

염화리튬 용융염 내에서 전기화학적 탄소산화반응에 미치는 산소이온의 영향

Effect of Oxide Ion Concentration on the Electrochemical Oxidation of Carbon in Molten LiCl

연제원, 최인규, 박양순, 김원호

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

사용후핵연료를 금속으로 전환시키는 DOR(Direct Oxide Reduction) 공정에서는, 반응도 모니터링과 효과적인 공정관리를 위해서, 공정 반응 부생성물인 산화리튬의 양을 정량화하는 기술이 요구된다. 이러한 필요성으로 염화용융염 매질에서 glassy carbon 전극의 탄소원자가 산화리튬의 산소이온과 전기화학적으로 반응하여 산화되는 현상을 이용하여 산화리튬의 농도를 측정하였다. 전기화학적 분극실험으로부터 탄소원자의 산화반응속도는 산화리튬의 농도에 따라 선형적으로 비례하는 영역과 비례하지 않는 영역으로 구별됨이 관찰되었다. 산화리튬의 농도가 약 2.5 wt% 이하에서는, glassy carbon 전극표면에서 탄소의 이온화 속도가 충분히 빨라서 탄소산화반응속도가 산화리튬의 확산속도에만 지배를 받으므로 산화리튬의 농도를 정량적으로 측정할 수 있었다. 그러나 산화리튬의 농도가 2.5 wt% 이상에서는, 이온화되는 탄소량보다 확산에 의한 산화리튬의 양이 커지게 되며, 탄소산화반응속도는 탄소의 이온화속도에 의해서 지배를 받게 된다. 그러므로 이 농도 이상에서는 전기화학적 방법에 의한 농도측정이 적합하지 않았다.

Abstract

The continuous measurement of lithium oxide concentration was required in DOR(Direct Oxide Reduction) process, which converts spent nuclear fuel to metal form, for the reactivity monitor and effective control of the process. The concentration of lithium oxide was measured by the electrochemical method, which was based on the phenomenon that carbon atoms of glassy carbon electrode electrochemically react

with oxygen ions of lithium oxide in molten LiCl medium. From the results of electrode polarization experiments, the trend of oxidation rate of carbon atoms was classified into two different regions, which were proportional and non-proportional ones, dependent on the amount of lithium oxide. Below about 2.5 wt % Li_2O , as the carbon atom ionization rate was fast enough for reacting with diffusing lithium oxide to the surface of carbon electrode. In this concentration range, the oxidation rate of carbon atoms was controlled by the diffusion of lithium oxide, and the concentration of lithium oxide could be measured by electrochemical method. But, above 2.5 wt % Li_2O , the oxidation rate of carbon atoms was controlled by the applied electrochemical potential, because the carbon atom ionization rate was suppressed by the huge amounts of diffusing Li_2O . Above this concentration, the electrochemical method was not applicable to determine the concentration of lithium oxide.

1. 서론

원자력발전의 결과로 발생하는 사용후핵연료(spent nuclear fuel)를 그대로 영구처분 할 것인지 처리하여 재활용 할 것인지는 아직도 해결되지 않은 우리의 숙제로 남아 있다. 산화물 사용후핵연료를 재 순환시키기 위한 목적으로 ANL(Argonne National Laboratory)에서 개발된 DOR (direct oxide reduction) 공정은 산화물 사용후핵연료를 금속으로 전환시켜 연료로 재활용할 수 있을 뿐 아니라, 고방사성폐기물의 체적감소 및 다양한 형태의 사용후핵연료를 동일한 형태의 고준위 방사성폐기물로 변환시켜 처분할 수 있는 가능성을 보여주고 있다. 이 공정에 대한 연구는 1960년대부터 진행되어 왔으나 최근까지 칼슘이나 마그네슘에 의한 환원연구가 수행되어 왔다¹⁻³.

1990년대 초부터, 리튬계 용융염을 사용할 경우 대응하는 반응 부생성물인 산화리튬의 용해도가 상대적으로 크다는 이점과, 리튬의 강한 환원력으로 보다 효율적으로 TRU(trans uranium)를 회수할 수 있다는 장점 때문에 리튬금속에 의한 환원연구가 진행되고 있다⁴. 그러나 전환반응도 모니터링에 필요한 산화리튬의 용해도측정 및 관련 화학 특성연구는 염화리튬/산화리튬 매질의 강력한 부식특성과 반응물 취급의 어려움 때문에 아직까지 많지 않은 실정이다⁵. 염화리튬 용융염내 산화리튬의 용해도를 위한 측정법은 일반적으로 알칼리 적정법을 사용할 수 있다. 그러나 용융상태에서의 시료채취과정과 뒤따르는 습식방법에 의한 적정 및 리튬용해도 보정에 상대적으로 많은 시간이 요구되어, 공정의 실시간 모니터링에는 적합하지 않다는 단점이 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여, 본 연구에서는 용융상태의 시료에서 실시간으로 산화리튬의 농도를 측정할 수 있는 방법을 개발하고자 전기화학적 방법을 적용하였다. 전기화학적으로 측정할 수 있는 산화리튬의 농도범위를 결정하기 위하여 정전위 분극법과 순환 전압-전류법을 이용하여 산화리튬의 농도에 따른 대응전류의 직선성을 관찰하였으며, 전기화학적 방법이 측정한계를 가지게 되는 원인을 규명하였다.

2. 실험

용융염 전기화학실험에 사용한 정전위/전류기는 EG&G PAR 사의 모델 273A를 사용하였다. 작업전극은 직경 7.0mm glassy carbon 봉을 사용하였으며, 용액에 노출된 면적은 1.3 cm^2 이었다. 기준전극은 한쪽 끝이 다공성 마그네시아로 처리된 $\text{Ag}/0.1\text{N AgCl}$, LiCl 전극을, 그리고 대응전극은 직경 6 mm graphite 봉을 사용하였다. 반응용기는 $\text{LiCl}/\text{Li}_2\text{O}$ 용융염 환경에서 내식성이 확인된 glassy carbon 용기(직경 8.0cm, 용량 880cm^3) 를 사용하였고 반응장치 본체와 반응용기는 비전도성 물질로 절연하였다. 용융된 용액의 교반을 위하여 마그네시아로 제작된 임펠러를 사용하였으며 교반속도는 200 rpm 까지 사용 가능하게 장치하였다. 그밖에 절연이 요구되는 기준전극 튜브 및 대응전극 절연튜브 등은 고밀도 마그네시아로 제작하였다. 실험은 반응용기의 온도를 염화리튬의 용해온도($614 \text{ }^\circ\text{C}$) 이상 충분히 올려 염화리튬을 용융시킨 후, 온도를 663°C 로 일정하게 유지시켰다. 그 후 산화리튬은 실험을 진행하면서 용융 염화리튬용액에 첨가하였다. 모든 실험은 온도 $663 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, 대기압 하에서 수행하였고, 반응장치 내부는 Ar 기체로 비활성(inert) 분위기를 유지하였다. 그림 1에 반응기 전체시스템을 도시하였다. 전기화학적 포텐셜분극실험에서 포텐셜주사(potential scan)속도는 50 mV/sec 이었으며, 용액을 교반하지 않은 상태에서 산화 포텐셜방향(anodic polarization)으로 주사하였다.

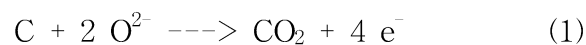
3. 결과 및 토의

그림 2는 LiCl 매질에서 Li_2O 농도변화에 따른 동전위분극(potentiodynamic plarization) 곡선이다. 산화리튬이 존재하지 않을 경우의 분극곡선으로부터 리튬이온이 환원되는 전위는 -1.0 V (vs. Ag/AgCl), 그리고 염소이온이 산화되는 전위는 1.2 V 임을 알 수 있었다. 산화리튬이 존재하는 조건에서는 약 -0.6 V 에서 0.7 V 사이의 전위영역에서 산화전류를

관찰되었으며, 전극표면에서의 산화반응속도는 산화리튬의 확산에 의해서 지배됨을 의미하는 전류 plateau를 보여 주었다. 산화리튬의 농도가 증가함에 따라서 산화리튬의 확산에 의해서 지배받는 전위영역이 줄어들고 산화리튬의 농도가 일정 값 이상에서는 산화전류 plateau가 사라짐을 볼 수 있었다. 그리고 산화전류 plateau가 사라지면서, 전류변화의 형태는 전위증가에 따라서 전류가 계속해서 증가하는 현상을 보였는데, 이것은 산화반응속도가 산화리튬의 확산에 의해서가 아니라, 전자전달반응에 지배적인 어떠한 새로운 반응에 의해서 지배됨을 보여주고 있었다.

그림 3(a)는 산화리튬의 농도를 0.46 wt%로 일정하게 유지시켜 주고, 산화전위 영역에서 주사속도를 50~500 mV으로 변화시켰을 때 얻어지는 전압-전류곡선을 보여주고 있다. 주사속도가 증가함에 따라 최대 산화전류 값이 증가되어 산화반응이 확산에 지배하는 반응임을 예상할 수 있지만, 최대전류를 보이는 전위 값이 양의 방향으로 이동(shift)하고 역 방향 주사 시 환원파(reduction wave)를 보여 주지 않은 사실로부터 이 산화반응에는 비가역반응단계(irreversible reaction step)가 개입되었음을 알 수 있었다. 그림 3(b)는 그림 3(a)에서 얻어진 최대 전류 값을 주사속도의 제곱근에 대해서 도시한 그림이다. 최대 전류와 주사속도의 제곱근이 비교적 선형관계를 갖는 것으로부터 산화반응이 산화리튬의 확산에 의해서 지배됨을 확인할 수 있었다. 그러나 산화리튬의 농도가 높은 조건에서는 특징적인 전류 봉오리(wave)를 얻을 수 없었다.

지금까지의 실험결과로부터 산화리튬이 존재하는 염화용융염 매질에서 탄소의 전기화학적 산화반응은 반응식(1)로 나타낼 수 있다.



그리고 이 반응식에서 산화리튬의 농도가 탄소에 비하여 상대적으로 낮을 때의 탄소의 산화반응속도는 산화리튬의 확산속도에 의해서 지배를 받으며, 농도가 높은 조건에서는 탄소전극 내 탄소원자가 격자에너지를 극복하고 이온화되는 반응에 지배를 받게 됨을 알 수 있다. 따라서 반응식(1)을 이용하여 전기화학적으로 산화리튬 농도를 측정할 수 있는 조건은, 산화리튬이 확산에 의해서 전극표면에 도달하는 양보다 탄소산화전극에서 탄소이온을 공급하는 양이 충분히 클 경우에만 가능하다. 확산에 의해서 공급되는 산화리튬의 양이 탄소전극에서 생성되는 탄소이온의 양보다 많아지게 되면, 탄소원자의 산화속도는 탄소가 전극에서 이온화되는 속도에 지배받게되므로 전기화학적 방법을 이용하여 산화리

튬을 정량적으로 측정하기는 어렵게 된다.

그림 4는 앞서 언급한 산화리튬의 농도변화에 따른 동전위분극실험에서 탄소전극의 전위가 0.55 V(vs. Ag/AgCl) 일 때, 산화전류의 변화를 도시한 그래프이다. 탄소의 산화반응이 산화리튬의 확산에 의해서 지배받는 농도까지는 산화리튬의 농도와 탄소의 산화전류가 선형관계를 보여주고 있으나, 산화리튬의 농도가 약 2.5 wt % 이상에서는 전류의 증가율이 둔화되는 결과를 얻었다. 이 농도를 기점으로 탄소의 산화반응속도는 산화리튬의 확산지배에서 탄소의 이온화반응지배로 변화하며, 이 농도는 전기화학적으로 산화리튬을 정량적으로 측정할 수 있는 최대농도가 된다.

4. 결론

염화용융염 매질에서 glassy carbon 전극의 탄소원자가 산화리튬의 산소이온과 반응하여 산화되는 반응을 이용하여 매질 중에 녹아있는 산화리튬의 농도를 전기화학적 방법으로 측정하였다. 탄소 산화반응 속도는 산화리튬의 농도가 약 2.5 wt% 이하일 경우에는 산화리튬이 산화전극인 탄소전극의 표면으로 이동하는 확산속도에 의해서 지배를 받는 반면에, 산화리튬의 농도가 약 2.5 wt% 이상에서는 glassy carbon 전극의 표면에서 탄소원자가 산화되어 이온으로 빠져나오는 속도에 의해서 지배를 받았다. 따라서 glassy carbon 전극의 탄소산화전류를 이용한 용융염내 산화리튬의 농도측정은 약 2.5 wt%이하의 농도에서만 직선성을 갖는다.

후기

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. D. A. Wenz, R. D. Wolson, and I. Johnson, ANL-7463 (1968).
2. K. M. Axler and R. I. Sheldon, *J. Nucl. Mater.*, **187**, 183 (1992).
3. G. M. Haarberg, N. Aalberg, K. S. Osen and R. Tunold, *Molten Salt Forum*, **1-2**, 5 (1993).
4. C. S. Eberle, *Nucl. Technol*, **128**, 341 (1999).
5. J. E. Battles, K. M. Myles, J. J. Laidler, and D. W. Green, ANL 94/15 (1994).

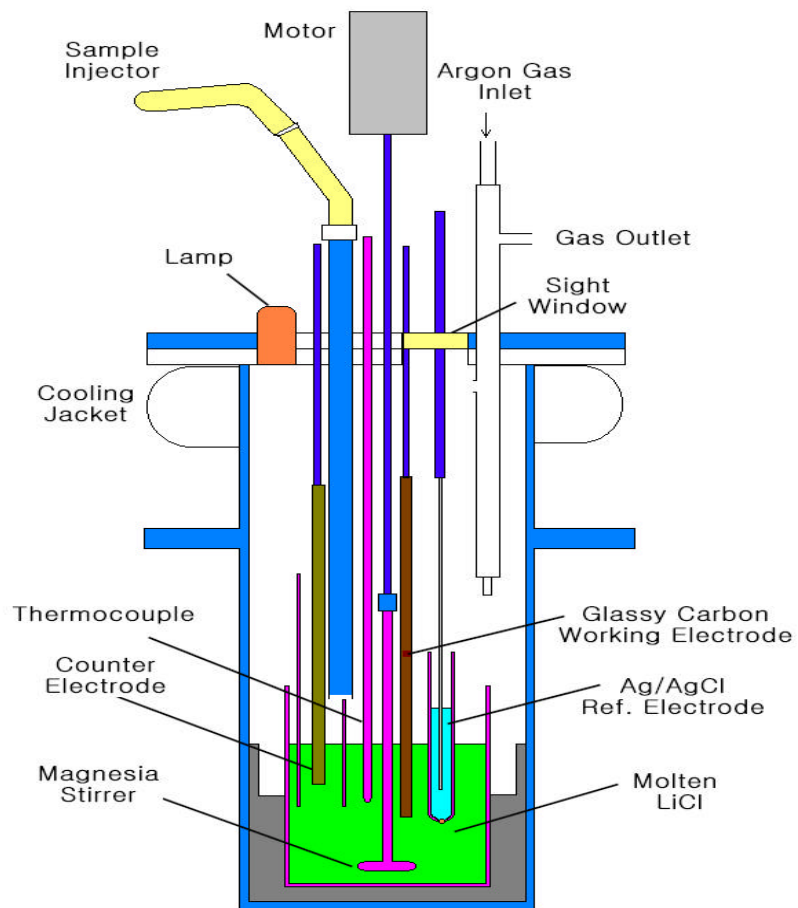


Fig. 1. Schematic Diagram of Electrochemical Measurement System.

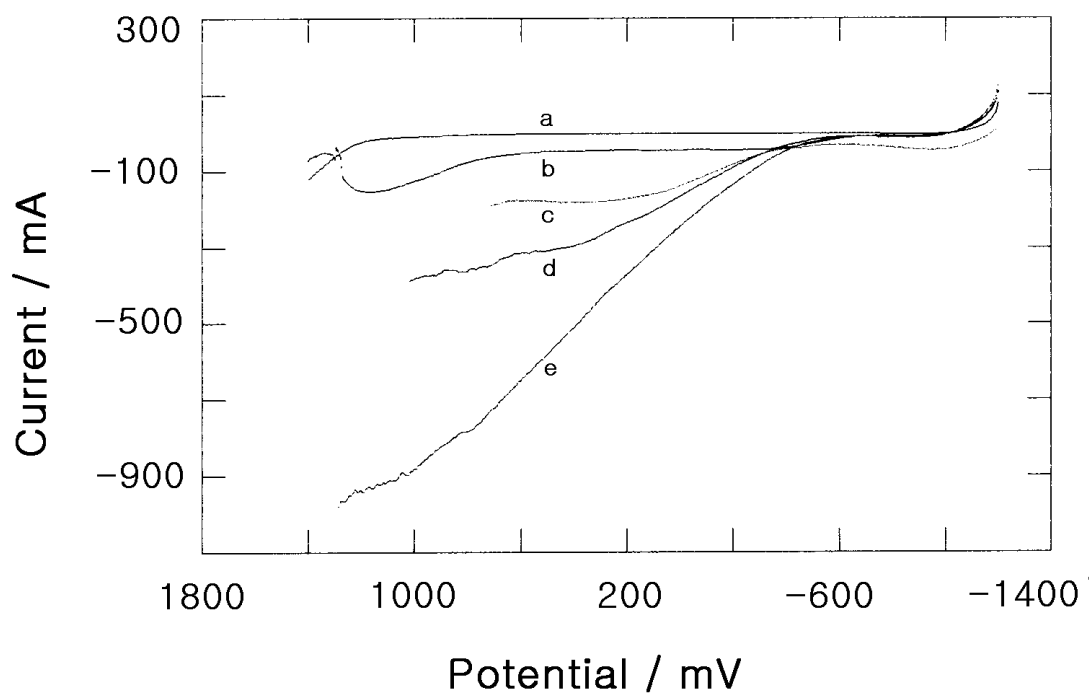


Fig. 2. Potentiodynamic Polarization Curves for Glassy Carbon at Various Concentration of Li₂O in LiCl Medium: (a); 0, (b); 0.46, (c); 0.98, (d); 1.50, (e); 2.44 wt %.

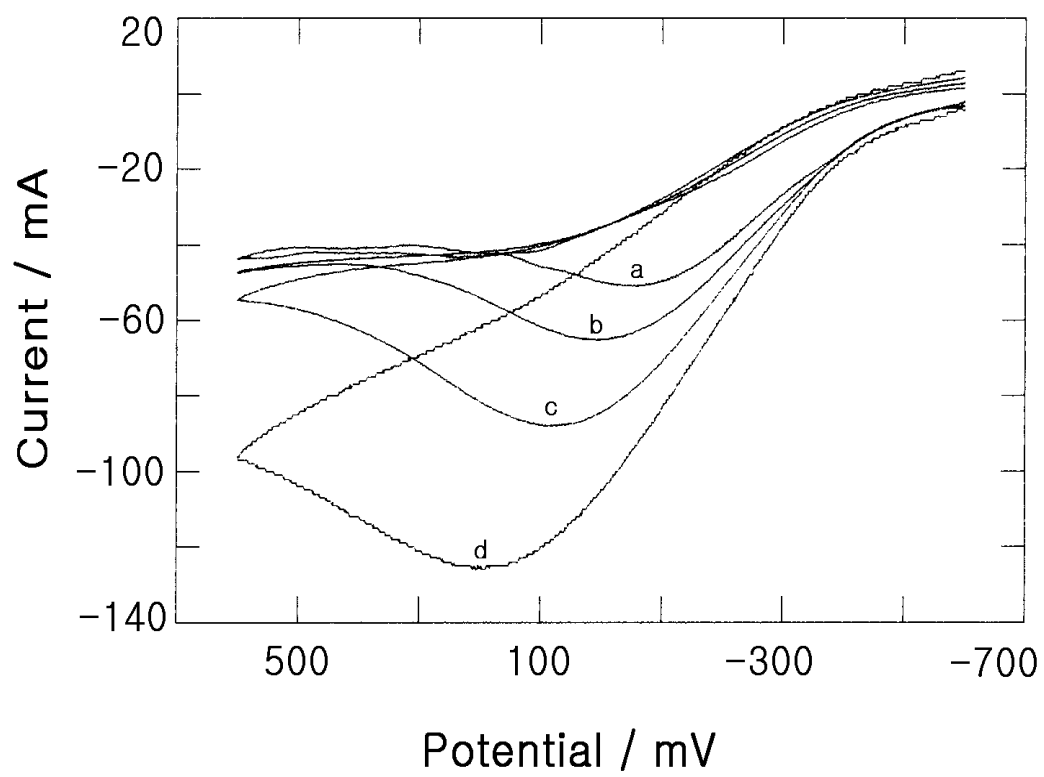


Fig. 3(a). Cyclic Voltammograms for Carbon Oxidation Reaction in 0.46 wt % Li₂O + LiCl.

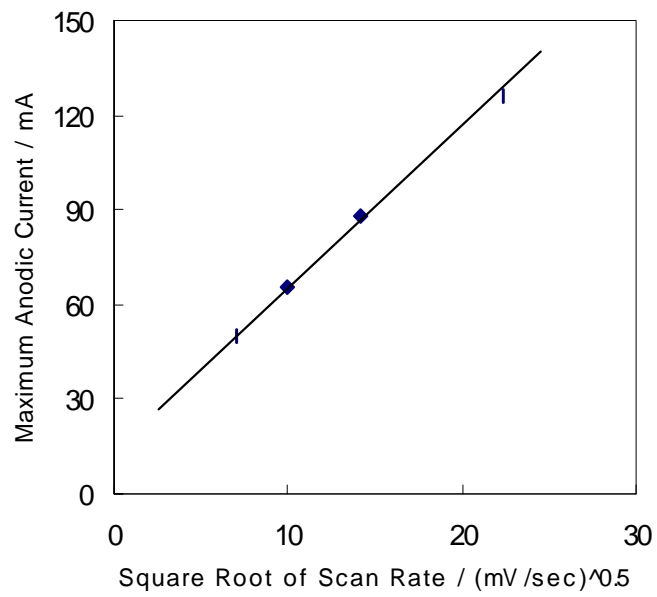


Fig. 3(b). Relation between Maximum Anodic Current and Square Root of Scan Rate. (Data from Fig. 3(a))

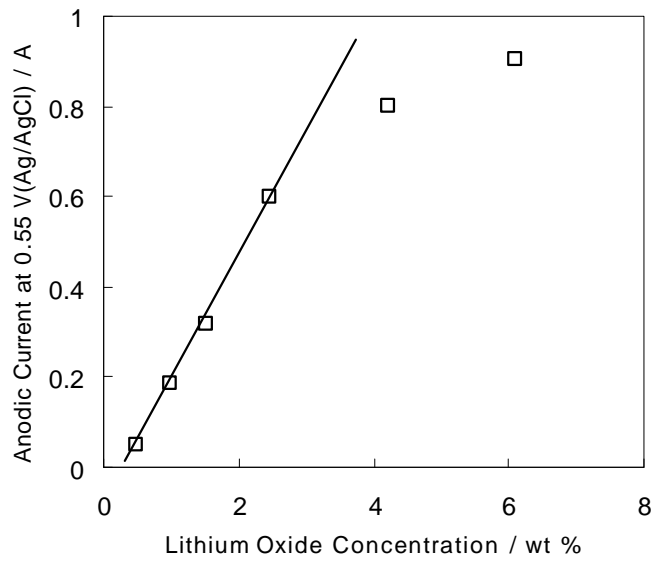


Fig. 4. Change in Anodic Current at $0.55V_{Ag/AgCl}$ of Glassy Carbon with Concentration of Li_2O .