溶融塩化リチウム中のアルカリ金属イオンの拡散

江 島 辰 彦* 山 村 力*
有 田 陽 二** 松 井 勝 幸***

Tatsuhiko Ejima, Tsutomu Yamamura, Yoji Arita and Katsuyuki Matsui : Diffusion of Alkali Metal Ions in Molten Lithium Chloride. Diffusion coefficients of ^{22}Na , ^{86}Rb and ^{137}Cs ions have been determined in molten lithium chloride by using the capillary reservoir method in the temperature range of 650~820°C.

The results obtained are summarized as follows :

(1) Diffusion coefficients determined were in the order of $D_{\text{Na}} > D_{\text{Rb}} > D_{\text{Cs}}$. There is a large difference in the diffusion coefficients of each ions in molten lithium chloride as compared with the cases of sodium and potassium chlorides. Since the hole size of molten lithium chloride is comparable to the size of cations, the diffusion coefficients are largely affected by the size of diffusing particle. This trend becomes less in the cases of sodium and potassium chlorides.

(2) The activation energy for diffusion tends to decrease with increasing enthalpy of mixing at infinite dilution in molten LiCl , NaCl and KCl . This trend may be explained in terms of the interaction energy between solute and solvent ions, particularly by the polarization energy and the London energy.

(Received October 26, 1974)

1. 緒 言

電気化学的に卑な金属であるアルミニウムやマグネシウムなどの溶融塩電解製精錬を始めとし、耐食性被覆の浸透メッキ、耐熱金属の電析や核燃料の溶媒および原子炉の冷却材など溶融塩の特性を活用した技術開発が近年大いに進められるようになった。このように広汎な分野にわたって溶融塩が利用されるにしたがい溶融塩の物理化学的諸性質についての研究が要望されるようになってきている。しかし、実験的に多くの困難を伴うため溶融塩に関する研究報告はその数が極めて少ない。

著者らは混合溶融塩の物理化学的諸性質と構造に関する系統的研究の一環として物質移動機構である拡散について研究を進めてきた。拡散を支配する因子の相対的重要性を明確にし拡散機構を解明するため、典型的イオン性融体で会合イオンや錯イオンなど複雑な形のイオン種を含まない単純なアルカリ金属塩化物を溶媒とし、これに極く微量の1価の溶質イオンを含有させた場合の拡散係数を測定し、溶質および溶媒の物理化学的性質と拡散との関連について検討した結果、混合熱と拡散の活性化エネルギーとの間に密接な相関があることを見出した⁽¹⁾。

1価のアルカリ金属のうちリチウムはイオン半径が最も小さい($r=0.60 \text{ \AA}$)元素である。いま塩化リチウムを溶媒

とし、これにリチウムより寸法が大きい1価の溶質イオンを拡散させる場合、溶質イオンに隣接して存在するアニオンはカチオンの非対称的配位に基づく電場の影響を受けて分極すると考えられる。これは溶質および溶媒イオンの寸法差が最も大きい塩化リチウム-塩化セシウム系で混合エンタルピーが最も大きな負の値を示す事実からも推定される。そこで本研究では塩化リチウムを溶媒とし、リチウムと同じアルカリ金属であるナトリウム、ルビジウムおよびセシウムの塩化物を溶質として拡散係数を測定し、混合エンタルピー、溶質粒子の寸法、質量、分極率などとの関連を検討した。本報告はそれらの結果を報告するものである。

II. 実 験

1. 実験方法

高温融体の拡散係数を精度良く測定するため、拡散対法⁽²⁾、毛細管浸漬法⁽³⁾、Porous frit法⁽⁴⁾、instantaneous source法⁽⁵⁾、長毛細管浸透曲線法⁽⁶⁾、Shear cell法⁽⁷⁾、口紙拡散法⁽⁸⁾など数多くの方法が考案され改良が加えられている。しかしながら、溶融時の体積変化が21%と非常に大きくさらに腐食性の著しい塩化リチウムを溶媒とし、1000°C以上の高温で拡散係数の測定を行なう場合、適用される実験方法は毛細管浸漬法および長毛細管浸透曲線法

* 東北大学工学部金属工学科(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学大学院、現在：三菱化成工業株式会社(Graduate School, Tohoku University, Sendai. Present address : Mitsubishi Chemical Industries, Ltd., Tokyo)

*** 東北大学工学部金属工学科、現在：いすゞ自動車株式会社(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Isuzu Motors Ltd., Tokyo)

に限定されてしまう。これらの測定方法のうち精度が最も高いと考えられている長毛細管浸透曲線法は、試料液体を冷却し固体状態でトレーサー濃度を測定し、浸透曲線を求め、拡散係数を決定する方法であるので凝固に伴う体積収縮が大きい塩化リチウムでは正確な拡散係数を求めることが困難である。そこで本実験では毛細管試料中へ拡散するトレーサーの総量から拡散係数を算出する毛細管浸漬法を採用することにした。一端を溶融して封じた内径 1 mm、長さ 50 mm の高純度アルミナ管に溶融塩化リチウムを真空・加圧法によって充填し、これを放射性同位元素 ^{22}Na , ^{86}Rb および ^{137}Cs を含む塩化リチウムリザーバ浴中に開口端が上になるように一定時間浸漬し、開口断面を通して試料中に ^{22}Na , ^{86}Rb および ^{137}Cs を拡散させ、拡散総量を求めて拡散係数を決定した。実験はアルゴン雰囲気下で行ない、浴中のトレーサー濃度を $10^{-3}\%$ と定め、溶質間の相互作用の影響を出来るだけ少なくするようにした。拡散係数は次式より算出した。

$$D = \pi Q / (4t C_0 A^2) \quad (1)$$

ここで t は拡散時間、 C_0 はリザーバ浴中のトレーサー濃度、 A は毛細管断面積、 Q は毛細管内へと拡散したトレーサーの総量である。

式(1)は毛細管の開口端付近のトレーサー濃度が拡散開始時から終了時まで一定に保たれるという条件が満足される場合にのみ成立するものである。そこで、この条件を満足させるため、毛細管を浴中で回転移動させた。この場合、拡散係数は毛細管内径および移動速度などによって影響を受けるがこのことについては既に前報⁽¹⁾に詳述したのでここでは省略する。使用した拡散実験装置は前報⁽¹⁾と同様のものであるが、溶媒として使用した塩化リチウムの吸湿性が著しいので、拡散容器の気密性を向上するよう若干の改良を加えた。溶質イオンの拡散総量は拡散実験後毛細管試料を温水で抽出し、井戸型シンチレーション・カウンタを用いて決定した。

2. 試 料

溶媒として用いた塩化リチウムは吸湿性が著しいので、市販の無水塩化リチウムをそのまま実験に使用することは出来ない。そこで次のようにして脱水精製した。市販の特級塩化リチウム 200 g を水溶液とし、これに放射性同位元素を含む塩、すなわち $^{22}\text{NaCl}$, $^{86}\text{RbCl}$ あるいは $^{137}\text{CsCl}$ の水溶液を添加して攪拌し均一な混合溶液としたのち加熱して濃縮する。これに塩化アンモニウム 30 g を加え加熱蒸発乾固する。このようにして得た粉末をルツボに入れアルゴンガス気流中 200°C で 2 hr 加熱脱水した後、さらに塩化水素ガス雰囲気下で 300°C に加熱し、脱水してリザーバ浴とした。

拡散試料の調製⁽¹⁾は前報とはほぼ同様の方法で行なったが、外気との接触を少なくするため若干の改良を加えた。

III. 結果および考察

1. 溶質の拡散係数

溶融塩化リチウム中の ^{22}Na , ^{86}Rb および ^{137}Cs イオンの各温度における拡散係数の測定結果を Table 1 に示す。拡散係数の対数と絶対温度の逆数との間には Fig. 1 に示す如く、実験誤差範囲内で直線関係が成立することが認められた。そこで拡散係数が Arrhenius の式

$$D = D_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

によって表わされるものと仮定し、前指数項 D_0 および見

Table 1 Diffusion coefficients of $^{22}\text{Na}^+$, $^{86}\text{Rb}^+$ and $^{137}\text{Cs}^+$ in molten lithium chloride.

Tracer	Temp. ($^\circ\text{C}$)	$D \times 10^4 (\text{cm}^2/\text{sec})$
$^{22}\text{Na}^+$	812	1.35 ± 0.09
	796	1.33 ± 0.08
	778	1.27 ± 0.08
	773	1.23 ± 0.07
	735	1.11 ± 0.08
	696	1.01 ± 0.07
	655	0.85 ± 0.06
$^{86}\text{Rb}^+$	818	0.94 ± 0.05
	814	0.90 ± 0.06
	800	0.89 ± 0.11
	725	0.80 ± 0.10
	725	0.71 ± 0.08
	718	0.69 ± 0.05
	698	0.66 ± 0.05
	659	0.62 ± 0.05
	655	0.54 ± 0.05
$^{137}\text{Cs}^+$	816	0.49 ± 0.06
	793	0.45 ± 0.05
	760	0.38 ± 0.07
	726	0.37 ± 0.04
	695	0.33 ± 0.04
	652	0.28 ± 0.02

Fig. 1 $-\text{Log}_{10} D$ in LiCl against $1/T$; $\circ$ ^{22}Na , Δ ^{86}Rb , $\square$ ^{137}Cs .

Table 2 Apparent activation energy ΔE and pre-exponential term D_0 .

Solvent	Tracer	$D_0 \times 10^3$ (cm ² /sec)	ΔE (kcal/mol)	Temp. (°C) range
LiCl	²² Na ⁺	2.10±0.29	5.85±0.31	655~812
	⁸⁶ Rb ⁺	2.06±0.32	6.74±0.32	655~818
	¹³⁷ Cs ⁺	0.93±0.22	6.44±0.30	652~816

掛けの活性化エネルギー ΔE を最小自乗法によって求め公算誤差とともに Table 2 に示した。

Fig. 1 から明らかなごとく測定温度範囲内でこれら溶質イオンの拡散係数は $D_{Na^+} > D_{Rb^+} > D_{Cs^+}$ の順で、溶質の寸法および質量が大きくなるほど小さくなる。これまでに著者らが測定した熔融塩化ナトリウムおよび塩化カリウム中の Na⁺, Rb⁺ および Cs⁺ イオンの拡散結果と比較すると⁽¹⁾, 各溶質間の拡散係数の大きさの順序は溶媒を変えても変わらないが、その差異は熔融塩化リチウムの場合が最も著しくまた温度の上昇とともにそれがさらに顕著になることが判る。

一方拡散係数の温度依存性を示す活性化エネルギーは、 $E_{Na^+} < E_{Cs^+} < E_{Rb^+}$ の順で溶質イオンの寸法、質量などと定量的な関係は認められなかった。

このように塩化リチウムを溶媒とする場合、各溶質の拡散係数は塩化ナトリウム、塩化カリウムを溶媒とする場合と比較して著しく変化する。塩化リチウムを溶媒とした場合に認められる特異の現象について著者らは次のように検討した。

2. 空孔理論による検討

熔融アルカリ金属ハロゲン化物中の超音波の音速の測定結果から Bockris ら⁽⁹⁾ が求めた自由体積をモル体積 V_m および熔融時の体積膨張 ΔV_m と比較して Table 3 に示す。

Table 3 Free volume V_f , molar volume V_m and volume change on melting ΔV_m .

Salt	V_f (cm ³ /mol)*	V_m (cm ³ /mol)	ΔV_m (cm ³ /mol)
LiCl	0.72	29.85	5.9
NaCl	0.42	38.22	7.7
KCl	0.51	50.34	8.2

* V_f were calculated from the following equation at 800°C

$$V_f = \left[\frac{RT}{2} (M_c M_a)^{1/2} \right]^{1/2} / u_L \cdot V_m$$

where M_c and M_a are the mass of cation and anion

u_L is the sound velocity

V_m is the molar volume of the salt

表より明かなように、自由体積は熔融時の体積膨張の大約10%程度にしか過ぎない。このことは熔融時の体積増加が空孔導入によるものであるとする Fürth⁽¹⁰⁾ の提案を支持するものであるといえる。Fürth は空孔生成のための仕事は表面張力に抗して融体中に新しく表面を造るのに要する仕事に等しいと考え、空孔の平均体積 $\bar{V}_H$ を次のように表わした。

$$\bar{V}_H = 0.68 (kT/\sigma)^{3/2} \quad (3)$$

ここで σ は融体の表面張力である。いま熔融時の体積膨張が全て空孔の導入によって生じるものであると仮定すると空孔数は式(4)によって与えられる。

$$N_H = \Delta V_m / \bar{V}_H \quad (4)$$

式(3)および(4)より求めた空孔数 N_H および球状であると仮定して算出した空孔半径 r_H を Table 4 に示す。熔融時に導入される空孔の助けをかりて拡散が進行するという機構が合理的であるとする空孔理論では拡散係数は Einstein の random walk の式に基づき飛躍距離の自乗と溶質粒子が拡散方向に隣接して存在する空孔中に飛躍するのに成功する頻度の積で表わされる。溶質粒子の空孔中への飛躍の成功頻度は通常溶質粒子を収容するに足る大きさの空孔の濃度と飛躍に成功する確率の積で表わされる。したがって空孔理論に基づいて考えると本実験結果は次のように説明される。すなわち Table 4 に示すごとくナトリウム、ルビジウム、セシウムイオンと同程度の平均空孔体積を有する塩化リチウムを溶媒とする場合、前述の諸因子のうち溶質を収容するに足る大きさの空孔濃度が拡散係数に最も大きな寄与を与えることになるため、溶質粒子の大きさに依存して拡散係数が大きく変化することになる。このためイオン半径の大ききの順すなわち、Na, Rb, Cs の順に拡散係数が減少する。これに反し平均空孔体積が溶質粒子のそれより著しく大きい塩化ナトリウムや塩化カリウムを溶媒とする場合、この因子の影響は塩化リチウムの場合ほど顕著でなくなるため拡散係数に顕著な差違が認められなくなるのであろうと考えた。

3. 拡散係数の温度依存性と熱力学的性質の対応

一部の特殊な系、例えば塩化亜鉛のように温度上昇による構造変化が顕著で輸送機構や輸送単位であるイオン種が著しく変化するような系⁽¹¹⁾や臨界温度に近い高温の系⁽¹²⁾⁽¹³⁾などを除き一般的には拡散係数と温度の間に Arrhenius の関係が成立することが認められている。熔融塩の拡散の基礎過程および活性化エネルギーについては各種のモデルに基づいて種々の検討が加えられているが未だ不

Table 4 Radius and number of holes in molten salt.

Solvent	Hole radius(Å)	Hole number(mol ⁻¹)	Ion radius(Å)
LiCl	1.67~1.94(650~850°C)	2.98×10^{23} (700°C)	Na ⁺ : 0.95
NaCl	1.95~2.31(800~1000°C)	2.23×10^{23} (800°C)	Rb ⁺ : 1.48
KCl	2.13~2.53(800~1000°C)	1.97×10^{23} (800°C)	Cs ⁺ : 1.69

明の点が多い。しかし注目するイオンが拡散運動をするためには拡散の駆動力となるような不規則配列すなわち密度の揺らぎが局所的に発生しなければならないことは一般的に認められた事実である。拡散の駆動力となるような不規則配列の生成が溶質・溶媒および溶媒・溶媒イオン間の結合エネルギーの差に大きく依存するものと考え検討した結果、熔融塩化ナトリウム、塩化カリウムの場合、結合エネルギーと深い関係を有する溶質・溶媒の混合熱と拡散の見掛けの活性化エネルギーとの間に密接な関連があることを見出し前報に報告した。この関係が塩化リチウムを溶媒とする場合にも存在するか否か、また分極率などの影響が顕著であるか否かは興味深い問題である。

Fig. 2 は塩化リチウム中の各溶質の拡散の見掛けの活性化エネルギーと無限希釈状態における混合エンタルピー⁽¹⁴⁾との関係を前報の塩化ナトリウム、塩化カリウムの場合と比較して示したものである。図から明らかなごとく、塩化ナトリウムおよび塩化カリウムの場合ほど顕著ではないが、混合エンタルピーが負に増大するに従い拡散の見掛けの活性化エネルギーも増加することが判る。

Fig. 2 Relation between activation energy for diffusion and heat of mixing at infinite dilution.

Reiss ら⁽¹⁵⁾はイオン性融体の混合熱について Conformal Solution 説を提案し、次の3つの仮定

- (1) 長範囲クーロン・ポテンシャルは局所的な秩序構造を形成するように働くため、融体中のイオンは平均的に反対電荷イオンで囲まれた状態で存在する。
- (2) 混合熱は反対電荷をもつイオン間の短範囲相互作用に最も大きく影響される。
- (3) 反対電荷を有するイオン間のポテンシャル ϕ は

$$\phi = f(r) \lambda_i / \lambda_j \quad (5)$$

なる一般式で与えられる。ただし λ_i はアニオン・カチオン間距離である。

に基づいて混合熱を次のように表わした。

$$H_M = N_1 N_2 Q(T, P) [(\lambda_1 - \lambda_2) / \lambda_1 \lambda_2]^2 \quad (6)$$

ここで N_1, N_2 は成分1および2のモル分率、 λ_1 および λ_2 は各々成分1および2のアニオンとカチオンのイオン半径の和、 $Q(T, P)$ は温度および圧力のみの関数である。Kleppa ら⁽¹⁴⁾はアルカリ塩化物やアルカリ硝酸塩などイオン性の強い熔融塩系に対して上式より求めた値が実測の混合熱と非常に良く一致することを認めている。前報および本研究で対象とした塩系は総てイオン性の強いものである。そこで Reiss ら⁽¹⁵⁾が提案したパラメータ $\delta = \{(\lambda_1 - \lambda_2) / \lambda_1 \lambda_2\}^2$ を用い拡散の見掛けの活性化エネルギーとの関連を求め Fig. 3 に示した。図より明らかなごとく、同一の溶媒では δ の増加とともに拡散の見掛けの活性化エネルギーはほぼ直線的に増大することが判る。また、これらの直線の勾配の増加傾向は溶融時の体積増加、平均空孔体積に見られる傾向と一致し非常に興味深い。このように拡散の見掛けの活性化エネルギーがパラメータ δ と密接な関係を有することから、イオン間に働く短距離力が拡散の活性化過程に重要な役割を果たしていることが判る。

Fig. 3 Relation between activation energy for diffusion and parameter $\{(\lambda_1 - \lambda_2) / \lambda_1 \lambda_2\}^2$.

いま、溶質カチオンが拡散するためには第2隣接位置にある溶媒カチオンが不規則配列をとり密度の低い希薄溶液部を形成する必要がある、これには短距離力が大きく寄与すると考えられる。短距離力による相互作用エネルギーで次の2つの因子がとくに問題となる。

- (1) 溶質カチオンと溶媒カチオンの London エネルギー
- (2) 溶質カチオン-アニオン間距離および溶媒カチオン-アニオン間距離の差異からアニオン位置に電場が生じること起因する分極エネルギー。

Lumsden⁽¹⁶⁾の取り扱いによると London エネルギー E_L は次式によって与えられる。

$$E_L = -c/r^6 \quad (7)$$

ここで r は溶質および溶媒カチオン間距離、 c は London 相互作用係数である。 r として $\sqrt{\lambda_1^2 + \lambda_2^2}$ 、 c として溶媒カ

チオン間および溶質カチオン間の London 相互作用係数の相乗平均を用いて算出した London エネルギーを Table 5 に示す。一方溶媒および溶質カチオンの電場による共通アニオンの分極エネルギー E_p は次式で与えられる。

$$E_p = \frac{\alpha e^2}{2} \left(\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2} \right)^2 \quad (8)$$

Table 5 Comparison of London energy E_L and polarization energy E_p with activation energy for diffusion ΔE .

Solvent	Solute	$E_L \times 10^4$ (cal/mol)	E_p (cal/mol)	ΔE (cal/mol)
LiCl	Na	30	290	5850
	Rb	110	1530	6740
	Cs	150	2130	6440
NaCl	Na	110	0	6320
	Rb	440	520	7320
	Cs	600	830	8190
KCl	Na	325	290	7820
	Rb	1270	28	7070
	Cs	1770	152	5600

ここで α は分極率, e は電子の電荷である。式(8)より求めた分極エネルギーを Table 5 に併せて示す。表より明らかなごとく、拡散の見掛けの活性化エネルギーは分極エネルギーおよび London 力が増大するに従い増加する傾向を示すが、London エネルギーは分極エネルギーに比べその寄与の度合いが極めて小さい。このことから、溶質イオンと第2隣接位置に配位する溶媒カチオン間に働く相互作用エネルギーが増すほど拡散の駆動力となる不規則配列すなわち密度の揺らぎが生じ難くなるため拡散の見掛けの活性化エネルギーが増加するものと判断した。しかし、塩化カリウム中のセシウムイオンについては分極エネルギーおよび London エネルギーより考えると負の混合エンタルピーおよびルビジウムイオンより大きな拡散の活性化エネルギーを示さなければならないことになるが、実測値はいずれも逆の傾向を示した。このセシウムイオンの挙動については将来の詳細な検討にまたれる所が大きい。

IV. 総 括

熔融塩化リチウム中の $^{22}\text{Na}^+$, $^{86}\text{Rb}^+$ および $^{137}\text{Cs}^+$ イオンの拡散係数を 650°C から 820°C の温度範囲にわたり、

毛細管浸漬法を用いて測定し次の結果を得た。

(1) 測定温度範囲内で拡散係数は $D_{\text{Na}^+} > D_{\text{Rb}^+} > D_{\text{Cs}^+}$ の順で熔融塩化ナトリウムおよびカリウム中の拡散の場合と比較して、それらの差異は著しく大きい。これは塩化リチウムを溶媒とする場合空孔体積が小さいため、拡散粒子の寸法が拡散係数に著しい影響を与えるためと考えた。

(2) 混合エンタルピーが負に増加するに従って、拡散の見掛けの活性化エネルギーが増加する傾向が見られた。これは溶質イオンと第2隣接位置にあるカチオンとの相互作用エネルギーが増加するに従って拡散運動に必要な密度の揺らぎすなわち希薄なイオン配列が生成し難くなるためであると考えた。

文 献

- (1) 江島辰彦, 山村 力, 有田陽二: 金属学会誌, **38** (1974), 859.
- (2) C.A. Angell and J.O'M. Bockris: J.Sci.Inst., **35** (1958), 458.
- (3) J.S. Anderson and K. Saddington: J.Chem.Soc., **S 2**(1949), 381.
- (4) S.Djordjevic and G.J. Hills: Trans. Faraday Soc., **56**(1960), 269.
- (5) S.E. Gustaffson et al.: Z. Naturforsch., **23 a** (1968), 1261.
- (6) M.W. Ozelton and R.A. Swallin: Phil. Mag., **153** (1968), 441.
- (7) J. Petit and N.H. Nachtrieb: J.Chem. Phys., **24** (1956), 1056.
- (8) E.P. Honig and J.A.A. Ketelaar: Trans. Faraday Soc., **62**(1964), 190.
- (9) J.O'M. Bockris and N.E. Richards: Proc. Roy. Soc., **A 241**(1957), 44.
- (10) R. Fürth: Proc. Cambridge Phil. Soc., **37**(1941), 252.
- (11) J.O'M. Bockris et al.: J. Phys. Chem., **69**(1965), 1627.
- (12) L.F. Grantham and S.J. Yosim: J. Phys. Chem., **72**(1968), 762.
- (13) P.L. Spedding: Rev. Pure and Appl. Chem., **21** (1971), 1.
- (14) L. Hersh and O.J. Kleppa: J. Chem. Phys., **42** (1965), 1309.
- (15) H. Reiss, J.L. Katz and O.J. Kleppa: J. Chem. Phys., **36**(1962), 144.
- (16) J. Lumsden: Discussions Faraday Soc., **32**(1961), 138.