



LiF-REF \square (RE : La, Pr, Nd, Yb)
2成分系溶融塩中における金属La, Pr,
NdおよびYbの溶解挙動

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-03-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 嶋影, 和宜, 平井, 伸治, 山田, 豊和, 高橋, 徹, 作田, 庸一 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/606

LiF-REF?(RE : La, Pr, Nd, Yb) 2成分系溶融塩中 における金属La, Pr, NdおよびYbの溶解挙動

その他（別言語等） のタイトル	Dissolution Behaviors of Metallic Lanthanum, Praseodymium, Neodymium and Ytterbium in LiF-REF?(RE : La, Pr, Nd, Yb) Binary Molten Salts
著者	嶋影 和宜, 平井 伸治, 山田 豊和, 高橋 徹, 作田 庸一
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	45
ページ	1-12
発行年	1995-11-10
URL	http://hdl.handle.net/10258/606

LiF-REF₃(RE : La, Pr, Nd, Yb) 2成分系溶融塩中における金属 La, Pr, Nd および Yb の溶解挙動

嶋影 和宜, 平井 伸治, 山田 豊和*¹, 高橋 徹*², 作田 庸一*²

Dissolution Behaviors of Metallic Lanthanum, Praseodymium, Neodymium and Ytterbium in LiF-REF₃(RE : La, Pr, Nd, Yb) Binary Molten Salts

Kazuyoshi SHIMAKAGE, Shinji HIRAI, Toyokazu YAMADA,
Thoru TAKAHASI and Youichi SAKUTA

Abstract

In the production of rare earth metals by molten salt electrolysis, there is the dissolution problem of cathodic deposited metal in an electrolyte such as metal fog. These behaviors are considered to lower cathodic current efficiency in molten salt electrolysis. In order to clarify this problem, saturated solubilities of metallic lanthanum, praseodymium, neodymium and ytterbium in LiF-REF₃(RE : La, Pr, Nd, Yb) binary molten salts have been examined in graphite crucible at the temperature range of 1213 K to 1323K, and reaction compounds after dissolution have been also identified by X-ray diffraction method. Dissolution reactions of lanthanum, praseodymium, neodymium and ytterbium in rare earth fluoride melts containing lithium fluoride could be classified by following three forms. Saturated solubility of metal such as dissolution of lanthanum decreased with an increase in rare earth fluoride concentration in melts. Saturated solubilities of metals such as dissolutions of praseodymium and neodymium were not dependent on rare earth fluoride concentration in melts. Furthermore, saturated solubility of metal such as dissolution of ytterbium increased with an increase in rare earth fluoride concentration in melts. These dissolution behaviors can be considered to be caused by the differences of dissolution reactions in melts. Metallic lanthanum predominantly reacts with LiF in binary melt by the displacement reaction to form both compound of LaF₂ and LaF₃. Metallic praseodymium and neodymium respectively form

PrF₃ and NdF₃ compounds by the displacement reaction with LiF in melt at the initial stage of dissolution, and also react with PrF₃ and NdF₃ itself in binary melt by the disproportionation reaction to form PrF₂ and NdF₂ compounds, respectively. On the other hand, Metallic ytterbium reacts with LiYbF₄ complex compound in melt at the initial stage of dissolution to YbF₂ compound, and also dissolves in melt by the displacement reaction with LiF in melt at the final stage of dissolution.

1. 緒 言

レア・アース金属は大量消費されるFe, Al, CuおよびZnなどの金属と異なり, 金属材料に少量添加することにより, その特性を著しく向上させる有用な金属で, 材料のビタミン剤と呼ばれている。これらのレア・アース金属は通常金属熱還元法および熔融塩電解法により製造される¹⁾。しかし, 熔融塩電解によってレア・アース金属を製造する場合, その電流効率がミッシュメタルで80~85%, 金属Laでは75~95%, 金属Prでは80~88%および金属Ndでは70~77%と水溶液電解に比べ極めて低く^{2)~4)}, またレア・アース合金を熔融塩電解によって製造する場合にも陰極電流効率の低下が指摘されている^{5)~6)}。それらの, 電流低下原因の一つとして, 陰極に析出した金属が熔融塩中へ再溶解ことが考えられる。

そこで, 本研究では熔融塩電解における電流効率低下の原因解明を目的とし, フッ化物を電解質に用いた熔融塩電解によってレア・アース金属を製造する場合の基礎研究として, 金属La, Pr, NdおよびYbのLiF-REF₃ (RE: La, Pr, Nd, Yb) 2成分系熔融塩中における飽和溶解量を測定し, 各レア・アース金属の溶解反応について検討した。

2. 実験方法

2. 1 試 料

試料は市販のレア・アース金属(純度99.9%), フッ化リチウム(純度98.0%)およびレア・アースフッ化物(純度99.9%)を使用した。これら2成分系混合熔融塩の調合はフッ化リチウムおよびレア・アースフッ化物の全モル量を0.10 molとなるように予め混合秤量し, 乳鉢で十分に粉碎し, オープン内で24時間以上乾燥させて作成した。またレア・アース金属はアセトン洗浄後, エメ

脚注 ※1大学院工学研究科博士前期課程(材料物性工学科)

※2北海道立工業試験所

リー紙で表面の酸化物を除去し, 再度アセトン洗浄したものを使用した。これらの混合塩および金属を Fig.1 に示すような蓋付きグラファイト製のつぼ(内径:20 mm, 外径:30 mm, 高さ:155 mm)に装填し, このグラファイト製のつぼを反応容器内に設置して実験を行った。

2. 2 実験装置

実験装置の概略図を Fig.2 に示す。ステンレス鋼製反応容器(材質, SUS-304H)の上部に真ちゅう製のキャップを取り付け, 反応容器内を密閉した。キャップとステンレス鋼製反応容器の密閉に使用される Oリングを熱影響から保護するために, 銅製冷却パイプを取り付けてある。この反応容器を円筒状カンタル・ヒーターにより加熱して実験を行った。反応容器内部にはステンレス鋼内部の表面保護およびグラファイト製のつぼの支持のためにアルミナ製保護管を設置した。上部キャップには 3ヶ所の孔を設け, その孔を通して温度測定用熱電対, Ar ガス導入口, Ar ガス排気口および油回転真空ポンプを接続した。また電気炉とステンレス鋼製反応容器の間にも熱電対を設置し, 炉の温度を制御した。

さらに, 反応容器内にはグラファイト製のつぼを 3本同時に挿入し, 同一組成あるいは異なる組成の溶解量の測定を一度に行えるように工夫した。

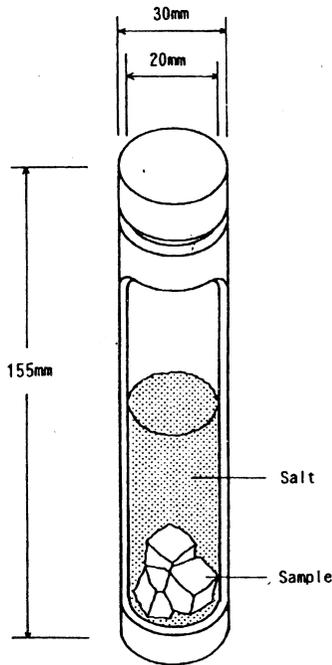


Fig.1 Graphite crucible containing sample and salt.

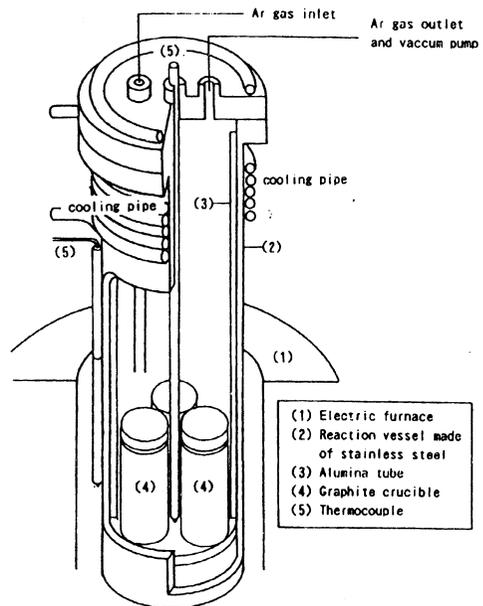


Fig.2 Schematic diagram of the experimental apparatus used.

2. 3 実験手順

実験の順序は下記の通りである。まず最初にレア・アース金属および混合塩を装填したグラファイト製のつぼを反応容器内に設置して反応容器内を油回転真空ポンプで減圧状態とし、円筒状カンタル・ヒーターにより加熱し、反応容器内のつぼの温度を400℃で24時間保持して混合塩中の吸着水分を除去した。その後、真空ポンプを停止し、Arガスを毎分200 ccの割合で反応容器内に導入して容器内を不活性雰囲気とした。次にレア・アース金属を所定の時間および温度で溶解させ、飽和溶解量の測定実験を行った。実験終了後、つぼを反応容器内より取り出して急冷し、つぼ内のレア・アース金属および溶融塩を取り出してX線回折により反応生成物の同定を行った。またレア・アース金属の溶解量は溶融塩中に分散している未溶解金属をICP発光分光分析法により定量分析し、初期金属質量との差から算出した。

なお、LiF-LaF₃およびLiF-NdF₃ 2成分系溶融塩の実験では1050℃、LiF-PrF₃ 2成分系溶融塩では990℃、LiF-YbF₃ 2成分系溶融塩では940℃の温度で、各溶融塩中のレア・アースフッ化物濃度を0~40 mol%まで変化させて実験を行った。これらの実験条件ではレア・アース金属および混合塩ともに融体である。

3. 実験結果

3. 1 LiF-REF₃ (RE : La, Pr, Nd, Yb) 2成分系溶融塩のX線回折

LiF-REF₃ (RE : La, Pr, Nd, Yb) 2成分系の状態図から判断すると、LiF-LaF₃ 2成分系、LiF-NdF₃ 2成分系およびLiF-PrF₃ 2成分系の各混合溶融塩では特異な挙動は認められないが、LiF-YbF₃ 2成分系混合溶融塩ではLiYbF₄化合物の形成が認められ、融体構造が複雑であると推察される。そこでレア・アース金属を添加せずに混合塩のみで溶解した場合の混合溶融塩のX線回折測定を行った。それらのX線回折図形をFig.3に示す。これらの回折図形中によれば、La, PrおよびNdの各混合溶融塩の場合にはいずれもLiFとLaF₃, PrF₃, NdF₃の回折ピークが認められ、Ybの場合にはLiFおよびLiYbF₄の回折ピークが認められる。したがって、LiF-YbF₃ 2成分系混合溶融塩では融体構造が複雑で、錯イオン形成傾向があるものと推測される。

3. 2 溶解時間曲線

まず金属と混合溶融塩間の平衡到達状態について知るために、レア・アース金属とLiF-20 mol% REF₃ (RE : La, Pr, Nd, Yb) 2成分系溶融塩を用い、各温度でのレア・アース金属の溶解量の経時変化を調べた。その結果をFig.4に示す。レア・アース金属の溶解量はいずれの場合も溶解時間の増加とともに増大するが、溶解時間がLa, PrおよびNdでは20時間、Ybでは40時間でほぼ一定の値を示した。このことからレア・アース金属の溶解量は20時間または40時間以上では溶融塩中で飽和し、金属と溶融塩の2液相間で平衡に達していることが分かった。したがって、本系

における平衡関係を維持するためにLa, PrおよびNdでは30時間, Ybでは60時間の保持時間で実験を行った。

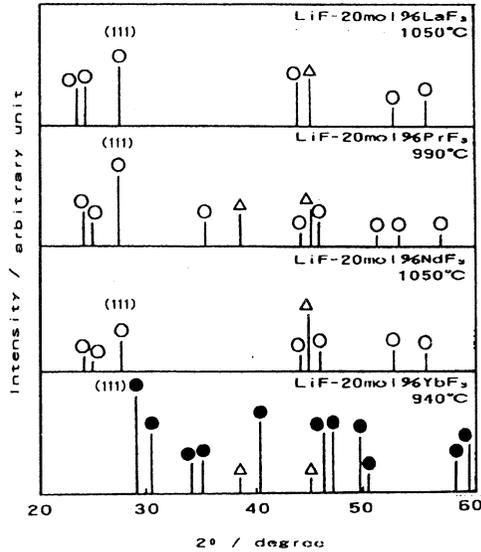


Fig.3 X-ray diffraction patterns of LiF-REF₃ binary melt. (Cu-K_α) (○: REF₃, ●: LiREF₄, △LiF)

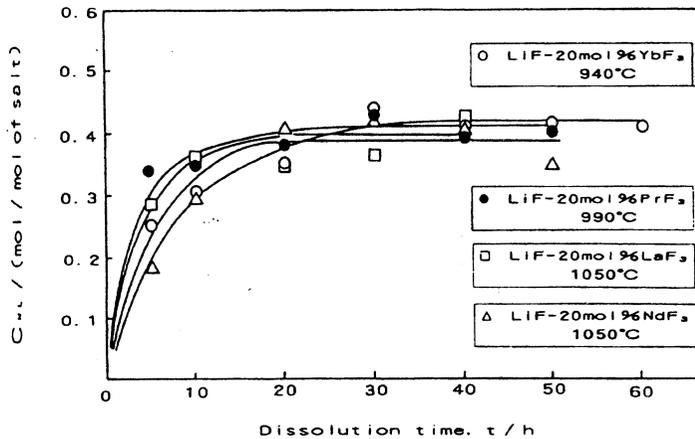


Fig.4 Dissolution curves of rare earth metals in LiF-REF₃ binary melt.

3. 3 組成依存性

LiF-REF₃ (RE: La, Pr, Nd, Yb) 2成分系溶融塩中におけるレア・アース金属の溶解量の組成依存性について測定を行った。その結果を Fig.5 に示す。縦軸にはレア・アース金属の飽和溶解量を示し、横軸にはレア・アースフッ化物濃度を示す。これによると、溶融塩中にレア・アースフッ化物を含まない純 LiF 溶融塩中における飽和溶解量は溶融塩 1mol 当たり La では 0.44 mol, Pr では 0.50 mol, Nd では 0.45 mol および Yb では 0.36 mol である。各レア・アース金属の飽和溶解量について比較すると、飽和溶解量は金属 Pr が最も高く、溶融塩中のレア・アースフッ化物濃度が増加するにしたがい金属 La, Pr および Nd の飽和溶解量は減少するのに対し、金属 Yb の飽和溶解量は増大する傾向が認められた。また金属 Pr および Nd の飽和溶解量は金属 La の場合に比べ減少率が小さいことが分かった。

次に、溶解実験後の各組成における溶融塩の X 線回折図形を Fig.6~Fig.9 に示す。これらの回折図形中には La では LaF₂ および LaF₃ の回折ピークが認められ、Pr では PrF₂ および PrF₃ に対応する回折ピークが認められる。また Nd では NdF₂ および NdF₃ の回折ピークが認められ、Yb の場合には LiF, YbF₂, YbF₃ に加え LiYbF₄ の回折ピークが認められる。

3. 4 レア・アース金属溶解後における溶融塩中の各イオン種の検討

溶融塩中の各イオン種について X 線回折による同定結果から検討を行った。まずレア・アース金属は添加せずに混合塩のみを溶解した場合の X 線回折図形において、La, Pr, Nd の場合には LiF および REF₃ (RE: La, Pr, Nd) の回折ピークが認められることから、溶融塩中には Li⁺, RE³⁺, F⁻ のイオン種が存在していると推測される。また Yb の場合には LiF および LiYbF₄ に対応する回折ピークが認められることから、溶融塩中には Li⁺, YbF₄⁻ および F⁻ の各イオン種が存在していると推定される。この場合の溶融塩中における各イオン種をまとめると Table 1 のように示される。

さらにこれらの 2 成分系溶融塩に対して Kordes の法則を適用した。Kordes の法則は溶融塩中で単純イオンのみが存在する場合に成立し、錯イオンなどが存在する場合には成立しない関係式であり、次式で与えられる。

$$\text{Kordes の法則, } (T_a - T_c) / (T_b - T_c) = N_b / N_a$$

この関係式で T_a は a 成分の融点, T_b は b 成分の融点, T_c は共晶点の絶対温度, N_a は共晶点におけ

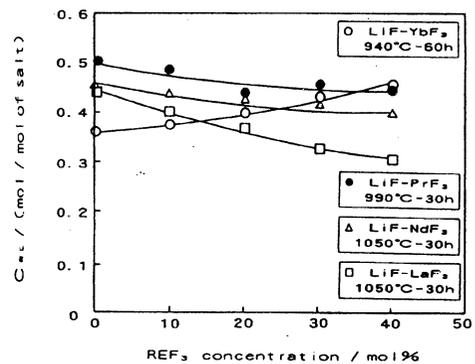


Fig.5 Composition dependence of saturated content of rare earth metals in LiF-REF₃ binary melt.

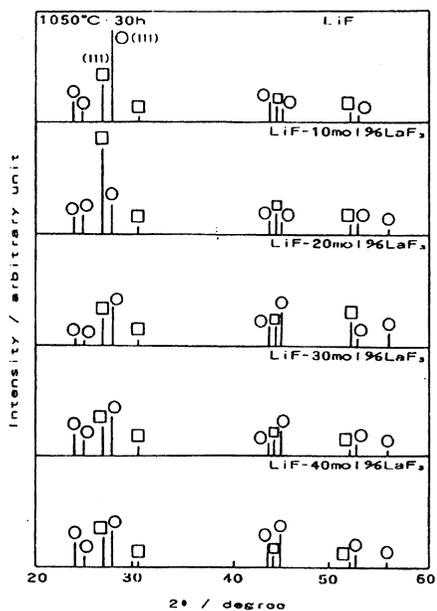


Fig 6 X-ray diffraction patterns of LiF - LaF₃ binary melt after metallic lanthanum dissolution. (Cu - K_α) (○ : LaF₃ □ LaF₂)

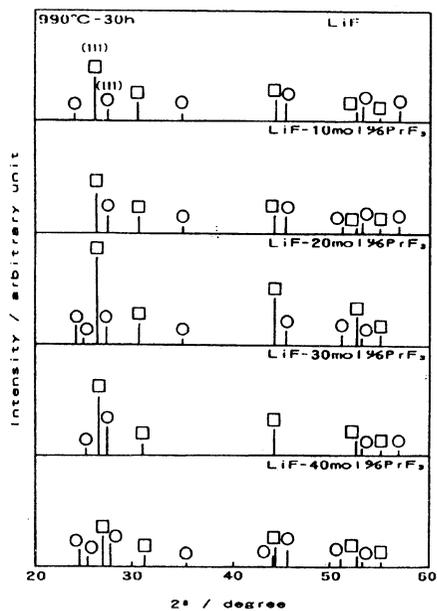


Fig 7 X-ray diffraction patterns of LiF - PrF₃ binary melt after metallic praseodymium dissolution. (Cu - K_α) (○ : PrF₃ □ PrF₂)

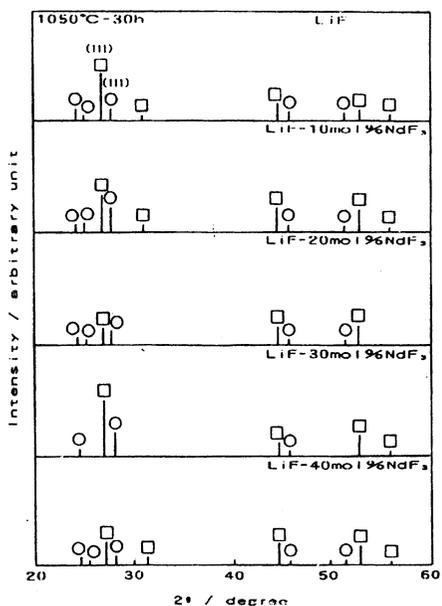


Fig 8 X-ray diffraction patterns of LiF - NdF₃ binary melt after metallic neodymium dissolution. (Cu - K_α) (○ : NdF₃ □ NdF₂)

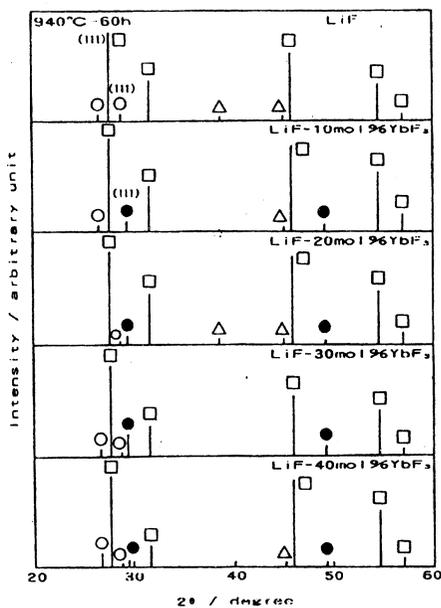


Fig 9 X-ray diffraction patterns of LiF - YbF₃ binary melt after metallic ytterbium dissolution. (Cu - K_α) (○ : YbF₃ □ YbF₂ ● : LiYbF₄ △ LiF)

る a 成分のモル分率および N_b は共晶点における b 成分のモル分率である。LiF-REF₃ (RE : La, Pr, Nd, Yb) 2 成分系溶融塩の状態図を使用し, Kordes の法則を適用した。その結果, LiF-LaF₃, LiF-PrF₃ および LiF-NdF₃ 2 成分系溶融塩では Kordes の法則が成立し, 溶融塩中には Li⁺, 3 価のレア・アースイオンおよび F⁻ などの単純イオンが存在していると推測される。また LiF-YbF₃ 2 成分系溶融塩では Kordes の法則が成立しないことから, 本系では錯イオンが安定に存在し, 溶融塩中のイオン種は Li⁺, YbF₄⁻ および F⁻ であると推測される。この Kordes の法則によるイオン種の検討は Table 1 に示した結果と一致する。

次に各金属を溶解させた場合の溶融塩の同定から検討した。Fig.6~Fig.9 の X 線回折図形中において, La, Pr および Nd の場合では REF₂ (RE : La, Pr, Nd) および REF₃ (RE : La, Pr, Nd) の回折ピークが認められ, 溶融塩中には 2 価, 3 価のレア・アースイオンおよび F⁻ のイオン種が安定に存在していると考えられる。また Yb の場合には LiF, YbF₂, YbF₃ および LiYbF₄ の回折ピークが認められ, 溶融塩中には Li⁺, Yb²⁺, Yb³⁺, YbF₄⁻ および F⁻ のイオン種が存在していると考えられる。その結果をまとめて Table 2 にまとめて示す。

Molten salt	Ionic species	Compound
LiF-LaF ₃ melt	Li ⁺ , La ³⁺ F ⁻	LiF LaF ₃
LiF-PrF ₃ melt	Li ⁺ , Pr ³⁺ F ⁻	LiF PrF ₃
LiF-NdF ₃ melt	Li ⁺ , Nd ³⁺ F ⁻	LiF NdF ₃
LiF-YbF ₃ melt	Li ⁺ F ⁻ , YbF ₄ ⁻	LiF LiYbF ₄

Table 1 Ionic species in initial molten salt by X-ray diffraction analysis.

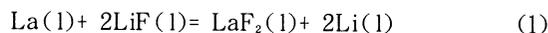
Molten salt	Ionic species	Compound
LiF-LaF ₃ melt	La ²⁺ , La ³⁺ F ⁻	LaF ₂ , LaF ₃
LiF-PrF ₃ melt	Pr ²⁺ , Pr ³⁺ F ⁻	PrF ₂ , PrF ₃
LiF-NdF ₃ melt	Nd ²⁺ , Nd ³⁺ F ⁻	NdF ₂ , NdF ₃
LiF-YbF ₃ melt	Li ⁺ , Yb ²⁺ , Yb ³⁺ F ⁻ , YbF ₄ ⁻	LiF, LiYbF ₄ YbF ₂ , YbF ₃

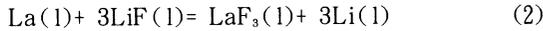
Table 2 Ionic species in molten salt after the dissolution of metal by X-ray diffraction analysis.

4. 考 察

LiF-REF₃ (RE : La, Pr, Nd, Yb) 2 成分系溶融塩中におけるレア・アース金属の溶解反応について推測してみる。

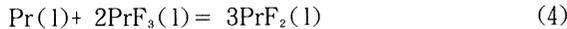
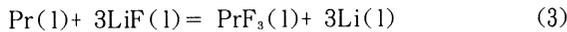
まず, LiF-LaF₃ 2 成分系溶融塩中における金属 La の溶解反応形態を飽和溶解量, 組成依存性および X 線回折による分析結果から検討した。本系における溶融塩中に存在するイオン種はすでに述べたように, La²⁺ イオン, La³⁺ イオンおよび F⁻ イオンであることから, 推定される溶解反応は(1)式および(2)式で与えられる。





ここで(1)式および(2)式の反応における金属Laの理論溶解量を計算した。金属Laが(1)式および(2)式の反応で完全に溶解した場合、それぞれの溶解反応式の物質収支から計算した理論溶解量を実験から得られた測定値とともにFig.10に示す。(1)式および(2)式の溶解反応が進行した場合の理論溶解量はそれぞれ破線で示した。それぞれの理論溶解量を比較すると(1)式の反応は純LiFの場合には熔融塩1molあたり0.5mol、また(2)式の反応では0.33molとなり、熔融塩中のLaF₃濃度の増加にしたがい飽和溶解量はともに減少することになる。ここで実際の測定値とを併せて考えると、金属Laの溶解量は熔融塩中のLaF₃濃度の増加にしたがい減少することから、金属Laは(1)式および(2)式に示すようにLiFとの置換反応により、LaF₂およびLaF₃を生成して溶解すると考えられる。

また金属Pr溶解後のLiF-PrF₃成分系熔融塩中に存在するイオン種はPr²⁺イオン、Pr³⁺イオンおよびF⁻イオンであり、その溶解反応は(3)式および(4)式が考えられる。



(3)式および(4)式の反応における溶解反応式の物質収支から計算した理論溶解量および実験から得られた測定値をFig.11に示す。(4)式の溶解反応が進行した場合の理論溶解量は破線で示し、(3)式および(4)式の両者の溶解反応が進行した場合は点線で示した。それぞれの理論溶解量を比較すると(4)式の反応は純LiFの場合には進行せず、熔融塩中のPrF₃濃度の増加にしたがい溶解量も増大する。また(3)式および(4)式の両方の溶解反応が進行した場合は、点線で示すように溶解量は熔融塩中のPrF₃濃度に関係なく一定となり、熔融塩1molあたり0.50molである。飽和溶解量の測定では熔融塩中のPrF₃濃度の増加にしたがい金属Prの溶解量は若干の減少が認められるが、熔融塩中にはPr²⁺のイオンが多く安定に存在することから、金属Prはまず(3)式に示すようにLiFとの置換反応によりPrF₃を生成して溶解し、さらに(4)式に示すように不均化反応によりPrF₂を生成して溶解すると考えられる。その際、溶解量の若干の減少は(4)式の不均化反応が完全には進行しないためと考えられる。

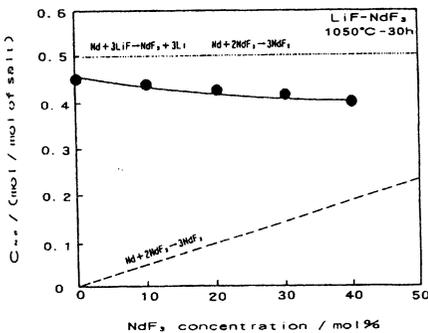


Fig.10 Composition dependence of saturated content of metallic lanthanum in LiF-LaF₃ binary melt.

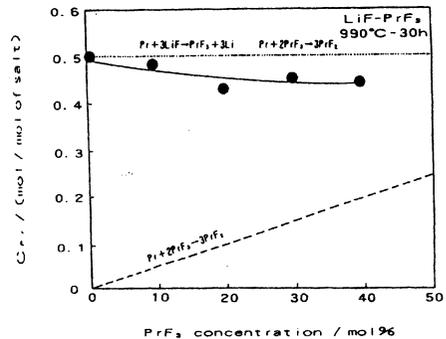
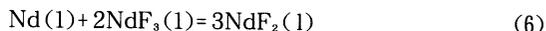
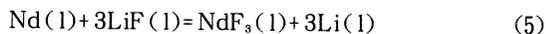


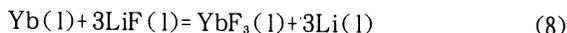
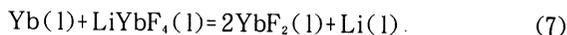
Fig.11 Composition dependence of saturated content of metallic praseodymium in LiF-PrF₃ binary melt.

さらにLiF-NdF₃2成分系熔融塩中における金属Ndの溶解反応を飽和溶解量から検討した。本系における熔融塩中に存在するイオン種はNd²⁺イオン, Nd³⁺イオンおよびF⁻イオンであるから, 推測される溶解反応は(5)式および(6)式のように与えられる。



ここで(5)式および(6)式の反応における金属Ndの理論溶解量を計算すると, 金属Ndが(5)式および(6)式の反応で完全に溶解した場合, それぞれの溶解反応式の物質収支から計算した理論溶解量および実測値をFig.12に示す。(6)式の溶解反応が進行した場合の理論溶解量は破線で示し, (5)式および(6)式の両方の溶解反応が進行した場合は点線で示した。それぞれの理論溶解量を比較すると(6)式の反応は純LiFの場合には進行せず, 熔融塩中のNdF₃濃度の増加にしたがい溶解量も増大する。また(5)式および(6)式の両方の溶解反応が進行した場合は, 点線で示すように溶解量は熔融塩中のNdF₃濃度に関係なく一定となり, 熔融塩1molあたり0.50molである。実測の飽和溶解量は熔融塩中のNdF₃濃度の増加にしたがい金属Ndの溶解量は若干の減少が認められるが, 熔融塩中にはNd²⁺のイオンが安定に存在することから, 金属Ndはまず(5)式に示すようにLiFとの置換反応によりNdF₃を生成し, さらに(6)式に示すように不均化反応によりNdF₂を生成して溶解すると考えられる。その際, 溶解量の若干の減少は金属Prの場合と同様に(4)式の不均化反応が完全には進行していないためと考えられる。

LiF-YbF₃2成分系熔融塩中における金属Ybの溶解反応では, 融体中に存在するイオン種はLi⁺イオン, Yb²⁺イオン, Yb³⁺イオン, YbF₄⁻イオンおよびF⁻イオンであり, 推測される溶解反応は(7)式および(8)式のように推定される。ここで(7)式は錯体形成反応である。



金属Ybが(7)式および(8)式の反応で完全に溶解した場合, それぞれの溶解反応式の物質収支から計算した理論溶解量および実測値をFig.13に示す。(7)式および(8)式の溶解反応が進行した場合の理論溶解量はそれぞれ破線で示した。また(7)式および(8)式の両方の溶解反応が進行した場合は点線で示した。それぞれの理論溶解量を比較すると(7)式の反応は純LiFの場合, LiYbF₄が生成されないため反応は進行せず, 熔融塩中のYbF₃濃度の増加とともに溶解量も増大する。また(8)式の反応ではLiFとの置換反応により溶解が進行し, 純LiFの場合の飽和溶解量は熔融塩1molあたり0.33molとなり, 熔融塩中のYbF₃濃度の増加にしたがい金属Ybの溶解量は減少する。(7)式および(8)式の両方の溶解反応が進行した場合は点線で示すように, 熔融塩中のYbF₃濃度の増加とともに溶解量も増大する。以上の計算結果を踏まえ実測値とを併せて考えると, 金属Ybの飽和溶解量は熔融塩中のYbF₃濃度の増加とともに増大する傾向がみられることから, 金属Ybの溶解反応形態は次のように推測される。金属YbはまずLiYbF₄と(7)式のよう

に不均化反応で溶解し, 次に(8)式に示すようにLiFとの置換反応によりYbFを生成して溶解する。

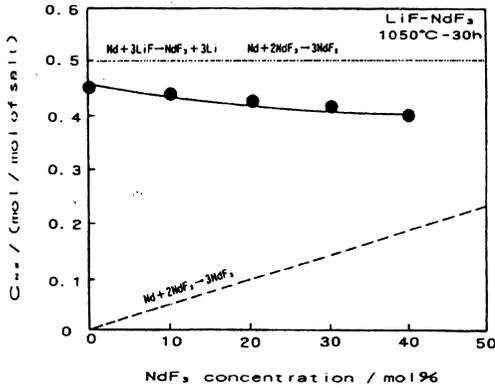


Fig.12 Composition dependence of saturated content of metallic neodymium in LiF - NdF₃ binary melt.

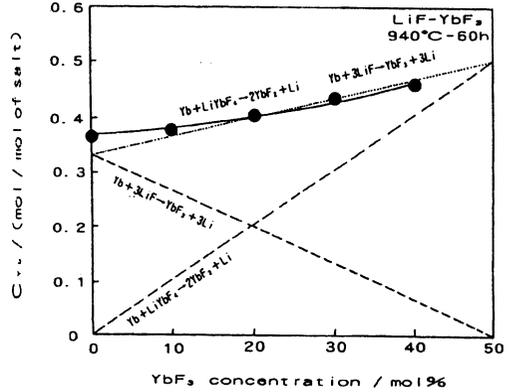


Fig.13 Composition dependence of saturated content of metallic ytterbium in LiF - YbF₃ binary melt.

また各レア・アース金属の溶解量の組成依存性をFig.14に示す。縦軸には溶融塩1molあたりのレア・アース金属の飽和溶解量を示し, 横軸にはLiF濃度を示す。この結果より, 各レア・アース金属の飽和溶解量を比較すると, LiF濃度が60mol%の場合ではYb > Pr > Nd > Laの順に前者ほど多く, LiF濃度の増加にしたがいそれぞれ異なる挙動を示すことが分かる。そこで金属の溶解にはLiF濃度が関与すると考えられることから, Fig.14の測定値から各レア・アース金属の飽和溶解量の実験式を導いた。それらの実験式を(9)式, (10)式, (11)式および(12)式に示す。

$$C_{La} = 4.3 \times 10^{-5} \cdot X_{LiF}^2 - 3.5 \times 10^{-3} \cdot X_{LiF} + 0.36 (T=1323K) \quad (9)$$

$$C_{Pr} = 6.4 \times 10^{-5} \cdot X_{LiF}^2 - 8.8 \times 10^{-3} \cdot X_{LiF} + 0.74 (T=1263K) \quad (10)$$

$$C_{Nd} = 1.4 \times 10^{-3} \cdot X_{LiF} + 0.31 (T=1323K) \quad (11)$$

$$C_{Yb} = 1.4 \times 10^{-5} \cdot X_{LiF}^2 - 4.9 \times 10^{-3} \cdot X_{LiF} + 0.7 (T=1213K) \quad (12)$$

ここでLiF濃度は X_{LiF} で示した。この結果, 金属La, PrおよびYbについてはLiF濃度の2次式で表されるが, 金属Ndについては1次式で表され, 各レア・アース金属の飽和溶解量はLiF濃度に依存することが分かった。以上の測定結果より, 従来ほぼ同一であると考えられていたレア・アース金属の飽和溶解量はレア・アースフッ化物の種類により異なることが分かった。その原因として溶融塩中におけるイオン種がフッ化物の種類によって異なるからであると推測された。

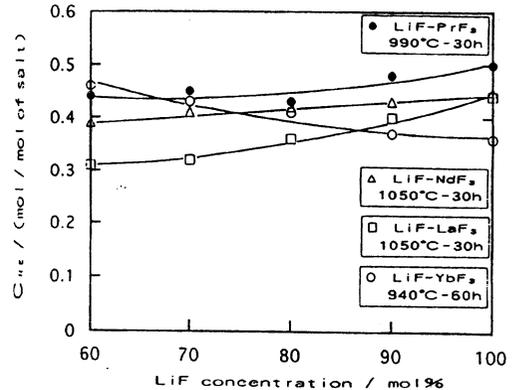


Fig.14 Composition dependence of saturated content of rare earth metals in LiF - REF₃ binary melt.

5. 結 言

レア・アース金属の熔融塩電解における電流効率低下の原因解明を目的とし、LiF-REF₃(RE : La, Pr, Nd, Yb) 2成分系熔融塩における各レア・アース金属の飽和溶解量を測定し、その溶解挙動について検討した。得られた結果は次のように要約される。

フッ化物系熔融塩中における金属 La, Pr, Nd および Yb の溶解反応は次の3つの形態で示されることが分かった。

- (1) 金属Laのように熔融塩中のレア・アースフッ化物濃度が増加するにしたがい飽和溶解量は減少するグループ
- (2) 金属PrおよびNdのように熔融塩中のレア・アースフッ化物濃度に関係なく飽和溶解量はほぼ一定であるグループ
- (3) 金属Ybのように熔融塩中のレア・アースフッ化物濃度の増加とともに飽和溶解量も増加するグループ

従来は化学的性質が似ているため飽和溶解量もほぼ同一であると考えられていたレア・アース金属であるが、実際は熔融塩中におけるイオン種が異なり、溶解反応形態が異なるため飽和溶解量も異なることを見出した。さらにこれらの溶解挙動の違いがレア・アース金属のフッ化物浴熔融塩電解における電流効率低下の原因の一つであると推測された。

参 考 文 献

- (1) Gschneider, Jr, K. A. and Eyring, L. : Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol.1, North - Holland Publishing Company,(1978)
- (2) 山内睦文, 坂尾弘, 増子昇 : 鉄と鋼, 71, 652(1985)
- (3) 大町良治 : 日本鉱業会誌, 58, 29(1988)
- (4) 伊藤勝久, 中村英次, 佐々木茂明 : 住友軽金属技報, 29, 29(1988)
- (5) 伊藤勝久 : 工業レアメタル, No104, 52(1992)
- (6) 玉村英雄 : 電気化学, 59, 385(1991)