

CaCl₂ 용융염에서 Ca²⁺의 Cu 전극에 대한 전기화학적 증착 특성평가

황동욱* · 이종현**† · 정상문*†

*충북대학교 화학공학과
 28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1

**충남대학교 신소재공학과
 34134 대전광역시 유성구 대학로 99
 (2021년 9월 4일 접수, 2021년 10월 25일 수정본 접수, 2021년 10월 26일 채택)

Electrochemical Deposition Characteristics of Ca²⁺ on Cu Wire Electrode in CaCl₂ Molten Salt

Dong Wook Hwang, Jong Hyeon Lee**† and Sang Mun Jeong*†

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
 1, Chungdeae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University,
 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, Chungnam, 34134, Korea

(Received 4 September 2021; Received in revised from 25 October 2021; Accepted 26 October 2021)

요 약

자동차 시장의 확대에 따라 자동차 모터의 필수 소재로 희토류금속인 Nd에 대한 수요가 급증하고 있다. Nd를 제조하기 위하여 Nd₂O₃와 Ca계 합금의 열 환원반응에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 본 연구에서는 Nd₂O₃의 환원제로 사용되는 Ca계 합금인 Ca-Cu를 CaCl₂ 용융염에서 전기분해반응을 통해 제조하였다. 전기분해반응의 작업 전극과 상대전극으로는 Cu 와이어와 흑연을 각각 사용하였다. 기준전극은 AgCl:CaCl₂=1:99 mol%로 혼합한 혼합물에 Ag 와이어를 넣어 제작하였다. 순환전압 전류법 결과에 의하면 -1.8 V의 전위부터 작업전극의 표면에 Ca²⁺의 증착이 관찰되었으며, CaCl₂ 염의 온도가 증가할수록 Ca²⁺의 환원전위가 감소하였다. 시간대전류법 실험을 통해 계산된 Ca²⁺의 확산계수는 5.4(±6.8)×10⁻⁶ cm²/s로 나타났다. 또한, Cu 전극에 일정한 전위를 가해 Ca-Cu 액상합금을 제조하였으며 제조된 합금은 EDS line scan을 통해 인가 전위의 증가에 따라 Ca의 전기화학적 삽입이 증가함을 확인하였다. -2.0 V보다 음의 전위를 인가하여 제조한 Ca-Cu 합금의 조성비는 Ca:Cu=1:4임을 확인하였다.

Abstract – With the expansion of the automobile market, the demand for Nd as an essential rare earth material for automobile motors is rapidly increasing. Research on the calcio-thermic reduction process between Nd₂O₃ and calcium-based alloys has been extensively studied in order to manufacture Nd. In this study, Ca-Cu, as a reducing for Nd₂O₃, was prepared by electrolysis in CaCl₂ molten salt. Cu wire and graphite were employed as a working electrode and a counter electrode for electrolysis reaction, respectively. The reference electrode was manufactured by putting Ag wire in a mixture of AgCl and CaCl₂ at a ratio of 1:99 mol%. The cyclic voltammetry results showed that the deposition of Ca²⁺ on the surface of working electrode was observed from a potential of -1.8 V, and the reduction potential of Ca²⁺ decreased as the reaction temperature increased. The diffusion coefficient of Ca²⁺ calculated by the chronoamperometry experiment was found to be 5.4(±6.8)×10⁻⁶ cm²/s. In addition, Ca-Cu liquid alloy was prepared by applying a constant potential to Cu electrodes. The element ratio of Ca-Cu alloy formed by applying a potential of -2.0 V was found to be Ca:Cu=1:4.

Key words: Molten salt, Electrochemical deposition, Ca-Cu alloy, Cyclic voltammetry, Chronoamperometry

1. 서 론

최근 강력한 환경 규제에 의해 전기자동차(Electrical Vehicles, EVs) 시장 확대에 따라 고효율 모터(Motor)를 구성하는 영구자석(Permanent Magnet, PM)의 필수 소재인 희토류에 대한 관심이 높아지고 있다[1]. EVs수요의 증가에 따라 PM의 핵심소재인 희토류

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: smjeong@chungbuk.ac.kr; jonglee@cnu.ac.kr

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.

의 수요와 가격도 증가하는 추세이다[2,3]. PM에 주로 쓰이는 네오디뮴(Nd)은 다른 희토류금속에 비해 반응성이 크고 Nd-Fe-B 합금 형태에서 강력한 자성을 띤다. PM수요의 증가에 따라 최근 Nd를 제조하기 위한 연구들이 활발히 진행 중이다[4-13].

희토류금속을 제조하기 위한 방법에는 주로 열 환원법과 용융염을 이용한 전기분해법이 있다. 이 중에서, 용융염 전기분해법은 고온에서 공정이 진행되기 때문에 화학 반응속도와 전기 전도성 우수하며, 외부에서 인가되는 전위의 조절로 다양한 전기화학적 반응의 제어가 가능하다는 장점이 있다. 또한, 공정이 간단하고 경제적이기 때문에 다양한 금속 제조공정에도 적용이 되고 있다[14-18].

대표적인 용융염 전해 공정으로는 LiF-NdF₃-Nd₂O₃ 용융염에서 전극에 Nd를 전착하는 방법이 있는데, NdF₃의 경우 용점이 높기 때문에 LiF와 혼합하여 낮은 용점을 가지는 혼합염으로 제조하여 사용한다[19]. 전착을 통하여 Nd를 제조하면 고순도의 합금을 얻을 수 있고, 장시간으로 연속적인 공정이 가능하다는 장점이 있다.

한편, 희토류금속을 제조하기 위한 용융염 전기분해법의 다른 방법으로 산화물 형태의 희토류를 금속으로 직접 전환하는 전해 환원법(electrolytic reduction)이 있다. Lee 등[7]은 NdNi₅ 이성분계 합금을 제조하기 위해 Li₂O-LiCl 염에서 Nd₂O₃와 NiO의 혼합산화물을 펠렛(pellet)으로 제조하여 환원전극으로 사용하였다. 이들은 3.0 V 이상의 셀전압에서 중간 생성물인 LiNdO₂를 거쳐 최종적으로 NdNi₅ 합금을 제조하였다. 이 연구에서 전이금속 산화물인 NiO를 첨가함으로써 혼합 금속산화물의 전기전도도를 향상시키고자 하였다. 한편, Lim 등[8]은 LiCl 용융염 내에서 전기분해를 통해 Nd₂O₃-La₂O₃-NiO 산화물의 전기화학적 환원 거동을 관찰하고 La_{0.5}Nd_{0.5}Ni₅ 삼성분계 합금을 제조하였다. 이들은 스피넬구조의 복합산화물이 전기전도도를 향상시켜 희토류 산화물의 전기화학적 환원반응을

가속화시킨다고 보고하였다. Ji 등[9]은 NdNi_x 합금 제조를 위해 다양한 인가전압의 영향을 관찰하였으며, 인가된 전압에 따라 다양한 비율의 NdNi 합금이 생성되었고 3.2 V의 전압에서 NdNi₅ 합금이 생성되는 것을 확인하였다. 최근에 Sharma 등[10]은 CaCl₂ 용융염에서 Na 금속을 첨가하고 열 환원법을 이용하여 Nd 금속을 제조하기 위한 새로운 방법을 제시하였다.

Nd 금속은 Fig. 1(a)과 같이 Ca이 첨가된 CaCl₂ 용융염 내에서 다음 반응식 (1)에 의해 제조된다(Fig. 2(b)).



식 (1)에 의해 생성된 Nd는 높은 밀도로 인해 반응기 하부에 고상으로 침적된다(Fig. 1(c)). Nd는 반응생성물로 존재하는 CaO-CaCl₂ 용융염 내에 용해되어 있으며, 용융염을 재사용하기 위해서 CaO의 전기화학적 분해과정을 거치게 된다. CaO의 분해과정에서 음극으로 Cu 전극을 이용하면, 전기분해 과정에서 음극에 증착된 Ca 금속이 Cu 전극과 반응하여 Ca-Cu 액상 합금이 생성된다(Fig. 1(d)). 이후 증류를 통해 Ca과 Cu로 분리하여 Ca을 Nd 제조공정에 재활용할 수 있다.

본 연구에서는 CaCl₂ 용융염에서 음극으로 Cu 전극을 사용하여 제조공정에서의 전기화학 반응에 대해 고찰하고 전기분해 실험을 통하여 Ca-Cu 합금을 제조하였다. 전기화학적 증착을 관찰하기 위해 CaCl₂ 용융염 내의 Ca²⁺이 Cu 전극으로 증착될 때 나타나는 반응을 순환 전압전류법(cyclic voltammetry, CV)과 선형 주사전위법(linear sweep voltammetry, LSV)을 통해 전기화학적으로 분석하였다. 또한, 시간대전류법(chronoamperometry, CA)실험을 통해 일정한 전위를 가하여 Ca-Cu 합금을 제조하고 특성평가를 수행하였다.

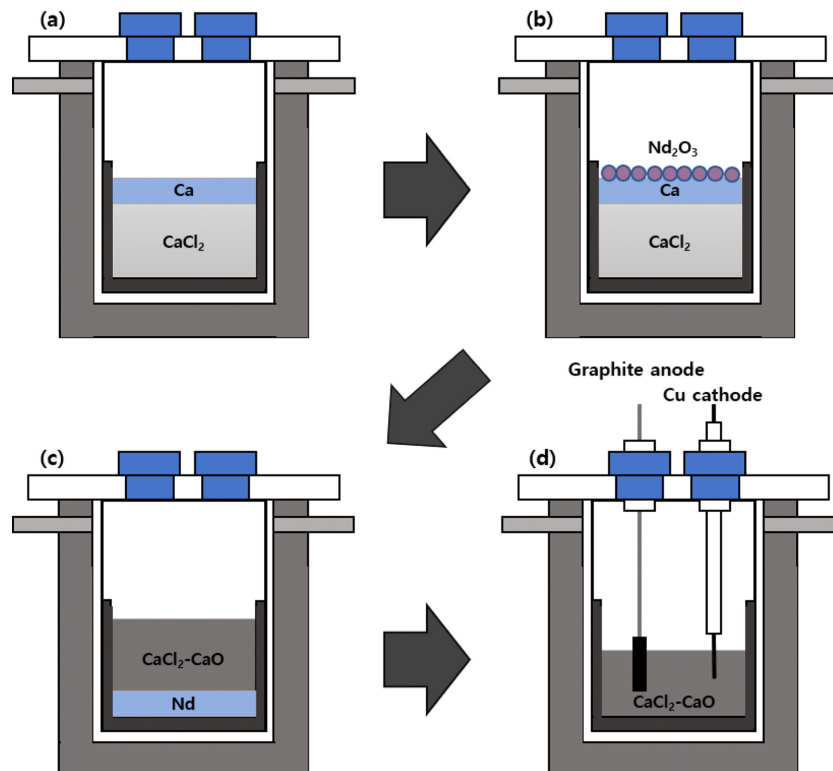


Fig. 1. Ca-Cu alloy manufacturing process for recycling in CaCl₂ molten salt.

2. 실험

전기분해의 작업 전극과 상대 전극으로 각각 Cu 와이어(직경 0.1 mm, 순도 99.99%, Alfa aesar)와 흑연(Graphite) 봉(직경 11 mm, 길이 100 mm, 순도 99%, Alfa aesar)을 이용하였다. 전해셀에 일정 전위를 인가하여 Ca-Cu 합금을 제조하고 생성된 합금의 표면형상을 관찰하기 위한 작업전극으로는 Cu 플레이트(1×4 cm², 순도 99.9%)를 사용하였다. 또한, 하부가 막힌 플라이트(Mullite) 관에 CaCl₂ (95.0%, Junsei) 99 mol%와 1 mol%의 AgCl(99.5%, Samchun)로 구성된 용융염에 Ag 와이어(직경 0.5mm, 99.99%, Aldrich)를 연결하여 Ag/AgCl 기준전극을 제작하였다. 전해 반응을 위한 용융염 전해질로는 CaCl₂(95.0%, Junsei)를 773 K에서 수분을 제거한 후 알루미늄나 도가니(직경 80 mm, 99%)에 담아 사용하였다.

Fig. 2는 Ca-Cu 합금을 제조하기 위해 실험에 사용된 실험장치를 보여주고 있다. 실험장치는 반응기를 가열시키는 원통형의 전기저항로와 CaCl₂ 용융염이 담긴 알루미늄나 도가니, 산화전극, 작업전극 및 기준전극으로 구성된 전기분해 셀로 이루어져 있다. 반응기 내부는 고순도 아르곤 가스를 지속적으로 흘려보내 실험 중 발생하는 가스를 제거하고 비활성 분위기를 유지하도록 하였다. Ca-Cu 합금을 제조하기 위한 모든 전극 제작 및 전기화학적 실험은 고순도 아르곤(99.999%) 글러브박스 안에서 수행하여 수분 및 산소와의 접촉을 피하였다.

용융염 CaCl₂ 500 g은 알루미늄나 도가니에 담고 가열로를 이용하여 용융점 이상으로 가열되었다. Potentiostat(Autolab, PGSTAT302N)을 이용하여 CaCl₂ 용융염에서 Ca²⁺의 레독스(redox)반응을 관찰하기 위해 CV 실험을 수행하였고 같은 전극 조건으로 Ca 금속이 작업전극으로 증착될 때의 전류 거동을 확인하기 위해 CA 실험을 하였다. CV와 CA 실험에서 사용된 상대전극은 3 cm, 작업전극은 2 cm의 높이가 CaCl₂ 용융염 잠기게 하였다. 온도에 따른 Ca²⁺의 환원전위 변화를 보기 위해 1073 K부터 1123 K, 1173 K까지 단계적으로 가열하여 환원전위를 측정하였다. Ca-Cu 합금 제조는 Cu 플레이트를 CaCl₂ 용융염에 2 cm 담가 -1.8 V, -2.0 V, -2.2V의 전위를 인가하여 제조하였다. 전기분해 실험으로 제조된 합금은 증류

수 내에서 초음파 처리로 세척하여 염을 제거한 후, 진공건조 되었다. 제조된 Ca-Cu의 표면형상을 관찰하기 위해 주사식 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 표면형상을 관찰하였다. 제조된 합금은 에너지 분산형 X-선 분광법(Energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS)과 맵핑(Mapping)을 통해 합금의 생성과 물성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3(a)는 1123 K의 CaCl₂ 용융염에서 Cu 와이어 작업전극을 이용하여 100 mV/s의 주사속도를 가한 CV 그래프이다. 전기화학적 증착 공정에서 금속 이온이 Nernst 식의 이론 전위보다 양의 전위에서 단층으로 증착되는 저전위 증착(Underpotential deposition, UPD) 현상이 -1.6 V보다 음의 전위에서 나타난다[20-23]. UPD가 나타나는 영역에서 전류의 기울기가 감소하는 구간이 생기는데 이는 Ca이 CaCl₂에서 높은 용해도가 있기 때문이다[23]. 이때 전극에서의 반응은 반응식 (2)와 반응식 (3)과 같다. UPD 영역에서 Ca²⁺이 작업전극인 Cu 와이어로 단층 증착되어 전극의 표면적이 증가한다.



또한, 이론 전위인 -1.9 V보다 음의 전위에서는 과전위 증착(Overpotential deposition, OPD)현상이 나타나며, 이는 단층을 형성할 뿐만 아니라 추가적인 증착 반응을 포함한다[24-26]. OPD 증착으로 인해 반응식 (4)와 같이 Ca의 환원으로 전류가 증가한다. Cu 전극에 증착된 Ca 금속의 일부는 반응식 (5)와 같이 Cu와의 화학적인 반응을 통해 Ca-Cu 합금이 생성된다. Chakrabarti 등[27]의 상평형도에 따르면 1123 K에서 Ca-Cu 합금은 합금 내 Ca의 함량에 따라 반응조건에서 고체나 액체로 존재하게 된다.



HSC chemistry 6.0 프로그램을 통해 얻은 850°C에서의 표준 자유에너지 변화(Gibbs free energy change)와 식 (6)에 의해 이론적인 분해전압을 계산하였으며, CV를 통해 실험적으로 측정된 환원전위(vs Ag/AgCl)를 Table 1에 나타내었다.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (6)$$

식의 n은 반응에 참여하는 전자 개수이고, F는 패러데이 상수(96485C/mol), E는 전위차 [V]를 의미한다. Ca²⁺은 -1.9 V의 전위에서 환원되기 시작하고 전극으로의 증착 또한 나타난다는 것을 알 수 있다. CV를 통해 측정된 Ca의 환원전위 값으로 Ca-Cu 합금을 제조하기 위하여 -1.9 V보다 음의 전위를 인가하였다.

전위가 감소함에 따라 환원전류는 선형적으로 감소함을 보이며, 이는 Ca²⁺의 환원반응은 전극반응이 반응속도를 결정한다는 것을 알 수 있다. 전위 주사 방향이 역전되며 환원반응에서 생성된 Ca 금속 산화전류는 선형적으로 증가한 후 두 개의 산화피크(O₁, O₂)가 관찰된다. 이는 전극반응이 전하전달에 의해 진행된다는 것을 의미한다[28]. Fig. 3(b)는 용융염 온도에 변화를 주어 1073 K, 1123 K, 1173 K로 가열한 CaCl₂에서 측정한 CV이다. Nernst 식인 식 (7)을 통해 온도가 증가함에 따라 환원전위가 감소함을 예측할

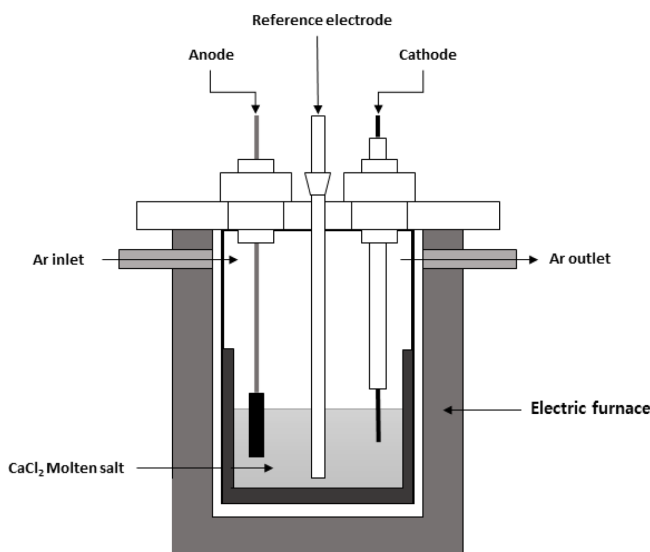


Fig. 2. Experimental apparatus for electrolysis of CaCl₂.

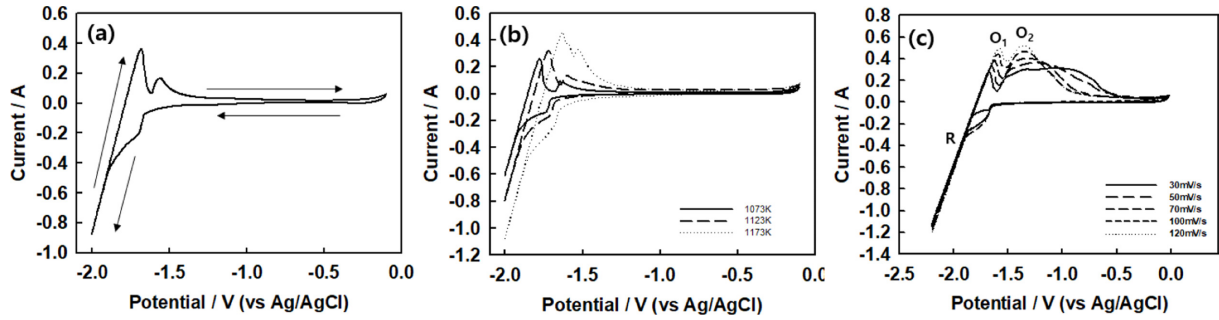


Fig. 3. (a) Cyclic voltammograms of Cu wire electrode in CaCl_2 molten salt at 1123 K (scan rate = 100 mV/s), (b) Cyclic voltammograms of Cu wire electrode in CaCl_2 molten salt at different temperatures (scan rate = 100 mV/s) and (c) Cyclic voltammograms of Cu wire electrode in CaCl_2 molten salt at different scan rates (temperature = 1123 K).

Table 1. Thermodynamic data calculated from HSC Chemistry 6.0 (Temperature = 850 °C)

Reaction	ΔG° , kJ	Decomposition voltage [V]	Cathodic potential* [V vs. Ag/AgCl]
$\text{CaO} \rightarrow \text{Ca} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	517	2.68	-1.9
$\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca} + \text{Cl}_2(\text{g})$	629	3.26	-1.9

*Cathodic potential was obtained by CV results.

수 있다.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (7)$$

식에서 E_{cell} 은 전극의 전압[V], E_{cell}^0 은 표준전극전위[V], R은 기체상수[J/mol·K], T는 온도[K], n은 반응에 참여하는 전자 수, F는 패러데이 상수, Q는 반응의 평형상수를 의미한다. Fig. 3(b)의 CV 그래프는 O_1 과 같은 위치의 산화피크에서 염의 온도 증가에 따라 피크의 폭이 넓어지는 것을 확인할 수 있다. 이는 증착되는 Ca^{2+} 의

수가 증가하며 산화되는 Ca의 양도 증가했기 때문에 산화피크 폭의 증가로 나타난 것이다. 이때의 반응(O_1)은 반응식 (8)과 같이 나타낼 수 있다.



또한, 온도가 증가할수록 환원전위가 감소하는 경향을 보이기 때문에 용융염 온도가 낮을수록 더 음의 환원전위값을 인가해야 Ca^{2+} 의 증착이 나타난다고 볼 수 있다. Fig. 3(c)는 전위 주사속도를 30 mV/s, 50 mV/s, 70 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s로 변화시켜 나타난 CV 그래프이다. 주사속도 증가에 따라 피크 O_1 과 O_2 의 전류값이 증가하고 양의 방향으로 전위가 이동하는 경향을 나타낸다. 이는 비가역반응으로 환원되었던 Ca이 산화가 되며 나타나는 현상으로 보인다. 피크 O_2 는 주사속도 감소에 따라 증착된 Ca이 증가하여 Ca-Cu 합금의 생성량이 증가한 후, 반응식 (9)와 같이 Ca-Cu 내의 Ca이 재산화되는 반응이기 때문에 주사속도가 낮을수록 피크 O_2 의 폭이 넓어지는 것을 볼 수 있다.

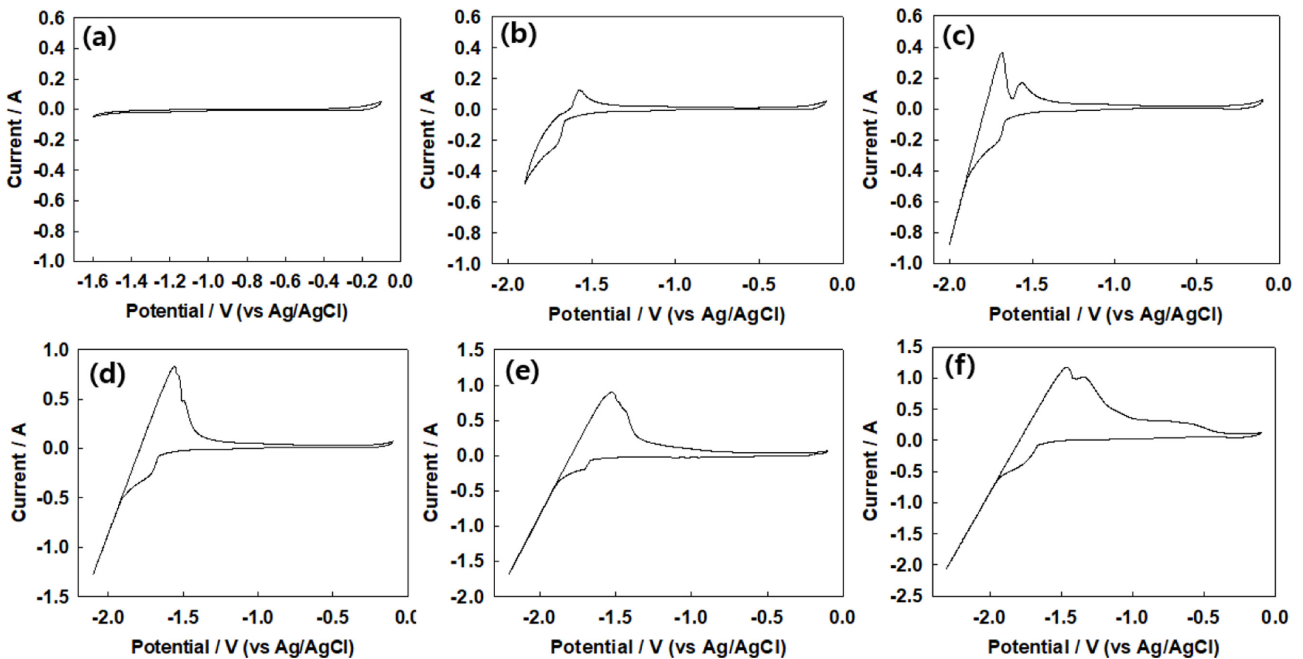


Fig. 4. Cyclic voltammograms of Cu wire electrode at different scan rates (temperature = 1123 K, scan rate = 100 mV/s); (a) scanning range: -1.6~0.1 V, (b) scanning range: -1.9~0.1 V, (c) scanning range: -2.0~0.1 V, (d) scanning range: -2.1~0.1 V, (e) scanning range: -2.2~-0.1 V and (f) scanning range: -2.3~0.1 V.

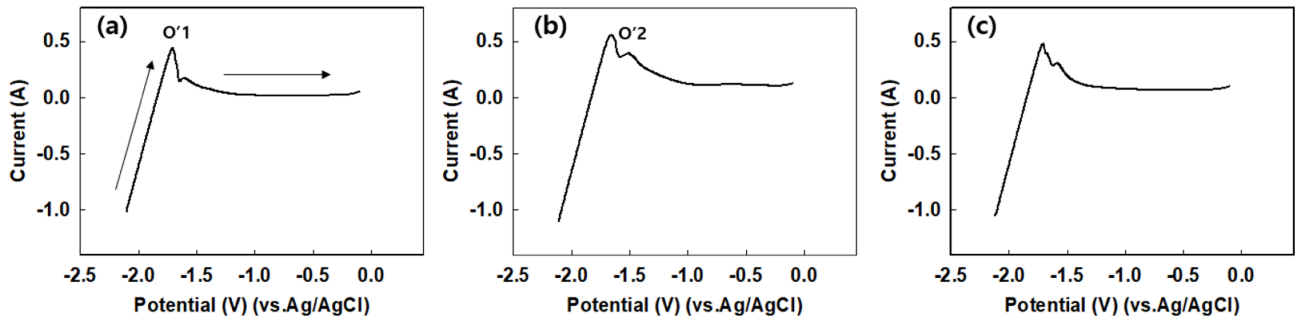
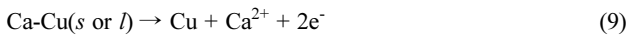


Fig. 5. Linear sweep voltammograms of Cu wire electrode at 1123 K (scan rate = 100 mV/s); (a) deposition time: 5 s, (b) deposition time: 10 s and (c) deposition time: 15 s.



전위 범위를 조절하여 인가 전위에 따른 산화환원 반응을 Fig. 4의 CV 그래프에 도시하였다. Fig. 4(a)와 같이 UPD보다 양의 전위에서의 CV 그래프에서는 Ca²⁺의 환원반응이 일어나지 않기 때문에 산화환원 피크가 나타나지 않는다. 반면 Fig. 4(b)의 -0.9~-1.9 V 범위에서는 UPD로 인해 증착된 Ca의 산화반응에 의해 -1.57 V에서 산화피크가 나타난다. Fig. 4(c) 그래프의 -1.67 V에 나타나는 산화피크는 Cu 전극 외부표면에 생성된 Ca 금속에 대한 피크이고, -1.57 V에서의 산화피크는 Ca-Cu 합금으로부터 Ca의 재산화로 인한 피크로 보인다. Fig. 4(d), Fig. 4(e), Fig. 4(f)에서는 Fig. 4(c)보다 음의 전위에서 반응하여 환원되는 Ca²⁺의 양이 증가하며 증착 물질인 Ca과 Ca-Cu 합금의 생성량 증가로 인해 재산화피크의 폭이 증가한다고 볼 수 있다[29].

Fig. 5는 LSV 그래프를 통해 증착 시간 변화에 따른 Cu 전극 상에서 Ca 금속의 전기화학적 거동을 보여준다. LSV는 작업전극에 각각 5초, 10초, 15초 동안 -2.0 V의 전위를 가해 증착 실험을 진행한 후 측정되었다. 5초 동안 증착이 진행된 Fig. 5(a)는 증착된 Ca의 산화로 인해 단일 피크 O'1이 나타난다. 하지만 Fig. 5(b)의 10초 동안 증착된 전극에서 피크 O'2가 추가적으로 나타난다. 이는 증착 시간의 증가에 따라 증착된 Ca이 Ca-Cu 합금을 형성하고 형성된 Ca-Cu 합금에서 재산화 반응으로 인해 나타난 Ca의 산화반응으로 보인다. 증착 시간이 15초로 증가한 경우(Fig. 5(c)), 앞서 보인 Fig. 3(c)의 그래프와 같이 표면에 생성된 Ca의 양이 증가하고 상대적으로 산화된 Ca의 양이 많기 때문에 증착 시간이 증가할수록 산화피크의 폭이 넓어지게 된다. 증착 시간에 변화를 주었을 경우

전위의 변화에 따른 반응과 비슷한 경향을 나타내는 것으로 보인다.

Fig. 6(a)는 Cu 전극에 일정한 전위를 가했을 때 시간에 따른 Cu 전극의 전류변화를 나타낸 CA 그래프이다. 반응은 1123 K의 CaCl₂ 용융염에서 CV 측정 시 사용된 전극과 같은 면적의 전극을 사용하여 진행하였다. 다양한 전위값(-1.6~-2.3 V)을 인가하여 6초 동안 진행되었다. 반응 초기에 전극 표면에 확산된 Ca²⁺의 환원반응에 따라 주변에서 반응물의 농도가 감소하기 때문에 전류가 감소한다. 반응시간이 증가함에 따라 전류가 증가하게 되고 시스템이 평형상태에 도달하였을 때 전류는 일정한 값을 유지한다. 이는 Cu 전극으로의 Ca의 증착이 결정화에 의한 반응임을 나타낸다[30, 31]. 전위를 가하고 약 1초 이후 전류가 안정되는 거동을 보이는데, 이때의 반응은 확산에 의해 제어되며 Cottrell 식(9)을 따른다. CV 실험결과에 의하면 -1.6 V에서는 Ca²⁺의 증착이 일어나지 않는 전위이므로, -1.6 V의 전위를 인가한 CA 그래프는 Ca²⁺의 확산이 나타나지 않아 보다 음의 전위값을 인가한 CA 그래프와 다른 양상의 기울기를 보인다. -1.7~-2.0 V의 범위에서는 반응 초기에 전류변화가 크게 나타나지만 -2.1 V 이후에 전위가 증가할수록 전류가 더 빠르게 안정되었다. 이는 -2.1 V보다 음의 전위에서 Ca²⁺의 물질전달이 매우 빠르게 일어나기 때문에 -2.1 V보다 음의 전위에서의 전극반응은 확산보다 전극반응 속도가 전체 반응속도를 결정한다는 것을 의미한다.

Fig. 6(b)는 CA 그래프에서의 전류밀도-시간 그래프이다. 0.3~2.2 초 동안 측정된 전류밀도-시간의 그래프는 모든 전위의 CA 실험에서 선형의 관계를 가진다. Ca²⁺의 확산계수는 -2.1 V보다 음의 전위에서 전극반응 속도가 전체 반응속도를 결정하기 때문에 -1.7~-2.0 V의 범위에서 계산되었다. 확산계수는 $5.4(\pm 6.8) \times 10^{-6}$

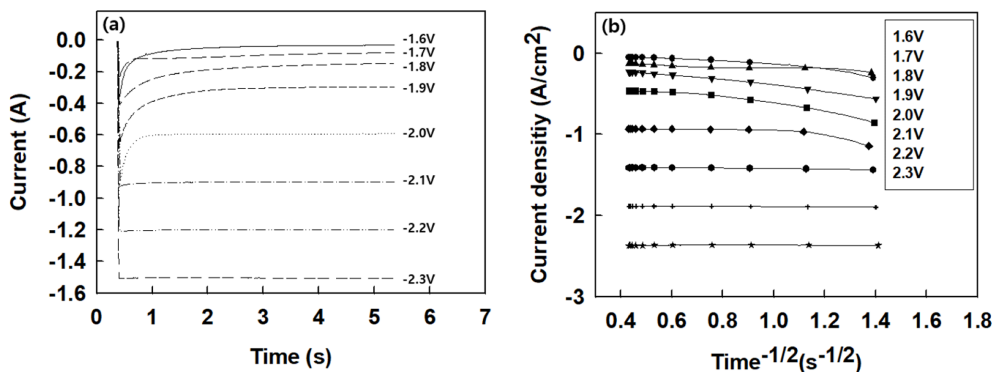


Fig. 6. (a) Chronoamperometric curves of Cu wire at various applied potentials (-1.6~-2.3 V) and (b) plot of current density vs. the inverse square root of time.

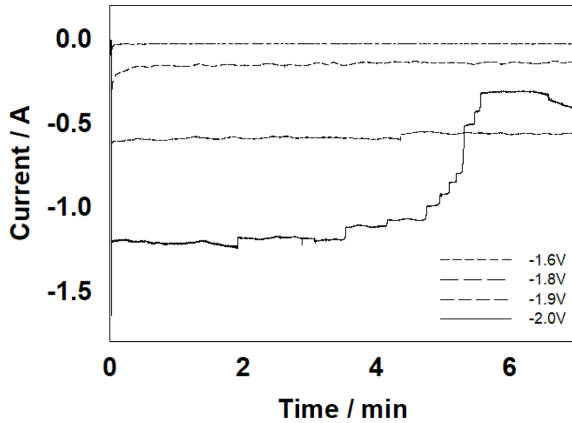


Fig. 7. Plot of time vs current during electrolysis at different cathode potentials.

cm^2/s 로 다음의 Cottrell 식인 식 (10)에 의해 계산되었다.

$$i = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (10)$$

이때 n 은 반응한 전자 개수, F 는 패러데이 상수, A 는 전극의 표면적[cm^2], C 는 Ca^{2+} 의 농도[mol/cm^3], D 는 확산계수[cm^2/s], t 는 반응시간[s]을 의미한다.

Fig. 7은 2 전극 셀에서 Cu 플레이트 전극에 -1.6 V, -1.8 V, -1.9 V 및 -2.0 V의 전위를 7분 동안 가해주어 실행한 시간-전류 그래프이다. -1.6 V의 전위를 가해주었을 경우 Ca^{2+} 의 증착이 발생하지 않기 때문에 전극 표면적의 변화가 없고 전류가 일정하다. -1.8 V의 전위를 인가했을 때 전류의 변화가 간헐적으로 나타난다. 그 이유는 Ca^{2+} 이 전극 내부로 침투하지 못하고 UPD 현상으로 인하여 전극의 표면에서 단층 증착으로 합금을 생성하기 때문이다. -1.9 V의 전위를 인가할 경우 4분 이후 전류의 감소가 나타나는데, 이는 Ca^{2+} 이 Cu 전극에 Ca 금속으로 충분히 증착되어 생성된 Ca-Cu 액상 합금이 전극으로부터 이탈하여 전극의 표면적이 감소했기 때문이다. -2.0 V의 전위를 가한 CA 그래프는 과도한 Ca 금속의 증착으로 인하여 Ca-Cu 합금의 생성이 가속화된다. 따라서, Ca-Cu 액상 합금이 Cu 전극으로부터 이탈하여 용융염 하부로 하강하고 작업 전극의 표면적이 순간적으로 감소하게 된다. 이로 인하여 전류의 감소가 단계적으로 발생하게 된다.

Fig. 8은 Cu 플레이트 작업전극에 -1.9 V와 -2.2 V의 전위를 인가하고 1분, 5분, 10분 동안 Ca^{2+} 의 전기화학적 증착반응을 진행하고 촬영한 사진이다. -1.9 V의 전위를 인가하여 1분과 5분 동안 전기분해를 진행한 전극은 표면적의 변화가 미비한 반면, 전기분해를 10분 동안 진행하였을 때 전극의 소실이 나타났다. EDS 분석에 의해 회수된 Cu 플레이트의 표면에서 Ca는 발견되지 않았다. 고온에서 형성된 Ca-Cu 합금은 용융된 CaCl_2 층을 통해 제거되었을 가능성이 있다[32]. -2.2 V의 전위를 인가한 Cu 플레이트는 5분간 전기분해를 진행한 시점부터 상당량의 소실이 나타났다. 결과를 통해 Cu 플레이트는 환원전위와 전기분해 시간이 증가할수록 소모된 양이 증가하고 전류분포가 높은 시료의 끝부터 Ca의 전기화학적 증착 및 Ca-Cu의 생성반응이 활발히 일어나 액체상태의 합금으로 변하는 것으로 보인다[5].

전기분해 반응으로 Ca^{2+} 이 증착된 Cu 와이어 전극에 대하여

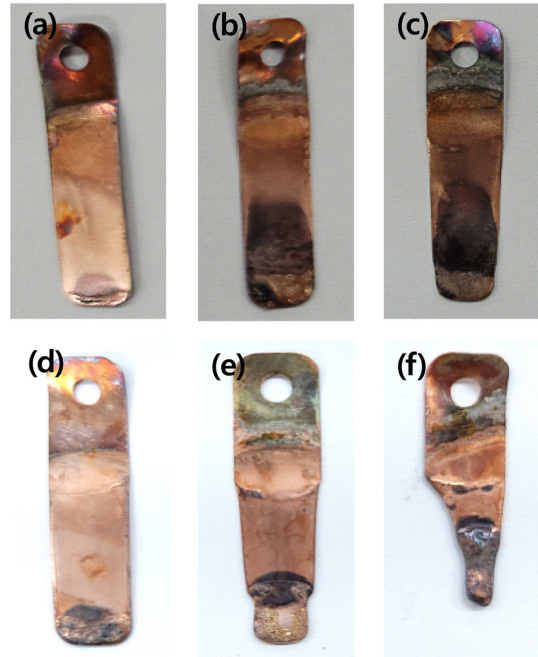


Fig. 8. Photographs of Ca-Cu samples after electrolysis; The cathode potential and reaction were: (a) -1.9 V and 1 min, (b) -1.9 V and 5 min, (c) -1.9 V and 10 min, (d) -2.2 V and 1 min, (e) -2.2 V and 5 min and (f) -2.2 V and 10 min, respectively.

SEM 이미지 촬영 후 나타난 line scan을 Fig. 9에 도시하였다. 샘플은 Cu 전극에 각각 -1.6 V, -1.9 V, -2.0 V의 전위를 10초의 시간 동안 인가하여 제조하였고 CaCl_2 용융염 내에서 반응이 일어난 전극 부분을 수평으로 자른 단면에 대해 관찰하였다. Fig. 9(a)는 Ca의 환원전위보다 양의 전위인 -1.6 V에서 전기분해 반응이 이루어졌기 때문에 Fig. 9(d)의 그래프에서 Ca 원소의 분포가 나타나지 않았다. 하지만 -1.9 V의 전위를 인가한 Fig. 9(b) 전극의 가장자리에 음영이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이는 Ca의 침투로 인해 나타난 것으로 Fig. 9(e)의 line scan에서 Ca 원소의 증가로 나타났다. -2.0 V의 전위를 인가한 Fig. 9(c)는 전극의 가장자리에서 공극이 형성되는데, 전위가 증가할수록 Ca-Cu 합금의 형성이 촉진되고 생성된 Ca-Cu 합금이 가장자리부터 액상의 형태를 띠고 Cu 전극으로부터 빠져나가 공극을 형성한 것으로 보인다. 이러한 결과는 Ca^{2+} 이 확산되어 Cu 와이어 전극으로 침투하였기 때문에 전기분해 전위의 증가에 따라 가장자리부터 음영이 나타나고 공극이 형성되는 것으로 보인다.

Fig. 8(f)의 결과물로 반응기 하부에 Ca-Cu 합금으로 추정되는 물질에 대해 단면을 분석한 EDS와 Ca와 Cu의 분포에 관한 맵핑을 Fig. 10에 도시하였다. Fig. 10(a)는 Ca-Cu 합금의 단면 사진으로 맵핑 분석을 통해 나타난 Ca(Fig. 10(b))과 Cu(Fig. 10(c))의 분포를 확인할 수 있는데, 전체적으로 Ca와 Cu는 분포가 고르게 나타난 것을 확인할 수 있다. 또한, EDS를 통해 Ca와 Cu는 1:4로 분포되어 있음을 알 수 있다. Ca-Cu 상평형도에 따르면 Ca-Cu 합금은 Ca의 비율이 높아질수록 용점이 낮아진다. 용융염 전기분해 공정은 Cu 전극에 Ca를 점진적으로 증착시키는 공정이기 때문에 반응이 진행될수록 Ca의 증착으로 합금이 형성됨으로써 용점이 낮아져 액상으로 상전이가 일어나 반응기 하부로 중력에 의해 하강하게 된다.

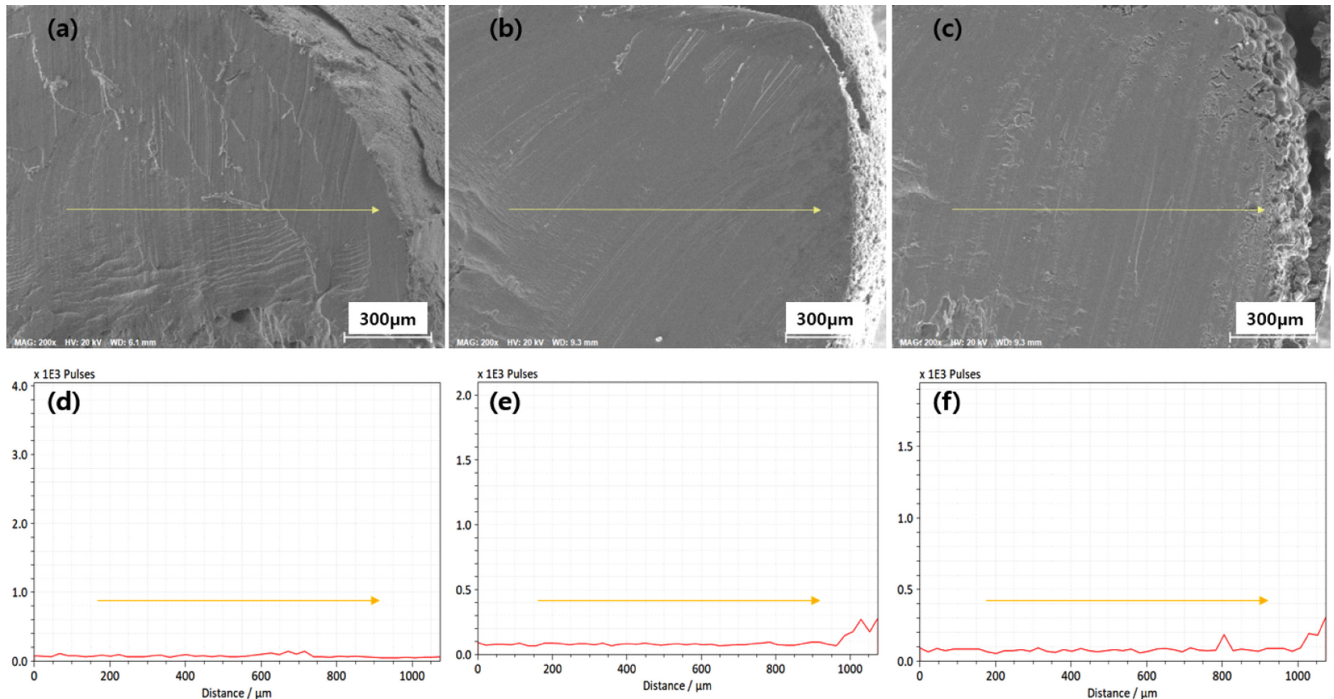


Fig. 9. SEM images of cross section of Cu wire; The cathode potential and deposition time were (a) -1.6 V and 10 s, (b) -1.9 V and 10 s and (c) -2.0 V and 10 s and corresponding calcium distribution curves in the SEM-EDS line scan (d~f).

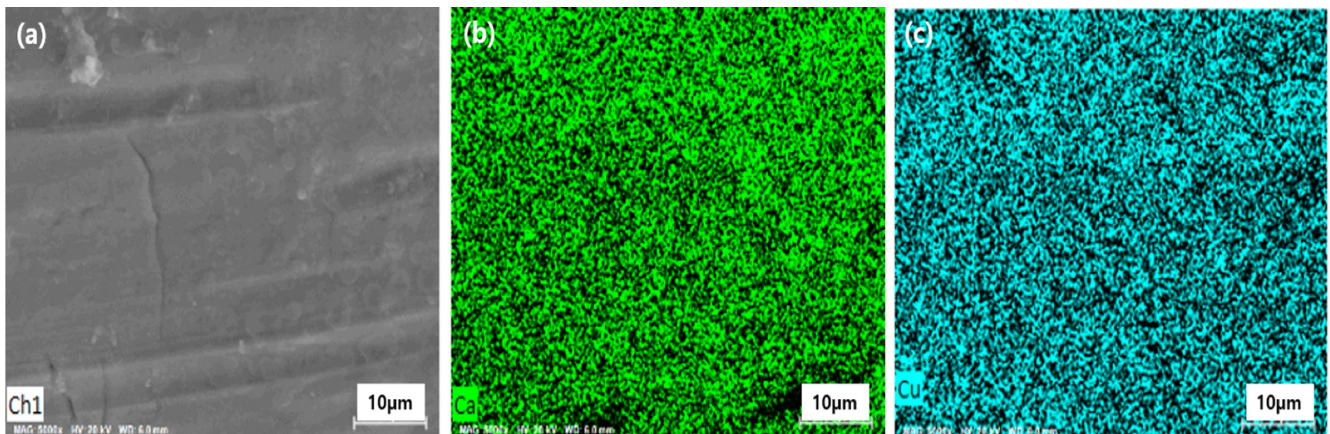


Fig. 10. EDS and Mapping analysis results of cross section of Cu wire electrode.

Table 2. Mass and atomic ratios of Ca and Cu (Applied cathode potential and deposition time were -2.2 V and 10 min, respectively)

Element	Mass(%)	Atom(%)
Ca	13.61	19.98
Cu	86.39	80.02
	100	100

4. 결 론

본 연구에서는 CaCl₂ 용융염에서 전기분해 반응을 통하여 Ca-Cu 합금 생성의 전기화학적 반응 특성을 고찰하였다. CV와 LSV 실험을 통해 -1.7V~-1.9 V의 전위를 인가하였을 때 UPD, OPD 현상에 의해 나타난 Ca²⁺의 증착거동을 확인하였다. CV 그래프의

-1.6~-1.9 V의 전위범위에서 UPD로 인한 Ca²⁺의 단층 증착이 나타났으며, -1.9 V보다 음의 전위에서 OPD로 인해 Ca²⁺이 전극 내부로 침투하여 Ca-Cu 합금이 형성된 것으로 보인다. CV 그래프의 산화피크는 Ca-Cu 합금에서 Ca의 재산화와 전극 외부에 증착되어 있는 Ca의 재산화로 인해 두 개의 산화피크가 나타났다. 증착이 진행된 시간과 온도가 증가하거나 주사속도가 감소할수록 Ca의 과도한 증착으로 인해 재산화 피크의 면적이 넓게 나타났다.

CA 그래프의 전류변화는 -2.1 V의 전위를 기준으로 다른 경향을 보였다. -1.7~-2.0 V의 전위에서는 반응 초기에 전류가 크게 변화했지만 -2.1 V보다 음의 전위에서는 전류가 빠르게 안정되고 일정하게 나타났다. 이는 Ca²⁺의 물질전달이 매우 빠르게 일어남으로써 -2.1 V보다 음의 전위에서 전극반응은 확산보다는 전극반응 속도가 전체 반응속도를 지배한다는 것을 확인할 수 있다. -1.7~-2.0 V의

전위에서는 확산에 의해 반응이 진행되며 이때 계산된 확산계수는 $5.4(\pm 6.8) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 나타났다. 전기분해 반응이 진행될수록 작업 전극은 Ca^{2+} 의 증착으로 Ca-Cu 합금을 형성하고 액상 합금으로 상전이 하여 전극의 소모로 인해 전류가 감소하였다. 증착된 Ca^{2+} 은 작업전극 표면으로부터 내부로 침투하였으며 이는 EDS line scan을 통해 관찰되었다. 침투한 Ca 금속은 액상으로 인가 전위의 증가에 따라 작업전극의 내부로 침투하며 표면에서부터 Ca-Cu 합금이 액상으로 상전이 하여 전극에서 빠져나가 공극이 형성되었다. Nd 제조공정에서 용융염을 재활용하고 Ca 금속을 Ca-Cu 합금형태로 회수가 가능함을 보였다.

감 사

이 연구는 2020년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(20010551). 이 논문은 2021학년도 충북대학교 연구년제 지원에 의하여 연구되었음.

References

- Pillay, P. and Krishnan, R., "Modeling of Permanent Magnet Motor Drives," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, **35**(4), 537-541(1988).
- Herbst, J. P. and Croat, J. J., "Neodymium-iron-boron Permanent Magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, **100**, 57-78(1991).
- Dent, P. C., "Rare Earth Elements and Permanent Magnets," *Appl. Phys.*, **111**(7), 07A721(2012).
- Thudum, R., Srivastava, A., Nandi, S., Nagaraj, A. and Shekhar, R., "Molten Salt Electrolysis of Neodymium: Electrolyte Selection and Deposition Mechanism," *Miner. Process. Extr. Metall.*, **119**(2), 88-92(2013).
- Ryu, H. Y., Ji, H. S., Jeong, S. M. and Simpson, M. F., "Formation of Mg-Li Alloy by Electro-intercalation of Li^+ Ions on a Solid Mg Cathode in a Eutectic LiCl-KCl Salt," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **47**(9), 750-755(2014).
- Park, H. K., Lee, J. Y., Cho, S. W. and Kim, J. S., "Overview on the Technologies for Extraction of Rare Earth Metals," *The Korean Institute of Resources Recycling*, **212**(3), 74-83(2012).
- Lee, M. W., Choi, E. Y., Jeon, S. C., Lee, J., Park, S. B., Paek, S. W., Simpson, M. F. and Jeong, S. M., "Enhanced Electrochemical Reduction of Rare Earth Oxides in Simulated Oxide Fuel via co-reduction of NiO in $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ Salt," *Electrochemistry Communications*, **72**, 23-26(2016).
- Lim, J. G. and Jeong, S. M., "Preparation of $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_5$ Alloy by an Electrochemical Reduction in Molten LiCl," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(2), 145-149(2015).
- Ji, H. S., Ryu, H. Y., Choi, E. Y., Cho, S. W., Simpson, M. F. and Jeong, S. M., "Preparation of NdNi_5 Using an Electrochemical Reduction of a NiO- Nd_2O_3 Mixture in Molten LiCl," *J. Ind. Eng. Chem.*, **24**, 259-265(2015).
- Sharma, R. A., "Neodymium Production Processes," *JOM*, **39**, 33-37(1987).
- Firdaus, M., Rhamdhani, M. A., Durandet, Y., Rankin, W. J. and McGreogr, K., "Review of High-temperature Recovery of Rare Earth (Nd/Dy) from Magnet Waste," *J. Sustain. Metall.*, **2**, 276-295(2016).
- Chambers, M. F. and Murphy, J. E., "Electrolytic Production of Neodymium Metal from a Molten Chloride Electrolyte," *BUREAU OF MINES*, RI 9391(1992).
- Sharma, R. A. and Seefurth, R. N., "Metallothermic Reduction of Nd_2O_3 with Ca in $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ Melts," *The Electrochemical Society*, **1987-7**, 846-857(1987).
- Ferro, P. D., Mishra, B., Olson, D. L. and Averill, W. A., "Application of Ceramic Membrane in Molten Salt Electrolysis of CaO-CaCl_2 ," *Waste Management*, **17**(7), 451-461(1997).
- Mohandas, K. S. and Fray, D. J., "FFC Cambridge Process and Removal of Oxygen from Metal-oxygen Systems by Molten Salt Electrolysis: An Overview," *Trans. Indian Inst. Met.*, **57**(6), 579-592(2004).
- Mohandas, K. S., "Direct Electrochemical Conversion of Metal Oxides to Metal by Molten Salt Electrolysis: A Review," *International Journal of Minerals*, **112**(4), 195-212(2013).
- George J. J., "Molten Salts Handbook," *Academic Press*, 376-379(1967).
- Fray, D. J., "Emerging Molten Salt Technologies for Metals Production," *JOM*, **53**, 27-31(2001).
- Stefanidaki, E., Hasiotis, C. and Kontoyannis, C., "Electrodeposition of Neodymium from $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ Melts," *Electrochim. Acta*, **46**(17), 2665-2670(2001).
- Nasirpour, F., "In-situ EQCM Evaluation of the Formation of UPD and OPD During Electrodeposition of Pb on Gold," *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, **47**(4), 534-539(2011).
- Kolb, D. M., "Physical and Electrochemical Properties of Metal Monolayers on Metallic Substrates," *In Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, **11**, 125-271(1978).
- Pauling, H. J., Staikov, G. and Juttner, K., "Layer-by-layer formation of Heterostructured Ultra-thin Films by UPD and OPD of Metals," *J. Electroanal. Cehm.*, **376**(1-2), 179-184(1994).
- Vishnu, S. M., Sanil, N. and Mohandas, K. S., "Measurement of Counter Electrode Potential during Cyclic Voltammetry and Demonstration on Molten Salt Electrochemical Cells," *Int. Res. J. Pure. Appl. Chem.*, **15**(1), 1-13(2017).
- Bort, K., Juttner, W. J., Staikov, G. and Budevski, E., "Underpotential-overpotential Transition Phenomena in Metal Deposition Processes," *Electrochim. Acta*, **28**(7), 985-991(1983).
- Cavaliere, O., Bittner, A. M., Kind, H., Kern, K. and Greber, T., "Copper Electrodeposition on Alkanethiolate Covered Gold Electrodes," *Z. Phys. Chem.*, **208**, 107-136(1999).
- Danilov, A. I., Molodkina, E. B. and Polukarov, Y. M., "Formation of Copper Adatom Layers on Polycrystalline Platinum: Adsorption or Two-dimensional Growth?," *Russ. J. Electrochem.*, **34**, 1249-1257(1998).
- Chakrabarti, D. J. and Laughlin, D. E., "The Ca-Cu (Calcium-Copper) System," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **5**, 570-576(1984).
- Jeong, S. M., Shin, H. S., Cho, S. H., Hur, J. M. and Lee, H. S., "Electrochemical Behavior of a Platinum Anode for Reduction of Uranium Oxide in a LiCl Molten Salt," *Electrochim. Acta*, **55**(5), 1749-1755(2010).
- Ozdirik, B., Baert, K., Depover, T., Vereecken, J., Verbeken, K., Terryn, H. and Graeve, I. D., "Development of An Electrochemical Procedure for Monitoring Hydrogen Sorption/desorption in Steel," *J. Electrochem. Soc.*, **164**(13), C747-C757(2017).
- Danilov, A. I., Molodkina, E. B., Polukarov, Y. M., Rudnev, A. V., Polu-

- karov, Y. M. and Feliu, J. M., "Kinetics of Copper Deposition on Pt(111) and Au(111) Electrodes in Solutions of Different Acidities," *Electrochim. Acta*, **50**, 5032-5043(2000).
31. Danilov, A. I., Molodkina, E. B., Polukarov, Yu. M., Climent, V. and Feliu, J. M., "Active Centers for Cu UPD-OPD in Acid Sulfate Solution on Pt(111) Electrodes," *Electrochim. Acta*, **46**, 3137-3145(2001).
32. Yasuda, K., Shimano, T., Hagiwara, R., Homma, T. and Nohira, T., "Electrolytic Production of Silicon Using Liquid Zinc Alloy in Molten CaCl₂," *J. Electrochem. Soc.*, **164**(8), H5049-H5056 (2017).

Authors

Dong Wook Hwang: Graduate student, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; dyhwang9660@hanmail.net

Sang Mun Jeong: Professor, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; smjeong@chungbuk.ac.kr

Jong Hyeon Lee: Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; jonglee@cnu.ac.kr