전해환원기술의 응용: SiO_2로부터 Si 금속 제조

이수철, 허진목, 서중석
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
jmhur@kaeri.re.kr

용융염상에서 금속산화물을 금속으로 환원시키는 전해환원기술은 원자력계의 후행핵주기 분야에서 산화물 형태 사용후핵연료를 금속 형태 사용후핵연료로 전환시켜 Electrorefining 등의 건식처리공정에 적용시키고자 하는 이른바 Head-end 공정으로 최근 많은 주목을 받으며 집중적으로 연구되고 있다. 한국원자력연구원도 Advanced Spent Fuel Conditioning Process의 주공정으로 전해환원공정을 2001년부터 연구해 오고 있으며, 현재는 ACPF 핫셀에서 Simulated Fuel을 사용하여 kg/batch 규모로 실험을 진행하고 있다. 이러한 연구과정에서 축적된 경험 및 전문성을 산업적으로 응용하고자 하는 노력의 일환으로, 연구진은 TiO_2로부터 Ti 금속 제조에 개발된 전해환원기술을 적용한 바 있으며, 본 연구에서는 전해환원기술의 응용성을 보다 확장하여 그 기술을 SiO_2로부터 Si 금속 제조에 적용하였다.

전해환원기술은 원자력계 이외에도 금속 산화물의 환원 및 금속에서 잔류 산소를 빼내기 위한 간단하고 효율적인 공정으로 널리 주목받고 있다. SiO_2의 전해환원에 대해서도, $CaCl_2$, LiCl-KCl-$CaCl_2$ 용융염계에서 수행한 연구들이 보고되고 있다. 이러한 SiO_2의 전해환원 기술은 "solar grade SiO_2 (SOG-SiO_2)"로부터 "solar grade Si (SOG-Si)"를 효율적으로 제조하는 데에 적용될 수 있을 것으로 기대된다. 왜냐하면, SOG-SiO_2는 저렴하고 쉽게 정제가 가능하므로, 이를 전해환원기술로 SOG-Si로 제조할 수 있다면, 비용 및 생산성 측면에서 실리콘 태양열 전지 생산에 크게 기여할 것으로 판단되기 때문이다.

우라늄산화물의 우라늄 금속으로의 전해반응에 사용되는 기술에 따라, 본 연구에서도 Li_2O의 *in situ* 전해에 의한 환원반응의 촉진을 기대하며, LiCl-Li_2O를 전해질로 사용하였다. 전해환원 실험에서 사용된 출발물질은 SiO_2 (Alfa Aesar, -325 mesh, 99.8%) 분말이었다. 정전류 및 정전압 실험을 수행하였으며, 반응 메커니즘에 대한 실험적 접근은 부분환원 생성물과 반응 중 용융염 내의 Li_2O 농도 측정을 통하여 이루어졌다.

정전류 실험 과정에서 셀 전위는 LiCl의 열역학적 분해전위인 -3.46 V보다는 양이고, Li_2O의 분해 전위인 -2.47 V보다는 음인 영역에 있었다. 따라서, 본 연구의 실험조건에서 전해반응은 Li_2O의 *in situ* 전해에 생성된 Li 금속에 의하여 SiO_2가 Si로 환원되는 catalytic EC 메커니즘에 대부분 좌우되는 것으로 유추되었다. 최종생성물을 회수하여 XRD로 분석한 결과, 순수한 Si상이 형성됨을 확인하였다. 그런데, 전해환원장치의 환원전극부에서 회수한 생성물로부터 잔류염을 증류수로 세척/제거하여 Si 금속분말을 회수하는 과정에서 Si 금속의 손실이 발생하였다. 이는 전해환원 시스템 환원전극부의 다공성 마그네시아 basket 내부에 축적된 Li_2O가 세척액에서 LiOH로 전환되고, 다음 반응에 의하여 Si를 녹이는 것에 기인하는 것으로 판단되었다.

$$Si(s) + 4LiOH(aq) \rightarrow [SiO_4]^{4-}(aq) + 4Li^{+}(aq) + 2H_2(g) \qquad (1)$$

따라서 Si 금속을 회수하기 위한 세척은 LiOH를 중화시킬 수 있는 강산 분위기에서 수행하였다. 그 결과, 본 연구진은 최초로 용융 LiCl-Li_2O 전해질을 사용하여 SiO_2로부터 Si 금속을 전해환원법으로 제조할 수 있었다.