

## 용융 $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ 2성분계 혼합염의 전기전도도

김기호\*

충북대학교 신소재공학과

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

Kiho Kim\*

New Materials Eng. Dep't, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received February 5, 2014 ; revised February 20, 2014 ; accepted February 23, 2014)

#### Abstract

Electric conductivities of  $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$  binary melts have been measured by the Kohlrausch bridge method over the range from their liquidus temperatures to about 1280 K. The electric conductivity increased with the content of KCl for all over the composition range of binary melts. The composition dependence of the electric conductivity and molar conductivity for the binary melt showed a non-linear relation from the additivity line, and the deviation showed a maximum value at about 60 mol.% KCl. The deviation implies the existence of complex ion of  $\text{LaCl}^{4-}$  in the melt. Activation energy for electric conductivity of the binary melts decreased monotonously with increasing content of KCl.

*Keywords* : Electric conductivity,  $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$  binary melts, Kohlrausch bridge method, Molar conductivity, Complex ion of  $\text{LaCl}^{4-}$ , 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 이의 물성을 정확하게 아는 것은 희토류 금속 제련에서 필수적인 사항이다.

한편, 용융염의 전기전도도는 이온적인 성질에 관한 직접적인 정보를 제공하는 중요한 물리화학적 성질 중의 하나이다. 전기전도도와 수율을 함께 사용하여 이동도에 대한 평가를 할 수 있으며, 용체의 이온적인 성질 내지 구성하는 이온 종에 관한 추정도 가능해진다. 더욱이 전기전도도는 공업적인 면에서는 전해 채취 및 전해 정련 과정에 필수적인

전해조의 설계, 조업 조건의 설정 등에 널리 사용될 수 있는 기본 물성이다.

양이온 및 음이온으로 구성되어 있는 용융염은 이온성 용체로서 전장 하에서 이온의 영동에 의하여 전하를 운반하는 제2종 도체이므로 수용액 전해에서와 같이 Faraday 법칙이 적용된다. 전기전도도는 전하량 및 자체 질량뿐만 아니라 이온의 분극에 의해서 유기되는 정전 상호작용, 이온의 크기, 해리와 회합 등에 크게 좌우된다<sup>1)</sup>.

용융염의 기초 물성에 관한 연구는 19세기 후반에 시작되었으며, 원소 주기율표에 따른 계통적인 연구는 훨씬 뒤에 이루어져 왔다. 특히 독일의 W. Klemm과 W. Biltz는 용융염의 전도도에 관한 많은 연구를 수행하였으며, 전도도 데이터를 이용하여 용체의 구조에 관한 일반적인 묘사를 하여 주기율표와 관련시켜 설명하였다<sup>2,3)</sup>. 그러나 염화란타넘을 포함하는 혼합 용융염계의 전기전도도에 관한 문헌은 적고, 더구나 문헌<sup>4)</sup>상에 기록된 수치 사이

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

에 커다란 차이가 있으므로 어느 것이 신뢰할 수 있는 수치인지 판단하기 어렵다. 그 이유로서 Toop<sup>5)</sup>는 희토류에는 원자번호 57의 La로부터 원자번호 71의 Lu까지 15개의 원소가 있으며 이들은 화학적 성질이 매우 유사하여 각각을 분리하기 어려웠으며, 20세기에 들어와서 비로소 이온교환수지, 용매 추출을 이용하는 방법으로 분리되어 다량으로 사용되었기 때문이라고 하였다.

여기서는 염화란타넘과 알칼리 금속염화물로 이루어진 2성분계 용융염의 물리화학적 성질에 관한 일련의 연구를 진행하였으며, 앞서 용융 LaCl<sub>3</sub>-LiCl 2성분계 혼합 용융염계의 점도<sup>6)</sup>와 전기전도도<sup>7)</sup>에 대하여 발표하였다. 여기서는 LaCl<sub>3</sub>-KCl 2성분계의 전 조성 범위에 걸쳐 전기전도도를 정밀하게 측정하여 신뢰성 있는 값을 얻는데 주안점을 두고, 이들 용체의 몰 전도도 및 전기 전도를 위한 활성화 에너지를 구하고, 용체를 구성하는 이온종과 관련시켜 검토하는 것을 목적으로 하였다.

## 2. 실험 방법

이온성 용체인 용융염의 전기전도도 측정 원리는 이온성 용액인 전해질 수용액의 경우와 거의 동일하다. 본 연구에서 대상으로 하는 용융 LaCl<sub>3</sub>-KCl 2성분계 혼합염도 이온성 용체라고 판단되므로 분극의 영향을 피하기 위하여 교류브리지법<sup>8)</sup>을 이용하였다. 이때 측정되는 것은 저항 값이고 이로부터 옴의 법칙에 의해 전기전도도를 계산한다. 전기전도도를 측정할 때의 전극과 전해질 용체와의 계면에는 전기이중층에 의한 용량성분이 존재하게 되므로 교류를 인가한 경우 계면은 복잡한 임피던스로서 거동한다. 그러므로 전기전도도 측정 셀은 옥 저항 이외의 임피던스가 무시될 수 있도록 적당한 크

기의 저항을 갖도록 설계할 필요가 있다. 본 연구에서 사용한 측정 장치는 Sato 등<sup>9)</sup>이 사용한 것과 같은 것을 사용하였다. 전기전도도 측정회로의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

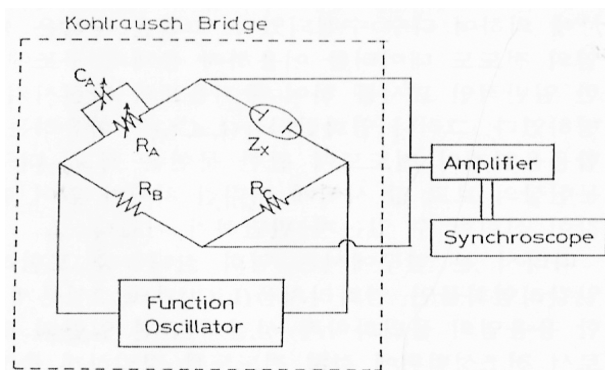
발전기와 브릿지를 연결하는 회로에는 1차권선과 2차권선이 절연된 음성용의 트랜스를 설치하여 교류적으로만 결합되도록 하였다. 회로의 저항 값이 같아지는 평형의 검출에는 오실로스코프를 이용하였다. 배선은 셀 내의 리드 선을 제외하고 모두 동축케이블을 사용하여 잡음의 혼입을 방지하였다. 셀은 투명 석영제이며 전극에는 표면을 평활하게 연마한 직경 1 mm의 백금 선을 사용하였고 여기에 저항의 온도계수가 작은 직경 0.4 mm의 R type(Pt-13%Rh) 선을 두 개씩 용접하여 리드 선의 저항을 배제할 수 있도록 하였다. 옥 저항의 주파수 의존성은 1.1~10 kHz의 범위에서 2% 정도를 나타내었으며, 이것보다 큰 주파수 의존성을 나타내는 측정 값은 이용하지 않았다. 여기서 완전 분극성 전극의 경우에는 다음 식 (1)의 관계가 성립한다.

$$R_{meas} = R_o + k/\omega^{1/2} \tag{1}$$

$R_{meas}$ 은 각주파수  $\omega$ 로서 측정한 저항,  $R_o$ 는 무한대의 주파수에 있어서의 저항,  $k$ 는  $R_{meas}$ 의 특성에 따른 정수이다. 본 연구에서는 5종류의 주파수( $f = 1.1, 1.6, 2.5, 4.5, 10$  kHz)에서 측정하여 각각의 주파수에 있어서의 리드선의 저항을 제거한 저항  $R_{meas}$ 을  $\omega^{-1/2}$ 에 대하여 그림을 그린 후 최소사승법에 의하여  $\omega^{-1/2} = 0$ 에 외삽하여 옥 저항  $R_o$ 로 하였다.

셀 정수의 결정에는 정제한 KCl 표준수용액의 전도도<sup>10)</sup>를 이용하여 상온에서의 셀 정수를 구하였다. 셀 정수 측정온도와 용체시료의 온도에는 차이가 크므로 석영의 선팽창계수로서 보정하여야 하지만 석영의 선팽창계수가  $5.5 \times 10^{-7} K^{-1}$ 로 매우 적으므로 영향은 거의 없었고, 셀 정수는 셀에 따라 차이가 있지만 거의  $2 \times 10^4 m^{-1}$  정도였다.

시료는 건조 상자 중에서 임의 조성의 시료를 조제하여 여과층을 붙인 투명 석영으로 된 여과기에 장입하여 진공 용융시킨 후 상부로부터 정제된 아르곤을 소량 도입하면 여과된다. 교반에 의하여 균일 조성이 된 시료를 응고시켜 꺼낸 후 투명 석영제의 측정용 도가니에 옮기고, 측정 장치가 부착된 전기로에 설치한 후 혼입된 공기를 제거하기 위하여 650 K까지 온도를 상승시켜 가면서 진공 가열하고, 정제 아르곤 분위기에서 용융 교반시켜서 각 염의 용점과 밀도 차이에 의한 조성 차이를 없도록 하였다. 이 후 셀을 일정 깊이로 침지시켜서 온도의 안정화를 꾀한 후 전도도를 측정하였다. 시료의



Zx: Conductivity cell, C<sub>A</sub>: Capacitance box, R<sub>A</sub>, R<sub>B</sub>, R<sub>C</sub>: Resistance  
 Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for electric conductivity measurement.

온도는 셀에 인접시킨 R type 열전대로 측정하였다. 그 밖의 측정에 관련된 셀의 형태 및 장치에 대한 자세한 내용은 金<sup>7)</sup>이 발표한 논문에 상세히 기록되어 있다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

순수 용융 LaCl<sub>3</sub>에 대한 전기전도도는 앞서 Kim<sup>7)</sup>이 발표한 논문대로 Yaffe 등<sup>11)</sup>에 의한 값은 10%이상 크고, Klemm 등<sup>2)</sup>, Cho 등<sup>12)</sup>이 발표한 결과와는 3% 범위 내에서 일치하였다. 혼합염의 경우 전 조성 범위에서 액상선 온도로부터 약 1280 K까지 온도 범위에 걸쳐 전기전도도를 측정하였다. 그림 2는 LaCl<sub>3</sub>-KCl 2성분계 용융염의 전기전도도를 온도에 대하여 그려놓은 것이다.

그림에서 알 수 있는 것처럼 전기전도도는 온도의 상승과 함께 그 기울기가 감소하면서 증가하는

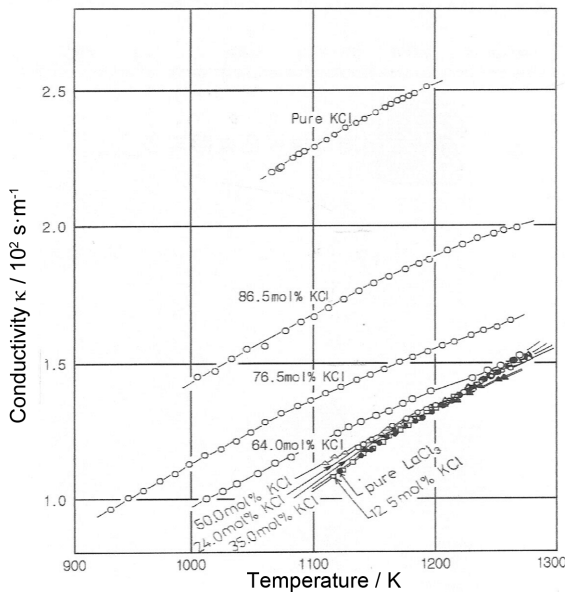


Fig. 2. Electric conductivities of LaCl<sub>3</sub>-KCl binary melts.

경향을 나타내며, 순수 KCl에서 가장 크고 LaCl<sub>3</sub>의 함량이 증가함에 따라 적어지는 경향을 보여준다. 또한 LaCl<sub>3</sub> 혼합량이 약 50 mol% 이상이 되면 전도도 값이 유사하여 구분이 어려워지는 것을 알 수 있다. 그러므로 측정한 각 조성에서의 전기전도도를 온도의 2차 함수로 근사하여 표 1에 나타내었다.

표 1로부터 온도 1200 K에서의 전기전도도의 조성 의존성을 계산한 결과를 그림 3에 나타내었다.

그림으로부터 1200 K에서의 전기전도도는 순수 LaCl<sub>3</sub>의 약 0.14 S·m<sup>-1</sup>로부터 LaCl<sub>3</sub>의 혼합량이 약 50 mol%까지 거의 일정한 값을 나타내었으며, 그 후 순수 KCl의 약 0.26 S·m<sup>-1</sup>까지 KCl의 혼합량 증가와 더불어 점차적으로 증가되는 곡선으로 되어 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 앞서 발표한 LaCl<sub>3</sub>-LiCl 계와 유사하였으며, 다만 절대 값이 적은 상태이었다.

용융염의 전기전도도는 전하의 담체인 이온 종의 전장 하에서의 움직임에 의하여 이루어지는 것이므로 전기전도도는 그 구성 이온종의 회합 및 해리, 즉 이온 간의 상호 작용에 의해 민감하게 변화한다. 용융염의 전기전도도는 정성적으로 구성하는 종의 이온의 농도(C)와 이동도(U) 및 전하(Z)의 곱으로 주어지며, 각 이온에 대하여 더하기로 나타낼 수 있다.

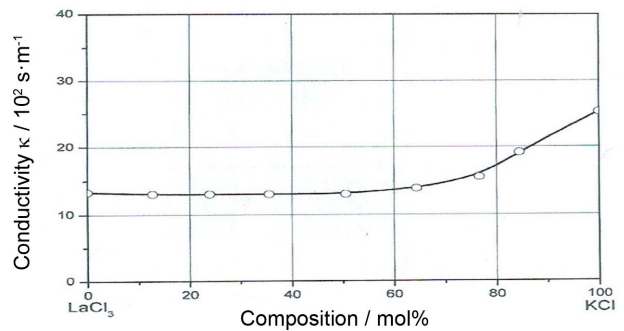


Fig. 3. Composition dependence of electric conductivities for LaCl<sub>3</sub>-KCl binary melts at 1200 K.

Table 1. Temperature equation of pure electric conductivities for LaCl<sub>3</sub>-KCl binary melts

$\kappa = (-a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^{-6} T^2) \cdot 10^2 \cdot S \cdot m^{-1}. (T \text{ in } K)$						
System	X <sub>LaCl<sub>3</sub></sub>	X <sub>KCl</sub>	a	b	c	Standard deviation
LaCl <sub>3</sub> -KCl	1.000	0.000	4.083	6.364	1.546	0.0016
	0.875	0.125	4.737	7.398	1.952	0.0022
	0.760	0.240	2.303	3.553	4.352	0.0039
	0.650	0.350	3.003	4.963	1.147	0.0061
	0.500	0.500	0.923	1.698	0.147	0.0038
	0.360	0.640	3.657	6.732	2.094	0.0056
	0.235	0.765	3.330	6.467	1.998	0.0039
	0.135	0.865	3.532	7.177	2.219	0.0078
	0.000	1.000	4.498	9.762	3.258	0.0029

$$\kappa = \sum_{i=1}^n Z_i U_i C_i \quad (2)$$

즉, 혼합염에 있어서는 명목적인 농도뿐만 아니라 혼합된 이온의 상태에 따라서 변화하며, 예를 들면, 해리와 미해리 및 중합도 등의 인자에 의하여 영향을 받을 것으로 생각된다. 이동도는 이온 반경 등에 영향을 받음과 동시에 용체의 점도 및 온도에도 영향을 받을 것이다. 한편, 용융염의 전기전도도를 논할 때 당량전도도로서 취급하는 것이 혼합 용체 중의 이온 수 및 전하를 고려하는 것이 되므로 효과적인 비교가 가능하다. 그런데  $\text{LaCl}_3$ 을 함유하는 혼합용융염계는 착이온을 형성하는 것으로 알려진  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  등의 혼합용융염계와 같이 구성이온 종이 복잡하므로 각 조성에서 진 당량수를 구하는 것이 어렵다. 그러므로 본 연구에서는 각 조성에서의 전기전도도를 평가하기 위하여 몰전도도  $\Lambda$ 를 식 (3)에 따라서 구하여 비교하였다.

$$\Lambda = \kappa(X_{\text{LaCl}_3} W_{\text{LaCl}_3} + X_{\text{KCl}} W_{\text{KCl}}) / \rho \quad (3)$$

여기서  $\rho$ 는 용체의 밀도,  $X$  및  $W$ 는 각 화합물의 몰분율 및 몰중량이다. 밀도 값은 Kim의 논문<sup>13)</sup>에서 인용하여 얻어진 결과를 각 조성에 대하여 그려서 그림 4에 나타내었다. 그림에는 참고적으로 앞서 발표된  $\text{LaCl}_3$ - $\text{LiCl}$  2성분계도 같이 나타내었다.

1200 K에서의 몰전도도는 가는 선으로 나타낸 가성성으로부터 음의 편차를 나타내고 있으며, 앞서 발표된  $\text{LaCl}_3$ - $\text{LiCl}$  2성분계에서의 마찬가지로, 과잉 몰전도도가 최대값을 나타내는 조성은 KCl 60 mol% 부근에 존재한다. 이 조성에서 편차 값인 과잉 몰전도도는  $\text{LaCl}_3$ - $\text{LiCl}$  2성분계에서는 약 10%이었고  $\text{LaCl}_3$ -KCl 2성분계에서는 약 35% 정도이므로 KCl을 함유하는 2성분계에서 훨씬 큰 편차 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이것은  $\text{Li}^+$  이온 반경이 0.07 nm  $\text{K}^+$  이온 반경이 0.13 nm인 것<sup>14)</sup>을 고려할

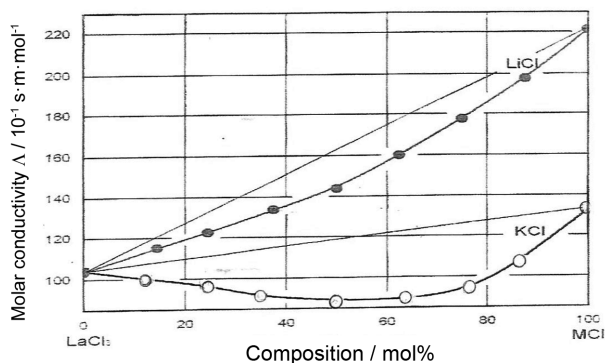


Fig. 4. Molar conductivities of  $\text{LaCl}_3$ - $\text{MCl}$  ( $M = \text{Li}, \text{K}$ ) binary melts at 1200 K.

때 KCl을 혼합한 쪽이 LiCl를 혼합한 2성분계보다 몰전도도가 적은 것이 당연할 것으로 예상되는 바와 같다.

Markov<sup>15)</sup>는 전형적인 이온성 용체이면서 착이온 등을 만들지 않는 LiCl-KCl 계와 같은 1가-1가의 염간의 혼합용융염에서 당량전도도는 가성성에 대하여 부의 편차를 나타내며, 다음에 나타내는 Markov식 (4)

$$\lambda_m = X_1^2 \lambda_1 + X_2^2 \lambda_2 + 2X_1 X_2 (\lambda_1 < \lambda_2) \quad (4)$$

여기서  $\lambda_1, \lambda_2$ 는 각 성분의 당량전도도

에 잘 맞는다는 것을 1073 K의 KCl-NaCl,  $\text{KNO}_3$ - $\text{NaNO}_3$ 의 각 2성분계를 예로서 설명하였다. Markov의 식에 의하면 1가-1가 염의 경우도 성분의 당량전도도가 다르다면 혼합염의 당량전도도는 당연히 단순 가성성보다 음의 편차를 나타내게 된다.  $\text{LaCl}_3$ 을 함유하는 혼합염의 경우 전하가 큰  $\text{La}^{3+}$ 가 존재하고, Markov의 식을 적용할 수는 없지만 비교를 위한 시도를 해 본다. 본 연구 결과에서 몰전도도의 조성의존성이 가성성으로부터 최대 약 35% 정도 음의 값을 나타내며, 이것은 Markov 식에서 나타난 전형적인 이온성 용체에 가까운 거동이다. 순  $\text{LaCl}_3$  용체의 당량전도도는 용점 부근에서  $82.5 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 로서 전형적인 이온성 용체로 알려진 KCl 보다 적지만 중합성 및 착이온 형성이 인정되고 있는  $\text{ZnCl}_2$ 의  $7.7 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 보다 2단계 이상 큰 값을 나타내었다. 이와 같은 특성을 고려할 때 용융  $\text{LaCl}_3$ 는 기본적으로는 이온성 용체이지만 알칼리금속 염화물을 혼합한 경우 그 구성이온종이  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$  등의 해리된 단순이온 중 뿐 만 아니라  $\text{LaCl}_4^-$ ,  $\text{LaCl}_6^{3-}$  등의 착이온을 함유하는 복잡한 용체로 될 것으로 추정된다.

Bockris 등<sup>16)</sup>은 전기전도도의 온도의존성이 Arrhenius 관계식의 형태에 맞는다는 것을 실험 결과를 예로서 설명하였다. 그래서 본 연구 결과에 대하여도 다음 식 (5)에 의해서 전기전도도  $\Lambda$ 의 걸보기 활성화

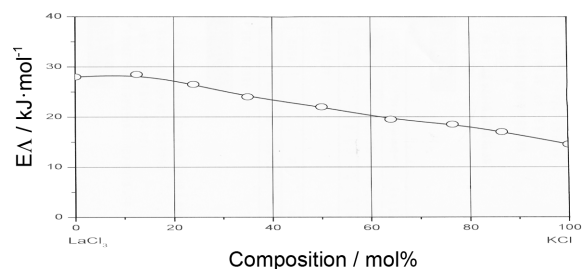


Fig. 5. Apparent activation energies for electric conduction of  $\text{LaCl}_3$ -KCl binary melts.

에너지를 구하여 보았다.

$$\Lambda = A \exp(-E/RT) \quad (5)$$

얻어진 전기전도도의 겉보기 활성화 에너지의 조성 의존성을 그림 5에 나타내었다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 겉보기 활성화 에너지는 KCl의 증가와 더불어 단조롭게 감소하는 모양을 나타내었으며, 이것은 앞서 발표한 LaCl<sub>3</sub>-LiCl계 보다 조금 큰 값을 나타내었다. 따라서 KCl계는 LiCl계보다 전기전도에 필요한 에너지가 더 크게 된다.

#### 4. 결 론

희토류 금속 염화물인 LaCl<sub>3</sub>과 알칼리 금속 염화물인 KCl 2성분계 용융염의 전기전도도를 교류브릿지법으로 측정하였으며, 전기전도도의 온도 의존성, 몰전도도 및 전기전도도의 겉보기 활성화 에너지를 구하여 이들의 조성 의존성을 비교하고, 앞서 발표했던 LaCl<sub>3</sub>-LiCl 2성분계 용융염의 전기전도도 기구와 비교 검토하였다.

전기전도도는 온도의 상승과 더불어 증가하는 경향을 나타내었다. 몰전도도는 전 조성 범위에 걸쳐서 가성정보다 음의 편차를 나타내었고, 그 편차량은 KCl 60 mol% 부근에서 최대 약 35%로 되었으며, 이것은 LaCl<sub>3</sub>-LiCl 2성분계 혼합 용융염의 약 10%보다 훨씬 큰 값이며, 알칼리 금속 염화물의 종류를 달리하는 두 혼합계 모두 이 조성에서 LaCl<sup>4+</sup> 등의 착이온 형성 가능성을 나타내는 것으로 판단되었다. 이와 같은 현상으로부터 본 2성분계에서는 단순 이온보다 크기가 큰 착이온이 생성되고, 그 이동도가 적기 때문에 착이온이 많이 생성되는 조성에서는 이온, 즉 전하 이동 담체의 총 수가 감소하여 전기전도도가 감소하는 것으로 판단되었다.

전기전도도의 온도의존성을 Arrhenius 관계식의

형태로 겉보기 활성화 에너지를 구하여 보았으며, 이 값은 KCl의 증가와 더불어 단조롭게 감소하는 모양을 나타내었으며, 이것은 앞서 발표한 LaCl<sub>3</sub>-LiCl계 보다 조금 큰 값을 나타내었다.

#### 후 기

본 연구는 2013학년도 충북대학교 학술연구 지원 사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

#### References

1. 日本金屬學會, “冶金物理化學”, 日本 仙台 (1982) 167.
2. W. Klemm, W. Biltz, Z. Anorg. Allg. Chem., 152 (1926) 225.
3. W. Klemm, W. Biltz, Z. Anorg. Allg. Chem., 152 (1926) 267.
4. G. J. Janz, “Molten Salt Handbook”, Academic Press, New York (1967).
5. N. E. Toop, “Chemistry of the Rare Earth Elements”, Elsevier Publishing (1965).
6. K. Kim, J. Ind. Sci. Tec. Inst., 16(1) (2002) 141.
7. K. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 37(5) (2004) 301.
8. 電氣化學協會, “電氣化學測定法”, 日本 東京, (1972) 47.
9. Y. Sato, H. Ando, H. Asakawa, T. Ejima, J. Jpn. Inst. Light Met., 34 (1984) 337.
10. H. C. Parker, E. W. Parker, J. Am. Chem. Soc., 46 (1924) 312.
11. I. S. Yaffe, E. R. van Artsdalen, Rept. ORNL-2156 (1956) 77.
12. K. Cho, T. Kuroda, Tenkikagaku, 40 (1972) 45.
13. K. Kim, Theses of Doctorial Degree at Tohoku Univ., Japan (1987).
14. R. C. Weast, “CRC Handbook of Chemistry and Physics, 67th”, CRC Press, Boca Ranton (1986).
15. I. K. Delimarskii, B. F. Markov, “Electrochemistry of Fused Salts”, Sigma Press, Washington (1961).
16. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchner, S. Ignatowicz, J. Tominson, Trans. Faraday Soc., 48 (1952) 76.