

LiCl 용융염 내 LiBr, LiI 및 Li<sub>2</sub>Se  
화합물의 전기화학적 거동

Electrochemical Behavior of  
LiBr, LiI and Li<sub>2</sub>Se in  
LiCl Molten Salt

*KAERI*

한국원자력연구소

# 제 출 문

한국원자력연구소장 귀하

본 보고서를 2006년도 “사용후핵연료 차세대관리공정 기술개발” 과제 중 “핵분열 생성물들의 거동”에 관한 기술보고서로 제출합니다.



2006. 02.

주 저 자 : 최인규

공 저 자 : 도재범  
홍순석  
서중석

# 요 약 문

## I. 제 목

LiCl 용융염 내 LiBr, LiI 및 Li<sub>2</sub>Se 화합물의 전기화학적 거동

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

원자력을 이용하여 전기를 생산하는 국가들은 누적되는 사용후핵연료를 효율적으로 처분하거나 재활용하기 위한 연구를 활발하게 수행하여 왔다. 산화물 형태의 사용후핵연료를 고온 용융염에서 금속으로 변환시키는 연구는 핵확산저항성을 갖으면서 고준위 방사성폐기물은 상당히 줄일 수 있다는 가능성 때문에 특히 많은 관심을 끌어들였다.

산화물 형태의 사용후핵연료를 금속으로 환원시키는 공정은 리튬금속을 직접 넣어주는 방법과 전기화학적으로 리튬금속을 생성시켜 반응시키는 방법이 있다. 이 때 Li 금속은 우라늄을 포함한 금속산화물들을 금속상태로 환원시킬 뿐만 아니라 고온에서 휘발성을 보이는 핵분열생성물들인 Br, I, 및 Se과 같은 성분들과 반응하여 LiBr, LiI 및 Li<sub>2</sub>Se를 생성하는 것으로 보고되었다.

이렇게 생성된 LiBr, LiI 및 Li<sub>2</sub>Se가 전기화학적으로 리튬금속을 생성시켜 산화우라늄을 환원시키는 공정에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 공정매질인 650°C LiCl 용융염에서 이들 화합물들의 산화 및 환원거동을 살펴보는 것이 필요하다.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

전기화학적 방법을 사용하여 산화우라늄을 금속으로 환원시키는 공정은 리튬금속을 생성시키기 위하여 Li<sub>2</sub>O를 사용한다. Li<sub>2</sub>O는 650°C LiCl 용융염에서 Li<sup>+</sup> 이온과 O<sup>2-</sup> 이온으로 해리하여 각각 환원전극에서 Li 금속으로 그리고 산화전극에서 산소를 발생시킨다. 이 때 Li<sub>2</sub>O의 분해전위는 2.47V를 알려져 있다.

3wt%의 LiBr, LiI, 또는 Li<sub>2</sub>Se를 함유하는 각각의 LiCl 염을 650°C에서 용융시켜 이들 화합물들이 Li<sub>2</sub>O의 분해전위보다 낮은 전위에서 분해되는지 여부를 chronopotentiometry로 확인하고자 하였다. 또한 cyclic voltammetry로 각 화합물의 산화 및 환원반응을 고찰하고 생성된 화합물들의 안정성을 검토하였다. 얻어진 전기화학 측정결과를 근거로 하여 리튬금속으로 산화우라늄을 환원시키는

공정에 어떤 영향을 줄 것인지를 고찰하였다.

#### IV. 연구개발결과

LiBr를 함유한 LiCl 용융염을 전기분해 할 때 환원전극에서는 리튬금속을 생성하고 산화전극에서는 Br<sub>2</sub>을 생성하는 것으로 보인다. 생성된 Li 금속은 역으로 전위를 이동시킬 때 비슷한 크기의 Li<sup>+</sup>로 다시 산화되는 전류곡선을 주었고, 생성된 Br<sub>2</sub>는 다시 환원되는 전류곡선을 주는 것으로 보아 생성된 Li과 Br<sub>2</sub> 모두 용융염 내에서 짧은 시간 동안은 안정한 것으로 나타났다. 그러나 약 1시간 동안의 전기분해 후에 냉각시킨 환원전극에서 Li 금속을 발견할 수 없었고 Br<sub>2</sub>는 LiCl 염을 둘러싸고 있었으며 물로 표면을 씻어주면 완전히 제거되었다.

LiI를 함유한 LiCl의 경우에는 생성된 Li 금속이 다시 산화되는 전류곡선을 주지 않았고 산화전극에서 생성된 I<sub>2</sub>도 다시 환원되는 전류를 주지 않았다. 이들은 모두 짧은 시간동안에도 불안정한 것으로 나타났다. 1시간 동안 전기분해 시킨 후에 냉각시켰을 때 환원전극에서 Li 금속을 발견할 수 없었던 반면에 백금 산화전극 상부에 붙어있는 I<sub>2</sub> 입자를 발견하였다.

Li<sub>2</sub>Se을 함유한 LiCl 용융염은 Li 금속이 생성되는 환원전류의 약 1/2 정도의 재산화 전류곡선을 주는 것으로 보아 LiBr의 경우보다 비교적 빠른 속도로 없어짐을 확인할 수 있었다. 산화전극 반응에서는 두 개의 산화전류곡선과 1개의 재환원 전류곡선을 얻었으며 Se을 생성하는 대신에 산화전극으로 사용한 Pt와 반응하여 PtSe<sub>2</sub>를 생성하였음을 XRD로 확인하였다. Ni 반응용기를 사용한 경우, 생성된 Se이 Ni과 반응하여 Ni<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>를 생성함을 확인하였다.

#### V. 연구개발결과의 활용계획 및 건의사항

LiBr, LiI 및 Li<sub>2</sub>Se는 우라늄산화물을 환원시키기 위하여 리튬금속을 생성시키는 전해반응 조건에서 산화전극에 영향을 미치고 생성된 화합물이 환원전극에서 생성된 Li 금속과 빠르게 반응할 가능성을 확인하였다.

특히 Se의 경우에는 비교적 안정한 산화전극 물질로 생각되었던 Pt과 반응하여 PtSe<sub>2</sub>를 생성시켜 산화전극에 손상을 줄 수 있음을 발견하였다. 얻어진 결과로부터 우라늄 산화물의 환원반응에 이들이 전류효율 및 전극반응에 어떤 영향을 줄 것인지 확인하는 실험이 필요할 것으로 판단된다.

# SUMMARY

## I. Project Title

Electrochemical Behavior of LiBr, LiI and Li<sub>2</sub>Se in LiCl Molten Salt

## II. Objective and Importance of the Project

Several countries which produce electricity using nuclear energy have been carried out either to dispose spent fuels effectively or to recycle them for valuable energy source. Pyroprocess of spent oxide fuel to convert to metallic form has been considered to be proliferation resistance as well as to reduce the high level radioactive waste significantly.

There are two ways to reduce the spent oxide fuel to metallic form. One method is using lithium metal directly as a reducing agent (direct reduction process) and the other method is using lithium metal produced at a cathode electrode (electrolytic reduction process). It has been known that in both processes lithium metal not only reduces the uranium oxide but also reacts with volatile fission product such as Br, I, and Se to give LiBr, LiI, and Li<sub>2</sub>Se, respectively.

Thus, in order to study the effect of LiBr, LiI, and Li<sub>2</sub>Se on the electrolytic reduction process of uranium oxide it is necessary to investigate the electrochemical behavior of these compounds in LiCl molten salt at 650°C.

## III. Scope and Contents of Project

Electrolytic reduction process of uranium oxide uses Li<sub>2</sub>O to produce lithium metal at a cathode. Li<sub>2</sub>O is dissociated to give Li<sup>+</sup> and O<sup>2-</sup> ion in LiCl molten salt at 650°C. While Li<sup>+</sup> ion is reduced to Li metal at a cathode, O<sup>2-</sup> ion is oxidized to O<sub>2</sub> gas at an anode. The decomposition potential of Li<sub>2</sub>O is reported as 2.47V.

LiCl having 3wt% of LiBr, LiI, or Li<sub>2</sub>Se is heated up to 650°C. And decomposition potential of each compound was measured by using a chronopotentiometric technique whether the decomposition potentials of these compounds are lower than that of Li<sub>2</sub>O or not. Both the reduction and

oxidation reactions of each compound were studied to measure the stabilities of each product by cyclic voltammetry. From the experimental results, the effect of these compounds on the electrolytic reduction process was evaluated.

#### IV. Result of Project

When LiCl molten salt having LiBr was electrolyzed, it seems that Li metal and Br<sub>2</sub> were obtained at a cathode and an anode, respectively. During the cyclic voltammetric measurement when the potential was shifted reversely, re-oxidation current of Li metal to Li<sup>+</sup> ion was observed at the cathode and re-reduction current of Br<sub>2</sub> to Br<sup>-</sup> was also observed at the anode. After the electrolysis for one hour, however, no Li metal was found at the cathode. Br<sub>2</sub> produced at the anode covered the LiCl salt to give dark color which was removed easily from the surface of LiCl salt by washing with water. It indicates that Br<sub>2</sub> does not react with LiCl and is not soluble in the salt.

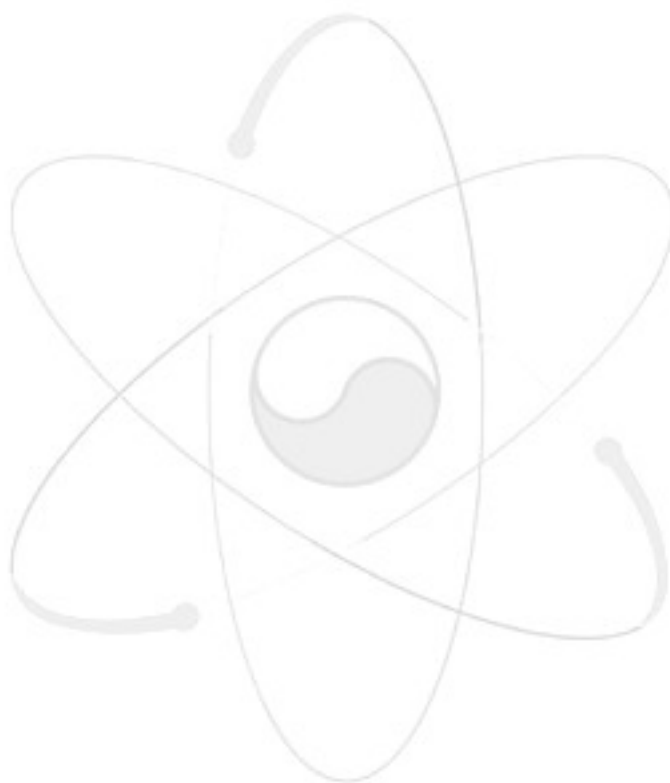
LiI gave neither re-oxidation currents for the reverse scan at the cathode nor the re-reduction current for the reverse scan at the anode. Both products were unstable even for the short period. After the one hour electrolysis, some amount of I<sub>2</sub> granules was found on the upper part of Pt anode surface which was above the molten salt level.

For LiCl salt containing 3wt% of Li<sub>2</sub>Se, re-oxidation current of Li metal produced at the cathode was about half of the corresponding reduction current. It indicated that the Li metal produced during the forward scan at the cathode disappeared relatively rapidly compared to LiBr. At the anode two oxidation current waves were observed before Cl<sub>2</sub> evolution and one re-reduction current wave appeared during the reverse scan. After the electrolysis, black precipitates were found at the bottom of LiCl salt which was identified as PtSe<sub>2</sub> by X-ray diffraction. When we used Ni reaction vessel instead of glassy carbon vessel, Se anion reacted with Ni to give Ni<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> which were fine black precipitates.

#### V. Proposal for Applications

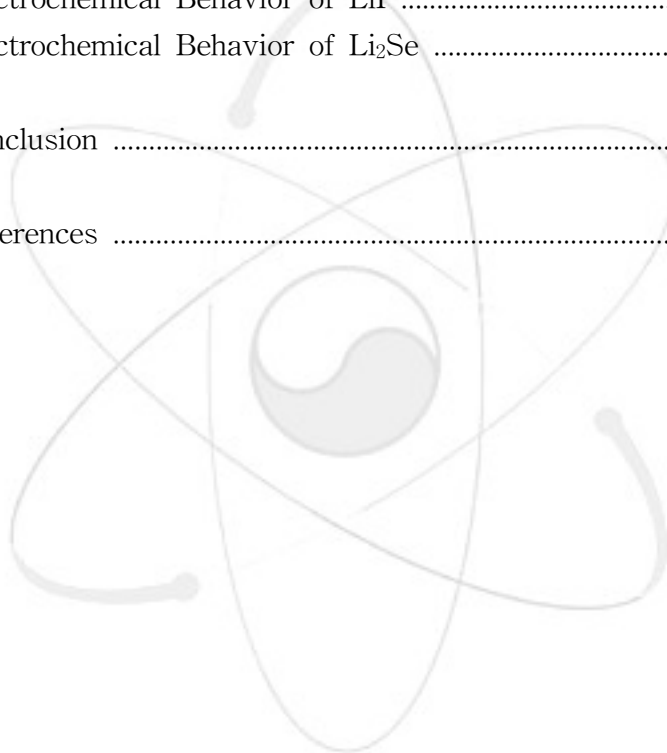
We found the possibility that the electrolytic reduction process of uranium oxide could be affected by LiBr, LiI and Li<sub>2</sub>Se. Under the oxygen evolution condition Pt anode is relatively inert, but if selenium is present in the system

it reacts with Pt anode to give  $\text{PtSe}_2$ . Thus, if the selenium was present, platinum could not be used for the electrolytic reduction process. It is necessary to study the effect of these compounds on the electrode reaction and current efficiency of electrolytic reduction of uranium oxide.



# CONTENTS

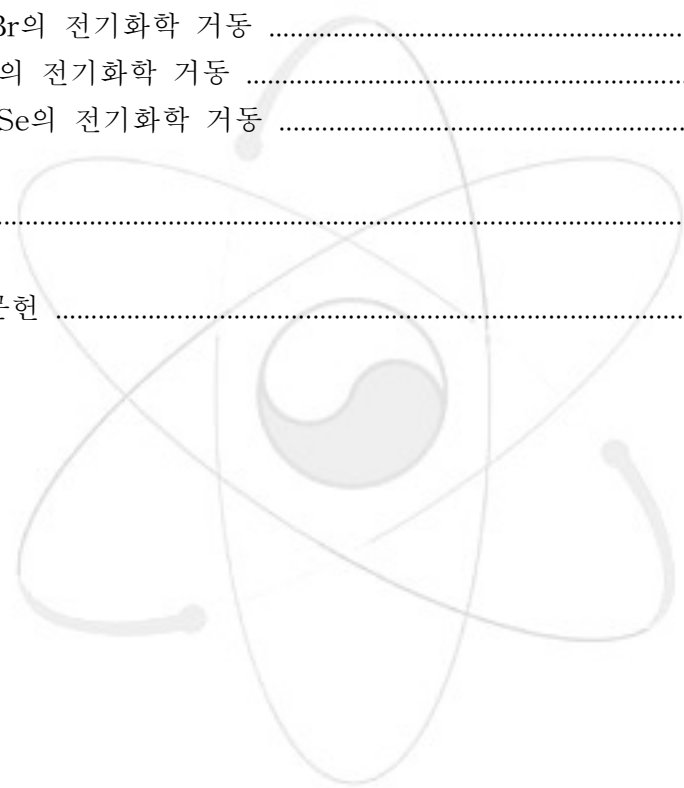
|   |    |
|---|----|
| Chapter 1. Introduction .....                             | 1  |
| Chapter 2. Present Status of Technical Development .....  | 3  |
| Chapter 3. Experiments and Results .....                  | 6  |
| 1. Experiments .....                                      | 6  |
| 2. Results and Discussion.....                            | 10 |
| 2-1. Electrochemical Behavior of LiBr .....               | 10 |
| 2-2. Electrochemical Behavior of LiI .....                | 14 |
| 2-3. Electrochemical Behavior of Li <sub>2</sub> Se ..... | 17 |
| Chapter 4. Conclusion .....                               | 22 |
| Chapter 5. References .....                               | 24 |





# 목 차

|  |    |
|--|----|
| 제 1 장 서론 .....                         | 1  |
| 제 2 장 국내외 기술개발 현황 .....                | 3  |
| 제 3 장 실험 및 결과 .....                    | 6  |
| 제 1절 실험 .....                          | 6  |
| 제 2절 결과 및 토의 .....                     | 10 |
| 2-1. LiBr의 전기화학 거동 .....               | 10 |
| 2-2. LiI의 전기화학 거동 .....                | 14 |
| 2-3. Li <sub>2</sub> Se의 전기화학 거동 ..... | 17 |
| 제 4 장 결론 .....                         | 22 |
| 제 5 장 참고문헌 .....                       | 24 |



## 제 1 장 서론

우리나라는 국내 전기생산량의 약 50%를 원자력발전에 의해서 생산하고 있다. 화석연료의 부존자원이 거의 없는 우리나라는 대부분의 에너지 원료를 수입에 의존하고 있으나 산업발전에 크나큰 원동력이었던 화석연료는 점차 고갈되고 있을 뿐만 아니라 가격도 천정부지로 치솟고 있는 실정이다.

또한 화석연료를 사용할 때 발생하는 부산물인 탄산가스는 지구환경을 파괴하는 주요 원인 중의 하나인 이산화탄소를 배출한다. 선진 각국은 환경을 보호하기 위하여 이산화탄소 배출을 규제하려는 움직임을 보이고 있으며 태양에너지를 비롯하여 풍력과 조력 또는 지열을 이용한 에너지 생산에 많은 노력을 기울이고 있음에도 불구하고 아직까지 환경 친화적이면서 경제성 있는 에너지 생산에는 미치지 못하고 있다.

미국을 비롯하여 일부 원자력을 포기했던 국가들까지도 대안으로 원자력을 환경 친화적인 에너지로 다시 활용하기 위한 노력을 기울이고 있고 사용후핵연료를 보다 안전하고 경제적인 방법으로 처분하기 위한 연구도 폭넓게 수행하여 왔다[1-3].

국내에서도 기존의 경수로에서 발생하여 누적되고 있는 사용후핵연료를 효율적으로 처리하거나 처분하기 위하여 많은 노력을 기울여왔다. 사용후핵연료를 고준위 방사성폐기물로 직접 처분하는 것보다 산화물 형태의 사용후핵연료를 금속으로 변환시켜 처분할 경우 고준위 방사성폐기물의 부피, 발생하는 열, 그리고 방사선량을 각각 약 1/4로 줄일 수 있는 금속변환에 관한 연구를 수행하여왔다 [4].

또한 대부분의 화석연료를 수입에 의존하는 실정에서 핵확산저항성이 있는 처리기술을 개발하여 사용후핵연료로부터 핵원료물질은 재순환시키고 짧은 반감기를 갖는 핵분열생성물들은 분리하여 처분하고 장수명핵종들은 소멸처리 하기 위한 연구도 수행하여 왔다.

기존의 습식처리기술과는 달리 핵확산저항성이 있는 것으로 보고되고 있는 고온 용융염에서 수행하는 pyroprocess는 Li 금속을 사용하여 우라늄산화물을 포함하여 기타 금속산화물들을 금속으로 환원시키는 과정에서 고방열핵종들인 Cs, Sr 및 Ba은 염화물형태의 이온성 화합물로 용융염에 쉽게 용해되어 분리된다.

초기에 Li 금속을 직접 사용하여 금속산화물을 환원시키는 공정은 부산물로 얻어지는 산화리튬의 농도가 증가하면 Pu와 Am 산화물들이 금속으로 환원되지 않을 가능성과 Li 금속이 취급하기 어려운 단점이 있었다. 또한 이 공정은 부산물로 얻어지는 산화리튬을 재순환시키기 위하여 반응에 사용한 용융염을 전기분해 시키는 두 번째 공정이 필요하였다.

CaCl<sub>2</sub> 용융염을 직접 전기분해하여 생성시킨 Ca 금속으로 산화티타늄을 환원

시키는 기술이 발표된 이후에[5] 산화물 형태의 사용후핵연료를 금속으로 환원시키는 기술도 1-3wt% 산화리튬을 함유한 LiCl 용융염을 전기분해 할 때 생성되는 Li 금속을 사용하는 방향으로 전환되었다[6-8]. 산화리튬의 농도는 환원하는 공정 개념에 따라서 변화가 가능하지만 전기분해를 통하여 Li 금속을 먼저 얻은 후에 Li 금속이 우라늄산화물과 반응하는 경로를 거칠 경우에는 산화리튬의 농도가 높을수록 큰 전류밀도를 얻을 수 있어서 유리하다. 반면에 산화리튬의 농도가 커질수록 용융염의 부식성이 증가하기 때문에 너무 높은 농도를 사용하는 것은 바람직하지 않다.

또한 이론적으로는 산화리튬이 분해되어 없어지는 속도와 우라늄산화물이 환원되는 속도가 같기 때문에 모든 우라늄산화물이 우라늄 금속으로 환원되었을 때의 산화리튬 농도는 초기에 넣어준 산화리튬의 농도와 같기 때문에 Am과 Pu 산화물을 금속으로 환원시키기 위해서는 3wt% 이하의 초기 농도가 유리하다. 만약 큰 전류밀도를 얻기 위해서 3wt% 이상의 산화리튬 농도를 초기에 사용했을 경우에는 우라늄산화물의 환원이 끝나고 산화리튬의 농도를 낮추기 위한 전기분해가 필수적이다.

ANL의 경우에는 Li 금속의 생성을 최소화시키면서 우라늄산화물의 직접 환원이라는 방식을 사용하는데 이는 Li 금속이 생성되는 전위보다 약 70mV 정도 양의 전위에서 전기분해를 수행하고 산화리튬의 농도도 1wt%를 사용한다[7]. 이 방법의 가장 큰 어려움은 전기분해에 걸리는 시간이 높은 농도의 산화리튬을 사용할 때보다 길다는 점이다. 또한 일정전류를 걸어주어 전기분해를 수행하면서 전위의 변화에 따라서 전류값을 변화시켜주어야 한다는 단점도 있다.

우라늄산화물을 환원시키기 위하여 리튬금속을 직접 사용하거나 또는 전기화학적인 방법으로 산화리튬을 전기분해하여 생성된 Li 금속을 사용하건 간에 핵분열생성물의 일부가 리튬금속과 반응하여 리튬화합물을 생성시킬 수 있다는 것이 보고되었다. 그들 중에 Br, I, 및 Se은 휘발성이면서도 리튬금속과 반응하여 LiBr, LiI 및 Li<sub>2</sub>Se를 형성할 수 있다고 보고되었다[9].

본 연구에서는 우라늄산화물을 전기화학적인 방법으로 환원시킬 때 이들 화합물들이 어떤 영향을 주는지를 살펴보고자 LiBr, LiI 및 Li<sub>2</sub>Se의 전기화학적 거동을 살펴보았다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

산화물 형태의 사용후핵연료를 금속으로 전환시키기 위한 연구가 국내에서 본격적으로 시작된 것은 가속기를 이용하여 minor actinides를 포함한 장수명 핵종들(long-lived radionuclides)을 소멸처리 하기 위한 프로그램이 제안된 1990년대 중반부터이다. 다양한 형태의 소멸처리를 위한 연구로 개념과 함께 산화물 형태의 사용후핵연료를 고온의  $\text{CaCl}_2$  또는  $\text{LiCl}$  용융염에서 각각 Ca 금속 또는 Li 금속을 사용하여 환원시키는 연구가 미국의 ANL(Argonne National Laboratory)과 일본의 CRIEPI를 중심으로 활발하게 진행되었다[1-3].

그러나  $\text{CaCl}_2$  용융염에서 Ca 금속을 사용하는 공정은 부산물로 생성되는 CaO의 용해도가  $\text{LiCl}$  공정에서 얻어지는  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 용해도보다 크다는 것과 란타늄산화물들을 상용하는 금속으로 환원할 수 있다는 장점이 있는 반면에  $900^\circ\text{C}$  이상의 고온을 사용하기 때문에 부식에 견디는 재질을 구할 수 없다는 어려움이 있어 상대적으로 낮은  $650^\circ\text{C}$ 에서 수행하는  $\text{LiCl}$  공정으로 대체되었다.

한국원자력연구소에서는 Li 금속을 사용한  $\text{U}_3\text{O}_8$ 의 환원연구를 수행하면서 ISTC (International Science and Technology Center) partner program의 일환으로 러시아의 RIAR (Research Institute of Atomic Reactors)와 공동연구를 통하여 Li 금속을 사용한 사용후핵연료의 환원실험을 수행하여 좋은 결과를 얻었다.

Li 금속을 사용한 우라늄산화물 환원공정은 환원제로 Li 금속을 사용하고, 부산물로 얻어지는  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 전기분해하여 Li 금속을 생산하여 재순환시키는 개념으로 수행하였다. 이 방법의 단점은 란타늄산화물들을 금속으로 환원시키는 것이 매우 어렵다는 것과 함께  $\text{PuO}_2$ 와  $\text{Am}_2\text{O}_3$ 를 금속으로 환원시키기 위하여 부산물로 얻어지는  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도를 각각 3wt%와 5.1wt% 이하로 유지시켜야 된다는 점이다.  $\text{Li}_2\text{O}$  농도 제한은 결국 일정한 양의 사용후핵연료를 환원시킬 때 농도 제한이 없을 때보다 반응용기의 크기가 커져야만 한다는 것을 의미한다. 따라서 고온 용융염의 장점 중에 하나로 제시되었던 습식공정보다 소형화 할 수 있다는 이점을 다소 감소시킨다.

$\text{CaCl}_2$  용융염에서 전기화학적 방법에 의한  $\text{TiO}_2$ 의 환원이 발표된 이후에 전기화학적 방법을 사용한 우라늄산화물의 환원연구가 한국원자력연구소를 비롯하여 미국의 ANL과 일본의 CRIEPI에서 진행되었고 미국의 INL(Idaho National Laboratory)에서는 사용후핵연료에 적용하였다[7].

전기화학적 방법으로 우라늄산화물을 우라늄 금속으로 환원시키는 공정은 환원전극에서 Li 금속이 생성되는 만큼 산화전극에서는 산소이온이 산화되는 반응을 동반하게 된다. 환원전극에서 생성된 Li 금속이 우라늄산화물과 반응하여 우라늄 금속으로 환원될 때 내어놓는 산소 이온은 산화전극으로 이동하여  $\text{O}_2$  기체로 산화되어 제거된다. 즉, 우라늄산화물이 금속으로 아무리 많이 환원되더라도

$\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도가 증가하지 않는다는 장점 때문에 반응용기를 크게 만들지 않고서도  $\text{PuO}_2$ 와  $\text{Am}_2\text{O}_3$ 를 환원시키는 것이 가능하다. 또한 Li 금속을 사용하여 우라늄산화물을 환원시키는 공정과 부산물로 얻어지는  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 전기분해를 하여 Li 금속을 재생하는 공정을 한 개의 공정으로 통합하는 것이 가능하다. 즉, Li 금속을 전혀 사용하지 않고서도 산화리튬을 Li 금속으로 재생하는데 사용하는 전기만큼 우라늄산화물을 직접 환원시킬 수 있다는 것이다.

전기화학적인 방법을 사용한 우라늄산화물의 환원공정은 환원전극에서 Li 금속을 생성하여 우라늄산화물과 반응한다는 해석과 미국의 ANL처럼 Li 금속이 생성되는 전위보다 약 70mV 높은 전위에서 전기분해를 수행하여 Li 금속을 생성시키지 않으면서 우라늄산화물을 직접 환원시킬 수 있다는 해석이 있다.

미국의 ANL은 EBR-II 사용후 금속핵연료를 재순환하기 위하여 개발한  $\text{LiCl-KCl}$ 에서 수행하는 Electrefining Process와 직접 연계시킬 수 있는 방법으로 전기화학적 방법에 의한 산화물 형태의 사용후핵연료 환원공정을 개발하기 위하여 Electrefining 공정에서 사용하는 steel anode basket을 우라늄산화물을 환원시키는 Electrolytic reduction 공정의 cathode basket으로 사용하여 우라늄산화물을 담고 전기분해하기 때문에 리튬금속을 환원전극 주변에 붙잡아 둘 수 없다는 단점이 있다. 따라서 Li 금속의 생성을 최소화시키면서 우라늄산화물을 직접 환원시키는 방법을 선택하였다.

그와 반대로 한국원자력연구소에서는 사용후핵연료를 중간저장 하기 위하여 부피감용과 발열량 및 방사선량을 줄일 수 있는 개념의 금속저장체를 만들기 위한 목적으로 공정을 개발하고 있다. 다공성의 MgO filter 내에 환원시킬 우라늄산화물과 그 안에 담겨진 스테인리스 스틸 환원전극을 사용하기 때문에 생성된 Li 금속은 3 $\mu\text{m}$ 의 pore를 갖는 다공성 MgO filter 내에서 우라늄산화물과 반응하고 잉여의 Li 금속은 용융염에 확산되지 않고 filter 내에 남아있게 된다. 단 Li 금속의 용해도만큼은 LiCl 용융염에 용해하며 Li 금속의 용해도는 온도와 산화리튬 농도에 따라서 변화한다. 특히 산화리튬의 농도가 증가하면 Li 금속의 용해도도 함께 증가한다는 것이 실험적으로 얻어졌다.

미국에서 사용하는 우라늄산화물의 직접 환원방식과 한국원자력연구소에서 사용하는 Li 금속에 의한 우라늄산화물의 환원방식은 각각 장점과 단점을 가지고 있으나 우라늄산화물을 환원시키는데 걸리는 시간의 단축이라는 면에서는 한국원자력연구소의 방법이 효율적이다.

우라늄산화물을 금속으로 환원시키는 연구와 함께 환원반응 조건에서 환원제인 Li 금속과 부산물인  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 용해도가 ANL과 CRIEPI에서 보고되었다. Li 금속의 용해도는 650 $^{\circ}\text{C}$  LiCl 용융염에서 0.22mol% (361ppm)이고, 부산물인  $\text{Li}_2\text{O}$  용해도는 650 $^{\circ}\text{C}$ 에서 11.9mol% (8.6wt%) 그리고 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 16.1mol% (11.9wt%)인 것으로 보고되었다.

Li 금속으로 우라늄산화물을 환원시키는 공정조건에서 란탄족산화물들의 거동에 관한 연구도 활발히 수행되었고 부산물로 얻어지는  $\text{Li}_2\text{O}$ 와 란탄족산화물들이 반응하여  $\text{LiLnO}_2$ (Ln=lanthanides)라는 혼합산화물을 만든다는 것이 CRIEPI 연구진에 의해서 밝혀졌다. 이들 혼합산화물들은 물과 공기 중에서도 매우 안정한 것으로 보고되었다. 높은 농도의 산화리튬을 함유한 LiCl와 란탄족산화물들을 각각 수 시간 동안 반응시켜 냉각시킨 후 용융염을 물로 녹여내어 분리한 이들 화합물들의 XRD pattern도 알려져 있다.

그러나 CRIEPI 연구진과 동일한 방법으로 약 1 g의 혼합산화물을 제조한 후, 분리하여 XRD 측정으로 혼합산화물임을 확인한 후에  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 없는  $650^\circ\text{C}$ 의 LiCl 용융염에 다시 넣으면  $\text{Li}_2\text{O}$ 와  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 로 분해된다는 사실이 한국원자력연구소의 실험으로 밝혀졌다. 각각의 란탄족산화물에 대해서 산화리튬의 농도를 변화시키면서 혼합산화물이 분리되는 현상을 관찰하여 환원공정 조건에서 각각의 혼합산화물들의 존재 가능성을 검토하였다[10].

산화물 형태의 사용후핵연료에 존재하는 핵분열생성물들 중에서 Ba, Cs, Rb, 및 Te은 noble metal로 분류되는 Mo, Nb, 및 Zr과 함께 산화물 침전으로 존재하며, Br과 I은 기체상태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 그러나 사용후 산화물 핵연료를  $500^\circ\text{C}$ 에서 2시간 이상을 voloxidation 시켜도 상당량의  $\text{I}_2$ 가 잔류한다고 보고되었다[11].

$650^\circ\text{C}$  LiCl 용융염에서 우라늄을 포함한 TRU 원소들과 란탄족원소들은 산화물 형태로 존재한다. 그러나 Ba, Cs, Eu, Rb, 및 Sr과 같은 핵분열생성물의 산화물들은 용융염의  $\text{Cl}^-$  이온과 반응하여 염화물로 변환되어 LiCl에 용해될 것으로 예상된다. 고방열 핵종들인 Cs, Sr, 및 Ba 산화물들이 염화물로 전환되는 것이 실험으로 확인되었고  $650^\circ\text{C}$  LiCl 용융염에서 이들 염화물들의 용해도가 측정되었다.

또한 voloxidation 과정에서도 상당량이 잔류하는 것으로 알려진 기체인  $\text{I}_2$ 는  $\text{Br}_2$ 과 함께 Li 금속과 반응하여 LiI와 LiBr로 변환되어 LiCl에 용해될 것으로 예측된다. 산화물로 존재하는 것으로 알려진  $\text{SeO}_2$ 과  $\text{TeO}_2$ 도 Li 금속과 반응하여  $\text{Li}_2\text{Se}$ 과  $\text{Li}_2\text{Te}$ 로 변환될 것으로 예상된다.

앞에서 언급한 바와 같이 사용후핵연료를 금속으로 전환시키는 공정에 대하여 매우 폭넓은 연구가 수행되었지만 Br, I, 및 Se과 같은 휘발성 핵분열생성물들이 잔류할 때 이들이 환원공정에 어떤 영향을 미칠 것인가에 대한 연구는 수행된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 이들 휘발성 핵분열생성물들의 Li 화합물들이 우라늄산화물의 환원조건에서 어떤 전기화학적 거동을 하는지를 살펴보고자 하였다.

### 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

#### 제 1 절 실험

##### 1. 시약 및 실험장치

실험에 사용한 LiCl, LiBr, 및 LiI는 Alfa Aesar, A Johnson Matthey Company에서 99% 이상의 순도를 갖는 화합물을 구입하였으며, Li<sub>2</sub>O와 Li<sub>2</sub>Se는 Cerac Company에서 99.5% 이상의 순도를 갖는 화합물을 구입하여 사용하였다.

비활성분위기에서 전기화학 실험을 수행할 수 있는 glove box를 Fig.1과 같이 제작하여 산소와 수분농도가 3ppm 이하가 되도록 한 후에 One-A-Tech사의 WPG100 potentiostat/galvanostat를 glove box에 연결하여 환원전극 반응과 산화전극 반응에 대한 cyclic voltammetry와 일정전류를 흘려주면서 전기분해를 하는 chronopotentiometry를 수행하였다.



Fig. 1. Glove box for the Electrochemical Measurement.

반응용기로는 스테인리스 스틸 용기, 니켈 용기 및 glassy carbon 용기를 사용하였고 이들 용기는 전기 절연을 위하여 보다 큰 알루미나 용기에 넣어서 사용하였다.

산화전극과 기준전극은 직경 3mm, 길이 100mm의 백금 rod를 구입하여 총

길이가 약 40cm가 되도록 스테인리스 스틸 rod와 쉽게 연결할 수 있도록 만들어 사용하였고 백금이 소모가 되었을 경우 용이하게 교체할 수 있도록 하였다. 환원 전극으로 사용한 스테인리스 스틸 봉은 다공성의 MgO filter 내에 놓이도록 하여 환원전극에서 생성된 Li 금속이 외부 용융염으로 빠져나가지 못하도록 하였다. 다공성 MgO filter는 pore size가 3 $\mu$ m, 내경 11mm, 두께 3mm, 높이 67mm의 원통형으로 포항에 있는 '미래 세라텍'에 주문 제작하여 사용하였다.

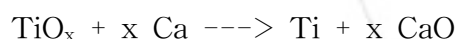
전기분해를 수행한 후에 얻어진 화합물들에 대한 XRD 측정은 원자력화학연구부에서 보유하고 있는 Siemens사의 X-ray diffractometer와 본 연구과제에서 새로 구입한 Rigaku사의 Bench-top X-ray Diffractometer인 MiniFlex를 사용하였다.

## 2. 실험방법

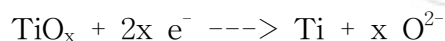
우라늄산화물을 금속으로 환원시키는 기존의 공정은 우라늄산화물이 함유된 650 $^{\circ}$ C의 LiCl 용융염을 빠른 속도로 교반하면서 Li 금속을 서서히 가해주어 환원시키는 방법을 사용하였다. 이 방법의 단점은 반응성이 큰 Li 금속을 취급하기 어렵다는 점과 부산물로 생성되는 산화리튬이 Pu과 Am 산화물의 환원을 어렵게 만들 수 있다는 점이다. 산화리튬의 농도가 약 3wt% 이상일 경우 Pu 산화물이 환원되지 않고, 5.1wt% 이상의 농도에서는 Am 산화물도 환원되지 않는다고 보고되었다.

2000년 10월에 고체의 TiO<sub>2</sub>를 전기화학적인 방법으로 직접 환원시키는 연구 결과가 발표되었다. 고온의 CaCl<sub>2</sub> 용융염이 사용되었으며 반응식은 아래와 같이 제안되었다.

### 1) Deposition of calcium at a more cathodic potential, E<sub>1</sub>



### 2) Ionization of oxygen at a less cathodic potential, E<sub>2</sub>



첫 번째 반응식은 매우 큰 환원전위에서 Ca 금속이 생성되고 생성된 Ca 금속이 티타늄산화물과 반응하여 순수한 티타늄 금속을 만든다는 것이고, 두 번째 반응식은 보다 낮은 환원전위에서 티타늄산화물로부터 산소이온이 해리되면서 티타늄금속으로 환원된다는 것이다. 이 때 해리된 산소이온은 산화전극으로 이동하여 산소기체로 용융염 밖으로 방출하게 된다.

이 연구결과가 발표된 이후에 미국의 ANL, 일본의 CRIEPI, 그리고 한국원자력연구소에서는 동일한 개념의 전기화학적 방법을 기존의 Li 금속을 사용한 우



라늄산화물 환원공정에 적용하기 위한 연구를 시작하게 되었다. 티타늄산화물의 연구에서는 초기에 CaO를 넣어주지 않은 반면에 LiCl 공정에서는 산화리튬을 넣어주고 반응을 시작하는 방법으로 시작되었다. 이것은 산소가 발생하는 대신에 염소기체가 발생하는 산화전극 전위에서는 산화전극으로 사용하는 백금의 손상이 매우 크기 때문이다.

미국의 ANL에서는 1wt%의 산화리튬을 사용한 반면에 한국원자력연구소 연구팀은 Pu 산화물이 환원될 수 있는 산화리튬의 최대농도인 3wt%를 넣고 전기화학적 환원실험을 수행하였다. 초기 산화리튬의 농도는 환원반응을 일으키는 전류밀도와 직접 관련이 있기 때문에 산화리튬의 농도가 클수록 빨리 리튬금속을 생성시킬 수 있는 장점이 있는 반면에 란탄족산화물들의 환원반응에는 단점을 갖고 있다. 잘 알려진 것과 같이 란탄족산화물들은 비교적 높은 산화리튬 농도에서 혼합산화물을 형성하는 것으로 알려져 있으며 산화리튬의 농도가 높을 경우 금속으로 환원되지 않기 때문이다.

반면에 산화리튬의 농도가 낮을 경우에는 전류밀도를 올리는데 한계를 갖게 된다. 전류밀도를 증가시키면 산소발생을 일으키는 산화반응만으로는 전류를 공급하는 것이 부족하기 때문에 염소기체를 동시에 발생시키게 되고 궁극적으로 산화전극으로 사용하는 Pt전극을 손상시킬 수 있기 때문이다. 전류밀도를 작게 하면 전기분해하는데 걸리는 시간이 길게 된다. 따라서 산화리튬의 농도와 전기분해에 소모되는 시간에 대한 경제성 측면이 비교 평가되어야 할 것이다.

본 실험에서는 한국원자력연구소에서 우라늄산화물을 환원시키는 동일한 조건에서 LiBr, LiI, 및 Li<sub>2</sub>Se의 전기화학적 실험을 수행하여 이들 화합물들이 반응에 어떤 영향을 줄 것인지에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

먼저 Balance가 설치된 Ar 분위기 glove box에서 97g의 LiCl와 3g의 LiBr, LiI, 또는 Li<sub>2</sub>Se를 필요에 따라 각각 무게를 측정하여 전기화학 실험을 수행할 수 있는 Ar 분위기의 glove box로 옮겼다. 모든 glove box는 산소와 수분이 약 3ppm 이하의 농도를 유지하도록 하였다. 초기에는 스테인리스 스틸 용기와 니켈 용기 등을 제작하여 사용하여 cyclic voltammetry를 수행하였으나 재연성 있는 좋은 결과를 얻을 수 없었다. 이는 금속용기들의 부식생성물 때문인 것으로 판단되어 용기의 부식생성물이 측정에 미치는 영향을 최소화시키기 위하여 최종적으로 glassy carbon 용기를 반응용기로 사용하여 전기화학 측정을 수행하였다.

LiCl-LiBr(3wt%), LiCl-LiI(3wt%), 또는 LiCl-Li<sub>2</sub>Se(3wt%) 화합물을 glassy carbon 반응용기에 옮기고 절연을 위하여 알루미늄 용기에 넣었다. 백금 rod로 된 기준전극과 산화전극 그리고 다공성 MgO filter로 싸여진 스테인리스 스틸 환원전극을 절연시키기 위하여 알루미늄 튜브로 전극의 중간을 감싸도록 한 후에 반응용기 위에 위치하도록 고정하였으며 조립한 측정장치는 Fig. 2와 같다.

온도가 650°C에 도달하여 LiCl 염이 완전히 용융되면 전극을 용융염에 약

1cm 잠기도록 하고 환원전극과 산화전극에 대해서 각각 cyclic voltammetry를 수행하였다. 환원전극의 cyclic voltammetry에서는 Li 금속이 어느 전위에서부터 생성되는지 그리고 생성된 Li 금속은 안정하여 전위를 역으로 주사시킬 때 재산화전류를 주는지 여부를 확인하였다. 또한 산화전극의 cyclic voltammetry에서는 각각의 화합물들이 LiCl에서 분해되어 내놓는 음이온들이 어느 전위에서 산화되는지를 확인하였고 역으로 전위를 주사하였을 때 음이온으로 다시 산화가 되는지 여부를 확인하였다.

Cyclic voltammetry가 끝난 후에 환원전극 전위가 기준전극으로 사용한 백금전극에 대해서  $-2.0V$  이하가 얻어질 때까지 100mA, 200mA, 또는 400mA까지 환원전류를 조정하여 1시간 동안 전기분해를 수행하였고 반응을 중단시킨 후에 전극을 용융염 위로 들어 올리고 heater를 켜다. 온도가 실온으로 내려간 후에 glove box에서 반응기를 들어 올려 각각의 전극과 용융염을 관찰하였다.



Fig. 2. Electrochemical measurement system.

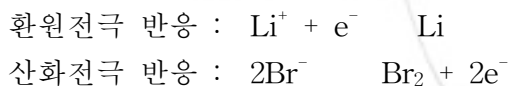
## 제 2 절. 결과 및 토의

### 1. LiBr의 산화-환원 거동 측정

3wt%의 LiBr를 함유한 LiCl 용융염에 담겨진 환원전극과 산화전극에 대한 cyclic voltammetry를 수행하여 얻어진 결과는 각각 Fig.3 과 Fig.4에 나타냈다. Fig. 3에서 볼 수 있는 것과 같이 환원전극의 cyclic voltammogram은 백금 기준 전극에 대해서 -2.2V에서 환원전류 곡선을 주었다가 -2.5V 이하의 전위에서 급격히 증가하는 환원전류를 볼 수 있다. 이 때 얻어지는 환원전류는  $\text{Li}^+$  이온이 Li 금속으로 환원되면서 얻어진 전류이다. -3.0V에서 역으로 전위주사방향을 바꾸었을 때 약 -1.4V에서 최대의 재산화전류를 주는 것을 확인할 수 있었다. 환원전류의 최대값과 재산화전류의 최대값이 비슷한 크기를 갖는 것으로 판단할 때, 생성된 Li 금속이 cyclic voltammetry를 수행하는 시간 영역에서는 비교적 안정한 상태로 남아 있는 것으로 보인다.

Fig. 4에 나타난 산화전극에서의 cyclic voltammetry에서 얻어진 결과는 +0.580V에서 산화전류 곡선을 보였다가 +1.2V 이상에서 다시 산화전류가 급격히 증가함을 보여준다. +0.5V에서 얻어진 산화전류는  $\text{Br}^-$ 가  $\text{Br}_2$ 로 산화되면서 얻어진 전류인 것으로 보이며, +1.2V 이상에서 얻어진 급격히 증가하는 산화전류는 Cl가  $\text{Cl}_2$ 로 산화되는 전류에 기인하는 것이다. +1.4V에서 전위를 역으로 주사시키면 +0.2V 근처에서 환원전류가 얻어지는데 이것은  $\text{Br}_2$ 이  $\text{Br}^-$  이온으로 다시 환원되면서 얻어지는 전류인 것으로 판단된다.

LiBr의 산화-환원전극에서의 전기화학 반응은 다음과 같이 일어날 것으로 예상되며 각 전극의 전기화학 반응은 cyclic voltammetry 측정시간 영역에서 가역성을 보인다.



각 전극에서 얻어진 가역성은 고온에서 휘발성이라고 생각되는  $\text{Br}_2$ 가 650°C에서도 휘발하지 않고 산화전극 주변의 용융염에 남아 있다는 것을 의미한다.

산화와 환원전극에서 cyclic voltammetry를 수행한 후에 100mA의 일정전류로 전기분해를 1시간 동안 수행하면서 각 전극의 전위를 측정하여 Fig. 5에 나타냈다. Anodic cyclic voltammogram에서 얻어진 것과는 달리 전기분해에서는 산화전위가 0V 인근에서 안정화 되었고, 환원전위는 약 20분 이후부터 -2.0V 이하의 값으로 내려갔으며 약 30분 이후에는 안정화되었다.

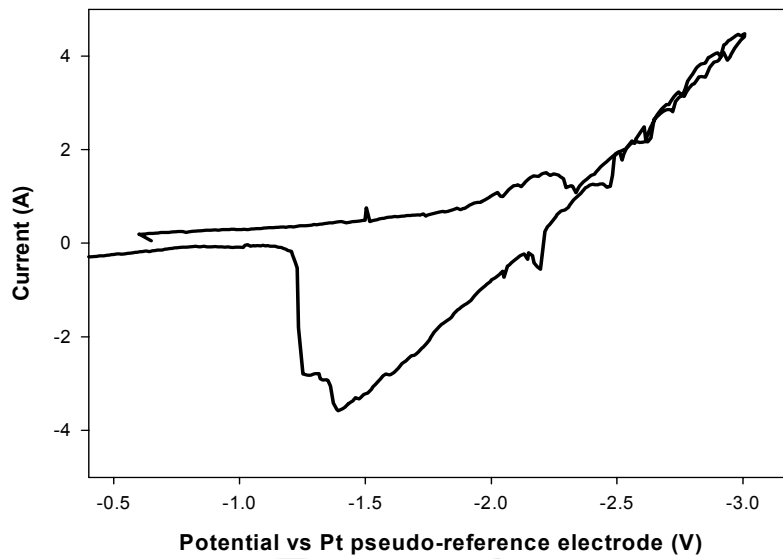


Fig. 3. Cathodic cyclic voltammogram of 3wt% LiBr in LiCl molten salt at 650°C (scan rate = 50mV/sec).

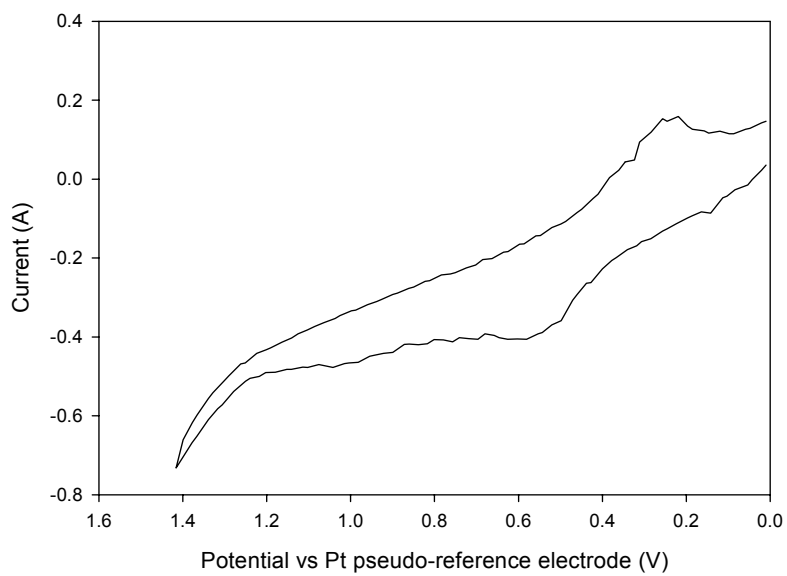


Fig. 4. Anodic cyclic voltammogram of 3wt% LiBr in LiCl molten salt at 650°C.

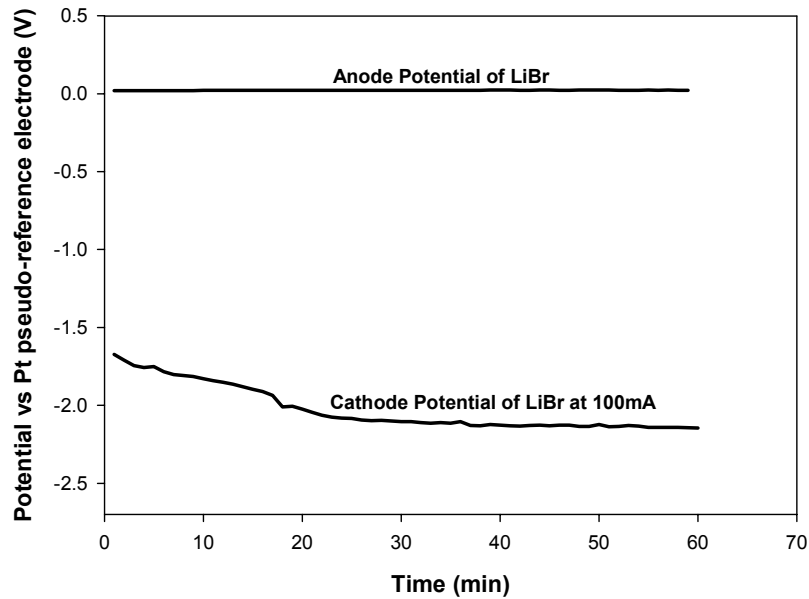


Fig. 5. Electrode potentials during the electrolysis of LiBr in LiCl molten salt at 650°C.

전기분해를 끝내고 전극을 용융염 계면 위로 올린 다음에 반응용기를 식혔다. Glove box에서 반응용기를 분해하여 각 전극의 모습과 용융염의 상태를 확인하였다. MgO filter에 Li 금속이 포집되었는지 여부를 확인하기 위하여 MgO filter를 깬 조각과 스테인리스 스틸 환원전극을 glove box 밖으로 빼내어 물과 반응시켰으나 수소가 발생하지 않는 것으로 보아 전기분해에서 생성된 Li 금속이 소멸되었음을 알 수 있었다.

산화전극으로 사용한 백금전극은 손상되지 않은 것으로 보아 염소발생은 하지 않은 것으로 판단된다. 산화반응에서 염소가 발생하는 경우에는 백금 산화전극이 염소와 반응하여 용해되기 때문에 심각한 손상을 주기 때문이다.

Glassy carbon에 담긴 용융염을 관찰한 결과, 초기의 밝은 백색의 화합물이 아니라 진한 적갈색을 띠고 있었고 (Fig. 6) 표면을 물로 씻으면 Fig. 7처럼 대부분의 적갈색이 용해되어 없어졌다. 이것은 생성된  $\text{Br}_2$ 가 LiCl 용융염에 균일하게 용해되지 않고 분리되어 표면에만 있기 때문에 표면의  $\text{Br}_2$ 가 제거되면 본래의 LiCl 용융염 색이 나타나는 것으로 판단할 수 있다.



Fig. 6. Electrolysed LiCl salt of 3wt% LiBr with 100mA reduction current.



Fig. 7. Electrolysed LiCl salt of LiBr after washing with water.

## 2. LiI의 산화-환원 거동 측정

3wt%의 LiI를 함유한 LiCl 용융염에 담겨진 환원전극과 산화전극에 대한 cyclic voltammetry를 수행하여 얻어진 결과는 각각 Fig.8 과 Fig.9에 나타냈다.

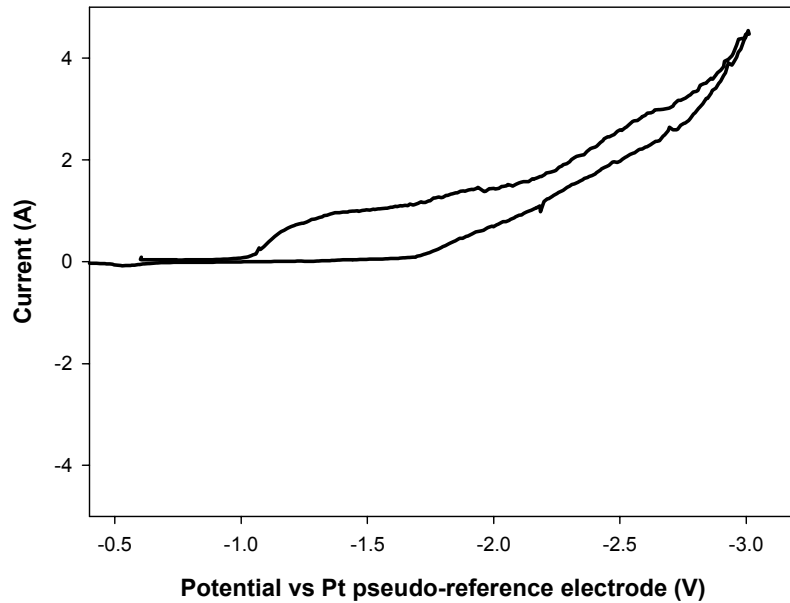


Fig. 8. Cathodic cyclic voltammogram of 3wt% LiI in LiCl molten salt at 650°C (scan rate = 50mV/sec).

Fig. 8에서 볼 수 있는 것과 같이 LiI의 환원전극 반응은 백금 기준전극에 대해서 -1.0V 근처에서 시작되었고 Li 이온이 환원되기 시작하는 -2.0V 이하에서 다시 환원전류가 증가하여 약 4A 크기의 최대 환원전류를 얻었다. LiI의 경우, -1.0V에서 환원되는 화학종이 어떤 것인지는 밝힐 수 없었지만 Li 금속을 생성하는 반응은 아닌 것으로 판단된다.

Li 금속이 생성되기 보다는 오히려 cyclic voltammetry를 수행하기 이전에 용융염에 함유된 Li 이외의 금속이온들에 의한 환원전류일 것으로 판단된다. 동일한 LiCl를 사용한 다른 화합물의 환원반응과 다른 결과를 보여주는 이유는 LiI를 함유한 용융염에 의한 재질의 부식가능성이다. 또한 Li 금속이 생성되는 전위를 지난 후, 전위를 양의 방향으로 주사하였을 때 LiBr를 함유한 용융염에서 얻어진 Li 금속의 재산화전류를 전혀 발견할 수 없었다.

Li 금속이 생성되는 환원전류가 뚜렷이 나타났음에도 불구하고 재산화전류를 주지 않는 이유는 생성된 금속이 LiI 계에서는 안정하지 못하여 쉽게 소멸되기 때문인 것으로 보인다. 환원전극에서 Li 금속이 생성될 때, 산화전극에서는 I<sub>2</sub>가

생성될 것으로 예상되는데 이들의 빠른 재결합 화학반응 때문인지는 확인되지 않았다.

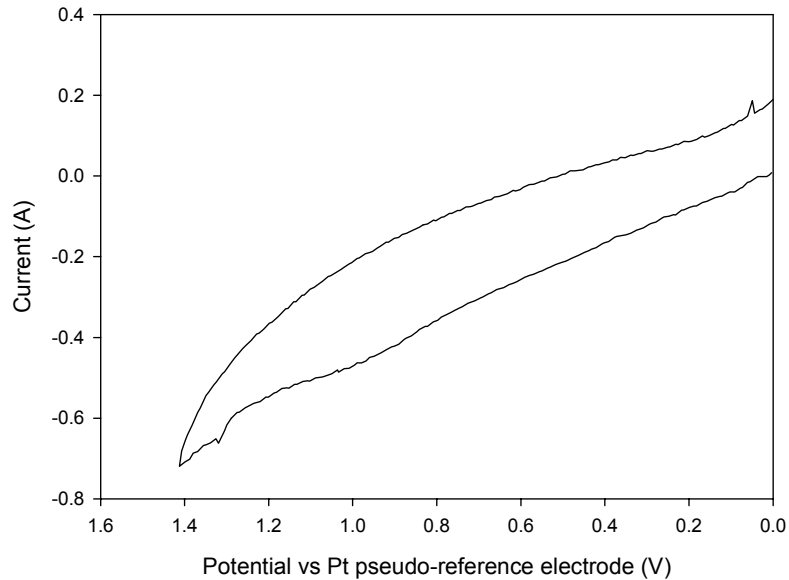


Fig. 9. Anodic cyclic voltammogram of 3wt% LiI in LiCl molten salt at 650°C.

Fig. 9는 LiI를 함유한 용융염의 산화전극에서의 cyclic voltammogram을 보여주고 있다. 환원전극에서 생성된 Li 금속이 불안정하여 재산화전류를 제공하지 않는 것처럼 산화전극에서 생성될 것을 예상되는 I<sub>2</sub>도 전위를 음의 방향으로 주사시킬 때 다시 환원되는 전류를 제공하지 않는 것으로 보아 매우 불안정한 것처럼 보인다.

LiI의 각 전극에서의 반응은 다음과 같을 것으로 예상된다.

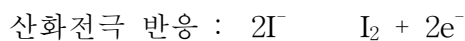
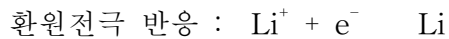


Fig. 10은 일정전류로 전기분해를 수행하면서 시간에 따른 전극전위 변화를 나타낸 그림이다. 200mA와 250mA의 일정전류로 전기분해 시킬 때 산화/환원전극 전위변화를 관찰한 결과 산화전극 전위는 모두 0V에서 안정되었으나 환원전극 전위는 전류 값이 증가할수록 음의 전위 방향으로 이동하여 250mA를 흘려주었을 때 Li 금속을 생성하는 -2.0V 이하의 전위에 도달하였다.



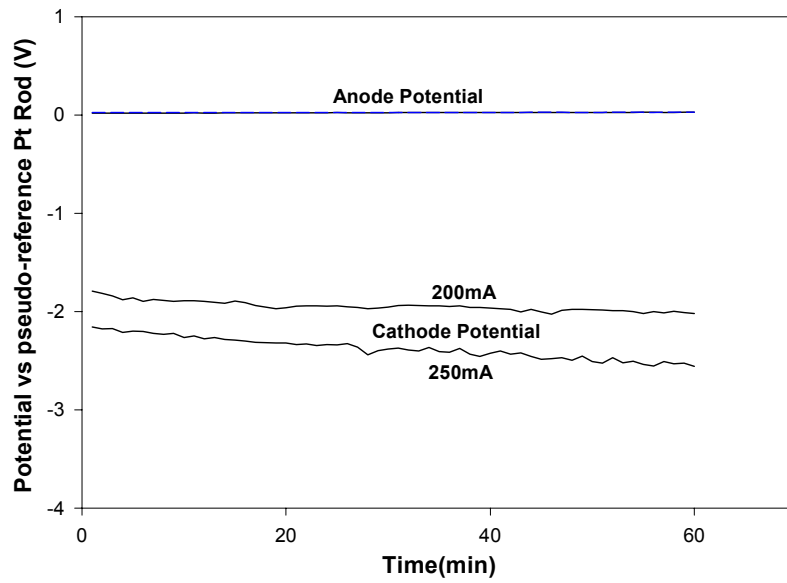


Fig. 10. Electrode potentials during the electrolysis of LiI in LiCl molten salt at 650°C.

전기분해가 끝난 후, 냉각시킨 LiCl 용융염 색은 Fig. 11에서 보는 것처럼 흑적색을 띠었고 백금산화전극 상부에는 Fig. 12에서 볼 수 있는 것과 같이 적갈색 침전물이 침적된 것을 발견하였다.



Fig. 11. After electrolysis of LiI in LiCl salt with 200 and 250mA reduction current.



Fig. 12. Iodine deposition on the anode after LiI electrolysis.

그러나 환원전극을 둘러싼 다공성 MgO filter 내 용융염 일부를 물에 녹였을 때 수소가 발생하지 않는 것으로 보아서 Li 금속이 없는 것으로 확인되었다. 즉 LiI을 전기분해 할 때 생성된 Li 금속은 다른 화학반응에 의해서 소멸되는 것으로 판단된다.

### 3. Li<sub>2</sub>Se의 산화-환원 거동 측정

3wt%의 Li<sub>2</sub>Se를 함유한 LiCl 용융염에 담겨진 환원전극과 산화전극에 대한 cyclic voltammetry를 수행하여 얻어진 결과는 Fig. 13과 Fig. 14에 각각 나타냈다.

Fig. 13의 Li<sub>2</sub>Se의 환원에 대한 cyclic voltammogram을 보면 -2.0 V 이하에서 Li 금속이 생성됨을 알 수 있었고, -3.0 V에서 4 A 이상이 큰 환원전류를 얻었으나 전류를 양의 방향으로 주사할 때는 약 2 A의 재산화전류만을 주는 것을 볼 수 있다. 환원전류에 비해서 재산화전류 크기가 약 1/2의 값을 갖는 것은 생성된 Li 금속이 전기화학적으로 산화되기 전에 다른 화학반응을 통해서 없어졌음을 의미한다. 따라서 Li<sub>2</sub>Se을 함유한 용융염을 전기분해 할 때 생성된 Li 금속은 cyclic voltammetry 측정시간 내에서도 다소 불안정한 것으로 보인다.

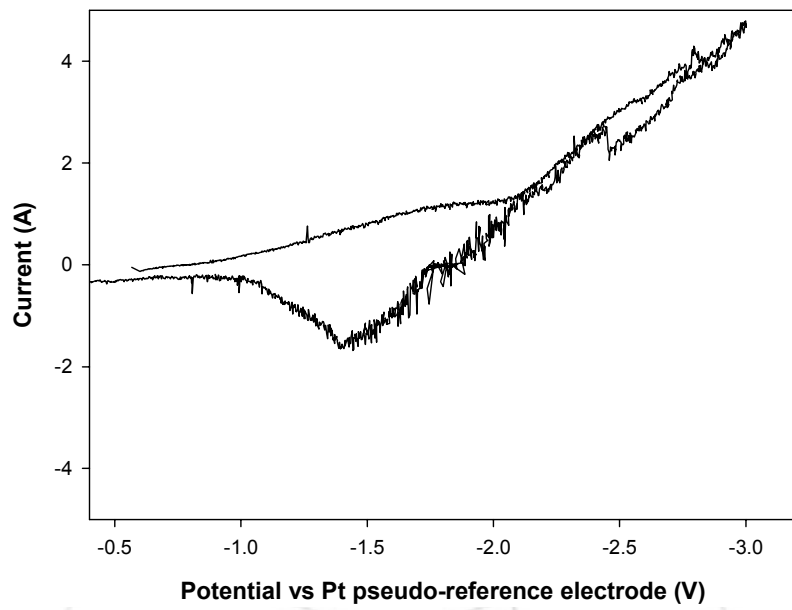


Fig. 13. Cathodic cyclic voltammogram of 3wt%  $\text{Li}_2\text{Se}$  in  $\text{LiCl}$  molten salt at  $650^\circ\text{C}$  (scan rate =  $50\text{mV}/\text{sec}$ ).

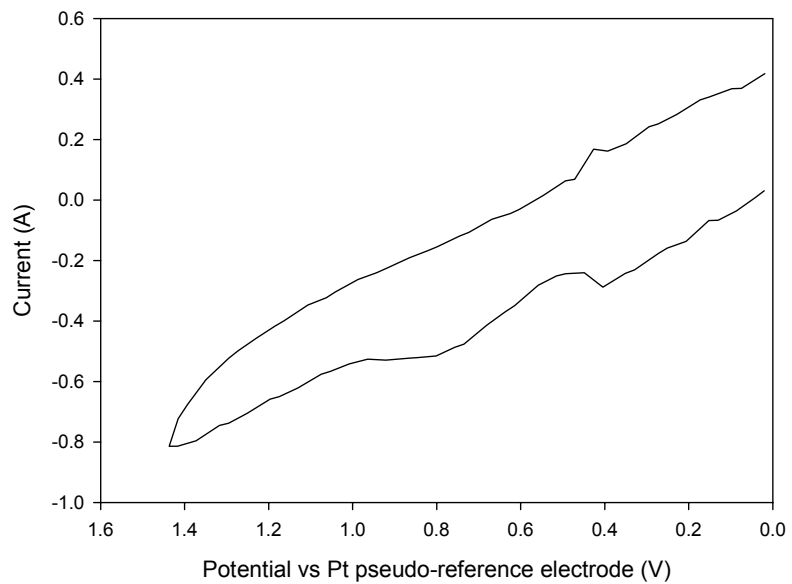


Fig. 14. Anodic cyclic voltammogram of  $\text{Li}_2\text{Se}$  in  $\text{LiCl}$  molten salt at  $650^\circ\text{C}$ .

산화전극에서의 전기화학적 반응은 +0.4 V와 약 +0.8 V 두 곳에서 산화전류 곡선을 주었으나 각각의 산화전류를 유발하는 전기화학반응이 어떤 것인지는 아직 밝혀지지 않았다. 염소기체가 발생하는 전위에서 다시 음의 방향으로 전위를 주사시킬 때에는 명확한 재환원전류 곡선을 주는 대신에 거의 직선적으로 증가하는 산화전류를 주었다. 산화되었다가 다시 재환원 되는 반응도 아직 밝혀지지 않았다.

Cyclic voltammetry를 수행한 후에 100, 200, 400mA로 전기분해 시킬 때의 환원전극과 산화전극 전위의 변화를 측정하였고 400mA에서의 전위 변화를 Fig. 15에 나타냈다. 전기분해 전류를 올릴 때는 먼저 100mA를 걸어주고 수 분간 전위변화를 관찰하여 -2.0 V보다 너무 높은 양의 전위에 머무르면 전기분해를 중단하고 전류값을 증가시키는 방식으로 수행하였다. LiI와 마찬가지로 전기분해 전류를 증가시켰을 때에도 산화전극 전위는 모두 약 0 V를 유지한 반면에 환원전극 전위는 400mA를 흘려주어야 Li금속을 생성시킬 수 있는 전위에 도달하였다.

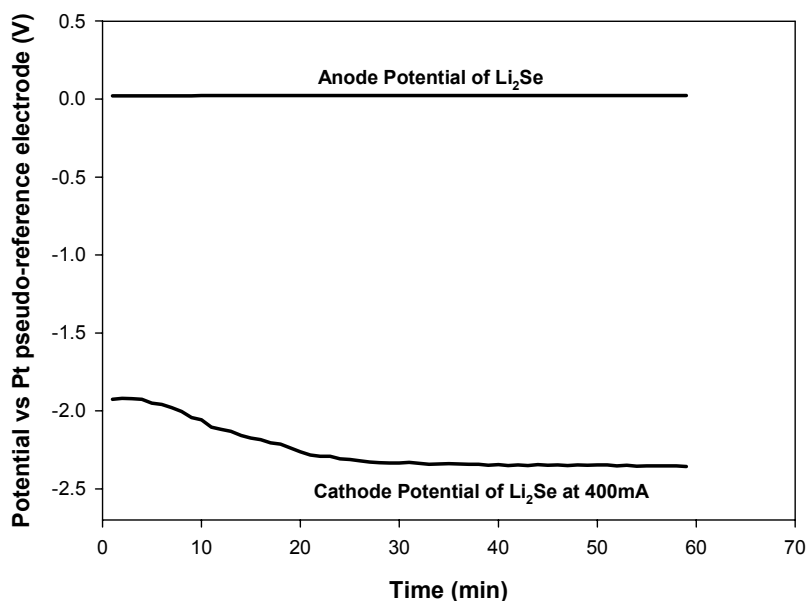


Fig. 15. Electrode potentials during the electrolysis of  $\text{Li}_2\text{Se}$  in  $\text{LiCl}$  molten salt at  $650^\circ\text{C}$ .

낮은 전기분해 전류에서 Li 금속을 생성하는 전위에 도달하지 못하는 것은 Li 이온보다 환원이 쉽게 일어나는 금속이온들이 많이 존재한다는 것을 의미하며 이것은 Li<sub>2</sub>Se를 함유한 LiCl 용융염이 반응용기 등의 재질들을 부식시켜 용융염에 녹게 만들기 때문인 것으로 판단된다. 이렇게 용해된 금속이온들은 Li 이온보다 쉽게 환원되기 때문에 -1.5 V 전후에서 전위가 상당 시간동안 안정화 되는 것으로 보인다. 물론 100mA나 200mA의 전류를 긴 시간 동안 흘려주어 용융염 내에 존재하는 부식생성물의 이온들이 모두 환원된 후에는 Li 금속이 생성될 가능성은 있다. 비교적 낮은 전기분해 전류에서 Li 이온이 금속으로 환원되는 전위에 도달하는 시간이 짧을수록 용기재질의 부식이 적게 일어났다고 볼 수 있다.

전기분해를 수행한 후, 냉각시킨 LiCl salt는 Li<sub>2</sub>Se를 물에 직접 녹였을 때와 동일한 주홍색을 주었으며 용융염 밑바닥에 Fig. 16과 같은 검정색의 침전물을 주었다. 이 화합물을 filter paper로 여과하여 물로 잘 씻은 후 공기 중에서 며칠 동안 자연 건조시켜 XRD로 측정된 결과 Fig. 17과 같은 XRD pattern을 얻었다. 이 화합물은 공기 중에서 매우 안정하였고 순수한 PtSe<sub>2</sub>인 것으로 밝혀졌다. 산화전극으로 사용했던 Pt rod를 확인해 본 결과 용융염에 잠겨 있던 부분이 많이 용해되어 가늘어졌음을 확인하였다.



Fig. 16. Precipitates after the electrolysis of Li<sub>2</sub>Se in LiCl with 400mA current for 1 hour.

반응용기를 glassy carbon 대신에 Ni crucible을 사용하여  $\text{Li}_2\text{Se}$ 를 함유한  $\text{LiCl}$  용융염을 전기분해를 한 경우에도 검정색의 침전이 얻어졌다. 이 침전물을 filter paper로 여과하여 물로 잘 씻은 후 공기 중에서 자연 건조시킨 후에 XRD로 측정을 한 결과는  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  화합물인 것으로 밝혀졌다. 산화전극에서 생성된 Se은 Pt 전극과 반응할 뿐만 아니라 반응용기로 사용한 Ni 금속과도 반응하는 것으로 나타났다.

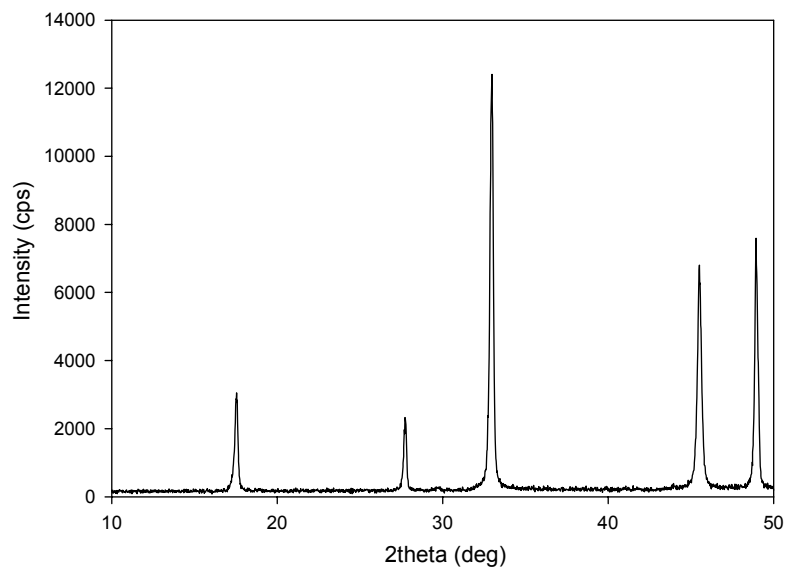


Fig. 17. X-ray diffraction pattern of precipitates in  $\text{LiCl}$  molten salt after the electrolysis of 3wt%  $\text{Li}_2\text{Se}$  at  $650^\circ\text{C}$ .

## 제 4 장 결론

고온 용융염에서 우라늄산화물을 전기화학적 방법을 사용하여 금속으로 환원시키는 것은 핵확산저항성을 갖고 있는 사용후핵연료 처리기술일 뿐만 아니라 공정을 소형화 및 단순화시킬 수 있는 장점이 있는 기술로 한국원자력연구소 사용후핵연료 차세대관리 공정개발 과제에서는 20 Kg batch 규모에서 우라늄산화물을 금속으로 성공적으로 환원시켰다.

그러나 이 기술을 사용후핵연료에 직접 적용하기 위해서는 보다 안정한 산화전극 물질이 개발되어야 할 뿐만 아니라, 사용후핵연료에 함유되어 있는 다양한 핵분열생성물들의 전기화학 반응에 미치는 영향에 대한 연구가 병행되어야만 한다. 핵분열생성물들 중에서 란타늄족원소들에 대한 연구는 비교적 많이 수행된 반면에 휘발성 핵분열생성물들인 Br, I, 및 Se에 대한 연구는 이론적인 계산에 의한 접근만이 시도되었다.

본 실험에서는 이들 화합물들이 공정의 핵심 반응물인 Li 금속과 반응하여 생성된다고 보고된 LiBr, LiI, 및 Li<sub>2</sub>Se를 사용하여 우라늄산화물의 환원공정과 동일한 조건에서 전기화학적 거동을 살펴봄으로서 이들 화합물들이 공정에 미치는 영향을 평가하였다.

LiBr의 경우, cyclic voltammetry 실험을 수행하는 시간인 1분 이내에서는 환원전극에서 생성된 Li 금속과, 산화전극에서 생성된 Br<sub>2</sub>이 비교적 안정하여서 각각의 전극반응을 역으로 진행시킬 때 상응하는 재산화전류와 재환원전류를 얻을 수 있었다. 일정전류를 흘려주면서 1시간 동안 전기분해를 수행하였을 때, 산화전극에서 생성된 Br<sub>2</sub>은 용융염과 섞이지 않고 표면을 둘러싸고 있는 형태로 존재하였으나, 환원반응이 일어난 다공성 MgO filter 내에서는 Li 금속의 존재를 확인할 수 없었다. Br<sub>2</sub>이 용융염 표면에 남아있다는 사실은 전기분해가 올바르게 수행되었다는 것을 의미하고 있으나 생성된 Li 금속이 전혀 발견되지 않은 것은 생성된 Li 금속이 다른 금속이온들을 환원시키는데 대부분 소모되었음을 나타내고 있다. 실제로 산화리튬은 강한 염기성을 띠는 부식성이 큰 화합물로 알려져 있으며 3wt%의 산화리튬이 반응용기 내에 존재하는 스테인리스 스틸을 부식시켜 Fe, Ni, 및 Cr의 금속이온들을 생성시키고 이들이 생성된 Li 금속과 반응한 것으로 추정된다.

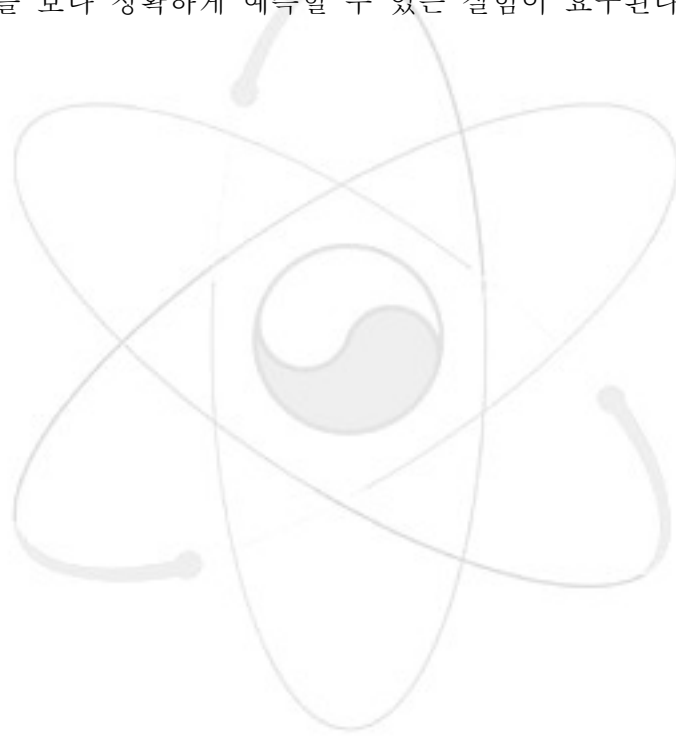
LiI의 경우에는 cyclic voltammetry로 환원전극 반응과 산화전극 반응을 관찰하였을 때 두 반응 모두 완전 비가역 반응인 것으로 나타났다. 환원전극에서 생성된 Li 금속이나 산화전극에서 생성된 I<sub>2</sub>가 신속하게 소실됨을 알 수 있었다. 일정전류에서 1시간 동안 전기분해를 수행한 결과 백금 산화전극의 상부에 I<sub>2</sub>이 침적되었음을 확인할 수 있었으나 Li 금속은 전혀 발견할 수 없었다.

Li<sub>2</sub>Se는 환원전극에서 생성된 Li 금속이 일부 소멸되었으나 환원전류의 약

1/2 크기의 재산화전류를 주었다. 산화전극에서의 반응은 두 개의 산화전류곡선을 주었으나 상응하는 환원전류곡선은 얻을 수 없었다. 일정전류에서 1시간 동안 전기분해를 한 결과, 다른 화합물과 달리 백금 산화전극이 심하게 손상되었고 검은색의 침전물이 얻어졌다. 이 침전물을 분리하고 건조하여 XRD 측정을 한 결과  $\text{PtSe}_2$ 인 것으로 밝혀졌다.

세 개의 화합물 모두 산화리튬이 분해되는 전위와 비슷한 크기의 분해전위에서 산화와 환원반응이 일어났으며, 특히  $\text{Li}_2\text{Se}$ 의 경우에는 Pt 산화전극과 직접 반응하여 전극을 심하게 손상시키는 것으로 나타났다. 또한 반응용기를 glassy carbon 대신에 Ni 용기를 사용한 경우에는  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  화합물을 형성하는 것으로 미루어 보아 Se은 다른 금속들과도 반응할 가능성을 보여주었다.

따라서 전기화학적 방법에 의한 우라늄산화물의 환원공정에 미치는 이들 화합물의 영향을 보다 정확하게 예측할 수 있는 실험이 요구된다.





## 제 5 장 참고문헌

1. G. K. Johnson, R. D. Pierce, D. S. Poa, and C. C. McPheeters, "Pyrochemical Recovery of Actinide Elements from Spent Light Water Reactor Fuel", ANL/CMT/CP-80020(1994).
2. E. J. Karell, R. D. Pierce, and T. P. Mulcahey, "Treatment of Oxide Spent Nuclear Fuel Using the Lithium Reduction Process", ANL/CMT/CP-89562(1996).
3. T. Usami, M. Kurata, T. Inoue, and J. Jenkins, "Behavior of Actinide Elements in the Lithium Reduction Process(I)-feasibility of the Li Reduction Process to UO<sub>2</sub> and PuO<sub>2</sub>", Komae Research Laboratory report, T-99089(2000).
4. Y. J. Shin et al., "Development of Advanced Spent Fuel Management Process", KAERI/RR-2128/2000.
5. G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing, "Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride", Nature, 407, 361(2000).
6. E. J. Karell and K. V. Gourishankar, "Separation of Actinides from LWR Spent Fuel Using Molten Salt Based Electrochemical Process", Nucl. Tech., 136, 342(2001).
7. S. D. Herrmann, S. X. Li, and M. F. Simpson, "Electrolytic Reduction of Spent Oxide Fuel-Bench Scale Test results", Proceedings of Global 2005, Tsukuba, Japan, Oct9-13(2005).
8. H. Ohta, T. Inoue, Y. Sakamura, and K. Kinoshita, "Pyroprocessing of Light Water Reactor Spent Fuels Based on an Electrochemical Reduction Technology", Nucl. Tech., 150, 153(2005).
9. R. K. Ahluwalia and H. K. Geyer, "The GC Computer Code for Flow Sheet Simulation of Pyrochemical Processing of Spent Nuclear Fuels" Nuclear Tech, 116, 180-195(1996).
10. T. Usami and T. Gato, "Reactions of Rare Earth Oxides in Lithium Reduction Process and Properties of Products", T99088(2000).
11. J. H. Goode, "Voloxidation-Removal of Volatile Fission Products from Spent LMFBR Fuels", ORNL-TM-3723.

서 지 정 보 양 식

|   |                 |   |                |         |          |
|---|-----------------|---|----------------|---------|----------|
| 서 지 정 보 양 식   |                 |   |                |         |          |
| 수행기관보고서번호   |                 | 위탁기관보고서번호   |                | 표준보고서번호 |          |
| KAERI/TR-3158/2006  |                 |   |                |         |          |
| 제 목 / 부 제   |                 | LiCl 용융염 내 LiBr, LiI 및 Li <sub>2</sub> Se 화합물의 전기화학적 거동 |                |         |          |
| 주 저 자   |                 | 최인규 (사용후핵연료기술개발부)                                       |                |         |          |
| 연 구 자 및 부 서 명   |                 | 도재범, 홍순석, 서중석   |                |         |          |
| 출 판 지   | 대전              | 발행기관  | 한국원자력연구소       | 발행년     | 2006. 3. |
| 페 이 지   | 35 p.           | 도 표   | 있음( o ), 없음( ) | 크 기     | 29.5 Cm. |
| 참고사항  |                 |   |                |         |          |
| 공개여부  | 공개( 0 ), 비공개( ) |   | 보고서종류          | 기술보고서   |          |
| 비밀여부  | 대외비( ), __ 급비밀  |   |                |         |          |
| 연구위탁기관  |                 |   |                | 계약번호    |          |
| 초록 (15-20줄내외)   |                 |   |                |         |          |
| <p>우라늄산화물의 전기화학적 환원에 미치는 핵분열생성물들의 영향을 알아보려고 하였다. 휘발성 핵분열생성물인 Br, I, 및 Se는 반응물인 Li 금속과 반응하여 LiBr, LiI, 및 Li<sub>2</sub>Se를 생성하는 것으로 알려져 있다. 이들 화합물들은 650℃의 LiCl 용융염에서 상용하는 양이온과 음이온으로 해리한다. 본 연구에서는 우라늄산화물을 환원하는 동일한 조건에서 LiCl에 3wt%의 농도로 만든 각각의 화합물들에 대한 산화-환원거동을 cyclic voltammetry로 조사하였다. LiBr의 경우에는 각각의 이온들의 산화-환원 반응이 가역적인 것으로 나타났으나, LiI의 경우에는 Li<sup>+</sup>이온의 환원과 I<sup>-</sup>이온의 산화가 모두 비가역적인 것으로 나타났다. Li<sub>2</sub>Se의 경우에는 환원전극에서 생성된 Li 금속이 일부 소실되었고 산화전극에서의 산화반응은 두 개의 산화전류곡선을 주었다. Cyclic voltammetry를 수행한 후에 100 - 400mA의 전류를 사용하여 1시간 동안 chronopotentiometry를 수행한 결과, 다공성 MgO filter 내에서 리튬금속을 발견할 수 없었다. 반면에 냉각시킨 용융염에서 LiBr의 경우에는 Br<sub>2</sub>가 용융염을 감싸고 있었고, LiI의 경우에는 I<sub>2</sub>가 산화전극 위에 석출되었다. Li<sub>2</sub>Se의 경우에는 용융염 바닥에 다량의 검은 색 침전물을 주었고 산화전극으로 사용한 백금 rod가 심각하게 손상된 것을 확인할 수 있었다. 침전물을 분리 건조하여 XRD로 측정한 결과 PtSe<sub>2</sub>인 것으로 밝혀졌다. 이러한 사실은 이들 성분들이 우라늄산화물의 환원반응에 영향을 미칠 수 있다는 것을 의미한다.</p> |                 |   |                |         |          |
| 주제명키워드  |                 | 휘발성 핵분열생성물, 전기화학적 환원공정, 우라늄산화물                          |                |         |          |

| BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET   |                                  |  |                  |                     |                   |
|---|----------------------------------|--|------------------|---------------------|-------------------|
| Performing Org.<br>Report No.   |                                  | Sponsoring Org.<br>Report No.  |                  | Standard Report No. | INIS Subject Code |
| KAERI/TR-3158/2006  |                                  |  |                  |                     |                   |
| Title / Subtitle  |                                  | Electrochemical Behavior of LiBr, LiI, and Li <sub>2</sub> Se in LiCl molten salt. |                  |                     |                   |
| Main Author   |                                  | In-Kyu Choi (Spent Fuel technology Development Division)                           |                  |                     |                   |
| Researcher and Department   |                                  | Jae-Bum Do, Sun-Seok Hong, Chung-Seok Seo  |                  |                     |                   |
| Publication Place   | Daejeon                          | Publisher  | KAERI            | Publication Date    | 2006. 3.          |
| Page  | 35 p.                            | Fig. & Tab.  | Yes( o ), No ( ) | Size                | 29.5 Cm.          |
| Note  |                                  |  |                  |                     |                   |
| Open  | Open( o ), Closed( )             |  | Report Type      | Technical report    |                   |
| Classified  | Restricted( ), ___Class Document |  |                  |                     |                   |
| Sponsoring Org.   |                                  |  |                  | Contract No.        |                   |
| Abstract (15-20 Lines)  |                                  |  |                  |                     |                   |
| <p>The effect of fission products on the electrolytic reduction of uranium oxide has been studied. It has been reported that volatile fission products, such as Br, I, and Se, react with Li metal which is a reductant in the process to give LiBr, LiI, and Li<sub>2</sub>Se. These compounds are dissociated as corresponding anions and cations in the LiCl molten salt at 650°C. In this experiment, oxidation and reduction reaction of 3wt% of each compound in LiCl molten salt were investigated by cyclic voltammetry. For LiBr, redox reactions of cation and anion were reversible, while redox reactions of Li<sup>+</sup> and I were irreversible. For Li<sub>2</sub>Se, about half of the produced Li metal was disappeared at the cathode and two anodic current curves were appeared. After the cyclic voltammetric measurements for each compound, chronopotentiometric experiment was carried out for one hour with 100 - 400 mA. After the electrolysis, no compounds gave Li metal in the porous MgO filter in which Li metal was produced at the cathode. However, LiCl salt was covered with Br<sub>2</sub> for LiBr electrolysis. Dark red color of Br<sub>2</sub> was easily removed by water. For LiI electrolysis, salt gave black color and I<sub>2</sub> was deposited on the Pt anode. For Li<sub>2</sub>Se electrolysis, black fine powders were precipitated in the salt. After the separation and dryness of the precipitates, it was analyzed with XRD and it turned out PtSe<sub>2</sub>. From the electrochemical experimental results, it was concluded that these compounds may affect the electrolytic reduction process of uranium oxide in the spent fuel.</p> |                                  |  |                  |                     |                   |
| Subject Keywords  |                                  | volatile fission product, electrolytic reduction, uranium oxide                    |                  |                     |                   |