

LiCl-Li₂O 용융염에서 타이타늄 산화물의 전해환원 특성

이정 · 김성욱 · 이상권 · 허진목 · 최은영*

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989-111

(2015년 7월 29일 접수 : 2015년 00월 00일 수정 : 2015년 9월 1일 채택)

Electrolytic Reduction Characteristics of Titanium Oxides in a LiCl-Li₂O Molten Salt

Jeong Lee, Sung-Wook Kim, Sang-Kwon Lee, Jin-Mok Hur, and Eun-Young Choi*

Korea Atomic Energy Research Institute, Daedok-daero 989-111,
Yuseong-gu, Daejeon, 305-353, Republic of Korea

(Received July 29, 2015 : Revised Month 00, 2015 : Accepted September 1, 2015)

초 록

파이로프로세싱 전해환원은 사용후핵연료의 재활용을 위해 우라늄산화물을 금속으로 전환하는 공정으로 핵물질을 사용하기 이전에 대체 금속산화물을 이용한 실험을 통해 환원 장치의 성능을 평가하고 개선한다. 본 연구에서는 전해환원 장치 개발을 위한 대체 금속산화물로 타이타늄 산화물(TiO와 TiO₂)을 선정하고 650°C의 Li₂O-LiCl 용융염에서의 용해도 및 전해환원 특성을 평가하였다. 1.0 wt.% Li₂O-LiCl 용융염에서 TiO와 TiO₂의 침지 실험을 통해 두 산화물 모두 염에 일부 용해됨을 확인하였는데, TiO₂(2100 ppm)가 TiO(156 ppm)에 비해 더 높은 용해도를 보였다. 1.0 wt.% Li₂O-LiCl 용융염에서 TiO와 TiO₂의 전해환원을 각각 수행하여 Ti 금속을 성공적으로 제조하였다. 그러나 염 내 용해도가 낮은 TiO는 환원에 사용된 백금 양극 표면에서 Ti이 검출되지 않은 반면 TiO₂의 백금 표면에서는 Ti이 검출되었다.

Abstract : Experiments using a metal oxide of a non-nuclear material as a fuel are very useful to develop a new electrolytic reducer for pyroprocessing. In this study, the titanium oxides (TiO and TiO₂) were selected and investigated as the non-nuclear fuel for the electrolytic reduction. The immersion tests of TiO and TiO₂ in a molten 1.0 wt.% Li₂O-LiCl salt revealed that they have solubility of 156 and 2100 ppm, respectively. Then, the Ti metals were successfully produced after the separate electrolytic reduction of TiO and TiO₂ in a molten 1.0 wt.% Li₂O-LiCl salt. However, Ti was detected on the platinum anode used for the electrolytic reduction of TiO₂ unlike TiO due to the dissolution of TiO₂ into the salt.

Keywords : titanium oxide, electrolytic reduction, LiCl, molten salt

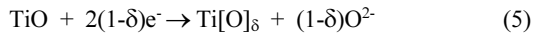
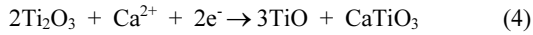
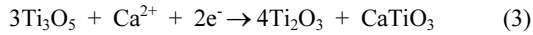
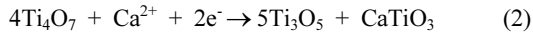
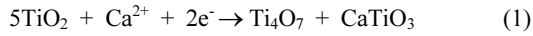
1. 서 론

고온 용융염에서 금속산화물을 순수 금속이나 금속 합금으로 제조하는 FFC(Fray-Farthing-Chen) Cambridge process를 응용한 전해환원 기술이 다양한 금속에 적용하여 연구되어왔다.¹⁻¹¹⁾ 특히, 전해환원 기술

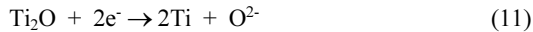
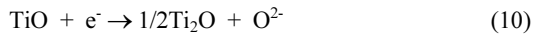
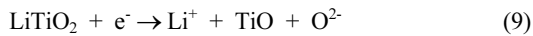
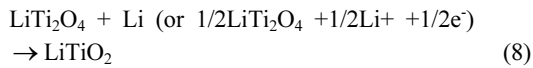
을 이용해 지각매장량이 풍부한 타이타늄(Ti) 산화물로부터 고부가가치 재료인 Ti 금속을 제조하는 연구는 현재도 활발하게 진행되고 있다.

금속 Ti 제조를 위한 전해환원은 주로 800~1000°C 인 고온의 CaCl₂ 용융염을 사용하여 연구되었다.¹²⁻¹⁴⁾ TiO₂를 원료로 이용한 CaCl₂ 용융염에서의 전해환원 반응은 다음과 같은 다양한 중간생성물을 거쳐 금속 Ti를 얻을 수 있다.¹³⁾

*E-mail: eychoi@kaeri.re.kr (E.-Y. Choi)



CaCl_2 용융염보다 저온에서 TiO_2 의 전해환원을 수행하고자 녹는점이 605°C 인 LiCl 염 사용이 시도된 바 있으며 다음과 같은 메커니즘을 거쳐 Ti 금속으로 환원될 수 있음이 확인되었다.¹⁵⁻¹⁷⁾



CaCl_2 와 LiCl 용융염 공통으로 TiO_2 는 용융염의 구성 원소가 결합된 복합산화물을 거쳐 TiO 를 형성한 후 Ti 금속으로 전환됨을 알 수 있다.

한국원자력연구원은 원자력발전소에서 발생하는 사용후핵연료의 재활용을 위한 파이로프로세싱(pyroprocessing)연구를 수행해오고 있으며, 그 세부 공정 중의 하나로 산화물 형태의 사용후핵연료를 금속으로 전환시키기 위한 전해환원 공정을 개발해 왔다.¹⁸⁻²³⁾ 따라서, 사용후핵연료의 가장 높은 조성을 가진 우라늄산화물이 주 실험 원료로 사용되고 있다. 그러나 핵물질인 우라늄산화물은 실험 시설에서 사용이 시작되면 방사선구역으로 지정되어 관리되고, 시설이 핵물질로 오염되므로 새로운 scale-up 장치의 성능 시험 시 신속한 실험과 개선에 어려움이 있었다. 따라서, 핵물질 사용 실험 전에 비핵물질인 대체 금속산화물을 이용한 실험은 장치의 성능 평가 및 개선에 매우 유용하다.

본 연구에서는 파이로프로세싱 전해환원 장치의 성능 검증에 필요한 대체 금속산화물로 TiO 와 TiO_2 를 선정하고 전해환원 특성을 평가하였다. 먼저 전해질로

사용되는 $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 염에서 TiO 와 TiO_2 의 용해 여부를 파악하기 위해 전해환원 시 음극으로 사용되는 스테인레스 스틸 (stainless steel, STS) 바스켓에서 담아 염 내 침지 한 후 염의 조성 변화를 분석하였다. 그 후 별도의 $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 염에서 TiO 와 TiO_2 의 전해환원을 수행한 후 금속전환체와 사용된 백금 양극의 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

타이타늄 산화물 침지 및 전해환원 실험은 Ar 분위기의 glove box 안에서 수행하였으며, 내부의 수분 및 산소 농도는 각각 1, 10 ppm 이하로 유지하였다. 염은 LiCl (99% purity, Alfa Aesar)와 Li_2O (99.5% purity, Alfa Aesar)를 사용하였다. Fig. 1은 본 연구에서 사용된 타이타늄 산화물의 사진을 보여주고 있다. TiO (Fig. 1a)은 입자 형태의 시약을 (약 300 mm, Sigma-Aldrich), TiO_2 (Fig. 1b)는 밀도 80%를 가진 큐브 형태의 시약을 (1 cm × 1 cm × 1 cm, TOSHIMA Manufacturing Co.) 구매하여 사용하였다.

전해환원 염에 타이타늄 산화물의 용해 여부를 파악하기 위해 3겹의 20-325-100 mesh의 STS(316L) mesh에 담긴 3 g의 TiO 와 TiO_2 를 각각 마그네시아 (MgO) 도가니에 담긴 30 g의 1.0 wt.% $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 의 새 염(fresh salt)에 따로 담가 15시간 동안 침지시킨 후 염 내 Ti 의 농도를 inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES)를 통해 분석하였다. Li 금속이 과량 존재하는 조건에서의 용해 정도를 비교하기 위해 0.036 wt.% Li -1.0 wt.% $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 용융염 30 g에 TiO 의 침지 실험을 별도로 수행하였다.

전해환원을 위한 장치는 STS 재질의 내부반응기, 단열 및 전극의 고정을 위한 플랜지 (flange), 양극 모듈, 타이타늄 금속산화물을 담는 음극 STS 바스켓, 기준 전극으로 구성된다. STS의 내부반응기에는 700 g의 1.0 wt. % $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 을 담아 상온에서 650°C 까지 4시간만에 가열시킨 후, 염이 용융 되면 플랜지에 전

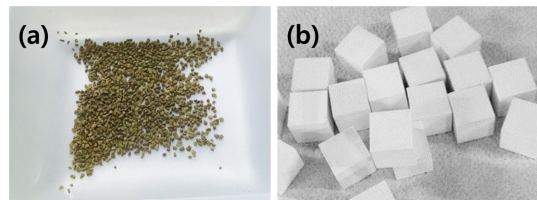


Fig. 1. Photographs of titanium oxides used for the present study: (a) TiO and (b) TiO_2 .

극을 고정하여 염에 담갔다. 양극 모듈은 폭 10 mm의 백금 양극과 산소가스 포집을 위한 슈라우드 (shroud, 하부 MgO stabilized ZrO₂ (MgO-ZrO₂) 및 상부 STS 연결 원통형 튜브)가 사용되었다. 음극으로는 TiO 또는 TiO₂를 담은 3겹의 20-325-100 mesh의 STS(316L) mesh 바스켓을, 기준 전극으로는 Li-Pb 합금(32 mol% Li)을 썼다. 구성된 전해 셀에 DC power supply (E3633A, Agilent)를 이용하여 3.2 V의 정전압을 인가하여 변화하는 전류 크기를 모니터링하고, 기준전극 대비 음극의 전위를 multimeter (E34405A, Agilent)로 확인하면서 금속산화물이 요구하는 이론 전하량의 200%를 가한 후 운전을 종료하였다. 자세한 전해환원 방법 및 실험 조건을 기존 논문에 보고한 바 있다.²²⁻²⁴⁾ 전해환원 종료 후 음극의 금속전환체를 바스켓 내에서 채취해 에탄올로 세척한 후 X-ray diffraction (XRD, D8 Advance, Bruker)과 scanning electron microscope (SEM, Hitachi, SU-8010)를 이용해 분석하였다. 전해환원에 사용된 백금 양극의 표면을 분석 하기 위해 사포로 연마 후 사포에 묻은 물질을 energy dispersive X-ray (EDX) spectrometer (Horiba, EX-250 X-max)를 이용해 원소 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

파이로프로세싱을 위한 전해환원 공정을 통해 얻어진 금속전환체는 후속 공정인 전해정련의 원료로 사용되므로 환원 중에 음극에서의 사용후핵연료 용해 및 물리적 유출로 인한 유실 여부는 매우 중요한 정보이다. 따라서 전해환원 전, 후의 염 조성 분석이 이루어진다.¹⁹⁾ 대체 금속산화물 또한 전해환원 중에 염으로의 유실은 공정의 효율에 영향을 미치므로 이는 유용한 정보가 될 것이다. 그러나 LiCl 염에서의 TiO₂ 전해환원에 대한 기존의 연구에서는 용해 여부에 대한 파악은 이루어지지 않았다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 본 연구에서 TiO와 TiO₂를 STS 바스켓에 각각 담아 전해환원 염에 침지한 후 염 조성을 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 1.0 wt. % Li₂O-LiCl 염에서 15 h 침지한 후 TiO와 TiO₂는 각각 156 및 2100 ppm이 용해된 것으로 파악되었으며 TiO₂의 용해도가 TiO에 비해 약 13

Table 1. Concentrations of Ti measured by means of ICP after the immersion of the TiO and TiO₂ in molten Li₂O-LiCl salts.

Ti conc. (ppm)	TiO	TiO ₂
1 wt% Li ₂ O-LiCl	156	2100
0.036 wt% Li-1 wt% Li ₂ O-LiCl	376	Not measured

배에 이르렀다. 이는 TiO와 TiO₂ 초기 무게의 약 0.0017 및 0.070 wt.%가 감소한 것에 해당한다. 그러나 염 내에서 TiO₂에 비하여 비교적 낮은 용해도를 보이는 TiO도 Table 1에서 보는 바와 같이 Li 금속이 포함된 염에서는 용해도가 약 2.4배 가량 증가함이 확인되었으며, Li 금속이 용해도에 영향을 미친 원인은 추가 실험을 통한 분석이 필요해 보인다.

Li₂O-LiCl 염에서 타이타늄 산화물이 일부 용해됨에도 불구하고 전해환원 종료 후 음극의 금속전환체 및 양극의 특성을 분석할 수 있었다. 10 g의 TiO를 1.0 wt.% Li₂O-LiCl 염에서 3.2 V의 정전압을 가하여 (Fig. 2a) 이에 따라 흐르는 전류(Fig. 2b)와 변화하는 음극 전위(Fig. 2c)를 모니터링 하였다. 운전 조건은 기존 문헌에 보고된 방법에 따라 설정되었다.¹⁷⁾ 3.2 V의 정전압이 가해졌을 때 Li-Pb 기준전극 대비 -1.1 V의 전위를 보였으며, 일정 간격으로 전압 중단 시 open circuit potential (OCP)은 -0.65 V로 나타났다. 환원 종료 후 음극 바스켓에서 금속전환체를 분리하여 갈색의 TiO 본래 색상과 달리(Fig. 1a) 은회색의 금속으로 변환되었음을 확인하였다(Fig. 3a). 이러한

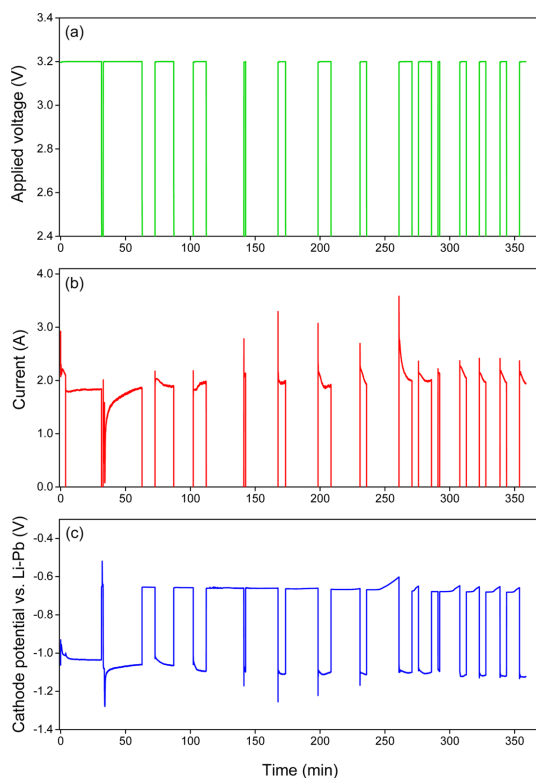


Fig. 2. Plots from the electrolytic reduction of 10 g-TiO in 1 wt.% Li₂O-LiCl at 650°C: (a) cell voltage-time, (b) current-time, and (c) cathode potential-time.

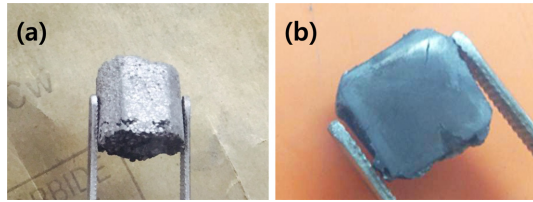


Fig. 3. Photographs of reduction products from: (a) TiO and (b) TiO₂.

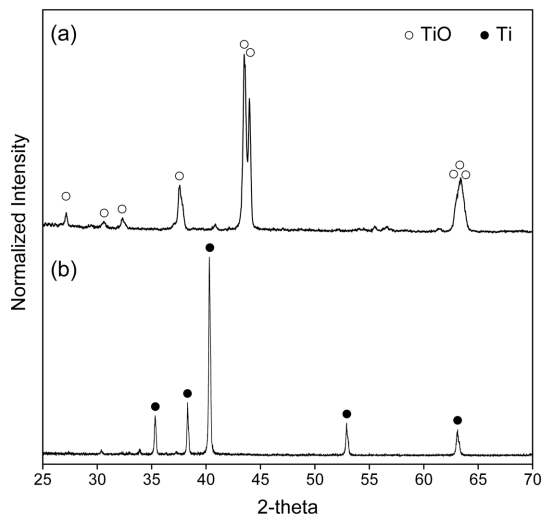


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) raw TiO powder and (b) the reduced metallic Ti achieved from the electrolytic reduction.

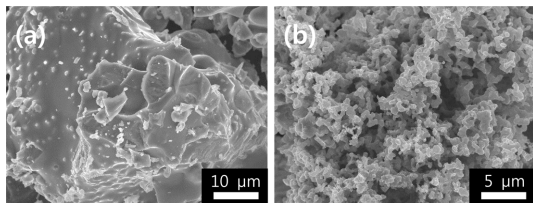


Fig. 5. SEM images: (a) raw TiO and (b) the reduced metallic Ti achieved from the electrolytic reduction.

TiO로부터 Ti 금속으로의 환원은 XRD 측정 결과에서도 확인되었는데, 금속전환체에서는 TiO의 주요 peak(Fig. 4a)이 나타나지 않고 금속 Ti에 해당하는 peak이 관찰되었다(Fig. 4b). SEM을 이용한 미세 구조 분석에서도 TiO 원료의 입자에서는 관찰되지 않는 기공들이(Fig. 5a) Ti 환원체 입자에서는 산화물에서 격자산소가 빠져나가면서 생성된 기공이 관찰되어 성공적인 금속전환이 이루어졌음을 입증하였다(Fig. 5b). TiO의 전해환원에 사용된 백금의 표면을 사포로 연마

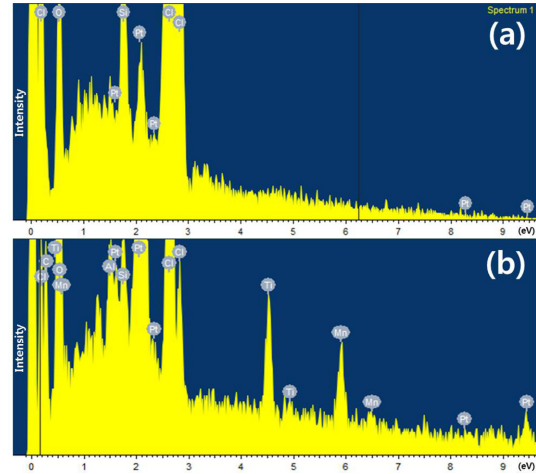


Fig. 6. Elemental identifications of the sand papers after polishing the Pt anode surfaces after the electrolytic reduction of: (a) TiO and (b) TiO₂.

한 후 사포의 표면을 EDX를 이용해 분석하여 백금 표면에 존재하는 원소를 알아보았다. Fig. 6a에서 보는 바와 같이 Ti은 검출되지 않았는데, 이는 TiO의 전해환원 염 내 용해도가 낮아 백금 표면에 존재하지 않는 것으로 판단된다.

TiO₂도 TiO와 유사한 실험 방법을 통해 전해환원을 수행하여 금속환원체를 얻을 수 있었다(Fig. 3b). TiO₂의 자세한 환원 메커니즘과 환원체의 분석은 기존 연구에서 이미 보고된 바 있다.¹⁷⁾ TiO₂의 전해환원에 사용된 백금 표면을 연마한 사포를 EDX로 분석한 결과 TiO와 달리 Ti가 검출되었으며, 이는 염 침지 실험에서 확인된 바와 같이 TiO에 비해 높은 농도의 TiO₂가 전해환원 염에 용해되어 백금에서도 검출된 것으로 사료된다. 염 내에 용해된 Ti은 전하 이동에 대한 저항을 증가시키므로 바람직하지 않다.

4. 결 론

본 연구에서는 TiO와 TiO₂의 Li₂O-LiCl 용융염 내 침지 실험을 통해 용해도를 측정한 후, 별도의 염에서 TiO와 TiO₂의 전해환원 특성을 조사하였다. 1.0 wt. % Li₂O-LiCl의 염에서 15 h 침지 후 TiO와 TiO₂는 각각 156 및 2100 ppm가 염에 용해된 것으로 확인되었다. 이후 별도의 1.0 wt.% Li₂O-LiCl의 염에서 백금을 양극으로 사용하고, STS 음극 바스켓에 TiO와 TiO₂를 담아 3.2 V의 정전압 운전으로 이론 전하량 대비 200%의 전하량을 가하는 전해환원을 각각 수행하여 Ti 금속을 얻을 수 있었다. 염에서 용해도가 낮은 TiO의 경우 환원에 사용된 백금 양극 표면에서 Ti이

검출되지 않았으나, 용해도가 높은 TiO_2 의 경우 사용된 백금 표면에서 Ti가 검출되어 전해환원 과정에서 TiO_2 가 염에 용해된 것을 확인할 수 있었다. 본 실험을 통해 파이로프로세싱 전해환원 실험을 위한 대체 금속산화물로 TiO_2 보다는 TiO 가 적절한 것으로 판단되었으나, TiO 또한 염에 일부 용해 되므로 염 조성의 변화를 가져올 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행하였습니다. (원자력연구개발사업, 2012M2A8A5025697).

References

1. T. Nohira, K. Yasuda and Y. Ito, 'Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon dioxide to silicon' *Nature Materials*, **2**, 397 (2003).
2. K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara and Y. H. Ogata, 'Direct electrolytic reduction of solid SiO_2 in molten CaCl_2 for the production of solar grade silicon' *Electrochim. Acta*, **53**, 106 (2007).
3. S. M. Jeong, J. Y. Jung, C. S. Seo and S. W. Park, 'Characteristics of an electrochemical reduction of Ta_2O_5 for the preparation of metallic tantalum in a $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ molten salt' *J. Alloy. Compd.*, **440**, 210 (2007).
4. X. Y. Yan and D. J. Fray, 'Production of Niobium Powder by Direct Electrochemical Reduction of Solid Nb_2O_5 in a Eutectic $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ Melt' *Metall. Mater. Trans. B*, **33B**, 685 (2002).
5. S. M. Jeong, H. Y. Yoo, J.-M. Hur and C.-S. Seo, 'Preparation of metallic niobium from niobium pentoxide by an indirect electrochemical reduction in a $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ molten salt' *J. Alloy. Compd.*, **452**, 27 (2008).
6. S. I. Wang, G. M. Haarberg and E. Kvalheim, 'Electrochemical behavior of dissolved Fe_2O_3 in molten $\text{CaCl}_2\text{-KF}$ ' *J. Iron Steel Res. Int.*, **15**, 48 (2008).
7. D. Wang, G. Qiu, X. Jin, X. Hu and G. Z. Chen, 'Electrochemical metallization of solid terbium oxide' *Angew. Chem. Int. Edit.*, **45**, 2384 (2006).
8. Q. Xu, L.-Q. Deng, Y. Wu and T. Ma, 'A study of cathode improvement for electro-deoxidation of Nb_2O_5 in a eutectic $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ melt at 1073K' *J. Alloy. Compd.*, **396**, 288 (2005).
9. G. Z. Chen, E. Gordo and D. J. Fray, 'Direct electrolytic preparation of chromium powder' *Metall. Mater. Trans. B*, **35B**, 223 (2004).
10. E. Gordo, G. Z. Chen and D. J. Fray, 'Toward optimisation of electrolytic reduction of solid chromium oxide to chromium powder in molten chloride salts' *Electrochim. Acta*, **49**, 2195 (2004).
11. B. Claux, J. Serp and J. Fouletier, 'Electrochemical reduction of cerium oxide into metal' *Electrochim. Acta*, **56**, 2771 (2011).
12. G. Z. Chen, D. J. Fray and T. W. Farthing, 'Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride' *Nature*, **407**, 361 (2000).
13. C. Schwandt and D. J. Fray, 'Determination of the kinetic pathway in the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride' *Electrochim. Acta*, **51**, 66 (2005).
14. I. Park, T. Abiko and T. H. Okabe, 'Production of titanium powder directly from TiO_2 in CaCl_2 through an electronically mediated reaction (EMR)' *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 410 (2005).
15. K. Jiang, X. Hu, H. Sun, D. Wang, X. Jing, Y. Ren and G. Z. Chen, 'Electrochemical synthesis of LiTiO_2 and LiTi_2O_4 in molten LiCl ' *Chem. Mater.*, **16**, 4324 (2004).
16. J.-M. Hur, S.-C. Lee, S.-M. Jeong and C.-S. Seo, 'Electrochemical reduction of TiO_2 in molten $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ ' *Chem. Lett.*, **36**, 1028 (2007).
17. H.-S. Shin, J.-M. Hur, S. M. Jeong and K. Y. Jung, 'Direct electrochemical reduction of titanium dioxide in molten lithium chloride' *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 438 (2012).
18. K.-C. Song, H. Lee, J.-M. Hur, J.-K. Kim, D.-H. Ahn and Y.-Z. Cho, 'Status of pyroprocessing technology development in Korea' *Nucl. Eng. Technol.*, **42**, 131 (2010).
19. S. D. Herrmann and S. X. Li, 'Separation and recovery of uranium metal from spent light water reactor fuel via electrolytic reduction and electrorefining' *Nucl. Technol.*, **171**, 247 (2010).
20. K. M. Goff, J. C. Wass, K. C. Marsden and G. M. Teske, 'Electrochemical processing of used nuclear fuel' *Nucl. Eng. Technol.*, **43**, 335 (2011).
21. E. J. Karell, K. V. Gourishankar, J. L. Smith, L. S. Chow and L. Redey, 'Separation of actinides from LWR spent fuel using molten-salt-based electrochemical processes' *Nucl. Technol.*, **136**, 342 (2001).
22. E.-Y. Choi, J. W. Lee, J. J. Park, J.-M. Hur, J.-K. Kim, K. Y. Jung and S. M. Jeong, 'Electrochemical reduction behavior of a highly porous SIMFUEL particle in a LiCl molten salt' *Chem. Eng. J.*, **207**, 514 (2012).
23. E.-Y. Choi, J.-K. Kim, H.-S. Im, I.-K. Choi, S.-H. Na, J. W. Lee, S. M. Jeong and J.-M. Hur, 'Effect of the UO_2 form on the electrochemical reduction rate in a $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ molten salt' *J. Nucl. Mater.*, **437**, 178 (2013).
24. E.-Y. Choi, C. Y. Won, J.-S. Cha, W. Park, H.-S. Im, S. S. Hong and J.-M. Hur, 'Electrochemical reduction of UO_2 in $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ molten salt using porous and nonporous anode shrouds' *J. Nucl. Mater.*, **444**, 261 (2014).