

氏名	Kim 金	Ki 基	Ho 浩
授与学位	工学博士		
学位授与年月日	昭和 62 年 3 月 25 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻		
学位論文題目	溶融 $\text{LaCl}_3\text{-MCl}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) 2 成分系の 物理化学的性質に関する研究		
指導教官	東北大学教授 江島 辰彦		
論文審査委員	東北大学教授 江島 辰彦	東北大学教授 萬谷 志郎	東北大学教授 白石 裕

論 文 内 容 要 旨

本研究においては希土類元素の溶融塩電解浴の物理化学的諸性質を明らかにしかつそれらの融体中に存在する構成種について検討することを企画した。対象としたものは LaCl_3 とアルカリ金属塩化物の2成分系混合溶融塩であり、これらについて密度、電導度および粘度を正確に測定し、その結果に基づいて融体中における LaCl_3 の存在形態に及ぼすアルカリ金属塩化物の影響を明らかにすることを目的とした。以下にその研究結果を要約する。

第1章は緒論で、希土類元素の実用的重要性、従来の研究概況、本研究の目的および各章の概要について述べている。

LaCl_3 を含む混合溶融塩系に関する研究報告は少なく、また報告者により測定値がかなり異なっている。特に電導度においては一部の系についてしか報告がなく、粘度に至っては皆無といって差し支えない。また報告されている測定値も組成依存性のバラツキが大きいなど正確さおよび精度の両面において十分なものとは言い難いのが現状である。

本研究では以上の現状を勘案して信頼性の高い物性値を得ることに最大の配慮を払い、精度の高い測定法を選んで系統的に測定を行いその結果に基づいて塩化ランタンを含む溶融塩系の電解浴としての特性を検討するとともに融体を構成するイオン種の変化に及ぼすアルカリ金属イオンの違いによる影響について検討することを目的とした。

第2章は本研究で対象とした溶融 $\text{LaCl}_3\text{-MCl}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) 2成分系の密度について述べ

ている。

LaCl_3 を含む熔融塩系は吸湿性が強く、加水分解し易いため清浄度の高い融体が得難い。本研究ではこの点を考慮し純度の高い無水塩化ランタンを得ることに注意を払い水和物から精製して試料とした。密度の測定法としては透明石英製のU字管と内部が透視可能で広い均熱帯を持つ gold furnace を用いるマンメータ法を採用した。本研究で対象とした各2成分系の全組成範囲にわたって液相線温度直上から約1200 Kまでの温度範囲で測定した。密度は熔融 LaCl_3 およびいずれの組成の混合熔融塩においても温度の上昇とともに直線的に減少した。またいずれの2成分系においても密度は LaCl_3 の増加に伴って増加した。得られた結果から密度を温度と組成に関する三次関数として最小自乗法によって求めて表した。これより導いたモル体積の1200 Kでの組成依存性をプロットした結果全組成範囲でモル体積はアルカリ金属の原子番号順に大きくなった。またモル体積の加減則よりの偏倚量は LaCl_3 - LiCl 系で極めて小さいが、他の2成分系では正でありアルカリ金属の原子番号順に大きくなる傾向を示し、 LaCl_3 - CsCl 系では4%以上の偏倚を示した。偏倚量が最大を示す組成は系によってやや異なるものの LaCl_3 - LiCl 系を除いてほぼアルカリ金属塩化物60 mol%付近に存在した。融体の凝集力を表す尺度である熱膨張係数も各2成分系においてアルカリ金属塩化物の増加に伴って大きくなる傾向を示した。各成分塩の融体中における挙動を検討するため部分モル体積を求めた。 LaCl_3 の部分モル体積は LaCl_3 - LiCl 2成分系を除いてアルカリ金属塩化物含有量が40 mol%以上になると急激に増加した。アルカリ金属塩化物の部分モル体積は LaCl_3 の増加に伴って大きくなるが全組成範囲にわたって比較的ゆるやかに変化した。以上の結果より LaCl_3 の混合熔融塩中における存在形態が純 LaCl_3 のそれとは異なるものであり、その原因は錯イオン種の生成にあり、この錯イオンは成分塩よりも大きな体積を有するものと考えた。

第3章は各2成分系の電導度について述べている。

電導度は融体のイオン性に関する直接的情報を提供する。本研究では交流ブリッジ法で電導度の測定を行った。測定用のセルはU字型キャピラリーを有する透明石英製であり白金電極を用い融体中一定深さを保つようにながら測定した。得られた各2成分系の電導度はいずれの組成においても温度の上昇とともにその傾きを減じながら増加したので電導度を温度の二次関数で近似した。電導度は各2成分系において LaCl_3 の増加とともに小さくなる傾向を示したが LaCl_3 - CsCl 2成分系においては純 CsCl の電導度が最も大きく最小値を有する組成依存性を示した。1200 Kにおける電導度の組成依存性はいずれの2成分系においても下に凸の曲線となり、その絶対値は LiCl 系、 NaCl 系、 KCl 系、 CsCl 系の順に小さくなった。融体の電導性を評価するため各2成分系の1200 Kでのモル電導度を算出し組成に対してプロットした結果いずれの2成分系においても単純加減則より負の偏倚を示し、その偏倚量はアルカリ金属塩化物60 mol%付近の組成で最大となった。また混合するアルカリ金属塩化物の原子番号順に偏倚量も増大し、最も大きな LaCl_3 - CsCl 系では40%以上もの偏倚を示した。

このような現象よりこれらの2成分系では寸法の大きな錯イオンが生成し、その移動度が小さいため錯イオンが多く生成する組成ではイオンすなわち電荷移動の担体の総数が減少し電導度が低下するものと考えた。またアルカリ金属カチオンの違いによる電導度の変化は生成する錯イオンの安

定性が異なるためと考えた。

第4章は各2成分溶融塩系の粘度についてのべている。

粘度は輸送特性のうち運動量の移動を示す性質で液体を構成する粒子種に敏感に左右されると考えられる。本研究では密度測定時と同じく gold furnace と透明石英製の懸垂液毛細管粘度計を用いて各2成分系全組成にわたり液相線直上から約 1200 K までの温度範囲で粘度を測定した。試料は濾過した融体をそのまま粘度計に流入して測定を行った。用いた粘度計は予め蒸留水によって装置定数を決定するとともに、毎測定後も装置定数の再決定を行い毛細管の腐食状態を検討した。測定した結果は Andrade 式によって整理し温度の関数として表した。粘度はいずれの2成分系においても純粋な LaCl_3 において最も大きく、アルカリ金属塩化物の増加とともに小さくなる傾向を示した。1200 K での粘度の対数の組成依存性はいずれの2成分系においても上に凸の曲線となり各2成分系の差は小さい。その大きさの順番は、 LaCl_3 付近の組成では CsCl 系 $>$ KCl 系 $>$ LiCl 系 $>$ NaCl 系であるのが、アルカリ金属塩化物付近の組成では NaCl 系 $>$ KCl 系 $>$ CsCl 系 $>$ LiCl 系の順番に逆転する傾向を示した。一方、Andrade 式から計算される粘性流動の見掛けの活性化エネルギーはいずれの2成分系においても上に凸の曲線となり、各2成分系全組成範囲でアルカリ金属の原子番号順に大きくなる。すなわち、アルカリ金属の原子番号順にしたがって流動性を妨げるものが多くなり、この原因として錯イオンがあると考えた。

第5章は混合溶融塩系の融体中に存在するイオン種に関する検討結果を述べている。

以上の密度、電導度および粘度の測定結果に基づいて塩化ランタンを含むアルカリ金属塩化物との2成分系混合溶融塩の構成イオン種について検討を加えた。検討に当たっては原子価とイオン半径の関係を基本とした錯イオン形成条件および LaCl_3 と同一原子価で錯イオン形成が認められている AlCl_3 系との比較を行った。また本2成分系に対する状態図による生成可能な錯イオン種の推定および同一融体に対しての他の研究者の結果との生成錯イオン種に対する類推の比較を行った。

以上のことより LaCl_3 とアルカリ金属塩化物の混合溶融塩系には錯イオンが存在することが予想されるがこれと本研究で得られた密度、電導度および粘度の測定結果を併せて考えてみる。モル体積の加成則よりの偏倚量である過剰モル体積およびモル電導度の加成則よりの偏倚量は LaCl_3 - CsCl 系で CsCl 約 60 mol % の組成で各々最大値約 4 % および最小値 - 40 % を示した。また、 LaCl_3 - KCl 、 LaCl_3 - NaCl および LaCl_3 - LiCl の順に加成則に近付いていく。粘度についてはアルカリ金属塩化物の場合、アルカリ金属の原子番号順に粘度が低下するのに対し、混合塩においてはこの順に粘度が増大する傾向がみられる。このようにいずれの物理化学的性質においてもアルカリ金属の原子番号順、言い替えればアルカリ金属イオン半径の増大にともなって加成性からの隔たりが大きくなる傾向がはっきり現れている。錯イオンの生成は La^{3+} とアルカリ金属イオンとの Cl^- イオンに対する受容体としての競合であるから Cl^- に対する受容体としての性質が弱くなる順に錯イオンが生成し易くなる。また錯イオンの生成は系内における正味の電荷の減少を伴い系全体として凝集力を低下させるからモル体積は一般には増加するし、通常はモル電導度の減少を招くこととなる。また錯イオンは単位イオンよりも大型であるから運動量の伝達を示す粘度が増加することとなる。本研究結果はこれを裏付けたものとなり LaCl_3 とアルカリ金属塩化物の混合溶融塩系におい

で錯イオンが存在することは間違いないと考えられる。すなわちこの錯イオンはモル体積を増加させ、モル電導度を減少させ、また粘度を増加させるものと言うことができる。ただし、粘度は体積の増加によって低下する性質があるからこの効果を相殺する以上に粘性流動に対する抵抗は大きくなっているものと考えられる。

以上のことを総括すれば、 LaCl_3 - LiCl 系においては錯イオンの存在量は極めて少量であり、 LaCl_3 - NaCl 系においてはある程度存在し、 LaCl_3 - KCl および LaCl_3 - CsCl 系においてはかなりの錯イオンが存在するといえる。このような錯イオンはモル体積の増加、モル電導度の減少および粘度の増加をもたらす。錯イオン種の存在比の定量的な評価はできないが、 LaCl_4^- および LaCl_6^{3-} の両者が共存すると考えられる。

第6章は本研究で得られた結果を総括し、結論をのべている。

審査結果の要旨

最近、機能性材料として注目を集めている希土類金属は、金属熱還元法および熔融塩電解法によって製造されている。熔融塩電解法によって希土類金属を製造する場合、電解浴として希土類金属の塩化物あるいは酸化物に電導性向上および融点降下のための支持電解質を添加した混合熔融塩を用いるが、電解を効率良く行うための基礎資料となるこれら混合熔融塩系の物理化学的諸性質に関する報告は極めて少ない。本論文は、金属ランタン製造に用いられる塩化ランタン・アルカリ金属塩化物2成分系の密度、電導度および粘度などの基礎物性を系統的に測定し、電解浴としての特性を検討するとともに融体を構成するイオン種について考察を加えたもので、全編6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、塩化ランタンおよびアルカリ金属塩化物の精製、試料の調製、分析法および熔融 $\text{LaCl}_3\text{-MCl}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) 2成分系の密度の測定結果について述べている。密度の測定にはマンメータ法を用い、得られた結果から各2成分系の全組成範囲にわたるモル体積、過剰モル体積、部分モル体積、熱膨張係数の組成依存性を求め、これらの混合熔融塩系の体積挙動について検討している。

第3章では、交流ブリッジ法を用いて測定した電導度について述べている。測定結果からモル電導度、過剰モル電導度、電導の活性化エネルギーなどを求めてその組成依存性から電場の下におけるイオンの挙動について検討している。

第4章では、毛管法を用いて測定した粘度について述べている。粘度および粘性流動の見掛けの活性化エネルギーの組成依存性に基づいてこれら熔融塩系の粘性流動機構を考察している。

第5章では、第2章、第3章および第4章で述べた密度、電導度、粘度の測定結果および状態図やラマンスペクトル、混合熱など他の研究結果の総合的見地から塩化ランタンを含む混合熔融塩系に存在する構成イオン種について検討を加えている。 $\text{LaCl}_3\text{-MCl}$ 2成分系混合熔融塩では、アルカリ金属の原子番号が増加するに伴ない錯イオンが融体中に生成し易くなり、それがモル体積の増加、電導度の減少、粘度の増加をもたらすものであり、錯イオン種として LaCl_4^- および LaCl_6^{3-} の両者が共存することを見出している。これは新しい知見である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、金属ランタン製造の電解浴として用いられる熔融 $\text{LaCl}_3\text{-MCl}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) 2成分系混合塩の密度、電導度、粘度などの基礎物性を正確に測定し、電解浴としての特性、融体を構成するイオン種について解明を加えたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。