Na₃AlF₆-Al₂O₃系融体の導電率に及ぼす添加フッ化物の影響

太田 能生* 清水 史幸**
森 永 健次*** 柳ヶ瀬 勉***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 9 (1983), pp. 742-746

Effects of Fluoride Additions upon the Electrical Conductivity of Na₃AlF₆-Al₂O₃ Melts

Yoshio Ohta*, Fumiyuki Shimizu**, Kenji Morinaga***
and Tsutomu Yanagase***

The improved four electrodes method has been used for measuring the electrical conductivity (σ) of Na₃AlF₆-Al₂O₃-additive fluoride melts. σ of these melts is increased with increasing contents of LiF and NaF and is decreased with increasing contents of AlF₃ and CaF₂. Iso-electrical conductivity lines were plotted to clarify the effects of the content of LiF, NaF, AlF₃ and CaF₂, respectively. Li⁺, Na⁺ and free F⁻ ions seem to act as a charge carrier ion in these melts. Therefore, the distribution of AlO₂⁻, AlOF₂⁻, AlF₄⁻ and AlF₆³⁻ was estimated from Laser Raman spectra of these melts and the literature about these studies to find out the content of free F⁻ ion, and the parameter of σ was calculated in terms of the concentration and mobility of each carrier ion. A plot of observed σ values for the parameter has a linear relationship.

(Received May 30, 1983)

Keywords : *cryolite-alumina melt, fluorid addition, electrical conductivity, Raman spectra, oxyfluorid complex anion*

I. 緒 言

氷晶石-アルミナ系融体の導電率は、アルミニウム電解浴の物性値として工業的に重要であるばかりでなく、学問的にもフッ化物-酸化物混合系融体の物性と構造を考える上においても興味深い問題である。

この系の導電率測定は測定雰囲気の調整や浴抵抗が極めて小さいなどの問題点が多く、従来の導電率測定法⁽¹⁾⁽²⁾で

は安定した測定値が得られにくく、測定者、測定法によりかなり大きな差異が認められる。またこの系の解離モデルすなわち存在するイオン種はFrankとFoster⁽³⁾や他の研究者⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾により種々の提案がなされているが、いまだに定説はない。著者らは本系のような高導電性融体の導電率測定法を提案し⁽⁸⁾、氷晶石-アルミナ系の導電率を測定、その系に存在するイオン種を仮定して導電率の組成変化を検討し、報告している⁽⁹⁾。本研究ではさらに氷晶石-アル

* 福岡工業大学電子工学教室 (Department of Electrical Engineering, Fukuoka Institute of Technology, Fukuoka)

** 九州大学大学院生, 現在: 日本鉱業株式会社 (Graduate Student, Kyushu University, Kasuga-shi, Fukuoka. Present address: Nippon Mining and Metallurgical Co., Saginoseki)

*** 九州大学総合理工学研究科材料開発工学専攻 (Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga-shi, Fukuoka)

ミナ系の導電率におよぼす LiF, NaF, CaF₂, AlF₃ の添加効果を測定し, 同系融体のラマン散乱スペクトルの測定結果と合せて, 本系融体中のイオン種について検討を加えた。

II. 測定装置および方法

導電率の測定にはセル定数を必要としない交流 4 端子法を用いた。装置および導電率の測定, 算出方法は前報⁽⁹⁾に詳細に報告している。

測定に用いた周波数は 2 kHz の矩形波である。測定用試料容器は $\phi 50$ mm, 高さ 60 mm の白金ルツボを用い, 熔融試料面がルツボ底から約 45 mm になるように調整した。また本系のようなフッ化物を含む融体の測定には雰囲気中の水分や酸素を極力抑える必要がある。本装置は測定炉内系を十分に真空中に保てる装置とし, 脱酸, 脱水をした高純度アルゴンガスを真空ポンプで減圧した測定炉内に導入し, これを繰り返すことにより炉内をアルゴン雰囲気とした。試料に用いた試薬は, 水晶石は人造水晶石 (99.9 mass% Na₃-AlF₆), Al₂O₃ はクロマト用活性アルミナを用い, LiF, NaF, CaF₂ および AlF₃ はそれぞれ試薬特級を用いた。これらの試薬を所定の組成に精秤し, 乳鉢で十分混合した後, 試料に伴う水分を完全に除去するため 473 K にて 36 ks の間乾燥後, 測定用試料とした。

ラマン散乱スペクトルの測定は励起光として 488 nm のアルゴンイオンレーザ光を用い, 測定試料の熔融にはホットサーモカップル法⁽¹⁰⁾を用いた。高温のために生じる発熱光とラマン散乱光との分離はフォトチョッパーを用いたロックイン方式を採用した。用いたレーザラマン分光器は JASCO Model R-500 である。測定装置および方法は檜尾ら⁽¹¹⁾が報告している方法と同じである。

III. 測定結果

1. 添加フッ化物による導電率の変化

Na₃AlF₆ + x · Al₂O₃ (x=0, 5, 10, 15 mass%) に LiF, NaF, CaF₂ および AlF₃ をそれぞれ添加したときの各温度における導電率の変化を Fig.1~Fig.4 に示す。全系において Al₂O₃ 添加量の増加に伴い導電率は低下している。

Fig.1, 2 から明らかなように LiF, NaF の添加に伴い導電率は増加し, 導電率を増加させる効果は LiF が NaF より大きい結果を示している。このことは Li⁺ イオンと Na⁺ イオンのイオン半径⁽¹²⁾から考えると, イオン半径の小さい Li⁺ イオン易動度が高く, Na⁺ イオンより電導に寄与する割合が大きいと推定できる。

一方, Fig.3, 4 に示すように CaF₂, AlF₃ の添加に伴い導電率は減少した。CaF₂ の添加に伴う導電率の減少は, CaF₂ がいわゆるホタル石構造を取り, 他のフッ化物より結合エネルギーが高いため⁽¹²⁾, 融体中での解離は極めて少なく, このため CaF₂ は単に希釈剤として作用し, 融体中

Fig.1 Relation between electrical conductivity and LiF content.

Fig.2 Relation between electrical conductivity and NaF content.

の電導にあずかるキャリア濃度を減少させるためと考えられる。また AlF₃ の添加に伴う導電率の減少は考察の項で詳細に述べるが, 添加された AlF₃ は AlF₄⁻, AlF₆³⁻ などの錯陰イオンを形成し, 融体中で電導キャリアとして寄与せず, かつ電導に寄与していた F⁻ イオンを配位するため, 導電率を減少させるものと考えられる。

2. 等導電率曲線

測定結果から求めた 1323 K における等導電率曲線を Fig.5~Fig.8 に示す。他の温度でのいずれの系の等導電率曲線も 1323 K における曲線とそれぞれ同様の傾向を示した。

Fig.5 に示すように LiF を添加した系では, 導電率は

Fig.3 Relation between electrical conductivity and CaF_2 content.

Fig.4 Relation between electrical conductivity and AlF_3 content.

Fig.5 Iso-electrical conductivity lines of Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - LiF system at 1323 K.

LiF 添加量と Al_2O_3 添加量の双方に支配され、 LiF の添加量が多いほど、また Al_2O_3 の添加量が少ないほど導電率は

Fig.6 Iso-electrical conductivity lines of Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - NaF system at 1323 K.

Fig.7 Iso-electrical conductivity lines of Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - CaF_2 system at 1323 K.

Fig.8 Iso-electrical conductivity lines of Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - AlF_3 system at 1323 K.

増加する傾向にある。Fig.6 に示すように NaF を添加した系では Al_2O_3 量に導電率はほぼ規定されており、 Al_2O_3 量が多いほど導電率は減少し、 NaF は導電率を増加させてはいるものの LiF に比べその割合は小さい。Fig.7 に示すように CaF_2 を添加した系では Al_2O_3 、 CaF_2 は共に導電率を減少させ、その割合は CaF_2 に対し Al_2O_3 の方が大きい傾向を示した。Fig.8 に AlF_3 を添加した系の等導電率曲線を示した。図から明らかなように Al_2O_3 、および AlF_3 量の増加に共ない導電率は減少している。全体として導電

率は Na₃AlF₆ の含有量に支配される傾向を示し Al₂O₃, AlF₃ が共に 7~15 mass% の領域では導電率曲線に変化が認められ、添加された Al₂O₃ と AlF₃ の相互作用を暗示する変化を示している。

3. 融体のラマンスペクトル

Fig. 9 にそれぞれの試料の溶融状態 (1323 K) のラマン散乱スペクトルを示す。縦軸は相対散乱強度を、横軸は波数すなわち結合エネルギーを示した。520×10² m⁻¹ (520 cm⁻¹) 付近の強いピーク (n) は natural emission⁽¹³⁾ であり、また 590×10² m⁻¹ 付近のピーク (s) は溶融試料を入れているシリケート系セルの Si-O-Si 変角振動を主体とした散乱に帰因したラマンバンドであると考えられる⁽¹¹⁾。他の三つのピークが測定対象融体からの散乱ピークであり、従来の報告例⁽⁴⁾⁽⁷⁾から 550×10² m⁻¹ 付近のピーク (a) は AlF₆³⁻ ν₁ バンド、620×10² m⁻¹ 付近のピーク (b) は AlF₄⁻ ν₁ バンドにそれぞれ帰属される。図から明かなように水晶石融体にも AlF₄⁻ ν₁ バンドが認められ、水晶石が融体になると AlF₆³⁻ と AlF₄⁻ に解離していると考えられる。

水晶石に Al₂O₃ を添加すると 630×10² m⁻¹ 付近に新たなピーク (c) が認められる。このピークは Al₂O₃ が添加された系にのみ認められることから、酸素原子の存在に帰因した AlOF₂⁻, AlO₂⁻ などの錯陰イオンに帰属できると推定される⁽⁴⁾⁽⁷⁾。

Fig. 9 Raman spectra of Na₃AlF₆, Na₃AlF₆-Al₂O₃ and Na₃AlF₆-Al₂O₃-AlF₃ molten states at 1323 K.

IV. 考 察

水晶石-アルミナ系融体の構造すなわち存在するイオン種については多くの議論がなされている⁽³⁾⁻⁽⁷⁾ものの、未

だ定説はない。そこで融体の構造について他の研究者の結果およびラマンスペクトルの測定結果から推定し、測定した導電率の組成変化と結びつけて考察した。

水晶石融体に存在するイオン種については異論⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾はあるが、一般に式 (1) で表わされる形態で完全解離をしていると考えられ⁽⁴⁾⁽⁷⁾,

さらに AlF₆³⁻ の一部、もしくはすべてが式 (2) のように解離すると考えられる⁽⁴⁾⁽⁷⁾。

式 (2) の解離度 (α) は Solomons �ら⁽⁴⁾ のラマンスペクトル測定では α=0.6~0.8, 氷点降下法⁽⁵⁾ 密度⁽⁶⁾ ラマンスペクトル⁽⁷⁾ による他の研究者の結果は α=0.3 である。

本研究でも Fig. 9 に示すように水晶石融体には AlF₆³⁻ と AlF₄⁻ の双方に帰属できるピークが観察され、しかもそのピーク強度はほぼ等しく、他の研究者の結果も総合すると、水晶石融体は式 (1) さらに式 (2) の解離が起り AlF₆³⁻ と AlF₄⁻ の存在はほぼ等しいと考えられる。すなわち水晶石融体には Na⁺, F⁻, AlF₆³⁻ および AlF₄⁻ が存在し AlF₆³⁻ と AlF₄⁻ がほぼ等しい割合で存在し、Al 1 個に平均して F⁻ が 5 個配位していると推定した。

水晶石融体に Al₂O₃ が添加されると、Al-O, Al-F 結合の親和力の差⁽¹²⁾ および Fig. 9 のラマンスペクトルから Al³⁺ は優先的に AlO₂⁻, およびフリーな F⁻ と結合した AlOF₂⁻, いわゆるオキシフロライドを形成すると考えられる⁽⁴⁾⁽⁷⁾。

すなわち Al₂O₃ として添加される Al³⁺ 2 個により 2 個の F⁻ が減少する結果となる。

添加された LiF, NaF は LiF→Li⁺+F⁻, NaF→Na⁺+F⁻ に解離し、電導に寄与する Li⁺ あるいはフリーな F⁻ を系に与へ、Fig. 1, 2 に示すように系の導電率を増加させるものと考えられる。また CaF₂ および AlF₃ を添加すると Fig. 3, 4 から明かなように導電率は減少する。CaF₂ 添加による導電率の減少割合は AlF₃ 添加による減少に比べて小さく、錯陰イオンの形成による導電率の減少とは考えにくい。このことからいわゆるホタル石型構造をもつ CaF₂ は高い結合エネルギーのため融体中での解離が極めて少なく、単に希釈剤的な作用⁽¹⁷⁾ をし、導電率を減少させているものと思われる。一方 AlF₃ 添加による導電率の減少は添加された AlF₃ がフリーな F⁻ を配位し、錯陰イオン AlF₆³⁻, AlF₄⁻ の形態をとり、そのため電導に寄与できず導電率が低下するものと思われる。

すなわち本測定融体中の各成分の存在形態をまとめると、

(1) Al³⁺ は AlO₂⁻, AlOF₂⁻, AlF₄⁻ および AlF₆³⁻ として存在し、O²⁻ は F⁻ より優先的に Al³⁺ に配位する。

(2) AlF₃ はフリーな F⁻ を配位して AlF₄⁻, AlF₆³⁻ として存在する。

(3) AlF_4^- と AlF_6^- の存在割合は測定した系で 1:1 と考えられる. すなわち Al^{3+} は平均して F^- を 5 配位している.

(4) LiF , NaF はそれぞれ完全解離し, Li^+ , Na^+ として存在するとともに系にフリーな F^- を与える.

(5) CaF_2 はほとんど解離せず, 単なる希釈剤として存在する.

以上の推定したイオン種のなかで Li^+ , Na^+ , およびフリーな F^- のみが電導に関与すると仮定し, またこれらのイオンの電導に対する関与の割合, すなわち易動度を各イオンのイオン半径の逆数と仮定する. すなわち Na^+ を 1 とすると Li^+ は 1.5, F^- は 0.7 となる. そこで本系融体での電導に関与するイオンの易動度と濃度から導電率のパラメータを次式で与える.

$$C = \text{Na}[\text{at}\%] + 1.5 \times \text{Li}[\text{at}\%] + 0.7 \times \text{free F}^-[\text{at}\%] \quad (4)$$

ここでフリーな F^- の濃度は, 系に添加されるフッ素の全濃度 ($\text{F}[\text{at}\%]$) から, Al^{3+} がすべて F^- を平均して 5 配位する ($5 \times \text{Al}[\text{at}\%]$) として差引き, 1 個の O^{2-} が添加されれば優先的に Al^{3+} と配位し, 結果的には Al^{3+} で固定された F^- より 2 個のフリーな F^- が生成する ($2 \times \text{O}[\text{at}\%]$) と考え, また CaF_2 は希釈剤として存在し, F^- を固定する ($2 \times \text{Ca}[\text{at}\%]$) と考えると式 (5) で表される.

$$C = \text{Na}[\text{at}\%] + 1.5 \times \text{Li}[\text{at}\%] + 0.7 \times \{ \text{F}[\text{at}\%] - 5 \times \text{Al}[\text{at}\%] + 2 \times \text{O}[\text{at}\%] - 2 \times \text{Ca}[\text{at}\%] \} \quad (5)$$

本実験に供したすべての試料の各イオン濃度 ($[\text{at}\%]$) を算出し, 式 (5) に代入して導電率のパラメータ (C) を求め, 1323 K での実測した導電率との関係を示したのが Fig. 10 である. 図から明らかなように, 全測定値は計算によって求めた導電率のパラメータと比較的良好な直線関係を示した. 氷晶石のみの融体および氷晶石- Al_2O_3 系はもとより,

Fig. 10 Relation between electrical conductivity and the parameter calculated from eq. (5).

LiF と CaF_2 を添加した氷晶石- Al_2O_3 - LiF - CaF_2 系も直線関係が成立しており, 式 (5) が多元系にも使用できるものと推定される.

以上若干のラマンスペクトルの測定結果および従来の研究報告例から氷晶石- Al_2O_3 系では, Al^{3+} は AlO_2^- , AlOF_2^- が優先的に生成し, 他の Al^{3+} は AlF_4^- と AlF_6^{3-} を生成, その存在割合が 1:1 であると考えられる. また Li^+ , Na^+ , およびフリーな F^- のみが電導に関与すると仮定すると導電率の組成変化は式 (5) から求める導電率のパラメータとよい直線関係が成立した. このことは上記各成分の本系融体での挙動の妥当性を示していると考えられる.

V. 結 論

氷晶石-アルミナ系にフッ化物 LiF , NaF , AlF_3 および CaF_2 を添加した融体の導電率を, セル定数を用いない改良した 4 端子法を用いて測定した. また従来の研究結果ならびに若干のラマンスペクトルの測定結果から本系融体中に存在するイオン種を仮定し, その仮定をもとに求めた Li^+ , Na^+ およびフリーな F^- のイオン濃度の組成変化は実測した導電率の組成変化とよい直線関係が成立した.

文 献

- (1) J.D. Edwards, C.S. Taylor, L.A. Cosgrove and A.S. Russell: *J. Electrochem. Soc.*, **100** (1953), 508.
- (2) A. Mitchell and J. Cameron: *Met. Trans.*, **2** (1971), 3361.
- (3) W.B. Frank and L.M. Foster: *J. Phys. Chem.*, **64** (1960), 95, 310.
- (4) C. Solomons, J.H.R. Clarke and J.O'M. Bockris: *J. Chem. Phys.*, **49** (1968), 445.
- (5) C.N. Cochran: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239** (1967), 1056.
- (6) W.B. Frank, L.M. Foster: *J. Phys. Chem.*, **61** (1957), 1531.
- (7) B.G. Gilbert, G. Mamantov and G.M. Begun: *J. Chem. Phys.*, **62** (1975), 950.
- (8) 太田能生, 宮永 光, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: *日本金属学会誌*, **45** (1981), 1036.
- (9) 清水史幸, 太田能生, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: *軽金属*, **32** (1982), 247.
- (10) 太田能生, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: *日本金属学会会報*, **19** (1980), 239.
- (11) 櫻尾茂樹, 井口泰孝, 不破 祐, 仁科雄一郎, 後藤武生: *鉄と鋼*, **68** (1982), 1987.
- (12) L. Pauling (小泉正夫訳): *化学結合論*, 共立出版, (1979), 79, 466, 457.
- (13) J. Loader: *Basic Laser Raman Spectroscopy*, Hyden & Son, (1970), 21.
- (14) E.W. Dewing: *Met. Trans.*, **3** (1972), 495.
- (15) J.L. Holm: *Inorg. Chem.*, **12** (1972), 2062.
- (16) J.L. Holm: *Acta Scand.*, **27** (1973), 371.
- (17) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: *日本金属学会誌*, **38** (1974), 1065.