

氏 名	Zhu Hong Min 朱 鴻 民
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成元年 3 月 24 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	溶融アルカリ金属炭酸塩および硝酸塩の音波 スペクトロスコピー
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

液体の音波スペクトロスコピーによれば高精度で断熱圧縮率などの熱力学諸量を求めることができるとともに、体積粘性などの構造に敏感な輸送特性の決定が可能である。さらに音速あるいは吸収係数を周波数の関数として求めることにより、反応機構あるいは速度特性に関する知見を得ることが可能である。そのため、音波スペクトロスコピーは水溶液、常温有機液体について広く行われてきた。しかし、溶融塩のような高温液体に関しては報告が少なく、特に吸収係数については精度のよい測定がほとんど行われていないのが現状である。

本研究においては、高温用の熱媒体、燃料電池の電解質などとしての利用が期待されているアルカリ金属炭酸塩および硝酸塩を対象とし、音波スペクトロスコピーを行った。これらの融体の粘弾性特性値を精度よく決定するとともに、緩和特性およびそれらを支配する諸因子の効果を明らかにすることを目的とした。各単純塩の他に、実用系成分を配慮してさらに混合則を明らかにするために、ナトリウム塩を含む二成分系混合塩についても測定を行った。これらの融体について、密度、超音波伝播速度、超音波吸収係数を、さらに $\text{NaNO}_3$ - $\text{CsNO}_3$ 二成分系混合溶融塩の極超音波の伝播速度を高精度で測定した。

本論文は六章から構成されており、以下に各章の要点を述べる。

## 第1章 緒 言

本章においては従来の研究状況，本論文の目的，意義を述べている。

## 第2章 単純塩および混合塩の密度

音波スペクトロスコピーでは音速および音波の吸収係数を周波数の関数として測定するが，圧縮率，体積粘性率などの粘弾性値を算出するには高精度の密度の測定値が不可欠である。本章においてはアルカリ金属炭酸塩および硝酸塩の密度の測定結果を述べている。

$\text{NaNO}_3\text{-MNO}_3$  ( $M=\text{Li, K, Rb, Cs}$ ) 二成分系の密度は，長い温度均一帯を持つ gold furnace, 透明石英製U字管を用いたマンメータ法で測定した。実験は各二成分系全組成範囲にわたり，液相線温度直上から，約 150K の温度範囲で行った。炭酸塩は石英に対して腐食性が強いのでマンメータ法は利用できない。そのため，装置材料の選択が自由であり，かつ高精度の測定が可能なアルキメデス法を用いた。実験装置は炭酸塩に十分な耐食性を有するコランダム質アルミナ製試料容器と白金製の垂りおよび差動式電子天秤より構成した。

得られた密度はすべての系において温度の上昇とともに直線的に減少する。二成分系融体の密度は組成とともに単調に変化する。密度の結果から，各二成分系融体のモル体積を決定した。 $\text{NaNO}_3\text{-MNO}_3$  ( $M=\text{Li, K, Rb, Cs}$ ) 二成分系までは第二成分のカチオン寸法が大きいほどモル体積は大きい。また，混合塩のモル体積はいずれの系においても，加成分を仮定して算出した値と誤差範囲内で一致しており，混合にともなう体積変化は検出できないほど小さい値である。測定におけるさまざまな誤差要因を考慮し，それを最小限に抑え正確な密度を決定している。

## 第3章 超音波の伝播速度

本章においては，パルス透過法で各アルカリ金属炭酸塩および硝酸塩の単純塩， $\text{NaNO}_3\text{-MNO}_3$  ( $M=\text{Li, K, Rb, Cs}$ ) および  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-M}_2\text{CO}_3$  ( $M=\text{Li, K, Cs}$ ) 二成分系混合塩，さらに  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  三成分共晶組成融体について，5～55MHz の周波数範囲で超音波の伝播速度を高精度で測定した結果を述べている。実験装置はUSスペクトロメータ，水晶発振子および音波伝導棒より構成された。硝酸塩の測定においては伝導棒には透明石英製棒を用い，炭酸塩の測定にはアルミナ単結晶棒を用いることにより高温でも安定で，高精度の測定が可能になった。

測定したすべての系において，音速は温度の上昇とともに単調に減少する。等温で比較すると，音速は測定周波数範囲内で周波数に依存せず，誤差範囲内で一定値を示す。そこで，超音波の音速から求めた体積弾性率，圧縮率および内部圧は平衡値であるとみなし，それらの熱力学量を各組成について，温度の関数として決定した。

単純アルカリ金属炭酸塩においては，融体の圧縮率はカチオン寸法の上昇とともに増大し，内部圧は減少する。このことはイオン性融体における主な作用力であるクーロン引力の低下とよく一致する。単純アルカリ金属硝酸塩においては， $\text{KNO}_3$ ， $\text{RbNO}_3$  および  $\text{CsNO}_3$  は炭酸塩融体と同様な圧縮率および内部圧のイオン半径依存性が認められた。しかし，最も小さいカチオンを有する  $\text{LiNO}_3$  についてはカチオン寸法と圧縮率および内部圧の間に見られる系統的な相関は認められず，

$\text{LiNO}_3$ の圧縮率は比較的に大きく、内部圧は小さい。これは $\text{LiNO}_3$ では寸法の小さい $\text{Li}^+$ イオンの強い分極作用で、イオン結合性が減少するため、融体の凝集力が低下することに因ると考えた。また、 $\text{NaNO}_3$ 融体にも $\text{LiNO}_3$ と類似した傾向があることが認められた。これらのことはX線や中性子回折による構造解析の結果とよく一致する。

炭酸塩は硝酸塩と類似した円盤状のアニオン構造を有するが、同じアルカリ金属塩融体においては、炭酸塩の圧縮率が小さく、内部圧が大きい値を示し、硝酸塩より凝集力が大きい。これはアニオン価数が大きいことによると考えた。

本研究では得られた高精度の密度および音速を用いて、 $\text{NaNO}_3-\text{MNO}_3$  ( $M=\text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) および $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{M}_2\text{CO}_3$  ( $M=\text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$ ) 二成分系混合塩の音波特性の定量的な検討を行った。混合塩融体の圧縮率は体積加成則を仮定して求めた値よりやや正に偏倚する。偏倚量はカチオン寸法差の増加とともに増大する。しかし、その偏倚量は $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$  三成分共晶組成融体を含むすべての測定した混合塩において1%以内であり、混合にともなう融体構造の変化が小さいと考えた。

Collins-Navidiの自由体積理論に基づき、各二成分系について音速の測定結果から融体の自由体積を計算した。アルカリ硝酸塩融体は炭酸塩よりも自由体積は大きい。混合塩融体の自由体積は組成加成性よりやや正に偏倚する。

#### 第4章 超音波の吸収係数

本章においては、パルス透過法を用い、各アルカリ金属炭酸塩および硝酸塩の単純塩、 $\text{NaNO}_3-\text{MNO}_3$  ( $M=\text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) および $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{M}_2\text{CO}_3$  ( $M=\text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$ ) 二成分系混合塩融体における超音波の吸収係数を測定した結果を述べている。吸収係数 $\alpha$ と周波数 $f$ の自乗の比 $\alpha/f^2$ を等温で比較すると、測定範囲(5~85MHz)で周波数に依存せず一定値を示し、この周波数範囲で、音波伝播の分散は生じていないことが分かった。これは音速の測定結果と一致する。

吸収係数の測定結果からすべての系について体積粘性を求め、温度の関数として決定した。体積粘性はいずれの系においても負の温度依存性を示す。体積粘性 $\eta_B$ とずり粘性 $\eta_S$ はほぼ同程度の活性化エネルギーを示し、その比 $\eta_B/\eta_S$ の温度依存性は小さい。一方、 $\eta_B/\eta_S$ の値は塩によって異なり、同じ硝酸塩あるいは炭酸塩においてはカチオン寸法の増加とともに増加する。

体積粘性の温度依存性および熔融塩の構造特性を考察した上で、本研究で対象とした熔融炭酸塩および硝酸塩の体積粘性は構造緩和によるものであると考えた。Hallの複状態モデルと空孔理論に基づいて計算を行ったところ、緩和強度は近似的に実測値と一致することが分かった。しかし、従来想定されている体積粘性とずり粘性の比 $\eta_B/\eta_S$ を計算すると、実測値と大きなずれが認められた。特に、大きいカチオンを有する塩においては、 $\eta_B/\eta_S$ の計算値は明らかに実測値より小さく、緩和時間を過小に評価する傾向がある。以上の考察で、体積粘性の緩和時間がずり粘性よりもイオン寸法に敏感であることが明らかにされた。熔融塩系において、体積粘性とずり粘性のプロセスを区別して理解する必要があることが判明した。

混合塩の体積粘性について、等温で組成依存性を調べることにより、小さいカチオンを有する塩

に支配されることが明らかになった。NaNO<sub>3</sub>（あるいはNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）をCsNO<sub>3</sub>、RbNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>（あるいはCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）のようなより大きい体積粘性を示す塩に添加すると、体積粘性は急激に減少する。このことより、混合塩の緩和過程は主に小イオンに支配されていることが分かる。なお、この現象をより小さい寸法を有するイオンによる励起作用によるものと考えた。

## 第5章 NaNO<sub>3</sub>-CsNO<sub>3</sub>二成分系の極超音波の音速および単一緩和理論による検討

本章においては、超音波の吸収係数が大きな組成依存性を示すNaNO<sub>3</sub>-CsNO<sub>3</sub>二成分系を例とし、レーザー光ブリュアン散乱実験を行い、数GHzの極超音波の伝播速度を決定した。散乱角を90°とし、全組成範囲にわたり実験を行った。

ブリュアン散乱法で得られた極超音波の音速はすべての組成において超音波より大きい値を示す。その差はCsNO<sub>3</sub>においては約60m・s<sup>-1</sup>、NaNO<sub>3</sub>においては約20m・s<sup>-1</sup>であり、混合組成においてはその中間の値である。

CsNO<sub>3</sub>においては、音速の分散量は明らかに測定誤差の範囲以上である。さらに極超音波の吸収係数を考察した上で、ブリュアン散乱で得られた音速を緩和の終了した値、すなわちCsNO<sub>3</sub>の緩和周波数はブリュアン散乱の実験周波数以下であると考えた。一方、NaNO<sub>3</sub>では、緩和周波数はさらに高周波数側にあると考えた。単一緩和理論に基づき、CsNO<sub>3</sub>およびNaNO<sub>3</sub>の緩和強度および緩和時間を計算した。混合塩については、緩和強度が組成に対し加成則に従うものと仮定し、パルス法で得られた音速と体積粘性より緩和時間を算出した。

以上の計算結果に基づき、各組成に対して、音速の分散曲線を推測し、ブリュアン散乱法で得られた音速の測定値をその分散曲線と比較すると測定誤差の範囲内でよく一致する。したがって、本二成分系においては、単一緩和理論で音速の分散挙動を記述できることが明らかとなった。

## 第6章 結 論

本章においては各章で得られた結果を総括し、溶融アルカリ金属炭酸塩と硝酸塩の音波特性を明らかにした結果を述べている。

## 審査結果の要旨

新エネルギー技術の開発研究の中で熔融塩は高温型燃料電池や二次電池の電解質、また高温用蓄熱材および熱媒体として注目され、熔融塩の物性値の正確な測定や構造に関する研究が期待されている。本論文は、熔融アルカリ金属炭酸塩およびアルカリ金属硝酸塩を対象として音波スペクトロスコーピーにより粘弾性特性値を精度よく決定したうえで、緩和特性およびそれらを支配する諸因子の効果を明らかにしたもので全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の目的と意義をのべている。

第2章では、音波スペクトロスコーピーに欠かせない密度を測定した結果をのべている。硝酸塩融体にはマノメータ法を、炭酸塩融体にはアルキメデス二球法を用いて誤差を最小限に抑え正確に密度を決定している。

第3章では、パルス透過法により測定した超音波の伝播速度について述べている。超音波の伝播速度より断熱圧縮率、内部圧などの熱力学定数を決定するとともに、融体構造との関連やカチオン寸法の効果を明確にしている。

第4章では、パルス透過法により測定した超音波の吸収係数について述べている。吸収係数より体積粘性を決定し、その温度依存性およびイオン寸法の効果について検討している。また、複状態モデルを適用し、体積粘性とずり粘性の緩和時間の差異がカチオン寸法の大きい系では顕著になることや混合塩の粘弾性挙動に及ぼすカチオン寸法の効果を明らかにしている。

第5章では、ブリュアン散乱法により測定した $\text{NaNO}_3$ - $\text{CsNO}_3$  2成分系混合塩の極超音波の伝播速度について述べている。極超音波の音速は超音波の音速より大きく、分散が認められた。その分散量が単一緩和理論を用いて良く記述できることを明らかにしている。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、熔融アルカリ金属炭酸塩およびアルカリ金属硝酸塩の対象として音波スペクトロスコーピーにより、断熱圧縮率などの熱力学定数を高精度で決定するとともに、融体の粘弾性挙動を単一緩和理論に基づき明確にしたものであり、金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

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。