

파이로프로세싱 전해환원 세라믹 양극 안정성 평가

김성욱*, 최은영, 전민구, 이상권, 강현우, 허진목
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
*swkim818@kaeri.re.kr

1. 서론

파이로프로세싱은 다양한 전해공정으로 구성되며, 그 중 전해환원은 산화물 형태인 사용후 핵연료를 금속 형태로 변환시키는 역할을 한다. 전해환원 반응시 양극에서는 고온의 산소 기체가 발생하기 때문에, 고온 내산화성이 우수한 백금이 양극 소재로서 사용된다. 하지만 백금 양극은 단가가 높고 전기화학 반응 도중 손상 받을 가능성이 있어, 새로운 양극 소재 개발의 필요성이 증대되고 있다. 최근, 전도성 세라믹 양극을 이용한 UO_2 의 전해환원 공정이 보고되었다[1-2]. 공학규모 운전에서, 양극 소재의 수명 특성 파악은 필수적이다. 본 연구에서는 이러한 전도성 세라믹 양극의 장기 안정성을 평가하기 위하여, 전해환원 반응에 사용되는 $LiCl-Li_2O$ 용융염 내에서 화학적 안정성을 평가하였다.

2. 본론

TiN 양극은 전해환원 반응시 TiO_2 로의 산화없이 산소기체를 발생시키지만, 양극 소재 내부에 공공을 형성시키는 문제점이 있다고 보고되었다.[1] 이에 따라 용융염 내에서 TiN 이 용해되는 정도를 ICP법을 이용해 측정하였다. 전기화학 반응 없이 TiN 을 $LiCl-Li_2O$ 용융염에 하룻동안 침지시킨 후 용융염 내 Ti 함량을 분석한 결과, 1000 ppm이라는 높은 수치를 얻었다. 이와 비교를 위해 TiO_2 의 용해 특성을 평가하였는데, TiO_2 를 침지시킨 경우 Ti 함량은 2100 ppm으로 더욱 높은 수치를 가졌다. 이는 Ti 가 $LiCl-Li_2O$ 용융염에 상당량의 용해도를 갖는다는 것을 의미하며, 기존 연구 보고되었던 TiN 양극의 손상은 이에 기인한 것으로 판단된다.

$La_{0.33}Sr_{0.67}MnO_3$ 양극은 소규모 전해환원 실험에서는 큰 손상은 발견되지 않았다[2]. 이에 따라 $La_{0.33}Sr_{0.67}MnO_3$ 소재의 장기 안정성을 $LiCl-Li_2O$ 용융염 내에서 산소기체를 주입시키며 측정하였다. 1주일 동안 용융염 내에 침지시킨 후 회수한 $La_{0.33}Sr_{0.67}MnO_3$ 의 상태를 확인하였다. Fig. 1에서

보는 것처럼 용융염 내 반응 후 $La_{0.33}Sr_{0.67}MnO_3$ 표면이 손상되는 것을 확인하였으며, SEM-EDS 분석(Fig. 2)을 통해 Sr 손실에 의해 표면층이 붕괴된다는 것을 확인하였다. Sr 기반의 다른 전도성 세라믹인 $SrRuO_3$ 에서도 용융염 내에서 Sr 이 급속도로 용해되며 XRD 분석을 통해 금속 Ru 가 형성되는 것을 확인할 수 있었으며, 이로 미루어보아 세라믹 소재 내 Sr 의 안정성에 문제가 있는 것으로 판단된다.

마지막으로 용해성이 높은 Sr 이 포함되어 있지 않은 전도성 산화물인 $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ 의 안정성 평가를 진행하였다. 용융염 내 침지 후 $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ 가 완전히 붕괴되어 새로운 상이 형성되는 것을 XRD 분석을 통해 확인하였다. 형성된 상은 $La-Ni-O$ 계 화합물로 추정되었다.



Fig. 1. Collapsed $La_{0.33}Sr_{0.67}MnO_3$ after the immersion in $LiCl-Li_2O$ molten salt for 7 days, showing the surface delamination.

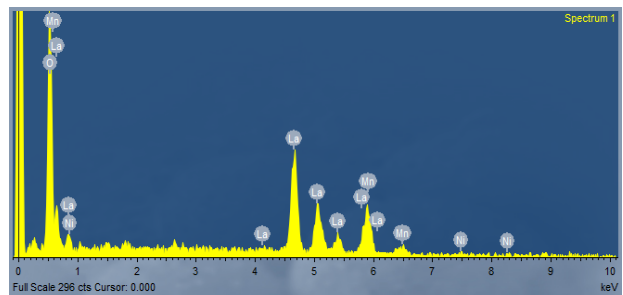


Fig. 2. SEM-EDS analysis of $La_{0.33}Sr_{0.67}MnO_3$ surface after the immersion in $LiCl-Li_2O$ molten salt for 7 days, showing non-existence of Sr at the surface region.

3. 결론

TiN, $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{MnO}_3$, SrRuO_3 , $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 등 다양한 전도성 세라믹 소재들의 LiCl-Li₂O 용융염 내 안정성을 평가하였다. 이러한 세라믹 소재들은 양이온의 용해에서 자유로울 수 없었으며, 장기간 안정성에서 문제점을 보였다. 위 소재들 중에서 $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{MnO}_3$ 가 가장 우수한 안정성을 보였지만, 장시간 실험에서 표면이 박리되어 붕괴되는 것을 확인하였다. 따라서 전해환원 양극 소재 개발을 위해서는 LiCl-Li₂O 용융염 내에서 우수한 화학적 안정성을 갖는 소재의 개발이 필수적이다.

4. 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음. (2012M2A8A5025697)

5. 참고문헌

- [1] S.-W. Kim, E.-Y. Choi, W. Park, H.S. Im, J.-M. Hur, "TiN Anode for Electrolytic Reduction of UO₂ in Pyroprocessing", J. of Nucl. Fuel Cycle and Waste Technol. (in press).
- [2] S.-W. Kim, E.-Y. Choi, W. Park, H.S. Im, J.-M. Hur, "A Conductive Oxide as an O₂ Evolution Anode for the Electrolytic Reduction of Metal Oxides", Electrochem. Commun., 55, 14-17 (2015).