研究報告

LiF-KF, LiF-BaF₂ 各 2 元系溶融塩の
電気伝導度について*

谷内 研太郎**・金井 俊治***

Electrical conductivity of binary molten salts of lithium
fluoride—potassium fluoride and lithium fluoride
—barium fluoride systems*

UDC 546.34'161. + 32'161 : 546.34'161 + .431'161 : 541.133

TANIUCHI Kentaro** and KANAI Toshiharu***

The specific electrical conductivity of binary molten salt systems of LiF-KF and LiF-BaF₂ was measured and the following results were obtained;

1) The melting point of lithium fluoride is 845°C and the specific electrical conductivity of potassium fluoride at 900°C is 4.30 ohm⁻¹cm⁻¹.

2) The specific electrical conductivity of the simple eutectic system, LiF-KF was measured at 900 and 1000°C in the whole composition range, while the measurements at 800°C were made in the composition range of 20~80 mole% KF considering the melting temperature.

The conductivity decreases almost parabolically with an increase in KF content and this result is explained well by "Kuroda's approximated formula" indicating that the ionic species contributing to electric conduction are Li⁺, K⁺ and F⁻ ions.

3) In LiF-BaF₂ binary system, a compound LiF·BaF₂ is formed by the peritectic reaction:

Considering the melting point of this binary system, the electrical conductivity was measured in the composition range of 0~60 mol % BaF₂ at 1000°C, 0~50% at 900°C and near the eutectic composition of LiF and LiF·BaF₂ at 800°C. The conductivity decreases almost parabolically with an increase in BaF₂ content. The conductivity also decreases with decreasing temperature at a rate of about 10% per 100°C.

(Received November 21, 1976)

1. 緒 言

一次アルミニウムの電解浴に LiF を添加すると浴の融点を下げ、電気伝導度を増し、密度を低下させ、さらに排ガス中のフッ素成分を減少させる等の利点があると言われている^{1)~3)}。一方、LiF は高価であり⁴⁾、また電解浴への Al₂O₃ 溶解度を減少させるとのことであるが³⁾、上記の利点を活用して逐次実用化されてきている。

またレア・アースメタルを得る一つの方法としてフッ化物溶融塩電解が行なわれており、その浴成分としては

LiF 80~30%, BaF₂ 5~50%, レア・アースメタルのフッ化物 16~26% (いずれもモル%) の組成が適当であると言われている。例えばセリウムの電解には LiF 21%, BaF₂ 16%, CeF₃ 63% (いずれも重量%) の組成をもつ混合塩を電解浴とし、これに Ce₂O₃ を溶解して電解が行なわれている^{7), 8), 9)}。

このように LiF を含むフッ化物混合溶融塩は金属製錬にとって重要となつてきているが、それらの物性については未だ充分明らかになつていないと言いがたい。そこで筆者等は、LiF を含む混合溶融塩の物性について一連の実

* 第 9 回溶融塩化学討論会 (50-11) にて発表した。

** 東北大学選鉱製錬研究所 (仙台市)。Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University (Sendai)。

*** 東北大学大学院 (仙台市)。Graduate School of Tohoku University (Sendai)。

験を進めており、LiF-NaF および LiF-CaF₂ 各 2 元系溶融塩の電気伝導度については既に報告した¹⁰⁾。今回は引き続き LiF-KF および LiF-BaF₂ 各 2 元系溶融塩の電気伝導度を測定したので、その結果を報告する。

2. 実験装置および実験方法

実験試料の調製および実験装置については既に数種のハロゲン化物混合溶融塩について研究を行なってきたので、これらと同様な方法^{11), 12)} によった。すなわち、実験試料の LiF, KF, BaF₂ はいずれも森田化学工業 K K の特級試薬を 110℃ で一昼夜以上、真空乾燥 (1 Torr 程度) して使用した。これらを所定の組成に調製 (試料 80~100 g) して、Ar ガス雰囲気中で 2~3 回に分けて予備溶解をした後、電気伝導度の測定をした。ただし、KF は吸湿性が強いので取扱いには特に注意し、充分乾燥した試料をグローブボックス中で混合調製し、すばやく実験に供した。

電気伝導度の測定は既に報告してきたものと同様で、交流ブリッジ法によった。すなわち、ステンレス反応管にアルミナ内套管を入れ、この中に白金つば (容量 50~60 cc) と白金黒メッキを施した Pt-Rh 合金線 (1 mmφ, 13% Rh) とから成る電気伝導度測定セル (セル定数 K 0.3~0.9 cm⁻¹) をセットし、これに所定の混合塩を溶解し、両極間に 1~10 KHz の低周波交流を通じ、ブリッジで抵抗を測定して、混合溶融塩の比電気伝導度を測定した。大気を遮断し、塩類の酸化を防ぐため、黄銅製の蓋をかぶせて容器を密閉し、精製 Ar ガス雰囲気中で実験を行なった。なお、温度は ± 1.0℃ 以内に制御した。

3. 実験結果および考察

前節に記した方法による比電気伝導度 κ の測定結果の一例として、LiF 60%****, BaF₂ 40% 組成の LiF-BaF₂ 系溶融塩の 1000℃ での値を Fig. 1 に示す。

3.1 KF の電気伝導度

KF の比電気伝導度は 1000℃ で 4.78₀ ohm⁻¹cm⁻¹ と得られ、既に報告したが¹³⁾、今回は 900℃ の測定値は 4.30₀ ohm⁻¹cm⁻¹ と得られた。

3.2 LiF-KF 2 元系溶融塩について

本 2 元系の状態図については Aukrust その他の報告がある^{14), 15)}。Fig. 2 は Aukrust らの状態図で、493℃, 48% KF に共晶点をもつ単純 2 元共晶型である。なお LiF の融点は本研究では、示差熱分析法によつて¹⁶⁾ 845℃ と得られた。また熔融後冷却した試料について X 線回折を行なった結果は Fig. 3 に示すように、化合物が生成されないことを確かめた。

比電気伝導度の測定は、上記状態図の融点を考慮し

て、1000℃ および 900℃ では全系にわたり、また 800℃ では 20~80% の組成範囲について行なった。その結果を Fig. 4 に示す。図にみるように、いずれの測定温度でも比電気伝導度は KF の含有量の増加にしたがって、ほぼ放物線的に減少している。

本 2 元系溶融塩の電気伝導度については Meaker らの測定値が報告されており¹⁷⁾、Fig. 5 のようである。

本 2 元系溶融塩のように高温で理想溶液に近似されるような単純 2 元共晶系 (もしくは固溶体系) 溶融塩については、共通陰イオンを有する 1 価 - 1 価系 (M₁X-M₂X 系) の場合の比電気伝導度を求める「黒田の近似式」¹⁸⁾ が提案されている。すなわち

$$\kappa = x_1^2 \kappa_1 + x_2^2 \kappa_2 + 2x_1 x_2 \kappa_2$$

(ただし $\kappa_1 > \kappa_2$)

Fig. 1 Specific electrical conductivity of LiF-BaF₂ binary molten salt at 1000°C (BaF₂ 40%).

Fig. 2 Phase diagram of LiF-KF binary system (Aukrust et al.).

**** 以下特にことわりない限り mole% を示す。

ここで x_1, x_2 は 2 成分 M_1X および M_2X のモル分率, κ_1, κ_2 は両成分の比電気伝導度で今の場合 κ_1 が LiF の比電気伝導度となる。また κ は混合熔融塩の比電気伝導度を表わす。

この式を用いて 1000°C の本 2 元系の κ を計算して図示すると, Fig. 6 の曲線(2)のようになる。本測定値は図の実線(1)であり, この値は計算値(2)よりいくぶん負に偏倚している。このような負への偏倚は, 同じハロゲン化物熔融塩である LiCl-KCl 2 元系にも見られる現象で¹⁹⁾, 理想溶液からのある程度のずれを示唆している。これは, LiF に KF が添加されると, Li^+ が KF の F^- を配位し, その結果 Li^+ の電導度への寄与が妨害作用を受けて, 単独塩として存在する場合よりも小さくなるためと考えられる。Fig. 5 の Meaker らの測定値も同図にあわせ示すと曲線(3)のようになる。これはわれわれがこれまでに報告した数種のフッ化物混合熔融塩系の κ の値から類推して, 低くすぎるように判断される。

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of LiF-KF binary salts (KF 50%).

Fig. 4 Specific electrical conductivity of LiF-KF binary molten salts.

本測定値は上記のように計算値よりもいくぶん負に偏倚してはいるが, その差は小さく, 大体良く一致していると考えて良い。したがって, LiF-KF 2 元系熔融塩においては, その電気伝導にあずかるイオン種は Li^+ , K^+ および F^- であると考えられる。

3.3 LiF-BaF₂ 2 元系熔融塩について

本 2 元系の状態図については Bergman らの報告^{20), 21)} があるが, これらは液相線を示すのみである。しかし,

Fig. 5 Specific electrical conductivity of LiF-KF binary molten salts (Meaker et al.).

Fig. 6 Specific electrical conductivity of LiF-KF binary molten salts at 1000°C (Measured and calculated values).

本研究で溶融後冷却した試料のX線回折図 (BaF_2 40%, 50%, 60%の各試料について) は Fig. 7 に示すように, 化合物 $\text{LiF} \cdot \text{BaF}_2$ の存在を示している。このことから 827°C では次の包晶反応が考えられ, 状態図は Fig. 8 のように推定される。

本 2 元系溶融塩の電気伝導度についての報告は見当た

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of $\text{LiF}-\text{BaF}_2$ binary salts (● $\text{LiF} \cdot \text{BaF}_2$, ○ BaF_2 , △ LiF).

Fig. 8 Phase diagram of $\text{LiF}-\text{BaF}_2$ binary system (N. A. Bychkova and A. G. Bergman).

Fig. 9 Specific electrical conductivity of $\text{LiF}-\text{BaF}_2$ binary molten salts.

らない。 BaF_2 の融点については 1355°C までの種々の値が報告されており^{22), 23)}, 本 2 元系でも BaF_2 の多い組成では 1000°C を超す融点をもっている。そこで比電気伝導度の測定は, 1000°C では BaF_2 60% まで, 900°C では 50% までの組成範囲について, また 800°C では LiF と化合物 $\text{LiF} \cdot \text{BaF}_2$ の 2 元共晶点 (760°C, 19.4% BaF_2) の付近のものについて測定した。

測定結果を Fig. 9 に示す。いずれの場合についても BaF_2 含有量の増加にしたがって比電気伝導度はほぼ放物線的に減少している。また温度の低下による電気伝導度の減少の割合は, 温度 100°C について約 10% であり, 前記 $\text{LiF}-\text{KF}$ 系を含めて, これまで測定した数個の 2 元系フッ化物溶融塩の場合と大体類似した傾向をもち, 妥当な比電気伝導度の値であると考えられる。

4. 結 論

$\text{LiF}-\text{KF}$ および $\text{LiF}-\text{BaF}_2$ 各 2 元系溶融塩の比電気伝導度を測定して, 次のような結果を得た。

- 1) LiF の融点は 845°C, また KF の 900°C での比電気伝導度は $4.30_{\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}}$ と得られた。
- 2) $\text{LiF}-\text{KF}$ 2 元系溶融塩は単純共晶型であり, 液相線を考慮して, 1000°C および 900°C では全系にわたり, また 800°C では 20~80% の組成範囲について比電気伝導度を測定した。

本 2 元系溶融塩の比電気伝導度は KF 添加量の増加するにしたがって, ほぼ放物線的に減少した。共通陰イオンを有する 1 価—1 価系溶融塩について比電気伝導度を求める「黒田の近似式」を用いた計算結果は実測値と大体良く一致した。したがって, 本 2 元系溶融塩の電気伝

導にあずかるイオン種は Li^+ , K^+ および F^- であると考えられる。

3) $\text{LiF}-\text{BaF}_2$ 2 元系には化合物 $\text{LiF} \cdot \text{BaF}_2$ が存在し、次の包晶反応によつて生成される。

本 2 元系溶融塩では融点を考慮して 1000°C では BaF_2 60% まで、 900°C では BaF_2 50% までの組成範囲について、また 800°C では LiF と $\text{LiF} \cdot \text{BaF}_2$ の 2 元共晶点付近について比電気伝導度を測定した。本 2 元系溶融塩の比電気伝導度は BaF_2 含有量の増加にしたがつて、ほぼ放物線的に減少し、また温度 100°C の低下によつて比電気伝導度はほぼ 10% の割合で減少した。

参 考 文 献

- 1) R. A. Lewis: J. Metals, **19** (May, 1967), 30.
- 2) 阿部: 電気化学, **36** (1968), 104.
- 3) G. Wendt: Erzmetall, **23** (1970), 475.
- 4) G. Wilde: Erzmetall, **25** (1972), 548.
- 5) P. B. Report, 224282 (July, 1973).
- 6) 井内, 新井: 軽金属, **25** (1975), 267.
- 7) B. Porter et al: J. Metals, **12** (Oct., 1960), 798.
- 8) T. A. Henrie: J. Metals, **16** (Dec., 1964), 978.
- 9) 田中, 大岩: 日本金属学会報, **9** (1970), 609.
- 10) 谷内, 井上, 金井: 選研彙報, **30** (1974), 119.
- 11) 谷内: 日本鉱業会誌, **84** (1968), 1533.
- 12) 谷内, 井上: 軽金属, **24** (1974), 198.
- 12) 谷内他: 選研彙報, **27** (1971), 235.
- 14) E. Aukrust et al: Ann. N.Y. Acad. Sci., **79** (1960), 830.
- 15) A. G. Bergman et al: Compt. rend. acad. Sci. URSS, **31**, (1941), 753.
- 16) 谷内他: 第 8 回溶融塩化学討論会予稿集 (1974), 73.
- 17) R. E. Meaker et al: Bu. Mines Rept. of Inv., (1971), 7528.
- 18) 持永, 趙, 黒田: 電気化学, **36** (1968), 746.
- 19) Iu. K. Delimarskii and B. F. Markov: *Electrochemistry of Fused Salts*, (1961), 36 (Sigma Press).
- 20) A. G. Bergman et al: Bull. Acad. Sci., USSR, **23** (1953), 503.
- 21) N. A. Bychkova and A. G. Bergman: J. Gen. Chem., USSR, **26** (1956), 735.
- 22) G. J. Janz: *Molten Salts Handbook*, (1963), 3 Academic Press.
- 23) H. Kojima et al.: Can. J. Chem., **46** (1968), 2968.