl-KCl의 전해질에서 BiCl<sub>3</sub>가 존재할 때의 실험결과 전위 봉우리 -1.73V와 0.3V에서  $\text{Bi} + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_3\text{Bi}$ 에 대한 반응과  $\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}$ 에 대한 반응이 관찰되었음을 알 수 있다.

## 3. 결론

본 실험은 LiCl-KCl용융염과 액체비스무스전극을 이용하여 다양한 정보를 얻기 위해 고체 텅스텐 전극과 액체 비스무스 전극의 구성을 달리 하여 전기화학 연구를 수행해 보았다. 액체비스무스전극을 작업전극으로 이용한 Cyclic Voltammogram결과 BiCl<sub>3</sub>의 거동을 확인하기 어려웠으며 텅스텐 작업전극과 액체비스무스 보조 전극에 대한 BiCl<sub>3</sub>의 거동으로 반응의 확인이 되어 액체금속전극을 이용하여도 유사 전위가 탐색되어 필요한 정보를 제공할 수 있다. 때문에 고체 텅스텐 작업 전극과 액체 비스무스 보조전극을 이용하면 두 계면 사이의 다양한 정보를 얻을 수 있을 것이다.

## 4. 감사의 글

이 연구는 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 통한 원자력선진기술연구센터 사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 5. 참고문헌

- [1] M. Sakata et al., "Equilibrium distribution of rare earth elements between molten KCl-LiCl eutectic salt and liquid cadmium," *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 185, pp. 56-65, 1991.
- [2] Kensuke Kinoshita et al., "Separation of uranium and transuranic elements from rare earth elements by means of multistage extraction in LiCl-KCl/Bi system," *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 36, pp. 189-197, 1999.
- [3] K.C. Marsden et al., "Evaluation of the Electrochemical Behavior of CeCl<sub>3</sub> in Molten LiCl-KCl Eutectic Utilizing Metallic Ce as an Anode" *Journal of The Electrochemical Society* Vol. 158(6), pp. 111-120, 2011.