

Li₂O-LiCl 용융염에서 그래파이트 산화전극의 전기화학적 반응 특성

류효열, 지현섭, 정상문

충북대학교, 청주시 흥덕구 내수동로 52

smjeong@chungbuk.ac.kr

1. 서론

고온 용융염 전해 환원법은 다양한 금속산화물로부터 고순도 금속을 제조하기 위해 적용되고 있다[1]. 특히 산화물 사용후 핵연료의 재활용을 위한 파이로공정에서 산화물 핵연료를 전기화학적으로 금속으로 전환시키기 위한 공정에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

일반적인 파이로공정에서는 후속공정인 전해정련공정과의 연계를 위해 LiCl 염을 사용하여 전해 환원공정을 수행하고 있다[2]. 산화물에서 발생하는 Li₂O로 인한 산소이온이 용융염매질 내에 존재하게 된다. 산소이온이 포함된 염에서 용융염 전해시 그래파이트 전극을 산화전극으로 사용할 경우 용융염에 탄소입자가 쌓이게 되거나 또는 카보네이트의 형성으로 인해 부적합한 것으로 알려져 있다[3].

따라서 본 연구에서는 산소이온이 포함된 LiCl 용융염 계에서 그래파이트 산화전극을 사용할 경우 발생하는 카보네이트 염에 관하여 열역학적, 전기화학적 특성에 대해서 규명하고자 한다.

2. 본론

산소이온이 포함된 LiCl 용융염계에서 그래파이트 산화전극을 사용할 경우 반응식 (1)과 (2)와 같이 Li₂O와 탄소입자가 반응하여 CO 및 CO₂가 발생하게 된다. 반응식 (3)에서 볼 수 있듯이 용융염 내에 존재하는 Li₂O는 앞에서 발생한 CO₂와 반응하여 카보네이트 염인 Li₂CO₃가 생성된다. 이와 관련한 반응식은 다음과 같이 제안될 수 있다.



Li₂O와 CO₂가 용융염에 미치는 영향을 평가하기

위해 열역학적 계산을 수행하였다. Fig. 1.는 Li₂O와 CO₂(g)가 반응하여 Li₂CO₃가 생성되는 반응에 관해 온도에 따른 Gibb's free energy 값을 나타낸다. 그래프를 보면 온도가 감소하면서 Gibb's free energy도 감소함을 확인할 수 있고, Gibb's free energy의 값이 약 -110 ~ -60kJ이므로 이 반응이 자발적인 화학반응임을 알 수 있다.

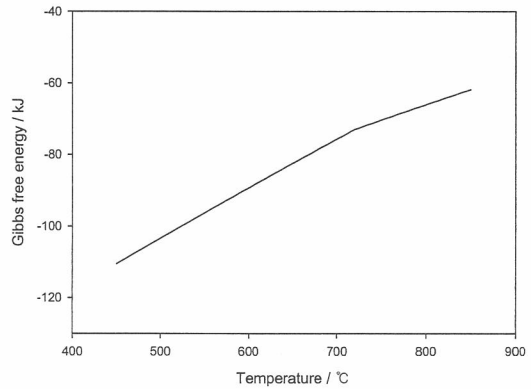
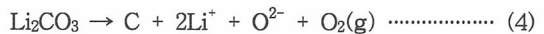


Fig. 1. Gibbs free energy of reaction (3) with the different temperature.

따라서 LiCl 용융염 내에 Li₂O와 같은 산소이온이 존재할 경우 그래파이트 산화전극을 사용하면 자발적으로 카보네이트 염(Li₂CO₃)이 생길 수 있다.

생성된 카보네이트 염(Li₂CO₃)이 금속리튬 추출 전극반응에 대한 영향을 살피기 위해 Li₂CO₃에 대한 이론분해전위 값을 계산하였다. Fig. 2.에서 볼 수 있는 바와 같이 Li₂CO₃는 550℃에서 1.28V의 이론분해전압 값을 가지고 이론분해전압 이상의 전압을 가해주면 탄소와 Li₂O, O₂(g)를 생성된다. 이와 관련한 반응은 다음과 같다.



금속리튬을 추출하기 위해 Li₂O와 같은 산소이온이 존재하는 염을 사용할 경우 3.0V 이상의 전압을 전해 셀에 인가하게 되는데 이 때 금속리튬

과 동시에 환원전극에 카본이 생성될 것이므로, 리튬의 순도가 낮아지게 되며 전류효율도 저하되는 현상이 발생된다. 따라서 그래파이트 전극을 대체하기 위한 inert 전극개발이 시급할 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 3.은 1wt%의 Li₂O-LiCl 용융염에서 Cathodic 거동을 살펴보기 위해서 전기화학적 기법을 사용한 cyclic voltammetry 그래프이다. Ni wire를 작업전극으로 사용하고 그래파이트 전극을 상대전극으로, Ag/AgCl 전극을 기준전극으로 사용하였다. 본 그래프에서 알 수 있는 바와 같이 -2.1 V에서 리튬금속이 생성되어야 하는데 -1.0 V에서 환원전류가 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 상대전극에서 발생하는 CO₂가 Li₂O와 반응하여 카보네이트 염(Li₂CO₃)이 되고 -1.0 V에서 다음과 같은 환원반응에 의해 카본이 작업전극에 증착되기 때문이다. 이 결과는 앞서 계산한 이론 분해전위와도 일치함을 알 수 있다.

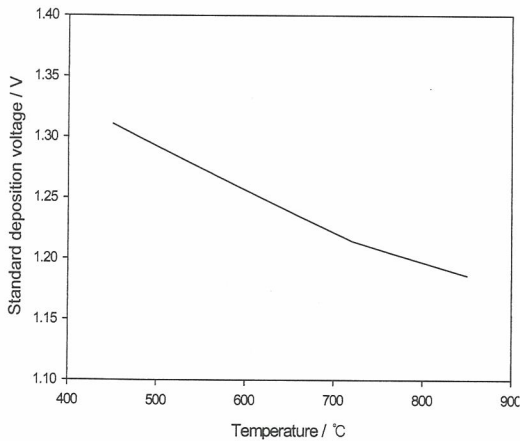


Fig. 2. Standard deposition voltage of reaction (4) with the different temperature.

3. 결론

본 연구에서는 산소이온이 포함된 LiCl 용융염 계에서 그래파이트 산화전극을 사용할 경우 카보네이트 염(Li₂CO₃)이 형성됨을 열역학적, 전기화학적으로 평가하였다. 용융염 내부에 포함된 산소이온이 탄소입자와 반응하여 CO 및 CO₂가 발생하며 발생한 CO₂는 Li₂O와 반응하여 카보네이트 염

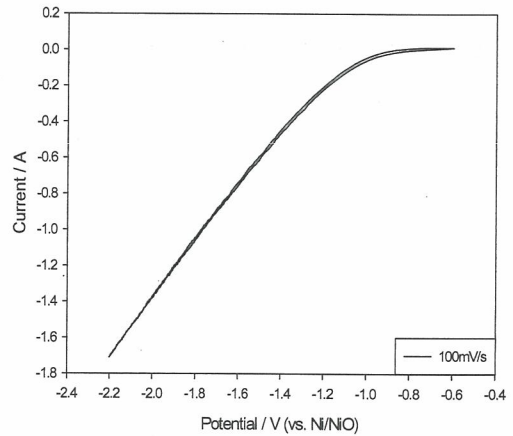


Fig. 3. Cyclic voltammogram of 1wt% Li₂O-LiCl molten salts

(Li₂CO₃)이 자발적으로 생성됨을 확인하였다. 산화물 사용후 핵연료를 전기화학적으로 금속으로 전환시키기는 파이프 공정에서도 용융염 내에 산소이온이 포함되어 있기 때문에 카보네이트 염이 생성되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서 그래파이트 전극을 대체하기 위한 inert 전극개발이 시급할 것으로 예상된다.

4. 감사의 글

본 연구는 지식경제부에서 주관하는 기술혁신사업의 지원으로 수행되었습니다 (과제번호 2011T00200211).

5. 참고문헌

[1] 한국방사성폐기물학회, Vol.8, pp. 77-84, 2010.
 [2] 한국방사성폐기물학회, Vol.8, pp. 57-63, 2010.
 [3] Journal of Light Metals, Vol.14-18 pp. 881-886, 2004.