

용융염의 용매로서의 특성과 그 열역학

백 영 현

고려대학교 금속공학과

서울 성북구 안암동 1가

Fused Salts as Solvent System and their Thermodynamics

Young Hyun Paik

Dept. of Met. Eng. Korea University

1 Anam-dong Sunbuk-ku Seoul 136-701

1. 서 론

물은 극성분자(polar molecule)로 되어 있어 무기 염류에 대한 용해도가 크며 상온에서 안정하고 취급하기가 용이하여 용매로서 널리 쓰이고 있다. 특히 물은 얻기 쉽고 저렴하다는 장점들도 빼놓을 수가 없다. 따라서 습식야금, 전기분해, 전기도금등을 위한 매체로서 광범위하게 물이 사용되고 있다. 그러나 물은 비중이 높고 비등점이 낮아 사용온도 구역이 극히 제한되어 있으며, 분해전압이 낮고 전기전도도가 적은 전기화학적 용매로서의 단점을 가지고 있다. 그리고 알카리토금속과 같이 산화력이 강한 금속과는 쉽게 반응을 하므로 수용액중에서 이들 금속의 전해채취가 불가능하다.

용융염은 전통적으로 알루미늄, 마그네슘, 나트륨 및 불소등의 제조에 사용되고 있다. 그러나 과거 약 40년전부터 용융염의 야금학적 및 전기화학적 중요성 등이 인정되어 이에대한 연구활동이 활발히 전개되어 왔다. 또한 용융염은 핵반응로의 연료, 희석제(diluent) 및 조절제(moderator)의 성분으로서의 특성들 때문에 광범위한 연구들이 이루어져 이의 물리화학적, 전기화학적 성질들이 밝혀지는 계기를 마련하였다. 근래에 와서 용융염에 관하여 집중연구되고 있는 분야는 고온전지, 연료전지(fuel cell), 촉매, 태양에너지, 금속정제 그리고 표면처리등에 관계되는 분야들이다.

용융염들 중에서도 가장 잘 알려진 것은 불화알카리(alkali fluoride)류 및 그 혼합물이다. 이중에서도 NaF-KF 2원계의 공정조성(40mol% NaF, mp722°C)과 그리고 42.0mol% KF, LiF-NaF-KF 3원계의 공정조성(46.5mol% LiF, 11.5mol% NaF 그리고 42.0mol% KF, mp 459°C)이 많이 연구되었다. 이 FLINAK는 용점이 낮은 3원계이며 사용온도는 용점으로부터 900°C까지 이고 비교적 많은 전기화학적 자료가 알려져 있는 용매이다.¹⁾ 금속을 함유하는 물질 즉 광석이나 광재(slag)로부터 금속을 용해시킬수 있는 용융염은 염화염들인데 이중에서도 KCl-LiCl 2원계의 공정염(41.6 mol% KCl, mp 450°C)에 관한 연구가 많이 이루어졌다.²⁾

이 혼합염에 대한 금속산화물들의 용해도는 거의 없지만 염화제(chlorinating agent)의 사용에 따라 금속산화물들을 선택적으로 용해시킬 수 있다. 이와 같은 특성은 금속의 제련이나 정제에 그리고 더 나아가서 용융염 전해욕중의 불순물들을 제거하는데 대단히 유용하다.

용융염중에서 금속, 비금속 또는 화합물을 전착시키는 방법이 근래에 많은 관심을 끌고있다. 일례로서 코발트-희토금속을 금속간 화합물들은 미분영구자석(fine-particle permanent magnet)을 위한 자료로서 대단히 중요시된다.³⁾ 이와같은 영구자석 미분은 보통 고순도의 코발트와 희토금속으로부터 제조되기 때문에

대단히 고가인 단점이 있다. Morrice등⁴⁾은 불화용융 염을 사용하여 혼합희토금속으로부터 코발트-희토 금속의 금속간 화합물을 쉽게 제조하는 방법을 제시하였다.

여기서는 공업적으로 중요시되는 용융염들과 이들의 특성을 소개하고 하나의 용매계로서 수용액과 같은 원리를 적용하여 설명하였다. 이와 아울러 용융염을 열역학적으로한 농도, 활용도, 표준상태 및 표준전위에 대한 정의를 각각하였고 이를 기초로하여 용융염중 금속산화물에 대한 용해도적(solubility product)의 열역학적 계산법을 상세히 소개하였다.

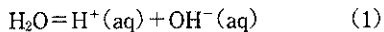
2. 용융염의 특성

용융염(fused salt)은 수용액과는 달리 비교적 새로 알려진 용매이며 근래에는 금속과정이나 전기화학 분야에서 널리 응용되고 있다.

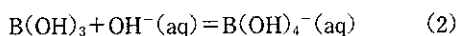
용융염을 정확히 정의하기는 어렵지만 대체적으로 이온성 화합물이 액상으로 되었을 경우를 지칭한다고 할 수 있다. 용융염에는 할로겐(halogen)계의 염 및 알칼리 또는 알칼리토금속(alkaline earth metal salt)등이 이에 속한다.

이들은 목적에 따라 순수한 상태로 사용하던가 또는 혼합물을 만들어 사용하기도 한다. 다음 표1은 용매로 흔히 사용하는 용융염과 함께 물의 물리화학적 성질들을 수록한 것이다.

물은 용매로 가장 많이 사용되고 있으며 상온에서 다음과 같이 전리(dissociation)되는 특성을 가지고 있다.



여기서 "aq"는 수용액을 의미한다. 식(1)에서 H^+ 이온과 OH^- 이온의 농도가 같을때 이수용액을 중성(neutral)이라하고 H^+ 이온농도가 상대적으로 높을때를 산성 그반대의 경우를 염기성이라고 한다. 수용액을 산성으로 만드는 방법에는 두가지가 있다. 즉 HCl과 같은 산을 첨가하여 H^+ 이온의 농도를 증가시키는 방법과 붕산(boric acid)과 같이 OH^- 이온의 농도를 상대적으로 감소시키는 물질을 첨가하는 방법이다.

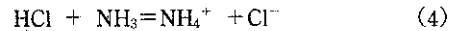


이와같이 수소이온의 농도를 증가시키는 물질들, HCl과 $\text{B}(\text{OH})_3$ 을 산이라 부른다. 염기의 경우도 같은 방법으로 정의한다. 수용액의 산도(또는 염기도)에 따라

물질들의 용해도나 이온들의 성격이 크게 달라지기 때문에 수용액을 특성지우는 방법으로 pH(또는 pOH)척도를 사용한다. pH의 정의는 다음과 같다.

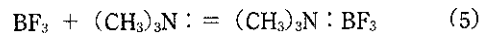
$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+) \quad (3)$$

식(3)에 따르면 pH값이 양의값으로 클때 염기성이고 적을때 산성이며 상온에서 pH=7일때 중성이 된다. 이와같은 Arrhenius-Ostwald의 산과 염기에 대한 정의와는 달리 Bronsted-Lowry는 이를 용매가 관계되지 않는 계로 일반화 하였다. 즉 산은 수소이온(proton)의 donor이고 염기는 이의 acceptor라고 정의하였다. 따라서 산, 염기의 반응은 산에서 수소이온이 염기로 이동하여 다른산과 염기를 형성하는 과정이며 앞의 것을 원래의 염기에 대하여 공액산(conjugate acid), 다음의 것을 공액염기라 칭한다. 그 반응의 한예는 다음과 같다.



산 염기 공액산 공액염

그러나 Lewis⁵⁾는 산과 염기에 대한 정의를 한층 더 일반화 하였다. 즉 산은 전자쌍(electron pair)의 acceptor이고 염기는 한전자쌍의 donor이며, 중화는 전자쌍의 donor와 acceptor사이에서 새로운 공유결합(covalent bond)을 형성하는 반응이다. 그 한 예를 보면 다음과 같다.



용융염 화학과 전기화학의 분야에서 산 염기의 개념이 약 50년전에 Lux⁶⁾와 Flood⁷⁾ 등에 의하여 제시된바 있으며 용융염을 특성지우는 가장 중요한 개념이 되었다. 용융염에 있어서 산 염기를 정의할때 염기는 단순 음이온들, 즉 O^{2-} , Cl^- 및 F^- 와 같은 것들이다. Lewis의 정의에서와 같이 염기와 결합하는 물질을 산이라고 한다. 따라서 많은 종류의 용융염계에 있어서 산이 염기와 결합하는 강도를 나타내는 척도가 필요하다. 물론 이척도는 산과 염기의 종류에 따라 다르기 때문에 다음과 같이 산도(acidity)를 구별한다.

※산소염도(oxoacidity) : 염기 O^{2-} 에 대한 산도

※염소산도(chloracidity) : 염기 Cl^- 에 대한산도

※불소산도(fluoroacidity) : 염기 F^- 에 대한 산도

혼합용융염 즉 $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$ 계의 경우를 보면 활동도 스케일은 염의 조성에 따라 좌우되기 때문에 간단히 정의하기가 어렵다. 일례로 이 혼합염이 같은 몰비로 되어 있다면 이 염중에는 Na^+ 이온과 AlCl_4^- 이온이

주로 존재하게 되는데 여기서 $AlCl_4^-$ 이온도 다음과 같이 반응한다.



여기서 Lewis의 개념에 따르면 Cl^- 이온은 염기(전자쌍 donor)이고 $AlCl_3$ 와 $AlCl_4^-$ 는 산(전자쌍 acceptor)이 된다. 평형관계를 보면 Cl^- 이온의 활동도가 크게 변화하더라도 실질적으로 $AlCl_4^-$ 이온의 활동도는 거의 영향을 받지 않는다. 따라서 이 계는 P^{Cl^-} 스케일로 특징지을 수 있다. 그러나 2 : 1의 $AlCl_3-NaCl$ 혼합염계에 있어서는 $AlCl_4^-$ 이온과 $Al_2Cl_7^{3-}$ 이온의 활동도가

실질적으로 거의 같으며 완충액(buffer)을 이루고 있기 때문에 P^{Cl^-} 값은 고정되어 더 이상 활동도 스케일로서의 의미를 상실하게 된다.

용매 그 자체가 분해함에 따라 산 염기의 계를 형성하는 특별한 경우도 있다. 이 개념 즉 용해산도(solvacidity)에 따르면 탄산염, 붕산염, 황산염 또는 수산화물등과 같이 음이온이 O^{2-} 이온의 donor로 작용할때 이 계는 산소산도(oxoacidity)에 의하여 규정한다. 반면에 용매의 음이온이 Cl^- 이온 donor로 작용할때 즉 앞에서와 같이 $AlCl_3$ 나 $ZnCl_2$ 의 경우에는 염소산도(chloracidity)로 이계를 규정하게 된다.

TABLE 1. Characteristics solvent system.¹⁾

system	Composition mol%	Temp. of Standardization			Density kg/ℓ	Conductivity $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Surface tension N/M
		MMW	K	mp.K			
Water	H ₂ O, 100	18.00	298(25°C)	273	0.9771	1×10^{-6}	0.07197
Lithium chloride - potassium chloride, eutectic	LiCl, 59 KCl, 41	55.59	723(450°C)	625	1.68 ± 0.001	$1.572 \pm ?$	0.1302 ± 0.0002
Sodium chloride - potassium chloride, equimolar	NaCl, 50 KCl, 50	66.50	1000(727°C)	931	1.5630 ± 0.0003	2.418 ± 0.005	0.1069 ± 0.0002
Magnesium chloride - potassium chloride, mixture	MgCl ₂ , 32.5 KCl, 67.5	81.27	748(475°C)	683	1.63 ± 0.02	0.01	0.097
Magnesium chloride - sodium chloride - potassium chloride, mixture	MgCl ₂ , 50 NaCl, 30 KCl, 20	80.05	748(475°C)	669	2.0 ± 0.2	1.18	
Lithium sulfate - potassium sulfate, eutectic	Li ₂ SO ₄ , 80 K ₂ SO ₄ , 20	122.81	898(675°C)	808	2.090 ± 0.002	1.282	Not available
Lithium nitrate - potassium nitrate, eutectic	LiNO ₃ , 43 KNO ₃ , 57	87.28	450(177°C)	405	1.973 ± 0.002	0.223	0.1194
Sodium nitrate - potassium nitrate, equimolar	NaNO ₃ , 50 KNO ₃ , 50	93.05	523(250°C)	501	1.947 ± 0.010	0.510 ± 0.003	0.1205
Aluminum chloride - sodium chloride, eutectic	AlCl ₃ , 63 NaCl, 37	105.63	448(175°C)	390	1.640 ± 0.001	0.239 ± 0.004	Not available
Aluminum chloride - sodium chloride, equimolar	AlCl ₃ , 50 NaCl, 50	95.89	448(175°C)	427	1.692 ± 0.001	0.430 ± 0.003	Not available
Aluminum chloride - Sodium chloride - potassium chloride, eutectic	AlCl ₃ , 66 NaCl, 20 KCl, 14	110.13	423(150°C)	366	$1.687 \pm ?$	Not available	Not available
Sodium hydroxide - potassium hydroxide, eutectic	NaOH, 51 KOH, 49	47.89	500(773°C)	458	1.81 ± 0.062	$1.40 \pm ?$	Not available

Sodium thiocyanate - potassium thiocyanate, eutectic	NaSCN, 26.3 KSCN, 73.7	92.83	435(718°C)	401	1.617±?	0.08±?	Not available
Lithium acetate - sodium acetate - potassium acetate, mixture	H3CCOOLi, 20 H3CCOONa, 30 H3CCOOK, 50	86.88	495(778°C)	435	1.4	0.05±0.02	Not available
Lithium fluoride - sodium fluoride - potassium fluoride, eutectic (FLINAK)	LiF, 46.5 NaF, 11.5 KF, 42.0	41.28	773(500°C)	732			
Sodium metaphosphate, potassium metaphosphate, equimolar	NPO3,50 KP3,50	110.2	973(700°C)	840	2.231±?	Not available	Not available
Lithium carbonate - sodium carbonate, equimolar	LiCO3, 50 NaCO3, 50	74.97	823(550°C)	770	2.029±0.003 (eutectic)	1.73±0.03	0.2903 (eutectic)

All values of temperature dependent properties are given at the temperature of standardization. This temperature is always given in Kelvin. If the temperature of standardization is defined in Kelvin as well the following Celsius equivalent is in square brackets, < > : if the temperature of standardization is defined by consensus in Celsius the following Celsius equivalent is in parenthesis, (). The abbreviation MMW denotes mean molecular weight. Approximate values are indicated by the symbol. The more common units for surface tension can be obtained from the relationship that 1 N/m=1000dyne/cm. Further details of these properties, and additional data, are found in the appropriate chapters.

3. 용융염의 열역학적계

1) 용질과 용매

한 물질에 이보다 상대적으로 적은량의 타물질을 용해시켰을때 먼저 것을 용매(solvent)라고 하고 뒤의 것을 용질(solute)이라고 한다. 용액중에서 용질의 농도는 보통 몰농도(molar concentration, 용액 1ℓ당 용질의 몰수), 몰랄농도(molal concentration, 용매 1 kg당 용질의 몰수)또는 몰분율(mole fraction, 용액의 몰당 용질의 몰수의 비인데 용액의 몰수는 용매 와 용질의 몰수의 합이 된다.) 등으로 표시된다. 그러나 몰랄농도와 몰분율은 용액대신 용매 1kg 그리고 용매의 몰수로 각각 표시하여도 계산상에 큰 영향을 미치지 않는다.

용질의 농도가 대단히 낮다면 이 용액은 무한희석(infinitely dilute)이라고하고, 무한희석에서 용매는 용질에 의하여 그 열역학적 성질들이 영향을 받지 않으며 그 반대도 마찬가지라는 의미를 갖는다. 무한희석의 정도는 용매, 용질, 농도 및 관계되는 열역학적 특성에 따라 다를 수 있다. 용매의 성질에 영향을 미치지 않는 범위내에서 하나 또는 그이상의 용질을 용매에 용해시켰을때 이것을 용매계(solvent system)라고 한다.

용매계에서 용매의 활동도는 Raoult의 법칙을 따르며

그농도(몰분율)와 같은값을 갖는다. 그러나 주어진 용매계에서 용매의 농도는 그 조성은 늘 일정하기 때문에 관계에 따라 용매의 활동도는 1로 정의한다. 이와같은 정의는 용매의 어떤 조성에 대하여도 동일하게 적용된다. 예를 들면 용융 LiCl-KCl공정염을 용매로 하였을때 Li⁺이온의 활동도는 1이 된다. 그러나 용매계에 있어서 용질의 거동은 일반적으로 Raoultian이라기 보다는 오히려 Henrian이 더 적합하다. Henrian거동이라함은 용질의 활동도가 농도(몰분율)와 같지않고 상호비례관계에 있음을 의미한다. 용질의 농도는 용매의 성질에 영향을 주지않고 임의로 변화시킬수 있기 때문에 용질의 활동도는 농도에 따라 정확히 정의되어야 한다. 즉 Henrian범위내에서 Henrian활동도계수는 1이 되지만 그 밖의 농도구역에서 활동도계수는 실험적으로 정확히 측정되어야 한다.

용융염중에서 한 화학종의 활동계수는 상태도로부터 이론적으로 계산할 수 있다. 다음에서는 KCl-LiCl공정염 중에서 K⁺ 및 Li⁺이온들의 활동도 계수를 구하는 방법을 소개한다. Aukrust등⁸⁾에 의하여 측정된 KCl-LiCl의 2원상태도는 그림 1과 같다. 이들에 따르면 공정조성은 KCl 41.6mole% 이고 공정점은 627 K이다. 액상선으로부터 계산한 KCl의 몰과잉자유에너지(molar excess free energy)값들을 그림 2에 표시하였다.

여기에는 Aukrust와 Richards 등⁸⁾이 측정 한 결과들을 함께 표시하였다. 이 직선의 방정식은 다음과 같이 된다.

$$G\text{Tln}\gamma_{\text{K}^+} = -3200X_{\text{Li}^+}^2; \text{KCl}(\text{LiCl}(1)) \quad (8)$$

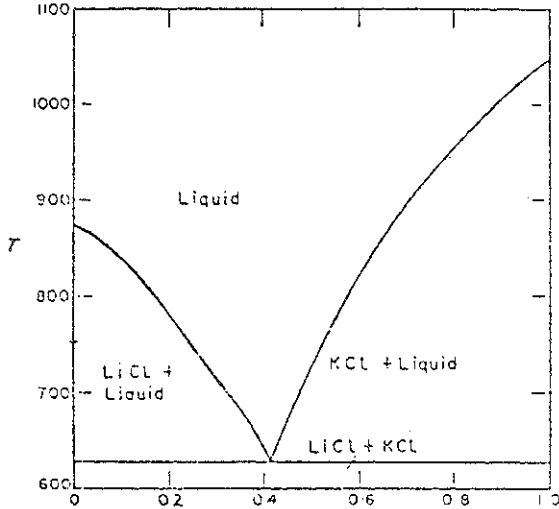


Fig. 1. The LiCl-KCl phase diagram⁸⁾.

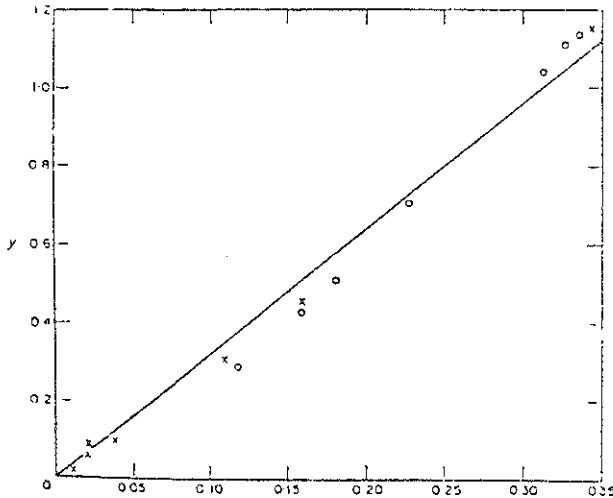


Fig. 2. The KCl liquidus of the LiCl-KCl system. $\text{KCl}(\text{LiCl}:1)$; $y = -RT \ln \gamma_{\text{in}} \text{ kcal}$. x, Aukrust; o, Richards.⁸⁾

식(8)은 모든조성에 대하여 100cal 이내로 잘 일치하고 있음을 볼수있다.

이와같은 사실은 단순 정상용액(simple regular-solution)으로 간주할 수 있음을 의미한다. 따라서 공정

점에서 식(8)로 부터 다음식을 얻는다.

그러므로 743 K(470°C), 공정점에서 K^+ 이온의 활동도계수의 값은

$$RT \ln \gamma_{\text{K}^+} = -1150; \text{KCl}(\text{LiCl}(1), X_{\text{K}^+} = 0.416) \quad (9)$$

$\gamma_{\text{K}^+} = 0.459$ 이 되며 식(8)은 모든조성에 대하여 적용되므로 LiCl에 대하여도 적용하면

$$RT \ln \gamma_{\text{Li}^+} = -3200X_{\text{K}^+}^2; \text{LiCl}(\text{KCl}(1)) \quad (10)$$

$RT \ln \gamma_{\text{Li}^+} = -550; \text{LiCl}(\text{KCl}(1), X_{\text{Li}^+} = 0.584) \quad (11)$
이 되고 같은온도 743K에서 $\gamma_{\text{Li}^+} = 0.688$ 의 값을 갖는다. 그러나 실제 실험값은 $\gamma_{\text{Li}^+} = 0.6635^{10)}$ 인 것으로 보아 상태도로부터 정확한 활동도계수의 계산은 기대하기 어려운 것으로 간주된다.

2) 표준상태의 결정

용융염중에서 표준기전력(standard electromotive force)을 측정할때 표준상태는 측정방법과 용융염의 종류에 따라 적절히 선택할 수 있다.

열역학에서 가장 많이 사용하는 표준상태는 금속이나 기체의 경우 1기압하에서 가장 안전한 순수물질로 정한다. 그러나 이 표준상태는 용융염계를 구성하는 화학종들에 대하여는 적용할 수 없다. 왜냐하면 용매 그 자체에 의하여 영향을 받은 화학종(chemical species) 예를 들면 용융염 KCl중의 Cl^- 이온과 같은 화학종은 용매에 의하여 영향을 받게 된다. 따라서 이와 같은 화학종에 대한 표준상태는 1기압, 주어진 용융염과 온도에 있어서 화학종의 실제 상태로 정의한다. 한편 용질 화학종에 관한, 예를들면 Fe^{2+} 와 같은 이온에 대한 표준상태의 정의는 실질적으로 더욱 복잡하다. 다음에서는 실험적으로 표준기전력을 측정하는 방법에 대하여 설명한다.

용융염중 한 화학종이 분몰자유에너지(partial molal free energy), μ^+ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\mu^+ = RT \ln C^+ + RT \ln \gamma^+ + \mu^{+0} \quad (12)$$

여기서는 C^+ , γ^+ 및 μ^{+0} 는 양이온의 농도, 활동도계수 및 표준 분몰자유에너지를 각각 의미한다. 자유에너지는 전극전위와의 사이에 $\mu = -nFE$ 관계가 성립함으로 식(12)는 다음과 같이 된다.

$$E^+ = E^+ - (RT/nF) \ln C^+ - (RT/nF) \ln \gamma^+ \quad (13)$$

식(13)은 표준전위에 대한 용융염중 특정 화학종의 농도의 영향을 나타낸것으로 Nernst관계식이라한다. 전지(cell)는 용융염중 여타 화학종들이 표준상태에 있도록 만들고 C^+ 의 농도가 충분히 낮다면 γ^+ 는 1의

값을 갖는다고 가정할 수 있다. 이때 식(13)은 다음과 같이 간단히 된다.

$$E = E^{\circ} + (RT/nF) \ln C^+ \quad (14)$$

위의식(14)에서 $E = E^{\circ}$ 그리고 $E^{\circ} = E^{\circ}$ 이다. 따라서 실험적으로 농도 C^+ 에 따라 전위 E 를 측정하면 E 와 $\ln C^+$ 는 직선관계가 성립된다. 여기서 $\ln C^+$ 의 계수 RT/nF 는 주어진 온도에 대하여 상수이며 직선의 기울기가 되고 E° 는 E 축의 절편이 된다. 일반적으로 γ^+ 의 값은 C^+ 의 값이 0.1 mol/kg 또는 0.05 mol/l 이하에서는 1로 하여도 무방하다. 따라서 주어진 계에 대하여 $\ln C^+ = 0$ 즉 $C^+ = 1 \text{ mol/kg}$ 의 축까지 외삽하였을 때 E 축의 절편으로부터 표준전극전위 E° 를 구할 수 있다. 그러므로 이온종 (ionic species)에 대한 표준상태도 하나의 가상적이라 할 수 있다. 왜냐하면 열역학적으로 무한희석 용액을 대상으로 하면서 농도 1의 값을 표준상태로 택하고 있기 때문이다.

표준전위 E° 의 값은 앞에서와 같이 실험적으로 측정되며 E 와 $\ln C^+$ 의 실험값들로부터 구할 수 있다. 용융염계에서 γ^+ 의 값은 C^+ 가 보통 0.1 mol/kg 의 농도 이하에서 1에 접근하기 때문에 이농도 구역에서만 E° 값이 의미를 갖게 됨에 유의하여야 한다.

3) 기준전극의 선택

용융염을 대상으로하는 전기화학에서 기준전극(reference electrode)의 선택은 대단히 중요하나 실질적으로는 공인된 것도 없다. 특히 $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}$ 전극이 가장 보편적으로 쓰이고 있을 뿐이다. 용융염을 구성하는 양이온이나 음이온이 종에 따라 다른 기준전극들을 선택할 수도 있다. 용융염이 할로젠계인 경우 할로젠 기준전극($\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$)이 적절하긴 하나 $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}$ 전극보다 실험적으로 불편한점이 많다. 특히 주의할 점은 전극이 염을 구성하는 음이온들에 대하여 가역적일 때는 이 전극의 채택을 피하는 것이 좋다. 또한 상당히 혼란 일기긴 하지만 용융염중의 양이온에 대하여 가역적인 전극의 사용도 알칼리금속 이온이 양이온으로 존재하는 용융염계에서는 피하여야 한다. 그 이유는 용융염중의 음이온이 알칼리금속에 의하여 반응은 하지 않더라도 알칼리 금속은 일부 용융염에 용해되기 때문이다. 이렇게 용해된 것은 전기전도도에 영향을 미치며 확산이나 반응을 통하여 금속이온의 활동도를 변화시키고 또한 용해된 알칼리 금속이 전지를 구성하는 용기나 전극물질과 반응하는 경우도 있다.

다음 표 2는 $\text{Pt(II)}/\text{Pt}$ 전극을 기준전극으로 한 주요 금속들의 표준전위¹¹⁾를 수록한 것이다. 여기서 M 몰농도 m 몰농도 그리고 X 는 몰 분율을 각각 의미한다. 물론 여기서 $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$ 또는 Cl_2/Cl^- 전극을 기준전극으로 하는 표준전위로서의 환산도 가능하다.

TABLE 2.

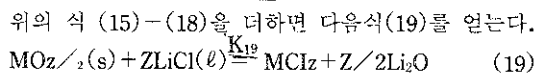
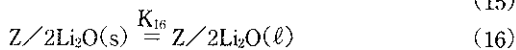
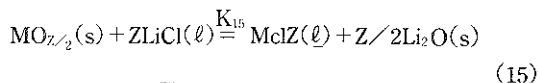
ELECTROMOTIVE FORCE SERIES¹¹⁾

Electrode system	Electrode		
	$E^{\circ M}$	$E^{\circ m}$	$E^{\circ x}$
$\text{Li(I)}-\text{Li(0)}$	-3.304	-3.320	-3.410
$\text{Mg(II)}-\text{Mg(0)}$	-2.580	-2.580	-2.580
$\text{Mn(II)}-\text{Mn(0)}$	-1.849	-1.849	-1.849
$\text{Al(III)}-\text{Al(0)}$	-1.762	-1.767	-1.797
$\text{Zn(II)}-\text{Zn(0)}$	-1.566	-1.566	-1.566
$\text{Ti(I)}-\text{Ti(0)}$	-1.476	-1.460	-1.370
$\text{Cr(II)}-\text{Cr(0)}$	-1.425	-1.425	-1.425
$\text{Cd(II)}-\text{Cd(0)}$	-1.316	-1.316	-1.316
$\text{Fe(II)}-\text{Fe(0)}$	-1.171	-1.171	-1.171
$\text{Pb(III)}-\text{Pb(0)}$	-1.101	-1.101	-1.101
$\text{Sn(II)}-\text{Sn(0)}$	-1.802	-1.802	-1.802
$\text{Co(II)}-\text{Co(0)}$	-0.991	-0.991	-0.991
$\text{Cu(I)}-\text{Cu(0)}$	-.957	-.941	-.851
$\text{Ga(III)}-\text{Ga(0)}$	-.84	-.84	-.888
$\text{In(III)}-\text{In(0)}$	-.800	-.805	-.835
$\text{Ni(II)}-\text{Ni(0)}$	-.795	-.795	-.795
$\text{Ag(I)}-\text{Ag(0)}$	-.743	-.727	-.637
$\text{Sb(III)}-\text{Sb(0)}$	-.635	-.640	-.670
$\text{Bi(III)}-\text{Bi(0)}$	-.553	-.558	-.588
$\text{Cr(III)}-\text{Cr(II)}$	-.525	-.541	-.631
$\text{Hg(II)}-\text{Hg(0)}$	-.5	-.5	-.5
$\text{Pb(II)}-\text{Pb(0)}$	-.214	-.214	-.214
$\text{Pt(II)}-\text{Pt(0)}$.000	.000	.000
$\text{Cu(II)}-\text{Cu(I)}$.061	.045	.045
$\text{Au(I)}-\text{Au(0)}$.205	.221	.311
Cl_2-Cl	.322	.306	.216

The standard potentials are given in volts.

4. 용융염중에서의 용해도적의 계산

많은 용융염 중에서도 KCl-LiCl 공정조성은 높은 온도에서 화학적, 전기적으로 안정하기 때문에 고온용 용매로서 적합하다. 여기서 이 염에 대한 금속산화물들의 용해도적을 열역학적으로 계산하는 방법을 제시한다. 공정염중에 미소용해도를 갖는 금속산화물이나 황화물들에 대한 용해도적은 Exact Thermodynamic Cycle법¹²⁾을 사용하여 열역학적으로 계산할 수 있다. 산화상태 Z 의 금속산화물 $\text{MO}_{Z/2}$ 가 KCl-LiCl 공정염에 용해하는 경우 그 반응을 다음 4단계의 부분반응들로 나누어 생각할 수 있다.



여기서 밑줄 “—”은 무한희석을 의미하며 반응식(19)에 대한 평형항수, K_{19} 는 열역학적 관계에 의하여 다음과 같이 된다.

$$-RT\ln K_{19}^* = \Delta G_{15}^\circ + \text{Z}/2\Delta G_{16}^\circ + \Delta G_{17}^* + \text{Z}/2\Delta G_{18}^* \quad (20)$$

식 (20)에서 *표시는 Raoultian 표준상태에서 Henrian 표준상태로 변환시 수반되는 자유에너지 변화량을 의미한다. 그리고 각 첨자는 해당반응식의 번호와 같다. 반응식들에 대한 평형항수와 용해도적, K_{sp} 의 관계는 열역학적으로 다음과 같이 정의된다.

$$-RT\ln K_{15}^* = -RT\ln(K_{15}K_{16}) = \Delta G_{15}^\circ + \text{Z}/2\Delta G_{16}^\circ \quad (21)$$

$$K_{sp} = (\text{X}_{M^z}^+)(\text{X}_{O^{2-}})^{z/2} \quad (22)$$

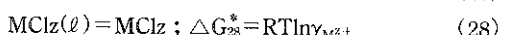
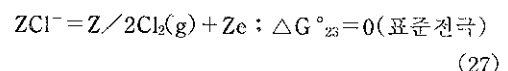
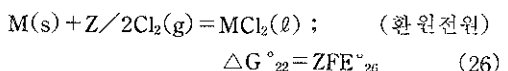
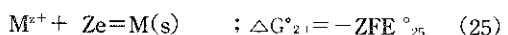
식(22)에서 X_i 는 해당이온의 몰 분율을 의미하며 무한희석에서 활동도와 같다. 따라서 열역학적 관계로부터 식(20)-(22)에 따라 다음관계식을 얻는다.

$$K_{sp} = \frac{K_{15}^* a^{\text{LiCl}}}{\gamma_{M^z}^+ \text{Z}^{-n} (\gamma_{O^{2-}})^{z/2}} \quad (23)$$

식(21)에서 K_{15}^* 는 식(15)에 대한 생성물 및 반응물들의 생성자유에너지의 값들과 식(16)에 대한 상변태 자유에너지의 값으로부터 계산된다. Li_2O 가 고상으로부터 액상으로 상변태할때 이에 수반되는 자유에너지 변화값 ΔG_{s-1}° 은 다음식(24)에 의하여 계산할수 있다.

$$\Delta G_{s-1}^\circ = \Delta G_{16}^\circ - \Delta H_m^\circ (T_m - T)/T_m \quad (24)$$

식(24)에서 T_m 은 Li_2O 의 융점(1834K)이며 ΔH_m° 는 융해잠열이다. 한편 식(23)에서 $\gamma_{M^z}^+$ 와 $\gamma_{O^{2-}}$ 의 값은 각각 해당이온의 활동도계수이며 다음과 같은 열역학적 관계로부터 간접적으로 계산할 수 있다.

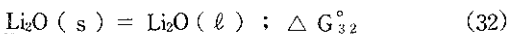
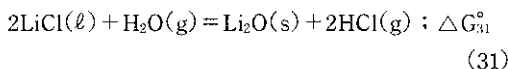
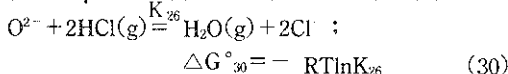


식(25)-(28)로부터 금속이온 M^{z+} 의 활동도계수와

환원전위에 대한 다음관계식을 얻는다.

$$\ln \gamma_{M^z}^+ = \text{ZF}/RT(E^\circ_{22} - E_{22}) \quad (29)$$

여기서 F, Faraday상수 그리고 R은 기체상수이다. 같은 방법으로 $\gamma_{O^{2-}}$ 는 다음과 같이 계산할 수 있다.



식(30)-(33)로부터 $\gamma_{O^{2-}}$ 는 다음의 관계를 얻는다.

$$\ln \gamma_{O^{2-}} = -\ln K_{26} - (\Delta G_{27}^\circ + \Delta G_{28}^\circ)/RT + 2\ln a_{\text{LiCl}} \quad (34)$$

따라서 식(23), (29) 및 (34)로부터 KCl-LiCl공정염에 대한 금속산화물들의 용해도적용 이론적으로 계산할수 있다.

앞에서 논의한 exact thermodynamic cycle법에 의한 용해도적의 계산에는 열역학적 값들에서 오는 오차 이외의 ΔG_{s-1}° 의 계산에 수반되는 오차도 포함되게 된다. 물론 이 계산에 있어서 Cp의 값은 고체나 액체에 대하여 무관하고 ΔH_m° 역시 온도에 민감하지 않다는 가정하에서 성립됨을 상기하여야한다. 따라서 이 방법에 의한 용해도적의 계산은 측정하기 어렵거나 아직 측정되어 있지않은 금속산 화물이나 금속산화물들의 용해도적 값을 구하거나 추정하는데 대단히 유용하다. 그러나 미소한 열역학적 값의 오차라도 계산결과를 크게 빗나가게 하기 때문에 결과의 신빙성을 얻기 위하여는 정확한 값들의 채택이 관건이 됨을 항상 유의하여야 한다.

5. 결 론

수용액계는 전기화학 분야는 물론 습식야금 분야에서도 전통적으로 광범위하게 활용되고 있으며 이제만큼 응용분야가 넓고 많은 연구가 이루어진 것도 없다. 그러나 수용액계도 비등점이 상대적으로 낮고, 전기화학적으로 불안정하며 알카리토금속과 같이 산화력이 강한 금속들과는 반응하기 때문에 용매로서의 한계가 있는 단점이 있다.

제2의 용매로서 용융염의 용액화학을 이해하기 위하여 수용액화학의 원리랄 도입하였다. 용융염의 물리화학적 제 특성들은 오히려 금속제련이나 정련 그

리고 전기화학분야등에 폭넓은 활용성이 기대된다. 물론 이 분야는 이론적 확립이 초기단계에 있고 용융염의 종류가 다양하여 열역학적 data의 축적이 적은 만큼 금속학적 응용에 많은 어려움이 수반되는 단점이 있다. 그러나 앞으로의 연구결과에 따라 수용액계에서 처리할수 없었던 많은 분계점들이 쉽게 해결될 수 있을 것으로 보인다.

참고문헌

1. J.A.Plambeck ; Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, A.J. Bard(Ed.), Marcel Dekker Inc., NY&Brasel(1977) 349
2. B.L.Tremillon and G.S.Picard ; Molten Salt Chemistry, G. Mamantov and R.Marassi(Eds.), D.Reidel pub. Co., Boston, (1986) 305
3. K.J.Strnat ; Cobalt, No.36(1967) 133
4. E.Morrice etal ; J. of Met., Jan. (1969) 35
5. G.N. Lewis ; J.Franklin Inst., 226(19338) 293
6. H.Lux ; Z.Electrochem., 45(1938) 303
7. H.Flood & T.Forland ; Acta Chem Scand., 1(1947) 592
8. E.Aukrust etal ; Ann.N.Y. Acad. Sci., 79(1960) 830
9. T.W.Richards and W.B.Meldrum ; J. Am. Chem. Soc., 39(1917) 1816
10. J.Lumsden ; Thermodynamics of Molten Salt Mixtures, Acad. Press. NY(1966) 47
11. H.A. Laitinen and C.H. Liu ; J. Am. Chem. Soc., 80(1958) 1015
12. 백영현 ; 한국표면공학회지, 24.NO.1(1991)