

전해환원기술의 응용: TiO₂로부터 Ti 금속 제조

이수철, 허진목, 서중석

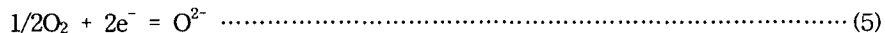
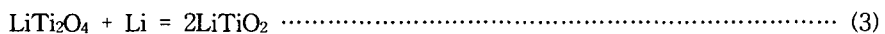
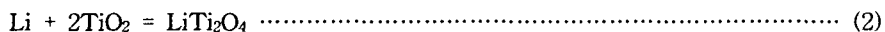
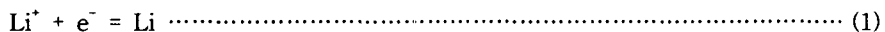
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

imhur@kaeri.re.kr

LiCl-Li₂O 용융염계를 이용한 사용후핵연료의 전해환원 기술을 TiO₂로부터 Ti 금속 제조에 적용하는 연구를 수행하였다. 최근, Ti 금속 생산에 있어서, 산업적 공정인 'Kroll 공정'을 고온 용융염계에서의 TiO₂ 전해환원 공정으로 대체하려는 노력이 활발하게 진행되고 있다. 그런데, 지금까지의 TiO₂로부터 Ti 금속 제조에 관한 전해환원 연구는 CaCl₂에 국한하여 진행되어 오고 있다. 그런데, 용융염 공정에서 반응온도는 공정의 안전성 및 에너지 효율 증진 등에 있어서 매우 중요한 요소로 작용한다. 따라서, 본 연구에서는 850 °C에서 일반적으로 이루어지는 CaCl₂ 용융염 기반 전해환원 공정을 650 °C에서도 반응이 진행될 수 있는 LiCl를 전해질로 사용하는 전해환원 공정으로 대체하고자 하였다.

순수한 LiCl만을 전해질로 사용할 경우에는, 700 °C의 반응온도에서도 Ti는 생성되지 않고, lithium titanate 복합산화물의 형성만이 관찰되었다. 이에 Li₂O의 *in situ* 전해에 의한 환원반응의 촉진을 기대하며, 본 연구에서는 LiCl-Li₂O를 전해질로 사용하였다. 전해환원 실험에서 사용된 출발물질은 5.0 g의 TiO₂ (Showa, rutile, 99%) 분말이었다. 1.2 A 정전류를 공급하는 Chronopotentiometry를 수행하였으며, 반응메카니즘에 대한 실험적 접근은 부분환원 생성물과 반응 중 용융염 내의 Li₂O 농도 측정을 통하여 이루어졌다.

전해실험 과정에서 셀 전위는 LiCl의 열역학적 분해전위인 -3.46 V보다는 양이고, Li₂O의 분해전위인 -2.47 V보다는 음인 영역에 있었다. 그리고 용융염 내의 Li₂O 농도는 반응 전반부에는 Faraday의 전해법칙에 일치하게 가해진 전하량에 비례하여 감소하였으나, 반응 후반부에는 Li₂O 농도의 감소세가 약해지는 것이 실험적으로 관찰되었다. 그리고 반응생성물을 실험시간에 따라 회수하여 XRD로 분석한 결과, TiO₂, LiTiO₂ + LiTi₂O₄, LiTiO₂, Ti 순으로 반응이 진행됨을 알 수 있었다. 이에 환원전극에서는 (1)에서 (4)까지의 반응이 순차적으로 일어나고, 산화전극에서는 (5)의 반응이 일어나는 반응 메카니즘을 제안할 수 있었다.



요약하자면, 우리는 처음으로 용융 LiCl-Li₂O 전해질을 사용하여 TiO₂로부터 Ti 금속을 전해환원법으로 제조할 수 있었다. 반응메카니즘에 대한 분석은 환원반응이 비전도성 마그네시아 홀더 내부에 *in situ*로 생성된 금속 Li과의 화학적 반응에 의하여 진행됨을 보여주고 있다. *in situ*로 생성된 금속 Li의 환원력을 이용한 환원법은 LiCl에 용융염에서 실리카 등의 산화물을 금속으로 제조하는 공정에도 응용될 수 있을 것으로 기대된다.