



&lt;연구논문&gt;

한국표면공학회지  
J. Kor. Inst. Surf. Eng.  
Vol. 46, No. 2, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.2.087>

## LaCl<sub>3</sub> - CsCl 2성분계 용융염의 점도

김기호\*

충북대학교 신소재공학과

## Viscosities of LaCl<sub>3</sub> - CsCl Binary Melts

Kiho Kim\*

Department of New Materials Eng., Chungbuk National University, Cheungju 361-763, Korea

(Received February 28, 2013 ; revised April 22, 2013 ; accepted April 27, 2013)

### Abstract

Viscosities of LaCl<sub>3</sub>-CsCl binary melts were measured by the capillary method over the range of their liquidus temperatures to about 1200 K. The cell constant were determined by using pure water. The results obtained are summerized as follows: Viscosities of melted LaCl<sub>3</sub> were decreased with the content of CsCl for all over the composition range of binary melts. Composition versus viscosity relation for the binary melt showed a non-linear relationship from the additivity line and the deviations showed a maximum value at about 60 mol% CsCl. This suggest the existence of the complex ion of LaCl<sub>4</sub><sup>-</sup> in the melt. Activation energy for the viscous flow of the binary melts decreased monotonously with the increasing content of CsCl after a few increasement till 40 mol% CsCl. All of these results were the resemble with the viscosities of LaCl<sub>3</sub>-NaCl binary melts.

*Keywords: Viscosity, LaCl<sub>3</sub>-CsCl binary melts, Capillary method, Complex ion of LaCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, Activation energy*

## 1. 서 론

최근 전 세계 희토류 공급량의 90% 이상을 공급하고 있는 중국에서 희토류의 수출을 통제하고 나서자 그 가격이 치솟고 있어 문제가 되고 있다. 란타넘은 희토류에 속하는 원소로서 그 금속은 주로 염화물 혼합 용융염의 전기분해에 의하여 얻어지고 있다. 따라서 이 혼합용융염의 물성을 정확하게 아는 것은 희토류 금속 제련에서 필수적인 사항이다.

한편, 점도는 유체의 내부마찰로서 수송특성 중에 운동량의 이동을 나타내는 중요한 물리화학적 성질의 하나이다. 점도는 전기 전도도와 더불어 용융염을 구성하는 입자 종에 민감하게 좌우되므로 점도 값을 정확하게 아는 것은 구성 이온 종을 추정하는 수법의 한 가지가 될 수 있다. 공업적인 면에 있어서도 점도는 금속 제련에 있어서 용융금속

및 용융염, 슬래그 등을 다룰 때 조업 상 중요한 인자이다.

용융염의 기초 물성에 관한 연구는 19세기 후반에 시작되었으며, 원소 주기율표에 따른 계통적인 연구는 훨씬 뒤에 이루어져 왔다. 특히 독일의 W. Klemm과 W. Biltz는 용융염의 기초물성에 관한 많은 연구를 수행하였으며, 전도도 데이터를 이용하여 용체의 구조에 관한 일반적인 묘사를 하여 주기율표와 관련시켜 설명하였다<sup>1,2)</sup>. 그러나 염화란타넘을 포함하는 혼합 용융염계의 점도에 관한 문헌은 적고, 더구나 문헌상의 기록된 수치 사이에 커다란 차이가 있으므로 어느 것이 신뢰할 수 있는 수치인지 판단하기 어렵다. 그 이유로서 희토류에는 원자번호 57의 La로부터 원자번호 71의 Lu까지 15개의 원소가 있으며 이들은 화학적 성질이 매우 유사하여 각각의 원소를 분리하기 어려웠으며, 20세기에 들어서 이온교환수지, 용매추출을 이용하는 방법으로 비로소 다량으로 분리되어 사용되었기 때문이다.

\*Corresponding author. E-mail : kimkh@cbu.ac.kr

본 연구에서는 염화 란탄염  $\text{LaCl}_3$ 과 알칼리금속 염화물인  $\text{CsCl}$ 과의 2성분계 혼합 용융염의 물리화학적 성질에 관한 일련의 연구로서, 동적 수송 특성인 점도를 측정하여 용체를 구성하는 이온 종을 구명하는 종합적 수법으로서 이용되도록 하는 것을 목적으로 한다.

관련된 연구로서 Cho 등의 연구결과<sup>3)</sup>가 있는데 본 연구 결과와의 상이점을 비교해 보는 것도 흥미 있는 일이다.

## 2. 실험방법

점도 측정에는 물질에 따라 진동법, 회전법, 낙체법, 모세관법 등 여러 가지가 있지만, 용융염계의 경우 측정 온도가 높으므로 진동법 및 회전법이 주로 사용되고 있다<sup>4-9)</sup>. 그렇지만 이들 방법은 복잡하고 커다란 구동계를 필요로 하는 단점을 고려하여 본 연구에서는 아래에 설명하는 Hagen-Poiseull의 법칙에 따른 이론적으로 측정원리가 확립되어 있으며, 장치도 비교적 단순하고 소량의 시료로 높은 정확도로 측정이 용이한 모세관법을 이용하였다.

모세관 점도계의 재질은 내열 내식성이 뛰어난 투명 석영유리이며, 고온에서 내부 투시가 가능한 gold furnace를 병용하였으며, 측정원리는 다음과 같다. 모세관 점도계에 있어서 흘러내리는 유체에 대하여는 Hagen-Poiseull의 식에 근거하여 다음 식 (1)이 성립한다.

$$\eta/\rho = \nu = \pi r^4 g h t / 8(l + nr)V - mV / 8\pi(l + nr)t \quad (1)$$

여기서  $\eta$ 는 시료의 점도,  $\rho$ 는 시료의 밀도,  $\nu$ 는 동점도,  $\pi$ 는 원주율,  $r$ 는 모세관의 내경,  $g$ 는 중력 가속도,  $h$ 는 평균 유효 액 기둥 높이,  $t$ 는 체적  $V$ 의 시료가 흘러내리는데 필요한 시간,  $l$ 은 모세관의 길이,  $V$ 는 시간  $t$ 에 흘러내리는 시료의 체적,  $m$ ,  $n$ 은 비례상수이다. 이 식에서  $n$ ,  $r$ 은 모세관 입구에서 생기는 압력 강하, 소위 관단효과(管端果)에 대한 보정항,  $m$ 은 운동 에너지 계수이다. 우변의 제2항은 운동에너지 보정항이다. 이때 이 식을 이용하기 위한 전제조건으로 액체는 모세관 내벽에서 미끄러지지 않고 반경 방향의 유속은 포물선 분포이고, 모세관 내의 흐름은 층류로 정상류이고, 모세관은 충분히 길고 직선적이며, 전 길이에 걸쳐 내경이 동일해야 하며, 액체는 비압축성으로 뉴턴 유체이어야 한다는 점이 있다.

Hagen-Poiseull의 법칙의 전제조건을 만족하는 장치에 있어 모세관의 반경  $r$ 과 길이  $l$ 을 알면 점도

의 절대 측정이 가능하지만 眞원이면서 굴곡이 없는 균일 내경의 모세관을 제작하는 것과  $r$  및  $l$ 을 정확하게 측정하는 일이 곤란하므로, 점도를 미리 알고 있는 액체를 사용하여 장치정수를 결정하고, 미지의 액체의 점도를 구하는 방식의 상대 측정을 하였다. 이 방법으로 (1)식의  $\rho$  및  $t$ 를 제외한 우변의 계수가 일정하게 되고 다음 (2)식이 얻어진다.

$$\begin{aligned} \pi r^4 g h t / 8(l + nr)V &= C_1, \quad mV / 8\pi(l + nr)t = C_2 \\ \eta/\rho = \nu &= C_1 t - C_2 / t \end{aligned} \quad (2)$$

따라서  $\eta$  및  $\rho$ 를 알고 있는 액체를 사용하여  $C_1$  및  $C_2$ 를 결정하면 임의의 액체의 점도는 일정한 체적의 시료가 흐르는 시간 및 밀도를 측정하여 (2)식으로 계산할 수 있다<sup>9)</sup>. 일반적으로 우변의 제2항 ( $C_2/t$ )은 제1항( $C_1 t$ )에 비하여 적고, 본 연구에서 사용한 점도계인 경우 유출시간이 약 150초일 때 제1항의 2% 이하이며, 유출시간이 길어지면 더욱 적게 된다. 따라서 유출 시간이 150초를 넘도록 점도계를 제작하여 제2항에 의한 영향을 적도록 하였다.

제작된 투명 석영계 점도계는 Ejima<sup>8)</sup> 등이 사용한 것과 동일하며, 용체 시료가 들어있는 점도계를 그대로 투시가 가능한 gold furnace에 장착시켜 점도의 측정을 시작한다. 이 상태의 개략도 및 상세한 설명은 Kim<sup>10)</sup>이 발표한 ‘용융  $\text{LaCl}_3$ - $\text{NaCl}$  2 성분계의 점도’에 자세하게 기술되어 있다.

점도계는 수직상태에서 사용하는데 각 측정 후에 상부의 작은 구멍을 통하여 시료를 측시구로 이동시키기 위하여 역전시킬 필요가 있으므로 전기로 전체는 180도 회전 가능하도록 되어 있다. Gold furnace의 배면에는 조명을 붙여 내부 관찰이 용이하도록 하였다. 로 내에는 상하로 이동 가능한 투명 석영계의 차단판을 붙인 석영계의 점도계 보호관을 점도계 상하에 배치시켰고, 이것을 이동시켜서 측시구 및 모세관 전체를  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 균열대의 측정이 용이한 장소로 유도할 수 있다. 유출시간의 측정은 육안으로 직접 관찰하였다. 즉, 측시구의 상하 2개소에 그어진 표선(標線)을 액체의 매니스커스가 통과하는 시간을 디지털 초시계(1/100초 분해능)로 측정하였다.

본 연구에서 점도계의 검정에는 증류수를 사용하였다. 물은 많은 액체 중에서 가장 정확하게 동점도가 알려져 있고, 온도를 변화시키면 용융 알칼리염의 동점도 범위를 포함하는 광범위한 동점도를 나타낸다. 또한 물의 표면장력은 용융염과 유사한 값을 나타내므로 표면장력에 기인하는 오차를 적게 할 수 있다. 이 때문에 점도계에 한 번 봉입하면 그것으로 장치정수를 구할 수 있다. 즉, 소정량의 증

류수를 봉입하여 ±0.05 K의 정확도로 온도조절이 가능한 항온조 내에서 274~343 K 범위에서 열 점의 온도에서 유출시간을 측정하고, 얻어진 각 온도에서의 평균값으로부터 (2)식에 의해 최소자승법으로 정수 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>를 결정하였다. 각 온도에서의 유출시간의 요동 범위는 0.5초, 약 0.5% 이내였다. 점도계의 고온실험 후 시료를 용해 제거하고 충분히 세정한 후 같은 요령으로 장치정수의 재결정을 시행하여 모세관의 용융염에 의한 부식에 따른 영향을 줄이도록 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

용융 LaCl<sub>3</sub>-CsCl 2성분계의 전 조성 범위에 걸쳐 앞에 기술한 바와 같이 유출시간을 측정하여 (2)식의 점도 산출식을 써서 점도를 계산하였다. 이때 필요한 밀도는 Kim 등의 논문<sup>11)</sup>에서 인용하였다. 한편 순수 알칼리금속 염화물의 점도는 Ejima 등<sup>8)</sup>의 논문에서의 값을 인용하였다. 얻어진 결과를 Andrade의 식<sup>12)</sup>  $\eta = A \exp(-E/RT)$ 에 의하여 정리하여 온도의 함수로서 나타내어 얻어진 결과를 표 1 및 그림 1에 나타내었다.

그림 1로부터 알 수 있듯이 점도는 순수 LaCl<sub>3</sub>에서 가장 크고 혼합염 CsCl의 증가와 더불어 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 또한 온도의 상승에 따라서 점도가 직선적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다.

알칼리 금속의 종류에 따른 이온 반경의 크기는 Li < Na < K < Cs이다. 따라서 혼합하는 제2성분계를 NaCl에서 CsCl로 변화시킴에 따라서 점도는 더 커질 것으로 예상할 수 있으며 본 연구 결과에서도 LaCl<sub>3</sub>-CsCl 성분계가 LaCl<sub>3</sub>-NaCl 성분계보다 약간 큰 상태를 나타내고 있다.

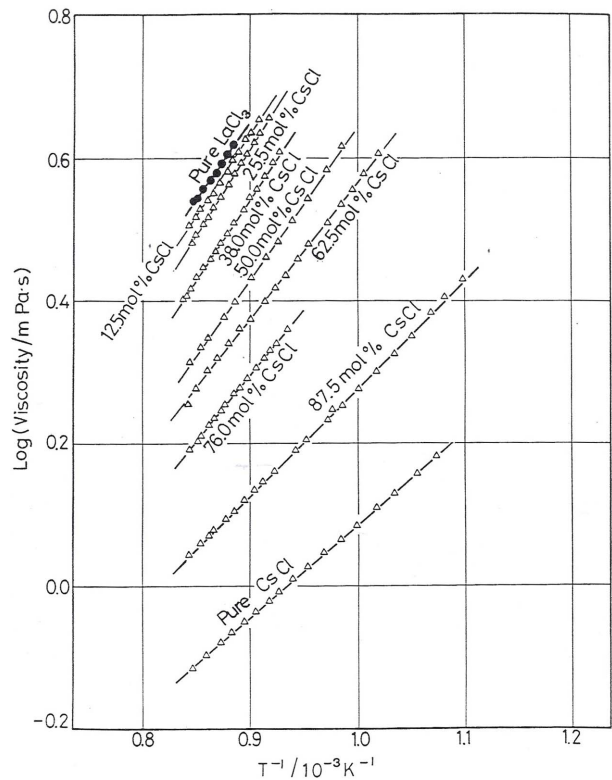


Fig. 1. Arrhenius plot of viscosities for LaCl<sub>3</sub>-CsCl binary melts.

본 연구에서 사용된 점도계의 오차의 원인 및 그 영향에 대하여는 동일한 점도계를 사용한 Ejima 등의 논문<sup>8)</sup>에 자세히 기술되어 있으므로 LaCl<sub>3</sub>를 포함한 용융염계를 대상으로 한 본 연구에서의 다른 점에 대하여 설명한다.

셀 정수를 측정하기 위하여 사용한 표준액인 물의 표면장력과 시료 용체의 그것이 다른 경우 표면장력에 의하여 점도계 내의 시료 표면의 상승량이 변하고, 겉보기 액 기둥 높이가 동일하여도 眞유효액 기둥 높이가 다르기 때문에 오차가 생긴다. 이

Table 1. Temperature equation of viscosities for LaCl<sub>3</sub>-CsCl binary melts

X <sub>LaCl<sub>3</sub></sub>	X <sub>CsCl</sub>	$\eta_1 = a - b \cdot 10^{-2} \cdot T + c \cdot 10^{-6} \cdot T^2$			$\eta_2 = a \cdot \exp(b/RT)$		Standard deviation	
		$\eta$ in mPa.s, T in K, R = 8.314 Jmol <sup>-1</sup>						
		a	b	c	a	b	$\eta_1$	$\eta_2$
1.000	0.000	20.0332	1.4765	0.678	0.0815	37089	0.007	0.007
0.885	0.115	68.5756	10.009	37.648	0.0297	44950	0.011	0.011
0.745	0.255	90.1559	13.634	53.001	0.0285	45893	0.004	0.007
0.629	0.380	61.3302	8.9109	33.387	0.0299	44075	0.015	0.011
0.500	0.500	63.4683	9.8553	39.450	0.0342	40325	0.015	0.014
0.375	0.625	42.2911	6.2947	24.322	0.0462	36372	0.032	0.018
0.240	0.760	31.1761	4.5504	17.309	0.0403	35986	0.005	0.005
0.125	0.875	24.4139	3.7994	15.587	0.0585	28920	0.027	0.020
0.000	1.000	11.1696	1.6241	6.2987	0.0608	24943	0.006	0.003

Table 2. Comparison of surface tension,  $\sigma$  and density,  $\rho$

Substance, m.p./K	Temp./K	$\sigma/10^3 \text{N} \cdot \text{m}^{-1(13)}$	$\rho/10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\sigma \cdot \rho^{1/3} / \text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$
LaCl <sub>3</sub> <sup>(11)</sup> 1045	1254	112.40	3.1097	36.14
	1152	117.00	3.1946	36.62
CsCl 918	1260	64.84	2.4332	26.65
	1000	85.90	3.0928	27.77
H <sub>2</sub> O <sup>(14)</sup> 273	339	65.11	0.9800	66.44
	285	73.92	0.9995	73.96

오차  $\Delta h$ 를 Ejima 등<sup>8)</sup>과 같이 (3)식으로 평가하여 보자.

$$\Delta h = 2\sigma / \rho g r \tag{3}$$

LaCl<sub>3</sub>, CsCl 및 증류수의  $\sigma/\rho$ 를 계산하여 표 2에 나타내었다. LaCl<sub>3</sub>의 밀도 값은 Kim 등의 논문<sup>11)</sup>에서 인용한 값이고 표면장력은 Kotama 등의 보고 값<sup>13)</sup>을 인용하였다. 또, 증류수의 밀도 및 표면장력은 化學便覽<sup>14)</sup>의 값을 사용하였다.

이와 같이  $\sigma/\rho$  값은 증류수와 각 순수 염 및 혼합염에 있어서 커다란 차이가 없음을 알 수 있다. 따라서 표준액과 시료 용체의 표면장력의 차이에 기인하는 점도 측정 오차는 적을 것으로 예상된다. 또 본 연구에 사용된 점도계에 있어서는 표면장력 보다는 액체표면에 작용하는 힘 그 자체를 작게 하기 위하여 모세관 하단을 깔때기를 얹어 놓은 형상으로 만들었으므로 표면 장력에 의한 영향은 매우 작고 오차는 거의 무시할 수 있는 것으로 판단되었다.

사용된 모세관은 투명 석영제로서 석영의 용융염에 의한 부식이 생각된다. LaCl<sub>3</sub>를 포함하는 시료는 고온에서 충분히 건조 정제하였지만 침식에 의한 영향을 조사하기 위하여 측정 후 장치정수의 재검토를 하였다. 그 결과 Ejima 등<sup>8)</sup>이 사용했던 알칼리금속 염화물의 경우와 차이가 없었고 침식에 의한 영향은 적은 것으로 판단되었다.

사용한 시료는 여과성이 좋지 않았기 때문에 시료를 점도계 내에 봉입할 때 여과실과 점도계 사이에 압력을 동일하게 유지하기 위하여 정제 아르곤을 약 50 mmHg 정도 넣었다. 이 경우 측정 중 점도계 내의 압력은 시료의 증기와 아르곤의 혼합 기체의 압력과 같다. 모세관 상하의 압력차는 생기지 않으므로 아르곤 도입에 따른 오차는 무시할 수 있다. 이와 같이 LaCl<sub>3</sub>을 함유하는 용융염계에 있어서도 Ejima 등<sup>8)</sup>이 사용했던 알칼리금속 염화물의 경우와 마찬가지로 정밀도 높은 측정이 되었다고 판단된다.

얻어진 결과로부터 일정 온도에서의 점도의 조성 의존성을 알아보기 위하여 1200 K에서의 점도의 대수의 조성 의존성을 구하여 그림 2에 나타내었다.

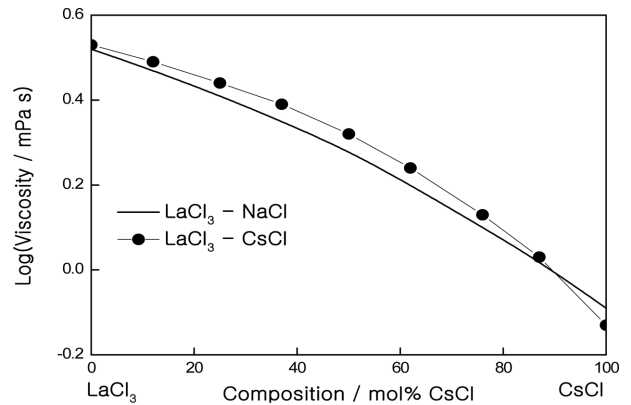


Fig. 2. Viscosities of LaCl<sub>3</sub> - CsCl binary melts at 1200 K.

그림에는 참고적으로 본 연구실에서 발표한 LaCl<sub>3</sub> - NaCl 2성분계에 대한 결과<sup>10)</sup>도 같이 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 점도의 조성 의존성은 전체적으로 위로 볼록한 곡선으로 되는 경향을 나타내었고 두개의 2성분계 혼합염 사이의 차이는 작았다. 크기순서는 LaCl<sub>3</sub> 부근의 조성에서는 CsCl계 > NaCl계의 순서였고, 알칼리금속 염화물 부근의 조성에서는 NaCl계 > CsCl계의 순서로 역전하는 경향을 나타내었다.

한편, 그림 2에 나타난 1200 K에서 점도의 대수의 조성 의존성에 의해 점도는 조성에 대하여 위로 볼록한 곡선으로 되는 것을 알 수 있다. 혼합액체 점도의 조성 의존성에 대하여 대부분은 유기액체에 대하여 예전부터 여러 가지 측정 및 조성 의존성에 관한 식이 제안되어 있다. 그 중 이상적인 혼합계에 대하여도 조성 의존성이 직선으로 되는 것 혹은 위로 볼록 및 오목하게 되는 등 다양한 모양이 있기 때문에 이상적인 조성 의존성은 물질에 따라 그 곡선의 굴곡의 정도가 다르다. 즉 그림에서와 같이 LaCl<sub>3</sub>를 포함하는 계에서는 직선에 가까운 조성 의존성을 갖는 것으로 추정된다. 따라서 이상 혼합성(가성성)을 나타내는 직선으로부터의 편차를 계산하여 1200 K에서의 그 조성 의존성을 그림 3에 나타내었다.

그림에서 CsCl 60 mol% 부근에서 가성성으로부터 최대 편차를 나타내고 있으며, 이와 같이 알칼

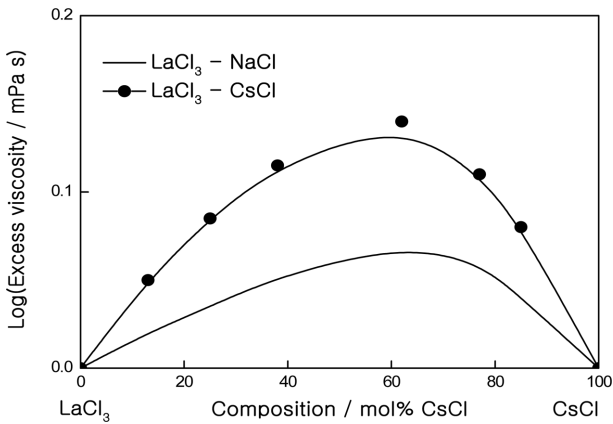


Fig. 3. Excess viscosities of LaCl<sub>3</sub> - CsCl binary melts at 1200 K.

리금속 염화물의 농도가 크게 됨에 따라서 편차가 커지는 것은 점성유동을 방해하는 구성 이온종이 많게 되기 때문이며, 그 원인으로 착이온의 형성을 생각할 수 있다. 이와 같은 결과는 앞서 발표한 LaCl<sub>3</sub>-NaCl 2성분계에 대한 결과<sup>10)</sup>와 Kim 등이 보고한 밀도측정 결과<sup>11)</sup>로부터 얻어지는 물체적의 조성 의존성이 이상성으로부터의 최대 편차를 나타내는 조성과 동일하게 나타내는 것으로 보아, 이 조성에서 LaCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 등의 착이온의 형성 가능성이 있는 것으로 판단된다.

1가의 알칼리금속 염화물은 대개 안정한 용융염으로서 이온해리 되어 단순한 양이온 및 음이온으로 이루어지는 전형적인 이온성 용체를 형성한다, 이 때문에 융점은 1100 K 정도이고 높은 전도성과 양호한 유동성을 나타낸다. 2가의 염은 HgCl<sub>2</sub>와 같은 이온해리하기 어려운 것과 ZnCl<sub>2</sub>와 같은 거대한 이온사슬을 만드는 염도 있지만 알칼리토류금속들의 염들은 1가의 염들과 같이 전형적인 이온성 용체를 형성한다. 그러나 양이온의 전하가 크기 때문에 1가의 알칼리금속 염화물과 혼합하면 착이온을 형성하기 쉽다. LaCl<sub>3</sub>은 3가의 염화물인데, 일반적으로 3가의 염화물인 경우 AlCl<sub>3</sub> 및 FeCl<sub>3</sub>과 같이 공유결합에 의하여 2량체의 분자성 용체를 만들어 융점이 매우 낮은 것들도 있고, CrCl<sub>3</sub>과 같이 융점이 매우 높은 것 혹은 불안정하여 분해하기 쉬운 것 등 다양한 물성을 나타내며, 1가 혹은 2가의 염화물과 같이 안정한 이온성 용체를 형성하는 것은 많지 않다. 그 이유로서는 양이온의 경우 전하가 크고 이온 반경이 작아질수록 음이온에 대하여 강한 쿨롬 인력을 미쳐서 결과적으로 단순이온으로의 해리가 곤란해지기 때문이다. LaCl<sub>3</sub>의 경우 융점은 1043 K로서 이온성 염화물인 SrCl<sub>2</sub>와 같은 정도이며, 전기전도성 및 점도도 전형적인 이온성 용체인

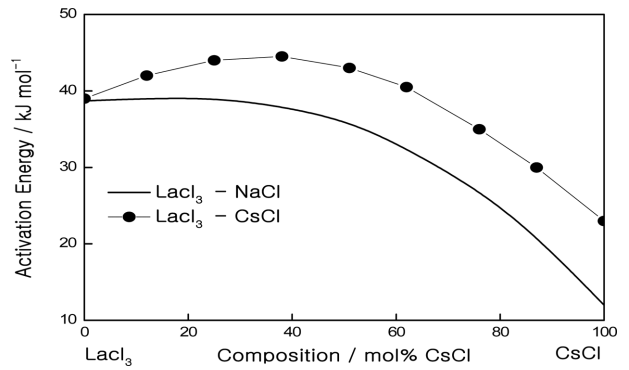


Fig. 4. Activation energy for viscous flow of LaCl<sub>3</sub> - CsCl binary melts at 1200 K.

알칼리금속 염화물 및 알칼리토류금속 염화물과 유사한 값을 나타낸다. 이것은 La<sup>3+</sup>의 이온반경이 115 pm로 3가의 양이온 중에서는 비교적 큰 값을 나타내고 Al<sup>3+</sup>보다 쿨롬 인력이 약한 것이 주된 원인이라고 생각된다.

이러한 이유를 근거로 하면서 혼합 용융염 중에 때때로 존재하는 것으로 인정되고 있는 착이온의 생성조건에 대하여 검토하여 보자. 염화물의 경우 착이온은 주로 알칼리금속 등의 1가양이온 혹은 다가 양이온의 주위에 끌려 붙어있는 음이온이 이온 접촉의 한계를 넘어서 접근하고 부분적으로 공유결합으로 변화하여 긴 수명을 갖는 결합이 생기는 것으로 생각할 수 있다. 이것은 한 종의 양이온끼리의 경쟁에 의한 것이므로 전하 및 이온의 반경으로 결정되는 음이온에 대한 쿨롬 인력의 차이가 큰 것 끼리일수록 착이온 형성은 일어나기 쉽다. 즉 본 연구실에서 취급한 LaCl<sub>3</sub>-NaCl 2성분계보다는 LaCl<sub>3</sub>-CsCl 2성분계가 착이온 형성이 더 일어나기 쉬운 계라고 예상할 수 있다.

한편, Andrade 식으로부터 계산된 1200 K에서의 점성유동의 활성화 에너지의 조성 의존성을 그림 4에 나타낸다. 그림으로부터 점성유도의 활성화 에너지는 조성에 대하여 위로 볼록한 곡선을 나타내었으며, 앞서 발표한 LaCl<sub>3</sub>-NaCl 2성분계에 대한 결과<sup>10)</sup>에서는 순수 LaCl<sub>3</sub>에서 최대 값을 나타내고, NaCl량이 증가함에 따라 단순하게 감소하는 경향을 나타내었으나, LaCl<sub>3</sub>-CsCl 2성분계에 대해서는 CsCl 량 약 40 mol%까지 증가하다가 그 후로는 감소하는 경향을 나타내었다.

### 4. 결 론

LaCl<sub>3</sub>-CsCl 2성분계 혼합용융염의 점도를 융점에서 약 1200 K의 온도 범위에 걸쳐 측정하였다. 점도계는 투명석영제의 밀봉형 모세관 점도계를 사

용하였고, 여러 가지 원인에 의한 오차를 극소로 하기 위한 설계를 하였다. 얻어진 결과는 다음과 같다.

본 연구에서 측정된  $\text{LaCl}_3$ - $\text{CsCl}$  2성분계 혼합 용융염의 점도는 순수  $\text{LaCl}_3$ 에서 최대값을 나타내었고,  $\text{CsCl}$  성분의 증가와 더불어 점차 감소하였으며, 동일 온도에서의 점도의 조성 의존성은 위로 볼록한 곡선으로 되는 경향을 나타내었다. 앞서 발표한  $\text{LaCl}_3$ - $\text{NaCl}$  2성분계에 대한 결과와 유사하게  $\text{CsCl}$  60 mol% 부근에서 가성성으로부터 최대 편차를 나타내는 것으로 보아, 이 조성에서  $\text{LaCl}_4^-$  등의 착이온의 형성 가능성을 나타내는 것으로 판단되었다. 또한 Andrade 식에 의한 점성유동을 위한 걸보기 활성화 에너지는  $\text{LaCl}_3$ - $\text{NaCl}$  2성분계에서는 순수  $\text{LaCl}_3$ 에서 최대 값이었고  $\text{NaCl}$  증가에 따라 단순하게 감소하는 경향을 보였으나,  $\text{LaCl}_3$ - $\text{CsCl}$  2성분계에서는  $\text{CsCl}$  약 40 mol%까지 증가하다가 그 후로 점차 감소하였다.

## 후 기

본 연구는 2012학년도 충북대학교 학술연구지원 사업의 자원에 의하여 연구되었음.

## 참고문헌

1. W. Klemm, W. Biltz, Z. Anorg. Allg. Chem., 152 (1926) 225.
2. W. Klemm, W. Biltz, Z. Anorg. Allg. Chem., 152 (1926) 267.
3. K. Cho, T. Kurota, Japanese J. Electrochemistry, 40 (1972) 45.
4. E. N. C. Andrade, E. R. Dobbis, Proc. Roy. Soc., (London), A211 (1952) 12.
5. H. R. Thersch, Trans. Am. Soc. Metals, 55 (1962) 790.
6. M. R. Hopkins, T. C. Toys, Proc. Phys. Soc., B63 (1950) 1773.
7. Moria et al., Tetsu to Hagane, 56 (1970) 1613.
8. T. Ejima, K. Shimakage, Y. Sato, Japanese J. Chemistry, 6 (1982) 961.
9. T. Kinoshita, M. Kono, Japanese J. Eng. Chem., 6 (1958) 961.
10. K. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 39(6) (2006) 282.
11. K. Kim, Y. Sato, K. Shimakage, T. Ejima, Japanese J. Metals, 51(7) (1987) 630.
12. E. N. C. Andrade, Philos. Mag., 17(497) (1943) 698.
13. H. Kotama, Master Thesis of Tohoku university, (1985).
14. 日本化學會便覽:化學便覽(基礎編), 丸善, 505 (1966).