

LiCl 용융염에서 전해환원법을 통한 $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_5$ 합금 제조

임종길 · 정상문†

충북대학교 화학공학과
362-763 충북 청주시 서원구 충대로 1
(2014년 7월 19일 접수, 2014년 9월 20일 수정본 접수, 2014년 9월 22일 채택)

Preparation of $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_5$ Alloy by an Electrochemical Reduction in Molten LiCl

Jong Gil Lim and Sang Mun Jeong†

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk 362-763, Korea
(Received 19 July 2014; Received in revised form 20 September 2014; accepted 22 September 2014)

요 약

LiCl 용융염에서 희토류 금속을 포함한 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 복합산화물의 전해환원을 통한 $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_5$ 합금제조에 대한 연구를 수행하였다. $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 복합산화물은 1100 °C에서 소결시에 NiNd_2O_4 (스피넬)과 LaNiO_3 (페로브스카이트) 구조가 생성되었다. 스피넬 및 페로브스카이트 구조는 복합산화물의 전해환원 반응속도를 증가시켰다. LiCl 용융염에서 전해환원 반응 동안 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 복합산화물은 Ni, NiLa_2O_4 등의 다양한 중간생성물을 거쳐 $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_5$ 합금으로 환원됨을 확인할 수 있었다. XRD 분석결과를 통해 최종 생성물인 $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_5$ 의 생성 메커니즘을 제시하였다.

Abstract – The electrochemical behavior of $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ mixed oxide including rare earth resources has been studied to synthesize $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_5$ alloy in a LiCl molten salt. The $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ mixed oxide was converted to NiNd_2O_4 (spinel) and LaNiO_3 (perovskite) structures at a sintering temperature of 1100 °C. The spinel and perovskite structures led a speed-up in the electrolytic reduction of the mixed oxide. Various reaction intermediates such as Ni, NiLa_2O_4 were observed during the electrochemical reduction by XRD analysis. A possible reaction route to $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_5$ in the LiCl molten salt was proposed based on the analysis result.

Key words: Electrochemical Reduction, LiCl, Molten Salt, $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_5$, Rare Earth Resources Metal

1. 서 론

최근 환경적으로 오염을 줄이기 위한 전기자동차(Electrical vehicles, EVs)의 연구가 가속화 되고 있다. EVs 발전을 위한 핵심적인 자원으로 Nickel/metal hydride (Ni-MH) 연구가 대두되고 있다[1]. Nickel/metal hydride (Ni-MH)는 높은 전기화학적 용량, 긴 사이클 및 충방전 특성이 좋아서 배터리로 널리 사용되고 있다[2]. Ni-MH로 잘 알려진 것 중, 성능이 우수한 AB_5 -Type 합금의 연구가 활발히 진행 중이며, 그 중 ReNi_5 (Re: rare earth element) 합금은 높은 수소 저장용량 능력으로 수소저장합금으로 각광 받고 있다[3]. Re (rare earth element)는 희토류 금속으로서 주기율표에서 3족의 스칸듐, 이트륨 및 란타늄 원소를 포함한 17원소로 이루어져 있다. 그 중 자성을 가지고 있는

Nd을 기반으로 NdNi_5 합금과, 수소와의 반응성이 뛰어난 La을 기반으로 한 LaNi_5 합금은 현재 경쟁력을 가지고 있고, 수소 저장용량이 크며, 합금으로서의 능력이 우수하다[4-6]. 하지만 희토류 금속 및 희토함유 합금 제조는 현재 높은 생산 단가를 갖고 있다. 희토류 금속은 현재 열환원법으로 제조되며, 희토류 기반 합금은 열환원법에 의해 생산된 희토류 금속을 용점 이상의 금속을 섞어 합금을 제조한다. 이러한 공정은 높은 온도와, 열환원법의 복잡한 생산 공정으로 높은 생산 단가를 갖고 있다[7]. 이에 비해 고온 용융염 전해환원법은 산화물을 전기화학적 방법으로 고순도 금속으로 전환시키는 방법으로 공정이 간단하고 경제적이다. 고온 용융염 전해환원법은 다양한 금속산화물로부터 고순도 금속을 제조하기 위해 적용되고 있다. 또한 산화물 사용 후 핵연료의 재활용을 위한 파이로 공정에서 산화물 핵연료를 전기화학적으로 금속으로 전환시키기 위한 핵심공정으로 활용되고 있다[8-10]. 전해환원공정에서 금속산화물은 대부분 펠렛으로 제조되어 소결된 후 환원전극으로 사용된다. 용융염 전해시 사용하는 산화전극 재료에 따라 산화전극 생성물이 다르다. 예를 들면, 탄소전극을 산화전극으로 사용할 경우 CO 또는 CO_2 가 전극 표면에서

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: smjeong@chungbuk.ac.kr

‡이 논문은 공주대학교 박규영 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. 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.

생성되어 방출되고, 백금전극 또는 세라믹 전극과 같은 불활성 산화전극을 사용하는 경우에는 O_2 기체가 생성된다[11,12]. 용융염 전해에 사용되는 염들은 다양하지만 금속 산화물의 용해도가 없고, 산소 이온의 이동이 가능한 $CaCl_2$ 기반 용융염과 조업온도를 낮출 수 있는 LiCl 기반 용융염이 주로 사용되고 있다. 용융염 전해환원은 산화물을 전해환원 하여 순수한 금속을 얻을 수 있는 경제적인 방법으로 보고되었다[12-14].

La_2O_3 및 Nd_2O_3 와 같은 희토류 산화물 및 혼합산화물은 산소 친화도가 매우 높고 안정하기 때문에 희토류 산화물 자체만으로는 전기화학적으로 환원되기 어렵다. 특히 $CaCl_2$ 을 전해질로 쓸 경우 전해환원반응 동안 산화물의 형태를 유지하지 못하기 때문에, 조업온도가 낮고 전해반응 동안 안전한 LiCl이 전해질로 적합하다[16,17].

본 연구에서는 LiCl 용융염을 이용하여 $Nd_2O_3-La_2O_3-NiO$ 복합산화물을 전기화학적으로 $La_{0.5}Nd_{0.5}Ni_5$ 합금으로 전환하였다. 복합산화물을 제조하기 위한 소결온도가 전기화학적 금속전환에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 또한 전해환원 공정의 반응 메커니즘을 이해하기 위해 전해셀에 인가되는 전하량을 조절하여 반응중간 생성물을 X-선 회절법(XRD)을 통해 분석하였다. 제조된 금속산화물 및 금속의 표면형상은 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰하였다. 본 연구를 통하여 $La_{0.5}Nd_{0.5}Ni_5$ 합금 제조 조건과 LiCl 용융염을 이용한 전해환원반응의 메커니즘을 제시하였다.

2. 실험

본 연구에서는 용융염 매질로 무수화물 LiCl(순도 98.2%, Samchun), 산화물로 Nd_2O_3 powder(순도 99%, Alfa Aesar), NiO powder(순도 99%, Alfa Aesar), La_2O_3 powder(순도 99.9%, Alfa Aesar), 바인더로 0.5 wt% Zinc stearate (technical grade, Aldrich)를 사용하였다. 수분과의 접촉을 차단하기 위해 시료는 모두 고순도의 아르곤 글러브박스 안에서 보관하였고 $La_{0.5}Nd_{0.5}Ni_5$ 합금을 제조하기 위한 모든 실험도 고순도의 아르곤(Ar) 글러브박스 안에서 수행하였다.

글러브박스는 전기분해 셀과 온도조절기, 아르곤 가스 유입구와 아르곤 및 염소 가스 배출구, 냉각수 장치로 구성된다. Fig. 1은

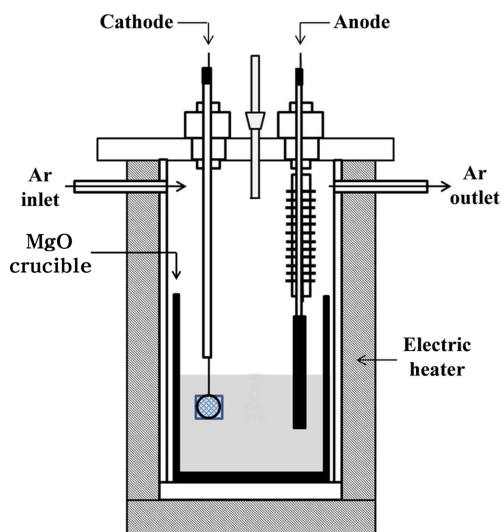


Fig. 1. Experimental apparatus for electrochemical reduction of $Nd_2O_3-La_2O_3-NiO$.

$Nd_2O_3-La_2O_3-NiO$ 산화물의 전기화학적 환원거동을 측정할 실험 장치이다. 실험 장치는 반응기를 가열시키는 원통형의 전기저항로와 LiCl 용융염이 담긴 MgO 도가니, 산화전극, 환원전극으로 구성된 전기분해 셀로 이루어져 있다. 환원전극으로는 바인더 Zinc stearate (0.5 wt%)와 $Nd_2O_3-La_2O_3-NiO$ 산화물 0.117 g, 0.037 g, 0.345 g (Nd:La:Ni 몰비 = 1:1:5)을 혼합하여 펠렛 다이에 넣은 후 프레스기를 이용해 200 bar의 압력을 가해 0.5 g의 펠렛 형태로 제조 후 900, 1000, 1100 °C에서 2 h 소결시킨 것을 Ni net(20 mesh)와 조합시킨 후 Ni wire(직경 2 mm)에 고정시킨 조합전극을 사용하였으며, 산화전극으로는 탄소전극인 그라파이트를 사용하였다. 전해질은 단계적으로 가열하여 650 °C를 계속 유지하였다.

상온에서 MgO 도가니에 390 g의 LiCl을 넣은 후 반응기를 단계적으로 가열하였다. LiCl염이 용융된 후 650 °C로 유지시킨 후 환원전극과 산화전극을 용융염에 담가 전기분해 셀을 구성하였다. $Nd_2O_3-La_2O_3-NiO$ 산화물을 소결온도를 900, 1000, 1100 °C로 달리하여 전해환원반응을 진행하였고, 3.2 V 전압 하에 이론 전하량 대비 300%까지 공급 후 반응을 종료하였다. 전하량에 따른 중간생성물을 살펴기 위해 1100 °C에서 소결시킨 $Nd_2O_3-La_2O_3-NiO$ 복합산화물을 50%, 100%, 200%, 300%의 전하량을 각각 공급하여 실험을 진행하였다. 다른 온도에서 소결시킨 시료 및 환원된 시료의 표면형상 및 결정구조를 관찰하기 위해 펠렛 형태의 시료를 SEM 과 XRD를 이용하여 분석하였다. 환원된 시료의 경우 글러브박스 안에서 충분히 냉각시킨 후 증류수로 세척하여 염을 제거하였다. 그 후 시료를 상온에서 진공건조시켜 수분을 제거한 후 SEM 및 XRD 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 소결온도에 따른 $Nd_2O_3-La_2O_3-NiO$ 복합산화물의 표면 및 결정 분석

희토류합금 제조를 위한 전해환원반응은 전구체인 복합산화물의 결정구조에 영향을 받는다[17,18]. 따라서 본 연구에서 소결온도에 따른 $Nd_2O_3-La_2O_3-NiO$ 복합 산화물의 결정구조 및 표면형상을 분석하였다. Fig. 2는 상기 복합산화물을 소결온도를 달리하여 XRD 분석을 수행한 결과이다. Fig. 2(a)에서 보이는 바와 같이 소결되지 않은 복합산화물 펠렛의 경우 NiO (JCPDS 78-0643), Nd_2O_3 (JCPDS 41-1089), La_2O_3 (JCPDS 05-0602)의 결정구조가 관찰되며, La_2O_3 가 공기 중의 수분을 흡수하여 형성된 $La(OH)_3$ (JCPDS 36-1481) 결정도 관찰된다. 소결온도가 증가함에 따라 $La(OH)_3$ 결정은 사라지게 되며, 1000 °C 이상에서 소결시킨 복합산화물에서는 $NiNd_2O_4$ (JCPDS 21-1274)와 $LaNiO_3$ (JCPDS 34-1028)과 같은 스피넬(spinel) 및 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 복합 산화물이 생성되는 것을 알 수 있다. 이러한 복합 산화물은 원자 간의 거리 및 구조의 특징으로 인해 전기전도도의 증가를 야기하고 Ni 원자와 희토류 원자간(Ni-Nd, Ni-La) 거리를 감소시킴으로써, 희토류 산화물의 전해환원반응을 빠르게 한다[5,16,17].

Fig. 3은 소결온도에 따른 복합 산화물의 SEM 분석 결과이다. 소결온도가 증가함에 따라 복합산화물의 결정구조가 균일해지고 결정입자크기가 증가함을 알 수 있다. 소결온도에 따라서 결정성이 증가하면 전도도 또한 우수해진다고 알려져 있다[19]. Fig. 3(a)에서 (c)로 온도가 높아짐에 따라 결정구조가 커지기 때문에 전도도의 증가를

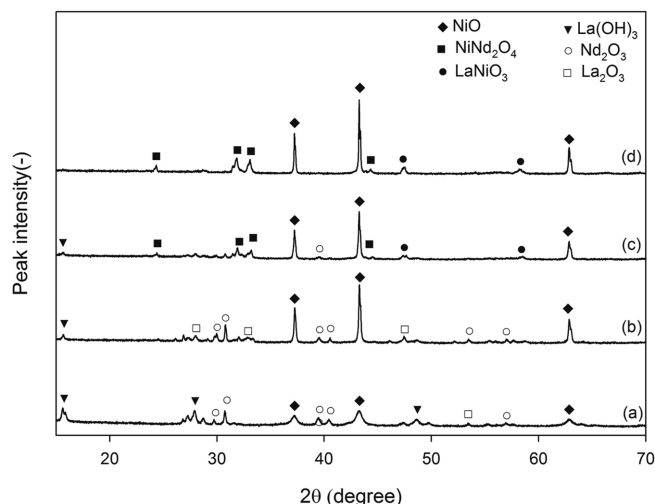


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the samples sintered at different temperature; (a) not sintered, (b) 900 °C, (c) 1000 °C and (d) 1100 °C.

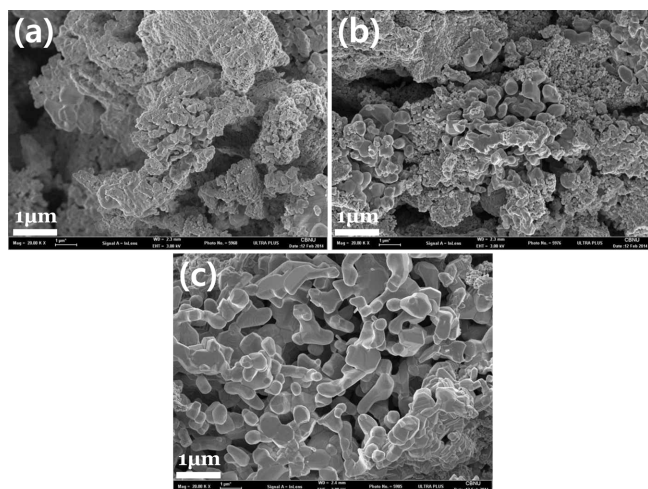


Fig. 3. SEM images of the samples sintered at different temperature; (a) 900 °C, (b) 1000 °C and (c) 1100 °C.

유발하고, 결정구조의 경계면을 통한 전하의 빠른 이동이 가능해서 보다 빠른 전해환원반응이 가능할 것으로 예상된다.

3-2. 일정전압 조건에서 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 산화물의 전해환원거동

$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 복합 산화물의 전해환원반응에서 소결온도에 따른 전기화학적 환원거동을 살펴보기 위해 시간-전류 그래프를 측정하였다. Fig. 4는 3.2 V 일정전압 하에 전하량을 이론 전하량 대비 300%까지 공급하였을 때 전류의 변화를 보여주는 그래프이다. 초기에는 전류가 급격히 증가한 후 감소하여 일정시간이 지나면 전류가 안정화 되는 것을 볼 수 있다. 반응 초기에 전류피크가 생기는 것은 금속 산화물-전해질의 three-phase interlines(3PI)에서 NiO가 환원되는 반응과 관계가 있다[5]. 환원되기 쉬운 NiO가 매우 빠르게 Ni (JCPDS 04-0850) 금속으로 전환되며 이 때의 전극반응속도가 매우 빠르기 때문에 전해환원 초기의 전류피크를 보인다. 반응 후반부에서는 비교적 환원되기 어려운 NiNd_2O_4 와 LaNiO_3 가 환원되는 것으로 보인다. Fig. 4에 보인 바와 같이, 소결온도가 증가할수록 전류의 크기가

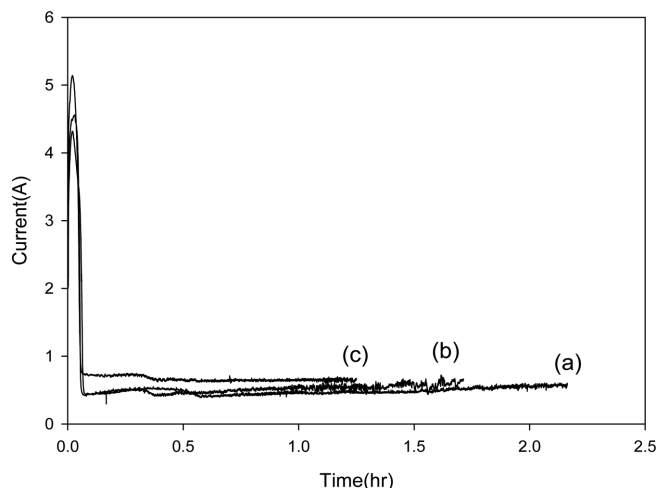


Fig. 4. Current-time curves during electrochemical reduction of $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ at 3.2 V; sintering temperature of (a) 900 °C, (b) 1000 °C and (c) 1100 °C.

높고 이론 전하량 대비 공급시간이 가장 짧다. 반면 소결온도가 낮을수록 전류의 크기가 감소하고 이론 전하량 대비 공급시간이 길어짐을 알 수 있다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 소결온도에 따라 최종적으로 생성되는 복합산화물이 다르기 때문이며, NiNd_2O_4 와 LaNiO_3 과 같은 스피넬 및 페로브스카이트 구조를 갖는 복합산화물의 우수한 전기전도도와 Ni 원자와 희토류 원자간(Ni-Nd, Ni-La) 거리가 줄어들어 먼저 환원된 Ni 금속이 인접한 산소원자를 산화물 격자에서 전해질로 이송시키는 매개체 역할을 하게 되는 것으로 추측된다. 이는 앞에서 말했던 소결온도에 따른 산화물의 결정구조가 전해환원 반응 속도에 미치는 영향을 입증한다.

Fig. 5은 이론 전하량 대비 300%의 전하량을 공급한 후, 환원된 시료에 대한 XRD 분석 결과이다. 300% 전하량 공급 시 소결온도에 상관없이 환원된 시료 모두 $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_5$ 합금이 생성된 것을 볼 수 있다. XRD 피크 강도를 통해 소결온도가 낮은 경우에 환원된 합금의 결정성이 보다 우수한 것으로 나타났다. 이 이유는 소결온도가 높을

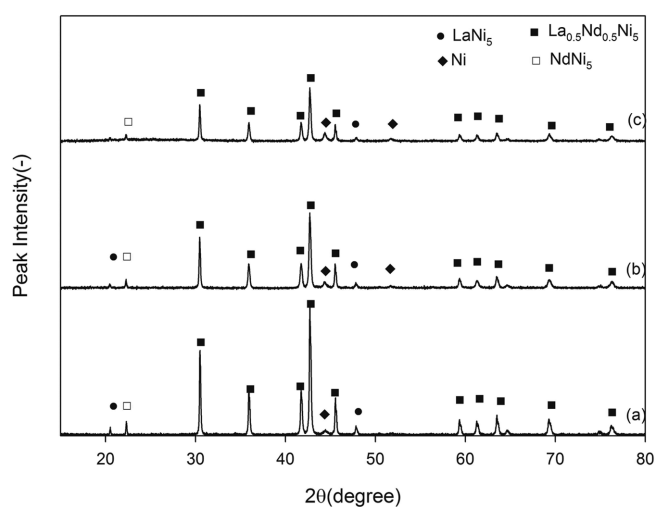


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the reduced samples with different sintering temperature; (a) 900 °C, (b) 1000 °C and (c) 1100 °C.

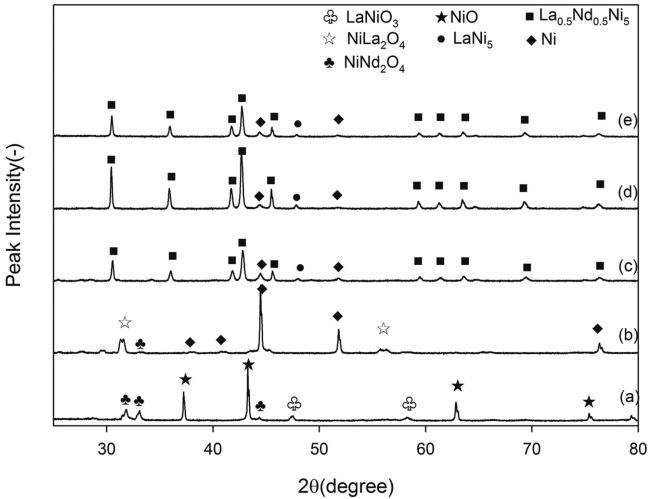


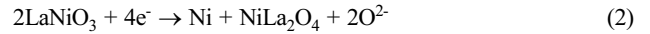
Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the reduced samples with variation of supplied charges; (a) 0%, (b) 500%, (c) 100%, (d) 200% and (e) 300% of the theoretical charges necessary for a complete reduction of Nd₂O₃-La₂O₃-NiO.

수록 이론전하량 대비 300%의 전하를 전해셀로 공급할 때까지 걸리는 시간이 짧기 때문이다. 전해질로 사용되는 용융염의 온도(650 °C)와 고체상 확산(solid state diffusion)을 고려할 때, 반응시간이 짧을수록 환원된 금속원자(La, Nd, Ni)들이 균일한 합금(La_{0.5}Nd_{0.5}Ni₅)으로 배열할 수 있는 충분한 시간이 주어지지 않기 때문인 것으로 추측된다.

3-3. 반응 중간생성물(Reaction intermediate) 분석

Nd₂O₃-La₂O₃-NiO 복합 산화물의 전기화학적 환원반응에서 중간생성물을 파악하기 위해서 3.2V의 전압을 인가한 후 이론전하량 대비 50%, 100%, 200%, 300%의 전하량을 가해준 시료를 분석하였다.

Fig. 6은 반응 중간생성물에 대한 XRD 분석 결과이다. 이론 전하량 대비 50%의 전하량이 공급된 경우 NiO가 Ni 금속으로 빠르게 환원되며 NiO의 특성피크는 사라지게 된다. 또한 흥미로운 점은 LaNiO₃(페로브스카이트)의 복합 산화물이 NiLa₂O₄(스피넬)로 환원됨을 확인할 수 있었다. 이와 관련된 전해환원 반응식은 다음과 같이 제안될 수 있다.



전기분해 셀에 이론전하량 대비 100% 이상의 전하량이 공급된 이후에는 Ni 금속피크 강도가 현저하게 작아지며, La_{0.5}Nd_{0.5}Ni₅ 합금이 관찰되기 시작하였다. 이와 관련된 산화물 환원전극의 전기화학반응식은 다음과 같이 제안될 수 있다.

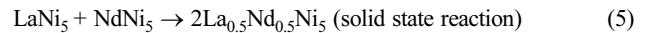
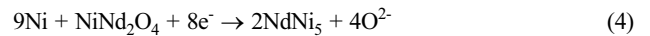
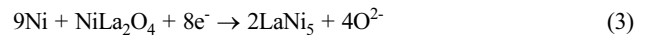


Fig. 7은 인가된 전하량에 따른 전해환원된 시료의 SEM 분석 사진이다. Fig. 7(b)는 (a)에서 전해환원 전 균일하고 소결형태가 우수했던 모습과 달리 정육면체 형태의 결정모습이 관찰된다. 이는 반응 중간생성물인 큐빅 스피넬(cubic spinel) 구조의 NiLa₂O₄ (JCPDS 80-1346)이며, 100% 전하량이 공급된 시료의 XRD 분석을 통해서 peak가 나타나지 않는 것과 SEM 분석을 통해서 큐빅 형태의 결정모습이 관찰되지 않는 것으로 보아 큐빅 스피넬 구조인 NiLa₂O₄가 LaNi₅ (JCPDS 42-1191) 금속으로 빠르게 환원됨을 알 수 있다. 또한 100% 전하량이 공급되는 시점에서 산화물에서 격자산소가 빠져나가면서 La_{0.5}Nd_{0.5}Ni₅ 합금이 생성되는데 생성초기 일차 금속입자(primary metal particle)의 크기가 100 nm 이하인 것으로 확인된다. 반응시간이 증가함에 따라 금속입자는 점점 자라게 되어 300%의 전하량을 공급하였을 때 금속입자의 크기가 1 μm까지 성장하게 된

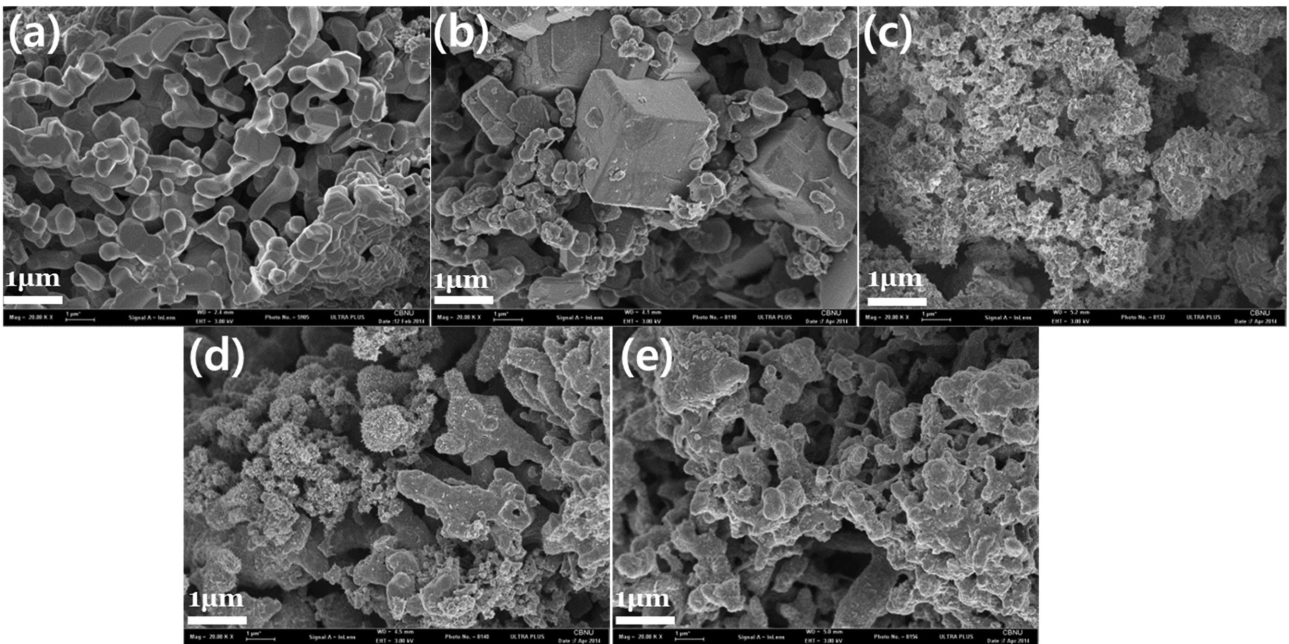


Fig. 7. SEM images of the reduced sample with a variation of the supplied charges; (a) 0% (fresh mixed metal-oxide), (b) 50%, (c) 100%, (d) 200%, (e) 300% of the theoretical charges necessary for a complete reduction of Nd₂O₃-La₂O₃-NiO.

다. 환원반응이 진행되기 전인 Fig. 7(a)와 비교할 때, 최종적으로 생성된 La_{0.5}Nd_{0.5}Ni₅ 합금은 입자간 기공이 커짐을 확인할 수 있다. 이는 금속산화물과 금속간의 밀도 차에 의한 것으로 금속산화물에서 격자산소가 전기화학적으로 제거되면서 금속으로 전환될 때 금속입자의 수축으로 인해 기공이 발달하게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 LiCl 용융염에서 Nd₂O₃-La₂O₃-NiO 복합산화물이 전해환원법을 통하여 La_{0.5}Nd_{0.5}Ni₅ 합금 생성에 대한 전기화학적 반응 특성에 대해서 고찰하였다. Nd₂O₃-La₂O₃-NiO 복합산화물은 1100 °C에서 소결 시 NiNd₂O₄(스피넬), LaNiO₃(페로브스카이트) 형태의 결정 구조를 보였다. XRD를 분석을 통해 Nd₂O₃-La₂O₃-NiO 복합 산화물이 Ni, La₂NiO₄ 등의 다양한 중간생성물을 거쳐 La_{0.5}Nd_{0.5}Ni₅ 합금으로 환원됨을 확인할 수 있었다. 소결온도가 증가할수록 복합 산화물의 전해환원 반응속도가 증가하였다. 이론전하량 대비 300% 전하량이 공급된 경우 소결온도에 상관없이 La_{0.5}Nd_{0.5}Ni₅ 합금을 제조할 수 있었다. 본 연구를 통해 전해환원 공정을 통한 희토류합금 제조 가능성을 확인하였다.

감 사

이 논문은 2013학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었습니다.

References

- Schlapbach, L. and Züttel, A., "Hydrogen-storage Materials for Mobile Applications," *Nature.*, **414**(6861), 353-358(2001).
- Tliha, M., Mathlouthi, H., Lamoumi, J. and Percheron-Guegan, A., "Electrochemical Kinetic Parameters of a Metal Hydride Battery Electrode," *Int. J. Hydrog. Energy*, **32**(5), 611-614(2007).
- Zhao, B., Wang, L., Dai, L., Cui, G., Zhou, H. and Kumar R., "Direct Electrolytic Preparation of Cerium/nickel Hydrogen Storage Alloy Powder in Molten Salt," *J. Alloys Compd.*, **468**(1), 379-385(2009).
- Drašner, A. and Blažina, Ž., "The Effect of Substitution of ga for ni on the Hydrogen Sorption Properties of NdNi₅," *J. Alloys Compd.*, **381**(1), 188-191(2004).
- Zhu, Y., Wang, D., Ma, M., Hu, X., Jin, X. and Chen, G Z., "More Affordable Electrolytic LaNi₅-type Hydrogen Storage Powders," *Chem. Commun.*, 2515-2517(2007).
- Yoon, H. S., Kim, C. J., Chung, K. W., Lee, S. J., Joe, A. R., Shin, Y. H., Lee, S. I., Yoo, S. J. and Kim, J. G., "Leaching Kinetics of Neodymium in Sulfuric Acid from E-scrap of NdFeB Permanent Magnet," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**(4), 706-711(2014).
- Nam, S. U. and Paik, Y. H., "A Study on the Production of Nd-Fe Mother Alloy from Nd₂O₃ by the Molten Salt Electrolysis," *J. Korean Inst. Met. Mater.*, **31**(9), 1156-1161(1993).
- Choi, E. Y., Hur, J. M., Choi, I. S., Kwon, S. G., Kang, D. S., Hong, S. S., Shin, H. S., Yoo, M. A. and Jeong, S. M., "Electrochemical Reduction of Porous 17 kg Uranium Oxide Pellets by Selection of an Optimal Cathode/anode Surface Area Ratio," *J. Nucl. Mater.*, **418**(1), 87-92(2011).
- Choi, E. Y., Hong, S. S. Park, . Im, H. 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).
- Ryu, H. Y., Jeong, S. M. and J. G Kim, "Electrochemical Behavior of Mg²⁺ ions in MgCl₂-CaCl₂-NaCl Molten Salt," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(6) 939-944(2012).
- Chen, G. Z., Fray, D. J. and Farthing, T. W., "Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride," *Nature*, **407**(6802), 361-364(2000).
- Ma, M., Wang, D., Wang, W., Hu, X., Jin, X. and Chen, G. Z., "Extraction of Titanium From Different Titania Precursors by the FFC Cambridge Process," *J. Alloys Compd.*, **420**(1), 37-45(2006).
- Chen, G. and Fray, D., "Understanding the Electro-reduction of Metal Oxides in Molten Salts," *Light Metals* 881-886(2004).
- Qiu, G, Feng, X., Liu, M., Tan, W. and Liu, F., "Investigation on Electrochemical Reduction Process of Nb₂O₅ Powder in Molten CaCl₂ with Metallic Cavity Electrode," *Electrochim. Acta.*, **53**(12), 4074-4081(2008).
- Kim, P., Xie, H., Zhai, Y., Zou, X. and Lang, X., "Direct Electrochemical Reduction of Dy₂O₃ in CaCl₂ Melt," *J. Appl. Electrochem.*, **42**(4), 257-262(2012).
- Ji, H. S., Ryu, H. Y., Jeong, S. M. and Cho, S. W., "Fast Electrochemical Synthesis of NdNi₅ Hydrogen Storage Alloy in Molten Salt," *Chem. Lett.*, **42**(10), 1182-1184(2013).
- Abdelkader, A. M., Hyslop, D. J. S., Cox, A. and Fray, D. J., "Electrochemical Synthesis and Characterization of a NdCo₅ Permanent Magnet," *J. Mater. Chem.*, **20**, 6039-6049(2010).
- Zhang, Y., Yin, H., Zhang, S., Tang, D., Yuan, Z., Yan, T., Zheng, W. and Wang, D., "Preparation of CeNi₂ Intermetallic Compound by Direct Electro Reduction of Solid CeO₂-2NiO in Molten LiCl," *J. Rare Earths.*, **30**(9), 923-927(2012).
- Kim, D. S., Cho, P. S., Lee, J. H., Kim, D. Y. and Lee, S. B., "Improvement of Grain-boundary Conduction in Gadolinia-doped Ceria Via Post-sintering Heat Treatment," *Solid State Ion.*, **177**(19), 2125-2128(2006).