

## 네오디뮴 산화물의 전해환원시 전해질로서 빙정석의 특성

남상욱, 백영현

고려대학교 공과대학 금속공학과

Characteristics of Cryolite as an Electrolyte for Reduction of  $Nd_2O_3$ 

Nam Sang Uk and Paik Young Hyun

Dept. of Met. Eng. Korea University

Sungbuk-Ku Seoul 136-701 Korea

## Abstract

An attempt was made to reduce directly  $Nd_2O_3$  in a cryolite based fluoride bath. Neodymium metal was electrodeposited on the iron cathode to produce the Fe-Nd eutectic alloy in a liquid state at  $900^\circ C$ . Graphite was adopted for the anode and pure iron for the cathode. Electrolyte was composed of  $Na_3AlF_6$  50wt.%,  $AlF_3$  34wt.% and  $Nd_2O_3$  16wt.%. Analysis of typical alloy product showed Al 63.4wt.%, Fe 26.9wt.% and Nd 7.0wt.%. The enrichment of neodymium in the alloy couldn't be obtained because aluminum codeposited with neodymium. Experimental results proved that the cryolite based electrolyte was unstable for the electrolysis of rare earth oxides even though their prominent solubilities.

## 1. 서 론

난용금속(refractory metal)의 전해도금이나 전해채취에 관한 연구는 대부분 용융 염화물(chloride salt bath)에서 이루어졌으며 Morrice 등<sup>1)</sup>이 이를 상세히 소개한 바 있다. 세리움, 란타넘등의 희토금속들은 알카리 또는 알카리 토금속의 염화물을 사용하여 비교적 낮은 온도에서 상업적으로 전해채취하고 있다. 그러나 많은 난용금속들은  $1000^\circ C$  이상의 용융점을 가지고 있다. 따라서 이와같은 금속들을 용해된 상태에서 전기화학적으로 환원시키기 위하여 염화물은 적당치 않다.

전해욕이 갖추어야 할 성질들은 고온에서 증기압이 낮아야하며 난용금속산화물에 대한 용해도가 커야하고 욕을 형성하는 열이 전기화학적, 그리고 열적으로 안정하여야 한다.<sup>2-4)</sup> 이와 같은 관

점에서 불화물(fluoride salt bath)이 고온의 난용금속들을 전기분해하는데 자주 쓰인다. 희토금속산화물로부터 희토금속을 직접 전기분해하는데 LiF욕이나 LiF-BaF<sub>2</sub>혼합욕을 사용하고 있다. 그러나 이와같은 불화물은 난용금속의 산화물들에 대한 용해도가 낮아 (보통 2내지 4wt.%)<sup>5)</sup> 전해욕으로서 환영을 받지 못하고 있다.

희토금속산화물들은 평균생성자유에너지가 1,  $200^\circ C$  에서  $Nd_2O_3$ 의 경우  $-221$  Kcal/mole of  $O_2$ 의 안정성을 가지며 이것은 알루미늄( $Al_2O_3$ )와 마그네시아( $MgO$ )가 같은 온도에서 각각  $-189$  Kcal/mole of  $O_2$ 와  $-211$  Kcal/mole of  $O_2$ 가 되는 것과 잘 비교가 된다. 그러나 희토금속산화물들을 탄소로 환원할 때에는 금속으로의 환원보다는 오히려 부반응에 의하여 탄화물을 얻게 되는 문제점이 있다.

알루미늄의 제련에 있어서 Hall공법의 전해욕으로 잘알려진 빙정석은 금속산화물 특히 난용성 금속산화물들에 대한 용매로서 대단히 유망하다. 또한 전해욕으로서 갖추어야할 특성들도 모두 가지고 있다. Hayakawa<sup>6)</sup>와 백영현등<sup>7,8)</sup>은 빙정석-금속산화물 2원계 상태도에 대한 연구를 하였으며 그 용해도에 대하여 상세히 보고한 바 있다.<sup>9)</sup>

본 연구에서는 희토금속 산화물인 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 빙정석을 전해질로 하여 Nd-Fe모합금의 형태로 직접 전기환원하는 실험을 하였다. 그리고 난용성 금속 산화물들에 대한 전해용매로서 빙정석의 특성을 규명하는데 그 연구의 목적을 두었다.

## 2. 실험 방법

실험에 사용한 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Aldrich사에서 구입한 99.9wt.% 순도였으며 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 및 AlF<sub>3</sub>는 모두 화학순도의 것들이었다. 희토류 산화물들은 매우 흡습성이 강한 물질이므로 시료의 칭량, 분쇄 및 혼합등 시료를 다루는 모든 작업은 Ar 가스 분위기의 glove dry box내에서 이루어졌으며 용해 및 전해작업 역시 Ar가스 분위기하에서 실시하였다. 우선 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> - AlF<sub>3</sub> 공정염에 비록 미완성 상태도이지만 그림 1의 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 계의 공정점에 해당<sup>10)</sup>할 것으로 추정되는 16wt%의 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하고 1050°C 에서 premelt를 제조하였

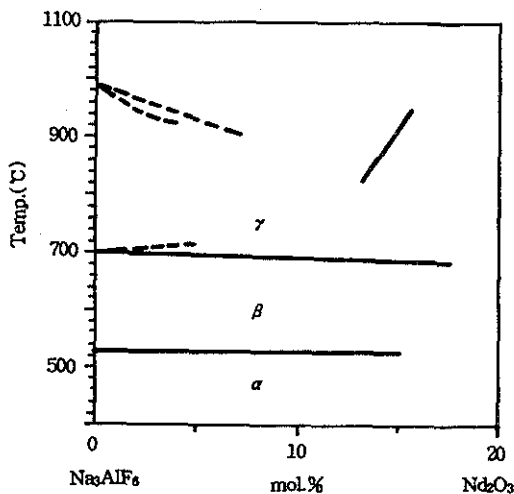
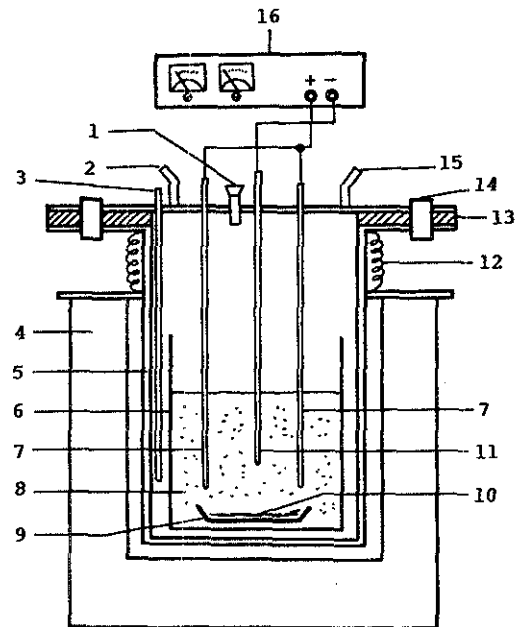


Fig. 1. Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary phase diagram.

다. 이때 AlF<sub>3</sub>의 첨가는 Cryolite ratio(NaF:AlF<sub>3</sub>)를 낮춤으로써 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>의 열분해 손실, 용점 강하 및 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용해도 증가를 위함이었다.<sup>11)</sup>

전해조는 SUS. 316(OD 5.9cm, ID 5.3cm)으로 제조하였다. 전해조에 300g의 premelt를 장입한 후 시료내의 잔류 수분을 완전히 제거시키기 위하여 300°C 에서 20hr동안 진공 탈가스를 실시하였다. 온도를 900°C 까지 승온시켜 전해액을 용해시킨 후 정제 Ar가스를 주입시켰으며 원하는 전류밀도를 얻기 위하여 계산된 깊이 만큼 전극을 침적시켰다. 그리고 전극에 전원 공급장치를 연결하여 정전류에서 20hr동안 전기 분해를 실시하였다. 그림 2과 3에 실험장치의 개략도와 실험절차를 나타내었다.

실험에 사용한 전극은 전해철을 가공한 Fe음극(D 0.5cm, L 25cm) 1개와 동피복된 탄소 양극 2개를 사용하였다. 접촉 저항을 제거시키기 위해



- |                     |                          |
|---------------------|--------------------------|
| 1. Sampling tube    | 9. Samil Fe cucible      |
| 2. Ar gas outlet    | 10. Product              |
| 3. Thermocouple     | 11. Fe cathode           |
| 4. Crucible furnace | 12. Cu cooling jacket    |
| 5. Chamber          | 13. Silicon rubber plate |
| 6. Fe crucible      | 14. Fixer                |
| 7. Carbon anode     | 15. Ar gas inlet         |
| 8. Electrolyte      | 16. Power supply         |

Fig. 2. Schematic drawing of electro-reduction cell.

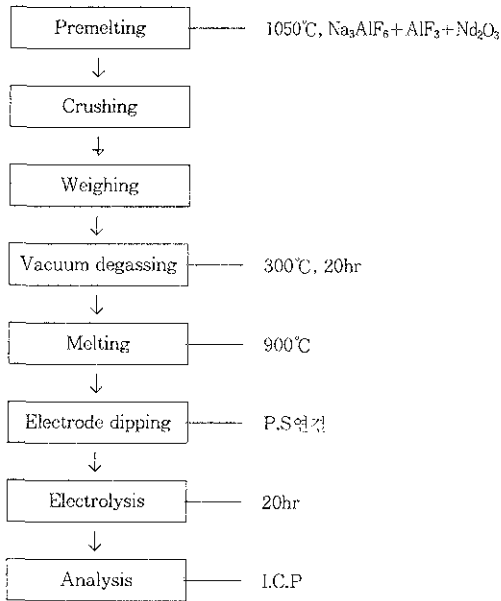


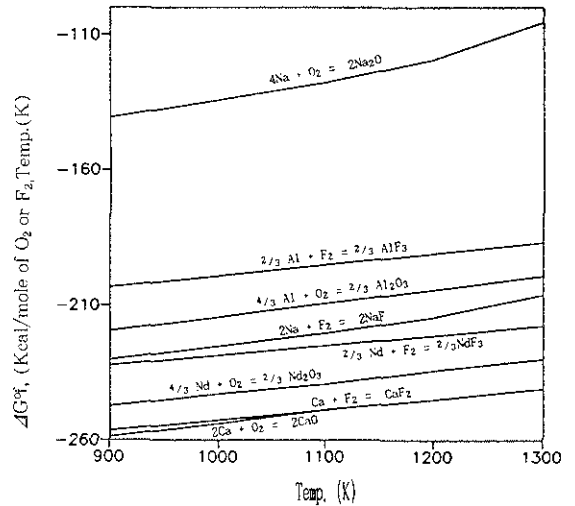
Fig. 3. Experimental procedure.

탄소양극은 전해액에 침적되는 부분만 동도금층을 벗겨 내었고 Fe음극의 경우는 실험전에 #2000의 연마포, 아세톤 및 초음파 세척등을 실시하여 표면의 잔류 불순물을 제거한 후 사용하였으며 극간 거리는 1cm가 되도록 하였다.

전원 공급 장치는 높은 전류 밀도를 얻을 수 있도록 30V, 50A 의 대용량의 것을 제작하여 사용하였으며 오차범위는 0.1V, 0.1A이내가 되도록 설계하였다. 한편 음극의 표면에서 환원된 금속 Nd는 Fe와 공정합금(eutectic alloy)을 형성하여 용해될과 동시에 전해조 저부에 설치한 소형 도가니에서 채집할 수 있도록 하였으며 생성된 합금은 전해질에서 분리 칭량한 다음 I.C.P법으로 분석하였다.

### 3. 결과 및 검토

다음의 그림 4는 난용성 금속 산화물과 불화물들의 표준 생성 자유에너지,  $\Delta G_f^\circ$ , 와 온도의 관계를 보인 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 금속 Nd는 대단히 안정한 산화물인  $Nd_2O_3$ 와 불화물인  $NdF_3$ 를 형성한다. 따라서 빙정석을 전해질로 하는 전기환원은 열역학적으로 대단히 어려운 것으로 추측된다. 그러나 희토금속들은 불화

Fig. 4. Standard free energy of formation,  $\Delta G_f^\circ$ , of the compounds of interest as a function of temperature.<sup>12)</sup>

염속 중에서 중간 생성물인 oxyfluoride( $ReOF$ ,  $Re$ :Rare Earth Metal)를 형성하여 비교적 환원이 용이하며 한편 환원된 금속의 활동도를 감소시킴으로서 자유에너지를 증가시킬 수 있다고 판단되었다. 이와 같은 가능성을 점검하기위하여  $Na_3AlF_6 - AlF_3 - Nd_2O_3$ 계의 분해전압을 측정하였다.

분해 전압 측정은 전해 실험과 동일한 조건에서 전압을 0.2V씩 상승시켜가며 전류의 변화를 관찰하였으며 각 전압에서 30분씩 유지하였다. 그림 5에서 보듯이 처음에는 전압 상승에 따라 전류가 서서히 증가하다가 0.6V부터 약 0.32A를 유지한 다음 1.0V 전후에서 급격한 상승을 나타내었다. 따라서 전류가 급격히 증가하기 전인 0.6V, 0.8V 및 1.0V에서 각각 전해 실험을 시행하여 본 결과 1.0V에서는 소량의 Fe-Al합금이 얻어졌으며 음극 표면도 역시 은백색으로 변하였다. 그렇지만 0.6V와 0.8V에서는 음극 표면에 일부 환원된 Na를 관찰할 수 있었을 뿐 전해조 저부에서 합금생성물은 얻지 못하였다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 1.0V이하에서는 빙정석의 성분인 NaF가 비교적 불안정하여 환원되며 1.0V이상에서는 Al과 Nd가 동시에 석출되고 있음을 알 수 있다. 따라서 빙정석을 주성분으로 하는 전해욕에서  $Nd_2O_3$ 의 전기분해는 전해질의 주성분인  $AlF_3$ 의 환원을

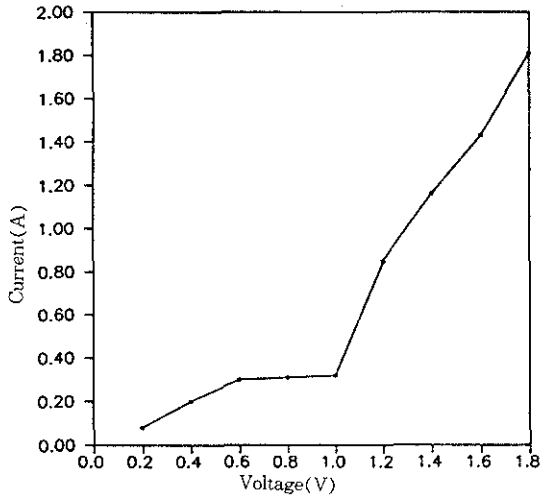


Fig. 5. Decomposition voltage of  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$  system.

Table 1. Analysis of resulting alloys from eight experiments.

Exp.	Initial anode current density (A/cm <sup>2</sup> )	Initial cathode current density (A/cm <sup>2</sup> )	Output voltage (V)	Composition of product (%)		
				Al	Fe	Nd
1	0.2	0.4	1.5	47.8	47.1	4.1
2	0.2	0.7	1.4	48.9	45.3	3.9
3	0.3	1.0	2.1	50.8	41.0	5.7
4	0.3	1.2	2.2	52.3	40.5	5.7
5	0.4	1.2	3.3	64.1	27.6	6.3
6	0.4	1.5	3.3	65.3	27.1	6.5
7	0.5	1.5	4.1	63.4	26.9	7.0
8	0.5	2.1	4.0	62.5	29.4	6.5

수반하게 된다.

초기 음극과 양극의 전류 밀도를 각각 0.4-2.1 A/cm<sup>2</sup>, 0.2-0.5 A/cm<sup>2</sup>로 조절하여 여러 전류 밀도에서 용융염 전해 실험을 실시하였으며 이때 출력 전압(output voltage)은 1.5 - 4.0V 이었다. 전해 후 음극 표면과 전해조 저부의 합금 회수부에서 얻어진 생성물은 모두 은백색을 띠었으며 이들의 분석결과를 표 1에 나타내었다. 전류밀도에 따라 Fe와 Al의 함량이 다를 뿐 AlF<sub>3</sub>가 다량 환원된 것을 알 수 있다. 전류밀도가 증가함에 따라 Al과 Nd의 석출량은 증가하고 있으며 양극 및 음극전류밀도가 각각 0.5와 1.5 A/cm<sup>2</sup>에서 7%의 Nd가 석출하고 있다. 생성물의 X-ray 분석결과

Al은 Fe와 Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>, AlFe<sub>3</sub> 등 여러 종류의 금속간 화합물을 형성함을 알 수 있었다. 그림 6에 X-ray 분석결과를 나타내었다.

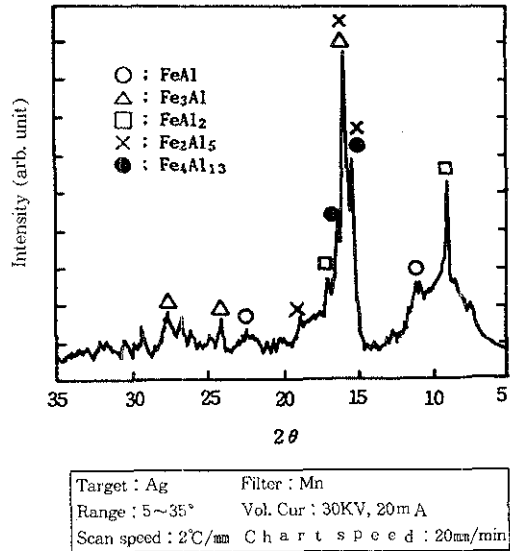


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of product.

#### 4. 결론

빙정석을 주성분으로 한 전해욕에서 희토류 산화물을 직접 전기환원시켜 Nd-Fe 모합금을 제조하고자 한 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

전해전압 4.1V, 음극전류밀도 1.5 A/cm<sup>2</sup>에서 Al 63.4wt.%-Fe 26.9wt.%-Nd 7wt.%의 모합금을 얻을 수 있었다. 그러나 희토류 산화물의 불화물 전해환원시 발생하는 가장 큰 어려운 문제인 용해도 문제를 해결할 수 있는 빙정석 전해욕의 사용은 Al과 Nd의 분해전압이 유사하기 때문에 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 환원하기 위한 전해질로서 부적합함이 확인되었다. 따라서 희토류 산화물의 전기환원을 위하여는 보다 안정하며 용해도가 큰 전해질의 선택이 이루어져야 한다.

#### 후 기

본 연구는 한국과학재단 1991년도 목적 기초 학술 연구비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 깊은 사의를 포함합니다.

## 참고 문헌

1. E. Morrice, B. Porter, E.A. Brown, C. Wyche and R.G. Knickerbocker : Bureau of Mines Rept. Inv., RI 5868 (1961) 39
2. E. Morrice, E.S. Shedd and T.A. Henrie : *ibid*, RI 7146 (1968) 2
3. E. Morrice and T.A. Henrie : *ibid*, RI 6957 (1967) 11
4. E.S. Shedd, J.D. Marchant and T.A. Henrie : *ibid*, RI 6362 (1964) 12
5. B. Porter and E.A. Brown : *ibid*, RI 5878 (1961) 8
6. Y. Hayakawa and H. Kido : *Sci. Rept.*, Saitana Univ., 1 (1952) 41
7. 서길원, 유재근, 백영현 : *대한금속학회지*, 26 (1988) 784
8. 이인규, 서길원, 백영현 : *ibid*, 28 (1990) 83
9. 서길원, 백영현 : *Inter. Conf. on Slag and Flux*, Sendai, Jap. July(1992)
10. S.I. Berul and N.K. Voskresenskaya ; *Zh. Neorgan. Khim.*, 8 (1963) 1431
11. Y.K. Rao : *Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical process*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1985) 883
12. Ihsan Barin : *Thermochemical data of Pure Substances*, Columbia Univ. Press, New York (1989) 1044