

LiCl-Li₂O 용융염계에서 전해환원 반응에 의한 탄탈륨 금속의 제조

정상문, 정진영, 서중석, 정기정, 박성원
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

미세 탄탈륨 금속입자는 통신장비 커패시터의 제조를 위해 사용된다. 일반적으로 알려진 산업용 탄탈륨 입자는 1000 °C 이상의 고온에서 Na 용융염으로 K₂TaF₇ 을 환원시킴으로써 제조되고 있다. 이 방법은 에너지 절약, 폐기물 관리 및 생성물 수율 측면에서 단점을 가지고 있다. 최근에 탄탈륨 금속입자를 제조하기 위한 다양한 방법들이 제시되고 있다. 이러한 방법에서는 주로 탄탈륨 금속입자를 제조하기 위한 전구체 물질로 Ta₂O₅ 가 사용된다. Nersisyan 등[1] 은 SHS 합성법에 의해 탄탈륨 나노입자를 제조하였으며, Baba 등[2] 은 CaCl₂ 용융염에서 Ta₂O₅의 환원반응을 통해 미세 탄탈륨 입자를 제조하였다.

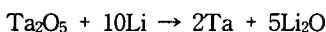
본 연구팀은 LiCl-Li₂O 용융염계에서 사용후 연료의 효율적 처리를 위해 U₃O₈을 전해환원 반응을 이용하여 금속 우라늄을 제조하는데 성공하였다 [3]. 전해환원을 이용한 금속전환법은 비교적 낮은 온도에서 조업이 가능하며 99% 이상의 높은 금속전환율을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 본 연구에서는 탄탈륨 금속입자를 효율적으로 제조하기 위해서 LiCl-Li₂O 용융염계를 이용한 전기화학적 금속환원법을 이용하였다. 본 논문에서 Ta₂O₅의 환원에 대한 반응기구와 생성된 탄탈륨 금속입자에 대한 기기분석 결과를 고찰하였다.

그림 1은 탄탈륨 금속입자 제조를 위한 전해 전지를 보여주는 그림이다. 전해 전지는 중심부에 위치한 환원전극과 3개의 산화전극, 기준전극 및 열전대로 구성되어 있다. 환원전극은 다공성 마그네시아 필터 내부에 Ta₂O₅ 가 충전되어 있으며 SUS conductor에 의해 전류가 공급된다. 금속 전환 반응은 650 °C의 용융염계에서 수행되었다. 반응이 진행되는 동안 용융염계에서 Li₂O 농도는 적정법에 의해 측정되었다. 반응이 종결된 후 탄탈륨 금속입자의 표면 형상을 SEM 으로 관찰하였으며, 결정 상태가 XRD 방법으로 확인되었다.

본 연구에서 전기화학적 금속전환 반응은 LiCl 과 Li₂O 의 분해 전위차 (LiCl: -3.46 V, Li₂O: -2.47)에 근거한다. 각 분해전위의 중간 전위에서는 LiCl-Li₂O 용융계에서 Li₂O 의 선택적 전해를 통해 환원전극에서는 Li 가 생성되며, 산화전극에서는 O₂ 가 생성되어 가스상으로 방출된다.

본 연구에서 Ta 금속입자를 제조하기 위해 대시간전위차법 (chronopotentiometry)이 이용되었다. 그림 2는 1.2 A의 정전류에서 얻어진 chronopotentiogram 을 보여주고 있다. 초기단계에서 전지 전위는 약 2.5 V 를 보이고 있으며 반응이 진행됨에 따라 Li₂O 농도의 감소 때문에 전지의 전위도 점차적으로 증가하는 경향을 보인다.

한편 산화전극에서 생성된 Li 금속은 마그네시아 필터에 충전된 Ta₂O₅ 와 다음과 같은 반응을 거침으로써 탄탈륨 금속이 생성된다.



반응 후반부에 O²⁻ 이온이 용융염계에서 고갈되면서 산화전극의 전위가 급격히 상승함으로써 Ta₂O₅의 금속전환 반응이 종결된다.

생성된 탄탈륨 금속입자의 형상을 관찰하기 위해 SEM 분석이 수행되었다. 그림 3은 1.2 A의

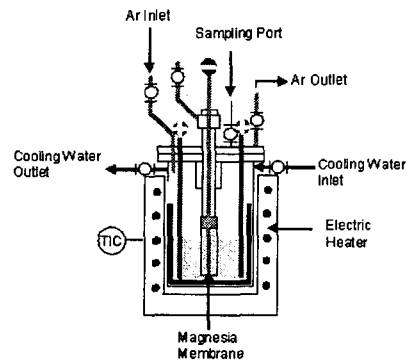


Fig. 1. Experimental apparatus for the electrochemical reduction of Ta₂O₅

전류 조건에서 생성된 탄탈륨 금속입자를 보여 주고 있다. 이 그림에서 알 수 있듯이 약 2 - 5 μm 크기의 탄탈륨 금속 입자들이 서로 엉겨 붙어 있는 형상을 보여주고 있다. 이런 형상의 입자들은 Baba 등 [2]의 결과에서도 나타났으며, 브로컬리 형상이라고 명칭하였다. 이 입자들은 입방형 (cubic)의 α -탄탈륨 금속상으로 커패시터 제조용으로 우수한 특성을 지니는 것으로 알려져 있다. 생성된 탄탈륨 금속입자에 대한 XRD 결과에서는 가해준 전류의 세기에 따라 탄탈륨 금속이 입방형의 α -상과 정방구조 (tetragonal)의 β -형상이 존재한다는 것이 밝혀졌다.

본 연구에서 전기화학적 금속전환 공정은 고부가가치의 금속을 제조하기 위한 매우 효과적인 수단인 것으로 확인되었다.

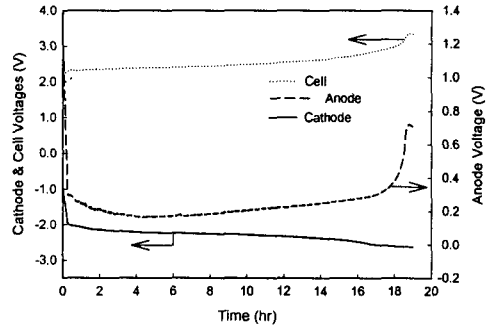


Fig. 2 Chronopotentiogram as a function of time in the electrolysis cell

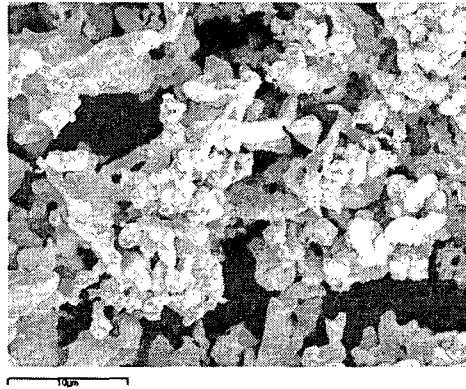


Fig. 3. SEM photograph of metallic tantalum produced. Combustion and Flame 135 (2003) 539.

참고문헌

[1] H. H. Nersisyan, J. H. Lee, S. I. Lee, C. Won, Combustion and Flame 135 (2003) 539.
 [2] M. Baba, Y. Ono, R. O. Suzuki, J. Phys. Chem. Solid 66 (2005) 466.
 [3] J.-M. Hur, C.-S. Seo, S.-S. Hong, D.-S. Kang, S.-W. Park, React. Kinet.Catal. Lett., 80 (2003) 217.