Activity of Lithium in Molten Al-Li Alloy

by Yuzuru SATO¹ and Tsutomu YAMAMURA¹

1. Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980

Activity of lithium in molten Al-Li alloy up to 3.3at%Li has been measured in the temperature range between 950K and 1,100K. Method used is based on measuring the EMF of Li|LiCl|Al-Li cell in which all the materials are liquid states. Al-Li alloy is made by addition of lithium electrolytically into molten aluminum and Li electrode is prepared by the deposition of lithium also electrolytically on the tungsten wire. Potentials of the electrodes are measured against Ag/AgCl electrode which is in mullite tube and shows very stable potential. EMF of the cell is determined as the difference between the potentials of Al-Li and Li electrodes measured vs. Ag/AgCl electrode. As all the sequence of procedures, preparing electrodes and measuring electrode potentials, are performed in molten LiCl, the electrodes are not affected by the atmosphere and are kept clean. Therefore, highly reliable and precise measurements have been carried out.

Activity coefficients of Li in the alloy are 0.21 and 0.28 at 973K and 1,073K, respectively if Henry's law is assumed in the composition range measured. However, the activity coefficient slightly depends on the composition. Then thermodynamic quantities, partial molar enthalpy, partial molar entropy and excess partial molar entropy have been determined by using the results obtained, and the activity coefficient has been determined as a function of composition and temperature.

KEY WORDS: Al-Li Alloy, Lithium, Aluminum, Activity, Activity Coefficient, Thermodynamic properties

1. 緒 言

アルミニウム合金は軽量化を目的として輸送機器への採用が活発になってきている。特に軽量・高強度のAl-Li系合金¹⁾²⁾は次世代航空機用材料として実用化を目指して研究・開発が進められている。このAl-Li系合金は成分であるLiが化学的に極めて活性で酸化されやすいこと、密度がAlの5分の1以下と極端に軽く混合し難いこと等から従来の溶製法では均一かつ健全な合金を得ることは必ずしも容易ではない³⁾。このため、著者らは溶融塩電解によるAl-Li系合金の直接製造を試み、良好な合金が安全かつ容易に得られることを示した⁴⁾。しかし、このような電解製造においては溶融Al-Li合金の熱力学的性質についての知識、中でもLiの活量を知る必要がある。Al-Li合金に関する研究の多くはリチウム電池用としての化合物固体AlLiに関するものであり、化合物の電解生成⁵⁾や熱力学的研究⁶⁾が行われているが溶融状態に関するものは必ずしも多くない。

本研究では溶融Al-Li合金中のLiの活量を精密に決定することを目的とした。このため測定には溶融LiClを電解質とした起電力法を採用し、これにAl-Li合金電解製造装置を組み合わせて、

生成した溶融合金中のLiの活量を1,100Kまでの温度範囲で純金属Li基準で測定することとした。

2. 実験方法

2・1 実験原理

純金属LiとAl-Li合金を用いて式(1)のような濃淡電池を構成する。

この濃淡電池の起電力 E は式(2)で表わされる。

$$E = - (RT/F) \ln a_{\text{Li}}(\text{in Al}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

そこで、既知濃度のAl-Li合金について起電力を測定すれば合金中のLiの活量および活量係数を求め得る。

Al-Li合金については、溶融AlをカソードとしてLiClの電解によって作製する。すなわち、LiClは起電力測定における電解質と合金製造の原料の両方の役割を兼ねることになる。

2・2 実験装置

実験に用いた装置を図1に示す。装置は中央に大径の石英管、その周りに小径の石英管が3本あってすべてが互いに下部で連結されており、全部の管に溶融LiClが満たされる。大径の石英管は活量測定を行うAl-Li合金電極収容部であり、かつ合金を製造する部分でもある。この中には溶融Alを収容した多孔質の Al_2O_3 のつぼがあり、溶融Alには高純度 Al_2O_3 管で保護したW線および熱電対を浸漬してある。

小径の石英管の内の1本には黒鉛電極を挿入してあり、これは

* 1992年6月1日受付 8月24日受理

1. 正会員 工博 東北大学助教授 工学部金属工学科

キーワード: Al-Li合金, リチウム, アルミニウム, 活量, 活量係数, 熱力学的性質

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for measurement of activity of Li in molten Al-Li alloy.

Al-Li合金製造のアノードとして用いる。すなわち、 Al_2O_3 のつば中の熔融Alをカソードとして黒鉛電極との間に通電して熔融Al中にLiを析出させて合金を作るものであり、通電量を制御することにより希望濃度のAl-Li合金を得ることができる。アノードで発生する Cl_2 が電解浴に溶解してカソードに達するとLiの損失を招き、合金組成が変化することがあるため、図に示したように黒鉛電極をAl-Li電極と別の石英管中に設置して互いに離し、更に連結管内部に多孔質の石英板を取り付けて混合を妨げるようにしてある。著者らの実験⁴⁾によれば Cl_2 発生極であるアノードをカソードのつばに隣接してAl-Li合金の電解製造を行った場合でもLi析出の電流効率は最高99%と十分に高い。本研究では上記のように黒鉛電極とAl-Li電極の電解浴が混合しないように工夫したので実験中の Cl_2 との反応によるLiの損失は無視できると考えられる。

他の2本の小径石英管には純金属Li電極となるべきW線およびAg/AgCl電極を挿入してあり、これらはいずれも電位測定の基準となる。これらは熔融LiCl電解浴の液面を同一レベルに保つため、大径石英管と上部雰囲気の部分においても連結している。純金属Liを別に用意して電極に用いることは実験上困難であるので、熔融LiClにW線を浸漬した電極を用い、電解によってこの上に純金属Liを少量析出させて電極とする。このような装置全体を加熱するために透明電気炉 (Gold Furnace) を⁷⁾用いた。この炉は内部透視可能であって、かつ昇降温が非常に速やかに行える特徴を有する。

Fig. 2 Schematic diagram of Ag/AgCl reference electrode.

Al-Li合金の電位を測定する本来の基準電極は純金属Liであるが純金属Liは取り扱い難く、従来の研究でもLiを含む合金を用いた例⁸⁾⁹⁾がほとんどである。本研究では上記のように純金属Li電極をあらかじめ用意することは行わず、その場で随時作製することとし、Al-Li合金の電位測定の実際の基準電極にはAg/AgCl電極を用いてこれを純金属Li電極で較正するものとした。図2にAg/AgCl電極を示す。これはムライト管中にLiCl-5mol%AgClの混合塩を入れ、これに純Ag線を浸漬したものである。ムライトは高温では僅かにイオン電導性を示し、このため図のAg/AgCl電極は高温においてムライト管内外の熔融塩が混合することなく、かつ非常に安定した電位を示す取り扱いが容易で信頼性の高い電極である。

以上のような電極間の関係を図3のブロック図に示す。電位測定に用いたデジタル電圧計の入力抵抗は $10^8\Omega$ 以上である。Al-Li合金および純金属Liはガルバノスタットを用いて電解によって生成させ、Al-Li電極の組成は通電量によって制御した。

2・3 実験操作

正確に秤量した約30g、純度99.99%のAl塊を多孔質 Al_2O_3 のつばに入れて大径石英管に装入し、この上に既報¹⁰⁾のようにHCl吹き込み法によって精製した無水の透明LiCl結晶を入れる。大径石英管の蓋にW電極および熱電対を取り付け、また小径石英管に黒鉛電極、W線およびAg/AgCl電極を取り付けて装置内を真空として約700Kまで昇温した後、内部を乾燥Ar雰囲気としてLiClおよびAlの融点以上まで昇温する。熔融Al中にW電極および熱電対を挿入し、熔融LiClの液面が各石英管で同一レベルになってからAl電極に所定量の通電を行いAl-Li合金を生成させる。合金中にArを吹込んで組成の均一化を行い、石英細管によって合金を組成分析用に少量採取する。電解中に黒鉛アノードより発生する Cl_2 ガスは $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液に吸収させて処理した。この後、段階的に約1,100Kまで昇温して電位測定を行う。続いて約950Kまで降温しながら同様に電位測定を行い再び組成分析用の試料を採取する。

電位測定に用いる純金属Liは比較的不安定であり、また多量に析出させるとW線から脱離するなどトラブルを起こしやすい。そこで予備実験を行った結果、0.5Aで3~5秒程度の電解により生成する量で十分であると判断された。この量は10mm程度浸漬した直径0.5mmのW線上で10~20 μm 程度の厚さに相当し、安定な電位を示す時間は10~30秒程度であった。このようにして得られたAl-Li合金電極および純金属Li電極の電位を上記のAg/AgCl電極に対して測定した。

以上の操作が完了したら再び電解を行って、Al-Li合金電極のLi濃度を増加させて上記の操作を繰り返す。起電力測定前後において採取したAl-Li合金の組成は合金中のLiを蛍光分光分析によって分析して求めた。測定前後の組成変化は認められず、またLi分析の精度は組成により異なるがLi量の0.2~0.5%程度であ

Fig. 3 Block diagram of the apparatus used.

った。組成の表示は0.305at%の組成については0.005at%,他の組成については0.01at%で示してある。

このように本研究ではAl-Li合金製造から電位測定まですべての操作を溶融LiCl中で一連の手順で行い、活性な合金に触れることなく、また雰囲気との接触も断った清浄な状態におくことによって再現性の高い良好な測定を行うことができた。

3. 結果および考察

まず図4にAg/AgCl電極に対する純金属Li電極の電位を温度に対してプロットして示す。電位は温度に対して良い直線となるので、これを温度の一次式で表わし図中に示す。ただし、この式は用いたAg/AgCl電極の電解質組成に依存し、同一の電極でない限り幾分異なる。W線の上にLiを析出させた電極が短時間しか安定な電位を示さないのは溶融LiCl中へのLiの溶解によると考えられる。Dworkin¹¹⁾によれば純金属Liの溶融LiClへの溶解度は923Kおよび1,273Kで約0.5mol%および2.0mol%である。Li析出のための1回の電解で析出するLiは0.2mg以下で仮に全量溶解しても浴組成の変化はほとんどなく、また大径石英管中のAl-Li合金に対する影響は無視できる。一方、Al-Li合金からのLiの溶解を考えてみる。後述のように合金中のLiの活量は小さく本研究での測定値は最高でも0.01以下である。最高測定温度約1,100Kでの純金属Liの溶解度を1mol%程度とした場合、合金と平衡する溶融LiCl中でのLi濃度は0.01mol%以下であり合金および大径石英管中の溶融LiClの量比を考慮すると、仮に溶融LiCl中に平衡まで溶解しても合金組成の変化は0.02at%を越えることはない。よって組成変化はほとんどないと考えられ、これは上述の分析結果とよく対応する。

測定されたAl-Li合金の電位 $E_{\text{Al-Li}}$ と純金属Liの電位 E_{Li} はいずれもAg/AgCl電極に対する電位であるので、これらを用いると式(2)の起電力 E は式(3)で表わされる。

$$E = E_{\text{Al-Li}} - E_{\text{Li}} \quad (3)$$

$E_{\text{Al-Li}}$ および E_{Li} にはAg/AgCl電極との電位差のみならずAg線とW線との間の熱起電力が含まれている。しかし起電力を式(3)で求めることにより、熱起電力は相殺されて正しい起電力が得られる。そこで測定した電位より式(3)によって起電力を求め、図5に示す。ただし、 E_{Li} には図4中の温度式を用いた。図中の黒丸は昇温時、白丸は降温時の値であり両者の一致は良好である。図5の起電力を温度の一次式として表わし表1に示す。そこで各組成における973Kおよび1,073KにおけるLiの活量 a_{Li} (in Al)を式(2)によって求め、モル分率に対してプロットして図6に示す。活量は図中に示したRaoult則より大きく負に偏倚し、またLi濃度に対しては幾分下に凸の曲線となるが図では必ずしも明らかではなく、ほぼ原点を通る直線と見做せる。そこで比較的Li濃度の低い本組

Fig. 4 Potential of pure Li electrode vs. Ag/AgCl reference electrode.

Fig. 5 Electromotive force measured for Li(l)|LiCl(l)|Al-Li(l) cell.

Table 1 Equations of EMF for Li(l)|LiCl(l)|Al-Li(l) cell. (E in V, T in K)

Composition	Equation	Std. Dev.
0.305at%Li	$E = 0.2961 + 3.345 \times 10^{-4} T$	0.0012
1.15at%Li	$E = 0.2851 + 2.294 \times 10^{-4} T$	0.0012
3.29at%Li	$E = 0.2538 + 1.672 \times 10^{-4} T$	0.0010

成範囲でのHenry則を仮定して図中の点を原点を通る最小自乗法で回帰するとRaoult則基準の活量係数 γ_{Li} は973Kおよび1,073Kにおいて0.21および0.28となる。しかし個々の組成で活量と組成より求めた活量係数はLiの低濃度組成ほど小さくなり、973Kではおよそ0.01程度の差を生ずる。ここでこの合金における熱力学関数について検討してみる。

Al-Li合金中のLiの部分モル自由エネルギー $\Delta \bar{G}_{\text{Li}}$ は E を用いて式(4)で表わされ、Liの活量 a_{Li} と関連付けられる。

$$\Delta \bar{G}_{\text{Li}} = -FE = RT \ln a_{\text{Li}} \quad (4)$$

部分モルエンタルピー $\Delta \bar{H}_{\text{Li}}$ および部分モルエントロピー $\Delta \bar{S}_{\text{Li}}$ は式(5)および(6)で表わされる。

$$\Delta \bar{H}_{\text{Li}} = \Delta \bar{G}_{\text{Li}} - T \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_{\text{Li}}}{\partial T} \right) p \quad (5)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Li}} = - \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_{\text{Li}}}{\partial T} \right) p \quad (6)$$

また過剰部分モルエントロピー、 $\Delta \bar{S}^{\text{ex}}_{\text{Li}}$ は式(7)で表わされる。

Fig. 6 Activity of Li in molten Al-Li alloy at 973K and 1,073K (γ_{Li} is calculated by assuming Henry's law).

Fig. 7 Partial molar enthalpy and partial molar entropy of Li in molten Al-Li alloy.

Table 2 Partial molar quantities of Li in molten Al-Li alloy.

Composition	$\Delta \bar{H}_{Li} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta \bar{S}_{Li} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta \bar{S}_{Li}^{\text{ex}} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
0.305at%Li	-28.57	32.28	-15.75
1.15at%Li	-27.50	22.14	-14.99
3.29at%Li	-24.48	16.13	-12.25

$\Delta \bar{S}_{Li}^{\text{ex}} = \Delta \bar{S}_{Li} - \Delta \bar{S}_{Li}^{\text{id}} = \Delta \bar{S}_{Li} - R \ln N_{Li}$ (7)
 ここで $\Delta \bar{S}_{Li}^{\text{id}}$ および N_{Li} は Li の理想部分モルエントロピーおよびモル分率である。Li の活量係数 γ_{Li} は式(8)で表わされる。

$R T \ln \gamma_{Li} = \Delta \bar{G}_{Li}^{\text{ex}} = \Delta \bar{H}_{Li} - T \Delta \bar{S}_{Li}^{\text{ex}}$ (8)
 各測定組成における $\Delta \bar{H}_{Li}$ および $\Delta \bar{S}_{Li}$ を図 7 に示す。 $\Delta \bar{S}_{Li}$ は $\Delta \bar{S}_{Li}^{\text{id}}$ よりかなり小さく、熔融 Al-Li 合金は正則溶液ではないことがわかる。これは Al-Li 系の状態図¹²⁾において 50at%Li の組成に化合物が存在することからも予想されるように、Al と Li の間の結合力が強く熔融状態においても原子の配列は完全な無秩序状態ではないためと考えられる。得られた $\Delta \bar{H}_{Li}$, $\Delta \bar{S}_{Li}$ および $\Delta \bar{S}_{Li}^{\text{ex}}$ の値を表 2 に示す。ここで活量係数と組成の関係を検討するために 973K および 1,073K における $\log \gamma_{Li}$ を $(1 - N_{Li})^2$ に対してプロットし、回帰直線と共に図 8 に示す。これらの直線は原点を通らず Li 濃度の高い組成における挙動は明らかでないが、このような直線を多数の温度で決定し、回帰直線より 5at% までの範囲で各組成と温度に対して活量係数を求め図 9 に等活量係数線として示す。図 6 の組成と活量の関係からはほぼ Henry 則が成立すると見えるが図 9 によれば、この組成範囲においても Henry 則は厳密には成立せず活量係数は Li 濃度の低下と共に小さくなる傾向が明らかである。ただし、活量係数の温度依存性は比較的小さく、これは特に温度の上昇と共に顕著になり近似的に Henry 則が成立するようになる。

上でも述べたように Al-Li 合金はリチウム 2 次電池の負極材料として高 Li 濃度の固体に関しては多くの電気化学的研究があるが、熔融状態での熱力学的研究はそれほど多くはない。Yatsenko ら¹³⁾ は Li 濃度が 5~80at% の組成について Li および Al の熱力学関数を報告している。1,023K の簡単な図のみで詳細は不明であるが

Fig. 8 Relation between $\log \gamma_{Li}$ and $(1 - N_{Li})^2$ at 973K and 1,073K.

Fig. 9 Activity coefficient of Li in molten Al-Li alloy as a function of temperature and composition.

Henry 則の成立範囲は最大でも 20at%Li 程度までであり、活量係数 γ_{Li} は 0.25 前後と読み取れる。Yao ら⁸⁾ はアルミニウム電解製錬浴に LiF を添加する場合に Al 中に微量に混入する Li を測定する研究を行い、約 4~300ppm (atomic) Li の希薄な濃度範囲で $\gamma_{Li} = 0.175$ (984K) および $\gamma_{Li} = 0.26$ (1,050K) を得た。Dewing¹⁴⁾ は Yao らと同様な研究により 23 ppm (atomic) Li で $\gamma_{Li} = 0.441$ (1,073K) および 135 ppm (atomic) Li で $\gamma_{Li} = 0.648$ (1,293K) を報告している。Saboungi ら⁹⁾ は Li 濃度が最高 2at% までの Al-Li-Sn 合金に対して 949K で測定を行い、Sn を含まない場合で $\Delta \bar{G}_{Li}^{\text{ex}} = -10.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\gamma_{Li} = 0.26$) を報告している。Hieter ら¹⁵⁾ は Knudsen 法によって 957K (5~40at%Li) および 987K (5~60at%Li) の組成範囲で Li の活量を求めた。得られた 5 at% での γ_{Li} は 957K で 0.22, 987K で 0.24 であった。一方、Moser ら¹⁶⁾ は 4.4~40at%Li (973K) および 25.7~96.5 at% Li (879K) の組成範囲、Bushmanov ら¹⁷⁾ は 30~80at%Li (1,023K) の組成範囲でそれぞれ Al-Li 合金系の混合熱を測定し、Moser らは無限希釈における $\Delta \bar{H}_{Li}$ を $-25.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と報告している。このように従来の研究は目的、組成範囲および温度など本研究とかなり異なっており直接比較することは困難である。本研究は構造物材料に用いる Li 濃度の比較的低い合金を製造するための基礎的データを与えることを目的としており、この観点から従来の研究結果では不十分であった構造物 Al-Li 系合金の実用組成範囲における Li の活量を精度良く決定したものであって、今後は実用合金で添加される第 3 成分の影響を検討する必要があると考えられる。

4. 結 言

電解質に熔融 LiCl を用い、起電力法によって熔融 Al-Li 合金中の Li の活量を 3.3 at% までの組成範囲および約 950~1,100 K

の温度範囲で決定した。起電力測定装置に電解製造装置を組み込んで溶融AlにLiを電解によって添加する方法を用い、清浄なAl-Li合金をその場で作製して測定に供した。起電力測定の基準となる純金属Li電極はW線上に同様に電解によって作製した。これらの電位をAg/AgCl電極に対して測定し、その差を取ることによりLiとAl-Li合金との電位差を求めAl中のLiの熱力学的諸量を決定した。

得られた結果よりHenry則を仮定して求めたLiの活量係数 γ_{Li} は973Kおよび1,073Kで0.21および0.28であった。また γ_{Li} をより精密に評価するため、 $\log \gamma_{Li}$ と $(1-N_{Li})^2$ の間に直線関係を仮定して γ_{Li} を組成と温度の関数として求めたところ、Henry則は厳密には成立せず γ_{Li} はLiの低濃度組成ほど小さくなり、また組成よりも温度に対する依存性が強いことが明らかとなった。

終りに当たり、実験に協力して頂いた当時の大学院生の鈴木毅氏と学部学生の平林幸哉氏に感謝すると共に、複雑な構造の石英製起電力測定装置を作製して頂いた東北大学工学部金属・材料系硝子工場の洞澤和夫氏に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 根本 実・美浦康宏・古川 稔：軽金属，36〔11〕，685～696，(1986)
- 2) Lavernia, E. L. and Grant, N. J. : J. Mat. Sci., 22〔5〕，1521～1529，(1987)
- 3) 宮木美光・日野光雄・江藤武比古：軽金属，36〔11〕，697～704，(1986)
- 4) 佐藤 譲・斎藤 栄・荒池英一・鈴木 毅・山村 力：軽金属，(掲載予定)
- 5) Melendres, C. A. : J. Electrochem. Soc., 124〔4〕，650～655，(1977)
- 6) Wen, C. J., Boukamp, B. A., Huggins, R. A. and Weppner, W. : J. Electrochem. Soc., 126〔12〕，2258～2266，(1979)
- 7) Sato, Y., Ejima, T., Fukasawa, M. and Abe, K. : J. Phys. Chem., 94〔5〕，1991～1996，(1990)
- 8) Yao, P. C. and Fray, D. J. : Met. Trans. B, 16B〔1〕，41～46，(1985)
- 9) Saboungi, M.-L. and Blander, M. : J. Electrochem. Soc., 124〔1〕，6～13，(1977)
- 10) 佐藤 譲・江島辰彦：日本金属学会誌，42〔9〕，905～912，(1978)
- 11) Dworkin, A. S., Bronstein, H. R. and Bredig, M. A. : J. Phys. Chem., 66〔3〕，572～573，(1962)
- 12) Madelung, O. ed. : LANDOLT-BÖRNSTEIN New Series Group IV Vol. 5 ; Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys, 193～195，(1991)，Springer-Verlag (Berlin)
- 13) Yatsenko, S. P. and Saltykova, E. A. : Zh. Fiz. Khim., 48，2366～2367，(1974)
- 14) Dewing, E. W. : Met. Trans. B. 11B〔2〕，245～249，(1980)
- 15) Hicter, J. -M., Vermande, A., Ansara, I. and Desre, P. : Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract., 8〔3-4〕，197～200，(1971)
- 16) Moser, Z., Sommer, F. and Predel, B. : Z. Metallkde., 79〔11〕，705～707，(1988)
- 17) Bushmanov, V. D. and Yatsenko, S. P. : Zh. Fiz. Khim., 55，2951～2952，(1981)