

氏 名	中 島 剛
	なか じま つよし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 829 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 11 月 25 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	Study on Liquid Metal-Molten Salts Emulsion (液体金属-溶融塩エマルジョンに関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 森 山 徐 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は液体金属-溶融塩系である金属リチウムとその塩化物および金属マグネシウムとその塩化物について、液体金属の溶解とコロイド的微粒子分散を比較検討し、さらに、溶融塩への塩素の溶解度を測定して溶融塩電解における電流効率低下におよぼす影響を論じたもので、緒言、6章、結言からなっている。

緒言では液体金属-溶融塩系に関する研究の歴史的経過およびこの研究の目的を述べている。

第1章では溶融塩化リチウムに対する金属リチウムの溶解現象をとり上げ、原子規模の大きさで溶解する物理的な（真の）溶解のほかにはコロイド的微粒子分散があることを述べている。雰囲気中に酸素、窒素、水分などが少量存在してもリチウムの溶解量が著しく増加する現象を観測している。この現象は酸素、窒素、水分とリチウムとの反応で生成する酸化リチウム、窒化リチウムが $\text{Li(1)}-\text{LiCl(1)}$ 系の乳化剤として作用し、エマルジョンが生成されるという観点から考察したものである。既知量の酸化リチウムを含む塩化リチウム中の溶解リチウム量を測定し、リチウムのコロイド的微粒子分散に、酸化リチウムが乳化剤として作用することを示している。また、液体リチウム-溶融塩化リチウム溶液の電導度に大きな変化が観測されないことからリチウムが微粒子状で分散していることを示している。

第2章ではリチウム-塩化リチウム系およびリチウム-塩化リチウム-塩化カリウム共融塩系の真の相互溶解度を測定し、熱力学的考察を他の系と比較して論じている。リチウム系の相互溶解度はナトリウム、カリウム系よりも小さい。また、リチウムの溶解度から偏晶温度 (monotectic temperature) を計算し、 LiCl の融点より 2°C 低い 608°C を得ている。さらに、リチウムの溶解に KCl は希釈剂的役割しか演じないことを指摘している。リチウム-塩化リチウム系の臨界共溶温度を求めるためにモリブデン製密閉セルを考案して示差熱分析を行なっているが、相変化は観測されておらず、この系は臨界点をもたないのではないか述べている。塩化リチウムの融点以下で、液体リチウムへの固体塩化リチウムの溶解のエンタルピー変化を求めているがその値は $\text{Na}-\text{NaCl}$ 系、 $\text{K}-\text{KCl}$ 系の場合より小さくなっている。また、リチウム系

はナトリウム-塩化ナトリウム系より混合の過剰エントロピーが小さいことを指摘し、比較的低温では正則溶液に近いことを示している。

第3章では熔融塩に対するリチウムの分散が溶媒の種類によっていかに変化するか、また、乳化剤とみられる酸化リチウム、窒化リチウムの化学的親和力がリチウム粒子のコロイド的安定性におよぼす影響を論じている。熔融塩と液体リチウムに対する酸化リチウム、窒化リチウムの溶解度が大体等しいリチウム-塩化リチウム系、リチウム-塩化リチウム-塩化カリウム系ではリチウム粒子は安定で多量に分散し易く、酸化リチウム、窒化リチウムを溶解しやすいフッ化物系、あるいは、溶解しにくい塩化ナトリウム-塩化カルシウム系に対しては化学的親和力のアンバランスが生じるため、リチウムの分散がしにくいことを述べている。

第4章ではリチウム-塩化リチウム系エマルジョン中のリチウム粒子の濃度、安定性、粒径を調べている。リチウムは自然乳化によって極めて多量に分散し、また、酸化リチウム、窒化リチウムを添加して攪拌を行えば酸化物、窒化物の乳化作用によりリチウムの分散量は増加する。また、一度分散したリチウムは酸化、窒化反応を受けなければ長時間にわたって凝集、合一することなく、また、系を凝固させて後再度液体状態に戻しても、ほとんど前と同じ性質を示すと述べている。走査型電子顕微鏡により顕微鏡写真を得て、種々の因子を考慮した上でリチウム粒子の粒径の分布を求めている。

第5章では熔融塩に対するマグネシウムの分散の機構をリチウム系と対比しつつ考察し、あわせて分散したマグネシウムの安定性および粒径におよぼす因子について検討している。マグネシウムと塩化マグネシウム-塩化カリウムの混合系に少量の酸化マグネシウムを添加して攪拌を行い、液体状態と固化状態の顕微鏡観察を行なっている。マグネシウムの分散状況、酸化マグネシウムの効果を検討してマグネシウムの亜酸化物の被膜生成によって分散するという新しい見解を提出している。また、分散したマグネシウムは液体状態および溶媒の凝固に対して極めて安定であると述べている。マグネシウムの粒径は攪拌速度、温度、酸化マグネシウムの添加量などが増加するにつれて減少することを示している。

第6章では熔融塩化物に対する塩素の溶解度を測定し、熔融塩電解における電流効率低下におよぼす影響をみている。塩素の溶解度は非常に小さく吸熱溶解を示すことから希ガスの溶解に類似しているが、溶解速度は熔融塩中の熱対流により促進されることを示している。

結言は各章で得られた結論をまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

この論文は高温反応における金属の製錬や精製、あるいは高温電池などの熔融塩と液体金属からなる系において起こる金属霧 (metal fog) 現象に関連して、電流効率の低下、又は、金属の消耗を熔融塩中への金属の分散現象として界面化学的に研究したものである。著者はもっとも活性で重要な金属、リチウムと比較のために2価のマグネシウムとの両金属の系について、2, 3の実験法を考案し、初めて液体金属-熔融塩系エマルジョンを検討したもので、得られた成果の主なものは次の通りである。

1. 従来の溶解度測定装置ではリチウムの熔融塩化リチウム中への溶解量が長時間において増加することに着目し、二重型完全密閉装置を試作して測定し、リチウムの溶解には真の(物理的)溶解と微粒子分

散による見掛けの溶解があり、前者は 662°C で $0.66\text{mol}\%$ と一定であるが、後者は僅かな酸素や窒素の存在によって大きく影響をうける、また、前者と異なり電子伝導への寄与は全くみられない。

2. Li-LiCl , Li-LiCl-KCl (eut.) 系の相互溶解度を測定し、他のアルカリ金属系の値と比較検討して熱力学的考察を行ない、それらの溶液は正則溶液に近いことを示し、偏晶温度を求めている。また、電解浴としての KCl 共晶組成の効果は Li の溶解度の極めて低いことによること、また、液体リチウムへの LiCl の溶解熱が他の塩のそれに比較してかなり低いことなどを明らかにした。

3. リチウムの分散量は乳化剤としての役割を演じる酸化物、窒化物の液体金属と熔融塩への溶解度の等しいものほど大きく、その異なるものは小さいことを種々の系より実験的に求め、分散機構を推定した。

4. LiCl 中に分散している Li 粒子の径は $0.3\sim 0.9$ ミクロンの範囲であり、その濃度は自然乳化で $17\text{mol}\%$ 、強制的乳化ではその2倍にも達する。エマルジョンは安定で凝固、再融解を繰返してもほとんど変化をうけない。

5. $\text{Mg(l)}\text{-MgCl}_2\text{(l)}\text{-KCl(l)}$ 系では酸化物が乳化剤として作用しエマルジョンを生成するが、自然乳化は起こりにくい。これはリチウムの凝集力がマグネシウムのそれより低いからである。マグネシウム粒子表面は亜酸化物の固体被膜でおおわれており、凝集力の強いマグネシウムの凝集を抑制している。

6. 電流効率低下のもう一つの原因である塩素と金属との再結合を考え、塩素の熔融塩中への溶解熱および溶解速度を求め、その結果より希ガスと類似した機構を提案している。また、溶解速度は熱対流によって大きく加速されることを見い出すなど有用な情報を与えている。

以上要するに、この論文は液体金属-熔融塩系の金属の消失機構を界面化学的に研究して、その内容を明らかにすると共に、熔融塩系エマルジョンを新しく提案したものである。学術上、實際上寄与する処が極めて大きい。

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。