

## A Study on the Electrolytic Reduction Mechanism of Uranium Oxide in a LiCl-Li<sub>2</sub>O Molten Salt

LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 우라늄 산화물의 전기화학적 금속전환  
반응 메카니즘에 관한 연구

**Seung-Chul Oh, Jin-Mok Hur, Chung-Seok Seo, and Seong-Won Park**

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duck-Jin Dong, Yusung-Ku, Daejeon  
[nscoh@kaeri.re.kr](mailto:nscoh@kaeri.re.kr)

오승철, 허진목, 서중석, 박성원  
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

(Received December 6, 2003, Approved December 15, 2003)

### Abstract

This study proposed a new electrolytic reduction technology that is based on the integration of simultaneous uranium oxide metallization and Li<sub>2</sub>O electrowinning. In this electrolytic reduction reaction, electrolytically reduced Li deposits on cathode and simultaneously reacts with uranium oxides to produce uranium metal showing more than 99% conversion. For the verification of process feasibility, the experiments to obtain basic data on the metallization of uranium oxide, investigation of reaction mechanism, the characteristics of closed recycle of Li<sub>2</sub>O and mass transfer were carried out. This evolutionary electrolytic reduction technology would give benefits over the conventional Li-reduction process improving economic viability such as: avoidance of handling of chemically active Li-LiCl molten salt, increase of metallization yield, and simplification of process.

**Kez words** : Electrolytic Reduction Technology, Uranium Oxide, Uranium Metal, Lithium Chloride, Molten Salt

### 요 약

본 연구에서는 고온의 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 우라늄 산화물의 금속전환과 Li<sub>2</sub>O의 전해반응이 동시에 진행되는 통합 반응 메카니즘을 기초로 한 전기화학적 금속전환기술을 제안하였다. 본 실험에서는 전기화학적 환원반응에 의해 생성된 Li 금속이온이 음극에 전착과 동시에 우라늄 산화물과 반응하여 금속전환율 99 % 이상의 우라늄 금속을 생성하는 통합 반응 메카니즘을 확인할 수 있었다. 또한 전기화학적 금속전환기술의 공정 적용성 평가 일환으로 우라늄 산화물의 금속전환성, 반응 메카

니즘 규명, Li<sub>2</sub>O의 closed recycle rate 및 물질전달 특성 등의 기초 데이터를 확보하였다. 향후 전기 화학적 금속전환기술은 LiCl-Li 용융염계의 금속전환공정의 반응조건 제한성 해소, 금속전환을 향상 및 공정의 단순화 등의 기술성과 경제성 향상 측면에서 획기적인 방안으로 고려될 수 있을 것으로 판단된다.

**Kez words** : 전기화학적 금속전환기술, 우라늄 산화물, 우라늄 금속, 염화리튬, 용융염

**I. 서 론**

산화물 사용후핵연료는 고온 LiCl-Li 용융염을 이용한 금속전환공정에서 고방열 핵종인 알카리, 알카리토 금속 및 희토류 원소를 제외한 모든 핵분열생성물과 우라늄, 플루토늄 등은 모두 금속으로 전환된다. 특히 LiCl-Li 용융염계에서 알카리, 알카리토금속 및 일부 희토류 산화물은 염화물 혹은 산염화물로 전환되는 특성으로 인해 금속전환체로부터 선택적 분리가 가능하다[1,2,3]. 고온 LiCl 용융염계에서 산화물 핵연료의 금속전환과 일부 고방열성 핵종의 선택적 분리성은 산화물 핵연료 대비 1/4의 부피감소 이외에 방사능 및 발열량도 1/4로 줄일 수 있는 장점이 있다.

고온 LiCl-Li 용융염계를 이용한 대표적인 금속전환기술은 미국의 ANL 연구소에서 개발된 리튬공정으로[4,5], 650 °C의 LiCl-Li 용융염계에서 산화물 핵연료와 리튬금속과의 환원반응을 이용하여 우라늄, 플루토늄, 귀금속원소를 금속으로 전환하여 회수하고, 후속공정인 전해정련 공정과 연계하여 산화물 핵연료를 금속핵연료주기로 재순환, 소멸처리 혹은 효율적인 처분을 위한 대표적인 전처리 공정이다. 리튬공정은 산화물 사용후핵연료의 금속전환 과정에서 생성된 Li<sub>2</sub>O으로 인해 우라늄과 TRU 산화물의 금속전환을 저하 및 일부 희토류 산화물과의 반응에 의해 복합산화물 혹은 산염화물의 생성을 동반하는 복잡한 반응 메카니즘을 나타낸다[6,7]. 산화물 사용후핵연료의 금속전환을 향상과 부반응을 억제하기 위해서는 LiCl 용융염계의 Li<sub>2</sub>O 농도를 5.1 wt% 이하로 유지해야 함을 기 발표 문헌에서 제시하고 있다[6]. 이와 같은 제한된 반응조건에서 산화물 사용후핵연료 펠렛의 금속전환은 약 40시간이 소요되고 금속전환율이 상대적으로

낮은 단점이 있다[8].

본 연구에서는 LiCl-Li 용융염계를 이용한 금속전환공정의 반응조건 제한성 해소, 금속전환을 향상 및 공정 운전성 향상 방안으로 금속전환공정과 Li 회수공정을 통합한 독창적인 전기화학적 금속전환기술을 제안하고, LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 우라늄 산화물의 전기화학적 금속전환을 평가, 반응 메카니즘 규명과 더불어 Li<sub>2</sub>O의 recycle rate 및 물질전달 특성에 대한 정량적인 평가를 수행하였다.

**II. LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 우라늄 산화물의 전기 화학적 금속전환반응의 이론적 고찰**

**1. LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 Li<sub>2</sub>O의 전해반응 고찰**

650 °C의 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 Li<sub>2</sub>O는 (1)식과 같은 전해반응에 의해 Li 금속과 산소를 생성한다. Li<sub>2</sub>O의 전해반응에서 전하의 이동에 따른 전위의 변화를 Nernst식을 이용하여 나타내면 (2)식과 같고, 생성물인 Li 금속과 산소기체는 표준상태로 간주하면 (3)식과 같이 간략화 할 수 있다.



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{Li}^2 a_{O_2}^{1/2}}{a_{Li_2O}} \right) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Li_2O} \\ &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{Li_2O} x_{Li_2O} \quad (3) \end{aligned}$$

Activity(a)는 activity coefficient(γ)와 몰분율(x)의 곱으로 정의되며 상기 식에서 E<sup>0</sup>와 activity coefficient는 독립적으로 결정될 수 없다. 기준상태를 순수한 고

체  $\text{Li}_2\text{O}$ 라 하면 activity coefficient는 물분율이 1인 경우 1로 고정되며  $E^0$ 는 (4)식을 이용하여 고체  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 표준 생성 Gibbs 자유에너지로부터 계산될 수 있다. (3)식의  $\gamma$ 는  $\text{Li}_2\text{O}$  8.7 wt%( $x_{\text{Li}_2\text{O}} = 0.1191$ )에서 8.4로 보고되었다[9].  $\gamma_{\text{Li}_2\text{O}}$ 는 온도와 조성의 함수이고, 조성에 대해서 순수한  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 activity coefficient는 1이어야 한다는 경계조건과 주어진 데이터에서 직선적으로 변화하는 것으로 가정하면 (5)식과 같이 나타낼 수 있다. Activity coefficient는 주어진 온도 범위에서 온도에 무관한 것으로 가정하면 activity는 몰 조성에 대해 (6)식과 같이 나타낼 수 있다. 몰 조성과 질량 조성은  $\text{Li}_2\text{O}$ 와  $\text{LiCl}$ 의 분자량을 각각  $M_{\text{Li}_2\text{O}}$ ,  $M_{\text{LiCl}}$ 이라 하면 (7)식과 같은 상관관계를 갖는다.

$$E^0 = -\Delta G_m^0/nF = \Delta G_{f, \text{Li}_2\text{O}}^0/nF \quad (4)$$

$$\gamma_{\text{Li}_2\text{O}} = 9.4005 - 8.4005x_{\text{Li}_2\text{O}} \quad (5)$$

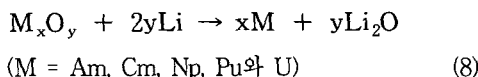
$$\begin{aligned} a_{\text{Li}_2\text{O}} &= \gamma_{\text{Li}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Li}_2\text{O}} \\ &= 9.4005x_{\text{Li}_2\text{O}} - 8.4005x_{\text{Li}_2\text{O}}^2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$w_{\text{Li}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{Li}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Li}_2\text{O}}}{M_{\text{Li}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Li}_2\text{O}} + M_{\text{LiCl}} \cdot (1 - x_{\text{Li}_2\text{O}})} \quad (7)$$

Fig. 1은 상기 식을 이용하여 605 °C, 650 °C 및 700 °C 조건에서  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 activity에 따른  $\text{Li}_2\text{O}$ 와  $\text{LiCl}$ 의 분해전압을 나타낸 것으로,  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 분해전위는  $\text{LiCl}$  용융염계의  $\text{Li}_2\text{O}$  activity에 따라 큰 영향을 받는다. 특히  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 activity가 낮은 조건에서는  $\text{LiCl}$ 의 분해전위에 도달하고, 궁극적으로는 양극에서 염소가스가 발생된다. 따라서 열역학적 측면에서  $\text{LiCl}$ 의 분해반응을 억제하기 위해서는  $\text{LiCl}$  용융염 내의  $\text{Li}_2\text{O}$  농도를 일정조건 이상 유지해야 함을 알 수 있다.

## 2. 화학적 반응측면에서의 고찰

$\text{LiCl}$  용융염계에서 우라늄 산화물을 포함한 TRU 산화물은 (8)식과 같이  $\text{Li}$  금속과의 반응에 의해 금속으로 전환된다.



$\text{LiCl}$  용융염계에서 사용후핵연료의 금속전환 속도

및 금속전환율은  $\text{LiCl}$  용융염계  $\text{Li}_2\text{O}$  농도에 큰 영향을 받는다. 특히  $\text{AmO}_2$ 는 우선 3가의 산화물로 전환되고 금속으로 전환되는 반응 메커니즘을 나타내고 있다[9]. 이와 같은 반응 메커니즘에서 3가 산화물이 금속으로 전환되기 위해서는  $\text{LiCl}$  용융염계의  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 한계분율은 650 °C의 조건에서 0.046 이하로 유지되어야 함을 이론적으로 제시하고 있다. 플루토늄 산화물의 금속전환 반응 메커니즘은 더욱 복잡하여 3가, 2가의 산화물로 전환된 다음 최종적으로 금속으로 전환되는 특성을 나타내고 있고, 이들 중간물질을 금속으로 전환하기 위해서는  $\text{LiCl}$  용융염계의  $\text{Li}_2\text{O}$  농도를 제어하는 것이 매우 중요하다. 상기 금속전환 반응식에서 산화물 핵연료 구성 원소의  $\text{Li}_2\text{O}$ 에 대한 영향은 열역학적 계산방법으로 해석이 가능하다.

$\text{U}_3\text{O}_8$ 의 금속전환 반응식에서 표준 생성 자유 에너지는 (9)식으로 표현되고, 우라늄산화물과 리튬산화물들의 이상용액 이성분계로 가정하면 (10)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta G &= -RT \ln \frac{a_{\text{U}}^3 a_{\text{Li}_2\text{O}}^8}{a_{\text{U}_3\text{O}_8} a_{\text{Li}}^{16}} \\ &= -RT \ln \frac{a_{\text{Li}_2\text{O}}^8}{a_{\text{U}_3\text{O}_8}} = -RT \ln \frac{\gamma_{\text{Li}_2\text{O}}^8 x_{\text{Li}_2\text{O}}^8}{\gamma_{\text{U}_3\text{O}_8} x_{\text{U}_3\text{O}_8}} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\Delta G = -RT \ln \frac{x_{\text{Li}_2\text{O}}^8}{1 - x_{\text{Li}_2\text{O}}} \quad (10)$$

650 °C에서의 표준 Gibbs 자유에너지 변화는 각 산화물들의 표준 생성 Gibbs 에너지로부터 계산된다.

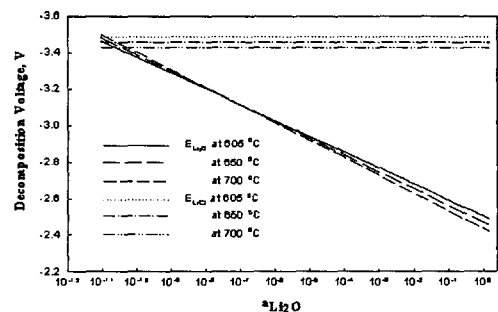


Fig. 1. Changes of  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{LiCl}$  decomposition voltage with  $\text{Li}_2\text{O}$  activity in  $\text{LiCl}$  molten salt.

Table 1. Gibbs free energy changes and activities of lithium oxide at 650°C

Reaction	$\Delta G$ (kJ)	$a_{Li_2O}$
$U_3O_8 + 16Li \rightleftharpoons 3U + 8Li_2O$	-871.832	1
$Pu_2O_3 + 6Li \rightleftharpoons 2Pu + 3Li_2O$	18.800	0.4
$Am_2O_3 + 6Li \rightleftharpoons 2Am + 3Li_2O$	23.180	0.4
$Nd_2O_3 + 6Li \rightleftharpoons 2Nd + 3Li_2O$	119.885	0.006
$Ce_2O_3 + 6Li \rightleftharpoons 2Ce + 3Li_2O$	101.525	0.012
$Y_2O_3 + 6Li \rightleftharpoons 2Y + 3Li_2O$	191.331	0.00025

표준 Gibbs 자유에너지 변화의 계산에서 문헌의 데이터는 고체 상태에 대해 알려져 있으며 상기 식에 필요한 데이터는 액상의 반응 에너지이다. 그러나 순수한 액상과 고상의 열용량이 비슷하다면 고체 상태의 데이터를 이용할 수 있다. 계산된 Gibbs 반응 에너지와 상기 식을 이용하여 각각의 반응식에 대한 계산된 산화리튬의 activity 값은 Table 1과 같다. Table 1에서 우라늄 산화물의 금속전환 반응에서  $Li_2O$  activity는 1을 나타내고, 우라늄 산화물은  $Li_2O$  농도에 무관하게 완전히 금속전환이 가능함을 이론적으로 예측할 수 있다. 그러나  $Pu_2O_3$ 와  $Am_2O_3$  금속전환 반응의  $Li_2O$  activity는 0.4로 LiCl 용융염계에서  $Li_2O$  농도에 대한 영향이 매우 크다.  $Li_2O$  activity 0.4의 값은 약 3.3 wt%의  $Li_2O$  농도에 해당하며, 이는 플루토늄과 아메리슘 산화물의 금속전환반응은  $Li_2O$ 의 농도를 각각 3.1 wt%와 5.1 wt% 이하의 기 발표된 제한조건과 거의 일치된 결과를 나타내고 있다[6]. 또한 희토류 계열의  $Nd_2O_3$ 와  $Ce_2O_3$ 는  $Li_2O$  농도에 대해 극히 제한된 조건으로 LiCl-Li 용융염계에서 거의 금속전환이 불가능한 것으로 예측된다.

### III. 실험장치 및 방법

#### 1. 실험 장치

본 실험장치는 Fig. 2와 같이 저항식 가열로, 2중 반응기로 구성된 금속전환 반응관, 음극 및 양극 전극, 아르곤 가스 공급장치로 구성된다. 특히 반응기 내부는 LiCl 용융염계에서 비교적 내 부식 특성이 있는 스테인레스강 304를 사용하였고, 흡수성이 큰 LiCl

와  $Li_2O$ 는 불활성 분위기의 밀폐된 조건에서 반응기 내부로 공급이 가능토록 하였다. 금속전환 cell은 다공성(pore size : 3  $\mu m$ ) 마그네시아 membrane, 우라늄 산화물 및 스테인레스강 재질의 고체전극으로 구성된 일체형 음극,  $\phi 8$  mm 백금튜브의 양극 및  $\phi 3$  mm 백금봉의 기준전극으로 구성된다. 중앙의 음극으로부터 직경 방향으로 40 mm 지점에 일정 간격으로 3 개의 양극이 설치된다. 그리고 금속전환 cell의 상단 플랜지에는 K type의 열전대, 양극에서 발생된 산소가스를 외부로 동반 배출하기 위한 아르곤 가스 공급 및 배출장치와 반응단계에서 발생된 산소의 농도를 측정하기 위한 장치가 설치된다.

음극은 Fig. 3과 같이 스테인레스강 재질의 고체전극과 우라늄 산화물 및 다공성 마그네시아 필터로 구성된다. 음극은 일체형 개념을 도입하여 우라늄 산화물이 상단의 공급장치를 통해 다공성 필터와 고체전극 사이에 유입되도록 하였고, 우라늄 산화물 충전밀도는 2.8 ~ 2.9 g/cm<sup>3</sup>가 유지되도록 하였다. 고온의 LiCl 용융염계에서 고체전극과 마그네시아 필터와의 열팽창 계수 차를 고려하여 고체전극은 다공성 마그네시아 필터 밑면으로부터 5 mm의 간격을 두었다. LiCl 용융염계에서 내 부식 특성과 산화분위기의 양극환경에서 내구성이 있는 양극 재질의 선정은 매우 제한적이다. 따라서 이런 물리적 환경을 고려하고 열역학적 혹은 산화반응 측면에서 매우 양호한 특성을 갖고 있는 백금을 양극 재료로 사용하였다. 본 실험에서 산화층 생성으로 인한 저항 및 전극면적 변화,  $Li_2O$ 의 농도 변화로 인해 금속전환 cell의 양극과 음극의 전위변화를 정확히 관찰하기 위해서는 기준전극

이 요구된다. 기 발표된 문헌에서 LiCl 용융염계에서는 Ag/AgCl의 기준전극을 제시하고 있지만, 사용횟수의 제한과 마그네시아 membrane 제작의 어려움으로 인해 범용적으로 사용하기는 한계가 있다[10]. 본

실험에서는 이러한 점을 고려하여 LiCl 용융염계에서 비교적 안전한 불활성 금속인 백금 기준전극(ø3 mm x 150 mm)을 사용하였다.

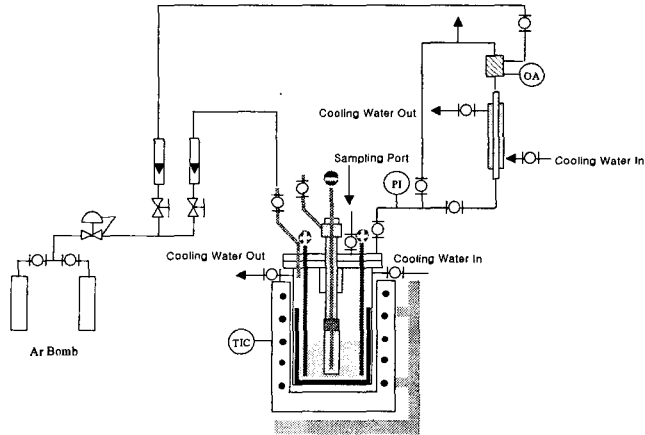


Fig. 2. Experimental apparatus for electrolytic reduction of uranium oxide to uranium metal in a LiCl-Li<sub>2</sub>O molten salt.

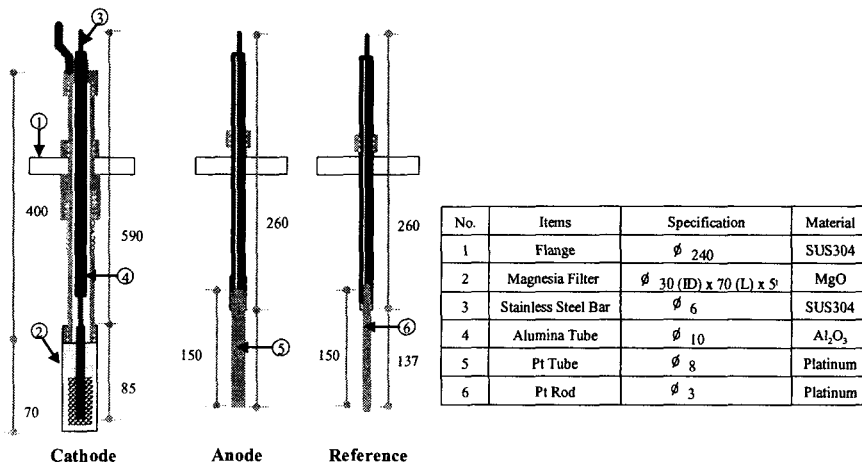


Fig. 3. Cathode, anode and reference electrodes.

2. 실험방법

반응기에 충전된 LiCl은 상온, 300°C 및 650°C의 온도조건에서 불활성가스인 아르곤 가스의 충전 및 배출과정을 통해 흡착 수분 및 수화물을 완전히 제거하였다. 그리고 LiCl-Li<sub>2</sub>O 복합용융염은 650°C의 LiCl 용융염에 직접 일정량의 Li<sub>2</sub>O를 용해하여 제조하였다. 전기화학적 반응단계에서 LiCl 용융염계의 Li<sub>2</sub>O 농도는 반응시간 5 시간 간격으로 1.0~1.5 g의 용융염 시료를 샘플링하고, 이를 증류수에 용해한 다음, 페놀프탈레인 지시약과 0.1 N HCl 용액으로 적정하여 분석하였다[11]. 금속전환이 완료된 음극은 생성된 우라늄 금속의 재 산화를 방지하기 위해 불활성 분위기로 유지되는 반응기 내부에서 일정시간 동안 냉각한 다음 반응기로부터 분리하여 회수하였다. 회수 우라늄 금속 전환율은 공기분위기에서 산화에 의한 무게 증가율 분석방법을 이용하여 측정하였다.

IV. 실험 결과 및 고찰

1. 우라늄 산화물의 환원전위 측정

본 실험에서는 LiCl-Li<sub>2</sub>O-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(UO<sub>2</sub>)계 및 LiCl-Li<sub>2</sub>O계에서 환원전위 및 전류변화 등의 관찰을 통해 우라늄 산화물의 전기화학적 반응메카니즘을 예측하고자 하였다. 전위에 따른 전류의 변화는 linear sweep voltammetry mode에서 관찰하였고, 주사속도는 0.139 mV/sec 조건에서 수행하였다.

1.1. LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계의 환원전위

Fig. 4는 650 °C 및 LiCl-3 wt% Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 전위에 따른 전류의 변화를 나타낸 것으로, Li<sub>2</sub>O의 전기분해가 시작되는 환원전위는 약 2.45 ~ 2.47 V (음극전위: -2.27 V)임을 나타내고 있다. 이는 Li<sub>2</sub>O 환원반응의 Gibb's free energy로부터 계산된 이론적 환원전위와 거의 유사하고, 기 발표된 문헌에 보고된 값과 일치된 결과를 나타낸다[8]. -2.27 V 이상의 음극 전위구간에서는 음극 전위의 증가에 따라 전류는 급격히 증가하고, 농도 분극현상에 의한 한계 전류밀도는 보이지 않고 있다. 특히 -1.9 V의 음극 전위구간

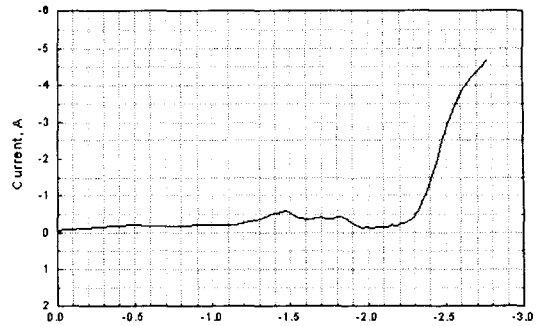


Fig. 4. Relationship between voltage and current in LiCl-3 wt% Li<sub>2</sub>O at 650°C, 0.139 mV/sec.

까지는 이론적으로 전류변화가 없어야 함에도 불구하고, 최대 480 mA의 전류가 흐르는 경향을 나타내고 있다. 이는 반응기의 주요 부식생성물인 Fe, Ni 혹은 Cr 산화물의 환원전위 혹은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혹은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등 sesquioxide 형태의 부식생성물과 Li<sub>2</sub>O와의 반응에 의해 생성된 중간물질인 LiFe(Ni, Cr)O<sub>2</sub>의 전해반응에 의한 것으로 추측된다. -1.2 V 음극 전위구간에서부터 양극 전위가 급격히 감소함을 고려할 때, 본 구간에서는 부식생성물의 전해반응에 의해 양극에서 산소가 발생하는 반응이 진행됨을 나타내고 있다. 이와 같은 실험결과를 고려할 때, -1.2 V ~ -1.9 V의 전위구간에서 나타나는 전류는 부식생성물의 환원에 의한 것으로 판단된다.

1.2. LiCl-Li<sub>2</sub>O-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(UO<sub>2</sub>) 용융염계의 환원전위

Fig. 5는 상기의 실험조건에서 LiCl-Li<sub>2</sub>O-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(UO<sub>2</sub>)계의 전위에 따른 전류 변화를 나타낸 것으로, LiCl-Li<sub>2</sub>O-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 용융염계에서 용질인 Li<sub>2</sub>O의 전해반응의 환원전위는 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계와 유사한 2.45~2.47 V(음극 전위 : -2.27 V)를 나타내고 있다. 또한 0.8 A 이상의 전류조건에서 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 금속전환반응은 LiCl 용융염계 Li<sub>2</sub>O의 전기분해에 의해 생성된 Li 금속이 우라늄 산화물의 금속전환에 관여할 것으로 예측된다. 본 LiCl-Li<sub>2</sub>O-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 용융염계에서는 부식생성물에 의한 영향 이외에 -1.5 V~-2.27 V의 음극 전위 구간에서는 Fig. 5와 같이 전위의 증가에 따라 전류가 완만히 증가하는 현상을 관찰할 수 있다. 그러나

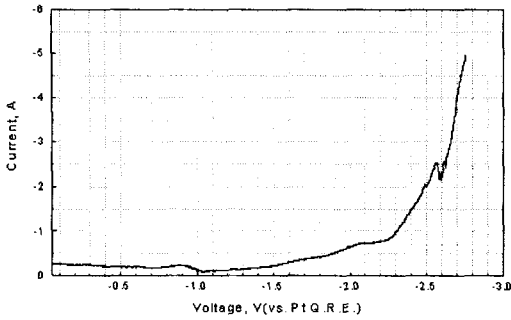


Fig. 5. Relationship between voltage and current of LiCl-3 wt% Li<sub>2</sub>O-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> at 650 °C, 0.139 mV/sec.

Fig. 4와 같이 LiCl-Li<sub>2</sub>O 계의 전위에 따른 전류변화 곡선은 -1.5 ~ -2.27 V의 음극 전위구간에서 우라늄 산화물이 존재하는 상기의 계와 약간 다른 경향을 나타내고 있다. 특히 -1.5 ~ -2.27 V의 음극 전위구간에서 우라늄 산화물이 존재하는 계는 최대 800 mA까지 흐르는 경향을 나타내고 있다. 또한 Fig. 6에서 1.0 V의 양극 전위에서부터는 양극에서 산소가 발생되는 반응이 일정 반응속도로 계속 진행됨을 나타내고 있다. 이와 같은 실험결과로부터 0.8 A 이하의 전류 공급조건에서는 상기에서 기술한 Li<sub>2</sub>O의 전해반응에 의해 생성된 Li 금속과 우라늄 산화물이 반응하여 우라늄 금속을 생성하는 금속전환 반응이외에, -1.5 ~ -2.27 V의 전위 범위에서 환원반응속도는 비록 느리지만 우라늄 산화물은 중간물질 생성 및 전해반응에

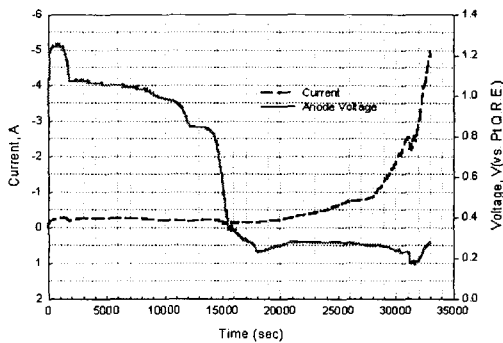


Fig. 6. Changes of cathode current and anode voltage with time in LiCl-3 wt% Li<sub>2</sub>O-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> at 650 °C, 0.139 mV/sec.

의해 금속 전환됨을 암시하고 있다. Li-O<sub>2</sub>-U<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 계에서 우라늄 산화물과 Li 금속과의 반응에 의해 lithium uranate를 형성한다는 기 발표논문에서도 상기의 반응 메카니즘이 가능함을 확인할 수 있었다[12,13].

## 2. Li<sub>2</sub>O 환원전위 이상 조건에서 우라늄 산화물의 금속전환특성

### 2.1. 음극과 양극의 전위변화 및 금속전환을 평가

본 실험은 반응온도 650 °C, LiCl-3 wt% Li<sub>2</sub>O 조성의 복합용융염 및 40 g의 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 조건에서 일정 전류를 공급하며 실험을 수행하였다. Fig. 7은 1.5 A의 일정 전류 조건 하에서 시간에 따른 음극, 양극 전위 및 cell 전위의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 7과 같이 1.5 A의 일정 전류제어 조건 하에서 cell의 전위는 약 2.65 ~ 2.87 V를 나타내고, 전해 반응이 진행됨에 따라 cell 전위는 완만히 증가하는 경향을 보이고 있다. 이론적 관점에서 일체형 음극은 반응초기에 비전도체인 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 금속전환반응이 점차로 진행됨에 따라 전극면적의 증가 및 저항의 감소로 인해 음극 전위는 점차로 감소할 것으로 판단되나, 이로 인한 전위변화는 미미한 것으로 관찰되었다. 반면에 양극 전위는 반응시간 600 분 시점부터 점차로 상승하고, 반응종료 시점에는 약 0.37 V를 나타내었다.

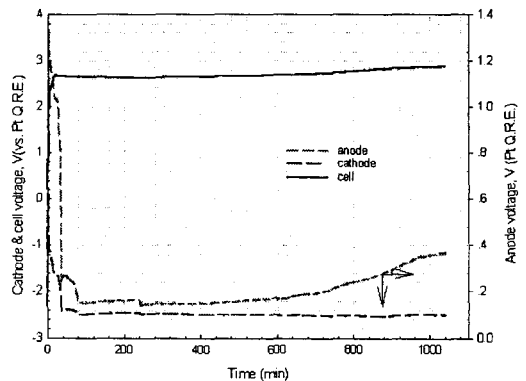


Fig. 7. Changes of cathode, anode and cell voltage with time in LiCl-3 wt% Li<sub>2</sub>O-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> at 1.5 A constant current mode.

이는 산소이온의 감소와 더불어 양극의 표면에서 산소와의 반응에 의해 PtO 혹은 PtO<sub>2</sub>의 생성에 기인하는 것으로 판단된다. 우라늄 금속은 잔류 LiCl를 증류수 및 메탄올로 세척 및 건조하여 분말상의 우라늄 금속을 회수한 다음, 공기분위기에서 산화에 의한 무게 증가를 측정방법을 이용하여 금속전환율을 측정하였다. 열중량 분석결과, 우라늄 산화물의 금속전환율은 약 99.98 %를 나타내었다. LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 전기화학적 환원반응에 의해 생성된 Li 금속과 우라늄 산화물과의 환원반응에 의한 반응 메커니즘을 기준으로 본 실험조건의 공급된 전류량과 우라늄 금속전환율과의 상관관계는 Table 2와 같다.

상기의 반응조건은 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 금속전환에 요구되는 Li 금속 이론량 보다 약 27 %의 Li 금속 과잉 생성조건으로, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 금속전환율은 99.98 %를 나타내었다. 동일한 조건에서 LiCl-Li 용융염계를 이용한 금속전환공정의 금속전환율 97.1 %에 비해 매우 높게 나타났다. Fig. 8은 동일한 실험조건에서 공급 전류에 따른 cell의 전위변화를 나타낸 것으로 상기의 실험결과와 거의 유사한 경향을 나타내고 있다. 모든 전류공급 조건에서 cell 전위는 Li<sub>2</sub>O의 이론적 환원전위 이상을 나타내고 있으며, 상기에서 기술한 바와 같이 반응 후반단계에서는 산소이온의 감소와 백금 양극에서의 산화층 생성으로 인해 cell 전위가 급격히 상승하는 동일한 경향을 나타내고 있다. Table 2는 LiCl-3 wt% Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 공급 전류에 따른 우라늄 산화물의 금속전환율을 나타낸 것으로 대체로 0.5 A와 2.0 A의 전류공급 조건 이외에는 금속전환율이 99 % 이상 상회한다. 공급 전류 2.0 A의 조건에서 LiCl 용융

염계의 Li<sub>2</sub>O가 반응시간에 따라 선형적으로 감소하고 94 %의 비교적 낮은 금속전환율을 나타내는 것은 Li<sub>2</sub>O의 전기분해 속도가 공급전류에 비례하여 증가하나, 우라늄 산화물의 금속전환속도가 Li 농도의 증가에 따라 선형적으로 증가하지 않음을 암시한다. 이와 같은 실험결과로부터 Li<sub>2</sub>O의 전기화학적 환원반응과 금속전환의 통합 반응속도는 일정 전류공급 범위에서는 공급전류에 비례하여 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 2.0 A 이상의 전류공급 조건에서 통합 반응속도의 율속단계는 일체형 음극의 우라늄 산화물 금속전환반응임을 나타내고 있다.

2.2. LiCl 용융염계의 Li<sub>2</sub>O 농도변화

Fig. 9는 전류제어 모드 하에서 반응시간에 따른 Li<sub>2</sub>O 농도변화를 나타낸 것이다. 실선은 공급 전류량에 대한 이론적 Li<sub>2</sub>O 소모량을 나타낸 것으로, 대체로 Li<sub>2</sub>O 실제농도는 공급된 전류량에 비례하여 감소하나

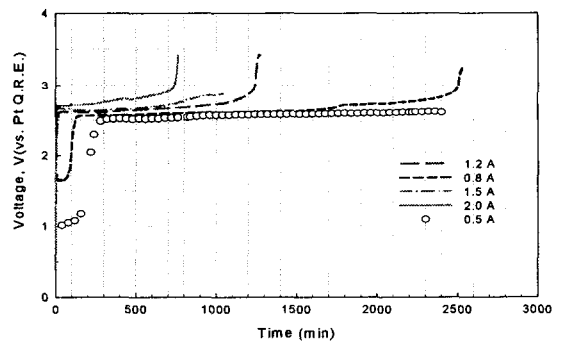


Fig. 8. Changes of cell voltage with time in LiCl-3 wt% Li<sub>2</sub>O-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Table 2. Fraction of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> conversion in electrolytic reduction experiments with current

공급전류(A)	전해반응 종료시점 (F/mol)	평균 전류 농도(A/cm <sup>3</sup> )	금속전환율(%)
2	19.97 (이론량 : 16)	0.145	93.80
1.5	20.42	0.109	99.98
1.2	19.95	0.087	98.3
0.8	26.44	0.058	99.99
0.5	15.37	0.036	78.3



반응 시간 15 시간 이후에는 이론적 소모량보다 적게 감소하는 경향을 나타내고있다. 또한 일체형 음극에 생성된  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 closed recycle에 대한 구현 가능성에 대한 평가를 위해 상기 실험조건의 반응종료 단계에서 전류공급을 중단하고 LiCl 용융염계의  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도변화를 관찰하였다. Fig. 10은 정지시간에 따른 LiCl 용융염계의  $\text{Li}_2\text{O}$  농도변화를 나타낸 것으로, 정지시간에 따라 LiCl 용융염계의  $\text{Li}_2\text{O}$  농도는 0.5431 wt%의  $\text{Li}_2\text{O}$  초기농도로부터 선형적으로 증가함을 나타내고 있다. 이와 같은 실험결과로부터 일체형 음극에 축적된  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 closed recycle은 일반적인 물질전달 메카니즘에 의해 진행됨이 예측된다. 따라서 이와 같은 실험결과를 토대로 반응시간 15 시간 이후  $\text{Li}_2\text{O}$  이론량보다 덜 감소하는 이유는 일체형 음극에 생성된  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 물질전달 현상론으로 추정이 가능하다. 다공성 마그네시아 필터, 우라늄 산화물 층 및 고체전극으로 구성된 일체형 음극에서 전기분해반응에 의해 생성된 Li

이온은 다공성 마그네시아 필터를 통해 우라늄 산화물 층 혹은 고체전극에 전착되고, 동시에 우라늄 산화물과의 금속전환반응에 의해  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 생성한다.

일체형 음극의  $\text{U}_3\text{O}_8$  분말은 비전도 특성으로 인해 반응초기에 생성된 Li 금속이온이 중심부분의 고체전극에서 주로 환원반응이 진행될 것으로 예측된다. 이로 인해 금속전환반응은 고체전극의 인접 우라늄 산화물 층으로부터 외부로 금속전환반응이 점차로 진행되고,  $\text{Li}_2\text{O}$ 도 상기와 같은 메카니즘에 의해 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속의 내부로부터 축적될 것으로 판단된다. 반응시간 15 시간 부근에서 다공성 마그네시아 필터 내부의 표면에 생성된 소량의  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 일체형 음극으로부터 LiCl 용융염계로 물질전달됨을 나타내고 있다. 이와 같은 실험 결과로부터  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 closed recycle rate의 향상을 위해서는 일체형 음극의 우라늄 산화물 층두께를 가능한 얇게 유지하는 것이 필수적임을 확인할 수 있었다.

또한 Fig. 9에서 반응시간 5~10 시간에서  $\text{Li}_2\text{O}$  농도는 공급된 전류에 비례하여 소모된  $\text{Li}_2\text{O}$  이론량보다 더 감소하는 현상을 나타내고 있다. 스테인레스강 304 재질의 내부 반응기는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  및  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  등의 sesqui-oxide 형태의 부식층을 생성하고, 이들 부식생성물은 LiCl 용융염계의  $\text{Li}_2\text{O}$ 와 반응하여  $\text{LiFe}(\text{Ni}, \text{Cr})\text{O}_2$ 를 생성함을 X-ray 회절분석을 통해 확인할 수 있었다. 즉 LiCl 용융염계의  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 이론량보다 더 감소하는 것은  $\text{LiFe}(\text{Ni}, \text{Cr})\text{O}_2$  생성에 기인함을 확인할 수 있었다.

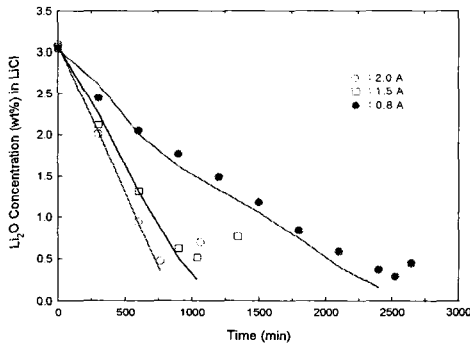


Fig. 9. Changes of  $\text{Li}_2\text{O}$  concentration with time in LiCl molten salt.

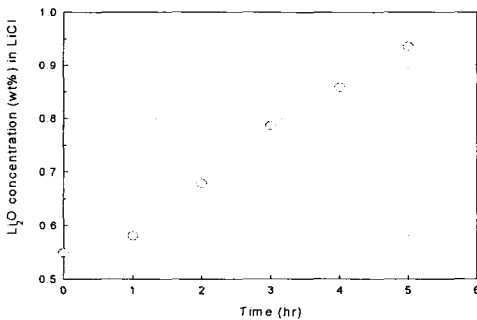


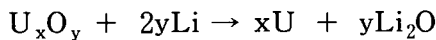
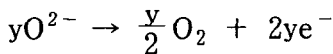
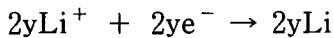
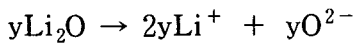
Fig. 10. Changes of  $\text{Li}_2\text{O}$  concentration in LiCl molten salt after electrolytic reduction.

### 2.3. 반응 메카니즘 고찰

0.5 A 이상의 일정 전류조건에서 cell 전위는 2.47 V 이상의 값을 나타내고, 반응시간에 따라  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 실제농도는 이론적 감소량과 비례하여 변화하고, 반응시간 15 시간 이후에는 일체형 음극에 축적된  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 LiCl 용융염계로 일부 물질전달되는 현상을 관찰할 수 있었으나, recycle rate는 매우 낮았다. 양극 전위는 대체로 반응중간 단계에서부터 완만히 증가하는 현상을 나타내고,  $\text{Li}_2\text{O}$  최종농도가 0.4~0.5 wt%인 반응종료 단계에서는 급격히 상승하는 결과를 동반한

다. 이와 같은 현상은  $\text{Li}_2\text{O}$  농도 감소와 백금 전극의 산화층 형성에 의한 것으로 관찰되었다. 0.5~2.0 A 미만의 조건에서 우라늄 산화물의 전기화학적 금속전환 반응속도는 공급전류에 비례하여 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 2.0 A 이상의 전류공급 조건에서  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 전해속도는 공급전류에 비례하여 증가하는 특성을 고려할 때, 전기화학적 금속전환 반응속도의 율속단계는 Li 금속에 의한  $\text{U}_3\text{O}_8$ 의 금속전환 반응임을 확인할 수 있었다. 또한 일부 회수된 일체형 음극 물질의 X-ray 회절분석결과, 일체형 음극은 우라늄 금속, LiCl 및  $\text{Li}_2\text{O}$ 로 구성되었음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 실험결과를 토대로, 0.5 A 이상의 전류공급에서는 다음과 같이  $\text{Li}_2\text{O}$  전해반응에 의해 Li 금속이 생성과 동시에 우라늄 산화물과 반응하여 금속전환되는 통합 반응메카니즘을 나타낸다.

(반응메카니즘 I)



### 3. $\text{Li}_2\text{O}$ 환원전위 이하 조건에서의 우라늄 산화물의 금속전환특성

#### 3.1. 전극 전위변화 및 금속전환을 평가

$\text{LiCl-U}_3\text{O}_8$ (혹은  $\text{UO}_2$ )- $\text{Li}_2\text{O}$  용융염계의 voltammogram은  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 전해반응과 우라늄 산화물의 금속전환반응이 동시에 진행되는 통합 반응 메카니즘 이외에 다른 반응 메카니즘의 존재 가능성을 암시하고 있다. 0.5 A 이상의 조건에서는 통합 반응 메카니즘에 의한 우라늄 산화물의 금속전환반응을 나타내고 있으나, 저 전류 공급조건(0.5A 미만)에서는 통합 반응 메카니즘과는 근본적으로 다른 전극 전위변화와  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도변화를 나타내고 있다. Fig. 11은 상기의 동일한 실험조건에서 0.4 A와 0.5 A의 일정 전류조건

에서 반응시간에 따른 cell 전위변화를 나타낸 것이다. 반응 초기단계에서 0.4 A와 0.5 A 실험조건인 cell 전위는 각각 2.5920 V와 2.6138 V를 나타내고, 전위차는 약 0.218 V에 불과하다. Cell 전위변화 측면에서 0.5 A 실험조건은 반응시간 45 시간부터 cell 전위가 급격히 상승하는 반면에 0.4 A 실험은 반응시간 60 시간까지 거의 일정한 전위를 유지하고 있다. 또한 양극 전위도 cell 전위와 동일한 변화 형태를 나타내고 있다. 0.4 A 실험조건에서는 반응 종료시간 시점에서 약 0.04 V의 양극 전위 증가 이외에는 거의 일정한 상태를 유지하는 반면에 0.5 A 실험조건에서는 전 반응구간에 걸쳐 큰 변화가 동반되고 있다. 이와 같은 양극 전위 변화특성은 상기에서 기술한 바와 같이 산화층 형성 혹은 LiCl 용융염계의  $\text{Li}_2\text{O}$  농도의 감소에 의한 영향만으로 양 실험결과와 해석은 불가능하다. 특히 0.4 A 실험조건에서 전 반응구간에 걸쳐 약 0.2 V 양극 전위의 유지는 백금 전극의 산화층 형성에도 불구하고, 양극에서 산소가 발생하는 반응( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 2e^-$ )이 일정한 반응속도로 계속 지속되고 있음을 나타내고 있다.

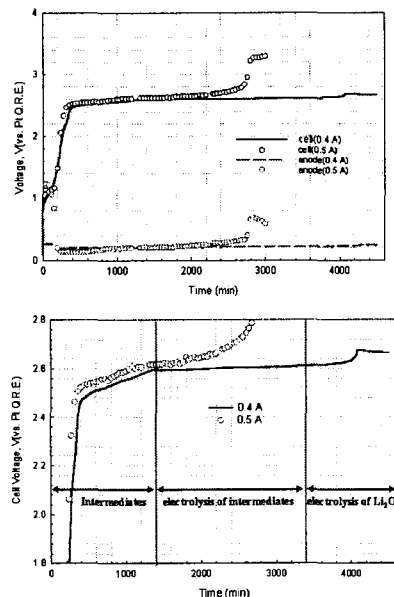


Fig. 11. Changes of cell and anode potential with current.

Table 3과 같이 반응종료 시간을 기준으로 공급 전류량은 각각 23.56 F와 19.63 F로 큰 차이 없음에도 불구하고, cell 및 양극 전위변화는 큰 차이를 나타낸다. Fig. 11의 아래 그림은 2.8 V ~ 1.8 V 전위의 제한된 구간에서 cell 전위변화를 나타낸 것이다. 특히 0.4 A 실험에서 반응시간 24 시간부터는 2.5920 V의 거의 일정한 전위를 유지하고 있다. 즉 이 구간에서의 분해전위를 갖는 미상물질의 전해반응이 매우 느린 속도로 계속적으로 진행되고 있음을 암시하고 있다. 상기의 실험결과에서 Li<sub>2</sub>O 전해반응의 특성이 아닌 것은 확실하며, 본 system에서 가능성이 있는 중간물질은 Li 금속과 우라늄 산화물의 반응에 생성되는 lithium uranate이다. 또한 반응시간 50 시간부터 중간물질의 농도가 감소함에 cell과 양극의 전위도 완만하게 변화하기 시작하고, 중간물질이 완전히 소비된 것으로 추정되는 반응시간 66 시간부터는 급격하게 전위가 변화함을 나타내고 있다. 이와 같은 현상을 종합하면 cell 전위변화 측면에서는 위에서 기술한 바와 같이 Li 금속이온과 우라늄 산화물의 반응에 의해 중간물질과 산소가 생성된다. 이 중간물질의 환원전위는 약 2.5920 V(음극전위: -2.3920 V) 이하임을 나타내고 있다.

그리고 양극 전위측면에서 중간물질의 전해반응은 산소를 발생하는 반응 메커니즘을 나타내고, 이들 전해반응속도는 매우 느린 것으로 예측된다. Table 3은 양 실험 조건을 나타낸 것으로, 0.5 A의 실험은 Li 금속 생성기준으로 우라늄 산화물의 완전 금속전환에 요구되는 전류량보다 약 23% 과잉인 19.63 F의 전류 공급량 조건에서조차 80.9%의 금속전환을 밖에 얻을 수 없었다.

### 3.2. LiCl 용융염계의 Li<sub>2</sub>O 농도변화

Fig. 12는 0.4 A와 0.5 A 전류공급 조건에서 반응시간에 따른 LiCl 용융염계의 Li<sub>2</sub>O 농도변화를 나타낸 것이다. 본 실험은 위에서 기술한 cell 및 양극의 전위변화와 더불어 Li<sub>2</sub>O 소모속도도 큰 차이를 나타내고 있다. 0.5A 실험조건에서는 반응시간 20시간을 기준으로 서로 다른 농도변화가 관찰되고 있다. 대체로 반응시간 20시간 이전에는 공급 전류에 비례하여 Li<sub>2</sub>O 농도가 감소하는 경향을 나타내는 반면에 반응시간 20시간 이후에는 이론적 Li<sub>2</sub>O 소모량 보다 적게 감소하고, 그 이후부터는 거의 일정한 구배로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 Li<sub>2</sub>O의 소모속도와 시간과의 선형적 관계를 고려할 때, 전기화학적 환원반응 특성에 의한 것보다는 Li<sub>2</sub>O의 물질전달에 의한 것으로 판단된다. 그리고 반응시간 50시간에서 Li<sub>2</sub>O 최종 농도는 0.1930 wt%로, 낮은 금속전환율에

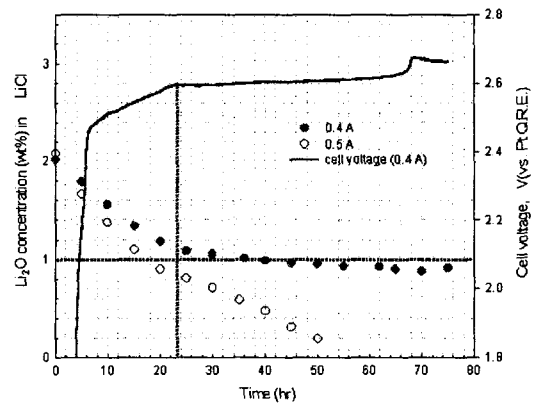


Fig. 12. Changes of Li<sub>2</sub>O concentration and cell voltage with time in LiCl molten salt.

Table 3. Fraction of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> conversion in electrolytic reduction experiments with current

공급전류(A)	전해반응 종료 시점 (F/mol)	평균 전류농도 (A/cm <sup>3</sup> )	금속전환율 (%)
0.5	19.63 (이론량 : 16)	0.036	80.90
0.4	23.56	0.029	99.99

도 불구하고 LiCl 용융염의 분해 가능성으로 인해 반응시간의 지속이 불가능한 결과를 나타내었다. 0.4A 실험조건에서도 반응시간 25시간을 기준으로 서로 다른 Li<sub>2</sub>O의 소모변화를 나타내고 있다. 반응시간 25시간 이전의 Li<sub>2</sub>O의 소모속도는 대체로  $2.07 \times 10^{-6}$  mole/sec의 이론적 소모속도와 거의 일치한 결과를 나타내는 반면에 반응시간 25시간 이후에는 거의 일정한 농도를 나타내고 있다. Fig. 12에서 cell 전위는 반응시간 24 시간 시점 부근에 2.5920 V 도달하고 그 이후는 거의 일정한 전위를 유지하고, 이 반응시점에서부터 Li<sub>2</sub>O의 농도도 거의 일정한 상태를 유지하고 있다. 반응시간 25 시간 이전 단계는 Li 금속이온이 우라늄 산화물과 반응하여 lithium uranate의 중간물질을 생성하는 단계로 추정된다. 이 단계는 LiCl 용융염계의 Li<sub>2</sub>O가 계속적으로 소비되는 단계로 실제로 측정된 LiCl 용융염계의 Li<sub>2</sub>O 농도변화와 일치된 결과를 나타내고 있다. 그러나 반응시간 25 시간 부근에서 cell의 전위는 2.5920 V에 도달하며, 이 시점 이후에는 Fig. 12와 같이 Li<sub>2</sub>O의 농도는 거의 일정한 상태를 유지하고 있다. 이 단계에 공급된 전류는 Li<sub>2</sub>O의 전해반응이 아닌 Li 금속이온과 우라늄 산화물과의 반응에 의해 생성된 중간물질의 전해반응에 관여하는 것으로 추정된다. 특히 우라늄 산화물은 LiCl 용융염계의 산소와 Li 금속의 분압 조건에 따라 다양한 형태의 lithium uranate로 변환됨을 기 발표 문헌에서 확인할 수 있었다. 본 일체형 음극에서의 전기화학적 금속전환반응은 LiCl-Li<sub>2</sub>O- Li<sup>+</sup>-O<sup>2-</sup> 시스템으로 구성된 상이며 기 발표문헌의 상과 거의 일치한다[12,13]. 지금까지의 실험결과로부터 본 전기화학적 cell에서 lithium uranate의 분해전위는 2.5920V(음극전위: -2.3920V)이고, 40g의 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>로부터 생성된 lithium uranate의 전해 소요시간은 약 35~40 시간이 소요됨을 나타내고 있다. 전기화학적 금속전환 반응측면에서 중간물질의 생성반응은 위에서 기술한 바와 같이 Li 금속의 생성속도에 좌우되는 반면에 전해반응은 cell의 전위와 밀접한 관계가 있음을 나타내고 있다. 따라서 전해반응 속도 향상을 위해서는 2.5920V의 cell 전위를 유지하면서 전류밀도를 최대도 증가시키는 방안

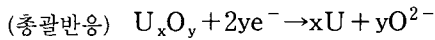
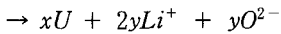
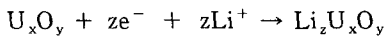
이 강구되어야 할 것으로 판단된다. 그리고 0.4A 실험 조건의 Li<sub>2</sub>O 최종농도는 0.9105 wt%로 LiCl 용융염계의 Li<sub>2</sub>O 농도감소로 인한 양극의 용융염 계면 부위에서 부식 및 전위 증가현상이 동반되지 않는 매우 양호한 결과를 나타내었다. 그러나 0.5 A 실험조건은 반응종료 단계에서 Li<sub>2</sub>O의 낮은 농도로 인해 양극의 전위증가와 부식 가속화로 인해 전기화학적 금속전환반응의 지속이 불가능하고 이로 인해 높은 금속전환율을 얻을 수 없었다. 본 반응 메카니즘은 우라늄 산화물의 금속전환과 Li<sub>2</sub>O의 전해반응이 동시에 진행되는 통합 반응 메카니즘에서 제시된 Li<sub>2</sub>O의 낮은 recycle rate 및 양극의 부식성 등의 문제점이 있으나, 전류농도 향상 측면에서 매우 바람직한 결과를 나타내고 있다.

### 3.3. 반응 메카니즘 고찰

본 실험에서는 LiCl-Li<sub>2</sub>O-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(UO<sub>2</sub>) 용융염계의 voltammogram과 chronopotentiogram의 전극전위 변화, LiCl 용융염계의 Li<sub>2</sub>O 농도변화 등 실험적 현상의 분석을 통해, 우라늄 산화물의 전기화학적 금속전환반응은 다양한 반응 메카니즘에 의해 진행됨을 확인할 수 있었다. 상기 절에서 기술한 0.5 A 이상의 전류공급 조건에서 LiCl 용융염계의 Li<sub>2</sub>O 전해반응은 금속전환반응을 지배하고, 이와 같은 통합 반응 메카니즘은 전극전위 변화, 금속전환속도와 전환율에 큰 영향을 나타냄을 실험적 현상을 통해 관찰할 수 있었다. 저 전류공급 조건에서는 우라늄 산화물의 금속전환과 Li<sub>2</sub>O의 전기화학적 환원반응이 동시에 진행되는 통합 반응 메카니즘이 아닌 Li 금속이온과 우라늄 산화물과의 반응에 의한 중간물질 생성 및 전해반응이 연속적으로 진행되는 반응 메카니즘을 나타내고 있다. 이와 같은 실험적 현상을 요약 정리하면 Table 4와 같다. 이와 같은 실험결과의 해석을 통해 전기화학적 금속전환반응의 메카니즘은 cell의 전위를 기준으로 서로 다른 양상을 나타냄을 확인할 수 있었다. 2.5920 V의 cell 전위 이하에서는 Li 금속이온과 우라늄 산화물과의 반응에 의해 lithium uranate의 생성 및 전해반응이 연속해서 진행되는 반응 메카니즘을 나타내고 있

다. 2.5920 V의 분해전위를 갖는 lithium uranate는 우라늄 금속, 산소 및 Li 금속이온으로 전해되며, 이 과정에서 생성된 Li 금속이온은 다시 lithium uranate 생성 반응단계로 재순환되는 아래와 같은 반응 메카니즘을 나타내고 있다. Lithium uranate의 전해반응과 Li<sub>2</sub>O의 환원반응의 전위차는 약 0.218 V로 본 반응 메카니즘의 반응조건의 제어는 매우 어렵다. 전해단계에서 2.5920 V 이상의 전위 조건에서는 Li<sub>2</sub>O의 전해반응이 지배되는 특성을 나타내고, 궁극적으로는 전극전위의 상승과 더불어 Li<sub>2</sub>O의 농도감소로 인해 금속전환반응의 계속적인 지속이 어려운 반응환경에 도달하는 특성을 나타내고 있다.

(반응메카니즘 II)



V. 결 론

본 연구에서는 고온의 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 금속전환과 Li<sub>2</sub>O의 전기화학적 환원반응이 동시에

진행되는 통합 반응 메카니즘을 기초로 한 전기화학적 금속전환기술을 제안하였다. LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 전기화학적 금속전환반응은 Li<sub>2</sub>O의 전해반응과 우라늄 산화물의 금속전환반응이 동시에 진행되는 통합 반응 메카니즘 이외에 Li 금속이온과 우라늄 산화물과의 반응에 의한 lithium uranate 생성 및 전해반응이 연속으로 진행되는 반응 메카니즘을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 일체형 음극의 성능평가, 우라늄 산화물의 금속전환성 및 반응 메카니즘 규명, Li<sub>2</sub>O 농도변화 및 물질전달 고찰을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

비전도성의 다공성 마그네시아 membrane, 우라늄 산화물 및 고체전극으로 구성된 일체형 음극은 우라늄 산화물의 금속전환성(금속전환율 > 99 %) 및 Li<sub>2</sub>O recycle 측면에서 공정의 기준요건을 만족하는 양호한 특성을 나타내었다.

Li<sub>2</sub>O의 전해반응과 금속전환반응의 통합 반응속도는 0.5~1.5A 이하의 전류공급 조건에서는 공급전류에 비례하여 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 2.0 A 이상의 전류공급 조건에서 전기화학적 금속전환 반응은 일체형 음극에서 우라늄 산화물의 금속전환반응임을 확인할 수 있었다. 전기화학적 금속전환공정은 LiCl-Li 용융염계의 화학적 금속전환공정에 비해 금속전환율과 Li<sub>2</sub>O 농도 제한성 측면에서 양호한 결과를

Table 4. Analysis of experimental phenomena with current

비교 항목	실험 조건	
	0.5 A	0.4 A
Cell 전위	· 2.6138 V	· 2.5920 V
Cell 전위변화	· 반응시간 45시간에서 급격히 증가 · Li <sub>2</sub> O 농도감소 및 산화층 형성으로 인해 전위변화	· 반응시간 68 시간에서 약간 증가 · 중간물질의 전해과정에서는 거의 일정한 전위유지
Li <sub>2</sub> O 농도변화	· 반응시간 15시간 이전 : 이론적 Li <sub>2</sub> O 소모량과 거의 일치 · 반응시간 15시간 이후 : 이론적 Li <sub>2</sub> O 감소량보다 0.01 ~ 0.018 wt % 덜 감소 (Li <sub>2</sub> O 물질전달)	· 반응시간 25시간부터 거의 일정한 Li <sub>2</sub> O 농도 유지 · 중간물질 생성단계에서는 이론적 Li <sub>2</sub> O 소모량과 거의 일치 · 중간물질 전해단계에서는 거의 일정한 Li <sub>2</sub> O 농도유지
Li <sub>2</sub> O 최종농도	· 0.1930 wt%	· 0.9105 wt%
anode 전위변화	· 반응시간 45시간에 급격히 상승 · Li <sub>2</sub> O 농도감소에 기인	· 반응시간 70시간에 약간 상승 · 중간물질 소모에 기인
우라늄 금속	· Li 농도가 매우 낮음 · Li <sub>2</sub> O 농도가 매우 높음	· Li 농도가 매우 높음

나타내며 99 % 이상의 금속전환율을 얻을 수 있었다.

전기화학적 금속전환반응이 진행됨에 따라 양극표면에서 PtO 혹은 PtO<sub>2</sub>의 생성에 의해 양극의 전위는 완만히 증가하는 경향을 나타내고, 특히 Li<sub>2</sub>O 농도가 0.4~0.5 wt% 범위에서는 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

2.5920 V의 cell 전위 이하에서는 Li 금속이온과 우라늄 산화물과의 반응에 의해 lithium uranate 생성 및 전해반응이 연속해서 진행되는 반응 메커니즘을 나타내고 있는 것으로 판단된다. 2.5920 V 이하의 분해전위를 갖는 lithium uranate는 우라늄 금속, 산소 및 Li 금속이온으로 전해되며, 이 과정에서 생성된 Li 금속이온은 다시 재순환되는 특성을 나타내고 있다. 특히 본 반응 메커니즘에 의한 전기화학적 금속전환반응은 LiCl 용융염계의 Li<sub>2</sub>O 농도감소로 인한 양극의 용융염 계면에서의 부식 및 전위 증가 현상이 동반되지 않을 뿐만 아니라, 우라늄 산화물의 금속전환율도 99 % 이상의 양호한 결과를 나타내었다.

### 감사의 글

본 논문은 과학기술부의 원자력 중장기 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. E.J. Karell, R.D. Pierce, and T.P. Mulcahey, Treatment of Oxide Spent Nuclear Fuel Using the Lithium Reduction Process, Argonne National Laboratory Report, ANL/CMT/CP-89562 (1996).
2. M. Fujie, Y. Shoji, and T. Kobayashi, "Development of Lithium Process for Reprocessing LWR Spent Fuel", GLOBAL'97 : International Conference on Future Nuclear Systems, pp. 1448-1453, Oct. 5-10, 1997, Yokohama(Japan).
3. T. Usami, M. Iizuka, and T. Koyama, "Analysis of Reduction Behavior of Oxide Fuels by Lithium Using UO<sub>2</sub> and Simulated Materials", GLOBAL'97: International Conference on Future Nuclear Systems, pp. 1472-1477, Oct. 5-10, 1997, Yokohama(Japan).
4. J.J. Laidler, Treatment of Spent Oxide Fuel, Chemical Technology Division Annual Technical Report 1996, pp. 119-130, Argonne National Laboratory Report, ANL-97/13(1997).
5. J.J. Laidler, Pyrochemical Process Applications, Chemical Technology Division Annual Technical Report 1997, pp. 123-131, Argonne National Laboratory Report, ANL-98/13(1998).
6. T. Usami, M. Kurata, T. Inoue, and J. Jenkins, Behavior of Actinide Elements in the Lithium Reduction Process(I)-Feasibility of the Li Reduction Process to UO<sub>2</sub> and PuO<sub>2</sub>, Komae Research Laboratory Report, T-99089(2000).
7. T. Usami, M. Kurata, and T. Kato, Reactions of Rare Earth Oxides in Li Reduction Process and Properties of Products, Komae Research Laboratory Report, T-99088(2000).
8. E.J. Karell and K.V. Gourishankar, "Separation of Actinides from LWR Spent Fuel Using Molten-Salt-Based Electrochemical Process", Nucl. Tech., 136, 342-353(2001).
9. R.K. Ahluwalia and H.K. Greyer, "The GC Computer Code for Flow Sheet Simulation of Pyrochemical Processing of Spent Nuclear Fuels", Nucl. Tech., 116, 180-195(1996).
10. F. Kobayashi and S. Kitawaki, Characterization of Ag/AgCl Reference Electrode in LiCl-KCl Eutectic Melt, Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI-Tech 99-006(2000).
11. T. Usami, M. Kurata, and T. Inoue, "Pyrometallurgical Reduction of Unirradiated TRU Oxides by Lithium Chloride Medium", Proceedings of the Workshop on Pyrochemical Separations, pp. 165-175, March 14-16, 2000, Avignon(France).

12. T.M. Besmann and R.H. Cooper, Chemical Thermodynamic Assessment of the Li-U-O System for Possible Space Nuclear Applications, Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-9662 (1985).
13. J. Hauck, "Uranates(VI) and Tungstates(VI) within the System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{UO}_3-\text{WO}_3$ ", J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 2291-2298(1974).