

ボロンの溶融塩電解に関する基礎的研究 (第1報)

—電解浴の相平衡について—

Studies on Preparation of Boron by Fused Salt Electrolysis

(1) Phase Equilibrium of Electrolytic Bath

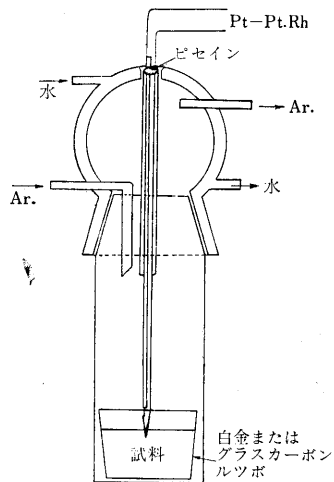
明石和夫・江上一郎・鈴木鉄也・湯瀬源市

1. まえがき

溶融塩電解法によるボロンの製造法については、著者が生産研究15巻11号に、浴組成に従って分類し解説したが、基礎的な研究例に乏しく、今後の研究に待つところが多い。本速報は、著者が電解実験に使用した浴の中で、 KBF_4 を主体とした2元および3元の混合浴につき、簡単な全熱分析法により決定した状態図の一部に関するもので、2元系については、共晶型の氷点降下理論式により推定した液相線との比較も試みた。なお今回は2元系に限定し、 KBF_4 を主体とした3元系は、 B_2O_3 を含む2, 3元系の状態図と、分解電圧の測定によるボロンの電解機構に関する報告とともに、第2報以下で述べる予定である。

2. 実験方法

試料としてボロン弗化カリウム KBF_4 (試薬1級)、弗化カリウム KF (特級)、塩化カリウム KCl (特級)、沃化カリウム KI (特級) を使用した。いずれも使用前に真空乾燥器内で $90\sim 100^\circ C$ で3時間乾燥を行なった。



第1図

測定装置は第1図に示した。円筒状の透明石英容器内に試料の入った白金るつぼを置き、上方より Pt-Pt-Rh 熱電対を裸のまま直接試料内に入れ、ニクロム線電気炉で試料を溶融した。測定上の注意点を次に列挙する。

(1) 塩化カルシウム、シリカゲル、活性アルミナ、銅網 ($450^\circ C$) などで脱湿脱酸した不活性雰囲気(アルゴン)を使用した。

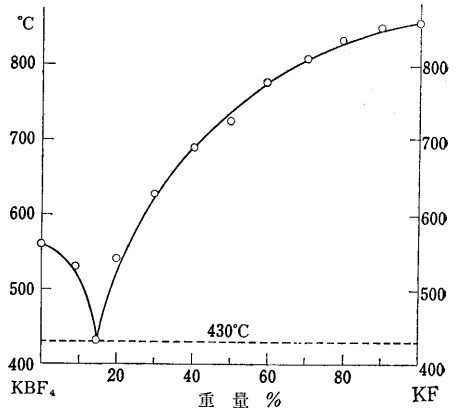
(2) 試料容器にはガラスカーボンを代用できる。浴

の滲透もなく、凝固試料のるつぼ壁からの剥離が容易である。

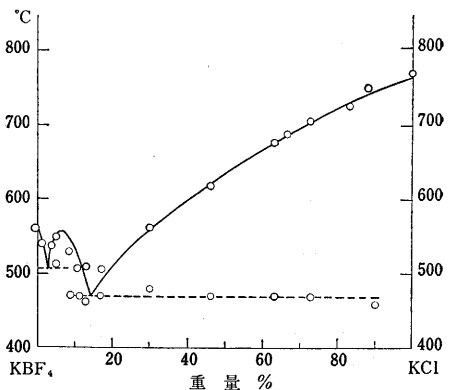
(3) 試料は化学天秤で精秤後混合(総量約 20 g) し、実験後浴中の Cl, I を定量して KCl, KI に換算して浴組成を決定した。 F^-, BF_4^- の定量法については目下検討中である。

3. 実験結果とその考察

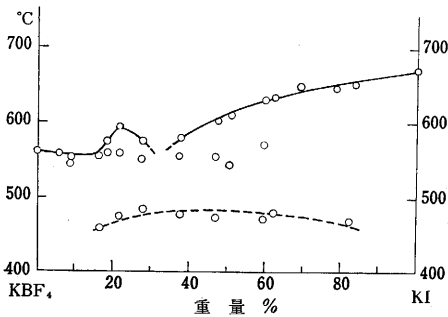
電解浴は $KBF_4-KF-KCl, KBF_4-KI-KCl$ で、電解途中で浴中に KF が蓄積してくる。以上の系から、ボロン電解浴の基本系 $KBF_4-KF, KBF_4-KCl, KBF_4-KI$ と、カリウムハライド2元系 $KCl-KF, KCl-KI, KF-KI$ をとりあげ、これらの系につき決定した状態図を第



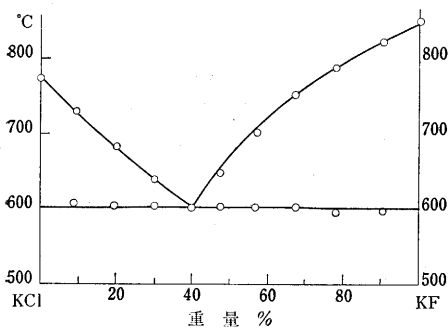
第2図



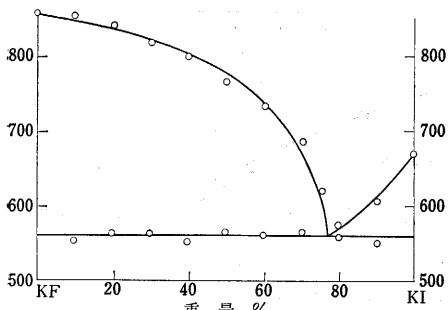
第3図



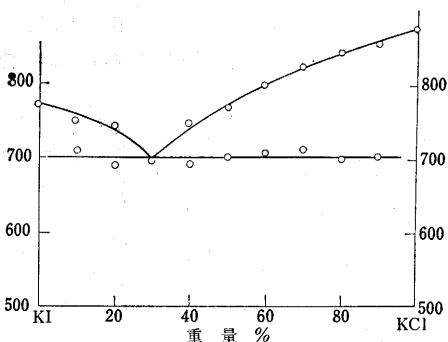
第 4 図



第 5 図



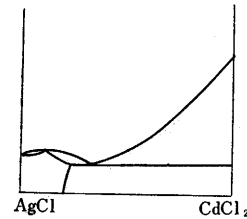
第 6 図



第 7 図

2 図より第 7 図に示した. 結論として,

- (1) KBF_4 の融点は 560°C である.
- (2) KF の融点は, $880^\circ\text{C}^{1)}$ あるいは $857^\circ\text{C}^{2), 3)}$ と報告されているが, 857°C が正しいと考えられる.
- (3) KI の融点も, $680^\circ\text{C}^{4)}$, $685^\circ\text{C}^{5)}$, $723^\circ\text{C}^{6)}$ と一定していないが, 680°C 前後と考えられる.
- (4) KBF_4 と KF , KCl , KI の 2 元系では, $\text{KBF}_4\text{-KF}$ のみが単純共晶型と考えられる. $\text{KBF}_4\text{-KCl}$ では, KBF_4



第 8 図

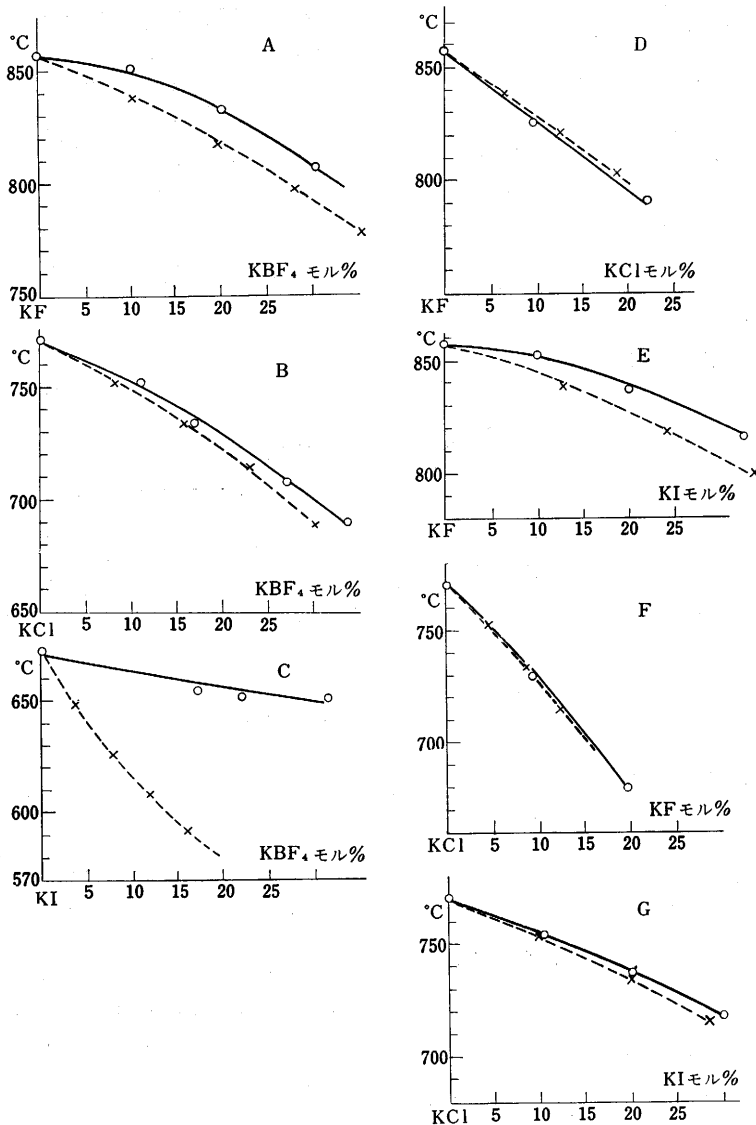
側の液相線に極大点らしきものがあらわれ, Samsonov⁷⁾ の予想する錯化合物と一致するようであるが, $\text{AgCl}_2\text{-CdCl}_2$ 系の例⁸⁾ (第 8 図) のように, KBF_4 側の固溶体も考えられ, 検討を要する. KCl 側の共晶線が

不明瞭であったが, 簡単な示差熱分析により確認した. $\text{KBF}_4\text{-KI}$ では, 液相線の傾斜はきわめて緩く, KBF_4 側に極大点があり, 500°C 以下の固相で熱変化が認められた. この系は液相線以下で, いったん全率固溶体を作り, 次に固相での miscibility gap があるらしく, 示差熱分析法や X 線解析により確認する必要がある.

(5) カリウムハライドの 2 元系は, 50 モル% 前後のところに共晶点を有する単純共晶型である. 一般に共通のハライドイオンをもつアルカリ金属ハライドのイオン間距離 r の比 (室温) が 1.20 以上であると, 固溶度はほとんど無い⁹⁾ とされているが, ハライドイオンの異なる本系にもあてはめてみると, $r_{\text{KF}}=2.67 \text{ \AA}$, $r_{\text{KCl}}=3.139 \text{ \AA}$, $r_{\text{KI}}=3.526 \text{ \AA}$ で, $r_{\text{KCl}}/r_{\text{KF}}=1.17$, $r_{\text{KI}}/r_{\text{KF}}=1.32$, $r_{\text{KI}}/r_{\text{KCl}}=1.12$ となり, KF-KI を除いては多少の固溶度の存在を考慮する必要がある.

(6) 固溶度の無い共晶型状態図では, 液相線上で純粋成分 A の固相と混合溶融塩中の成分 A が平衡しており, A の活量を a_A , 活量係数 γ_A , 濃度 x_A , 温度 T , A の溶融熱 ΔH_f , 気体定数 R の間には, $d(\ln a_A)_{x_A \cdot T} = d \ln(x_A \gamma_A) = (\Delta H_f / RT^2) dT$ の関係があり, ΔH_f が温度によらないとすれば, $\ln a_A = \ln x_A \gamma_A = \Delta H_f / R(1/T_0 - 1/T)$ が成り立つ. ただし T_0 は純粋成分 A の融点である. 上式より $\gamma_A=1$ として理想的な液相線が得られ, $\Delta H_f \geq 2RT_0$ に従って A の融点 T_0 より出発する液相線は凹形あるいは凸形となり, $T = \Delta H_f / 2R$ の所に変曲点を生ずる.

KF , KCl , KI については ΔH_f , T_0 が既知であるので, 一応固溶度の無い二元共晶系を仮定し, 理想的な液相線を求めたのが第 9 図 A~G である. ただし濃度 x の



第 9 図

とり方は Temkin のイオンモル分率により、 KBF_4 は K^+ と BF_4^- に解離すると仮定した。なお理論式において ΔH_f や活量 a_A の測定誤差から入ってくる T の誤差 $|\Delta T|$ を考慮する必要がある¹⁰⁾、それによると $|\Delta T| = 0.5 \sim 1.0^\circ\text{C}$ となり、実験の温度測定誤差から考え、実測値との比較は意味があると考えた。その結果カリウムハライドの 2 元系では比較的よい一致を示し、 KBF_4 を含む系では KI-KBF_4 に著しい差が認められる。これは最初のイオン種に対する仮定、あるいは $\gamma=1$ 、単純 2 元共晶の仮定が成立しないことを意味し、他の系に見られぬ電解浴の特徴ともなんらかの関連があると思われるが、現在検討中である。

おわりに本研究に対しご教示をいただいた東京大学久松教授、東北大学松島助教授、科学技術庁金属材料研究所河村技官に深謝する。(1964 年 4 月 13 日受理)

文 献

- 1), 6) 日本化学会編 化学便覧 p. 143 (1958)
- 2), 5) O. Kubaschewski and E. L. Evans, Metallurgical Thermochemistry p. 250 (1956)
- 3), 4) A. Glassner ANL-5107, p. 11 (1953)
- 7) G. V. Samsonov, Zhur. Priklad. Khim., 33 p. 1365 ~1368 (1960)
- 8) J. E. Ricci, Molten Salt Chemistry, p. 254 (1956)
- 9) J. Lumsden, Discussions of the Faraday Society, No. 32, p. 141 (1961)
- 10) 井内俊明, 小野健二 選鉱製錬所研究報告 第 349 号 (1960)