論文特集「フッ素の化学とその応用」

(日本化学会誌, 1985, (10), p.1851~1853)

© 1985 The Chemical Society of Japan

熔融 LiBeF_3 におけるフッ素の核磁気緩和

(1985 年 4 月 2 日 受理)

松 尾 徹**・大 野 英 雄*

LiBeF_3 の熔融状態における ^{19}F の核スピン格子緩和時間 (T_1) をパルス NMR 法によって測定した。 T_1 の温度依存性を測定した結果, 約 550°C に T_1 の極少が現われた。これは $[\text{BeF}_4]$ 錯イオンからフッ化物イオンが離脱し, 液中を拡散する機構によって説明される。フッ素の平均跳躍時間は $\tau = 1.9 \times 10^{-15} \exp(100 \times 10^3/RT)$ s であった。融点直上の低温領域では, 別の機構, すなわち, $[\text{BeF}_4]$ 錯イオンの回転による ^{19}F の緩和が支配的であり, この領域での活性化エネルギーは, 融体の粘性係数の活性化エネルギー $58.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ に近い値をもつ。

1 概 説

$\text{LiF}-\text{BeF}_2$ 系熔融塩のフッ素の自己拡散係数 D の値は非常に大きく, その活性化エネルギーもまた, 大きいことはよく知られている。すなわち, LiBeF_3 および Li_2BeF_4 におけるフッ素の拡散の活性化エネルギーはそれぞれ $122.9 \pm 16.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹⁾ および $127.9 \pm 14.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ²⁾ であって, ハロゲン化アルカリなどの単純な陰イオンの移動による値 $20 \sim 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と比較して異常に大きいことが知れる。

X線解析によれば³⁾, BeF_2 量が多い組成領域において, 固体では無定形構造であるが溶液中では BeF_2 の網目構造がかなり存在しており, BeF_2 量が 65 mol% より小さい領域では三次元的網目構造が次第に弱まり, LiBeF_3 および Li_2BeF_4 では三次元的連結をもたない構造が考えられている。実際, 熔融 BeF_2 中ではベリリウムは 4 個の最近接フッ素 ($\text{Be}-\text{F}$ 距離: $r_{\text{Be}-\text{F}} = 1.60 \text{ \AA}$) に囲まれ, それぞれのフッ素には 6 個の最近接フッ素が存在し, $[\text{BeF}_4]$ を構成単位として頂点だけを共有した三次元的構造が発達しているものと考えられる。これに等モルの LiF を加えた LiBeF_3 では, ベリリウムは 4 個の最近接フッ素 ($r_{\text{Be}-\text{F}} = 1.60 \text{ \AA}$) に囲まれているが, それぞれのフッ素には平均として 3.6 個の最近接フッ素 ($r_{\text{F}-\text{F}} = 2.6 \text{ \AA}$) が存在していることが明らかにされた。この場合, 2 個の BeF_4 正四面体が頂点を共有しているものとすればフッ素のまわりの最近接フッ素の平均個数は 3.4 となり, 測定値 3.6 個にほぼ近い値が得られる³⁾。

一方, 熔融 Li_2BeF_4 の場合には, ベリリウムは 4 個の最近接

フッ素 ($r_{\text{Be}-\text{F}} = 1.60 \text{ \AA}$) により囲まれ, それぞれのフッ素には 3 個の最近接フッ素 ($r_{\text{F}-\text{F}} = 2.60 \text{ \AA}$) が存在することが示された。これは BeF_4 四面体が単独で存在していることが多いことを意味している。いずれの場合においても, 比 $r_{\text{F}-\text{F}}/r_{\text{Be}-\text{F}}$ の値が理想的な正四面体構造の値 1.63 にほぼ近いことから, フッ素は融液中ではほとんど正四面体 $[\text{BeF}_4]^{2-}$ の移動によるとする単純な模型ではその高い活性化エネルギーを説明できそうにないことは明らかである。これに代わるものとして, 大野ら⁴⁾ は錯イオンの回転と, 錯イオン間の衝突によって, 近接した錯イオン間のフッ素原子の交換をとまなう機構, または, LiF のような中性イオン対による拡散の機構を提案した。

著者らは熔融 Li_2BeF_4 のフッ素の核スピン-格子緩和時間 (T_1) の温度依存性とその解釈について報告したが⁵⁾⁶⁾, その中で, 融液中でフッ素は $[\text{BeF}_4]^{2-}$ 錯イオンから熱的に解離し, 比較的長い距離を拡散したのち, ほかのフッ素空格子をもつ錯イオンにとらえられるとする模型が実験をよく説明することができることを示した。また, 錯イオンは球状イオンとして孤立しているよりも, 2 個の隣接錯イオンが頂点を共有している $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$ 錯イオンをつくりやすいこと。したがって, 完全な自由回転ではなく, 制限された回転が許されることを推論した。

本研究は既報⁵⁾⁶⁾と同様な実験方法で熔融 LiBeF_3 のフッ素の T_1 測定を行ない, その温度依存性を求め, フッ素の振舞いについて検討し, また, Li_2BeF_4 の場合とくらべ比較検討することを目的とするものである。

2 実 験 方 法

純度 6N の LiF と 3N の BeF_2 を 1:1 の割合で混合し, 石英るつぼの内で溶融した母結晶から偏析着色部分をとりぞ

日本原子力研究所燃料工学部機能材料研究室, 319-11 茨城県那珂郡東海村

** 東洋大学工学部教養課程物理教室, 350 川崎市鯨井中野台

1) H. Ohno, K. Furukawa, Y. Tsunawaki, N. Umesaki, N. Iwamoto, *J. Chem. Research(s)*, **1978**, 158.

2) T. Ohmichi, H. Ohno, K. Furukawa, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1628(1976).

3) F. Vaslow, A. H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **59**, 4949 (1973).

4) 大野英雄, 網脇恵章, 梅咲則正, 古川和男, 岩本信也, 日本金属学会誌, **41**, 391(1977).

5) 松尾 徹, 鈴木秀次, 大野英雄, 古川和男, 日化, **1982**, 892.

6) T. Matsuo, H. Ohno, *J. Chem. Phys.*, **82**, 3968 (1985).

Fig. 1 Temperature dependence of T_1^{-1} of ^{19}F in molten LiBeF_3

き, LiBeF_3 試料とした。駆動 RF 電波の表皮効果を考慮し, これに等体積量の Al_2O_3 高純度粉末を加えよく混合したものを 10 mmφ の石英管に真空封入し, NMR 試料とした。試料が熔融したとき, 微小融体球がたがいに接触しないようにするためである。試料中の常磁性不純物は核磁気緩和に大きな影響をおよぼし, 望ましくないで, 前もって帯磁率測定を行ない, 常磁性不純物濃度を求めたところ, Fe^{2+} イオン換算で, 2.9 ppm 以下であり, その T_1 への影響は無視してよいと考えられる。

T_1 の測定は通常行なわれているパルス法によった。(180°)- τ -(90°) のパルス列を試料に印加し, (90°) パルスのすぐあとにつづく自由歳差信号 (FID) の強度 I をパルス間隔 τ の関数として測定した。FID 強度は $I = I_0(1 - 2 \exp(-\tau/T_1))$ の形に整理することができ, T_1 が求められた。S/N 比向上のため信号 I は可算平均された。温度は Pt-Pt (13% Rh) 熱電対により測定し, $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に温度制御した。

3 結果および考察

図 1 に熔融 LiBeF_3 における ^{19}F の T_1^{-1} (緩和率) の温度依存性を示す。 T_1^{-1} は温度上昇につれ, 初め少し減少するが, 以後増大し, 極大を通ったのちふたたび減少する。この極大はいわゆる T_1 極少と呼ばれるものである。620°C 以上になると, 試料と容器やアルミナとの反応が起こって, T_1^{-1} の値はこの曲線からずれる傾向にある。 T_1 極少は約 550°C で現われる。

^{19}F の核スピンは $I=1/2$ であって, 核四極子モーメントをもたないから同種または異種核との相互作用は主として双極子相互作用にかざられる。しかし, フッ素は錯イオンを構成しているから, 錯イオンの回転による緩和や錯イオンを構成する他の原子とのスカラー結合による効果などを考慮する必要がある。しかし, 既報^{5,6)}で詳述したように, 熔融 Li_2BeF_4 のフッ素の緩和へのおもな寄与は, $[\text{BeF}_4]^{2-}$ 錯イオンからのフッ化物イオンの解離と, 比離的長距離におよぶ融液中でのフッ化物イオンの拡散の効果であることが示された。

図 2 に既報^{5,6)}から引用した熔融 Li_2BeF_4 における ^{19}F の T_1^{-1} の温度依存性を二つの周波数について測定した結果を示す。図 1 の LiBeF_3 の ^{19}F の T_1^{-1} と比較してみると両者はほぼ同じ値と形状をもつことがわかる。これから, ^{19}F の緩和について既

Fig. 2 Temperature dependence of T_1^{-1} of ^{19}F in molten $\text{Li}_2[\text{BeF}_4]^{5,6)}$

報^{5,6)}で述べた議論に基づき, 熔融 LiBeF_3 と Li_2BeF_4 におけるフッ素の拡散機構ならびに T_1 への寄与について同一のモデルが成立つものと考えられる。

図 1 の上に凸の実線は

$$T_1^{-1} = S_0(\omega/(1+\omega^2\tau^2) + 4\omega/(1+4\omega^2\tau^2)) \quad (\text{s}^{-1}) \quad (1)$$

の理論式⁷⁾を用い, 測定値にもっとも合うように S_0 と τ を調節して描いたものである。このとき ^{19}F の跳躍時間 (または ^{19}F の双極子相互作用の相関時間) τ として, $\tau = \tau_0 \exp(E/RT)$ と仮定すれば,

$$\tau = 1.9 \times 10^{-15} \exp(100 \times 10^3/RT) \quad (\text{s}) \quad (2)$$

が得られる。ここで T_1^{-1} のピークは (1) 式により $\omega\tau = 0.64$ で与えられることを用いた。

熔融 LiBeF_3 の T_1^{-1} の温度依存性において, 400°C 以下の様子は Li_2BeF_4 の場合にくらべ多少異なっていて, 直線部分で近似できる。この部分は温度範囲がかざられているので正確な勾配は求まらないが, 図 1 の右上りの直線は熔融 LiBeF_3 の粘性係数の活性化エネルギー $58.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ⁸⁾ の勾配で引いたものであ

7) H. C. Torrey, *Phys. Rev.*, **92**, 962(1953).

る。ほぼ実験値に合っている。これから、この直線部分の緩和機構は $[\text{BeF}_4]^{2-}$ 錯イオンの回転による寄与であると推論できる。錯イオンの回転の相関時間は Stokes の定理にしたがえば、融液の粘性係数に関係しており、 $(T_1^{-1})_{\text{rot}} \propto 1/D \propto \eta$ であるからである。ここで、既報⁵⁾で述べられているように $\omega\tau \ll 1$ とした。観測された全緩和率 T_1^{-1} は、前に述べたフッ素の拡散からの寄与 $(T_1^{-1})_{\text{diff}}$ とここで述べた回転の寄与 $(T_1^{-1})_{\text{rot}}$ から

$$T_1^{-1} = (T_1^{-1})_{\text{diff}} + (T_1^{-1})_{\text{rot}} \quad (3)$$

で与えられる。

熔融 LiBeF_3 におけるフッ素の拡散は、概説で述べたような $[\text{BeF}_4]^{2-}$ 錯イオンの回転と隣接錯イオン間のフッ素の相互交換というモデルでは説明できそうにない。なぜなら、1回のフッ素の交換のための跳躍でフッ化物イオンの動く距離は高タイオン間距離の2倍、すなわち $6\text{\AA}$ 程度であり、Stokes の定理 $D = \langle a^2 \rangle / 6\tau$ の関係と、 D (自己拡散係数) の測定値から得られる跳躍時間 τ の値は $\tau \approx 10^{-11}\text{s}$ のオーダーとなる。これは NMR から得られた $\tau \approx 10^{-8} \sim 10^{-9}\text{s}$ よりもずっと短く、錯イオンの回転の相関時間程度になってしまうからである。よって、フッ素は錯イオンから解離したのち比較的長い距離融体中を拡散し、他の錯イオンにとらえられるとするモデルの方がよいと思われる。

ここで得られたフッ素の跳躍の活性化エネルギー $100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ は拡散係数の活性化エネルギー $122.9 \pm 16.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ に近い。また Li_2BeF_4 のフッ素の NMR から得られた値 $104\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ とほぼ等しい。熔融 Li_2BeF_4 と LiBeF_3 とをくらべてみると、X線回折によれば構造上若干の差異が認められるが、その差は ^{19}F の核緩和率にはほとんど影響がないように思われる。フッ素の

拡散機構、跳躍時間、活性化エネルギーなどもきわだった差はない。

融体中において、 Li^+ イオンの運動はより容易であり、電気伝導度はほとんど Li^+ イオンの拡散できめられていて⁹⁾ F^- の輪率は小さい。このことと、フッ素の拡散係数が大きいこととは矛盾するように思える。しかし、融体中で解離した F^- イオンと Li^+ イオンは結合して Li^+F^- の中性イオン対となって拡散する可能性を考えることにより解釈されるだろう。

4 結 語

熔融 LiBeF_3 における ^{19}F の T_1^{-1} の温度依存性は約 550°C に極大をもつ曲線で表わされ、 T_1^{-1} への寄与は主として、フッ素の拡散によるものである。また、低温側には錯イオン $[\text{BeF}_4]^{2-}$ の回転による寄与として一部直線部分が現われる。

フッ素の拡散は錯イオンからフッ素が解離し、長い距離融体中を拡散し、他の錯イオンにとらえられる機構により行なわれる。融体中の拡散は Li^+F^- の中性イオン対の形で行なわれる可能性が強い。

熔融 Li_2BeF_4 の ^{19}F の T_1 と比較した結果、フッ素の拡散機構、跳躍時間にきわだった差異はみとめられない。

熔融 LiBeF_3 におけるフッ素の跳躍時間 τ は $\tau = 1.9 \times 10^{-15} \exp(100 \times 10^3/RT)$ で与えられる。

本研究は原研施設共同利用研究のうちの協力研究として、また東京大学原子力センター共同利用施設の利用により行なわれたものである。関係各位に深く感謝します。

- 9) N. Iwamoto, Y. Tsunawaki, N. Umesaki, H. Ohno, K. Furukawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **75**, 1277(1979).

8) S. Cantor, W. T. Ward, C. T. Moynihan, *J. Chem. Phys.*, **50**, 2874(1969).

Special Articles on Fluorine Chemistry and Its Application

Nuclear Spin Relaxation of Fluorine in Molten LiBeF_3

Toru MATSUO** and Hideo OHNO*

Function Materials Laboratory, Department of Nuclear Fuels and Materials
Research, Japan Atomic Energy Research Institute; Tokai-mura,
Naka-gun, Ibaraki 319-11 Japan

** Institute of Physics, Faculty of Engineering, Toyo University; Kawagoe-shi 350 Japan

The spin lattice relaxation time (T_1) of ^{19}F -nuclear spin in molten LiBeF_3 was measured at frequency of 20 MHz by means of the pulse NMR technique. T_1 becomes a minimum at about 550°C and T_1^{-1} can be expressed as $\tau/(1+\omega^2\tau^2)$, where τ is the correlation time and is estimated to be $1.9 \times 10^{-15} \exp(100 \times 10^3/RT)\text{s}$. It is suggested that the relaxation mechanism of ^{19}F - in molten LiBeF_3 is due to the dissociation of F ions from $[\text{BeF}_4]^{2-}$ complex ions and the long distance diffusion of F ions in the liquid. At lower temperature the other mechanism prevails, that is, the main contribution to T_1^{-1} is the rotation of the complex ions.