

熔融 $\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$ 2성분계 혼합염의 電導度

김 기 호*

충북대학교 재료공학과

Electric Conductivities of $\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$ Binary Melts

Ki-Ho Kim*

Materials Eng. Dep't, Chungbuk National University

(Received 14 June 2004 ; accepted 8 September 2004)

Abstract

Electric Conductivities of $\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$ binary melts have been measured by the Kohlrausch bridge method over the range of their liquidus temperatures to about 1200 K. The electric conductivity increases with the content of LiCl for all over the composition range of binary melts. Composition dependence of the electric conductivity and molar conductivity for the binary melt shows a non-linear relation from the additivity line, and the deviations displays a maximum value at about 60 mol % LiCl. This suggest the existence of the complex ion of LaCl_4^- in the melt. Activation energy for electric conductivity of the binary melts decrease monotonously with increasing content of LiCl.

keywords : Electric conductivity, $\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$ binary melts, Kohlrausch bridge method, Molar conductivity, Complex ion of LaCl_4^-

1. 서 론

電導度는 용융염의 이온적 성질에 관한 직접적인 정보를 제공하는 중요한 물리화학적 성질의 하나이다. 전도도를 수율과 함께 쓰면, 염이 이온화된 상태에서의 易動度에 대한 평가가 가능해진다. 따라서 용체의 이온적 성질 내지 구성하는 이온 종에 관한 추정도 가능해진다. 더욱이 전도도는 공업적인 면에서는 전해채취 및 전해정제에 있어서 전해조의 설계, 조업 조건의 설정 등에 널리 사용된다.

용융염은 正 및 負의 이온으로 구성되어 있는 소위 이온성 용체로서 전장 하에서 이온의 泳動에 의해 전하가 이동하는 제2종 도체¹⁾이므로, 수용액 전해에서와 같이 Faraday의 법칙이 적용된다. 전도도는 전하 및 질량 뿐 아니라 이온의 分極에 의해서 誘起되는 靜電相互作用, 이온의 크기, 해리, 會合 등

에 크게 좌우된다²⁾.

용융염의 전도도에 관한 연구는 19세기 후반에 시작되었는데 계통적인 측정은 훨씬 뒤에 이루어져^{3,4)}에 의하여 다수 수행되었다. 그들은 수많은 용융염의 전도도 데이터를 이용하여 용체의 구조에 관한 일반적인 묘사를 하여 주기율표와 관련시켜 설명하였다. 그러나 염화란타넘(LaCl_3)을 함유하는 혼합용융염계의 전도도에 관한 문헌은 적고, 더구나 문헌상의 보고 값 사이에 커다란 차이가 있어 어느 값이 신뢰할 수 있는지 판단하기 어렵다.

따라서 본 연구에서는 염화 란타넘을 포함하는 알칼리염화물인 염화리치움(LiCl)과의 2성분계 혼합 용융염의 물리화학적 성질에 관한 일련의 연구로서 전조성범위에 걸쳐 전도도를 정밀하게 측정하여 신뢰성 있는 값을 얻는 것에 주안점을 두고, 이들 용체의 몰(molar)전도도 및 활성화 에너지의 거동을, 용체를 구성하는 이온종과 관련시켜 검토하는 것을 목적으로 하였다.

*Corresponding author. E-mail : kimkh@trut.cbnu.ac.kr

2. 실험방법

용융염의 전도도 측정원리는 이온성 용액인 전해질 수용액의 경우와 거의 동일하다. 본 연구에서 대상으로 하는 용융 $\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$ 2성분계도 이온성 용체라고 판단되므로 분극의 영향을 피하기 위하여 교류브릿지(Bridge)법⁵⁾을 이용하였다. 이때 측정되는 것은 浴低抗이고 이로부터 옴(Ohm)의 법칙에 의해 전도도를 계산한다. 전도도를 측정할 때의 전극과 전해질과의 계면에는 電氣二重層에 의한 容量成分이 존재하고, 더욱이 전극반응에 의한 저항성분 및 용량성분이 존재하므로 교류를 인가한 경우 계면은 복잡한 인피던스(Impedance)로서 거동한다⁶⁾. 그래서 전도도 셀(Cell)은 용저항 이외의 인피던스가 무시할 수 있도록, 그리하여 적당한 크기의 저항을 갖게끔 설계할 필요가 있다.

본 연구에서의 측정 장치는 佐藤⁶⁾, 江島⁷⁾와 같은 것을 사용하였다. 전도도 측정회로의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

發振器 와 bridge를 연결하는 회로에는 1차권선과 2차권선이 절연된 음성용의 트랜스를 설치하여 발전기와 bridge가 교류적으로만 결합되도록 하였다. 평형의 검출에는 브라운관오실로스코프를 이용하였다. 배선은 셀 내의 리드선을 제외하고 모두 同軸케이블을 사용하여 잡음의 혼입을 방지하였다.

셀은 투명한 석영재이며 그 개략도를 그림 2에 나타내었다. 상단의 작은 구멍은 시료 도입 시에 셀 내의 가스를 배출시키기 위한 것이다. 전극으로는 표면을 평활하게 연마한 지경 1mm의 백금선을 이용하였다. 이 전극에는 리드선의 저항을 배제시키

고 용저항만을 구하기 위하여 직경 0.4 mm의 Pt-13%Rh 리드선을 두 개씩 용접시켰다. 그림 3에 結線圖 및 리드선의 저항제거를 나타내는 식을 표시하였다.

리드선으로 백금선 대신 Pt-13%Rh 합금선을 사용한 이유는, 전기저항의 온도계수가 작고 리드선 저항변화에 의한 오차가 적은 점과 선의 인장강도가 크므로 취급하기 쉽다는 점 때문이다. 전극으로 白金黑을 도금한 백금을 쓰면 수용액에서의 경우 용저항의 주파수 의존성이 매우 낮아지지만, 본 연

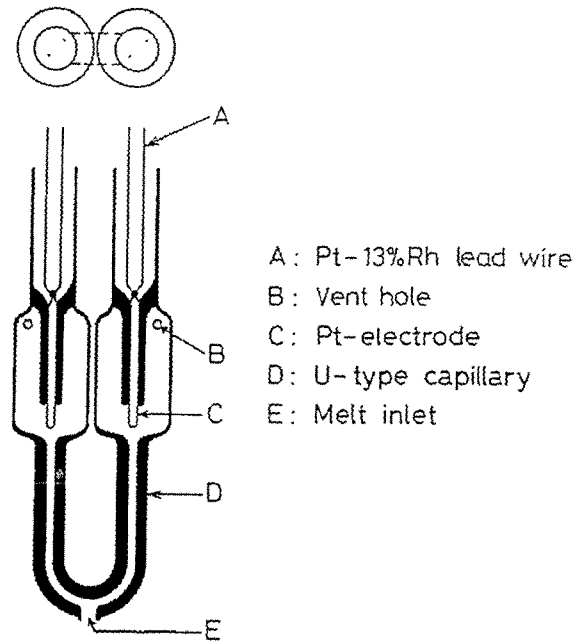
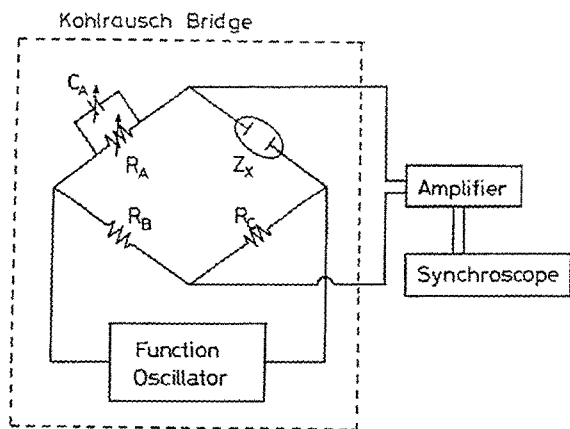
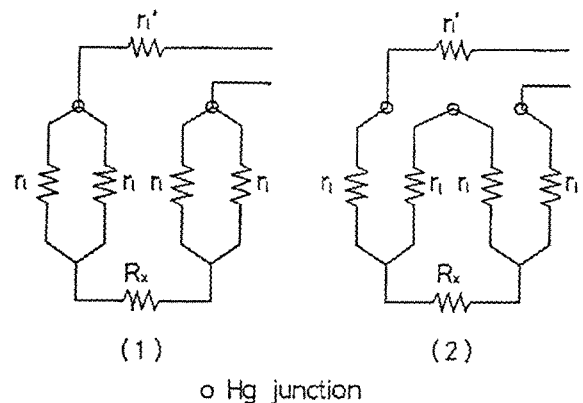


Fig. 2. Schematic diagram of the conductivity cell made of quartz.



Z_x : Conductivity Cell
 C_A : Capacitance Box

Fig. 1. Block diagram of the conductivity measurement apparatus.



$$R_x = \frac{2R_1'(2R_1' - R_2')}{4R_1' - R_2'}$$

$$R_1' = R_1 - r_1', \quad R_2' = R_2 - r_1'$$

Fig. 3. Relation of resistances of the conductivity cell and the lead wire.

구의 경우 용융염의 온도가 높으므로 백금흑을 도금하여도 결정이 성장하는 현상이 일어나 표면상태가 심하게 변할 수 있으므로, 이 현상에 의한 오차를 적게 하기 위하여 평활하게 연마한 백금전극을 사용하였다. 이 때문에 용저항의 주파수 의존성은 1.1 10 kHz의 범위에서 2% 정도를 나타내었다. 이 값 이상의 주파수 의존성을 나타내는 측정값은 이용하지 않았다. 여기서, 完全分極性 전극의 경우는 식 (1)의 관계가 성립한다.

$$R_{meas} = R_o + k/\omega^{1/2} \quad (1)$$

R_{meas} 은 角周波數 ω 로서 측정된 저항, R_o 은 무한대의 주파수에 있어서의 저항, k 는 계면의 특성에 따른 정수이다. 본 연구에서는 5종류의 주파수($f = 1.1, 1.6, 2.5, 4.5, 10$ kHz)에서 측정하여 각각의 주파수에 있어서 전술한 것 같이 리드선의 저항을 제거한 저항 R_{meas} 을 $\omega^{-1/2}$ 에 대하여 plot하여 최소사승법에 의하여 $\omega^{-1/2} = 0$ 에 外插하여 용저항 R_o 로 하였다.

셀 정수의 결정에는 정제한 KCl 표준수용액의 전도도⁸⁾를 이용하여 상온에서의 셀 정수를 구하였다. 측정된 용저항 R 과 전도도가 정확하게 알려져 있는 KCl 표준수용액을 이용하여 결정된 셀 정수와 사이에는 식 (2)의 관계가 있다.

$$\kappa = K/R_o \quad (2)$$

여기서 K 는 셀 정수이다. 셀 정수 측정온도와 실제 용체시료의 온도에는 차이가 있으므로 석영의 선팽창계수로서 보정하여 측정온도에서의 셀 정수로 하였지만, 석영의 선팽창계수가 매우 적으므로 영향은 거의 없었다. 셀 정수는 셀에 따라 다르지만 거의 $2 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 정도였다.

시료는 filter를 붙인 투명석영제의 여과기로 여과시켜 사용하였다. 여과기는 최초 진공가열한 후 정제 아르곤을 도입한다. Dry box 중에서 임의 조성의 시료를 조제하여 여과기에 장입한다. 다시 진공으로 뽑으면서 가열하여 시료가 용융된 후 상부로부터 정제 아르곤을 소량 도입하여 여과한다. 교반에 의하여 균일 조성이 된 시료가 응고된 후, dry box에 옮겨서 덩어리로 된 시료를 채취하여 측정용도가니에 넣어 측정 장치에 설치한다. 이때 시료의 증발비산 방지와 전도도 셀의 도가니에의 정확한 삽입을 도모하기 위하여 도가니 위에는 도가니와 동일한 직경의 석영관을 올려놓아 guide로 하였다. 측정 장치의 개략도를 그림 4에 나타내었다.

측정하기 전, 로에 시료를 설치할 때 혼입된 공

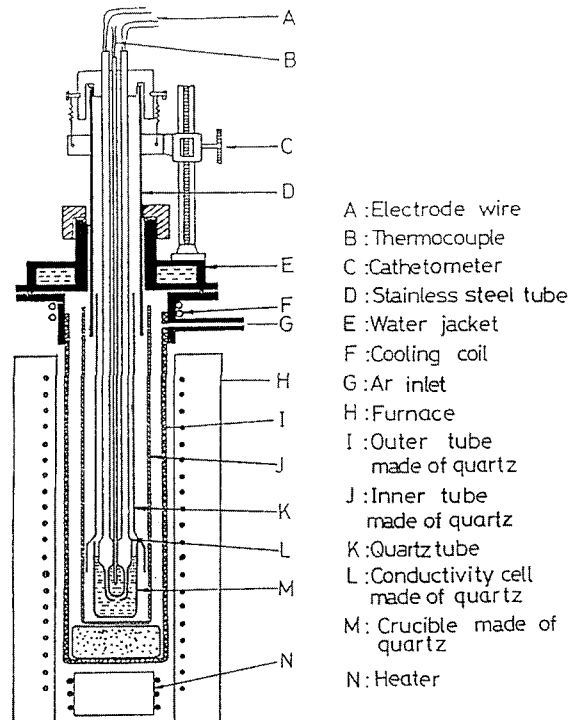


Fig. 4. Schematic diagram of the apparatus for the conductivity measurement.

기를 제거하기 위하여 약 650 K까지 온도를 상승시켜가면서 一晝夜 진공으로 뽑은 후 로 내를 정제 아르곤에서 측정온도까지 상승시켰다. 혼합염의 경우, 용융 시 각 성분염의 용점의 차이 및 밀도차이에 의하여 상하에 조성의 차이가 생길 가능성이 있으므로 아르곤을 불어 넣어 충분히 교반시켜서 조성의 균일화를 꾀한 후 셀을 용 중에 일정 깊이 침지시켜서 전도도를 측정하였다. 침지 깊이는 水冷盤에 붙여놓은 cathetometer로 조절하였고, 시료의 온도는 전도도 셀에 인접시킨 Pt-Pt13% 열전대로 측정하였다.

용체 저항은 전극의 깊이에 따라서, 즉 침지된 전극의 표면적에 따라 변하는데 직경 1 mm의 백금선 전극을 사용한 본 연구에서의 경우 깊이는 약 3.5 mm로 거의 일정한 값을 나타내었으므로, 셀 정수 결정 때와 시료용체의 저항 측정 시에 이 깊이를 갖도록 하였다. 용체의 증발에 의한 액량 감소는 LaCl_3 의 증기압이 낮으므로 적지만 온도 변화에 따른 체적변화에 의한 전극의 침지 깊이가 변하므로 측정 온도에 따라 cathetometer로 위치를 조절하여 전극이 일정한 깊이를 갖도록 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

우선 순수 용융 LaCl_3 의 측정치와 문헌 값들을 비

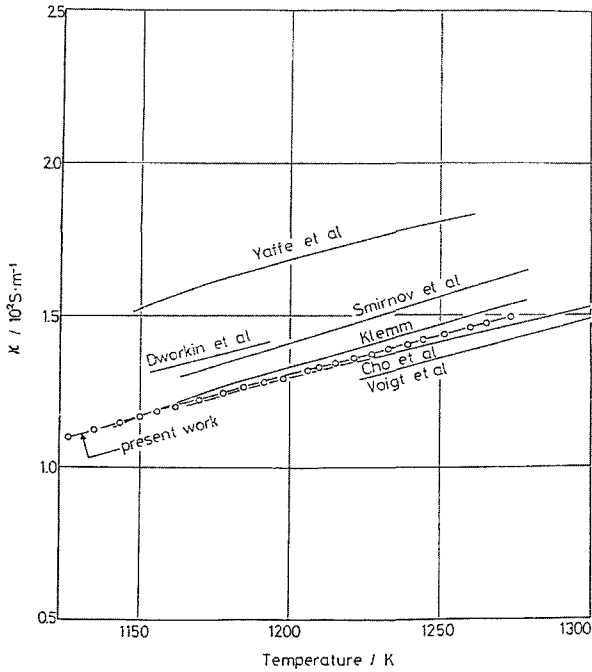


Fig. 5. Comparison of Conductivity of LaCl₃ Melt.

교하여 그림 5에 나타내었다. Yaffe 등⁹⁾에 의한 값은 특히 크고, 그 외의 값들은 본 연구 결과와 거의 10% 이내에 있으며, 특히 Klemm¹⁰⁾, 趙¹¹⁾ 등의 결과는 본 연구결과와 3% 범위에서 일치하였다.

혼합염의 경우 전도도는 전 조성범위에 걸쳐서 액상선 온도로부터 약 1280 K까지 온도범위에 걸쳐 측정하였다. 그림 6은 LaCl₃-LiCl 2성분계 電導度를 온도에 대하여 plot한 것이다.

그림에서 알 수 있는 것처럼 전도도는 온도의 상승과 함께 그 기울기가 감소되면서 증가하고 있다. 그러므로 측정된 각 조성에서의 전도도를 온도의 2차함수로 近似하여 표 1에 나타내었다.

그림 6 중 실선은 이 2차함수를 나타낸 것이다.

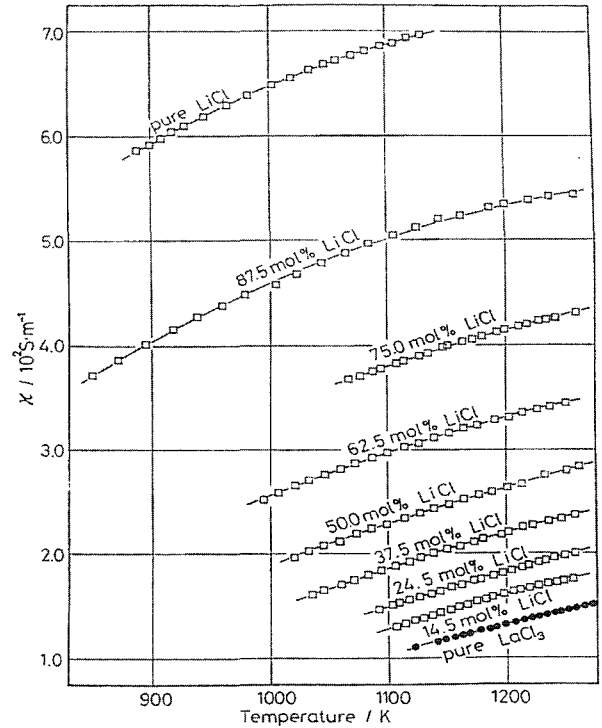


Fig. 6. Conductivities of LaCl₃-LiCl binary melts.

전도도는 순 LiCl에서 가장 크고 LaCl₃의 증가에 따라 적어지는 경향을 보여준다. 표 1의 전도도의 온도함수를 써서 얻어진 1200 K에서의 전도도의 조성의존성을 그림 7에 나타낸다. 그림으로부터, 전도도는 加成則으로부터 밀으로 기우는 곡선으로 되어 있다.

용융염의 전도도는 전하의 담체인 이온종의 전하하에서의 움직임에 의하여 이루어지므로 전도도는 그 구성이온종의 會合 및 解離, 즉 이온 간의 상호작용에 의해 민감하게 변화한다.

용융염의 전도도는 정성적으로는 1개의 이온에 그 농도(C)와 易動度(U) 및 電荷(Z)의 곱으로 주어

Table 1. Temperature equation of conductivities for LaCl₃-LiCl binary melts

$$K_1 = (-a + b \cdot 10^{-3}T - C \cdot 10^{-6}T^2) \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}, \text{ (T in K)}$$

System	X_{LaCl_3}	X_{Li}	a	b	c	Standard deviation
LaCl ₃ -LiCl	1.000	0.000	4.083	6.364	1.546	0.0016
	0.855	0.145	9.723	16.060	5.510	0.0036
	0.755	0.245	4.580	7.529	1.817	0.0023
	0.625	0.375	5.984	10.560	3.108	0.0017
	0.500	0.500	4.799	9.173	2.477	0.0065
	0.375	0.625	7.054	14.320	4.736	0.0031
	0.250	0.750	6.686	15.100	5.056	0.0041
	0.125	0.875	6.278	16.900	6.003	0.0103
	0.000	1.000	4.772	17.830	6.574	0.0073

지며, 각 이온에 대한 더하기로 나타낼 수 있다:

$$\chi = \sum_{i=1}^n Z_i U_i C_i \quad (3)$$

즉, 혼합염에 있어서는 명목적인 농도뿐만 아니라 혼합된 이온의 상태에 따라서 변화한다. 예를 들면, $MgCl_2$ 이면 해리, 미해리, $ZnCl_2$ 이면 중합도 등의 인자에 의하여 영향 받을 것으로 생각된다. U 는 이온 반경 등에 영향 받음과 동시에 용체의 점도 및 온도에도 영향 받을 것으로 생각된다. 용융염의 전도機構를 논할 때 當量電導度를 논하는 것이 혼합 용체 중의 이온의 수 및 전하를 고려한 것이 되므로 유효한 비교가 가능하다. 그런데 염화란탄을 함유하는 혼합용융염계는 착이온을 형성하는 혼합용융염계와 같이 구성이온종이 복잡하므로 각 조성에서 眞 當量수를 구하는 것이 어렵다. 그러므로 본 연구에서는 각 조성에서의 전도성을 평가하기 위하여 몰전도도 Λ 를 식 (4)로부터 구하여 비교하였다.

$$\Lambda = \chi(X_{LaCl_3}W_{LaCl_3} + X_{LiCl}W_{LiCl})/\rho \quad (4)$$

여기서 ρ 는 용체의 밀도, X 및 W 는 각 화합물의 몰분율 및 몰중량이다. 밀도 값은 金, 등의 논문¹²⁾을 인용하였다. 얻어진 결과를 각 조성에 대하여 plot하여 그림 8에 나타내었다.

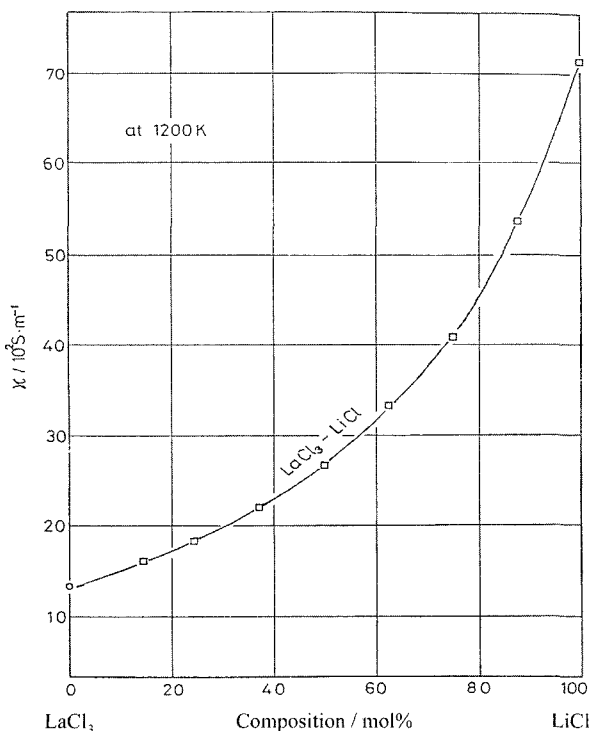


Fig. 7. Composition dependence of conductivities of $LaCl_3$ -LiCl binary melts at 1200K.

1200 K에서의 몰전도도는 가는 선으로 나타낸 單純 加成性으로부터 負의 편차를 나타내고 있다. 또 偏差값을 過剩몰전도도로서 그 조성의존성을 그림 9에 나타내었다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 과잉몰전도도가 최대로 되는 조성은 LiCl 약 60 mol% 부근에 존재한다.

Markov는 전형적인 이온성 용체이면서 착이온 등을 만들지 않는 1가 염기리의 혼합용융염에서 當量 전도도는 가성칙에 대하여 負의 偏差를 나타내며, Markov 식 (5)

$$\lambda_m = X_1^2 \lambda_1 + X_2^2 \lambda_2 + 2X_1 X_2 (\lambda_1 \lambda_2) \quad (5)$$

에 잘 맞는다는 것을 800 K의 KCl - $NaCl$, KNO_3 - $NaNO_3$ 의 각 2성분계를 예로서 설명하였다. Markov

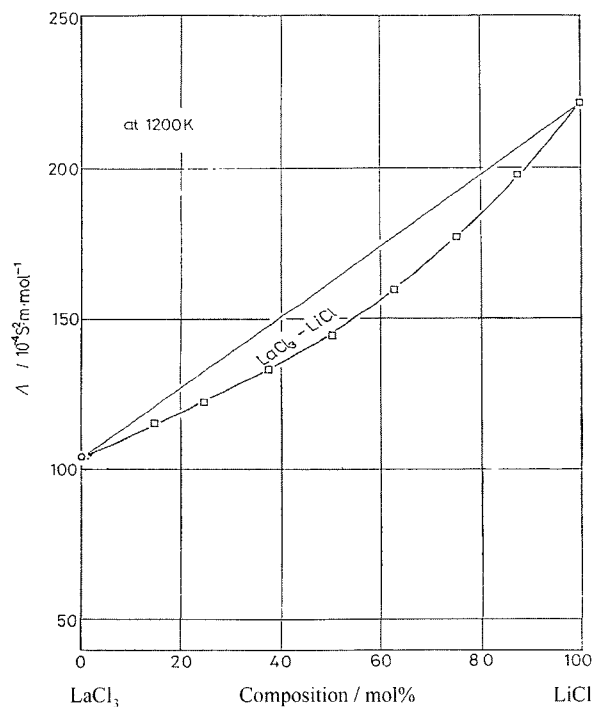


Fig. 8. Molar conductivities of $LaCl_3$ -LiCl binary melts at 1200K.

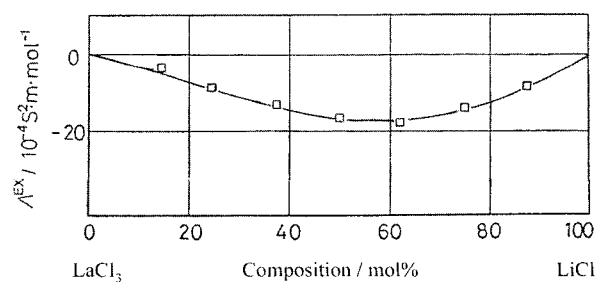


Fig. 9. Excess molar conductivities of $LaCl_3$ -LiCl binary melts at 1200K.

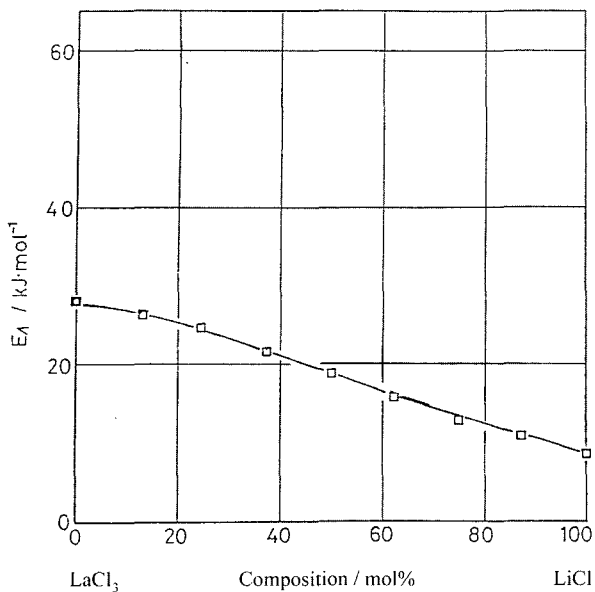


Fig. 10. Apparent activation energies for conduction of LaCl₃-LiCl binary melts.

식에 의하면, 1가 -1가 염의 경우 두 성분의 당량전도도가 다르면 혼합염의 당량전도도는 반드시 단순가성성으로부터 負의 편차를 나타내게 된다. LaCl₃를 함유하는 혼합용융염의 경우 큰 전하의 La³⁺를 가지며 Markov식을 적용할 수 없지만 비교를 위하여 시도하였다. 본 연구 결과에서 몰전도도의 조성 의존성이 가성성에서 약 10% 정도 負의 값을 나타낸다. 이것은 Markov식에서 나타낸 전형적인 이온성 용체에 가까운 거동이다. 순 LaCl₃ 용체의 당량전도도는 용점부근에서 $82.5 \times 10^{-4} \text{ S } \mu\text{m}^2 \mu\text{mol}^{-1}$ 로서 전형적인 이온성 용체인 LiCl 보다 적지만 중합성 및 착이온 형성이 인정되고 있는 ZnCl₂의 $7.7 \times 10 \text{ S } \mu\text{m}^2 \mu\text{mol}^{-1}$ 보다 2단계 이상 큰 값을 나타내었다.

이와 같은 성질을 고려하면 용융 LaCl₃는 기본적으로 이온성이지만 LiCl과 혼합한 경우 그 구성 이온종은 La³⁺ 및 Cl⁻로 해리한 단위 이온종 뿐만 아니라 LaCl₄⁻ 혹은 LaCl₆³⁻ 등의 착이온을 만드는 복잡한 용체로 되는 것으로 추정된다.

Bockris 등¹²⁾은 전도도의 온도의존성이 Arrhenius형의 식에 맞는 것을 Bloom 등의 실험결과를 예로서 설명하였다. 그래서 본 연구결과에 대하여도 다음 식 (6)에 의해서 전도의 겉보기 활성화에너지를 구하여보았다.

$$\Lambda = A \exp(-E/RT) \quad (6)$$

얻어진 전도의 겉보기활성화에너지의 조성의존성

을 그림 10에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 겉보기활성화에너지는 전 조성 범위에 걸쳐서 LiCl의 증가와 더불어 단조롭게 감소하였다.

4. 결 론

LaCl₃-LiCl 2성분계 혼합 용융염의 전도도를 U자형 capillary를 갖는 투명석영제 전도도셀을 사용하여 교류브릿지법으로 측정하였다.

몰전도도 및 전도의 겉보기활성화에너지를 구하여, 이들의 조성의존성을 비교하여 LaCl₃를 함유하는 혼합용융염계의 전도기구에 대하여 검토하였다.

몰전도도는 어느 조성에 있어서도 加成則보다 負의 편차를 나타내었고, 그 편차량은 LiCl이 60 mol% 부근에서 최대로 되었다. 이것은 이 조성에서 LaCl₄ 등의 착이온의 형성 가능성을 나타내는 것으로 판단되었다. 이와 같은 현상으로부터 본 2성분계에서는 크기가 큰 착이온이 생성하고 그 移動도가 적기 때문에 착이온이 많이 생성하는 조성에서는 이온, 즉 전하이동의 담체의 총 수가 감소하여 전도도가 저하하는 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. K. Matiasovsky, B. Likkebuen, V. Danek, Rev. Roumanie Chim., 16 (1971) 163.
2. 日本金屬學會, “講座. 現代 金屬學 製鍊編. 4, 冶金物理化學”, (1982) 160.
3. W. Klemm, W. Biltz, Z. Anorg. Allg. Chem., 152 (1926) 225.
4. W. Biltz, W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem., 152 (1926) 267.
5. 電氣化學協會, “電氣化學測定法”, (1972) 47.
6. 佐藤 讓, 安藤男明, 淺川輝彦, 江島辰彦, 輕金屬, 34 (1984) 337.
7. 江島辰彦, 小笠原正俊, 日本金屬學會誌, 39 (1975) 293.
8. H. C. Parker, E. W. Parker, J. Amer. Chem. Soc., 46 (1924) 312.
9. I. S. Yaffe, E. R. van Artsdalen, Rept. ORNL-2156 (1956) 77.
10. 趙 康造, 黑田 正: 電氣化學, 40 (1972) 45.
11. M. Blander, “Molten Salt Chemistry”, Inter-science Publishers, (1964) 535.
12. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchner, S. Ignatowicz, J. Tomlinson, Trans. Faraday Soc., 48 (1952) 76.