溶融 NaCl, KCl, CsCl 中の Li^+ イオンおよび溶融 CsCl 中の Na^+ , Rb^+ , Cs^+ イオンの拡散

江島辰彦* 山村 力* 久本 寛**

Tatsuhiko Ejima, Tsutomu Yamamura and Hiroshi Hisamoto: Diffusion of Li^+ Ion in Molten NaCl, KCl and CsCl and Na^+ , Rb^+ and Cs^+ Ions in Molten CsCl.

The diffusion coefficients of alkali metal ions in molten CsCl, KCl and NaCl were determined using the capillary reservoir method from the melting points of the solvent salts to temperature 200°C higher than them. The results obtained are summarized as follows:

(1) In the same solvent, the diffusion coefficient decreases with increasing cationic radius of the solute except lithium ion. On the other hand, the diffusion coefficient decreases as the cationic radius of the solvent increases. The difference among the diffusion coefficients of solute cations becomes more pronounced when the cationic radius of the solvent is smaller.

(2) There was a close correlation between the apparent activation energy for solute diffusion and the heat of mixing of solute and solvent salts at infinite dilution. There was also a close correlation between the apparent activation energy and the size parameter $[(\alpha_1 - \lambda_2)/(\lambda_1 \lambda_2)]^2$ of solute and solvent cations.

(3) For the solvents with a smaller cationic size, the apparent activation energy for solute diffusion is mainly affected by the energy required for the formation of a hole large enough for diffusive displacement at the position adjacent to the cation. In the case of molten salt containing holes of a larger mean size than the size of diffusing solute cation, however, the apparent activation energy is affected both by the hole formation energy and by the short ranged interaction energy such as the polarization energy of anion.

(Received February 15, 1977)

I. 緒 言

溶融塩電解による金属の製精錬を始めとし、核燃料溶媒、冷却材、耐食性被覆の浸透メッキなど溶融塩をとり扱う技術の開発が近年大いに進められるようになった。多岐の分野におい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やそれらを左右する因子などを明らかにすることが焦眉の急となっている。粘性、電導度、拡散などの輸送特性は高温反応機構の解明に不可欠のものであるが、融点、蒸気圧が高く、腐食性が著しいことから実験が困難であるため系統的な研究の数が少なく未詳の点が多い。

著者らはこの点に着目し、溶融塩の拡散機構を解明すると同時に拡散を支配する因子の相対的重要性を明確にするため系統的な一連の研究を進めてきた⁽¹⁾⁽²⁾。典型的イオン性融体で複雑な錯イオンや分子などが存在していないと考えられているアルカリ金属塩化物を溶媒とし、これに極く微量のアルカリ金属イオンを含有させたときの溶質の拡散係数を測定し検討した結果、溶媒中の空孔、自由体積や溶質イオンの相対的寸法が拡散係数に大なる影響を与え、溶

質-溶媒間の混合エンタルピーが負に増大するにしたがつて拡散の見掛けの活性化エネルギーが増加することを見出した。

本研究では、空孔および自由体積の大きい CsCl を溶媒として選り Na^+ , Rb^+ , Cs^+ イオンの拡散係数を測定した結果およびイオン半径がアルカリ金属イオン中最も小さい Li^+ イオンの溶融 NaCl, KCl, CsCl 中の拡散係数を測定した結果に基づき、溶質イオンの溶媒イオンに対する寸法および質量、溶質イオンの存在によって生ずる静電場によるアニオンの分極、空孔体積、空孔数の拡散に及ぼす影響などを検討した。本報告はそれらの検討結果を報告するものである。

II. 実験方法

拡散係数の測定には、溶融塩に最も適した方法⁽³⁾である毛細管浸漬法を採用した。実験方法、実験装置については前報⁽¹⁾に詳述したので、本報告では記述することを省略する。

一端を封じた高純度アルミナ製の毛細管に純粋な溶媒塩を充填し、これを追跡子を含むリザーバー浴中に一定時間

* 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：住友アルミニウム製錬株式会社名古屋製造所 (Graduate School, Tohoku University Sendai. Present address: Nagoya Works, Sumitomo Aluminum Smelting Co. Ltd., Nagoya)

浸漬し、毛細管開口断面を通じて追跡子を毛細管試料中に拡散させ、試料中の拡散総量 Q を測定し、次式から拡散係数を算出した。

$$D=\pi Q^2/(4tC_0^2A^2) \tag{1}$$

ここで、 t は拡散時間、 C_0 はリザーバー浴中の追跡子の濃度、 A は毛細管断面積である。上式を導出する際の境界条件の妥当性については前報⁽²⁾で詳しく検討したので省略する。追跡子としては、²²Na⁺、⁸⁶Rb⁺ および ¹³⁷Cs⁺ を用いた。しかし、Li の場合適当な放射性同位元素を入手することが困難であったので、非放射性の LiCl を用いた。この場合、拡散総量は蛍光分光分析法によって Li を定量分析して求めた。

溶質拡散を系統的に検討する際には、リザーバー浴中の追跡子の濃度ができるだけ希薄で溶質-溶質間の相互作用のない条件下で実験を行ない解析することが望ましいが、分析精度も考慮に入れる必要があるので、本研究では Na⁺; 3.0×10⁻⁷ mol%, Rb⁺; 1.0×10⁻⁴ mol%, Cs⁺; 1.0×10⁻⁶ mol% とし、Li⁺ イオンの場合は 1 mol% とした。塩化リチウムは著しい吸湿性を示すので、LiCl を含むリザーバー浴は次の手順で調製した。すなわち、市販特級試薬の LiCl を 400°C に 2~3 h 真空加熱して脱水乾燥し、700°C に昇温して熔融し 30 min 保持したのち、HCl ガスを吹き込んで脱水、さらに乾燥 Ar ガスを 30 min 吹き込んで溶存 HCl ガスを除去し、冷却してリザーバー浴試料とした。

III. 実験結果

毛細管浸漬法による拡散係数の測定に付随する主要な誤差である $4l$ 効果⁽⁴⁾を評価するため、熔融 CsCl 中の Na⁺ イオンの拡散について拡散時間と総拡散量の関係を求め Fig. 1 に示した。図より明らかなように総拡散量 Q と拡散時間 t の平方根の間には直線関係が成立し、 $t=0$ にまで外挿したときの総拡散量が実験誤差の範囲内で零となるこ

Fig. 1 Plot of total diffusate/cross section vs $t^{1/2}$ for ²²Na⁺ ion in molten CsCl at 720°C.

とから、本実験では式(1)を導出するための境界条件が十分満足されていることがわかった。

熔融 CsCl 中の Li⁺, Na⁺, Rb⁺, Cs⁺ イオンおよび熔融 NaCl, KCl 中の Li⁺ イオンの各温度における拡散係数の測定値を確率誤差(90% 信頼係数)とともに Table 1 および 2 に示す。拡散係数の対数と絶対温度の逆数の間には Fig. 2 および 3 に示すごとく直線関係が成立するので、最小自乗法を用いて前指数項および見掛けの活性化エネルギーを求め、各々の確率誤差(90%)とともに Table 3 に示した。これらの系の拡散係数はほとんど測定されておらず、わずかに熔融 CsCl 中の Cs⁺ イオンの拡散係数の測定⁽⁴⁾があるのみである。Bockris ら⁽⁴⁾の測定結果と本研究結果を比較したところ、本研究結果の方が大よそ 20% も

Table 1 Diffusion data of alkali metal ions in molten CsCl.

Li ⁺ in CsCl		²² Na ⁺ in CsCl	
Temp. (°C)	$D \times 10^4$ (cm ² /sec)	Temp. (°C)	$D \times 10^4$ (cm ² /sec)
665	4.25±0.24	671	5.53±0.49
677	4.48±0.14	675	6.12±0.49
720	4.90±0.29	716	6.85±0.26
727	4.98±0.18	725	6.69±0.54
777	5.81±0.38	775	8.15±0.64
780	6.07±0.14	778	7.49±0.76
820	6.75±0.38	825	8.50±0.34
823	6.65±0.34	826	9.17±0.30
870	7.63±0.57	872	9.73±0.72
870	7.64±0.23	874	9.47±0.37

⁸⁶ Rb ⁺ in CsCl		¹³⁷ Cs ⁺ in CsCl	
Temp. (°C)	$D \times 10^4$ (cm ² /sec)	Temp. (°C)	$D \times 10^4$ (cm ² /sec)
680	6.10±0.54	672	5.86±0.32
681	6.43±0.64	673	5.32±0.30
730	6.61±0.64	730	6.11±0.39
734	6.55±0.35	777	6.65±0.30
776	7.59±0.78	778	7.30±0.32
780	6.85±0.57	824	7.81±0.29
822	8.45±0.41	829	7.90±0.28
828	7.66±0.74	874	9.28±0.24
872	8.93±0.52	879	8.45±0.54
876	8.70±0.34	730	6.59±0.23

Table 2 Diffusion data of Li ion in molten NaCl and KCl.

Li ⁺ in NaCl		Li ⁺ in KCl	
Temp. (°C)	$D \times 10^4$ (cm ² /sec)	Temp. (°C)	$D \times 10^4$ (cm ² /sec)
820	1.04±0.06	800	0.72±0.04
840	1.04±0.03	801	0.75±0.06
877	1.16±0.03	851	0.83±0.04
878	1.11±0.03	852	0.76±0.05
891	1.20±0.08	900	0.88±0.05
911	1.21±0.03	900	0.90±0.06
970	1.41±0.03	941	1.06±0.04
971	1.38±0.07	944	1.00±0.05
1018	1.45±0.05	990	1.15±0.07
		991	1.13±0.04

高い値を示した。この差違の原因は、Sjöblom ら⁽⁵⁾が指摘しているように流体力学的モデル実験に基づいて求めた Bockris らの Δl 効果の補正が実際より大幅に過大評価しているためであると考えられるところが大きい。

Fig.2 Relation between diffusion coefficient and temperature in molten CsCl.

Fig.3 Relation between diffusion coefficient of Li⁺ ion and temperature in molten KCl and NaCl.

Table 3 Apparent activation energy ΔE and pre-exponential term D_0 .

Solvent	Solute	$D_0 \times 10^3$ (cm ² /sec)	ΔE (kcal/mol)	Temp. range(°C)
NaCl	Li ⁺	1.01 ± 0.12	4.98 ± 0.26	820~1018
KCl	Li ⁺	1.42 ± 0.23	6.38 ± 0.35	800~991
CsCl	Li ⁺	1.13 ± 0.08	6.15 ± 0.14	665~870
	²² Na ⁺	1.04 ± 0.14	5.40 ± 0.26	671~874
	⁸⁶ Rb ⁺	0.49 ± 0.08	3.94 ± 0.33	680~876
	¹³⁷ Cs ⁺	0.72 ± 0.12	4.83 ± 0.32	672~730

著者らが前報⁽¹⁾⁽²⁾で報告したアルカリ金属塩化物中の各種イオンの拡散係数と本研究結果とを比較して図示したのが Fig.4 である。図より明らかなように、拡散係数の値は実験温度範囲内で前報⁽¹⁾⁽²⁾の溶融 NaCl, KCl の場合と同様に溶質イオンの質量および寸法が増加するにしたがって減少する、すなわち、 $D_{Na^+} > D_{Rb^+} > D_{Cs^+}$ なる傾向を示した。しかしながら Li⁺ イオンは Na⁺, Rb⁺, Cs⁺ イオン

Fig.4(a) Relation between diffusion coefficients of alkali metal ion solutes in molten alkali chlorides.

(b) Relation between diffusion coefficients of alkali metal ions in molten alkali chloride solvents.

* Measured by Lenke et al.

Table 4 Relation among polarization energy ΔE_p , London energy ΔE_L , apparent activation energy ΔE and diffusion coefficient D .

Solvent	Solute	ΔE_p (cal/gion)		ΔE_L (cal/gion)	ΔE (kcal/mol)	$D \times 10^4$ (cm ² /sec)	Temp. (°C)
		r^*	r^{**}				
LiCl	Li ⁺	0	0	0.0009	4.30	1.49	750
	Na ⁺	296	480	0.0031	5.85	1.18	
	Rb ⁺	1534	1825	0.0114	6.74	0.75	
	Cs ⁺	2133	2353	0.0154	6.44	0.39	
NaCl	Li ⁺	296	480	0.0031	4.98	1.19	900
	Na ⁺	0	0	0.0117	6.32	1.22	
	Rb ⁺	526	434	0.0441	7.32	1.06	
	Cs ⁺	838	708	0.0601	8.19	0.95	
KCl	Li ⁺	1145	1436	0.0086	6.38	0.81	850
	Na ⁺	296	255	0.0325	7.82	0.91	
	K ⁺	0	0	0.0929	6.88	0.82	
	Rb ⁺	28	23	0.1273	7.07	0.87	
CsCl	Li ⁺	2133	2353	0.0155	6.15	0.55	750
	Na ⁺	838	708	0.0601	5.40	0.73	
	Rb ⁺	49	33	0.2450	3.94	0.70	
	Cs ⁺	0	0	0.3474	4.83	0.67	

$r^* = \sqrt{2}$ (radius of cation + radius of anion), r^{**} = radius of cation + radius of anion
Ionic radius proposed by Pauling was used for the calculation

などより質量および寸法が小さいにもかかわらず、拡散係数はそれらのいずれよりも小さな値を示した。図中に Klemm ら⁽⁶⁾が測定した LiCl 中の Li⁺ イオンの自己拡散係数を点線で示した。Li⁺ イオンの拡散係数は LiCl 中で最も大きな値を他のイオンに比べて示すが、その差は NaCl, KCl, CsCl の順に減少し、CsCl 中では逆に最も小さな値を示す。一方、拡散の見掛けの活性化エネルギーは Table 3 に示すように、CsCl 中でイオン半径が最も小さい Li⁺ イオンが最も大きな値を示す。また、前報⁽¹⁾⁽²⁾の結果とあわせて示した Table 4 から明らかなように、若干の逆転はあるが LiCl, NaCl, KCl にみられる傾向と全く逆の傾向であることがわかる。

IV. 考 察

1. 溶質拡散と溶質イオン半径

溶融塩中の溶質イオンの拡散については二、三の報告があるのみで系統的な研究はその数が極めて少ない。Bockris ら⁽⁷⁾は溶融 NaCl 中の Li⁺, Na⁺, Rb⁺, Cs⁺ イオンの拡散係数を測定し、各溶質の等温における拡散係数を比較した場合寸法の大なるイオンほど拡散係数は小さく、拡散の活性化エネルギーが大であるという傾向を認めたと報告している。一方、Ketelaar ら^{(8)~(10)}はアルカリ金属硝酸塩中の溶質イオンの易動度および拡散係数を紙泳動法によって測定し、同一溶媒中の溶質イオンの拡散係数および易動度を比較する場合いずれの溶媒でも溶媒カチオンの拡散係数が最も大きい拡散係数を示すと報告している。Ketelaar らの測定は 450°C でのみ行なったものである。見掛けの活性化エネルギーとイオン寸法などとの関係

は明らかにされていないが、溶質拡散における溶質イオン半径と拡散係数との関係が Stokes-Einstein の関係で示されるような単純なものではないことが推察される。Zuca ら⁽¹¹⁾は理想混合溶液と見なされている AgNO₃-NaNO₃ および AgNO₃-KNO₃ 混合溶融塩中の Ag⁺ イオンの拡散係数を測定し Ag⁺ イオンの拡散係数が溶媒カチオンと Ag⁺ イオンのイオン半径差に比例して減少することを見出している。そこで、溶質イオン半径と拡散係数の関係を前報⁽¹⁾⁽²⁾の結果とあわせて検討した。Fig. 4 から明らかなごとく、同一溶媒塩では Li⁺ イオンを除き溶質イオン半径の大なるものほど拡散係数は小さく、その差は溶媒塩のカチオン半径が小さいとき顕著であるが、溶媒カチオン半径が大になるとその差が漸次減少する。これらの傾向は空孔理論に基づいて考えると良く説明できる。空孔生成の仕事は表面張力に逆らって融体中に新表面を作り出すに要する仕事量に等しいと仮定して導出した Fürth⁽¹²⁾ の平均空孔体積の式より求めた各溶媒塩の平均空孔半径と空孔数[†]を Table 5 に示した。平均空孔半径が溶質イオン半径 (Li⁺ = 0.60 Å, Na⁺ = 0.95 Å, Rb⁺ = 1.48 Å, Cs⁺ = 1.69 Å) よりも比較的に大きい場合、空孔中へのイオンの飛躍が容易であるので拡散係数は主として隣接位置に空孔が存在する確率すなわち空孔数に依存して変化することになる。そのため空孔数の大きい NaCl の方が KCl 中より大なる拡散係数を示す。しかし、Rb⁺ あるいは Cs⁺ イオンと同程度の空孔体積をもつ LiCl では溶質を収容するに足る大きさの

† 平均空孔体積 $\bar{V}_h = 0.68(\sigma/kT)^{3/2}$ が球状を示すと仮定して平均空孔半径を求めた。一方、平均空孔数は $N_h = \Delta V(kT/\sigma)^{3/2}/0.68$ である。ただし、 σ は表面張力、 ΔV は溶融時の体積増加である。

空孔の濃度の方がより大きな寄与を与えるため、空孔濃度の影響が大きく作用し拡散係数の差違($D_{Na^+} > D_{Rb^+} > D_{Cs^+}$)が顕著になるものと考えられた。CsCl 中では平均空孔体積が大であるにもかかわらず拡散係数は必ずしも大きくない。これは空孔理論に相反するように考えられるが、拡散の駆動力となる密度の揺らぎと密接な関係にある音速を考慮すると良く説明できる。一般に拡散係数は密度の揺らぎが生じる速さに比例し、揺らぎが生じる頻度は音速に比例するといわれている。各溶媒塩中の 800°C における音速を示す Table 6 からわかるように熔融 CsCl 中の音速は他の塩のそれよりかなり小さい。このため、空孔体積および空孔数が比較的大であるにもかかわらず拡散の駆動力となる密度の揺らぎが生じる頻度が小であるため拡散係数が小さな値を示すのであろう。

一方、 Li^+ イオンの拡散係数は NaCl, KCl, CsCl の順に他の溶質イオン(Na^+ , Rb^+ , Cs^+ イオン)の拡散係数の差

Table 5 Mean radius and number of holes in molten alkali chloride.

Solvent	Temperature (°C)	Average radius of hole (Å)	Number of holes ($\times 10^{-23}$)
LiCl	650~850	1.67~1.94	3.11~2.54
NaCl	800~1000	1.95~2.31	2.43~2.00
KCl	800~1000	2.13~2.53	1.90~1.74
RbCl	750~950	2.10~2.53	1.92~1.79
CsCl	650~850	2.03~2.48	1.59~1.67

Table 6 Sound velocity at 800°C in molten alkali chloride.

Solvent	Sound velocity (m/s)
LiCl*	1896
NaCl**	1748
KCl**	1566
RbCl**	1233
CsCl**	1049

* Measured by S.Stenberg⁽²⁴⁾ et al.

** Measured by R.Cerisier⁽²⁵⁾ et al.

Fig.5 Relation between activation energy for diffusion ΔE and cationic radius.

が大となり小さな値を示すようになる。このように質量および寸法が小さな Li^+ イオンの拡散係数が逆に小さな値を示すことは空孔体積、空孔数あるいは音速などでは説明することができない。一方、Fig.5は拡散の見掛けの活性化エネルギーと溶質イオン半径との関係を示したものである。図より明らかなように LiCl および NaCl では Bockris ら⁽⁷⁾の結果と同様に拡散する溶質イオンの半径が増大するにしたがって活性化エネルギーも増加するが、KCl および CsCl 中ではそのような傾向は認められない。これらの事実はカチオン間距離の非対称性に基づくアニオンの分極など別の機構が拡散に関与していることを示唆するもので、このことについては後で述べることにする。

2. 拡散係数の温度依存性と熱力学的性質の対応

温度上昇に伴う構造変化が顕著である系や臨界温度に近い高温の系⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾などを除き、拡散係数と温度の間には一般に Arrhenius の関係が成立する。Fig.2 および 3 から明らかなように本研究結果も Arrhenius の関係を良く満足することがわかる。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未詳の点が多いが、しかし、注目するイオンが拡散運動するには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局所的に発生しなければならないことは一般に認められた事実で、この不規則配列の生成は溶質・溶媒および溶媒・溶媒間の結合エネルギーの差に大きく依存することが知られている。そこで結合エネルギーと密接な関係を有する溶質・溶媒の混合熱と拡散の見掛けの活性化エネルギーの関連について検討することにした。Fig.6 は各溶媒塩の無限希釈状態における微分モル混合熱と拡散の見掛けの活性化エネルギーの関係を示したも

Fig.6 Relation between activation energy for diffusion and heat of mixing at infinite dilution.

のである。溶融 NaCl および KCl 中の Li^+ イオンの拡散の場合を除き、微分モル混合熱が負に増大するに従い見掛けの活性化エネルギーが増加することがわかる。これは溶質-溶媒間の結合力が強い溶質ほど隣接位置に密度の揺らぎを生じるのに大きな仕事を要することを示している。しかし、 Li^+ イオンの特異性については明確な解答は与えていない。

Kleppa ら⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾はイオン性融体の混合熱について Con-formal Solution Theory を提案し、混合熱 H_M を次のように表わした場合実測値と極めて良い相関が得られたと報告している。

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

ここで、 N_1, N_2 は成分 1 および 2 のモル分率、 λ_1, λ_2 は各成分のアニオンとカチオンのイオン半径の和、 $\Omega(T, P)$ は温度および圧力のみに依存する関数である。そこで、本実験および前報で得た拡散の見掛けの活性化エネルギーとパラメーター、 δ 、との関連を求め Fig. 7 に示した。

Fig. 7 Correlation between activation energy and $\left(\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 \lambda_2} \right) \times 10^2 (\text{\AA}^{-2})$.

$$\delta = [(\lambda_1 - \lambda_2) / \lambda_1 \lambda_2]^2 \quad (3)$$

KCl 中の Li^+ , Cs^+ イオンや NaCl 中の Li^+ イオンなど例外はあるが、同一溶媒中では δ の増加とともにほぼ直線的に見掛けの活性化エネルギーが増加するという傾向がみられた。さらに、融点の高い KCl, NaCl を溶媒とする場合、見掛けの活性化エネルギーおよび直線の傾きがともに大きいことがわかる。これらのことは、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していることを暗示するものである。

3. アニオンの分極の影響

いま、溶融塩中を溶質カチオンが拡散するには第 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領域を作る必要がある。イオン間相互作用のうち長範囲クーロン相互作用は溶媒の密度を定める重要な因子であるが、極く微量に存在する溶質イオンの密度への影響は多量に存

在する溶媒イオンのため緩和され極めて弱くなり、Rice⁽¹⁷⁾ が指摘したように、輸送の性質は短距離力によって最も大きく影響されるようになる。本研究のように溶融塩中の溶質イオンの拡散を論じる場合は

(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-共通アニオン間距離と溶媒カチオン-共通アニオン間距離が異なるために生じる静電場によるアニオンの分極エネルギー

が問題になる。Lumsden⁽¹⁸⁾の取扱いによれば London エネルギー E_L は次式のように与えられる。

$$E_L = -C/r^6 \quad (4)$$

ここで、 r は溶質・溶媒カチオン間距離、 C は London 相互作用係数である。 r の値として $\sqrt{r_1^2 + r_2^2}$, C の値として溶質カチオン間および溶媒カチオン間の London 相互作用係数の相乗平均を用いて算出した値を Table 4 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。

$$\left. \begin{aligned} E_p &= \alpha F^2 / 2 \\ F &= \frac{4e}{5} \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ここで、 α は分極率、 e は電荷、 r_1, r_2 はそれぞれ溶質カチオン-アニオン間距離および溶媒カチオン-アニオン間距離である。Kleppa ら⁽¹⁶⁾の取扱いに準じて求めた分極エネルギーを Table 4 にあわせて示す。表より明らかなように、London エネルギーの値は分極エネルギーと比較して無視できるほど小さい。拡散の見掛けの活性化エネルギーは KCl を溶媒とした場合を除き、分極エネルギーおよび London エネルギーが増大するにしたがって増加する。このことから、溶質イオンと第 2 隣接位置にある溶媒カチオンの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り拡散の見掛けの活性化エネルギーが増大することがわかる。前述のように、 Li^+ イオンの質量および寸法が小さいにもかかわらず、拡散係数が NaCl, KCl および CsCl 中で他の溶質カチオンの拡散係数より小さな値を示し、その減少の度合が溶媒カチオンの寸法が大になるにしたがって大きくなるのは、溶媒カチオンの寸法が大きいほど分極エネルギーが大で溶媒との相互作用が強くなり、そのため Li^+ イオンの隣接位置に拡散を誘起する密度の小さい疎なイオン配列が生じ難くなるためであると考ええると良く説明できる。一方、 Li^+ イオンの特異性については共有結合性を考えることも可能であるが、この場合は溶媒の変化に伴う結合距離の変化が小さく、溶媒カチオンの寸法が小さいほど Li^+ イオンの拡散係数は他の溶質カチオンのそれと比べて小さくなるので実験結果とは相反することになる。したがって、本研究のようにイオン性融体中に追跡子として Li^+ イオンが微量存在しているときの拡散は分極効果によって大きく左右されることがわかる。

4. 空孔理論の検討

溶融塩中のイオンの拡散に対して Bockris ら⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾は空孔理論を提案し常圧下のイオンの自己拡散および定容積下でのイオンの自己拡散の測定結果が良く説明できることを示した。空孔理論では平衡位置にあるイオンが局所的な密度の揺らぎによって隣接位置に生じた同体積あるいはそれ以上の体積を有する空孔へ飛躍することによって拡散が進行するものと考えている。空孔と連続媒体の混合物が液体であるとする Fürth の取扱いを溶融塩系に適用すると、熱平衡下にある空孔は前述の平均空孔体積が頂点を示すような鋭いピークをもつ分布になることを Bockris ら⁽²¹⁾は認めている。拡散過程ではこの空孔が再分布して溶質イオンを収容しうる体積の空孔を隣接位置に生成することになるので、拡散の活性化エネルギーは空孔生成のためのエネルギー ΔE_h と溶質イオンが空孔中へ飛躍するのに必要なエネルギー ΔE_j の和で表わされることになる。

$$\Delta E = \Delta E_h + \Delta E_j \quad (6)$$

Bockris ら⁽¹⁹⁾は ΔE_j は ΔE_h に比べて非常に小さく無視できるので $\Delta E \approx \Delta E_h$ と見なすことができると述べているが、本研究の場合のようにイオン間相互作用が強く結合が強化されているような場合には飛躍のために結合の切断が付随することになるので無視することはできない。このことは、高圧下での輸送現象を検討した Quist ら⁽²²⁾や Cleaver ら⁽²³⁾も認めている事実である。空孔生成のエネルギーは

$$\Delta E_h = 4\pi r_h^2 \sigma N \quad (7)$$

で与えられる。ここで、 r_h は空孔半径、 σ は表面張力、 N はアボガドロ数である。2成分系では溶媒の表面張力は溶質濃度に依存して変化するが、本研究の場合のように溶質濃度が稀薄な場合は加成性が成立し、溶媒のそれとほぼ等しいような値を示す。しかし、拡散過程を取扱うような場合は拡散する溶質が存在する近傍の溶媒の局所的な表面張力が問題となるので、溶媒の表面張力をそのまま用いることはできない。注目する溶質カチオンの第2隣接位置における表面張力は、 σ_1 および σ_2 をそれぞれ溶質および溶媒の表面張力、 z を溶媒の配位数とすると次のように与えられる。

$$\sigma = \sigma_1/z + \sigma_2(z-1)/z \quad (8)$$

局所的な表面張力を用いた式(7)より求めた空孔生成エネルギーと拡散の見掛けの活性化エネルギーを比較して Table 7 に示した。表より明らかなように、同一溶媒では溶質イオンの寸法が大きくなるにしたがい局所的表面張力は減少するが空孔体積が増大するので空孔生成エネルギーは大きくなる。一方、同一溶質イオンの場合は溶媒塩のカチオン半径が増すと局所的表面張力も空孔生成エネルギーも減少する。しかし、拡散の見掛けの活性化エネルギーと空孔生成エネルギーとの間には平均空孔体積が比較的小さい LiCl および NaCl を溶媒塩とする場合のみ良好な対応

Table 7 Relation among surface tension σ , energy for hole formation ΔE_h and apparent activation energy for diffusion ΔE .

Solvent	Solute	Surface tension		ΔE_h (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)
		σ (dyn/cm)	Temp. (°C)		
LiCl	Li ⁺	134.2	800	0.87	4.30
	Na ⁺	132.0		2.15	5.85
	Rb ⁺	128.8		5.10	6.74
	Cs ⁺	127.4		6.58	6.44
NaCl	Li ⁺	108.2	900	0.71	4.98
	Na ⁺	107.1		1.75	6.32
	Rb ⁺	104.4		4.14	7.32
	Cs ⁺	103.1		5.33	8.19
KCl	Li ⁺	95.4	850	0.62	6.38
	Na ⁺	94.7		1.55	7.88
	K ⁺	93.2		2.98	6.88
	Rb ⁺	92.6		3.67	7.07
	Cs ⁺	91.7		4.74	5.60
CsCl	Li ⁺	87.1	800	0.57	6.15
	Na ⁺	84.6		1.38	5.40
	Rb ⁺	80.9		3.21	3.94
	Cs ⁺	79.3		4.10	4.83

を示すが、空孔体積が比較的大きい KCl および CsCl を溶媒とする場合には良い対応は認められず、空孔生成エネルギーの増加に伴い拡散の見掛けの活性化エネルギーが逆に減少する傾向さえ見られる。これは前述の短範囲相互作用エネルギー、とくに分極エネルギーの ΔE_h および ΔE_j に及ぼす影響が大であるからであると考えられる。

そこで、拡散の見掛けの活性化エネルギーが空孔生成エネルギーおよび分極エネルギーによって主として左右されると考え、第1次近似として空孔生成エネルギーおよび分極エネルギーの1次結合

$$\Delta E_s = \alpha \Delta E_h + \beta \Delta E_p \quad (9)$$

を横軸に、縦軸に拡散の見掛けの活性化エネルギーをとって図示したのが Fig. 8 である。図より明らかなように、 ΔE は ΔE_s の増大とともに増加する傾向を示した。その変化の様相は必ずしも直線で近似できるものとはいえないが、大ざっぱな目安として図では直線で表わした。図の横軸に示した ΔE_p および ΔE_h の係数は便宜的に ΔE と ΔE_s の間に直線関係に最も近い関係を示すように試行錯誤して求めたものであるにもかかわらず、平均空孔体積が比較的小さい LiCl や NaCl では活性化エネルギーは空孔生成エネルギーに依存する度合いが強いことを示し、一方平均空孔体積が前者に比べて大きい KCl および CsCl では前にも述べたように分極エネルギーの寄与が大となるので ΔE_p の係数が大になっている。とくに KCl の方が CsCl よりも ΔE_p に対する依存度 (ΔE_h に対する ΔE_p の係数比) が大きいのは、KCl の平均空孔体積が CsCl よりも大きく溶質を収容し得る大きさの空孔が隣接位置に生成しやすくなり飛躍のためのエネルギー ΔE_j 、すなわち飛躍のためのエネルギー

Fig.8 Correlation between ΔE and $\alpha \Delta E + \beta \Delta E$.

ギーに大きな影響を与えると考えられる分極エネルギーの寄与が大となるためばかりでなく、CsCl の音速の値が低いことからわかるように密度の揺らぎが生じ難く、したがって空孔が再分布し難いためである。このように拡散の見掛けの活性化エネルギーは空孔生成および分極の2つの効果が主として複合的に寄与していると考ええると非常に良く説明することができる。しかしながら、KCl 中の Li^+ イオンが ΔE と ΔE_s の関係[†]ばかりではなく、混合熱との関係においても他とは異なる特異な挙動を示すことは、上記の効果以外の効果、たとえば運動速度に直接関係を有する溶質イオンの質量効果や電氣的に中性なイオン対の拡散など、が程度の差こそあれ拡散係数および拡散の見掛けの活性化エネルギーに寄与を与えているものと考えられるが、これらについては今後の研究に待ちたい。また、本研究では拡散の見掛けの活性化エネルギーおよび拡散係数は主として短距離力によって大きく左右される[†]として論議を進めてきたが、勿論のこと長範囲相互作用が完全に無視できるとは考えられないのでこれに対する補正を理論導出の際は考慮に入れなければならないことはいうまでもない。

V. 結 言

溶融 NaCl, KCl および CsCl 中の Li^+ イオンおよび溶融 CsCl 中の Na^+ , Rb^+ , Cs^+ イオンの拡散係数を毛細管浸漬法を用いて測定した。得られた結果を前報⁽¹⁾⁽²⁾の結果とあわせて検討し次に要約する結論を得た。

[†] KCl 中の Li^+ イオンの ΔE と ΔE_s の関係は図示することが困難なほどかけはなれた値、すなわち、 $\Delta E_s = 7.24$ kcal, $\Delta E = 6.38$ kcal を示す。

(1) 同一溶媒塩では、浸質アルカリ金属イオンの拡散係数は Li^+ イオンを除きイオン半径の大きいものほど小さい。一方、溶質イオンが同一である場合は溶媒塩のカチオン半径が大きいものほど拡散係数が小さく、その差は溶質イオン半径の小さいものほど顕著である。

(2) 拡散の見掛けの活性化エネルギーと無限稀釈状態における微分モル混合熱、とくにパラメーター ($\delta = [(\lambda_1 - \lambda_2)/\lambda_1 \lambda_2]$)²⁾ との間に密接な相関関係の存在することが認められた。

(3) 平均空孔体積が比較的小さい溶融アルカリ金属塩化物 (LiCl および NaCl) では拡散の見掛けの活性化エネルギーは溶質イオンを収容するに足る大きさの空孔が隣接位置に生成するのに必要な空孔生成エネルギーに主として依存して変化するが、平均空孔体積が大きい溶媒塩では空孔生成エネルギーと短距離相互作用とくに分極エネルギーが拡散の活性化エネルギーに主な寄与を与える。

文 献

- (1) 江島辰彦, 山村 力, 有田陽二: 金属学会誌, **38** (1974), 859.
- (2) 江島辰彦, 山村 力, 有田陽二, 松井勝幸: 金属学会誌, **39**(1975), 409.
- (3) J.S.Anderson and K.Saddington: J.Chem. Soc., **S 2**(1949), 381.
- (4) J.O'M.Bockris and G.W.Hooper: Disc.Faraday Soc., **32**(1962), 218.
- (5) A.Behn and C.A.Sjöblom: Z.Naturforsch., **29** (a) (1974), 1478.
- (6) R.Lenke, W.Uebelhack and A.Klemm: Z. Naturforsch., **28**(a) (1973), 881.
- (7) J.O'M.Bockris, S.Yoshikawa and S.R.Richards: J.Phys.Chem., **68**(1964), 1038.
- (8) E.P.Honig and J.A.A.Ketelaar: J. Phys. Chem., **69**(1965), 190.
- (9) J.A.A.Ketelaar and J.C.Kwak: J. Phys. Chem., **72**(1968), 139.
- (10) J.C.Kwak and J.A.A.Ketelaar: J.Phys.Chem., **73**(1969), 94.
- (11) S.Zuca and M.Constantinescu: Z.Naturforsch., **28**(a) (1973), 51.
- (12) R.Fürth: Proc. Cambridge Phil.Soc., **37**(1941), 252.
- (13) L.F.Grantham and S.J.Yoshin: J.Phys.Chem., **72**(1968), 762.
- (14) P.L.Spedding: Rev. Pure Appl. Chem., **21** (1971), 1.
- (15) H.Reiss, J.K.Katz and O.J.Kleppa: J.Chem. Phys., **35**(1962), 144.
- (16) L.S.Hersch and O.J.Kleppa: J.Chem. Phys., **42**(1965), 1309.
- (17) S.A.Rice: Trans. Faraday Soc., **58**(1962), 499.
- (18) J.Lumsden: Discussion Faraday Soc., **32**(1961), 138.
- (19) J.O'M.Bockris and N.E.Richards: Proc.Roy. Soc., **A 241**(1957), 44.
- (20) M.K.Nagarajan and J.O'M.Bockris: J.Phys. Chem., **70**(1966), 1854.
- (21) T.Emi and J.O'M.Bockris: J.Phys. Chem., **74** (1970), 159.
- (22) Von A.S.Quist, A.Würflinger and K.Tödheide: Ber. Bunsenges., **76**(1972), 652.
- (23) B.Cleaver, S.I.Smedley and P.N.Spencer: Trans. Faraday Soc., **68**(1972), 1720.
- (24) S.Stenberg and V.Vasilescu: Rev. Roum. Chim., **13**(1968), 265.
- (25) R.Cerisier, G.Finiles and Y.Doucet: J.Chim. Phys., **6**(1974), 836.