

## 고온 용융염에 활용 가능한 Ag/AgCl 기준전극 제조 및 이를 이용한 Cd 액체음극에서의 란타늄 염화물의 순환 전압 전류 특성

안병길, 심준보, 김응호, 유재형

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

고온의 용융염 매질에서 전해 정련 또는 전해제련에 의해 원하는 물질을 회수하기 위한 공정에 있어서 정확한 산화/환원 전위 측정 및 안정된 전위를 인가하기 위해서는 재현성과 내구성이 확보된 기준 전극이 필요하다. 용융염 매질에서 많이 사용되는 기준 전극은 Ag/AgCl 전극으로서 온도 사이클에 대한 전위의 히스테리시스가 작고 고온에서도 전위가 안정하다. Ag/AgCl 기준전극으로 pyrex 봉 하단부를 수 마이크론 두께의 pyrex 박막으로 제작된 것은 고온 용융염에 접촉 시 열 충격, 전극류와 층들에 의한 물리적 취약성 및 고온의 용융염에 의한 부식과 같은 단점이 있다. 그 외의 기준 전극으로는 밀이 막힌 알루미늄 또는 보론 나이트라이드 봉 하부에 수백 마이크론 구멍을 내어 사용하는 경우도 있으나 전해 정련시 발생하는 환원 금속에 의해 막힘 현상이 발생하는 단점이 있다. 러시아에서 주로 사용되는  $Cl_2/Cl^-$  기준전극은 석영관 하단부에 asbestos를 충전하고 관 내부에 glassy carbon tube를 장착하여 이곳을 통해 염소가스를 통과시키는 구조로서 석영관의 직경이 크며(≈16mm) 하단부에 asbestos의 충전 밀도를 일정하게 할 수 없고 quartz 부와 asbestos의 열팽창률 차이로 인해 파열 현상이 일어날 수 있으며, 일정량의 고순도 염소가스를 흘려보내야 함으로 이에 따른 장치의 복잡한 단점이 있다. 본 연구에서는 이러한 단점들을 해결하기 위해서 알루미늄 튜브 하단부에 SiC 다공막이 소결 접합된 Ag/LiCl-KCl-AgCl(≈1wt%) 기준전극을 개발하였다. SiC는 약 2700°C에서 분해되어 승화하는 특성이 있으므로 소결 조제에 의해 SiC 입자를 소결시켜 다공 막을 만들었다. 제조된 소결 조제는 SiC와 열팽창 계수가 유사하며 알루미늄 튜브 표면과도 소결 접착 특성이 우수하였다. 소결조제와 선별된 SiC 입자를 잘 섞은 후 여기에 성형 조제인 methyl cellulose와 증류수를 섞어서 성형체를 제조하였다. 그 후 성형체를 알루미늄 튜브에 넣고 STS 봉으로 압축하여 green body를 제조하였다. 그리고 tubular furnace를 이용하여서 1200°C에서 약 5시간 소결하여 성형조제와 그 외 가연성 물질을 제거하여 알루미늄 튜브 하단부에 SiC 입자를 기본 물질로 한 다공성 막을 제조하였다. 그리고 LiCl-KCl 과 접촉하는 Ag 선(직경 1mm) 표면은 1M HCl 용액에서 1 mA로 3시간 동안 양극 산화시켜 AgCl 피막을 형성시킴으로서 안정된 AgCl 고체층이 형성되도록 하였다. 제작된 기준전극을 이용하여 LiCl-KCl 용융염 내에 Nd, La 및 Zr 염화물이 첨가된 계에서 액체 Cd 음극에 대한 환원 전위를 파악하기 위하여 순환 전압 전류(Cyclic Voltametry) 실험을 하였으며 Pyrex 형 기준전극과 상호 비교하였다. 실험 결과 재현성과 내구성이 우수하고 안정된 전위 특성을 확인할 수 있었다.