

ボロンの溶融塩電解に関する基礎的研究

(第 2 報)

—ボロン電解浴 (KCl-KBF₄, KI-KBF₄) の分解電圧—

Studies on Preparation of Boron by Fused Salt Electrolysis
—Determination of Decomposition Potential of Fused Salt
containing Potassium Fluoroborate and Potassium Halide—

明石和夫・江上一郎・鈴木鉄也・湯瀬源市

1. 緒 言

第 1 報では KBF₄ に KF, KCl, KI 等を混合したボロン電解浴の基本 2 元系と、それに関連したカリウムハライドの 2 元系につき決定した状態図の数例を報告したが、その後 KBF₄-KCl, KBF₄-KI 系の分解電圧を測定し、種々の考察を行なって電解機構を推定したので簡単に報告する。

2. 実験方法

実験試料としては KBF₄, KCl, KI (いずれも試薬一級品) を、90~100°C に 3 時間真空乾燥後使用した。

溶融塩の分解電圧を決定するには、Mⁿ⁺/MCl_n/Cl₂ (graphite) (M は金属, MCl_n はその金属の塩化物を示す) のような可逆電池を形成させ、その起電力を電位差計で測定するか、インターラプターにより電解槽を直流電源より短時間遮断しつつオシログラフで測定する方法がすぐれているが、本実験では数種のアニオンを含む混合浴を用いたので塩素極を照合極にすることができず、オシログラフなども手もとに利用できるものがなかったので、3 極法¹⁾ を利用した。この方法は 3 本の同質同大の

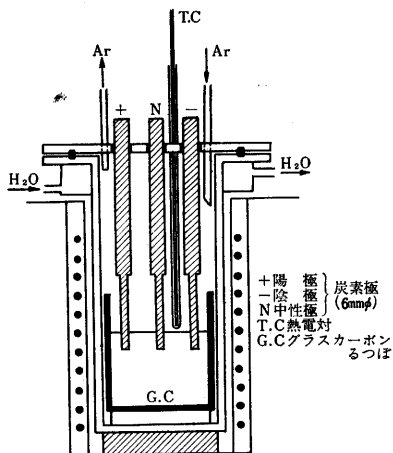
極 (炭素棒) を使い、2 本を陰陽両極、1 本を中性極として両極間に電圧を加え、電流が増加するごとに中性極と各極との間の電位差をポテンシオメータで測定する。第 1 図に電極を配置した電解槽の概略を示した。塩容器には不透過性ガラスカーボンのつぼ (内径 80 mm, 高さ 100 mm) を、ふんい気には脱酸脱湿したアルゴンを用いた。

溶融塩の分解電圧の正確な決定は困難である場合が多く、その理由としては、(1) 電解生成物の浴中への溶解、(2) 電解生成物と電極物質の反応、(3) 電解生成物と浴との反応、(4) 電極物質、電解生成物、浴などのふんい気との反応、(5) 浴と電解容器との反応、(6) 大きな残余電流 (2 極法, 3 極法) 等が挙げられ、浴中の微量の水分、不純物の微妙な影響も十分に考慮する必要がある。

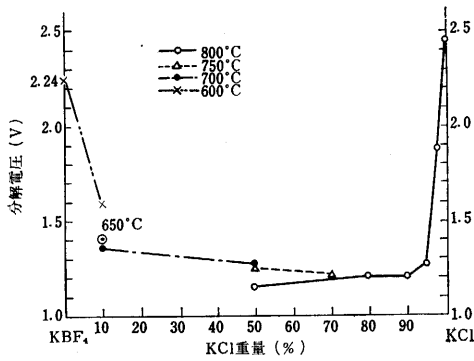
3. 混合塩の分解電圧

工業的な電解では純塩の浴を用いることはほとんど無く、混合塩を用いるのがふつうである。この種の浴では、電解される塩の浴中での活量が未知であったり、いくつかの異なった電極反応が同じ電極上で生じたり、電解生成物と浴、ふんい気、電極物質との反応による復極作用が存在する可能性が大きく、十分注意して実測値を検討する必要がある。

ハライド (塩化物) MCl_n の分解電圧値 E は $E = E_0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{MCl_n}}{a_{M} a_{Cl_2}^{n/2}}$ (E_0 は温度 T において関与物質が標準状態にあるときの分解電圧, a は活量) で表わされる。したがって純塩 (ハライド) を同種のアニオンを有するより安定な塩で希釈する場合、ハロゲンの電極電位が変化せず、カチオンの活量係数が 1, $a_M = 1$, $a_{Cl_2} = 1$ とすれば、 $E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln N$ (N は電解される塩のモル分率) が成立する。カチオンが同一でアニオンが異なる混合系にも、カチオンを基準にしてアニオンに対して上述の考え方があてはまるならば、モル分率から分解電圧を計算し、実測値と比較できる。



第 1 図



第 2 図

4. 実験結果と考察

(1) KCl-KBF₄ 系

測定結果を第 2 図に、電流電圧曲線の数例を第 3 図に示した。測定の精度は、3 極法では 0.01 V 程度である。

KCl の分解電圧はその生成遊離エネルギー値より計算すると 800°C で約 3.4 V² になるが、KCl-LiCl 等モルの混合塩を使用して 810°C で 2.80 V² という例があり、われわれの実測値も若干低い。

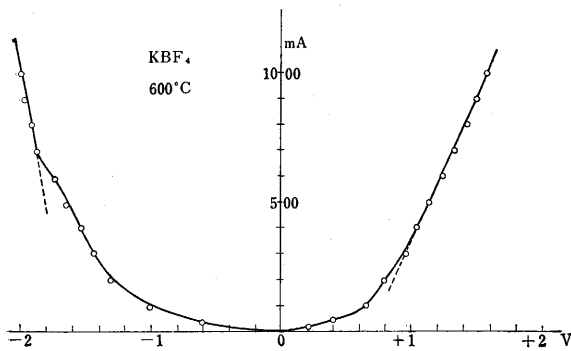
KBF₄ についての 600°C における測定結果では、陰極側の電流電圧曲線がやや不明瞭で 2 個の直線部を生じ、したがって 1.79 V, 2.24 V の 2 個の値が得られたが、後者の 2.24 V を分解電圧値として採用した。KBF₄ は K⁺ と BF₄⁻ に解離すると考えられるので、陽極では BF₄⁻ → BF₃ + 1/2 F₂ により F₂ を生成し、F₂ は陽極の炭素と反応して CF₄ を生成すると考えられるので、その復極値も考慮する必要がある。KBF₄-KCl の混合浴においても B³⁺ が裸で存在するとは考えにくく、一応イオン種としては K⁺, Cl⁻, BF₄⁻ が存在するとすれば、電解時に陰極では K⁺, 陽極では Cl⁻, BF₄⁻ のいずれかが放電する。電解実験では陰極に B, 陽極に Cl₂ が生成するので、陽極における Cl⁻ の放電 (ただし F₂ の生成も若干あり、電解時における Cl₂ との量的関係を正確に求める実験を続けている) を確認できるが、陰極では一次的に生成した K と浴成分との反応で B が析出すると考えざるを得ない。

第 3 図からわかるように、KCl に KBF₄ を少量 (2 重量% = 1.17 モル %) 添加すると、分解電圧は KCl 純塩に比較して著しく減少し、さらに KBF₄ を添加してゆくと 50 重量% (37 モル %) で KCl の分解電圧値の半分以下になり、KCl が 10 重量% 程度まで減ると、ふたたび増加し、KBF₄ の分解電圧に近づく傾向がある。

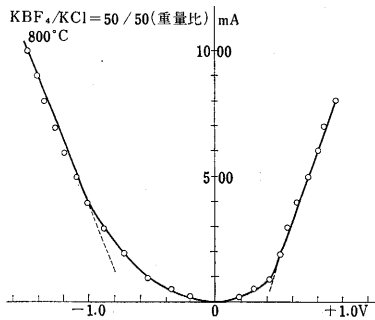
3. の項で述べた電位の成分活量による補正項 $-\frac{RT}{nF} \ln$

$\frac{a_{MCl}}{a_M a_{Cl_2}^{n/2}}$ の値を $a_{KCl} = N_{KCl}$ 、として計算してみると、
 $N_{KCl} = 0.93$ (90 重量%), 700°C で 0.005 V, 800°C で 0.006 V, $N_{KCl} = 0.63$ (50 重量%), 700°C で 0.038 V, 800°C で 0.042 V である。すなわち補正項の値の変化は、同組成ならば温度が 100°C 違っても 0.00n V 程度、同温度では組成が 50 モル% 近く違っても 0.0n V 程度であり、1 V に近い分解電圧の変動に対してはほとんど無視できる。したがって陰極における復極値による分解電圧の変化を考え、その大きさを推定してみる。

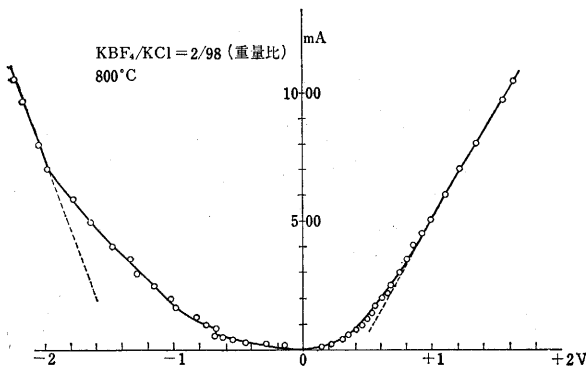
陰極における B 生成の復極反応として、もっとも可能



第 3 図 (a)



第 3 図 (b)



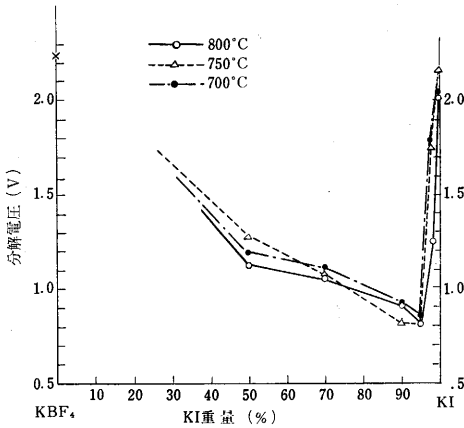
第 3 図 (c)

研究速報

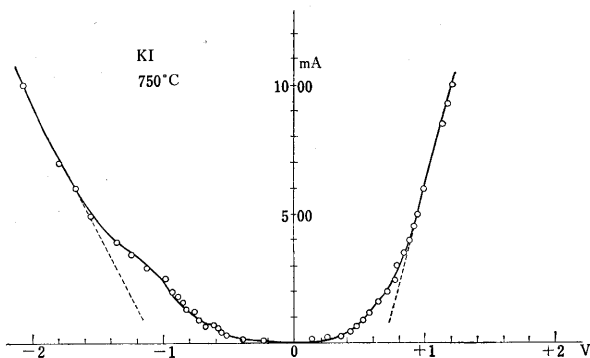
性のあるものとしては、 $3K + KBF_4 = 4KF + B + \Delta G_1$ が考えられる。 $K + 1/2F_2 + BF_3 = KBF_4 + \Delta G_2$, $B + 3/2F_2 = BF_3 + \Delta G_3$, $K + B + 2F_2 = KBF_4 + \Delta G_4$, $K + F = KF + \Delta G_5$ (ΔG は各反応の標準遊離エネルギー変化を示す) より $600^\circ C$ における ΔG_1 を求めてみる。 KBF_4 の分解電圧実測値と、陽極での CF_4 生成による復極値³⁾ を考慮すると $\Delta G_2 = -84.7 \text{ kcal}$ を得、 $\Delta G_3 = -250.6 \text{ kcal}$ ⁴⁾, $\Delta G_4 = \Delta G_2 + \Delta G_3 = -387 \text{ kcal}$, $\Delta G_5 = -113 \text{ kcal}$ ⁵⁾ より $\Delta G_1 = 4\Delta G_5 - \Delta G_4 = -65 \text{ kcal}$ となり、電圧に換算すると 0.94 V に当たり、 1 V に近い。 $800^\circ C$ でも大差のない値が得られ、分解電圧の減少値と比較的良好一致を示す。

(2) KBF_4 -KI 系

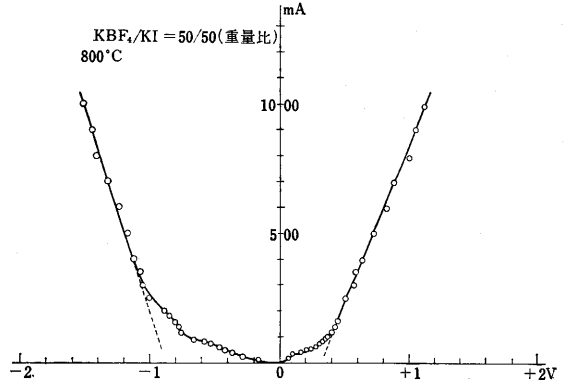
測定結果と電流電圧曲線の数例を、第4図と第5図に示した。電解実験で陽極に生成するのは I_2 のみで、浴中では KI のみが電解されるようである (KI の分解電



第4図



第5図 (a)



第5図 (b)

圧は $800^\circ C$ で 2.10 V). KBF_4 を添加すると分解電圧は著しく減少するので、陰極側では KBF_4 -KCl 系と同様の復極作用があり、B は二次的に析出すると考えられる。KI の分解電圧値より推定復極値の 1 V を差引くと 1.1 V が得られ、 KBF_4 を相当量添加したときの分解電圧値に一値する。

以上の事実から浴中のイオン種から考えた電解機構は妥当なものと考えられるが、電解実験終了後陰極上に少量の残留Kらしきものが認められる事実、その結果陰極電流効率が若干低い値になる事実も上述のことを裏書きしていると考えられる。

(3) 電流電圧曲線上の微小変化について

KBF_4 -KCl 系も KBF_4 -KI 系も電流電圧曲線をよく観察すると、約 1.0 V の所に小さな屈曲点が見られるものが多い。これは浴中の微量水分の電解に相当するものと考えられ、 $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ の ΔG 値より計算される分解電圧値に一致する。

終わりに本研究に対し、資料を提供してご教示下さった東京大学教授久松敬弘博士、東北大学助教授松島知夫博士、科学技術庁金属材料研究所技官河村和孝博士に謝意を表す。
(1964年7月7日受理)

文献

- 1), 2) 電気化学協会溶融塩委員会編：溶融塩物性表 (1963)
- 3) 加門登, 松島知夫, 小野健二：タンタル溶融塩電解に関する基礎的研究 (第4報) 東北大学選鉱製錬研究所叢報, 第19巻 第1号 (1963)
- 4), 5) A. Glassner; U. S. At. Energy Comm. ANL-5107 (1953)