

|         |                                            |
|---------|--------------------------------------------|
| 氏 名     | 鈴 木 正<br>すず き ただし                          |
| 学位の種類   | 工 学 博 士                                    |
| 学位記番号   | 論 工 博 第 243 号                              |
| 学位授与の日付 | 昭 和 44 年 1 月 23 日                          |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当                    |
| 学位論文題目  | 塩化物系溶融塩の電解によるウランおよびニオブの製造あるいは精製に関する基礎的研究   |
| 論文調査委員  | (主 査)<br>教 授 吉 澤 四 郎 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 舟 阪 渡 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

ウランは原子燃料として重要であり、またニオブは耐熱装置材料、原子炉材料、電子工業材料などとして近年その重要性が著しく増している。しかし、ウランおよびニオブは数多くの原子価をもつことができる複雑な構造の元素であり、しかも電気化学的に卑な金属であるため、比較的最近までその製造法が確立していなかった。それらの製造法は、いろいろな方法が提案されているが、いずれも開発途上にあり、経済的にウランおよびニオブを製造、精製するためには、それら製造および精製法に関する基礎的研究が要望される。

この論文は、この要望に応え、種々の利点を有する溶融塩電解法のうち、とくに塩化物系溶融塩の電解によるウランおよびニオブの製造あるいは精製法につき、その基礎を研究した結果をまとめたものであり、4編12章からなっている。

第1編は緒論であって、従来の研究を要約し、上記のような研究の意義および目的をのべている。

第2編は塩化物系溶融塩の電解によるウランの製造あるいは精製に関し、基礎的研究を行なった結果をまとめたもので4章からなっている。

第1章では電解浴として  $\text{UCl}_4$  とアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属化合物からなる系を用いた場合についてのべている。熱分析から求めた状態図をもとにして、溶融塩中に存在するウランの錯陰イオンの安定性を論じ、 $\text{UCl}_4$  の溶媒塩としてアルカリ金属塩化物が好ましいことを明らかにし、さらに、 $\text{UCl}_4$  約30重量%以下では  $450^\circ\text{C}$  においても  $\text{UCl}_4$  の電解が可能であることを明らかにしている。

第2章では電解浴の組成の選定に必要な電解浴の導電率についてのべている。 $\text{UCl}_4$ 、 $\text{UCl}_4\text{-KCl}$ 、 $\text{UCl}_4\text{-NaCl}$  および  $\text{UCl}_4\text{-LiCl-NaCl-KCl}$  系溶融塩の比導電率を測定し、溶融塩中でのイオン移動の活性化エネルギーを求め、導電の機構を明らかにすると同時に、第1章で論じたウランの錯陰イオンの存在をさらに明確にしている。

第3章ではアルカリ金属塩化物系溶融塩中のウランと低級塩化ウランの平衡関係を  $\text{LiCl-KCl}$  共融溶融

塩中における低級塩化ウラン—U系および  $\text{UCl}_3$ -U 系の電極電位を比較することにより考察し、熔融塩中の  $\text{UCl}_4$  はウラン電極と  $3\text{UCl}_4 + \text{U} \rightarrow 4\text{UCl}_3$  で表わされる反応をおこし、 $\text{UCl}_3$  に変わって平衡に達することを推定している。

第4章では第3章までに得られた基礎的研究をもとにして、不溶性陽極を用いた小形の電解槽を組み立て、 $\text{UCl}_4$ - $\text{LiCl}$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$  系熔融塩を電解した結果についてのべている。すなわち、分極電圧がアルカリ金属塩化物の分解電圧未満の場合にはおもに樹枝状のウラン結晶が得られ、一方分極電圧がアルカリ金属塩化物の分解電圧よりも大きい場合にはアルカリ金属イオンの還元によって生成したアルカリ金属によって塩化ウランが還元され、細かい粉末状のウランが得られることを示している。また、陰極および陽極における電流効率を測定し、それぞれ73%以下および85%以下と小さい結果を示しているが、これは  $\text{UCl}_4 + e^- \rightleftharpoons \text{UCl}_3 + \text{Cl}^-$  の反応が交互にくり返されるためであることを明らかにしている。さらに、これらの点を考慮した中形および大形電解槽を組み立て、電流効率をさらに約10%増加させることに成功している。

第3編は塩化物系熔融塩の電解によるニオブの製造あるいは精製に関し、基礎的研究を行なった結果をまとめたもので8章からなっている。

第1章ではニオブ塩化物のうち、安定の錯陰イオンを形成し、低凝固点を得易い塩化ニオブとして好ましい性質をもつ  $\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}$  が電解に適すると考え、その製造について研究した結果をのべている。すなわち、 $\text{NbCl}_5$  の水素還元による  $\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}$  生成機構、 $\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}$  の不均一化反応による分解機構の考察を行ない、 $550^\circ\text{C}$  で  $\text{NbCl}_5$  を水素還元することにより、 $\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}$  が収率約80%で得られることを明らかにしている。

第2章では電解浴として  $\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}$  とアルカリ金属化合物からなる系を用いた場合についてのべている。熱分析から求めた状態図をもとにして、熔融塩中に存在するニオブの錯陰イオンの安定性を論じ、 $[\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}]^{7-}$  イオンの存在を推定している。また、熔融塩の安定性を、蒸発する塩の重量から求め、溶媒塩として  $\text{KCl}$  が最もよく、温度はできるだけ低い方が好ましいことを明らかにしている。

第3章では電解浴の組成の選定に必要な電解浴の導電率についてのべている。各種塩化物熔融塩の比導電率を測定し、 $\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}$  濃度、浴の温度の関数としてイオン導電性を示す領域、電子導電性を示す領域を明らかにし、その原因を推定すると同時に、イオン導電性を示す  $\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}$  約5モル%以下温度  $7000^\circ\text{C}$  以下で電解を行なう必要があることを明らかにしている。

第4章ではアルカリ金属塩化物系熔融塩中のニオブと低級塩化ニオブの平衡関係を種々のアルカリ金属塩化物中における低級塩化ニオブ—Nb系および  $\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}$ -Nb系の電極電位の比較およびニオブ電極を陽極溶解した直後のニオブイオンの見掛けの原子価が約3.1であるという事実から考察し、平衡時の低級塩化ニオブは  $\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}$  であることを明らかにしている。

第5章ではクロノポテンシオメトリーにより  $\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}$  -アルカリ金属塩化物系熔融塩の電解機構を推定している。すなわち、 $[\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}]^{7-}$  イオンの電解は2段階ですすみ、第1段階の反応は  $[\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}]^{7-}$  イオンの拡散により律速される可逆反応であり、第2段階の反応は第1段階の反応で生成した  $\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}$  からニオブが生成する不可逆反応であることを推定している。

第6章ではクーロメトリーを用いて解析した結果をもとにして中間生成物として  $\text{Nb}_n\text{Cl}_{2n}$  ( $n$ は正整数) が生成していることを確認し、第5章の結果をさらに明確なものとしている。

第7章では  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$ —アルカリ金属塩化物系溶融塩中のニオブ陽極およびニオブ陰極の過電圧を測定し、その原因を明らかにしている。陽極および陰極の過電圧を小さくするためには  $\text{LiCl}$  含有量の少ない系が、陰極における過電圧を小さくするためには  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$  濃度を10重量%以下にするのが好ましく、陰極の回転などによって  $[\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}]^{7-}$  イオンの陰極表面への輸送が遅れないようにする必要があることなどを明らかにしている。

第8章は第7章までに得られた基礎的研究をもとにして、ニオブ陽極およびニオブ陰極を用いて  $600^\circ\text{C}$  において  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$  (5.0重量%)— $\text{LiCl}$ — $\text{NaCl}$ — $\text{KCl}$  (モル比 1:2:2) 系溶融塩を電解した結果についてのべ、陰極の表面に  $[\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}]^{7-}$  イオンが十分に輸送されるように電解ソウを設計することにより、樹枝状の結晶が得られることを明らかにしている。また、中間に生成する  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$  の不均一化反応をおさえることにより電流効率を向上させることができることを明らかにしている。

最後に第4編に本研究全体を総括し、結論としている。

## 論文審査の結果の要旨

ウランは原子燃料として重要であり、またニオブは耐熱装置材料、原子炉材料、電子工業材料などとして近年その重要性が著しく増している。ウランおよびニオブは、一般にはそのハロゲン化物および酸化物を金属、炭素あるいは水素などを用いる還元法により製造あるいは精製されている。一方、ウランおよびニオブを電解により製造あるいは精製する方法は、還元剤を必要とせず、しかも比較的低い温度で行なえ、電解条件を変えることにより、種々の形状の金属を純度の高い状態で得られることが期待できる。電解法はいまだ十分な電解条件が確立されておらず、電解を行なう場合に必要の諸条件の検討が要望されている。

著者はこの要望に応え、とくに塩化物系溶融塩を用いる電解法が電解温度の低下、鉍石から電解までの工程が乾式法のみで行なえるなどの利点があることに着目し、塩化物系溶融塩を用いた電解によるウランおよびニオブの製造あるいは精製法につきその基礎を研究し、電解法を採用する場合の指針を得ようとしたものである。

前半はウランの製造あるいは精製に関し、基礎的研究を行なった結果をまとめたものである。まず、 $\text{UCl}_4$  の溶媒塩としてアルカリ金属塩化物が好ましく、 $450^\circ\text{C}$  においても  $\text{UCl}_4$  約30重量%以下であれば電解が可能であることを明らかにし、溶融塩中ではウランは錯陰イオンとして存在すること、また電解中ウラン電極と反応して  $\text{UCl}_3$  となって平衡が保たれていることを推論している。つづいて、 $\text{UCl}_4$ — $\text{LiCl}$ — $\text{NaCl}$ — $\text{KCl}$  系溶融塩を不溶性陽極を用いた種々の大きさの電解ソウ中で電解し、分極電圧をアルカリ金属塩化物の分解電圧未満に保つことにより樹枝状のウラン、結晶が採取できることを示し、さらに、電流効率低下の原因が  $\text{UCl}_4 + e^- \rightleftharpoons \text{UCl}_3 + \text{Cl}^-$  の反応によることを明らかにし、これを防ぐような電解ソウを設計することにより、陰極電流効率を83%にまで上げることに成功している。

後半はニオブの製造あるいは精製に関し、基礎的研究を行なった結果をまとめたものである。まず、電

解用の塩化ニオブとして安定な錯陰イオン，低い凝固点が得られる  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$  の製造について検討し， $550^\circ\text{C}$  で  $\text{NbCl}_5$  を水素還元することにより， $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$  が収率約80%で得られることを明らかにしている。つづいて，溶媒塩としてアルカリ金属化合物を用いた場合，浴中で  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$  は  $[\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}]^{7-}$  イオンとして存在することを推論し，溶媒塩としては  $\text{KCl}$  がその安定性から好ましいことを明らかにすると同時に，浴がイオン導電性を示す  $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$  約5モル%以下，温度  $700^\circ\text{C}$  で電解を行なう必要があることを明らかにしている。また，クロノポテンシオメトリーおよびクーロメトリーを用いて電解機構を調べ，電解は  $[\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}]^{7-}$  イオンの拡散により律速される  $\text{Nb}_n\text{Cl}_{2n}$  ( $n$  は正整数の可逆反応につづいて， $\text{Nb}_n\text{Cl}_{2n}$  からニオブが生成する不可逆反応を経由し進行することを推論し，電解時の過電圧を小さくするためには， $\text{LiCl}$  含有量の少ない， $\text{Nb}_3\text{Cl}_8$  濃度10重量%以下の系を用い，陰極の回転などによって  $[\text{Nb}_3\text{Cl}_{15}]^{7-}$  イオンの陰極面への輸送を促進させる必要があることを明らかにしている。さらに，これらの結果を十分考慮した電解ソウを設計し，電解を行ない，樹枝状のニオブ結晶を採取すると同時に電流効率の低下の原因が中間生成物の不均一化反応によることを解明し，さらに高い電流効率で電解を行なうための有力な指針を示している。

以上要するにこの論文はウランおよびニオブを製造あるいは精製する一手段としての電解法を実用化するために，ウランおよびニオブの塩化物系溶融塩の物理化学的性質を検討し，さらに，電解を行なうための基礎的諸条件を検討している。また，これらを基礎に電解最適条件を求めることにより，従来の電解法の改良，さらにすすんで新しい電解法の開発のための新しい多くの指針を提供している。このように本論文の内容は学術上ならびに工業上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の価値を有するものと認める。