2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

# 리튬환원공정에서 리튬과 몇 가지 희토류원소 산화물의 반응

# Reactions of a Few Rare Earth Oxides with Lithium in Lithium Reduction Process

오승철, 김상수, 도재범, 박성원
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

산화물 핵연료를 환원하는 리튬환원공정에서 산화리튬의 전기분해에 의하여 생성되는 리튬과 희토류원소 산화물의 반응을 조사하였다. 이들 희토류원소 산화물은 각각 어떤 $Li_2O$의 임계농도 이하에서 리튬에 의하여 금속으로 환원됨을 확인하고, 전기분해 생성물의 분석 및 순환전압 측정법에 의하여, 몇 가지 희토류 원소 산화물의 임계농도가 존재하는 $Li_2O$ 농도 범위를 구하였다. $Nd_2O_3$는 $Li_2O$ 농도가 1.30 wt% 이하에서 Nd 금속으로 환원되고 1.55 wt% 이상에서는 금속으로 환원되지 않음을 실험으로 확인하여 임계농도는 1.30~1.55 wt%의 사이에 존재함을 알 수 있었다. 같은 방법으로 $Gd_2O_3$가 Gd 금속으로 환원되는 $Li_2O$ 임계농도는 0.29~0.50 wt%의 사이에, $Pr_2O_3$가 Pr 금속으로 환원되는 $Li_2O$ 임계농도는 0.28~0.42 wt%의 사이에, $Eu_2O_3$가 Eu 금속으로 환원되는 $Li_2O$ 임계농도는 0.35~0.49 wt%의 사이에 존재함을 확인하였다.

Abstract

Reactions of a few rare earth oxides with lithium produced by electrolysis of lithium oxide in the lithium reduction process of oxide fuels were examined. We found that these oxides were reduced as metals by lithium in the lower concentration than their respective certain critical concentration of lithium oxide, and determined the range of lithium oxide concentration in which the critical concentration existed, by cyclic voltametry and analysis of electrolysis products. The range of lithium oxide concentration in which the critical concentration existed, was 1.03~1.55 wt% for $Nd_2O_3$, 0.29~0.50 wt% for $Gd_2O_3$, 0.28~0.42 wt% for $Pr_2O_3$, and 0.35~0.49 wt% for $Eu_2O_3$.

## 1. 서론

산화물 핵연료의 리튬환원공정은 Li 금속을 사용하여 사용후 산화물핵연료를 금속으로 환원하는 공정으로 650 °C의 용융염 LiCl 중에서 환원반응을 일으킨다. 이 때 생성되는 $Li_2O$

는 용융염에 용해되고 생성된 금속은 염과 분리된다. LiCl 염 중에서 $Li_2O$ 농도를 허용치 이하로 유지하기 위하여 $Li_2O$를 전기분해하여 회수된 Li 금속과 처리된 염은 재 사용한다 (1-4). 당 연구실에서는 화학적인 리튬환원공정과 Li 금속을 회수하는 전기화학적인 공정을 하나로 통합한 공정을 연구하고 있다. 즉 $Li^+$ 이온이 Li 금속으로 환원되는 음극 주위에 산화물 핵연료를 채워 넣은, 이온의 출입은 가능 하나 Li 금속은 통과하지 못하는 용기를 사용함으로서 산화물핵연료는 Li 금속에 의해 금속으로 환원되고 이때 생성되는 $Li^+$ 이온은 전기분해에 의하여 다시 금속으로 환원되는 공정이다.

리튬환원공정에서 우라늄, 초우라늄원소 및 귀금속들의 산화물은 금속으로 환원되고 I, Te, Sb, Se 및 Br은 리튬과 반응하여 염에 용해되는 LiI, $Li_2Te$ 등과 같은 화합물을 형성한다. 당 연구실에서는 희토류원소 산화물($RE_2O_3$)이 $Li_2O$와 다음과 같이 반응하여 복합산화물을 형성하고, 복합산화물을 형성하는 $Li_2O$ 농도는 희토류원소에 따라서 다르고, 희토류 원소의 복합산화물은 해당 희토류 원소의 산화물보다 더 용해하나, 복합산화물의 용해도는 매우 작아 리튬환원공정에서 희토류원소는 거의 용해되지 않는 산화물 혹은 복합산화물로 존재하는 것으로 밝힌 바 있다.

$$RE_2O_3 + Li_2O = 2LiREO_2$$

따라서 희토류원소 산화물은 작은 용해도 때문에 전기화학적으로는 환원되지 않을 것으로 생각된다. 용융 LiCl 중에서 $Li_2O$-$RE_2O_3$를 전기분해 할 때 $Li_2O$의 최종 농도에 따른 전기분해 생성물을 분석한 결과 낮은 $Li_2O$ 농도에서 $RE_2O_3$가 금속으로 환원됨을 확인하였다. 그래서 순환전압 측정 및 전기분해 등의 방법으로 몇 가지 희토류원소 산화물이 Li 금속에 의해 화학적으로 금속으로 환원되는 $Li_2O$ 농도를 구하였다. 이에 의하여 희토류원소 산화물이 금속으로 환원되기 위해서는 $Li_2O$ 농도가 어떤 값 이하가 되어야 하는 즉 $Li_2O$ 임계농도가 존재함을 확인하였다. 그러나 위의 실험방법으로는 $Li_2O$ 농도를 연속적으로 변화시킬 수 없기 때문에 정확한 임계농도는 구할 수 없다. 그래서 여러 번의 실험을 통하여, 몇 가지 희토류원소 산화물에 대하여 그 임계농도가 존재하는 농도 범위를 구하였다.

## 2. 실험

실험에 사용한 시약은 Table 1과 같고, 3-전극 셀은 Fig. 1과 같다. 작업전극은 스테인레스강 봉(STS-304)으로, 순환전압을 측정할 때는 직경이 1.5 mm 혹은 2.4 mm인 봉을, 전기분해를 할 때는 직경이 5 mm인 봉을 사용하였다. 작업전극은 이온은 자유로이 통과되나 Li 금속은 통과되지 않는 다공성 마그네시아 용기로 씌우고, 이 용기에 희토류원소 산화물을 채워 작업전극과 접촉되게 하였다.

Table 1. Reagent Used in Experiments

| Reagent | Purity(%) | Producer | Reagent | Purity(%) | Producer |
|---|---|---|---|---|---|
| LiCl | 99.995 | Alfa AESAR | $Li_2O$ | 99.5 | CERAC |
| $Nd_2O_3$ | 99.99 | Rare Metallic | $Pr_2O_3$ | 99.99 | 〃 |
| $Gd_2O_3$ | 99.9 | 〃 | $Eu_2O_3$ | 99.9 | 〃 |

상대전극은 끝을 밀봉한 백금관(ø6 mm), 기준전극은 백금 봉(ø3 mm)을 사용하였다. 상대 전극은 전류밀도를 낮게 유지하기 위하여 2 개를 사용하였으며 작업전극에 대하여 대칭이 되게 배열하였다. 셀의 내부는 알곤 가스로 치환하고 전기분해 하는 동안, 혹은 순환전압을 측정하는 동안 산화전극에서 발생하는 산소가스는 알곤 가스를 운반 가스로 사용하여 배출되게 하였다.

순환전압 측정과, 전기분해는 WonAtech WMPG 1000 Multichannel Potentiostat를 사용하였다. 전기분해 생성물은 XPS(X-ray Photo-electron Spectroscopy)분석으로 희토류원소 산화물의 금속환원 여부를 확인하였으며, XPS 측정은 EscaLab 220-1-With Quadrupole을 사용하였다. $Li_2O$-$RE_2O_3$의 전기분해 생성물은 마그네시아 용기를 깨뜨려 샘플 병으로 회수하는 즉시, 금속의 산화 방지를 위하여 알곤 글로브 박스로 옮겨 알곤 가스로 치환하여 보관한 후에 XPS 측정을 하였다. 전해 셀의 온도가 LiCl이 충분히 용해되는 650 ℃에 도달한 후에 $Li_2O$를 가하고, $Li_2O$의 용해시간을 감안하여 2 시간 후에 전기분해 및 순환전압 측정 실험을 시작하였다. 실험이 끝난 다음의 냉각 과정을 포함하여 전 실험과정 동안 전해 셀은 불활성 분위기를 유지하기 위하여 알곤 가스를 흘려주었다.

전기분해 하는 동안 $Li_2O$ 농도의 변화는, 일정 시간마다 석영관으로 용융염을 채취하여 증류수에 녹인 다음, 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 0.1 N HCl로 적정하여 구하였다. $Li_2O$ 농도에 따른 $Li_2O$-$RE_2O_3$의 순환전압 측정실험은 $Li_2O$의 첨가 및 용해, $Li_2O$ 농도분석, 순환전압 측정의 순서로 $Li_2O$ 농도를 증가시켜 가면서 수행하였다. 순환전압 측정실험에서 전류-전압 곡선은 10~200 mV/sec 주사속도 범위에서 얻었다.

$Li_2O$-$RE_2O_3$의 전기분해실험은, 0.3 A(환원전류밀도: 0.1 A/㎠, 산화전류밀도: 0.03 A/㎠)의 전류를 흘려서, 계산상으로 $RE_2O_3$를 환원시키는데 필요한 양만큼의 Li 금속이 생성 될 때까지 $Li_2O$를 전기분해 한 다음 전기분해 생성물을 XPS로 분석하여 희토류원소 산화물이 금속으로 환원되었는지를 확인하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

LiCl 용융염 중에서 $Li_2O$의 cyclic voltammogram(순환전압 측정도)은 Fig. 2와 같으며, $Li_2O$ 농도에 따른 순환전압 측정자료는 Table 2와 같다. Fig. 2 및 Table 2에서, 전압을 음의 방향으로 주사할 때, 리튬이온의 환원전압의 피크 값이 주사속도 증가에 따라서 음의 방향으로 이동하는 경향을 보여, 전극 표면에서의 전자 이동에 의한 리튬이온의 환원반응은 비가역 반응으로 볼 수 있고, 또한 전압을 양의 방향으로 주사할 때, 리튬이온의 환원으로 생긴 리튬금속이 다시 리튬이온으로 산화되는 산화전압의 피크 값은 주사속도 증가에 따라 양의 방향으로 이동하는 경향을 보여, 전극 표면에서의 전자 이동에 의한 리튬금속의 산화반응도 비가역 반응으로 볼 수 있다.

Fig. 1과 같이 작업전극 주위에 $Nd_2O_3$를 채워 넣고 $Li_2O$ 농도가 1.03 wt%에서 얻은 순환전압 측정도(Fig. 3) 및 산화전압의 피크 값(Table 3)에서 전압을 양의 방향으로 주사할 때 산화전압의 피크 값이, 주사속도가 10 mV/sec에서 50 mV/sec까지 증가할 때는 양의 방향으로 이동하고, 주사속도가  50 mV/sec에서 100 mV/sec로 증가 할 때는 반대로 음의 방향으로 이동하고 있음을 볼 수 있다. 앞의 $Li_2O$의 순환전압 측정도(Fig. 2) 및 측정자료(Table 2)에 의하면 산화되는 물질이 리튬금속뿐이라면 산화전압의 피크 값이 주사속도 증가에 따라

Table 2. Cyclic Voltammetric Data for $Li_2O$ in LiCl Molten Salt at Iron Electrode

| Conc. of $Li_2O$(wt%) | Scan rate(mV/sec) | -Epc (V) | -Epa(V) |
|---|---|---|---|
| 0 | 20 | - | - |
| | 50 | - | 1.96 |
| | 100 | 2.21 | 1.71 |
| | 200 | - | 1.61 |
| 0.44 | 20 | 1.78 | 1.90 |
| | 50 | - | 1.35 |
| | 100 | 1,91 | 1.30 |
| | 200 | 2.11 | 1.21 |
| 0.81 | 20 | - | 1.96 |
| | 50 | 2.05 | 1.85 |
| | 100 | 2.11 | 1.81 |
| | 200 | 2.11 | 1.81 |
| 1.53 | 20 | - | 1.74 |
| | 50 | - | 1.70 |
| | 100 | 2.11 | 1.71 |
| | 200 | 2.11 | 1.61 |
| 2.37 | 20 | - | 1.80 |
| | 50 | 2.16 | 1.70 |
| | 100 | 2.21 | 1.61 |
| | 200 | - | 1.61 |
| 2.91 | 20 | - | 1.74 |
| | 50 | 2.16 | 1.59 |
| | 100 | 2.21 | 1.61 |
| | 200 | - | 1.61 |

양의 방향으로 이동해야 한다. 따라서 산화전압의 피크 값의 이동 현상으로부터 다음과 같이 전극반응, 화학반응 그리고 전극반응이 순차적으로 일어나는 것으로 생각할 수 있다. 전압이 음의 방향으로 주사될 때, 전극반응으로 전극 표면에 리튬 이온이 환원되어 리튬금속이 생성되고, 이 리튬금속이 전극 표면에 접촉되어 있는 $Nd_2O_3$와 화학반응을 하여 $Nd_2O_3$는 Nd 금속으로 환원되고, 이 Nd 금속은 전압이 음의 방향으로 주사될 때, Nd 이온으로 산화되는 전극반응이 일어나는 것으로 생각할 수 있다.

$$Li^+ + e = Li \quad (1)$$
$$6Li + Nd_2O_3 = 2Nd + 3Li_2O \quad (2)$$
$$Nd = Nd^{3+} + 3e \quad (3)$$

그런데 Table 3 및 Fig. 3에서, 리튬금속에 의해 $Nd_2O_3$가 Nd 금속으로 환원되는 환원반응이 느려서 주사속도가 10 mV/sec 및 50 mV/sec에서는 환원되나, 100 mV/sec의 주사속도에서는 환원되지 않는 것으로 나타나고 있다.

Table 3. Element Expected Being Oxidized from the Shifts of Oxidation Peak Potential from the Cyclic Voltammetry of $Li_2O$-$RE_2O_3$ in LiCl at 650℃

| Compound | $Li_2O$ (wt%) | Oxidation peak potential(V) vs. Pt rod | | | | Expected element being oxidized |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Scan rate(mV/sec) | | | | |
| | | 10 | 30 | 50 | 100 | |
| $Eu_2O_3$ | 0.35 | -2.00 | -1.92 | -1.90 | -2.01 | Eu |
| | 0.49 | -1.95 | -1.80 | -1.70 | -1.51 | Li |
| | 0.97 | -1.87 | -1.77 | -1.64 | -1.61 | Li |
| $Nd_2O_3$ | 1.03 | -1.71 | -1.68 | -1.10 | -1.51 | Nd |
| | 1.55 | -1.77 | -1.68 | -1.55 | -1.51 | Li |
| | 3.23 | -1.72 | -1.62 | -1.60 | -1.60 | Li |
| $Pr_2O_3$ | 0.28 | -1.81 | -1.41 | -1.70 | -1.61 | Pr |
| | 0.42 | -1.70 | -1.59 | -1.44 | -1.41 | Li |
| | 0.62 | -1.92 | -1.62 | -1.39 | -1.21 | Li |
| $Gd_2O_3$ | 0.29 | -1.76 | -1.65 | -1.80 | -1.71 | Gd |
| | 0.50 | -2.03 | -1.71 | -1.65 | -1.61 | Li |
| | 0.80 | -2.04 | -2.01 | -2.00 | -2.00 | Li |

즉 10 mV/sec 및 50 mV/sec의 주사속도에서의 산화전압의 피크 값은 Nd 금속의 산화에 의한 것으로 볼 수 있고, 100 mV/sec의 주사속도에서의 산화전압의 피크 값은 리튬금속의 산화에 의한 것으로 볼 수 있다. 이것은 100 mV/sec의 주사속도에서의 산화전압 피크 값이 50 mV/sec의 주사속도에서의 피크 값에 대하여 음의 방향으로 이동하고 있고, 이것은 리튬금속의 산화전압이 희토류 원소들의 산화전압보다 낮은 사실과도 일치한다.

앞의 사실들과 환원반응식(2)로부터 $Li_2O$ 농도가 1.03 wt% 이하가 되면 $Nd_2O_3$가 Nd 금속으로 환원되는 방향으로 반응이 진행됨을 알 수 있다. 또한 환원반응은 느려서, 주사속도 100 mV/sec에서는 환원되지 않음을 알 수 있다. 즉, 순환전압 측정에서 순환전압 구간(-1 ~ -3 V)을 순환조사 하는데 걸리는 시간인 40 초 이상이 되어야 환원반응이 일어나는 것으로 추정할 수 있다.

$Li_2O$ 농도가 1.55 wt% 및 3.23 wt%에서의 순환전압측정도(Fig. 4) 및 측정자료(Table 3)에서 두 가지 경우 모두 산화전압의 피크 값이, 전압의 주사속도 증가에 따라, 전압이 양의 방향으로 이동함을 보아 이것은 리튬금속의 산화에 기인한 것임을 알 수 있다. 즉 $Nd_2O_3$가 리튬금속에 의해 환원되지 않음을 알 수 있다. 따라서 환원반응식(2)로부터 $Li_2O$ 농도가 1.55 wt% 이상이 되면, Nd 금속으로의 환원반응과 반대 방향으로 반응이 진행되어, 환원반응이 일어나지 않음을 알 수 있다.

실제 $Nd_2O_3$의 Nd 금속으로의 환원을 확인하기 위해 Fig. 1과 같이 작업전극 주위에 $Nd_2O_3$를 채워 넣고, $Li_2O$ 농도가 2.30 wt%에서 1.30 wt%로 감소할 때까지 전기분해 한 다음, 전기분해 생성물을 XPS로 분석한 결과(Fig. 11)에서 Nd 금속이 생성되었음을 확인하였다. 따라서 환원반응식(2)에서 $Li_2O$ 농도가 1.30 wt% 이하가 되면 $Nd_2O_3$가 리튬금속에 의해 Nd 금속으로 환원되는 방향으로 진행될 것이므로, $Li_2O$ 농도가 1.03 wt%에서 $Nd_2O_3$가

Nd 금속으로 환원됨을 나타내는 순환전압 측정결과(Fig. 3)와 일치한다.

이상의 결과들로부터, 리튬금속에 의해 $Nd_2O_3$가 Nd 금속으로 환원되는 데는 $Li_2O$의 임계농도가 존재하며, 임계농도는 $Li_2O$ 농도가 1.30 wt%와 1.55 wt% 사이에 존재함을 알 수 있다(Table 4).

작업전극 주위에 $Eu_2O_3$를 채워 넣고 0.35 wt%의 $Li_2O$ 농도에서 얻은 순환전압 측정도(Fig. 5) 및 산화전압의 피크 값(Table 3)에서 피크 값의 이동경향은 $Nd_2O_3$(Fig. 3)에서와 같은 경향을 보여주고 있다. 따라서 $Li_2O$ 농도가 0.35 wt% 이하가 되면 $Eu_2O_3$가 Eu 금속으로 환원되고, 또한 $Nd_2O_3$에서와 같이 환원반응은 느려서 주사속도가 100 mV/sec에서는 일어나지 않는 것으로 볼 수 있다. $Li_2O$ 농도가 0.49 wt% 및 0.97 wt%에서의 순환전압 측정도(Fig. 6) 및 산화전압의 피크 값(Table 3)에서 모두 산화전압의 피크 값이, 전압의 주사속도 증가에 따라, 전압이 양의 방향으로 이동함을 보아 이것은 리튬 금속의 산화에 기인한 것임을 알 수 있다. 따라서 $Li_2O$ 농도가 0.49 wt% 이상이 되면, Eu 금속으로의 환원반응이 일어나지 않음을 알 수 있다.

실제 $Eu_2O_3$의 Eu 금속으로의 환원을 확인하기 위해 작업전극 주위에 $Eu_2O_3$를 채워 넣고, $Li_2O$ 농도가 1.47 wt%에서 1.00 wt%로 감소할 때까지 전기분해 한 다음, 전기분해 생성물을 XPS로 분석한 결과(Fig. 12)에서 Eu 금속이 생성되지 않았음을 확인하였다. 따라서 순환전압 측정도에서 얻은 $Li_2O$ 농도가 0.49 wt% 이상이 되면, Eu 금속으로의 환원반응이 일어나지 않는 결과와 일치함을 보여준다.

이상의 결과들로부터, 리튬금속에 의해 $Eu_2O_3$가 Eu 금속으로 환원되는 $Li_2O$의 임계농도는 $Li_2O$ 농도가 0.35 wt%와 0.49 wt% 사이에 존재함을 알 수 있다(Table 4).

작업전극 주위에 $Gd_2O_3$를 채워 넣고 0.29 wt%의 $Li_2O$ 농도에서 얻은 순환전압 측정도(Fig. 7) 및 주사속도에 따른 산화전압의 피크 값(Table 3)에서 피크 값의 이동은 $Nd_2O_3$(Fig. 3) 및 $Eu_2O_3$(Fig. 5)에서와 같은 경향을 보여주고 있으나, 다른 점은 $Nd_2O_3$ 및 $Eu_2O_3$에서는 100 mV/sec에서, $Gd_2O_3$의 경우에는 50 mV/sec에서 피크 값이 전압의 음의 방향으로 이동하고 있다는 점이다.

Table 4. The Range of Critical Concentration of $Li_2O$ for $RE_2O_3$ Reduction in LiCl-$RE_2O_3$ Electrolysis in LiCl at 650 ℃

| Compound | Range of critical conc. of $Li_2O$(wt%) | Reduced(○) or not(×) at $Li_2O$ conc.(wt%) | |
|---|---|---|---|
| | | XPS of electrolysis products | Cyclic voltammetry |
| $Nd_2O_3$ | 1.30 ~ 1.55 | 1.30(○) | 1.03(○)<br>1.55(×) |
| $Gd_2O_3$ | 0.29 ~ 0.50 | 0.97(×) | 0.29(○)<br>0.50(×) |
| $Pr_2O_3$ | 0.28 ~ 0.42 | 0.63(○) | 0.28(○)<br>0.42(×) |
| $Eu_2O_3$ | 0.35 ~ 0.49 | 1.00(×) | 0.35(○)<br>0.49(×) |

따라서 $Li_2O$ 농도가 0.29 wt% 이하가 되면 $Gd_2O_3$가 Gd 금속으로 환원되나, 환원반응이, $Nd_2O_3$ 및 $Eu_2O_3$보다는 더 느려서, 주사속도가 50 mV/sec에서는 일어나지 않는 것으로 볼 수 있다. 즉 환원반응은 순환전압 측정에서 순환전압 구간(-1 ~ -3 V)을 순환조사 하는데 걸리는 시간인 80 초 이상이 되어야 일어나는 것으로 추정할 수 있다. 또한 주사속도가 100 mV/sec에서 산화전압의 피크 값이 50 mV/sec에 대하여 전압의 양의 방향으로 이동하는 것은 주사속도 증가에 따른 이동 경향으로 리튬금속의 산화에 의한 것임을 확인시켜 준다.

$Li_2O$ 농도가 0.50 wt% 및 0.80 wt%에서의 순환전압 측정도(Fig. 8) 및 산화전압의 피크 값(Table 3)에서 모두 산화전압의 피크 값이, 전압의 주사속도 증가에 따라, 전압의 양의 방향으로 이동함을 보아 이것은 리튬금속의 산화에 기인한 것임을 알 수 있다. 따라서 $Li_2O$ 농도가 0.50 wt% 이상이 되면, Gd 금속으로의 환원반응이 일어나지 않음을 알 수 있다.

실제 $Gd_2O_3$의 Gd 금속으로의 환원을 확인하기 위해 작업전극 주위에 $Gd_2O_3$를 채워 넣고, $Li_2O$ 농도가 1.38 wt%에서 0.97 wt%로 감소할 때까지 전기분해 한 다음, 전기분해 생성물을 XPS로 분석한 결과(Fig. 13)에서 Gd 금속이 생성되지 않았음을 확인하였다. 따라서 순환전압 측정도에서 얻은 $Li_2O$ 농도가 0.50 wt% 이상이 되면, Gd 금속으로의 환원반응이 일어나지 않는 결과와 일치함을 보여준다.

이상의 결과들로부터, 리튬금속에 의해 $Gd_2O_3$가 Gd 금속으로 환원되는 $Li_2O$의 임계농도는 $Li_2O$ 농도가 0.29 wt%와 0.50 wt% 사이에 존재함을 알 수 있다(Table 4).

작업전극 주위에 $Pr_2O_3$를 채워 넣고 0.40 wt%의 $Li_2O$ 농도에서 얻은 순환전압 측정도(Fig. 9) 및 주사속도에 따른 산화전압의 피크 값(Table 3)에서 피크 값의 이동은 $Gd_2O_3$(Fig. 7)에서와 같은 경향을 보여주고 있다.

따라서 $Li_2O$ 농도가 0.28 wt% 이하가 되면 $Pr_2O_3$가 Pr 금속으로 환원되고, 또한 환원반응은 느려서 주사속도가 50 mV/sec에서는 일어나지 않는 것으로 볼 수 있다. 또한 주사속도가 100 mV/sec에서 산화전압의 피크 값이 50 mV/sec에 대하여 전압의 양의 방향으로 이동하는 것은 주사속도 증가에 따른 이동 경향으로 리튬금속의 산화에 의한 것임을 확인시켜 준다. $Li_2O$ 농도가 0.42 wt% 및 0.62 wt%에서의 순환전압 측정도(Fig. 10) 및 산화전압의 피크 값(Table 3)에서 두 가지 경우 모두 피크 값이, 전압의 주사속도 증가에 따라, 전압의 양의 방향으로 이동함을 보아 이것은 리튬금속의 산화에 기인한 것임을 알 수 있다. 따라서 $Li_2O$ 농도가 0.42 wt% 이상이 되면, Pr 금속으로의 환원반응이 일어나지 않음을 알 수 있다.

실제 $Pr_2O_3$의 Pr 금속으로의 환원을 확인하기 위해 작업전극 주위에 $Pr_2O_3$를 채워 넣고, $Li_2O$ 농도가 1.35 wt%에서 0.63 wt%로 감소할 때까지 전기분해 한 다음, 전기분해 생성물을 XPS로 분석한 결과(Fig. 14)에서 Pr 금속이 생성되지 않음을 확인하였다. 이것은 $Li_2O$ 농도가 0.42 wt% 이상에서 $Pr_2O_3$가 Pr 금속으로 환원되지 않음을 나타내는 순환전압 측정 결과와 일치한다.

이상의 결과들로부터, 리튬 금속에 의해 $Pr_2O_3$가 Pr 금속으로 환원되는 $Li_2O$의 임계농도는 $Li_2O$ 농도가 0.28 wt%와 0.42 wt% 사이에 존재함을 알 수 있다(Table 4).

**감사의 글**

본 논문은 과학기술부의 원자력 중장기 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

(1) J.E. Battles, et al., "Chemical Technology Division Annual Technical Report", ANL-94/15(1994).
(2) J.P. Ackerman and C.C. McPheeters, "Advanced Waste Forms from Spent Nuclear Fuel", CONF-950919-11(1995).
(3) E.J. Karell, et al., "Treatment of Oxide Spent Fuel Using the Lithium Reduction Process", CONF-9606116-12(1996).
(4) C.C. McPheeters, et al., "Pyroprocessing Oxide Spent Nuclear Fuels for Efficient Disposal", CONF-941207-31(1994).

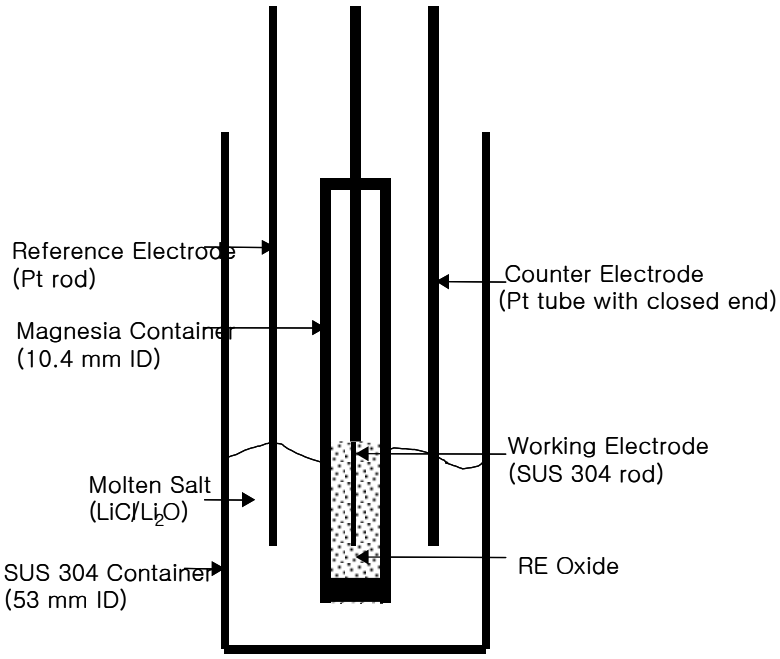


Fig. 1. 3-Electrode cell.

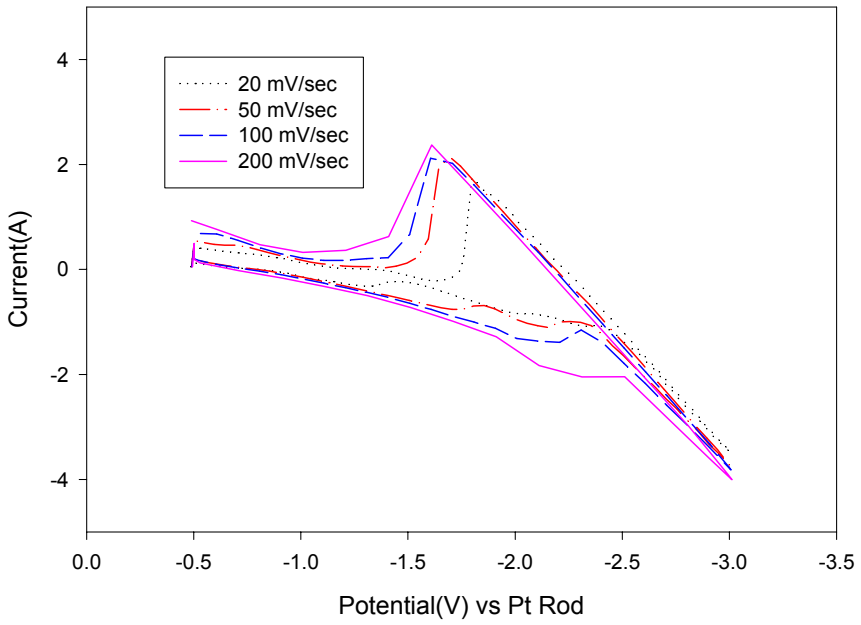


Fig. 2. Cyclic voltammogram of $Li_2O$ in LiCl at 650 ℃([$Li_2O$]: 2.37 wt%).

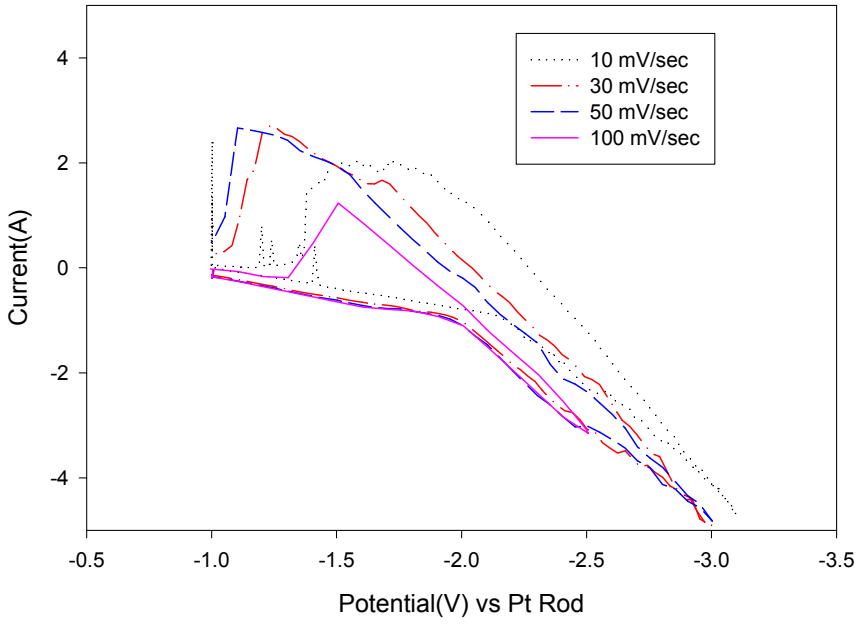


Fig. 3. Cyclic voltammogram of $Li_2O$-$Nd_2O_3$ in LiCl at 650 ℃([$Li_2O$]: 1.03 wt%).

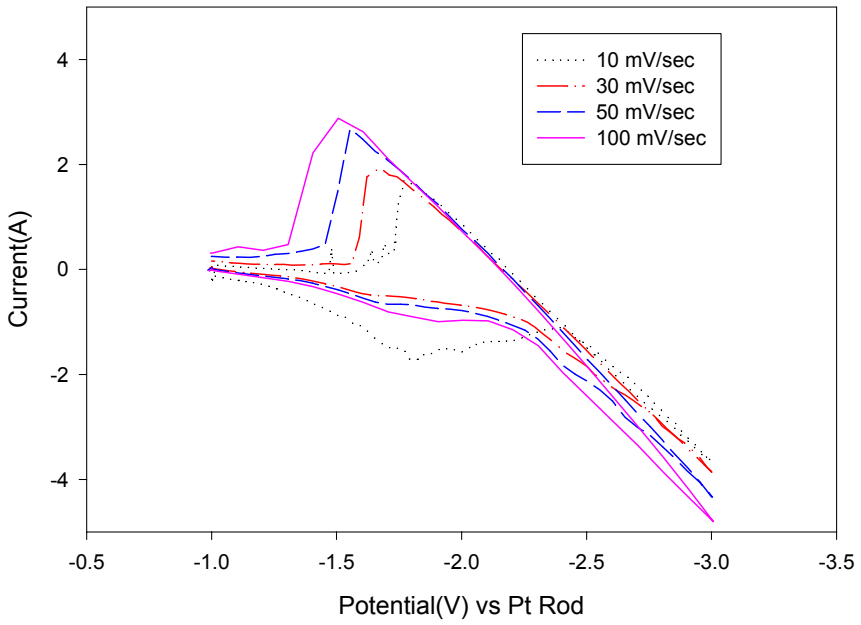


Fig. 4. Cyclic voltammogram of $Li_2O$-$Nd_2O_3$ in LiCl at 650 ℃([$Li_2O$]: 1.55 wt%).

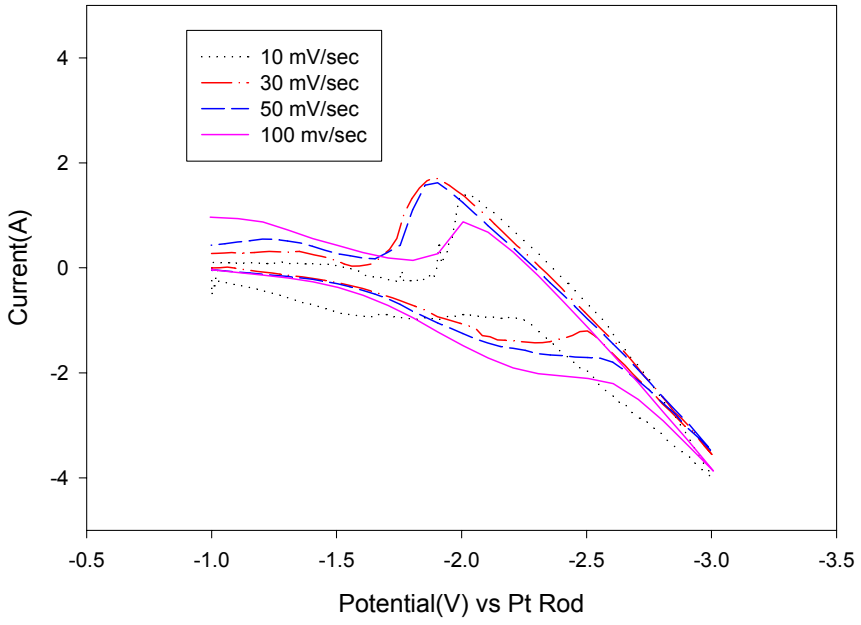


Fig. 5. Cyclic voltammogram of $Li_2O$-$Eu_2O_3$ in LiCl at 650 ℃([$Li_2O$]: 0.35 wt%).

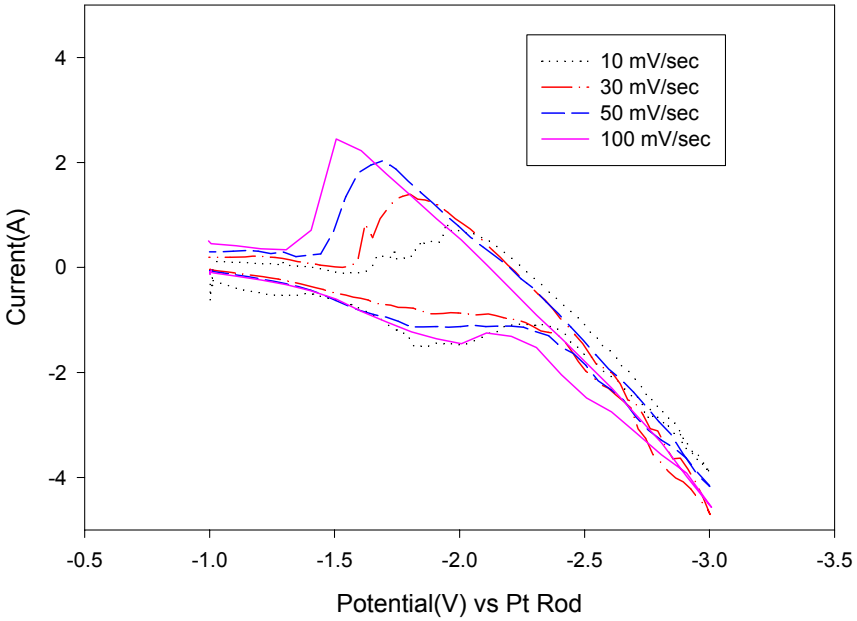


Fig. 6. Cyclic voltammogram of $Li_2O$-$Eu_2O_3$ in LiCl at 650 ℃([$Li_2O$]: 0.49 wt%).

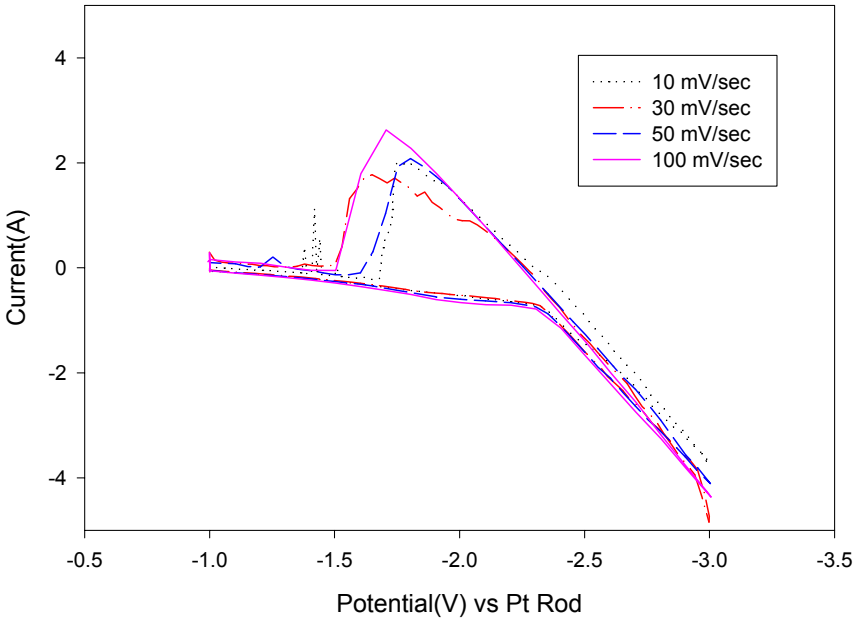


Fig. 7. Cyclic voltammogram of $Li_2O$-$Gd_2O_3$ in LiCl at 650 ℃([$Li_2O$]: 0.29 wt%).

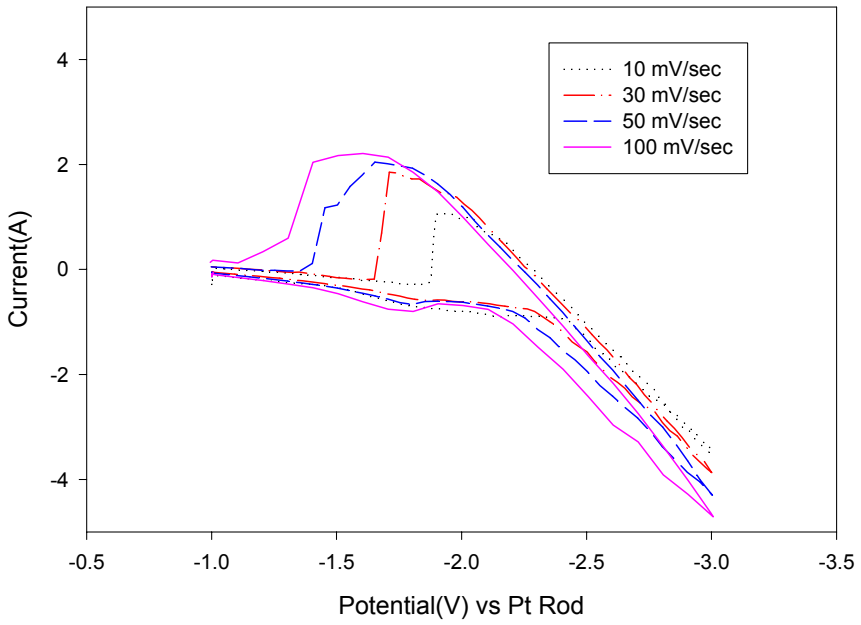


Fig. 8. Cyclic voltammogram of $Li_2O$-$Gd_2O_3$ in LiCl at 650 ℃([$Li_2O$]: 0.50 wt%).

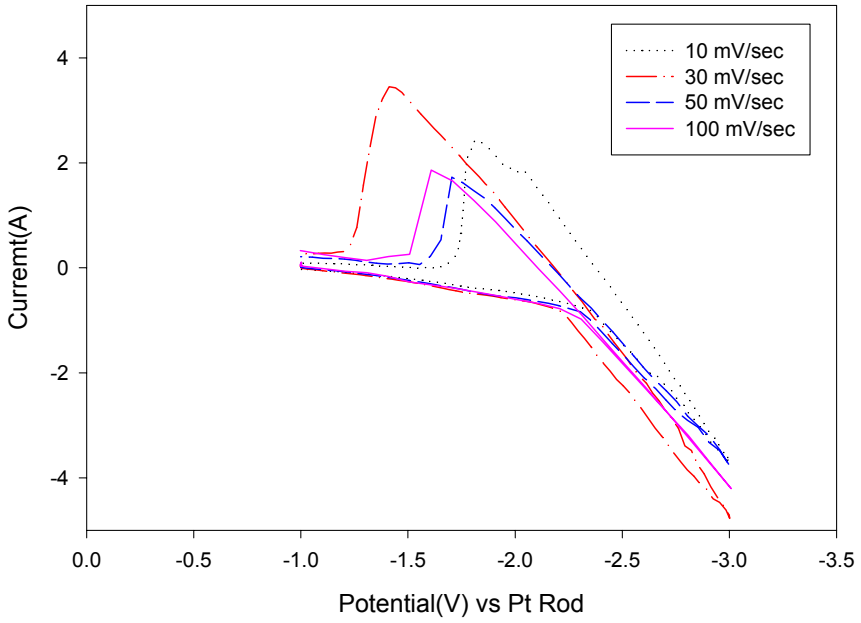


Fig. 9. Cyclic voltammogram of $Li_2O$-$Pr_2O_3$ in LiCl at 650 ℃([$Li_2O$]: 0.28 wt%).

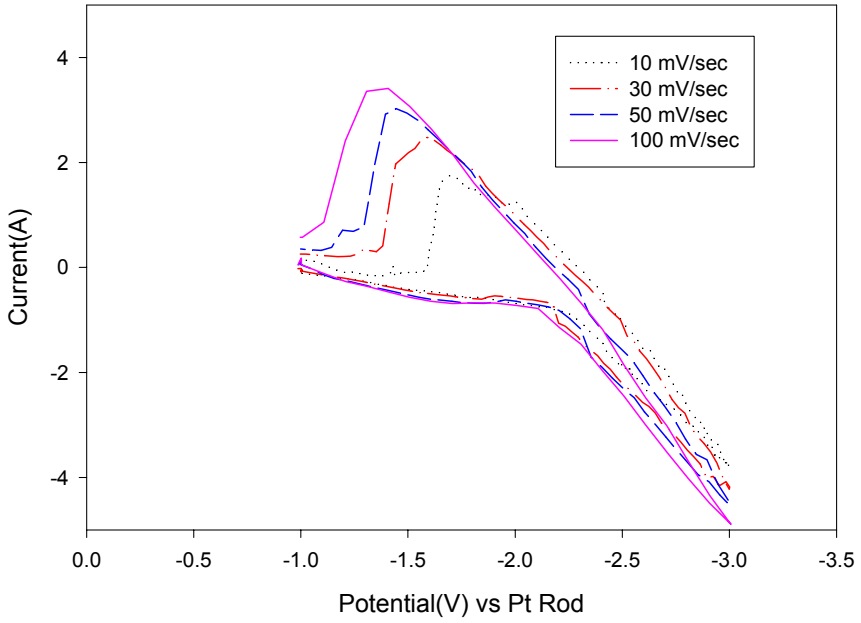


Fig. 10. Cyclic voltammogram of $Li_2O$-$Pr_2O_3$ in LiCl at 650 ℃([$Li_2O$]: 0.42 wt%).

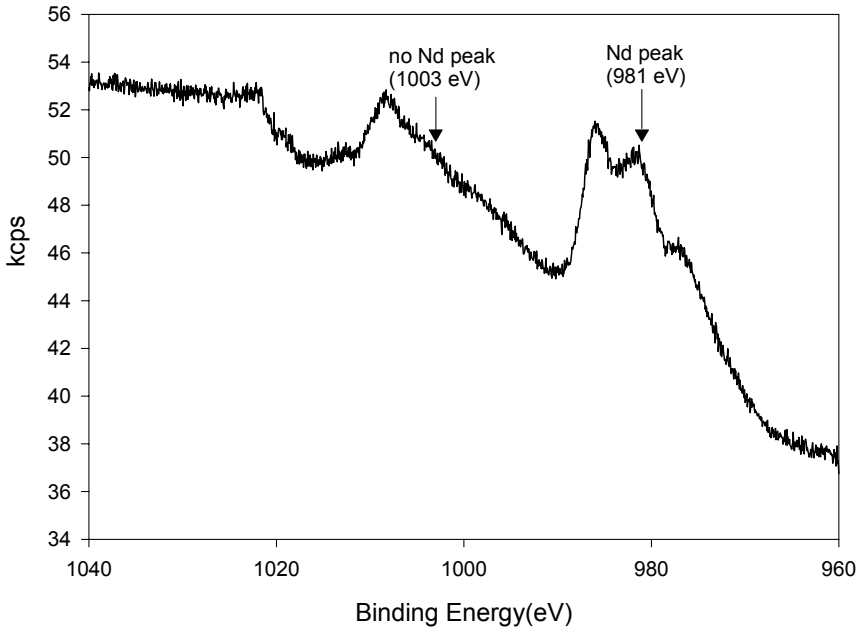


Fig. 11. XPS spectrogram of electrolysis products of $Li_2O$-$Nd_2O_3$ in LiCl at 650 ℃ (Final concentration of $Li_2O$: 1.30 wt%).

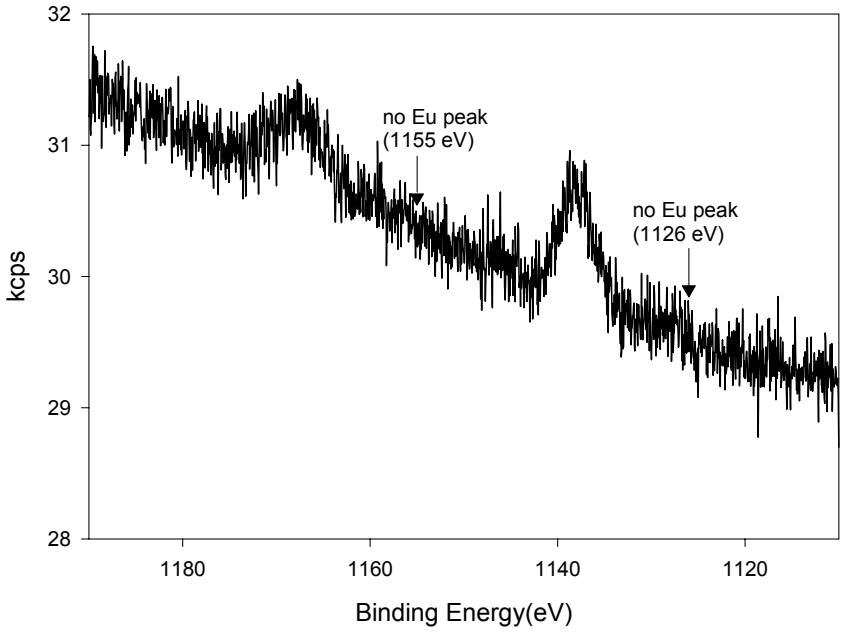


Fig. 12. XPS spectrogram of electrolysis products of $Li_2O$-$Eu_2O_3$ in LiCl at 650 ℃ (Final concentration of $Li_2O$: 1.00 wt%).

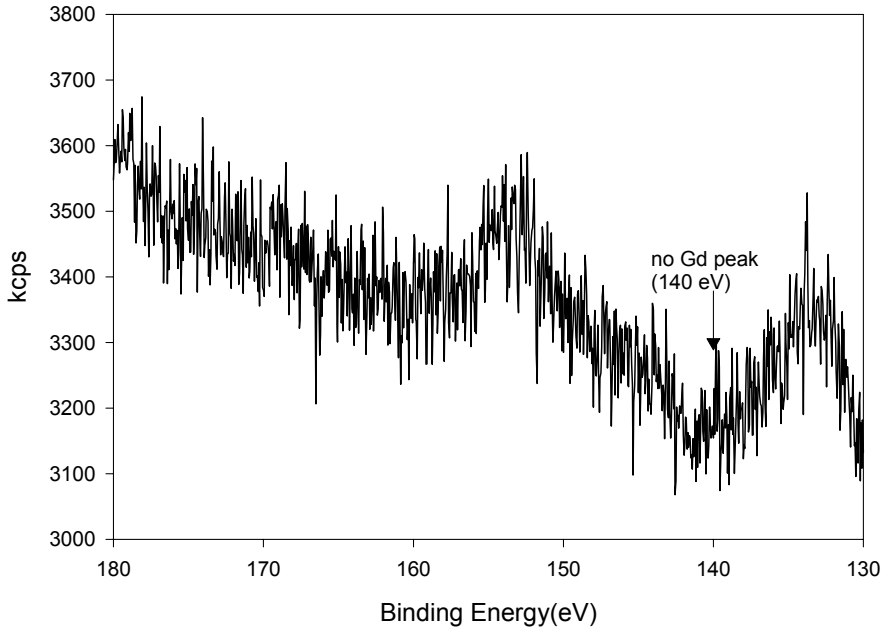


Fig. 13. XPS spectrogram of electrolysis products of $Li_2O$-$Gd_2O_3$ in LiCl at 650 ℃ (Final concentration of $Li_2O$: 0.97 wt%).

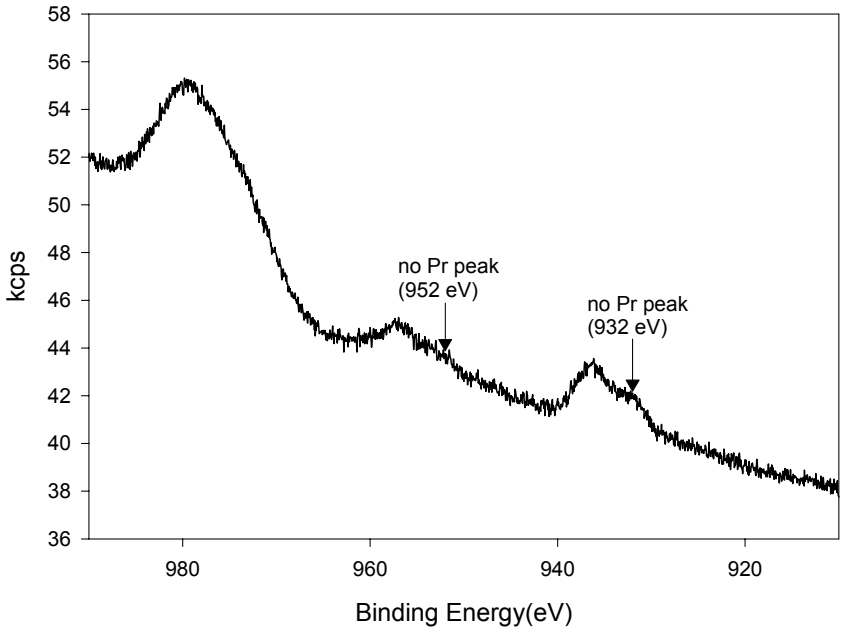


Fig. 14. XPS spectrogram of electrolysis products of $Li_2O$-$Pr_2O_3$ in LiCl at 650 ℃ (Final concentration of $Li_2O$: 0.63 wt%).