

## LiCl 용융염에서 NiO를 혼합한 희토류 산화물의 파이로 전해환원 특성

이민우 · 정상문<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1  
(2016년 12월 5일 접수, 2017년 1월 12일 수정본 접수, 2017년 1월 31일 채택)

## Pyro-Electrochemical Reduction of a Mixture of Rare Earth Oxides and NiO in LiCl molten Salt

Min-Woo Lee and Sang Mun Jeong<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungde-a-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea  
(Received 5 December 2016; Received in revised form 12 January 2017; accepted 31 January 2017)

### 요 약

LiCl 용융염에서 희토류 산화물의 환원율을 높이기 위해 NiO와 혼합하여 전해환원을 실시하였다. Cyclic voltammetry (CV) 실험을 통해 LiCl 용융염 내에서 혼합산화물의 전기화학적 환원거동을 조사하였다. 혼합산화물로 제작된 환원전극과 그라파이트 산화전극 사이에 일정한 작동전압을 인가하여 이론전하량 대비 다양한 전하량을 공급한 후 중간생성물의 결정구조를 XRD를 이용하여 분석하였다. NiO 산화물을 첨가함으로써 전기전도성이 좋은 Ni 금속 주위로 희토류 산화물이 환원되어 RE-Ni 합금형태의 금속으로 완전히 전환되었으며, 합금을 형성하는 반응 메커니즘을 제시하였다.

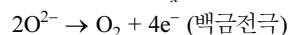
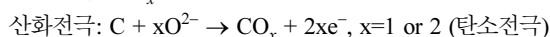
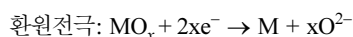
**Abstract** – An electrochemical reduction of a mixture of NiO and rare earth oxides has been conducted to increase the reduction degree of rare earth oxides. Cyclic voltammetry (CV) measurement was carried out to determine the electrochemical reduction behavior of the mixed oxide in molten LiCl medium. Constant voltage electrolysis was performed with various supplied charges to understand the mechanism of electrochemical reduction of the mixed oxide as a working electrode. After completion of the electrochemical reduction, crystal structure of the reaction intermediates was characterized by using an X-ray diffraction method. The results clearly demonstrate that the rare earth oxide was converted to RE-Ni intermetallics via co-reduction with NiO.

Key words: Electrochemical reduction, Rare earth oxide, LiCl molten salt, Spent Nuclear Fuel

### 1. 서 론

파이로 프로세싱(Pyro-processing)은 전 세계적으로 가장 널리 쓰이는 원전인 가압경수로(PWR)에서 발생하는 사용후핵연료의 건식 처리공정으로 재처리된 핵연료를 미래형 원전인 소듐 냉각 고속로(SFR)의 금속연료로 이용하기 위해 제안되었다. 특히 파이로 프로세싱은 친환경, 핵확산 방지 등의 장점으로 인하여 활발히 연구가 진행되고 있다[1-18]. 파이로 프로세싱의 주요 공정으로는 전해환원, 전해정련, 전해제련 등으로 이루어져있으며 고온의 LiCl 또는 LiCl-KCl 용융염에서 전기화학적 반응을 이용하여 사용후핵연료를 금속 핵연료로 전환시켜 회수하는 공정이다. 이러한 재처리공정을 수행

하기 위해 사용후핵연료를 금속으로 전환시키는 전해환원 공정이 필수적이다[1-9]. 전해환원 공정은 다양한 금속 산화물을 금속으로 전환시키는 공정으로서 파이로 프로세싱에서 우라늄과 초우라늄원소(TRU) 산화물을 금속으로 전환시키는 공정에 적용하기 위한 연구가 선행되었다[9]. 가압경수로에서 발생하는 사용후핵연료는 대부분의 우라늄 산화물과 핵분열생성물(FPs), 초우라늄원소 등으로 구성되어 있으며, 이 중에서 우라늄과 초우라늄원소는 전해환원공정에서 산화물로부터 쉽게 금속으로 환원되어 전해정련 및 제련공정을 거쳐 회수된다[7]. 전해환원공정에서 환원전극으로는 고온에서 휘발성물질을 제거한 산화물상태의 사용후핵연료를 사용하며 산화전극으로는 백금 또는 탄소전극을 사용한다. 환원전극과 산화전극에서 각각 발생하는 화학반응은 다음과 같다[7-18].



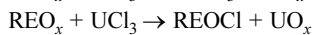
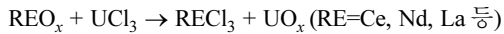
<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: smjeong@chungbuk.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

핵분열생성물 중 희토류 산화물( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  등)은 우라늄 및 초우라늄 원소와 달리 열역학적으로 매우 안정되어 일반적으로 전해환원공정에서 10%의 낮은 금속 전환율을 갖는다. Choi. 등의 연구에 따르면 다공성의 산화물 분말을 전해환원 했을 때 Nd, La, Ce 등의 희토류 산화물이 50% 정도의 금속 전환율로 환원되는 것으로 보고되었다[7,9].

만약 미환원된 희토류 산화물이 전해환원공정으로부터 전해정련 공정으로 이송된다면, 전해정련공정의 매질에 함유된  $\text{UCl}_3$ 와 반응하여 다음과 같은 반응을 통해 불용성 우라늄 산화물을 생성한다 [15,17].



이로부터 발생하는 불용성 우라늄 산화물과 희토류 염화물은 전해정련공정에서 우라늄 금속의 회수를 저하 및 용융염의 오염 등의 문제를 야기할 수 있으므로 전해환원공정에서 높은 환원율로 희토류 산화물을 금속으로 전환시키는 것이 중요하다[15].

기존 파이로 전해환원 공정에선 백금 산화전극의 손실을 예방하기 위해 1~3 wt%의  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 포함하는 LiCl 용융염이 전해질로 사용된다[13,14]. 본 연구실의 이전 연구결과에 따르면 1 wt%의  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 포함하는 용융염에서 NiO와 혼합한 모의핵연료 환원실험에서 희토류 원소(Nd, La)가 80% 이상 금속으로 환원되었다[19]. 하지만 희토류 원소의 높은 산소 친화도로 인하여 전해질 내의 산소 이온이 존재할 때 환원특성 저하될 것으로 예상되기 때문에 산소 이온을 배제한 용융염에서 희토류 산화물의 전해환원 거동 연구가 기반이 되어야한다[17]. 또한 파이로 전해환원 공정에서 손상 가능한 백금 전극의 대체전극에 대한 연구도 필수적이다.

본 연구에서는 기존의 2성분계 혼합산화물( $\text{CeO}_2$ -NiO,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -NiO)의 전해환원 연구를 바탕으로 희토류 산화물인  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 를 NiO와 혼합하였고, 3성분계 혼합산화물로부터 제작된 환원전극을 이용하여 전해환원 실험을 수행하였다. 또한 혼합산화물을 소결하여 격자산소의 방출이 용이한 복합산화물로 전환함으로써 희토류 산화물의 금속 전환율을 높이하고자 하였다. 전해환원 실험에서는 기존의 파이로 전해환원 공정의 백금 산화전극을 대체하기 위해서 그라파이트 전극을 이용하였다[19,21].

## 2. 실험

용융염 전해질로는 LiCl (순도 98.2%, Samchun)을 450 °C에서 15시간 가열하여 수분을 제거한 후 사용하였다.  $\text{CeO}_2$ -NiO와  $\text{CeO}_2$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -NiO 혼합산화물 펠렛을 제조하기 위해  $\text{CeO}_2$  powder (순도 99.9%, Sigma Aldrich),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  powder (순도 99%, Alfa Aesar), NiO powder (순도 99%, Alfa Aesar)를 사용하였다.  $\text{CeO}_2$ -NiO 혼합산화물은 금속의 비율인 Ce:Ni가 1:5의 몰 비율로 배합하였고,  $\text{CeO}_2$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -NiO 혼합산화물은 금속의 비율인 Ce:Nd:Ni가 1:1:10의 몰 비율로 혼합되었다. 혼합된 산화물엔 각각 0.5 wt%의 zinc stearate (technical grade, Aldrich)를 바인더로써 첨가하여 혼합하였다. 1 g의 혼합산화물을 펠렛 다이에 담은 후 유압식 프레스로 20 MPa의 압력을 가하여 펠렛으로 제작되었고, 1,100 °C에서 소결되었다. 전해셀의 환원전극으로는 소성된 펠렛을 Ni 거즈(20 mesh, 0.18 mm dia wire, Alfa Aesar)와 Ni wire (0.5 mm dia, 순도 99.98%, Alfa Aesar)를

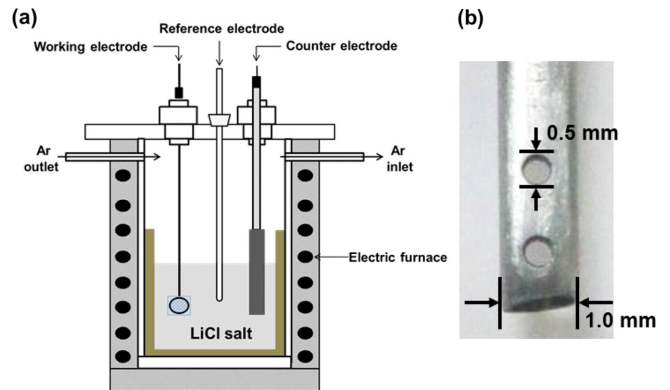


Fig. 1. (a) Experimental apparatus for electrochemical reduction of mixed oxides and (b) Mo metallic cavity electrode (MCE).

이용하여 스테인리스 스틸 로드(2 mm dia, Chosun Welding Co.)에 고정시켜 사용되었으며 산화전극으로는 그라파이트 로드(1.27 cm dia, 99%, Alfa Aesar)를 사용하였다.

전해셀 제작 및 전기화학 실험은 아르곤(99.999%) 분위기의 글러브 박스에서 수행되어 수분과의 접촉을 피하였다. Fig. 1(a)는 전해환원 실험에 사용된 실험장치를 나타낸 모식도이다. 실험장치의 외부재킷 가열로를 이용하여 알루미늄 도가니에 담긴 LiCl 용융점 이상인 650 °C로 가열하였다. 전해환원 반응기 내부는 아르곤 유입구와 배출구를 통해 실험 중 발생하는 가스를 제거하고 아르곤 분위기를 유지하도록 하였다. 충분한 시간이 흐른 후 LiCl 용융염에 환원전극과 산화전극을 배치하여 전해셀을 구성하였다. 전해환원 실험은 두 전극사이에 3.2 V의 전압을 인가하여  $\text{CeO}_2$ -NiO와  $\text{CeO}_2$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -NiO 혼합산화물 펠렛을 각각 전기화학적으로 환원을 실시하였다. 전해환원이 진행되는 동안 중간생성물을 확인하여 환원 메커니즘을 파악하고자 하였다. 이를 위해 금속으로의 전환시키는데 필요한 이론전하량의 50~300%의 다양한 전하량을 공급하였다. 전해환원 실험을 마친 펠렛은 증류수로 세척하여 염을 제거한 후, 상온에서 진공건조를 이용해 수분을 제거한 후 보관하였다. 환원된 시료의 결정구조와 표면형상은 각각 XRD와 SEM 이용하여 분석하였고, EDS 분석을 통하여 합성된 금속의 조성을 확인하였다.

LiCl 용융염에서 환원전위에 따른 혼합산화물의 전해환원 거동을 분석하기 위해 cyclic voltammetry (CV) 실험을 실시하였다. CV 실험은 3전극법으로 실시되었으며 상대전극과 기준전극으로는 각각 그라파이트 로드와 Ag/AgCl 전극을 이용하였다. 작업전극으로 사용하기 위해 Fig. 1(b)와 같이 Mo wire (99.95%, Alfa Aesar)를 이용하여 Mo metallic cavity electrode (MCE)을 제작하였으며 공극에 혼합산화물 펠렛을 분쇄한 것을 채워 넣은 뒤 CV 실험을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. LiCl 용융염에서 $\text{CeO}_2$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -NiO 혼합산화물의 전해환원 거동

650 °C에서  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , NiO, LiCl의 분해전위와 깁스 자유에너지는 HCS 6.0 프로그램을 이용하여 계산하였다. Table 1의 결과를 통해 NiO의 Ni 금속으로의 환원과  $\text{CeO}_2$ 의  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 로의 환원이 비교적 쉽게 이루어지는 것을 알 수 있지만,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 는 열역학적 안정되어 금속으로 환원될 때 높은 분해전위를 갖는 것을 알 수 있었다.

**Table 1. Gibbs free energy and decomposition potential of various reactions at 650 °C**

Reaction	$\Delta G^0$ (kJ)	$E^0$ (V)
$\text{NiO} \rightarrow 2\text{Ni} + \text{O}_2(\text{g})$	310.5	-0.8
$4\text{CeO}_2 \rightarrow 2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2(\text{g})$	498	-1.29
$\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce} + \text{O}_2(\text{g})$	898	-2.33
$\text{Ce}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Ce} + 1.5\text{O}_2(\text{g})$	1547	-2.67
$\text{Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Nd} + 1.5\text{O}_2(\text{g})$	1546	-2.67
$2\text{LiCl} \rightarrow 2\text{Li} + \text{Cl}_2(\text{g})$	667.4	-3.46
$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{LiCl} \rightarrow 2\text{NdOCl} + \text{Li}_2\text{O}$	79.9	
$\text{Ce}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Ce} + 3\text{Li}_2\text{O}$	120	
$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Nd} + 3\text{Li}_2\text{O}$	119.1	

환원전극에서의 CV 실험은 0~-2.15 V 전위에서 100 mVs<sup>-1</sup>의 주사속도로 작업전극의 산화-환원전류를 측정하였다. Fig. 2는 1100 °C에서 소성된 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CeO<sub>2</sub> powder와 CeO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO 혼합산화물을 Mo MCE에 고정하여 작업전극으로 사용한 CV 곡선이다. 열역학적으로 안정적인 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Fig. 2(a)에서 나타난 것과 같이 산화물을 채우지 않은 Mo MCE와 거의 동일한 CV 곡선을 나타내었다. 반면 금속으로 환원되기 쉬운 NiO는 Fig. 2(b)에서 알 수 있듯이 비교적 낮은 환원전위인 -0.4 V에서 Ni로 전환되었다. Fig. 2(c)에서 CeO<sub>2</sub>의 CV 곡선의 경우 -0.6 V에서 Ce(IV)가 Ce(III)로 환원되기 시작하여 -1.4 V에서 피크를 보였다. 하지만 CeO<sub>2</sub>로부터 생성된 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 열역학적으로 안정되어 더 이상 금속으로 전환되지 않았다. Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 전기전도성이 매우 낮기 때문에 환원전류가 낮게

유지된다[10,19]. Fig. 2(d)는 CeO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO 혼합산화물을 이용하였을 때의 CV 곡선으로써 NiO powder만 단독으로 사용하였을 때와 같이 -0.4 V에서 NiO가 Ni 금속으로 먼저 환원되는 것을 보여준다. 또한, -1.5~-1.7 V에서와 -1.8 V 이후에 발생하는 환원전류를 통해 금속의 전기 전도성 특성이 좋은 Ni 금속 주위에서 혼합산화물의 Ce(III), Nd(III)가 금속으로 환원되는 것으로 예상할 수 있었다[10,21]. 또한, 약 -2.1 V 부근에선 LiCl이 분해되어 Li 금속이 석출된다[10,21].

### 3-2. CeO<sub>2</sub>-NiO 혼합산화물의 전해환원

CeO<sub>2</sub>-NiO 혼합산화물의 전해환원 금속으로 전환되는 메커니즘을 확인하기 위해서는 전해환원이 진행되는 동안 중간생성물을 조사하여야 한다. 이를 위해 전해셀에 3.2 V의 일정한 작동전압을 인가한 후 환원에 필요한 이론전하량 대비 50%, 100%, 200%, 300%의 전하량을 공급하였다. Fig. 3은 CeO<sub>2</sub>-NiO 혼합산화물 펠렛을 3.2 V의 전압을 인가하여 이론전하량 대비 300%의 전하량을 공급하였을 때 시간-전류곡선이다. Fig. 4는 CeO<sub>2</sub>-NiO 혼합산화물 펠렛에 이론전하량 대비 0~300%의 전하량을 공급하였을 때의 XRD 분석한 결과이다. 이 결과를 통해 CeO<sub>2</sub>와 NiO를 혼합하여 1100 °C에서 소결하였을 때에는 특별한 복합산화물이 생성되지 않았다. Fig. 3의 시간-전류곡선에서 초기 10분 동안 환원전류가 높게 나타났다. 이는 혼합산화물의 NiO가 Ni 금속으로 환원되며 Ni의 전기전도도가 높기 때문인데, 이론전하량 대비 50%의 전하량을 공급하였을 때의 XRD 결과로부터 알 수 있다. 환원이 진행되어 NiO의 환원이 종결된 후

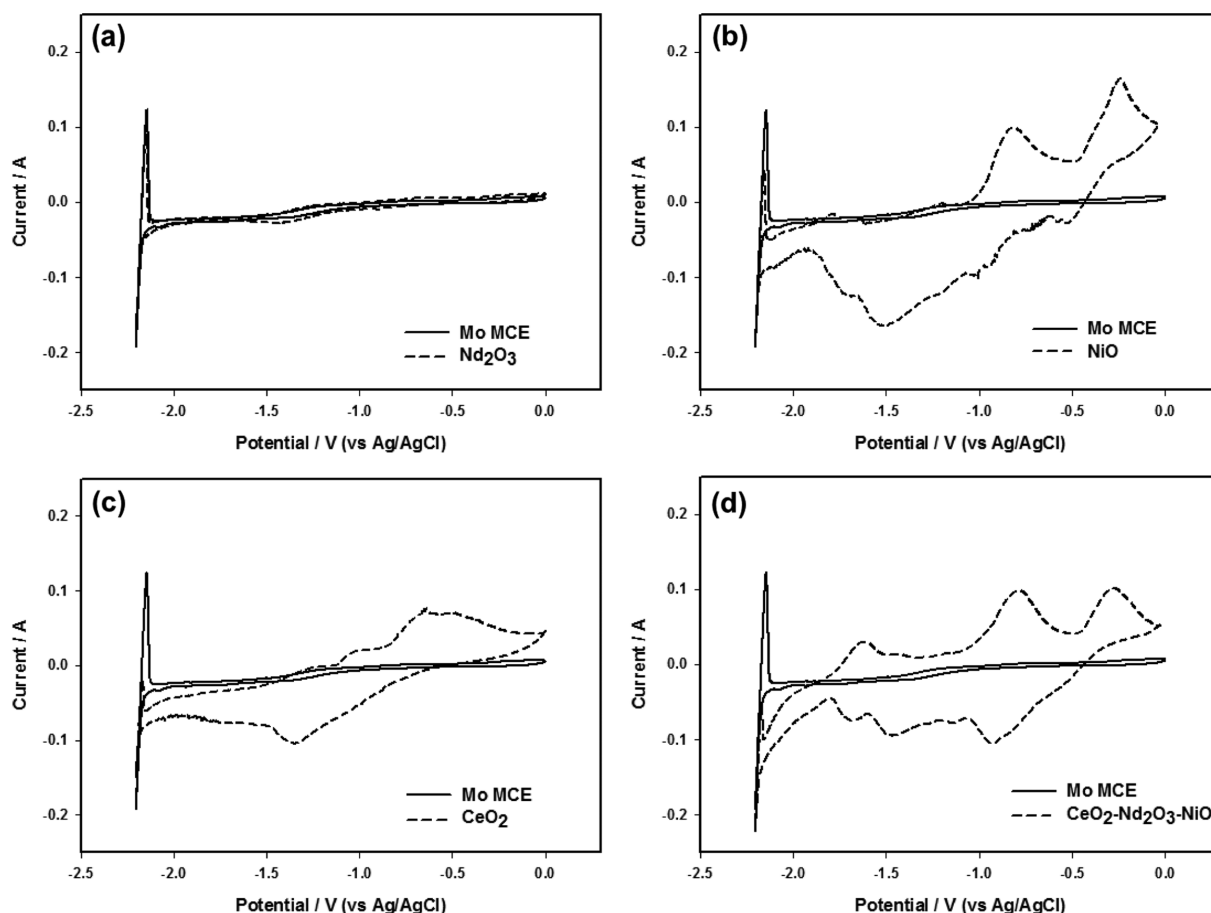


Fig. 2. CV curves of (a) Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) CeO<sub>2</sub>, (c) NiO, and (d) CeO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO on Mo MCE compared with bare MCE in LiCl molten salt.

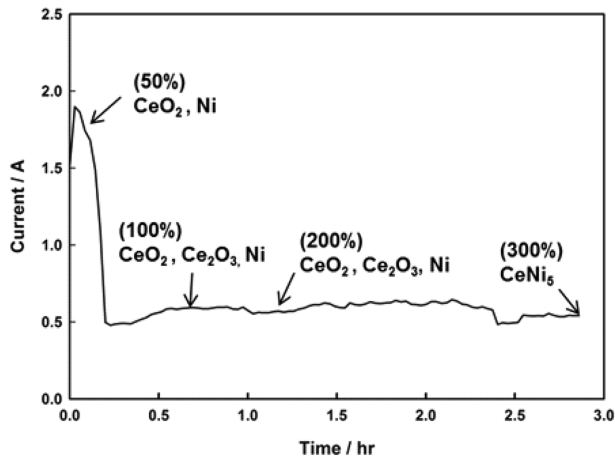


Fig. 3. Time-current curve during electrolysis of  $\text{CeO}_2\text{-NiO}$  in LiCl molten salt.

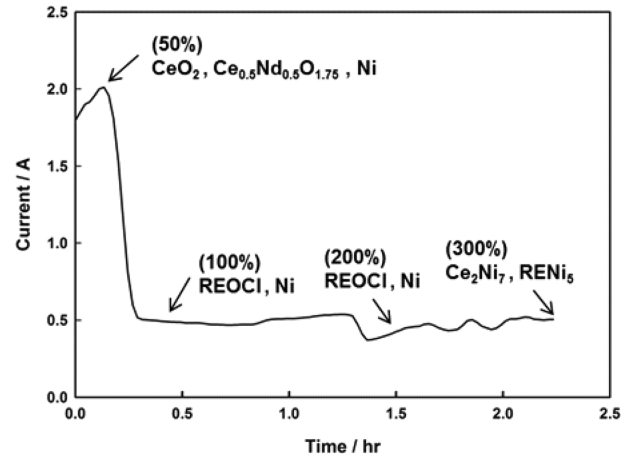


Fig. 5. Time-current curve during electrolysis of  $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ .

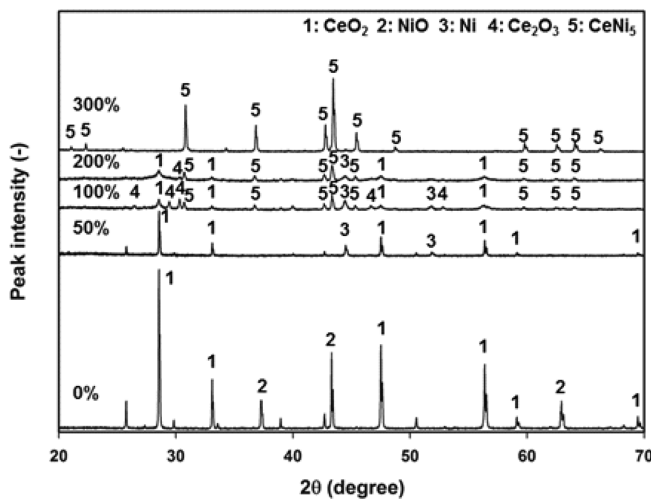


Fig. 4. XRD patterns of the reduced  $\text{CeO}_2\text{-NiO}$  pellet with a variation of the supplied charges.

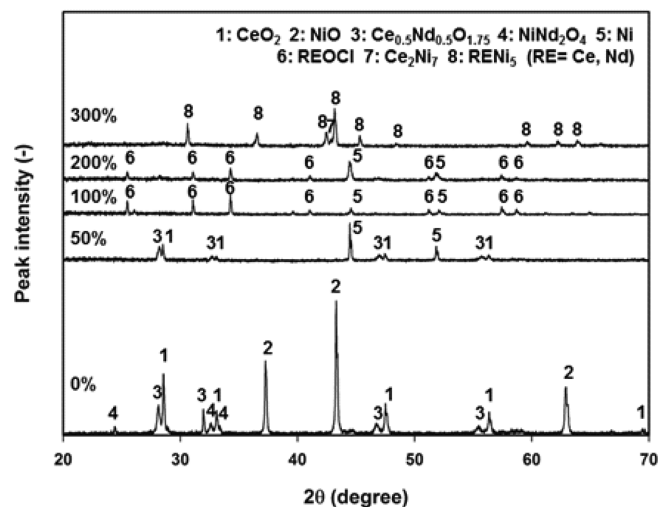
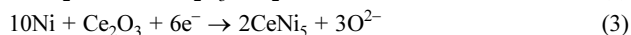


Fig. 6. XRD patterns of the reduced  $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  pellet with various supplied charges.

Ce 산화물의 전기전도성이 비교적 낮기 때문에 환원전류가 낮게 유지된다. 이론전하량 대비 100~200%의 전하량을 공급하는 동안 일부  $\text{CeO}_2$ 가  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 로 환원되었다. 이론전하량의 300%의 전하량을 공급하였을 때,  $\text{CeO}_2\text{-NiO}$  펠렛의 산화물 피크는 사라지고  $\text{CeNi}_5$  합금 형태의 금속으로 완전히 환원되었다. 이는 먼저 생성된 Ni 금속 주위에서  $\text{CeO}_2$ 와  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  산화물이 환원되기 때문이며, 이와 관련된 전기화학반응식을 다음과 같이 제안할 수 있다[10,21].



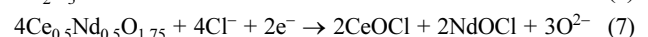
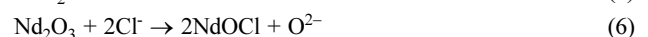
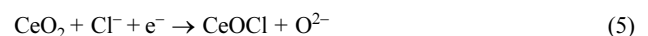
### 3-3. $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 혼합산화물의 전해환원

$\text{CeO}_2\text{-NiO}$  혼합산화물과 비교하여  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 3성분계 혼합산화물에서의 전해환원 특성을 확인하기 위해  $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  혼합산화물에서도 앞선 실험과 동일한 실험을 실시하였다. Fig. 5는  $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  혼합산화물 펠렛에 3.2 V의 작동전압으로 이론전하량 대비 300%의 전하량을 공급하는 동안의 시간-전류곡선이다.  $\text{CeO}_2\text{-NiO}$  혼합산화물의 경우 초기의 결과는 유사하지만 300%의 전하량이 공급되는 동안 30분 정도 시간이 단축된 것을 통해 3성분

계 혼합산화물의 전해환원특성이 비교적 좋은 것으로 예상할 수 있다. Fig. 6의 XRD 결과를 통해 1100 °C에서 소성된  $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  혼합산화물의 경우  $\text{CeO}_2\text{-NiO}$  혼합산화물과 달리 웨버라이트( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ) 구조의  $\text{Ce}_0.5\text{Nd}_0.5\text{O}_{1.75}$ 와 스피넬( $\text{AB}_2\text{O}_4$ )구조의  $\text{NiNd}_2\text{O}_4$ 과 같은 복합산화물을 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 전해환원 시작 후 50%의 전하량이 공급되는 동안 희토류 산화물이 잔류하였지만, NiO와  $\text{NiNd}_2\text{O}_4$ 의 Ni는 금속으로 빠르게 전환되었다. 이와 관련된 화학반응식은 다음과 같다[21].



전해환원이 진행되어 이론전하량의 100% 이상 전하량이 공급되었을 때, 2성분계 복합산화물과 달리  $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  복합산화물에 존재하는 희토류 산화물이 환원되는 과정에서 희토류 옥시염화물( $\text{REOCl}$ , RE=Ce 또는 Nd)이 생성되었다. 이를 통해 다음과 같은 화학반응식이 제안될 수 있다[20-22].



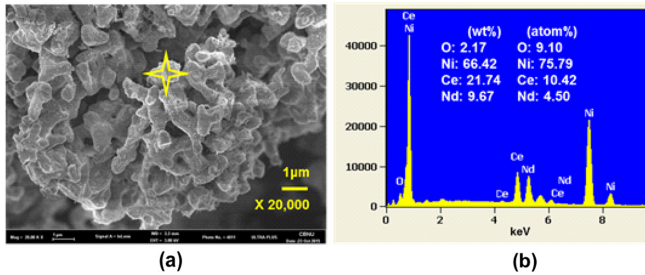
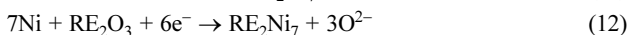
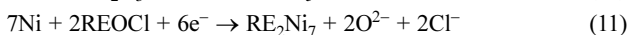
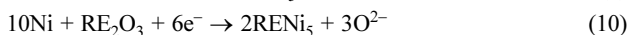
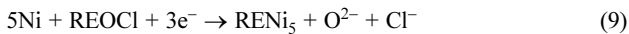
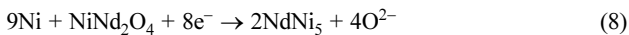


Fig. 7. (a) SEM image and (b) EDX spectrum of the reduced  $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  pellet. 300% of the theoretical charges necessary for complete reduction of  $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  was supplied to the pellet.

용융염 전해환원이 진행되면서 생성된  $\text{CeOCl}$ 은 식 (5)와 같이 혼합산화물에 존재하는  $\text{CeO}_2$ 의 부분적인 환원으로부터 발생하는 것으로 알려져 있다[20]. Table 1에서는 혼합산화물의  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 에서  $\text{NdOCl}$ 로의 화학반응이 양의 값의 Gibbs 자유에너지를 갖는다. 하지만 LiCl 용융염에 산소이온이 낮은 농도(<0.5 mol%)로 존재할 경우 식 (6)과 같이 희토류 옥시염화물로 전환되는 것으로 보고되었다[21,22].  $\text{Ce}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 는 식 (7)과 같이 전기화학적으로 환원되면서 희토류 옥시염화물을 형성하는 것으로 예상된다. 희토류 옥시염화물은 전해환원이 계속 진행되어 이론전하량 대비 300%의 전하량이 공급되었을 때,  $\text{RE}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{RENi}_5$ 와 같은 합금형태의 금속으로 전환되었다. 이와 같이 희토류 옥시염화물로부터 RE-Ni 합금이 형성되는 전기화학반응식은 다음과 같이 제안될 수 있다[20,21].



XRD 결과로부터 확인된 중간생성물로부터 식 (8)~(12)와 같이 먼저 형성된 Ni 금속 주위에서 희토류 산화물과 염화물이 금속으로 환원되어  $\text{RENi}_5$ 와  $\text{RE}_2\text{Ni}_7$  합금을 형성하는 것을 예상할 수 있다. 전해환원이 진행되어 이론전하량의 300%의 전하량을 공급하였을 때, 희토류 산화물의 피크가 사라지며 혼합산화물이 완전히 금속형태로 전환된 것을 확인하였다.

Fig. 7는  $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  혼합산화물 펠렛의 이론전하량 대비 300%의 전하량을 공급한 후 환원된 금속의 표면형상과 조성을 확인하기 위해 실시한 SEM과 EDS 분석결과이다. Fig. 7(a)의 SEM 결과에서  $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  혼합산화물에 300%의 전하량이 공급되었을 때 최종적으로 생성된 합금의 입자간의 기공이 발달한 형상을 관찰되었다. 이는 금속산화물의 격자산소가 전해환원을 통해 제거되면서 금속입자의 수축으로 인해 발달한 기공이다[9,23]. 또한, Fig. 7(b)의 EDS 결과를 통해 전해환원을 실시한 금속의 희토류 금속과 Ni 금속의 몰비율이 1:5에 가까우며, 이를 통해 환원된 금속은 대부분  $\text{RENi}_5$  형태임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

파이로 프로세싱에서 우라늄 회수율을 높이기 위해서는 전해환원 공정에서의 희토류 산화물을 금속으로 완전히 전환시켜 회수하는

것이 필수적이다. 본 연구에선 열역학적으로 안정된 희토류 산화물인  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE=Ce, Nd, La 등)의 금속 전환율을 높이기 위해 NiO를 혼합하여 전해환원을 실시하였고, Ni의 높은 전기전도 특성과 소결하여 생성되는 복합산화물의 우수한 산소방출 특성으로 인하여 혼합산화물의 Ce, Nd 산화물이 300% 이상의 이론전하량을 공급하였을 때 RE-Ni 형태의 합금으로 완전히 환원되는 것을 확인하였다. 또한, 복합산화물 펠렛을 환원전극으로 사용한 전해셀에 일정한 전압을 인가한 후 LiCl 용융염에서 희토류 산화물과 NiO의 공동 전해환원 메커니즘을 제시하였다.

#### 감 사

이 논문은 한국연구재단 2016년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(원자력연구기반확충사업, No. 2015M2B2A9030532). 이 논문은 2015년도 충북대학교 학술연구지원사업의 교내연구비지원에 의하여 연구되었음.

#### References

- Herrmann, S., Li, S. and Simpson, M. F., "Electrolytic Reduction of Spent Light Water Reactor Fuel Bench-scale Experiment Results," *Nucl. Tech.*, **44**(3), 361-367(2007).
- Herrmann, S. and Li, S., "Separation and Recovery of Uranium Metal From Spent Light Water Reactor Fuel Via Electrolytic Reduction and Electrefining," *Nucl. Tech.*, **171**, 247-265(2010).
- Sakamura, Y., Kurata, M. and Inoue, T., "Electrochemical Reduction of  $\text{UO}_2$  in Molten  $\text{CaCl}_2$  or  $\text{LiCl}$ ," *J. Electrochem. Soc.*, **153**(3), D31-D39(2006).
- Sakamura, Y., Omori, T. and Inoue, T., Application of Electrochemical Reduction to Produce Metal Fuel Material From Actinide Oxides," *Nucl. Technol.*, **162**, 169-178(2008).
- Inoue, T., Koyama, T. and Arai, Y., "State of the Art of Pyroprocessing Technology in Japan," *Energy Procedia.*, **7**, 405-413(2011).
- Goff, K. M., Wass, J. C., Marsden, K. C. and Teske, G. M., "Electrochemical Reprocessing of Used Nuclear Fuel," *Nucl. Eng. Technol.*, **43**, 335-342(2011).
- Choi, E. Y., Lee, J. W., Park, J. J., Kim, J. K., Jung, K. Y. and Jeong, S. M., "Electrochemical Reduction Behavior of a Highly Porous SIMFUEL Particle in a LiCl Molten Salt," *Chem. Eng. J.*, **207**, 514-520(2012).
- Park, B. H. and Lee, C. S., "Analysis on Distribution Characteristics of Spent Fuel in Electrolytic Reduction Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(4), 696-701(2012).
- Choi, E. Y., Hong, S. S., Park, W. S., Oh, S. C., Won, C. Y., Cha, J. S. and Hur, J. M., "Electrochemical Reduction Process for Pyroprocessing," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(3), 279-288(2014).
- Zhang, Y., Yin, H., Zhang, S., Tang, D., Yuan, Z., Yan, T., Zheng, W. and Wang, D., "Preparation of  $\text{CeNi}_2$  Intermetallic Compound by Direct Electroreduction of Solid  $\text{CeO}_2\text{-2NiO}$  in Molten LiCl," *J. Rare Earths*, **30**(9), 923-927(2012).
- Park, B. H., Hur, J. M. and Lee, H. S., "A Chemical Reaction Calculation and a Semi-Empirical Model for the Dynamic Simulation of an Electrolytic Reduction of Spent Oxide Fuels," *J. Korean Radioactive Waste Society*, **8**(1), 19-32(2010).
- Park, S. B., Seo, C. S., Kang, D. S., Kwon, S. G. and Park, S. W.,

- "Study of the Electrolytic Reduction of Uranium Oxide in LiCl-Li<sub>2</sub>O Molten Salts with an Integrated Cathode Assembly," *J. Korean Radioactive Waste Society*, **3**(2), 105-112(2005).
13. Jeong, S. M., Shin, H. S., Cho, S. H., Hur, J. M. and Lee, H. S., "Electrochemical Behavior of a Platinum Anode for Reduction of Uranium Oxide in a LiCl Molten Salt," *Electrochim. Acta*, **54**(26), 6335-6340(2009).
14. Joseph, T. Biju, Sanil, N., Shakila, L., Mohandas, K. S. and Nagarajan, K., "A cyclic voltammetry study of the electrochemical behavior of platinum in oxide-ion rich LiCl melts," *Electrochim. Acta*, **139**, 394-400(2014).
15. Kang, Y. H., Hwang, S. C., Lee, H. S., Kim, E. H., Park, S. W. and Lee, J. H., "Effects of Neodymium Oxide on an Electrorefining Process of Uranium," *J. Mater. Process. Technol.*, **209**(11), 5008-5013(2009).
16. Ryu, H. Y., Jeong, S. M., Kang, Y. C. and Kim, J. G., "Electrochemical Carbon Formation from a Graphite Anode in Li<sub>2</sub>O/LiCl Molten Salt," *Asian Journal of Chemistry*, **25**(12), 7019-7022(2013).
17. Hur, J. M., Kim, T. J., Choi, I. K., Do, J. B., Hong, S. S. and Seo, C. S., "Chemical Behavior of Fission Products in the Pyrochemical Process," *Nucl. Technol.*, **162**, 192-198(2008).
18. Jeong, S. M., Shin, H. S., Hong, S. S., Hur, J. M., Do, J. B. and Lee, H. S., "Electrochemical Reduction Behavior of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Powder in a LiCl Molten Salt," *Electrochim. Acta*, **55**(5), 1749-1755(2010).
19. Lee, M.-W., Choi, E. Y., Jeon, S. C., Lee, J., Park, S. B., Paek, S., Simpson M. F. and Jeong, S. M., "Enhanced Electrochemical Reduction of Rare Earth Oxides in Simulated Oxide Fuel via co-reduction of NiO in Li<sub>2</sub>O-LiCl Salt," *Electrochem. Commun.*, **72**, 23-26(2016).
20. Zhao, B., Wang, L., Dai, L., Cui, G., Zhou, H. and Kumar, R. V., "Direct Electrolytic Preparation of Cerium/Nickel Hydrogen Storage Alloy Powder in Molten Salt," *J. Alloys Compounds*, **468**(1), 379-385(2009).
21. Ji, H. S., Ryu, H. Y., Choi, E. Y., Cho, S. W., Simpson, M. F. and Jeong, S. M., "Preparation of NdNi<sub>5</sub> Using an Electrochemical Reduction of a NiO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixture in Molten LiCl," *J. Ind. Eng. Chem.*, **24**, 259-265(2015).
22. Hayashi, H. and Minato, K., "Stability of Lanthanide Oxides in LiCl-KCl Eutectic Melt," *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 422(2005).
23. Lim, J. G. and Jeong, S. M., "Preparation of La<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>Ni<sub>5</sub> Alloy by an Electrochemical Reduction in Molten LiCl," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(2), 145-149(2015).