

氏 名	金 榮 瑤 ギム ヨン チヤン
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 637 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 原 子 核 工 学 専 攻
学位論文題目	THERMOCHEMICAL STUDY OF LANTHANOID ELEMENTS AND THEIR HALIDES (ランタノイド元素及びそれらのハロゲン化物の熱化学的研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 大 石 純 教 授 兵 藤 知 典 教 授 端 野 朝 康

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、フッ素ボムカロリメトリーを用い、Nd ほか7種類のランタノイド元素の三フッ化物の生成熱を測定し、標準生成エンタルピーなどの熱化学的量を求めるとともに、ランタノイド元素の原子価に着目し、ランタノイド金属が通常としているⅢ価から仮想されたⅡ価への原子価変化に伴うエネルギー量を推定し、二ハロゲン化物ならびにⅡ価水溶液イオンの標準生成エンタルピーを求めてその安定性を検討し、さらにアクチノイド元素についても考察した結果をまとめたものであって、緒論と2篇とよりなっている。

第1篇は、8種類のランタノイド三フッ化物の標準生成エンタルピーをフッ素ボムカロリメトリーにより決定した結果を述べたものである。第1章では、従来他の種々の方法で測定された標準生成エンタルピーの値を検討して相互に大きな不一致のあることを指摘し、直接的な測定法であるフッ素ボムカロリメトリーの使用の必要性を説いている。第2章は、本研究に用いたランタノイド金属試料及び補助材料について記したもので、とくに前者に含まれる不純物を明らかにしている。第3章は実験装置を述べたものである。第4章では、測定で得られたデータに対する種々の熱化学的補正法、熱量計システムのエネルギー当量の測定結果、予備観察結果ならびに著者が工夫を加えた生成熱測定実験の方法を記述している。第5章では、測定対象とした各ランタノイド元素についての測定結果と、それより導出された標準生成エンタルピー、標準生成自由エネルギーなどの熱化学的量を示し、従来の諸家の値と比較検討している。第6章では、以上を総括した上、諸家の値との不一致点について、それが用いた方法の差異に由来するものであることを論じ、フッ素ボムカロリメトリーが、より確度の高い値を与えていることを示している。

第2篇は、ランタノイド元素及びその二ハロゲン化物、Ⅱ価水溶液イオンの熱化学的性質を、原子価変化に伴うエネルギーに基いて検討し、アクチノイド元素についても考察を試みたものである。第1章では、ランタノイド元素の電子配置と熱化学的性質との関連について述べ、とくに4f電子の挙動の重要性に言及している。第2章は、ランタノイド金属のⅢ価からⅡ価への原子価変化に伴うエネルギーの推定

について述べたもので、第2篇の所論の基盤をなしている。ランタノイド元素二塩化物の標準生成エンタルピー対原子番号の関係が、ランタノイド金属の標準昇華エンタルピー対原子番号の关系到きわめて類似した二重周期性をもつことに注目し、通常Ⅲ価であるランタノイド金属がⅡ価を呈すると仮想して、Ⅲ価からⅡ価への原子価変化に伴うエネルギーを算出している。ついで第3章において、この手法を二フッ化物、二シウ化物及び二ヨウ化物に適用し、これら二ハロゲン化物の標準生成エンタルピーを算出し、さらにⅢ価—Ⅱ価ハロゲン化物間の不均化反応の標準エンタルピー変化を求めてⅡ価ハロゲン化物の安定性を論じ、検証されている若干の二ハロゲン化物の安定性とよく一致することを示している。第4章は、水溶液中でのランタノイドイオンの熱化学的性質を考察したものである。上記の手法を適用して、Ⅱ価イオンの標準生成エンタルピーを求め、この値よりⅢ価—Ⅱ価イオン間の還元電位を導出し、他の方法を用いて算出された従来の値とよく一致することを示している。また、第3イオン化ポテンシャルともよく関係づけられると述べている。第5章はアクチノイド元素の原子価変化に伴うエネルギーを考察したものである。アクチノイド元素は5f電子によって性格づけられ、かつその原子価はⅡ価よりⅣ価或いはそれ以上にまで多岐にわたって複雑である。著者は、アクチノイド金属のⅡ価及びⅢ価状態を想定し、それぞれの状態を含む二つの熱化学サイクルを組み合わせてⅢ価からⅡ価への原子価変化に伴うエネルギーを推定する方法を提案して、その値を求めている。この推算に用いた補助の熱化学的量には推算値或いは仮定値が含まれているので、求められた値そのものには不確かさが残るが、アクチノイド元素系列にわたる原子価変化に伴うエネルギーの変化の様子は、Ⅲ価—Ⅱ価水溶液イオンの還元電位の変化の様子と全く類似の傾向を示しているので、この手法はアクチノイド元素にも充分適用でき、今後さらに正確な考察を進める手がかりを与えるとされている。第6章は、第2篇の結果を要約したものである。

論文審査の結果の要旨

ランタノイド元素の中のいくつかは核燃料の核分裂生成物として現われ、原子炉の中性子経済並びに廃棄物の放射能に大きなかわりをもつと共に、またその核特性を生かして原子炉材料として利用されている。一方、核燃料物質のフッ化物は、ウランの精製、濃縮などに登場しているが、さらに将来、フッ化物揮発法による再処理、或いはフッ化物熔融塩燃料炉に大きな役割を果すものと期待されている。

本論文は、この2つの観点から、ランタノイド三フッ化物の基本的量の1つである生成熱の測定結果を述べると共に、ランタノイド元素が4f電子によって特徴づけられることに着目し、ハロゲン化物全般について、4f電子の移動による原子価の変化に伴うエネルギーを提案してその有用性を論じたものであって、得られた成果の主なものは以下のとおりである。

(1) 三フッ化物の生成熱の測定に当って、ランタノイド金属試料とフッ素ガスとを直接反応させるフッ素ボムカロリメトリーがもっともすぐれた測定法であるとして、とくにフッ素ガスと反応し難い重いランタノイド金属の場合について種々の工夫を加えた結果、この測定法の確実な適用を可能にした。

(2) Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Ybを対象にして測定を行い、とくに試料中に含まれる酸素はじめ種々の不純物が発生熱量に与える影響を厳密に検討、考察している。従来の他の方法は、数種類のプロセスの組合わせより推定するもので、導出された値には多くの誤差を含み得るが、本測定法は直接的な方

法であるため、得られた測定結果及びそれより導出される熱化学的諸量の確度は、従来の文献値と比較して高いものがあり、この方面の研究分野で高い評価を受けている。

(3) ランタノイド金属の標準昇華エンタルピー対原子番号の関係とランタノイド二塩化物の標準生成エンタルピー対原子番号の関係とがきわめて類似した二重周期性をもち、プロセスにおける4f電子の数の増減による原子価の変化がプロセスに伴なうエネルギーの変化に影響を与えることに注目して、通常Ⅲ価の電子配置をもつ多くのランタノイド金属に対してⅡ価の状態を想定し、Ⅲ価からⅡ価への原子価変化に伴なうエネルギー ΔH_{vc} (Ⅲ $\rightarrow$ Ⅱ)を算出している。そして既知の三ハロゲン化物の標準生成エンタルピーと ΔH_{vc} (Ⅲ $\rightarrow$ Ⅱ)とから二ハロゲン化物の標準生成エンタルピーを推算し、格子エネルギーから求めるなどの他の方法からの推算値と非常によく一致することを見出している。さらに、三ハロゲン化物と二ハロゲン化物との間の不均化反応エンタルピーを求め、二ハロゲン化物の安定性を論じている。この議論によって、比較的安定ないくつかの二ハロゲン化物の存在が認められるが、その中には検証されているもの、或いは最近存在の有望視されているものがある。

(4) この手法をランタノイド元素の水溶液イオンにも適用してⅡ価イオンの標準生成エンタルピーを推算し、この値よりⅢ価イオンからⅡ価イオンへの還元電位を求め、この値が、中性原子の電子配置のエネルギー差から分光学的に計算する方法や他の複雑な熱化学サイクルから計算する方法によって求められる値と非常によく一致することを示している。また第3イオン化ポテンシャルともよく関係づけられることを示している。(3)及び(4)の成果は、原子価変化に伴なうエネルギーの着想がすぐれており、推論の手法がきわめて有用であることを表わすものである。

(5) さらにこの手法を、5f電子によって性格づけられるアクチノイド元素に適用して原子価変化に伴なうエネルギーを求め、水溶液イオンの還元電位と対応関係にあることを見出している。アクチノイド元素の原子価はⅡ価からⅣ価或いはそれ以上にまで多岐にわたり、かつエネルギー計算の基準物質となるものの正確な熱化学量は現在ほとんど未知であるため、ランタノイド元素に対する程的確な結論は下せないが、今後のこの分野の研究の手がかりを与え、方向づけをしたものと言うことができる。

以上要するに、この論文は、主としてランタノイド元素とそのハロゲン化物を熱化学の立場から研究し、熱化学的諸量を従来より正確に決定するとともにその安定性について新しい知見を得たものであって、学術上また工業上寄与するところが少ない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。