

Loss of Li_2O Caused by ZrO_2 During the Electrochemical Reduction of ZrO_2 in $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ Molten Salt

$\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 용융염을 이용한 ZrO_2 의 전기화학적 환원과정에서 발생하는 Li_2O 의 손실

Wooshin Park*, Jin-Mok Hur, Eun-Young Choi and Jong-Kook Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, 989-111 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

박우신*, 허진목, 최은영, 김종국

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989-111

(Received July 19, 2012 / Revised August 08, 2012 / Approved October 23, 2012)

A molten salt technology using $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ has been extensively investigated to recover uranium metal from spent fuels in the field of nuclear energy. In the reduction process, it is an important point to maintain the concentration of Li_2O . ZrO_2 is inevitably contained in the spent fuels because Zr is one of the main components of fuel rod hulls. Therefore, the fate of ZrO_2 in $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ molten salt has been investigated. It was found that Li_2ZrO_3 and Li_4ZrO_4 were formed chemically and electrochemically and they were not reduced to Zr. The recycling of Li_2O is the key mechanism ruling the total reaction in the electrolytic reduction process. However, ZrO_2 will have a role as a Li_2O sink.

Key words: $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ molten salt, Electrolytic reduction, ZrO_2 , Loss of Li_2O

$\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 용융염을 이용한 전해환원기술은 사용후핵연료로부터 우라늄 금속을 회수하기 위해 연구되고 있다. 이 전해환원기술에서는 Li_2O 가 촉매로 이용되기 때문에 그 농도를 유지하는 것은 매우 중요한 운전인자이다. ZrO_2 는 피복관의 주성분이 Zr이기 때문에 사용후핵연료에 불가피하게 함유되며, 본 연구에서는 Li_2O 를 촉매로 이용하는 전해환원공정에서 ZrO_2 의 거동을 살펴보았다. Li_2O 와 ZrO_2 의 화학반응과 전해환원공정 중에서의 생성물을 분석한 결과, Li_2ZrO_3 와 Li_4ZrO_4 가 주요하게 관찰되었고, 이는 Li_2O 의 손실을 가져오는 원인이 된다. 즉, ZrO_2 는 Li_2O 를 소모하는 역할을 하며, 반응생성물은 전기화학적으로 안정하기 때문에 Li_2O 의 손실이 불가피하게 된다.

중심단어: $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 용융염, 전해환원, ZrO_2 , Li_2O 손실

*Corresponding Author . E-mail: wooshin@kaeri.re.kr, Tel: +82.42.868.4534

1. 서론

용융염을 전해질로 이용하는 기술은 다양한 목적을 위해 활

용되고 있으며, 전해환원을 통해 금속산화물로부터 금속물질을 회수하는 기술이 그 대표적인 예라 할 수 있다. 원자력분야에서는 사용후핵연료로부터 소듐냉각고속로의 금속연료를 생산하기 위해 용융염을 이용한 전기화학적 기술들은 채택하고

있다[1-5]. 그 중에서도 경수로의 사용후핵연료는 UO₂를 주요하게 함유하고 있기 때문에 UO₂를 U 금속으로 환원시키기 위한 노력이 집중되고 있다 [3].

우라늄 산화물의 금속화를 위해 주요하게 연구되고 있는 기술은 Li₂O-LiCl 용융염에서 전기화학반응에 의한 Li의 생성, Li과 산화물의 화학반응 그리고 그 결과로 Li₂O가 다시 생성되는 일종의 연쇄반응에 간격을 두고 있다 [2, 4기]. UO₂의 환원을 위한 전해환원공정에서 백금과 같은 비활성 양극을 이용할 경우 양극반응은 다음과 같다:



이 때 음극에서는 다음과 같이 전기화학반응과 화학반응이 수반된다:



UO₂의 환원기작에 대한 논란은 여전히 존재하고 있으나, Li₂O-LiCl 용융염을 이용하는 전해환원공정에서 Li₂O의 농도는 중요한 인자로 작용한다. 이론적으로 위의 반응에 따라 UO₂가 환원될 때, Li₂O는 생성과 소모가 반복적으로 이루어지기 때문에 UO₂가 완전히 환원되기 전까지는 용융염 중 Li₂O의 농도가 일정하게 유지된다. Li₂O의 농도는 일반적으로 1.0 wt%로 조절되는데 농도가 높을 경우는 금속생성물의 재산화가 일어나고 0.6 wt% 이하에서는 Li₂PtO₃의 생성으로 인해 백금전극의 손실이 발생한다 [3]. Li₂PtO₃의 생성이 전해환원반응에 부정적인 영향을 미치는지에 대한 부분은 아직 명확하지 않지만, 복합산화물 피막이 성장함에 따라 탈착현상으로 인해 백금전극이 손실되는 것은 부인할 수 없는 사실이다. 백금전극의 손실 외에도 Li₂O의 농도는 전류밀도와도 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 운전에 적합한 농도로 유지하는 것은 매우 중요한 사항이다.

실제로 전해환원공정을 운전할 때 Li의 생성과 UO₂ 환원에 따른 Li₂O의 재생은 균형적이지 않다. 따라서 과전류가 발생하면 Li₂O 농도가 감소하여 부반응이 일어날 가능성이 커진다. 경험적으로 환원장치의 전기회로를 주기적으로 열어줌으로써 생성된 Li이 UO₂와 반응할 시간을 충분히 부가하여, 용융염내에 Li₂O의 농도를 유지하고 전류효율의 향상을 도모하게 된다. UO₂의 경우는 Li에 의해 환원되기 때문에 Li₂O의 순환에 문제가 발생하지 않는다. 그러나 사용후핵연

료에는 UO₂ 외에 ZrO₂, Y₂O₃, MoO₃ 등 다양한 금속산화물이 함유되어 있고, 이 산화물들이 Li₂O와의 반응으로 안정한 복합산화물을 생성하고 Li에 의해 환원되지 않는다면, 공정 중 Li₂O를 비가역적으로 소모하는 원인이 될 수 있다. 즉, UO₂ 환원을 위한 촉매인 Li₂O의 농도를 감소시키는 원인이 될 수 있다. 지금까지의 연구들은 이러한 산화물들이 Li₂O-LiCl 용융염계에서 금속화되는 정도에 대한 사실들의 확인에 집중되어있다 [5, 8]. 그러나 위의 산화물들 중 ZrO₂의 경우는 모순되는 결과들이 발견되었다. ZrO₂는 핵연료의 피복관의 주요성분이 Zr이기 때문에 사용후핵연료에 함유되는 성분이다. 열역학적 데이터를 기준으로 ZrO₂는 UO₂와 같이 Li에 의해 환원이 가능한 물질이다 [9]. 하지만 ZrO₂의 경우 Li₂O 또는 Li과의 반응으로 다양한 형태의 복합산화물을 생성할 수 있고, 그 중 Li₄ZrO₄는 650°C에서 Li과 반응하지 않는 것으로 보고되었다 [10]. 따라서 전해환원공정 중에 ZrO₂에 기인하는 부반응으로 Li₄ZrO₄ 등이 생성되면 Li₂O는 안정화되어 촉매로서의 기능을 상실하게 될 것이다. 본 연구에서는 UO₂의 전해환원 조건에서 ZrO₂의 화학적 그리고 전기화학적 거동을 관찰하였다. ZrO₂가 Li₂O를 소모시키는 원인으로 작용하고 Li에 대해 반응성이 낮은 물질을 형성한다면, UO₂의 전해환원에 악영향을 초래하는 결과를 가져올 수 있다. ZrO₂는 사용후핵연료에 필수불가결하게 함유되는 성분이기 때문에 전해환원공정에서의 거동규명은 매우 중요한 사항이며, 그 결과에 따라 사용후핵연료의 재생을 위한 전해환원공정의 원료물질의 제조에서 ZrO₂의 함량의 조절 여부를 결정하여야 한다. 실제 사용후핵연료의 ZrO₂ 함량은 0.6% 내외로 높지 않다 [5]. 하지만, 산화탈피복과정과 피복관의 Zr 회수공정 등에서 발생하는 ZrO₂가 더해지면 전해환원공정으로 도입되는 원료의 ZrO₂ 함량은 증가하게 된다. 또한 전해환원공정은 회분식으로 운전되고 용융염은 반복적으로 사용되기 때문에 공정이 매회 진행됨에 따라 Li₂O의 소모는 누적되게 된다. 추가적인 주입으로 농도를 유지할 수 있지만, 공정의 안정적인 운전을 위해 추가적인 촉매 또는 염의 주입을 최대한 줄이는 것이 합당한 방향일 것이다.

2. 재료와 방법

2.1. ZrO₂/Zr과 Li₂O의 화학반응 검증

화학반응에 대한 실험 이전에 HSC Chemistry software (version 6.12, Outokumpu Research, Oy Finland)를 이용하여 예상되는 반응들에 대한 열역학적 계산을 수행하였다.

모든 실험은 고순도 Ar 가스로 비활성분위기로 제어되는

글러브박스에서 수행되었다. 글러브박스 내부의 산소 및 수분 농도는 정제장치를 이용하여 1.0 ppm 이하로 유지되었다. ZrO_2 와 Li_2O 의 화학반응을 시험하기 위해 1.23 g의 ZrO_2 분말 (Product #: 230693, Sigma-Aldrich, USA)과 0.3 g의 Li_2O 분말 (Product #: 41832, Alfa Aesar GmbH & Co., KG, Germany)을 MgO 도가니 (2 cm \varnothing x 10 cm H)에 주입하여 몰비를 1:1로 조절하였다. 혼합된 분말은 7 mL의 메탄올을 주입하여 유리막대로 저어주어 골고루 섞은 후, 메탄올이 완전히 휘발될 때까지 방치하였다. 메탄올이 휘발된 후 도가니를 글러브박스에 장착되어있는 반응기 내부에 주입하여 200°C에서 2시간동안 유지하여 잔존 메탄올을 휘발시키고, 실제 전해환원공정의 운전온도인 650°C까지 가열 후 5시간 동안 유지하여 ZrO_2 와 Li_2O 의 화학반응을 유도하였다. 반응이 끝난 후 샘플을 채취하여 분말화한 뒤 X-ray diffractometer (XRD, Miniflex, Rigaku, Japan)를 이용하여 성분분석을 실시하였다. 실험에 사용된 반응기의 구조는 Fig. 1(a)와 같다. 히터와 접촉하는 외부반응기와 실제 반응이 일어나는 반응실인 내부반응기로 구성되며, 상부 플랜지는 전해환원 실험을 수행할 시 전극과 열전대를 장착할 수 있는 하우징과 열전도를 방지하기 위한 방열판으로 구성된다.

Zr과 Li_2O 간의 화학반응의 경우는 Zr 분말대신 0.92 g의 Zr lump (Product #: 36253, Alfa Aesar GmbH & Co, KG, Germany)와 0.3 g의 Li_2O 분말 (Product #: 41832, Alfa Aesar GmbH & Co., KG, Germany)를 혼합하여 몰비를 1:1로 조절하여 위의 실험과 동일한 규격의 MgO 도가니에 넣고, 1.0 g의 LiCl을 유동상 매질로 첨가하여 수행하였다. LiCl은 Zr

lump와 Li_2O 간의 물리적 접촉을 원활히 하기 위하여 첨가하였다. MgO 도가니를 Fig. 1(a)의 반응기에 넣고 650°C까지 가열하여 5시간 동안 유지하였다. 실험이 종료된 후 샘플을 채취하여 육안관찰 및 디지털 이미지를 저장하고, Zr lump 표면의 생성물 분말을 채취하여 XRD 분석을 실시하였다.

2.2. Li_2O - LiCl 용융염을 이용한 ZrO_2 의 전해환원

Fig. 1(a)의 반응기를 이용하여 ZrO_2 의 전해환원 실험을 수행하였다. 양극으로는 백금전극(3 cm L x 1 cm W x 0.3 cm T)을 이용하였고 (Fig. 1(b)), 음극은 325-mesh로 둘러싼 STS-316 바스켓(2.0 cm \varnothing x 2.5 cm H)을 이용하였다 (Fig. 1(d)). 음극바스켓에는 ZrO_2 펠렛 (Product #: ZR-OX-030-PE, American Elements, USA)을 파쇄하여 만든 4-8 mm 시편을 6.15 g 충전하여 사용하였다. 시편 준비를 위해 사용된 펠렛의 밀도보다 다소 높은 5.10 g/cm³였고 이는 이론밀도의 약 90% 수준이었다. 전해환원반응을 위한 반응기 및 전해질로, MgO 도가니 (10 cm \varnothing x 20 cm H)에 247.5 g의 LiCl을 넣고, 2.5 g의 Li_2O 를 첨가하여 농도는 1.0 wt%로 조절한 후, 650°C까지 가열하여 완전히 용융시켜 이용하였다. 염이 완전히 용융된 후, 양극과 음극을 장입하고, 전해환원 실험 중에 전극의 전위를 모니터링하기 위해 Li-Pb 합금 (32 mol% Li)을 이용하여 제작된 기준전극을 함께 장입하였다 (Fig. 1(c)). 기준전극은 1 g의 Li-Pb 합금을 바닥면을 다공성 막으로 막은 MgO 튜브 (0.5 cm \varnothing)에 넣고, 탄탈륨 와이어 (0.2 cm T)를 전도체로 삽입하여 제작하였다. Li-Pb 합금은 650°C에서 액체 상태로 존재하므로 650°C에서 탄탈륨 와이어를 합금내로 삽입할 수 있다.

ZrO_2 를 환원시키기 위해 DC 파워서플라이 (E3633A, Agilent)를 이용하여 3.0 V의 전해전압을 적용하였으며, 전해환원반응 중에 Li-Pb 기준전극 대비 음극의 전위를 멀티미터 (34405A, Agilent)를 이용하여 모니터링하였다. 적용된 전해전압은 일반적으로 Li_2O - LiCl 용융염에서 염소가스의 발생을 배제하고 양극에서 산소를 발생시키고 음극에서 Li의 환원을 유도하기 위해 적용되는 전해전압 범위 내의 값이다. 그리고 기존에 보고된 바와 마찬가지로 STS-316 재질의 음극을 사용할 때 Li이 생성되는 전위는 Li-Pb 기준전극 대비 -0.6 V 부근이며 [3], 전해환원 중 음극전위가 Li의 생성에 충분한지를 판단하기 위해 Li-Pb 대비 음극전위를 모니터링하였다. 실험은 6.15 g의 ZrO_2 를 100% 환원시키기 위한 이론적인 전하량 19,260 C의 150% 해당하는 전하량을 부가한 후 종료하였다. 전해환원 실험이 종료된 후 시편 중 일부를 채취하여 육안관찰 및 디지털 이미지를 저장하고, 메탄올로 세척하여

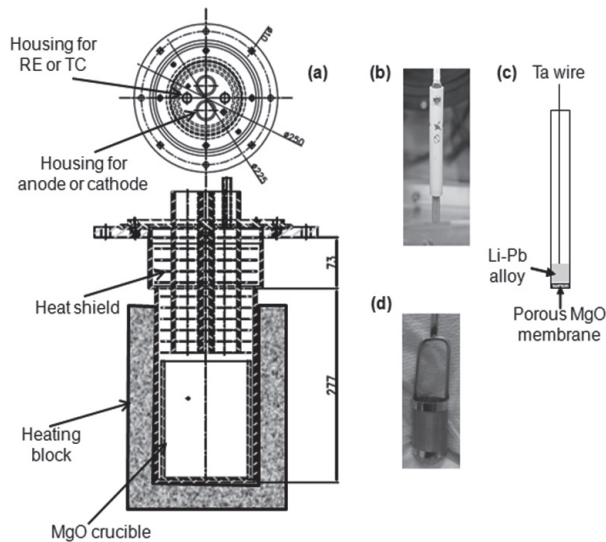


Fig. 1. A schematic diagram of the electrolytic cell for ZrO_2 reduction. (a) Electrolytic cell, (b) Pt anode, (c) Li-Pb reference electrode, (d) STS-316 cathode basket. RE and TC stand for a reference electrode and a thermocouple.

잔류염을 제거한 뒤 XRD 분석을 실시하였다. 추가적으로 Li_2O 농도를 실험 전후 측정하여 그 변화를 관찰하였다. 서론에 언급한 바와 같이 Li_2O 와 ZrO_2 의 반응에 의해 전기화학적으로 안정한 화합물이 생성된다면 Li_2O 의 손실이 불가피하기 때문에 ZrO_2 의 환원과 더불어 Li_2O 농도의 변화는 필수적으로 확인하여야 할 항목이다. Li_2O 의 농도는 1-2 g의 염을 채취하여 약 20 mL의 증류수에 녹인 후, 페놀프탈레인 지시약과 0.1 N HCl을 이용한 적정법으로 측정하였다.

3. 결과 및 논의

3.1. ZrO_2/Zr 과 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}$ 에 기인한 반응의 열역학적 해석 및 화학반응 검증

본 연구의 주된 목적은 UO_2 의 전해환원 조건에서 ZrO_2 의 거동에 수반되는 전기화학적으로 안정한 화합물의 생성과 Li_2O 의 손실에 대한 정보를 얻는 것이다. 따라서 650°C 에서 $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 을 이용한 전해환원반응에서 ZrO_2 와 관련된 반응에는 ZrO_2 , Zr , Li_2O 그리고 Li 이 주로 수반될 것이다. Table 1은 예상되는 대표 반응들에 대한 열역학적 계산 결과를 나타내고 있다.

Li_2O 와 ZrO_2 의 경우는 ΔG 값이 -65.8 kJ/mol 로 다른 두 반응에 비해 가장 유리한 반응임을 알 수 있고, 평형상수의 경우도 가장 큰 값을 나타내고 있으므로 반응이 지극히 정방향으로 진행될 가능성이 크다. $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 을 이용하는 전해환원반응을 고려할 시 ZrO_2 는 순수고체 상태이고 Li_2O 는 염속에 1.0 wt%의 저농도로 용해되어 있는 상태이므로 평형상수 5.32×10^3 을 고려할 시 대부분의 Li_2O 가 Li_2ZrO_3 로 전환될 수 있음을 알 수 있다. Jeong et al. (2010)에 따르면, 사용후핵연료에는 피복관으로 기인하는 ZrO_2 가 0.53 wt% 정도로 포함된다 [5]. 이 연구의 경우는, LiCl 과 원료물질의 비가 9:1이었고, 수시로 Li_2O 를 주입하여 Li_2O 농도를 3.0 wt%로 높게 유지하였기 때문에 ZrO_2 를 비롯한 다른 산화물의 UO_2 환원에 대한 영향은 확인

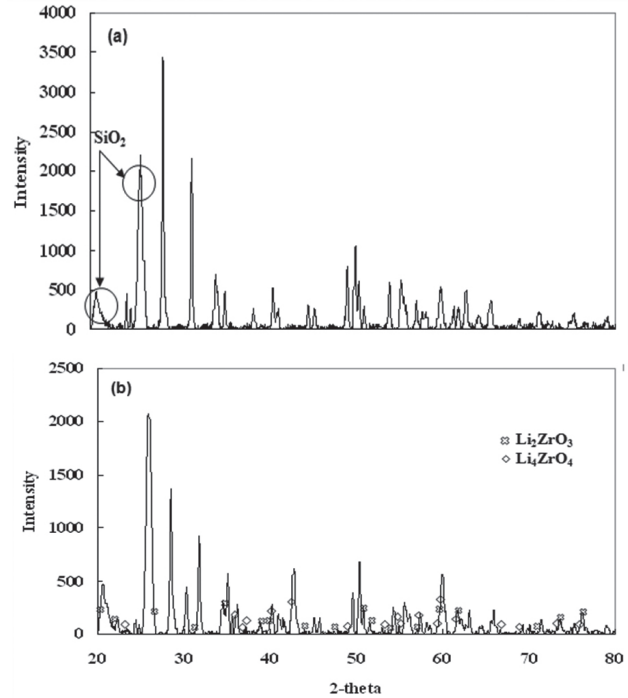


Fig. 2. Results of XRD analysis of ZrO_2 powder and reaction product of ZrO_2 and Li_2O at 650°C . (a) ZrO_2 powder, (b) Powder of reaction product. SiO_2 peaks in (a) and (b) were detected because of the taping material for XRD analysis. The peaks for ZrO_2 were not indicated.

되지 않았다. 하지만 공정 중에 Li_2O 를 추가주입 없이 초기 농도 1.0wt%로 공정을 운전하고 상대적으로 높은 ZrO_2 함량을 가진 원료물질이 사용될 경우에는 Li_2O 와 ZrO_2 의 반응에 따른 Li_2ZrO_3 의 생성으로 UO_2 환원에 필요한 촉매의 손실이 발생할 것이다. Fig. 2는 반응전 ZrO_2 분말과 Li_2O 와 ZrO_2 의 고체상 반응을 유도한 후 XRD 분석을 수행한 결과이다. 결과에 나타난 바와 같이, ZrO_2 peak의 뚜렷한 intensity 감소와 더불어 Li_2ZrO_3 와 Li_4ZrO_4 가 생성되었음을 확인할 수 있었다. 예측과 달리 Li_2ZrO_3 외에 Li_4ZrO_4 도 함께 검출되었는데, 이는 다음 반응에 의한 것으로 추측된다.



Table 1. Results of thermodynamic calculation for the expected reactions including ZrO_2 , Zr , Li_2O and Li at 650°C .

Reaction	aK_{eq}	$b\Delta H_f$, kJ/mol	$c\Delta S_f$, J/K	$d\Delta G_f$, kJ/mol
$\text{Li}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 = \text{Li}_2\text{ZrO}_3$	5.32×10^3	-64.5	1.5	-65.8
$3\text{Li}_2\text{O} + \text{Zr} = \text{Li}_2\text{ZrO}_3 + 4\text{Li}$	1.46×10^2	48.9	94.4	-38.3
$4\text{Li} + \text{ZrO}_2 = 2\text{Li}_2\text{O} + \text{Zr}$	3.64×10^1	-113.3	-92.9	-27.6

a: equilibrium constant
b, c, d: changes in enthalpy, entropy and gibbs free energy at a given temperature

XRD 분석결과 상에서 ZrO_2 는 반응 후에도 남아있는 반면 Li_2O 는 검출되지 않았으므로 Li_2O 는 Li_2ZrO_3 와 Li_4ZrO_4 의 생성과 더불어 모두 소모되었으며, Li_2ZrO_3 와 Li_2O 반응으로 인한 Li_4ZrO_4 의 생성은 650°C 조건에서 일어날 수 있는 반응임을 알 수 있다. 이 결과에서 보다 치명적인 부분은 고체상의 반응임에도 불구하고 5시간의 짧은 반응시간 동안 대부분의 Li_2O 가 소모되었다는 것이다. 식(4)의 반응은 650°C 에서 ΔG 값과 ΔS 값이 각각 74.3 kJ/mol 과

-236.2 J/K로 열역학적으로 매우 불리한 반응임에도 Li_2O 와 ZrO_2 의 고체상 반응의 결과물로 검출되었다. Li_4ZrO_4 의 생성은 $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 을 이용하는 금속산화물의 전해환원 공정에서 부정적인 의미를 가진다. 왜냐하면 Li_4ZrO_4 는 650°C 에서 액체상태의 Li과 반응하지 않는 것으로 보고되었기 때문이다 [10]. 전해환원공정의 주요 기작이 액체상태의 Li과 금속산화물의 화학반응에 의해 Li_2O 가 재생되고 금속산화물이 환원되는 것인데, Li_4ZrO_4 는 Li에 의해서도 환원되지 않기 때문에 Li_2O 를 영구적으로 소모하는 결과를 가져오게 된다. Li_4ZrO_4 가 Li에 의하지 않고 직접적으로 전자를 수용하여 환원될 수 있다면 Li_2O 의 재생이 가능하고 전해환원공정에 악영향을 초래하지 않겠지만, 계속적으로 논의될 전해환원 실험 결과에 따르면 그 또한 여의치 않음을 알 수 있을 것이다.

Li_2O 와 Zr의 반응 또한 ΔG 값이 -38.3 kJ/mol 로 650°C 에서 자발적 반응으로 나타났으며, Zr이 다량으로 존재할 경우 정반응이 유리하다. 단, 전해환원공정에서의 낮은 Li_2O 농도와 Li이 금속산화물에 의해 지속적으로 소모됨을 고려한다면, Li_2ZrO_3 의 농도가 반응의 방향성을 결정하는 인자가 될 수 있다. 그러나 반응에 관여하는 물질들이 동일한 농도로 존재하는 상황에서는 정반응으로 진행할 것이다.

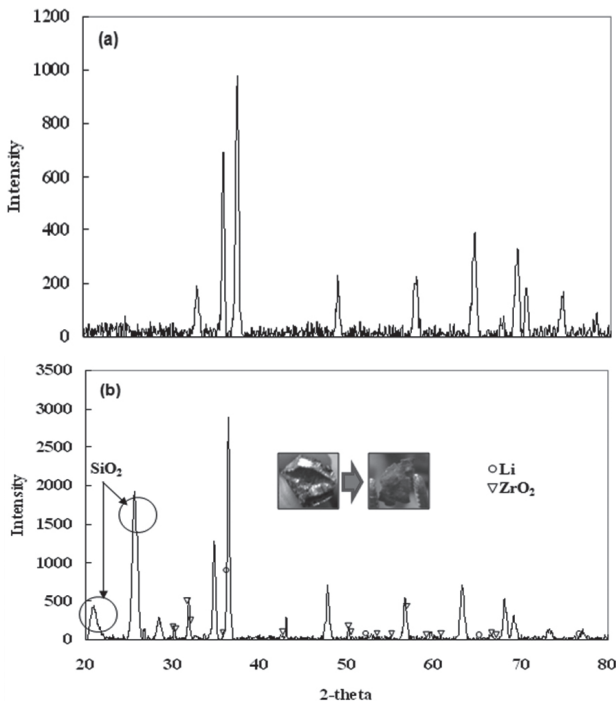
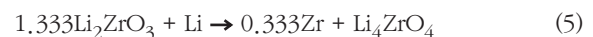


Fig. 3. Results of XRD analysis of Zr lump surface and reaction product Zr and Li_2O at 650°C . (a) Zr lump surface without taping, (b) Powder of reaction product. The pictures in (b) show the surface of Zr lump before and after the reaction. SiO_2 peaks in (b) were detected because of the taping material for XRD analysis. The peaks for Zr were not indicated.

Li_2O 와 Zr의 화학반응 후 표면 생성물과 반응전의 Zr lump 표면 XRD 분석 결과에 따르면, 반응 후 주요생성물은 ZrO_2 였으며 일부 Li peak가 검출되었다 (Fig. 3). Zr lump 표면에 생성된 피막을 분석하였기 때문에, 표면의 Li_2O 는 대부분 반응에 의해 소모되고, 최종 XRD 분석시에는 검출되지 않은 것으로 판단된다. 결국 Li_2O 는 Zr에 의해 환원되어 Li과 ZrO_2 가 생성되었고, ZrO_2 의 존재로 인해 Li_2O 와의 반응으로 Table 1의 반응식에 따라 Li_2ZrO_3 가 생성될 수 있는 조건이었으나, Zr lump 표면에는 검출한계 이하로 존재한 것으로 사료된다. 전해환원공정에서는 이러한 반응들이 음극 바스켓에 충전된 금속산화물 층에서 일어날 것이다. 만약 ZrO_2 가 효율적으로 환원되어 Zr 금속이 생성된다면, 부분 반응으로 Li_2O 와 Zr의 반응에 의한 Li과 Li_2ZrO_3 의 생성이 일어날 수 있고, 이는 ZrO_2 의 환원에 있어서 한계를 나타내게 하는 원인이 될 수 있다. 물론 음극바스켓에서 일어나는 반응은 화학반응 외에 전기화학적 반응이 수반되기 때문에 반응의 양상은 달라질 수 있다. 그러나 5시간의 짧은 반응시간 동안 일어나는 반응이라면 충분히 전해환원공정에서 영향을 나타낼 수 있다.

마지막으로 Li과 ZrO_2 의 화학반응을 살펴보았다. 이 반응은 전해환원공정에서 주된 반응으로 일어나야 ZrO_2 의 금속화가 가능하다. 하지만 Table 1에 나타난 바와 같이 ΔG 값으로 비교하면 다른 두 반응에 비해 가장 불리한 반응이라고 할 수 있다. 더욱이 ΔS 값이 음의 값을 가지고 있어서 정반응 자체가 열역학적으로 자발적인 반응이 아니다. 즉, ZrO_2 는 고체상으로 다량 존재하고 있다는 것을 가정할 시 Li_2O 농도는 Li에 비해 매우 낮고, Li이 고농도로 존재할 경우에만 정방향으로 진행이 가능한 반응이다. ZrO_2 와 Zr이 650°C 에서 고체상임을 고려한다면, 결국 Li과 Li_2O 의 비율에 따라 반응의 방향이 결정된다. $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 용융염을 이용한 전해환원공정에서 Li_2O 의 농도는 1.0 wt%로 고정하고, Li 금속의 용해도가 0.6 at% 이하임을 고려하면, Li 금속의 환원력을 이용한 ZrO_2 의 금속화는 열역학적으로 용이하지 않을 것임을 알 수 있다. 단, Moiseev and Vatolin (2003)의 주장에 근거하여, Li_2O 와 ZrO_2 의 반응산물인 Li_2ZrO_3 와 Li의 반응에 의해 부분적으로 Zr의 생성은 가능할 것이다 [10].



하지만, 이 또한 ZrO_2 의 완전한 금속전환을 보장할 수 없음을 보여주는 반응이다. 더욱이 Li_4ZrO_4 는 650°C 에서 Li에 대해 반응성이 거의 없는 화합물이기 때문에 Li_2O 의 손실

을 일으키는 원인으로 작용한다. Li_4ZrO_4 가 전기화학적 반응에 의해 직접적으로 환원될 수 없다면, 음극바스켓에 축적되어 최종적으로 Li_2O 결손이 일어나고 공정은 실패하게 될 것이다.

결론적으로, 열역학적 계산과 화학반응 유도를 통해 $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 을 이용한 650°C 에서의 ZrO_2 의 금속전환은 UO_2 의 경우와는 달리 실패할 가능성이 높음을 예상할 수 있다. 한 가지의 가능성이 있다면 Li_2ZrO_3 나 Li_4ZrO_4 와 같은 화합물들이 전기화학적으로 직접 환원되는 것이다. 만약 이들의 직접적인 환원이 가능하다면 ZrO_2 의 전해환원은 위의 예상과는 달리 효율적으로 진행될 수 있겠으나 다음에 논의될 전해환원실험 결과에 따르면 그 또한 용이하지 않음을 알 수 있다.

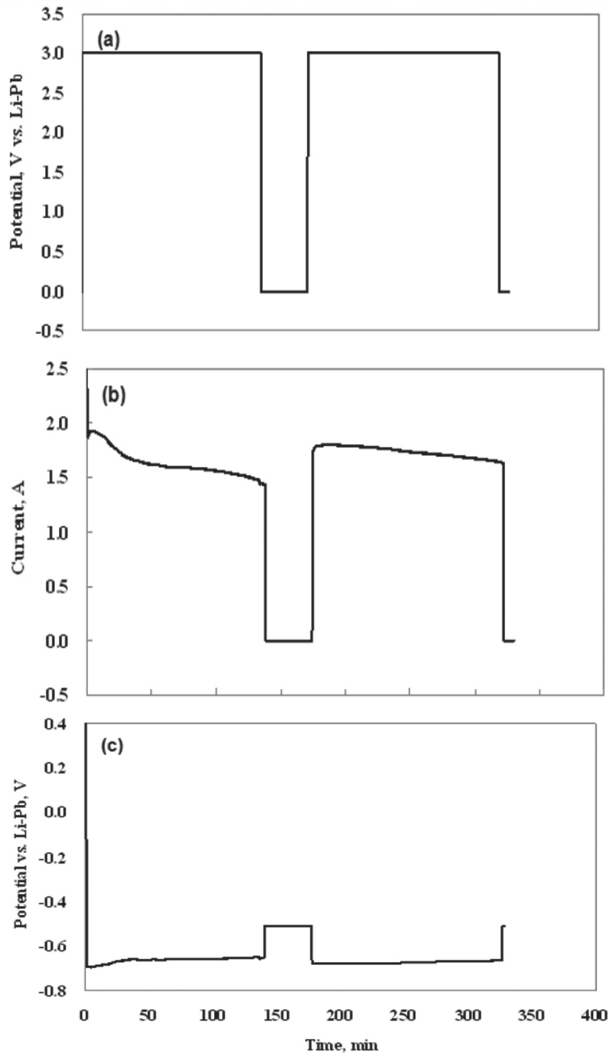


Fig 4. Changes in current and cathode potential at a constant cell voltage. (a) Applied voltage, (b) Current vs. time, (c) Cathode potential vs. Li-Pb reference electrode. The cell was off once to check up the open circuit potential of the cathode corresponding to Li/Li^+ redox pair.

3.2. $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 용융염을 이용한 ZrO_2 의 전해환원

ZrO_2 가 UO_2 처럼 Li에 의해 환원이 용이하다면, 650°C 의 $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 용융염을 이용한 전해환원공정에서 UO_2 의 환원에 영향을 미치지 않을 것이다. 선행된 화학반응 실험의 결과를 확인하기 위해 ZrO_2 를 충전한 STS-316 바스켓을 음극으로 하여 전해환원실험을 수행하였다. 전해전압 3.0 V를 적용했을 때, 음극전위는 Li-Pb 기준전극 대비 -0.67 V로 나타났고, 이는 음극에서 Li이 생성되기에 충분한 전위였다 (Fig. 4). 전해전류의 경우 1.5 - 1.8 A로 나타났다. 따라서 Li_2O 의 전기분해에 의한 음극에서의 Li 생성은 효율적으로 진행된 것으로 사료된다. 그런데, 반응이 진행되는 중에 회로를 열고 open circuit potential (OCP)를 측정할 결과 약 -0.51 V로 나타났으며, 30분 정도 유지 시간동안 전위의 변화가 관찰되지 않았다. 실험적 그리고 경험적으로 $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 용융염에서 정전압법을 이용하여 UO_2 의 전해환원 반응을 유도할 경우, OCP는 Li/Li^+ 쌍에 의해 형성되는 것으로 Li과 UO_2 의 반응에 의해 Li이 산화되기 때문에 Li의 소모와 더불어 전위는 상승하게 된다 [3, 11]. 그러나 본 실험에서는 Li의 형성은 이루어졌으나 ZrO_2 에 의해 Li이 소모되지 않았거나 반응이 UO_2 에 비해 매우 느려 OCP의 변화

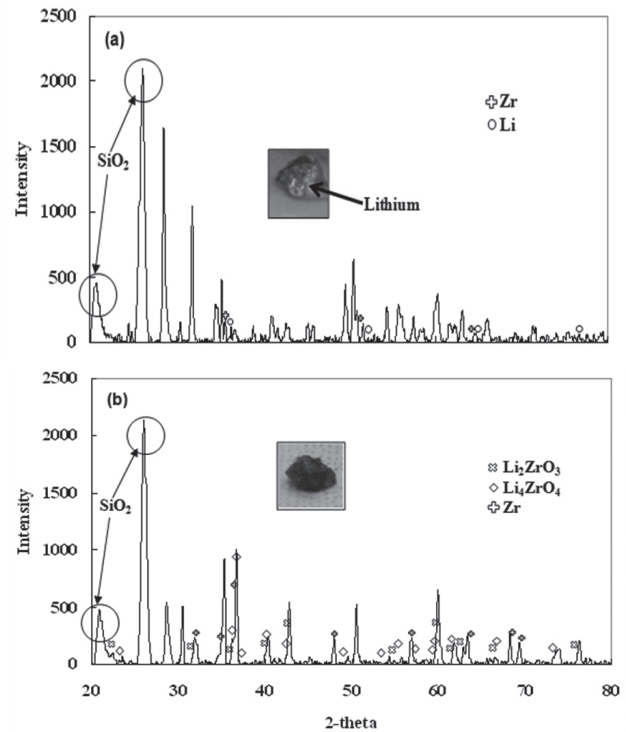


Fig 5. Results of XRD analysis of the surface of the fragment and the powder after the experiment. (a) Surface, (b) Powder. The picture in (a) shows the surface of the fragment covered by Li. (b) shows the surface after removing Li. SiO_2 peaks were detected because of the taping material for XRD analysis. The peaks for ZrO_2 were not indicated.

를 관찰할 수 없었던 것으로 사료된다. 이는 화학반응을 통해 예측했던 바와 같이 ZrO₂가 650°C에서 Li과의 반응성이 매우 낮다는 것을 뒷받침하는 결과이다.

XRD 분석결과를 보면 Li에 의한 ZrO₂의 환원이 효율적이지 않다는 것을 알 수 있다. Fig. 5에서 (a)는 환원 후 시편의 표면을 분석한 결과이며, (b)는 메탄올에 세척한 후 분말화하여 분석한 결과이다. Fig. 5(a)는 ZrO₂가 Li에 대한 반응성이 매우 낮음을 단적으로 보여주는 결과이다. 사진은 시편의 일부 표면에 Li이 침착된 것을 나타내고 있다. 화학반응과 열역학 계산 결과에서 언급한 바와 같이 Li과 ZrO₂의 반응에 의한 Zr의 생성은 Li이 과량으로 존재하는 경우에도 용이하지 않음을 알 수 있었다. 이는 OCP 측정에서 나타난 바와 같이 생성된 Li의 소모가 일어나지 않았기 때문에 OCP가 Li/Li⁺ 쌍의 전위값에서 변화가 없었다는 결과와 일맥상통하는 것이라 할 수 있다. 표면에 일부 Zr peak가 관찰되었으나 대부분이 ZrO₂로 나타났다. 그런데 사용된 시편의 밀도가 높아 조밀한 구조를 가지고 있었기 때문에 표면에서만 반응이 국한되었을 수 있다. 이를 검증하기 위해 메탄올에 세척한 시편을 분말화하여 균질화한 뒤 XRD 분석을 한 결과를 Fig. 5b에 나타내었다. 사진은 메탄올에 세척 후 Li이 제거된 시편의 표면이다. 만약 반응이 표면에서 국한되었다면 대부분의 peak가 ZrO₂로 나타나야 한다. 하지만 오히려 ZrO₂ peak의 intensity는 감소하고 표면에서는 검출되지 않았던 Li₂ZrO₃와 Li₄ZrO₄가 검출되었다. 표면에 대한 XRD 분석에서 Li₂ZrO₃나 Li₄ZrO₄가 검출되지 않은 것은 다량으로 존재하는 Li으로 인해 Li + ZrO₂ = Li₂O + Zr의 반응이 주요하게 일어나 부반응 없이 ZrO₂의 환원이 일어났기 때문인 것으로 판단되며, 그에 반해 시편 내부는 Li의 농도가 낮았고 Li₂O는 용융염과 더불어 침투해있는 상황이었기 때문에 앞서 논의되었던 반응들을 통해 Li₂ZrO₃와 Li₄ZrO₄가 생성된 것으로 사료된다.

실험 전후의 Li₂O 농도를 측정된 결과 초기 1.08 wt%에서 실험이 종료된 후에는 0.75 wt%로 감소하였다. 이 감소분은 대부분 소모되지 않은 과량의 Li에 의한 것이며, 일부 부산물에 기인한 것으로 사료된다. 만약 UO₂와 같이 Li과의 반응성이 뛰어난 산화물이 함유되어 있었다면

Table 2. Gibbs free energies of the representative reactions and the decomposition potential of UO₂ and ZrO₂.

Reaction	ΔG, kJ/mol	Decomposition potential, V
UO ₂ + 4Li → U + 2Li ₂ O	-26.8	-
ZrO ₂ + 4Li → Zr + 2Li ₂ O	-27.6	-
UO ₂ → U + O ₂	924.7	-2.40
ZrO ₂ → Zr + O ₂	923.9	-2.39

잉여 Li은 검출되지 않았을 것이다. Table 2에 나타낸 바와 같이 ZrO₂는 UO₂와 거의 동일한 특징을 가지는 산화물이다. 그러나 Li₂O-LiCl 용융염에서의 전기화학적 거동은 확연히 다르게 나타났다. 결론적으로 ZrO₂는 Li₂O-LiCl 용융염계에서 부정적 영향을 미치는 다양한 전기화학적 그리고 화학적 반응의 부산물로 인해 효율적인 환원을 기대할 수 없는 산화물이다. 그러나 시편 표면을 분석한 실험결과와 Li과 ZrO₂의 반응에 대한 열역학적 해석으로부터 Li이 과량으로 존재하면 Li₂ZrO₃와 Li₄ZrO₄의 생성없이 ZrO₂를 Zr로 환원시킬 수 있을 것이라는 가능성을 볼 수 있었다. Li이 과량으로 존재하는 조건에서의 ZrO₂의 환원은 Li의 함량 및 반응속도에 대한 별도의 연구가 필요할 것으로 사료된다.

본 연구에서 ZrO₂의 환원을 위해 Li₂O-LiCl 용융염을 이용한 것은, 본연의 목적이 UO₂ 전해환원공정에서 ZrO₂의 거동을 예측하기 위한 것이었기 때문이다. 하지만 기존의 연구에서는 주로 CaO-CaCl₂ 계열의 용융염을 이용하여 ZrO₂ 환원에 대한 결과들이 보고되었다 [12, 13]. 그러나 CaO-CaCl₂ 계열의 염을 이용한 연구에서도 Ca/CaO와 Zr/ZrO₂간의 반응에 의해서 CaZrO₃가 생성되고, 결과적으로 ZrO₂의 환원이 효율적이지 않음을 알 수 있다. 또한 Ca-ZrO₃가 전기화학적으로 안정한 화합물이기 때문에 결과적으로 CaO를 소모시키는 결과를 만들게 된다. 이러한 현상은 Li₂O-LiCl 계열에서 Li₂O가 비가역적으로 소모되는 것과 일맥상통하며, ZrO₂의 불안정성으로 인한 다양한 부반응의 결과이다. 과량의 Li이 존재하는 조건에서 ZrO₂가 환원될 수 있는 가능성은 있으나 Li₂O-LiCl 용융염을 이용한 사용 후핵연료 전해환원공정에 적용하기에 부적합한 조건이며, 결론적으로 ZrO₂는 독립적으로 취급되거나 공정 원료물질에서의 함량을 조절할 필요가 있다.

4. 결론

본 연구에서는 사용후핵연료 전해환원공정에서 사용하고 있는 Li₂O-LiCl 용융염에서 ZrO₂의 화학적 그리고 전기화학적 거동을 관찰함으로써, UO₂와 같은 주요 원료물질의 금속전환에 미칠 수 있는 부정적인 영향에 대해 고찰하였다. Li₂O는 금속산화물의 전해환원공정에서 촉매로 사용되며, 이론적으로 Li의 생성과 금속산화물의 환원에 따른 Li의 소모가 균형적으로 일어나기 때문에 일정한 농도로 유지된다. 하지만 ZrO₂가 원료물질에 다량 함유된다면 Li₂O의 비가역적 소모현상이 일어날 수 있고, 결국 촉매의 손실로 공정 자체가 실패를 겪게 될 수 있다. ZrO₂/Zr은 Li₂O/Li과의

반응으로 화학적 그리고 전기화학적으로 안정한 화합물을 생성시킬 수 있으며, Li_2ZrO_3 와 Li_4ZrO_4 가 그 대표적인 생성물로 검출되었다. 일부 ZrO_2 는 Zr로 환원될 수 있는 것으로 나타났으나, 열역학적으로 ZrO_2 , Zr, Li_2O , Li, Li_2ZrO_3 그리고 Li_4ZrO_4 간의 복잡한 평형관계가 있으며, 그로 인해 ZrO_2 의 Zr로의 환원이 불완전하게 된다. 사용후핵연료의 전해환원을 위해서는 원료물질에 대한 ZrO_2 의 함량은 최소화하여야 할 것이다. 사용후핵연료에 함유된 ZrO_2 는 피복관으로부터 기인하지만, Zr 회수공정의 부산물과 산화탈피복 공정에서 발생하는 ZrO_2 가 추가되어 전해환원공정의 원료로 도입될 경우 그 함량이 증가하게 된다. 따라서 전해환원에 도입되는 원료의 ZrO_2 함량을 줄이기 위해서는 Zr 회수 및 산화탈피복 공정에서 발생하는 ZrO_2 는 사용후핵연료와 별개로 취급되어야 한다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] E. J. Karell, K. V. Gourishankar, J. L. Smith, L. S. Chow, L. Redev, "Separation of Actinides from LWR Spent Fuel Using Molten-Salt-Based Electrochemical Process", Nucl. Technol., 136(3), pp. 342-353 (2001).
- [2] J. M. Hur, C. S. Seo, S. S. Hong, D. S. Kang, S. W. Park, "Metallization of U_3O_8 via Catalytic Electrochemical Reduction with Li_2O in LiCl Molten Salt", React. Kinet. Catal. Lett., 80(2), pp. 217-222 (2003).
- [3] S. M. Jeong, H. S. Shin, S. H. Cho, J. M. Hur, H. S. Lee, "Electrochemical Behavior of a Platinum Anode for Reduction of Uranium Oxide in a LiCl Molten Salt", Electrochim. Acta, 54, pp. 6335-6340 (2009).
- [4] S. D. Herrmann, S. X. Li, "Separation and Recovery of Uranium Metal from Spent Light Water Reactor Fuel via Electrolytic Reduction and Electrorefining", Nucl. Technol., 171(3), pp. 247-265 (2010).
- [5] S. M. Jeong, B. H. Park, J. M. Hur, C. S. Seo, H. S. Lee, K. C. Song, "An Experimental Study on an Electrochemical Reduction of an Oxide Mixture in the Advanced Spent-Fuel Conditioning Process", Nucl. Eng. Technol. 42(2), pp. 183-192 (2010).
- [6] Y. Sakamura, M. Kurata, T. Inoue, "Electrochemical Reduction of UO_2 in Molten CaCl_2 or LiCl ", J. Electrochem.Soc., 153(3), pp. D31-39 (2006).
- [7] J. M. Hur, S. M. Jeong, H. S. Lee, "Underpotential Deposition of Li In a Molten $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ Electrolyte for the Electrochemical Reduction of U from Uranium Oxides", Electrochem. Comm., 12, pp. 706-709 (2010).
- [8] B. H. Park, J. M. Hur, "Behavior of Diffusing Electromets from an Integrated Cathode of an Electrochemical Reduction Process", Korean J. Chem. Eng., 27(4), pp. 1278-1283 (2010).
- [9] B. H. Park, J. M. Hur, H. S. Lee, "A Chemical Reaction Calculation and a Semi-Emperical Model for the Dynamic Simulation of an Eletrolytic Reduction of Spent Oxide Fuels", J. Kor. Rad. Waste Soc., 8(1), pp. 19-32 (2010).
- [10] G. K. Moiseev, N. A. Vatolin, "Interaction of Lithium Zirconate with Lithium under Equilibrium Conditions", Phys. Chem., 388(4), pp. 505-509 (2003).
- [11] E. Y. Choi, J. M. Hur, I. K. Choi, S. G. Kwon, D. S. Kang, S. S. Hong, H. S. Shin, M. A. Yoo, S. M. Jeong, "Electrochemical reduction of porous 17 kg uranium oxide pellets by selection of an optimal cathode/anode surface area ratio", J. Nucl. Mater., 418, pp. 87-92 (2011).
- [12] A. M. Abdelkader, A. Daher, R. A. Abdelkareem, E. El-Kashif, "Preperation of Zirconium Metal by the Electrochemical Reduction of Zirconium Oxide", Metall. Mater. Trans. B., 38B, pp. 35-44 (2007).
- [13] K. S. Mohandas, D. J. Fray, "Electrochemical Deoxidation of Solid Zirconium Dioxide in Molten Calcium Chloride", Metall. Mater. Trans. B., 40B, pp. 685-699 (2009).