

JAERI-M

6 5 5 8

酸化リチウムの蒸気圧と水酸化リチウム
の解離圧(解説)

1976年6月

菊池武雄

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

酸化リチウムの蒸気圧と水酸化リチウムの解離圧 (解説)

日本原子力研究所東海研究所

燃料工学部

菊池 武雄

(1974年8月受理)

核融合炉用固体ブランケット材の候補者の一つとして提案されている酸化リチウムの蒸気圧と水酸化リチウムの解離圧に関する文献を調査してまとめた解説である。既報のデータを総合すると、酸化リチウムの蒸気圧は、1000℃においては $10^{-7} \sim 10^{-9}$ atm, 500℃において $\sim 10^{-20}$ atmの程度であり、水酸化リチウムの解離圧1000℃において $1 \sim 10^{-2}$ atm, 500℃において $10^{-3} \sim 10^{-7}$ atmの程度であることになる。

Vapor Pressure of Lithium Oxide and Dissociation
Pressure of Lithium Hydroxide (Review)

Takeo KIKUCHI

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai, JAERI

(Received August, 1974)

Literature on the vapor pressure of lithium oxide, a solid blanket material for the fusion reactor, and on the dissociation pressure of lithium hydroxide are reviewed. It is revealed that the vapor pressure of lithium oxide is $10^{-7} \sim 10^{-9}$ atm at 1000°C and 10^{-20} atm at 500°C , and the dissociation pressure of lithium hydroxide is $1 \sim 10^{-2}$ atm at 1000°C and $10^{-3} \sim 10^{-7}$ atm at 500°C .

目次なし

I ま え が き

核融合炉ブランケットの新しい設計構想の一つとして、固体ブランケット材、すなわちリチウム系セラミックス、あるいはリチウム系合金をブランケット材とし、ヘリウムガスを冷却材とする方法が最近提案され^{1,2)}、国際的な関心が高まりつつある。原研においては、酸化リチウム (Li_2O) をブランケット材とする核融合炉設計が提案され¹⁾、それに関連して炉物理、炉工学およびブランケット核化学に関する研究が進められつつある。しかし、このブランケット設計をさらに進展させるためには、 Li_2O の物理的性質、化学的性質についての信頼度の高い基礎物性データを必要とするにもかかわらず、それらに関する情報は少なくとも現在の所非常に乏しい。

設計に必要な基礎物性の概念、あるいはその問題点はいくつかあげられるが、当面の問題として、特に Li_2O の蒸気圧に関する信頼度の高いデータの入手や、ブランケット内で起る核反応に伴って生成される三重水素 (トリチウム, ^3H , T) と Li_2O とからなる系 ($\text{Li}-\text{O}-\text{T}$ 系) の熱化学的な挙動の解明は、トリチウムインベントリに関連する問題として、またトリチウム回収法をふくむブランケット全系の設計構想を左右するものとして、関心をはらわざるを得ない³⁾。このような要望や関心事に関連した問題点の解明は、これからの着実な研究の積み重ねに待たなければならないが、その研究へのアプローチの一つとして、 Li_2O の蒸気圧、および水酸化リチウム (LiOH) の平衡解離圧 ($\text{Li}_2\text{O}-\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$ 系における H_2O の平衡圧) に関する文献の予備的調査を行なった。以下の記述は、これらの問題に関する報告の中、筆者がこれまで入手できたもののいくつかを紹介するものである。

2 これまでの研究の概観

Li_2O の蒸気圧に関する研究は、Brewer らによって熱化学的検討が最初行なわれ^{4,5)}、その後、質量分光分析法による注意深い研究、あるいは蒸発成分 (Species) の赤外分光分析法による詳しい同定が行なわれた。また、 LiOH の解離圧に関する研究は、アルカリ水酸化物の相安定性の探究や、アルカリ酸化物の調製法にも関連して、すでに1908年に最初の報告があり¹³⁾、50年代から60年代にかけていくつかの研究が報告されている。それら研究の主なものを表2.1にまとめて示す。これら蒸気圧、解離圧の測定においては、試料の純度 (Li 以外のアルカリ金属、水、炭酸塩、水酸化物などの混入に伴う問題) の他、試料を収容する容器 (セルなど) の種類、あるいは測定系 (一般に真空系) 内の不純物混入などに注意が払われなければならない。また、質量分光分析法による測定の場合には、質量の一致した成分の同定に関する配慮 (表2.2) の他、蒸発成分のイオン化断面積の精密な評価などが問題となる。

図2.1は表2.1にあげた研究の測定結果、すなわち固体状 Li_2O から蒸発する Li_2O ガスの蒸気圧 ($\text{Li}_2\text{O}(s)$ をとりまく $\text{Li}_2\text{O}(g)$ の平衡圧)、および LiOH の解離反応 $\text{LiOH}(s) \rightarrow \text{Li}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$ における $\text{H}_2\text{O}(g)$ の平衡解離圧を温度の関数としてまとめて示したものである。実をいうと、 $\text{Li}_2\text{O}(s)$ を $\text{H}_2\text{O}(g)$ がとりまいている系における平衡圧の問題 ($\text{Li}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow 2\text{LiOH}$) が、ブランケット内反応に関して興味ある点であるがこの図では割愛してある (表2.1および文献12) 参照)。また図2.1における実線と破線は、それぞれソ連の熱力学に関するハンドブック¹⁴⁾ に示された Li_2O 蒸気圧と LiOH の解離圧の表をプロットしたものであり、×印の点は有名なLandolt-Börnstein¹⁵⁾ のハンドブックの表からプロットしたものである。

第1図において、 Li_2O の蒸気圧のデータは、×印のもの¹⁵⁾を除いて1~2桁のばらつきの範囲内で比較的よく揃っている。これに対して LiOH の解離圧の測定データのばらつきは比較的大きく、またハンドブックの表をプロットした破線に比べてその値がいずれも大きいことが注意される。 Li_2O の蒸気圧と LiOH の平衡圧とを比較すると、たとえば1000℃において、それぞれのデータのばらつきを考慮しても、前者は 10^{-3} atm程度、後者は 10^{-1} atm程度の大きさで、両者の値の間に8桁程度の差のあることが注目される。

表 2.1 Li₂O 蒸気圧とLiOH の解離圧の実験条件

研究者	測定方法	試料調製	測定温度範囲	文献
Li ₂ O(s) Li ₂ O (g)				
Berkowitz et al. ('59)	Mass spectrometry, Pt cell	Li ₂ CO ₃ →1000°C, 1~2h加熱	1248~1534°K	6)
White et al. ('63)	Mass spectrometry, Pt cell	Li ₂ CO ₃ →1200~1300°C加熱	1477~1662°K	7)
Nemeyanou, Belkh ('60)	Mass spectrometry,		1383~1506°K	8)
Hilden brand et al. ('63)			1494~1615°K	9)
2LiOH ⇌ Li ₂ O(s) + H ₂ O (g)				
Ditmars, Johnston ('53)	Weight loss, Ni cell	LiOH 99.9 % Pure	648 ~ 795°K	10)
Gregory, Mohr ('55)	Transpiration, Ni boat Effusion, Monel cell Ni cell	Ca(OH) ₂ +Li ₂ CO ₃ 加熱→濾過→凝固	560 ~ 657°K 537 ~ 621°K 473 ~ 544°K	11)
Berkowitz et al. ('60)	Mass spectrometry Pt cell 2 ⁶ LiOD(s)→ ⁶ Li ₂ O+D ₂ O(g) Li ₂ O(s)+H ₂ O(g)→2LiOH(g) 6Li ₂ O(s)+D ₂ O(g)→2LiOD(g) glass, Pt tube		513 ~ 630°K 1100~1400°K 1221, 1241°K 793~1176°K	12)
Johnston ('08)				13)

表 2.2 主な蒸発成分とその質量

Mass	Species
6	${}^6\text{Li}$
7	${}^7\text{Li}$
22	${}^6\text{LiO}$
23	${}^6\text{LiOH}$ ${}^7\text{LiO}$ Na
24	${}^7\text{LiOH}$
28	${}^6\text{Li}_2\text{O}$ N_2, CO
29	${}^6\text{Li}{}^7\text{LiO}$
30	${}^7\text{Li}_2\text{O}$
32	O_2
44	CO_2
45	${}^6\text{LiNaO}$
46	${}^7\text{LiNaO}$

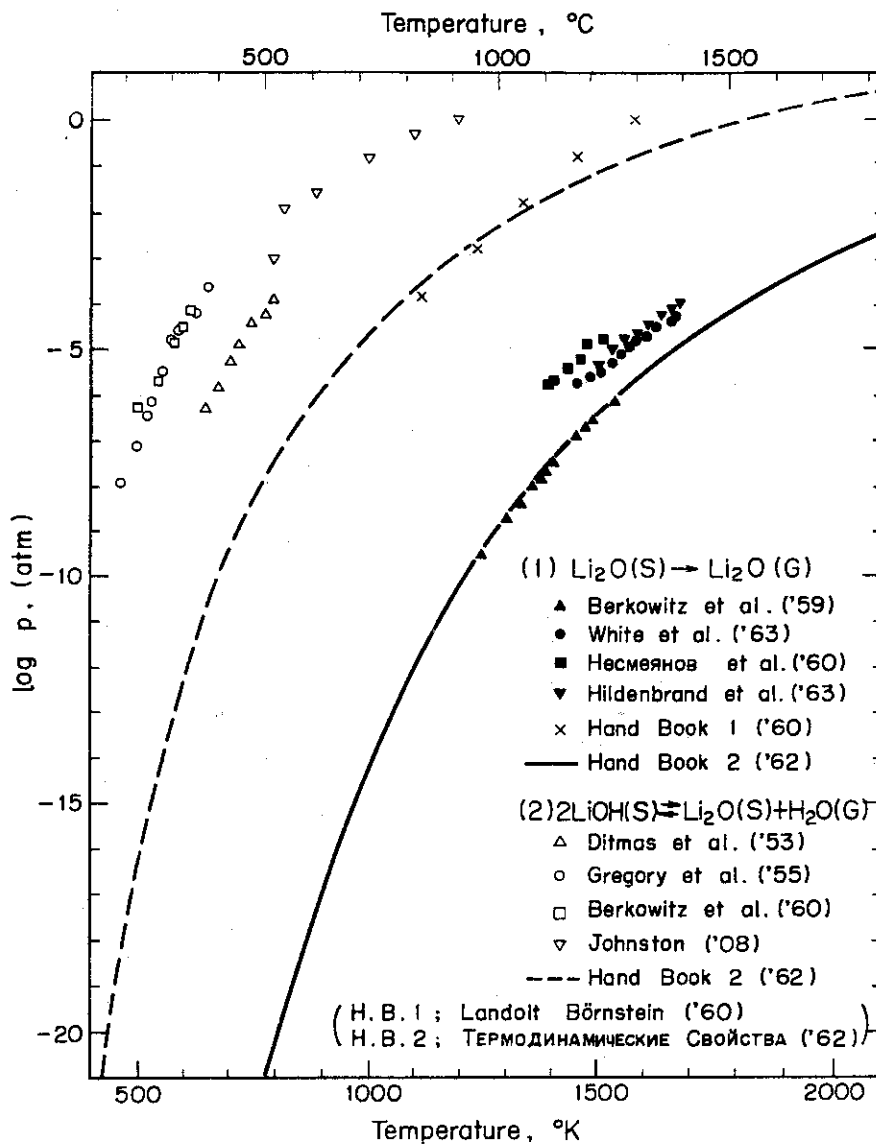
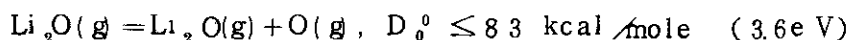
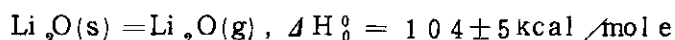


図 2.1 Li_2O の蒸気圧, および LiOH の解離圧 (LiOH と Li_2O をとりまく水蒸気の平衡圧)

3 主要な論文の要旨

3.1 質量分析法による酸化リチウムの昇華に関する研究⁶⁾

酸化リチウムは、1400 °K で主にその構成元素に分解するという形で昇華するが、白金のクヌーセンセルを用いた質量分析法によって、固体酸化物(s)と平衡状態にあるLi₂Oガス(g)の分圧が相当量観測されることが明らかにされた。圧力の絶対測定と熱力学的関数の評価とから次のような熱力学的常数が得られた。



LiO(g)は、蒸発成分(Vapor species)としては問題にならぬ程少量であった。一方、Naが不純物として存在するときには、LiONa(g)が生成し、かなり安定な状態にあるものと思われる。(表3.1~3.3, 図3.1を見よ)

3.2 LiO, Li₂O₂およびLi₂Oガスの赤外線スペクトルと構造, およびその熱力学⁷⁾

加熱された酸化リチウム(Li₂O)をとりまく蒸気についての研究が、質量分析法と赤外線Matrix-isolationスペクトル法によって行なわれた。蒸発成分とクヌーセン噴散(Effusion)速度とが温度の関数として測定され、また主要なリチウム酸化物の各種成分——Li₂O, LiO, Li₂O₂——のマトリックス・スペクトルの同定・分析が種々の同位体存在比(Different isotope abundance)を持つ試料について行なわれた。最も主要な蒸発成分⁷Li₂Oはおそらく直線状の構造を持ち r(Li-O)は159 Åであって、その基本波数ν₁, ν₂, ν₃はそれぞれ760, 140 および987 cm⁻¹である。その生成熱は ΔH₀^o(f) = -43.7 ± 2.5 kcal/moleである。以前には検出できなかった⁷Li₂O₂分子については、アルカリハライド二重体(Dimer)に似ていることが明らかになり、菱形構造(Planer rhombic)を示し、そのO-Li-O角度とLi-O結合長さを見積ると、それぞれ116°と1.90 Åとなる。そのB_{2u}およびB_{3u}の波数は、クリプトンマトリックス内で、それぞれ324および522 cm⁻¹であることが見出された。その他に観測されないまゝになっているモードを見積るとν₁(Ag) = 400, ν₂(Ag) = 250, ν₃(B_{1g}) = 300, ν₄(B_{1u}) = 270である。また、その生成熱は ΔH₀^o(f) = +27.5 ± 6 kcal/moleである。(表3.4, 図3.2, 3.3を見よ)

表3.1 Li₂O(s) = 2Li(g) + 1/2 O₂(g)

T(°K)	1/T × 10 ⁴	log Keq	log Po ₂	Po ₂ (atm)	P _{Li} (atm)
1000	10.000	-30.32	-12.61	2.46 × 10 ⁻¹³	9.81 × 10 ⁻¹³
1050	9.524	-28.07	-11.71	1.95 × 10 ⁻¹²	7.80 × 10 ⁻¹²
1100	9.091	-26.02	-10.89	1.29 × 10 ⁻¹¹	5.16 × 10 ⁻¹¹
1200	8.333	-22.45	-9.46	3.47 × 10 ⁻¹⁰	1.39 × 10 ⁻⁹
1300	7.692	-19.44	-8.26	5.50 × 10 ⁻⁹	2.20 × 10 ⁻⁸
1400	7.143	-16.88	-7.23	5.89 × 10 ⁻⁸	2.36 × 10 ⁻⁷
1500	6.667	-14.67	-6.35	4.47 × 10 ⁻⁷	1.79 × 10 ⁻⁶
1600	6.250	-12.74	-5.58	2.63 × 10 ⁻⁶	1.05 × 10 ⁻⁵

表 3.2 $\text{Li}_2\text{O(s)} = \text{Li}_2\text{O(g)}$

T(°K)	1/T×10 ⁴	P _{Li₂O}	Log P _{Li₂O}	P _{Li₂O} (atm)
1248	8.013	2.123×10 ⁴	-9.530	2.95×10 ⁻¹⁹
1304	7.669	1.144×10 ⁵	-8.780	1.66×10 ⁻⁹
1327	7.536	2.453×10 ⁵	-8.451	3.54×10 ⁻⁹
1356	7.375	5.720×10 ⁵	-8.064	8.63×10 ⁻⁹
1364	7.331	7.920×10 ⁵	-7.920	1.20×10 ⁻⁸
1372	7.289	1.042×10 ⁶	-7.798	1.59×10 ⁻⁸
1390	7.194	1.617×10 ⁶	-7.602	2.50×10 ⁻⁸
1398	7.153	1.980×10 ⁶	-7.521	3.01×10 ⁻⁸
1447	6.911	7.810×10 ⁶	-6.900	1.26×10 ⁻⁷
1448	6.906	7.590×10 ⁶	-6.912	1.22×10 ⁻⁷
1467	6.817	1.238×10 ⁷	-6.694	2.02×10 ⁻⁷
1485	6.734	1.771×10 ⁷	-6.533	2.03×10 ⁻⁷
1534	6.519	4.545×10 ⁷	-6.110	7.76×10 ⁻⁷

表 3.3 1400°Kにおける蒸発成分

Species	P(atm)	Mole % of vapor
Li	2.36×10 ⁻⁷	72.2
O ₂	5.89×10 ⁻⁸	18.0
Li ₂ O	3.10×10 ⁻⁸	9.5
LiO	9.5 ×10 ⁻¹⁰	0.3

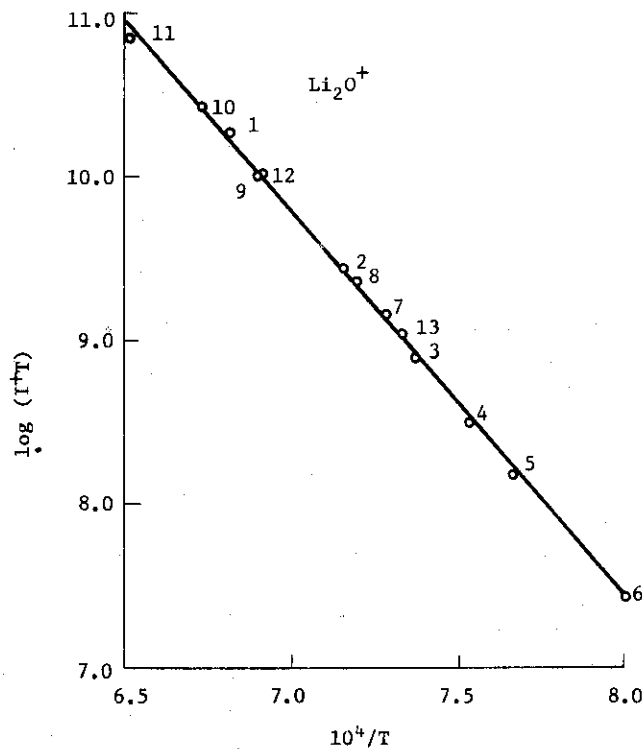


図 3.1 $\text{Li}_2\text{O(s)}$ をとりまく状態にある $\text{Li}_2\text{O(g)}$ に対するクラウジウス-クラペイロン・プロット

表 3.4 白金クヌーセンセルからの噴散速度の温度依存性。クヌーセンセルの寸法 (25℃)
 : 内のり, 長さ = 1.235 cm, 直径 = 1.275 cm, 孔 (Orifice), 長さ = 0.025 cm,
 直径 = 0.151 cm

Temp. (°K)	Total rate of effusion (mg h ⁻¹)	Rate of effusion Li ₂ O(g) (mg h ⁻¹)	Partial pressure Li ₂ O(g) (atm×10 ⁻⁶)	P _{Li} /P _{Li₂O}	⁶ Li ⁺ / ⁷ Li ₂ O ⁺
1447	1.09	0.72	2.02	0.49	1.8
1481	1.29	0.90	2.53	0.42	2.0
1488	1.41	0.96	2.71	0.45	1.8
1500	1.63	1.07	3.03	0.51	1.6
1514	2.45	1.72	4.90	0.41	1.9
1517	2.13	1.36	3.88	0.55	1.4
1527	3.03	2.10	6.01	0.42	1.8
1536	3.26	2.18	6.25	0.48	1.6
1544	3.66	2.41	6.93	0.50	1.5
1557	5.23	3.68	10.6	0.41	1.8
1563	6.14	4.42	12.9	0.37	1.9
1572	6.83	4.83	14.0	0.40	1.8
1576	7.08	4.93	14.3	0.42	1.7
1584	8.17	5.72	16.7	0.41	1.7
1594	9.10	6.19	18.1	0.45	1.5
1598	9.52	6.42	18.7	0.47	1.4
1609	12.08	8.39	24.5	0.43	1.6
1619	15.44	11.09	32.7	0.38	1.7
1624	16.03	11.32	33.4	0.40	1.6
1634	21.83	16.32	48.3	0.32	1.9
1635	17.17	11.57	34.2	0.47	1.4
1644	19.94	13.50	40.1	0.45	1.4
1655	21.37	13.73	40.9	0.53	1.1
1658	22.72	14.73	43.9	0.52	1.2
1662	30.62	22.14	66.1	0.37	1.6

Average = 1.6±0.3

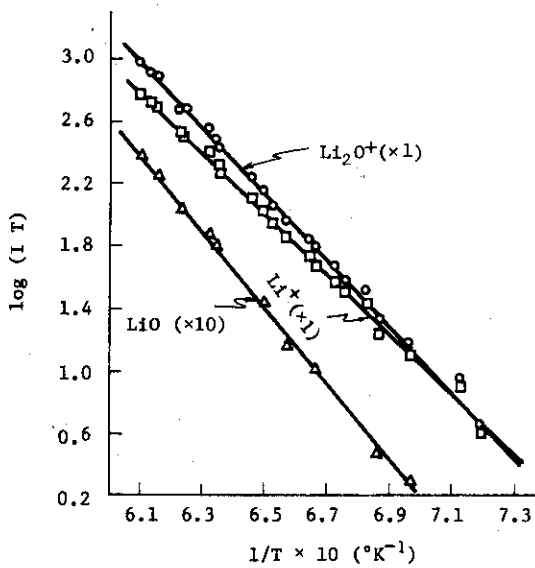


図 3.2 Li₂O⁺, Li⁺ および LiO⁺ の蒸発成分強度の温度変化

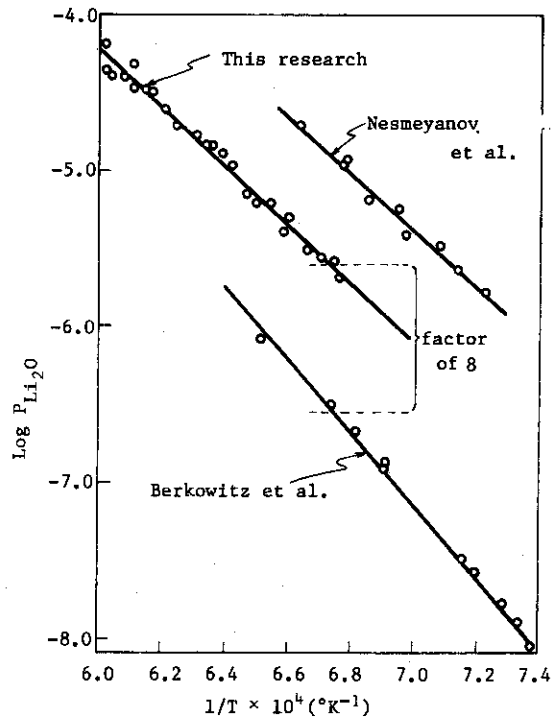


図 3.3 温度の関数としての Li₂O(g) 蒸気圧

3.3 固相酸化リチウムの飽和蒸気圧の測定⁸⁾

物質の蒸気圧の測定を可能にさせるような新しい装置が設計された。これはクヌーセン法によるもので、測定を実施しようとする物質の収容領域における真空を破らないようにしてある。固相酸化リチウムの蒸気圧の測定が1388-1506 °Kの温度範囲にわたって行なわれ、log pの温度依存性が見出された。昇華熱の値がこの実験データから計算された。(表3.5を見よ)

3.4 酸化リチウムの蒸気圧⁹⁾

ハンドブック¹⁷⁾に掲げられているデータである。(図3.4を見よ)

3.5 650 から800°K間の水酸化リチウムの解離圧(無機物質の蒸気圧X)¹⁰⁾

動的噴散法(クヌーセンセル, 重量減少法)を用いて, LiOHの解離圧を648-795 °Kの温度範囲で測定して, 次の経験式

$$p = (-7635.1/T) + 5.6786$$

が導かれた。研究方法と結果の評価を述べてある。(表3.6, 図3.5を見よ)

3.6 $2\text{LiOH}(s) = \text{Li}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$ の平衡¹¹⁾

LiOHおよびLi₂Oをとりまいている水蒸気の解離圧を, Transpiration法および噴散法を用いて250 °と1490 °との間で測定した。測定データはJohnston, Bauer¹⁶⁾のエントロピー第3則とよい相関性のあることを示し, 次の式が導かれた。

$$\Delta F^\circ = 32350 - 4.177 \ln T + 0.0116T^2 - 12.661T$$

酸化リチウム上に水が凝結する場合の適応係数(Accomodation coefficient)の値約0.01が定常状態における噴散圧から求められた。(表3.7, 図3.6を見よ)

表 3.5 0°K に対応する固相酸化リチウムの蒸発熱

T, °K	p, atm	$\Delta\phi$	$\Delta H_0^0/T$	ΔH_0^0 , kkal/Mol	$\Delta \bar{H}_0^0 - H_0^0$, kkal/Mol
1383	$1,545 \cdot 10^{-6}$	42,118	68,749	95,080	0,200
1400	$2,450 \cdot 10^{-6}$	42,006	67,941	95,608	0,327
1412	$3,065 \cdot 10^{-6}$	42,030	67,260	94,997	0,283
1432	$3,817 \cdot 10^{-6}$	41,971	66,765	95,786	0,506
1437	$5,274 \cdot 10^{-6}$	41,956	66,108	95,089	0,191
1457	$6,149 \cdot 10^{-6}$	41,896	65,742	95,391	0,111
1473	$1,091 \cdot 10^{-5}$	41,848	64,555	95,117	0,163
1475	$1,027 \cdot 10^{-5}$	41,840	64,672	94,971	0,309
1506	$1,855 \cdot 10^{-5}$	41,750	63,402	95,483	0,203
				Average	$95,280 \pm 0,255$

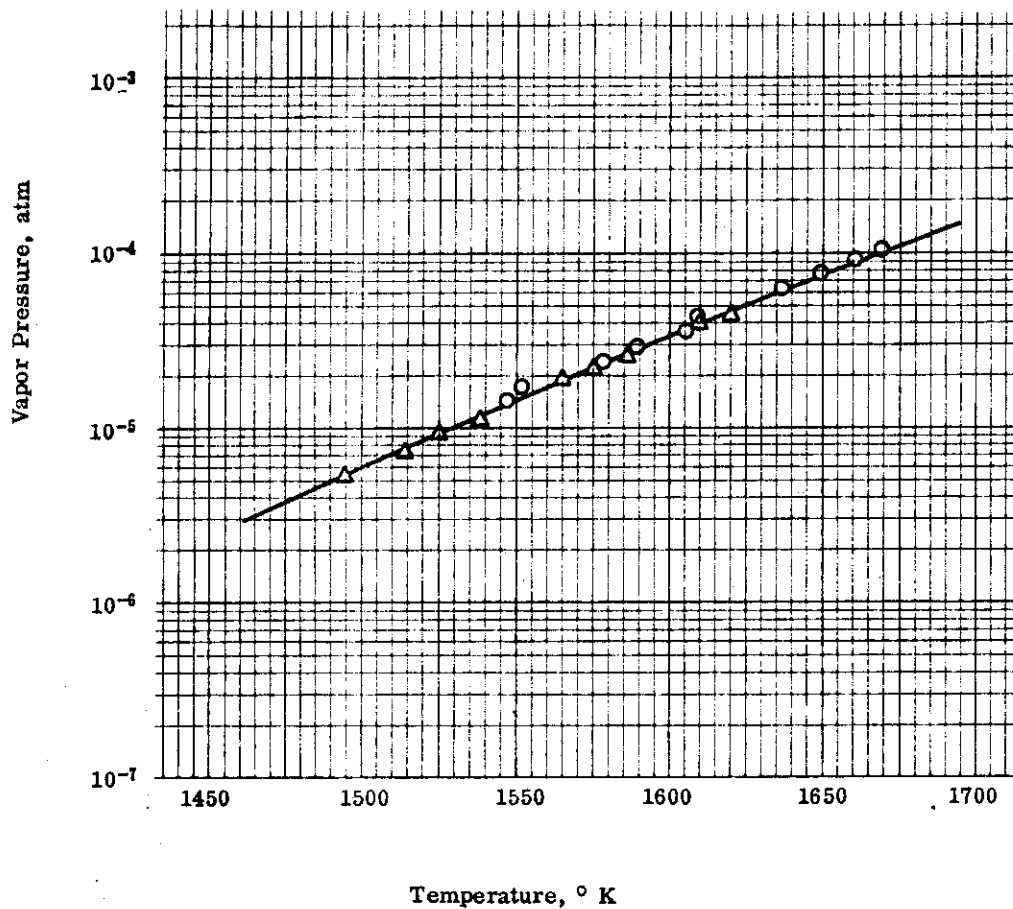


図 3.4 酸化リチウムの蒸気圧

表 3.6 LiOHの蒸気圧データ

Run No.	Temp. °K	Effective time, sec.	Total wt. loss, g.	Evaporate g. cm. ⁻² sec. ⁻¹ 10 ⁶	Pressure, atm. 10 ⁻⁶
10	648	50045	0.00193	4.064	0.550
13	663	48813	.00706	15.233	2.084
3	677	37907	.00557	15.474	2.140
17	692	39155	.01768	47.535	6.645
7	707	26523	.01095	43.458	6.141
19	707	17544	.00960	39.695	5.609
11	722	24698	.02446	104.215	14.890
15	722	24705	.02686	114.409	16.340
2	736	18803	.01969	110.147	15.88
6	736	19262	.01650	90.103	12.99
18	736	18692	.04358	245.238	35.36
1	752	18574	.05051	285.83	41.65
8	752	18130	.04329	250.972	36.58
12	766	8720	.04731	570.50	83.91
14	766	8692	.02045	247.395	36.39
4	781	5872	.02477	443.053	65.80
9	781	6581	.02319	370.104	54.97
16	795	5632	.04795	894.028	134.00

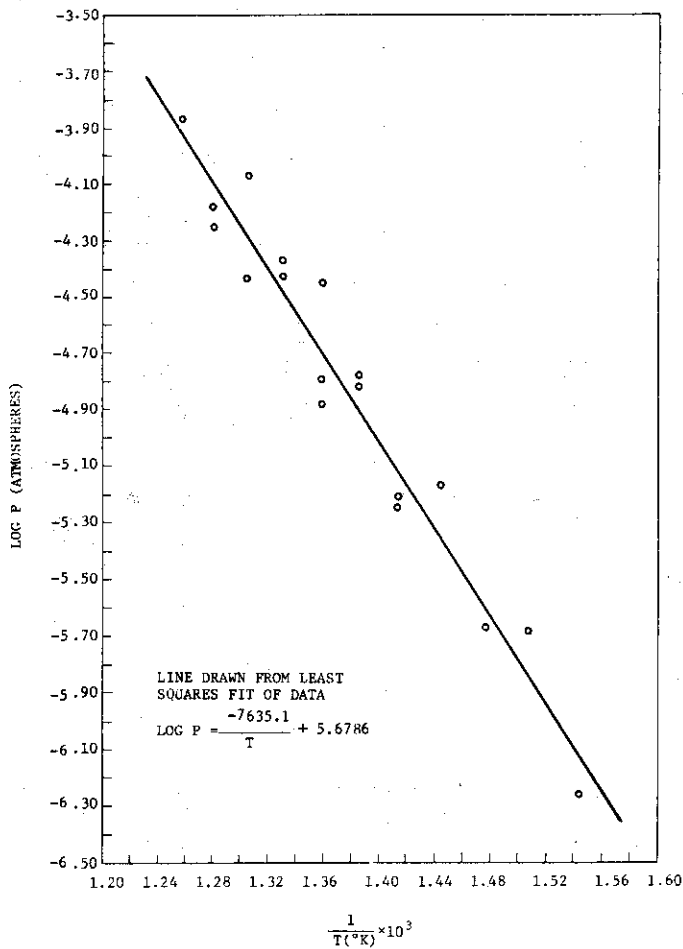


図 3.5 水酸化リチウムの解離圧

表 3.7 LiOH(s) - Li₂O(s) - H₂O系におけるH₂Oの蒸気圧

°K.	P(atm)×10 ⁷	min.	°K.	P(atm)×10 ⁷	Time, min.
537	6.25	117	589	127	12
533	8.25	65	589	135	6
533	7.03	80	589	136	5
557	37.4	24	598	231	2
557	35.4	24	598	234	3
557	29.6	24	598	220	2
585	117	7	619	505	2
585	135	7	620	531	2
			621	648	2

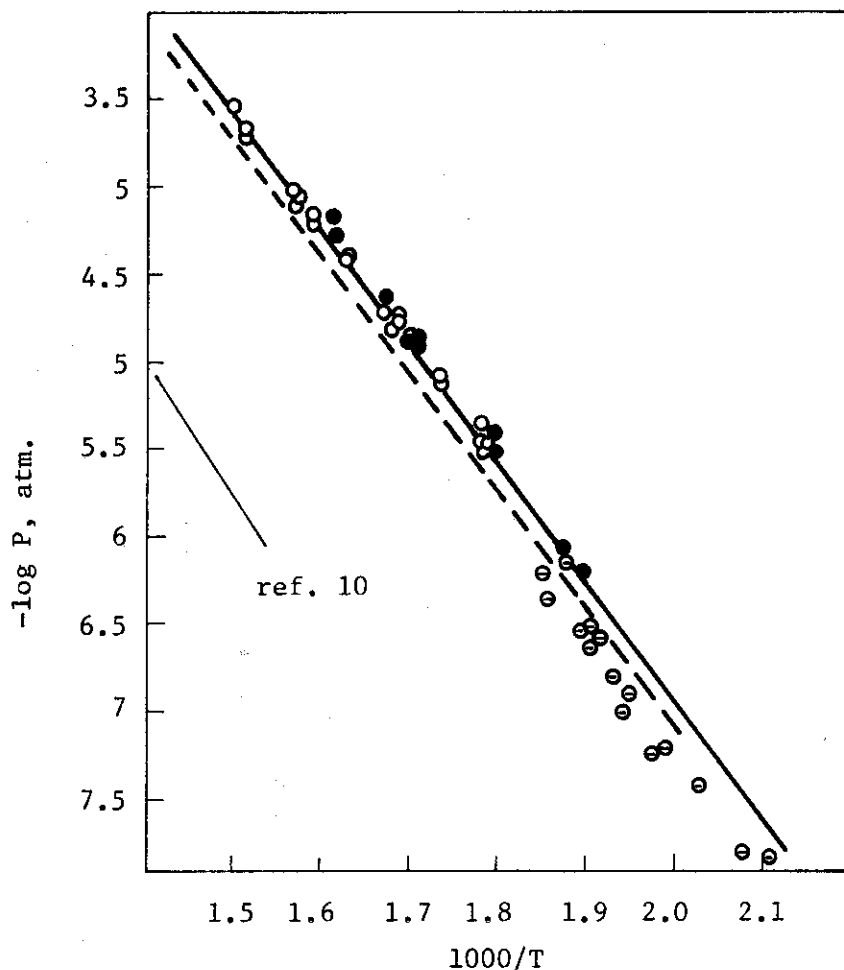
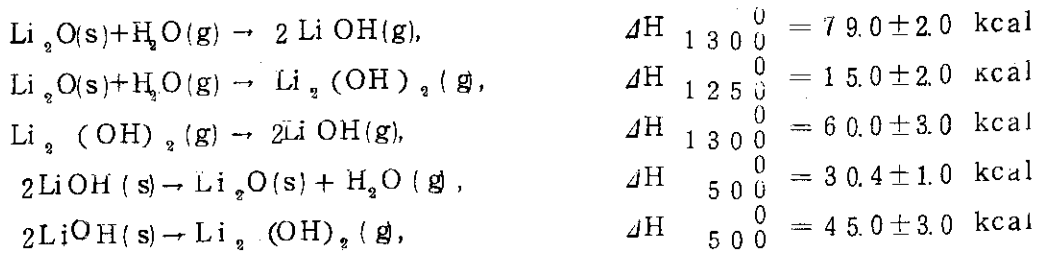


図 3.6 LiOHとLi₂Oとをとりまく状態にある水蒸気の平衡圧。
 ○, Transpiration法, ●, 噴散法 (セル1)
 ⊖, 噴散法 (セル2)

3.7 質量分析法による非均質系反応, II $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ との反応¹²⁾

水蒸気と酸化リチウムとの反応が質量分析技術によって研究された。1100-1400°Kの温度範囲, 0.1 mmの程度の水蒸気圧において, 蒸気相における主要な反応生成物は LiOH であった。少量の $\text{Li}(\text{OH})_2$ と痕跡程度の $\text{Li}_2(\text{OH})_2$ とが測定された。これらの蒸気相成分 (Species) 相互間の種々の平衡がリチウムと水素の同位体置換法 (Isotope substitution) を用いて調べられた。水酸化リチウムの分解は500-600°Kの温度範囲において調べられた。また, LiOH および $\text{Li}_2(\text{OH})_2$ の両分子について, 構造常数と振動数との見積り, および熱力学的関数の計算が行なわれた。このようにして, 実験誤差の範囲内で矛盾しない反応熱が次に示すように決定された。



(表 3.8-表 3.10, 図 3.7-図 3.10 を見よ)

3.8 種々の金属水酸化物と炭酸塩の解離圧¹³⁾

1. 解離圧の測定法とその装置が述べられており, 種々のアルカリ土類金属およびアルカリ金属の水酸化物と炭酸塩とについての測定が行なわれた。
2. 次のことがみとめられた。a) 解離しやすい順番に化合物を配列すると, 周期率表にもとづいて期待される順序をとることが明らかとなった。b) 観測された水化物の生成熱は解離圧曲線から計算された値と一致するが, Nernstの近似式に従って計算された値とは一致しなかった。
3. Ramsay, Young の式に対する根拠が与えられ, また, 対応している温度相互間の直線関係は, これまでにも内挿することが可能であるという利点があったが, 外挿さえも可能となることがみとめられた。(表 3.11, 図 3.11 を見よ)

3.9 ハンドブックデータ

- Li_2O の蒸気圧と熱力学的諸量¹⁴⁾ (表 3.12 を見よ)
- LiOH の解離圧と熱力学的諸量¹⁴⁾ (表 3.13 を見よ)
- Li_2O の蒸気圧¹⁵⁾ (表 3.14 を見よ)

表 3.8 ${}^6\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) - \text{H}_2\text{O}$ 系実験の質量スペクトル

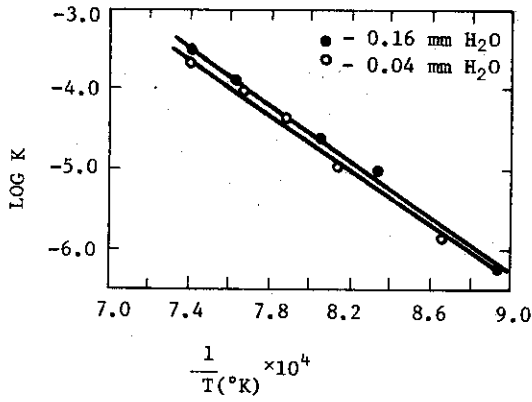
T = 1350°K Identification	$P_{\text{H}_2\text{O}}=0.16$ mm Hg Mass	Ionizing-electron energy=75 ev Ion intensity (arbitrary units)
H_2O^{18}	20	1.76×10^5
Li^6OH	23	9.18×10^7
Li_2^6OH	29	2.42×10^6
$\text{Li}_3^6(\text{OH})_2$	52	6.6×10^4
Li^6	6	2.47×10^6

表 3.9 ${}^6\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) - \text{D}_2\text{O}$ 系実験の質量スペクトル

T = 1220°K Identification	$P_{\text{D}_2\text{O}}=0.13$ mm Hg Mass	Ionizing-electron energy=75 ev Ion intensity (arbitrary units)
D_2O	20	6.86×10^7
Li^6OD	24	2.40×10^7
Li_2^6OD	30	1.40×10^6
$\text{Li}_3^6(\text{OD})_2$	54	3.96×10^3

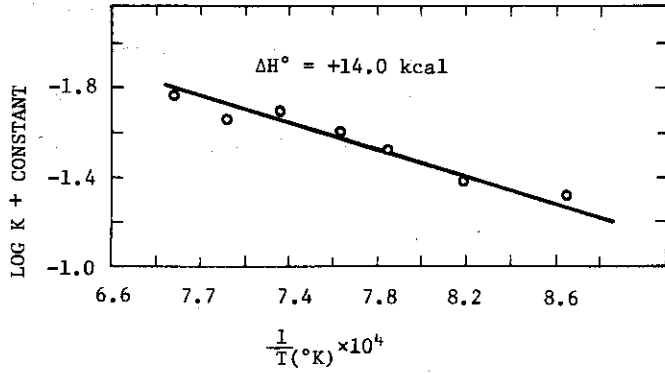
表 3.10 $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{LiOH}(\text{g})$ 反応における平衡恒数とそれから導かれた熱力学的諸量

T°K	Keq atm	log K	ΔF_T°	ΔS_T°	T ΔS_T°	ΔH_T	Remarks
1350	2.21×10^{-4}	-3.656	+22.55	+43.40	58.50	81.05	Used H_2O
1306	9.73×10^{-5}	-4.012	23.95	43.66	57.00	80.95	Used H_2O
1270	4.14×10^{-5}	-4.382	25.45	43.87	55.60	81.05	Used H_2O
1226	1.0×10^{-5}	-5.000	28.00	44.13	54.10	82.10	Used H_2O
1152	1.48×10^{-6}	-5.829	30.75	44.67	51.50	82.25	Used H_2O
1119	5.70×10^{-7}	-6.244	31.95	44.90	50.30	82.25	Used H_2O
1241	2.37×10^{-5}	-4.626	26.25	44.04	54.55	80.80	Used H_2O
1314	1.25×10^{-4}	-3.902	23.45	43.62	57.30	80.75	Used H_2O
1182	7.32×10^{-6}	-5.135	27.75	44.43	52.50	80.25	Used H_2O
1352	2.83×10^{-4}	-3.548	21.95	43.39	58.50	80.45	Used H_2O
1154	3.78×10^{-6}	-5.4225	28.65	44.64	51.60	80.25	Used H_2O
1221	2.6×10^{-5}	-4.585	25.60	44.16	53.90	79.50	Used H_2O
1274	9.21×10^{-5}	-4.036	23.52	43.85	55.85	79.37	Used H_2O
1310	2.29×10^{-4}	-3.640	21.80	43.64	57.10	78.90	Used H_2O
1357	6.66×10^{-4}	-3.177	19.70	43.36	58.75	78.45	Used H_2O
1403	1.30×10^{-3}	-2.886	18.57	43.09	60.45	79.02	Used H_2O
1448	2.38×10^{-3}	-2.623	17.38	42.85	61.95	79.33	Used H_2O
1240	2.3×10^{-5}	-4.638	26.30	44.05	54.55	80.85	Decreased orifice by 1/10



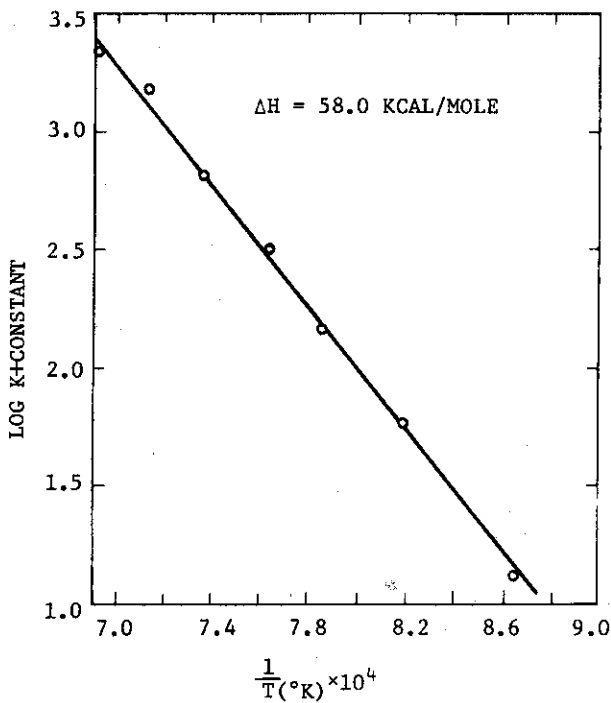
$\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{LiOH}(\text{g})$
 $\log K \quad 1/T$

図 3.7 $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{LiOH}(\text{g})$ 反
 応における $\log K$ 対 $1/T$ プロット



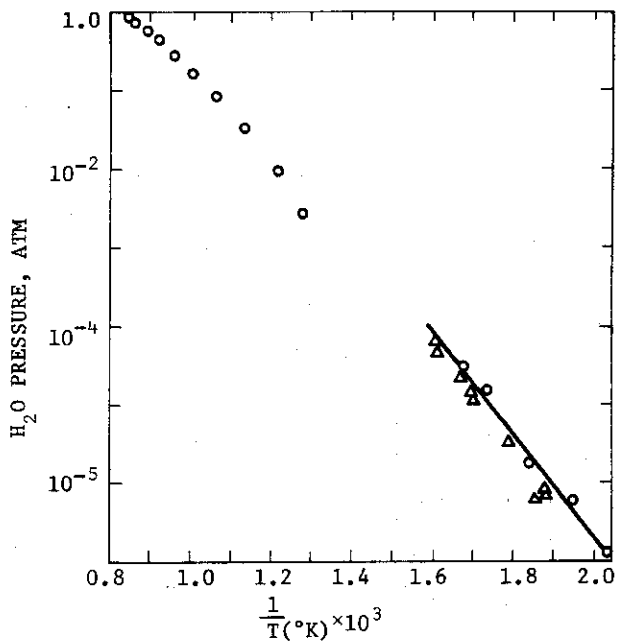
$\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{D}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Li}_2(\text{OD})_2(\text{g})$
 $(\log K + \text{constant}) \quad 1/T$

図 3.8 $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{D}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Li}_2(\text{OD})_2(\text{g})$ 反
 応における $(\log K + \text{constant})$
 対 $1/T$ プロット



$\text{Li}_2(\text{OD})_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Li}(\text{OD})(\text{g})$
 $(\log K + \text{constant}) \quad 1/T$

図 3.9 $\text{Li}_2(\text{OD})_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Li}(\text{OD})(\text{g})$ 反
 応における $(\log K + \text{constant})$ 対
 $1/T$ プロット



$2\text{LiOD}(\text{s}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{D}_2\text{O}(\text{g})$
 $\log K \quad 1/T$

図 3.10 $2\text{LiOD}(\text{s}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{D}_2\text{O}(\text{g})$ 反
 応における $\log K \quad 1/T$ プロット
 Gregory, More(Δ), Johnston
 (\square)のデータ (LiOH)をも含む。
 \circ , 本研究。

表 3.11 LiOHの解離圧。 t_w , その圧力に等しい水蒸気圧に対応する水の温度(C),
 p , 解離圧 (mmHg)

t'	p	t_w
520	ca. 2	—
550	7	6.1
610	23	24.7
670	62	42.3
724	121	55.6
765	197	66.2
812	322	77.6
846	415	83.9
883	554	91.4
903	651	95.7

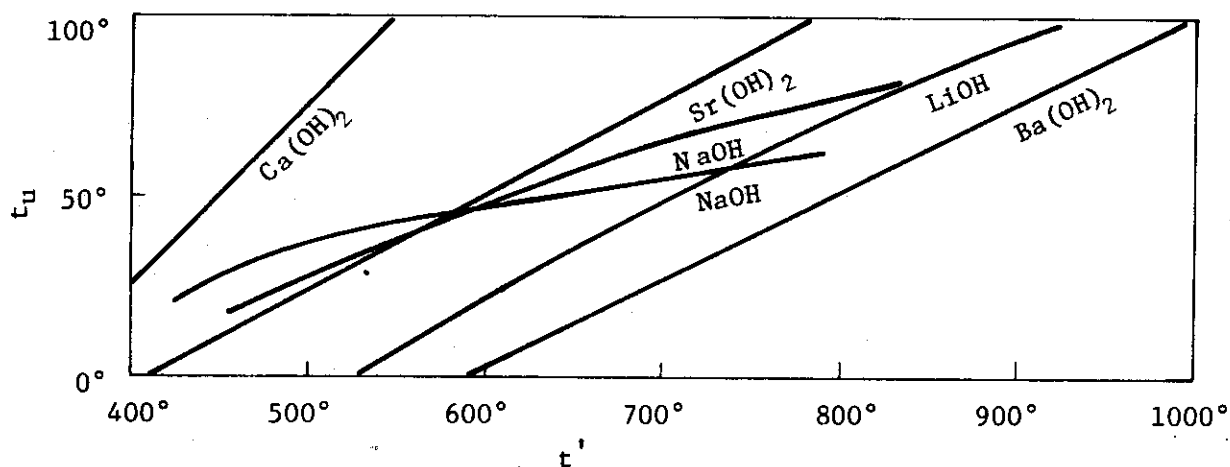


図 3.11 種々の水酸化物の解離平衡圧。 t' , 温度。 t_w , その圧力に対応する水の温度。

表 3.12 Li_2O の解離圧と熱力学諸量

Класс точности 6-E			Окись лития Li_2O (крист. и жидк.)					
$\Delta H_{m,1700} = 11700 \text{ кал/моль}$			$M = 29,880$					
			$p = p_{\text{Li}_2\text{O}} \text{ (газ)}$			$\Delta H_{s_0} = 110000 \text{ кал/моль}$		
T	C_p°	Φ_T^*	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	I_T°	$\lg p$	p	T
$^\circ\text{K}$	кал/моль · град			кал/моль			атм	$^\circ\text{K}$
293,15	12,79	3,149	8,839	1668	-142789	-72,2347	$5,825 \cdot 10^{-73}$	293,15
298,15	12,95	3,247	9,056	1732	-142725	-70,8475	$1,421 \cdot 10^{-71}$	298,15
400	15,26	5,267	13,220	3181	-141276	-50,1608	$6,906 \cdot 10^{-51}$	400
500	16,63	7,223	16,781	4779	1598 -139678	-38,0879	120729	500
600	17,65	9,081	19,906	6495	1716 -137962	-30,0697	80182	600
700	18,51	10,830	22,693	8304	1809 -136153	-24,3682	57015	700
800	19,28	12,474	25,215	10193	1889 -134264	-20,1137	42545	800
900	19,99	14,019	27,527	12157	1964 -132300	-16,8225	32912	900
1000	20,68	15,478	29,669	14191	2034 -130266	-14,2059	26166	1000
		1382	2003	2102		21266		
1100	21,35	16,860	31,672	16293	-128164	-12,0793	$8,331 \cdot 10^{-13}$	1100
1200	22,00	18,174	33,557	18460	2167 -125997	-10,3205	17588	1200
1300	22,64	19,427	35,344	20692	2232 -123765	-8,8437	14768	1300
1400	23,28	20,625	37,045	22988	2296 -121469	-7,5886	12551	1400
1500	23,91	21,774	38,673	25348	2360 -119109	-6,5106	10780	1500
1600	24,54	22,880	40,236	27770	2422 -116687	-5,5773	9333	1600
1700	25,16	23,945	41,742	30255	2485 -114202	-4,7624	8149	1700
1700	24,00	23,945	48,624	41955	-102502	-4,7624		1700
1800	24,00	25,354	49,996	44355	2400 -100102	-4,1291	6333	1800
1900	24,00	26,686	51,294	46755	2400 -97702	-3,5691	5600	1900
2000	24,00	27,947	52,525	49155	2400 -95302	-3,0709	4982	2000
		1199	1171	2400		4454		
2100	24,00	29,146	53,696	51555	-92902	-2,6255	$2,369 \cdot 10^{-3}$	2100
2200	24,00	30,287	54,812	53955	2400 -90502	-2,2254	4001	2200
2300	24,00	31,377	55,879	56355	2400 -88102	-1,8646	3608	2300
2400	24,00	32,419	56,900	58755	2400 -85702	-1,5377	3269	2400
2500	24,00	33,418	57,880	61155	2400 -83302	-1,2406	2971	2500
2600	24,00	34,378	58,822	63555	2400 -80902	-0,9700	2706	2600
2700	24,00	35,299	59,727	65955	2400 -78502	-0,7225	2475	2700
2800	24,00	36,187	60,600	68355	2400 -76102	-0,4956	2269	2800
2900	24,00	37,044	61,442	70755	2400 -73702	-0,2872	2084	2900
3000	24,00	37,871	62,256	73155	2400 -71302	-0,0952	1920	3000
		799	787	2400		1773		

表 3.13 LiOH 解離圧と熱力学的諸量

Класс точности 6-E		Гидроокись лития LiOH (крист. и жидк.)						
$\Delta H_{744,3} = 5010 \text{ кал/моль}$		M = 23,948						
		$p = p_{\text{LiOH (газ)}} \quad \Delta H_{S_0} = 58473 \text{ кал/моль}$						
T	C_p°	Φ_T°	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	I_T°	lg p	p	T
°K	кал/моль · град			кал/моль			атм	°K
293,15	11,77	4,188	10,031	1713	-116335	-34,7987	$1,590 \cdot 10^{-35}$	293,15
298,15	11,90	4,288	10,231	1772	-116276	-34,0594	$8,722 \cdot 10^{-35}$	298,15
400	13,87	6,296	14,026	3092	-114956	-23,0569	$8,772 \cdot 10^{-24}$	400
500	15,20	8,174	17,270	4548	1456 -113500	-16,6634	63935	500
600	16,30	9,933	20,141	6125	1577 -111923	-12,4386	42248	600
700	17,29	11,580	22,730	7805	1680 -110243	-9,4516	29870	700
744,3	17,71	12,275	23,804	8581	776 -109467	-8,3932	10584	744,3
744,3	20,74	12,275	30,535	13591	-104457	-8,3932	-	744,3
800	20,74	13,588	32,021	14746	1155 -103302	-7,3377	10555	800
900	20,74	15,785	34,474	16820	2074 -101228	-5,7987	15390	900
1000	20,74	17,766	36,660	18894	2074 -99154	-4,5887	12100	1000
		1808	1976	2074	2074	9720		
1100	20,74	19,574	38,636	20968	-97080	-3,6167	$2,417 \cdot 10^{-4}$	1100
1200	20,74	21,239	40,441	23042	2074 -95006	-2,8217	7950	1200
1300	20,74	22,781	42,101	25116	2074 -92932	-2,1614	6603	1300
1400	20,74	24,217	43,638	27190	2074 -90858	-1,6057	5557	1400
1500	20,74	25,560	45,069	29264	2074 -88784	-1,1331	4726	1500
1600	20,74	26,821	46,407	31338	2074 -86710	-0,7270	4061	1600
1700	20,74	28,011	47,665	33412	2074 -84636	-0,3754	3516	1700
1800	20,74	29,136	48,850	35486	2074 -82562	-0,0688	3066	1800
1900	20,74	30,204	49,972	37560	2074 -80488	0,2003	2691	1900
2000	20,74	31,218	51,035	39634	2074 -78414	0,4383	2380	2000
		968	1012	2074	2074	2111		
2100	20,74	32,186	52,047	41708	-76340	0,6494	4,461	2100
2200	20,74	33,111	53,012	43782	2074 -74266	0,8375	1881	2200
2300	20,74	33,997	53,934	45856	2074 -72192	1,0059	1684	2300
2400	20,74	34,846	54,817	47930	2074 -70118	1,1572	1513	2400
2500	20,74	35,662	55,664	50004	2074 -68044	1,2937	1365	2500
2600	20,74	36,447	56,477	52078	2074 -65970	1,4173	1236	2600
2700	20,74	37,204	57,260	54152	2074 -63896	1,5293	1120	2700
2800	20,74	37,933	58,014	56226	2074 -61822	1,6310	1017	2800
2900	20,74	38,639	58,742	58300	2074 -59748	1,7237	927	2900
3000	20,74	39,320	59,445	60374	2074 -57674	1,8086	849	3000
		660	680	2074	2074	780		

表 3.14 Li₂O の蒸気圧

Temperature T in °K für die Drucke P in Torr				
10 ⁻¹	1	10	100	760
(1142)	1228	1329	1448	1571

4 最近の研究の要旨

4.1 酸化リチウムの蒸気圧測定¹⁸⁾

タングステンおよび白金のクヌーセンセルを用いて、質量分析法により、1000~1350°Cの温度範囲において、 Li_2O の蒸気圧の測定が行なわれ、次のような予備結果が得られた。タングステンセルの場合、900°C以上でLiイオンが検出されるが、 Li_2O イオンは検出されなかった。それに対して、白金セルを用いた場合には、Liの他に Li_2O および O_2 が検出された。検出イオン強度(I T)の対数は、測定温度範囲内において、絶対温度に逆比例して、Liの強度は Li_2O のそれのは3倍程度であることが認められた。

4.2 水酸化リチウムより酸化リチウムの生成¹⁹⁾

熱分析実験、ガスクロマトグラフ法の他、残留物中の酸素の放射化法による定量を適用して、LiOHからリチウム酸化物の生成の問題の予備的な検討が行なわれた。熱分析実験の結果からは、 Li_2O 、または Li_3O_2 ²⁰⁾のいずれが生成されているかを明確に識別できなかったが、高温では2段の反応が進み、 Li_3O_2 の分解が予測される。一方、酸化還元過程は、容器との相互作用や反応雰囲気の影響を受けるものと考えられるので、Pt, Moの他Cなどについても比較検討が行なわれた。

4.3 新しいリチウム酸化物 Li_3O_2 の同定²⁰⁾

無水の水酸化リチウムを、ニッケル、モリブデン、ニオブ、またはタンタルT-111合金(8w/0Ta, 2w/0W, Nb)の容器内において、 10^{-5} Torrの圧力で、360°C, 4時間、および640~730°C, 1.3時間まで分解させた結果、その化学組成が Li_3O_2 に対応するリチウム-酸素系の残留物が得られた。このLiOHの分解で得られた反応生成物は、単純な斜方晶系に属する単一化合物である可能性が強く、その格子常数は、 $a = 1.084 \pm 0.04 \text{ \AA}$; $b = 1.284 \pm 0.05 \text{ \AA}$; $c = 1.036 \pm 0.04 \text{ \AA}$ である。730°Cまでの温度で1.5時間約 10^{-5} Torrの圧力で、過剰のリチウムを蒸発させることによってリチウム金属中の酸素量を決定し、またその残留物のアルカリ性を決定したが、これから残留物は Li_3O_2 であるか、またはこの組成に対応するものと予測される。上記の条件の下で過剰のリチウムを蒸発させた場合、これまでは、 Li_2O が生成されるものとされていた。

5 あ と が き

これまでの章において、 Li_2O の蒸気圧（昇華圧）および $2\text{LiOH} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 反応における解離平衡圧に関する研究報告を紹介して来た。これらを総括すると図 2.1 にまとめたようになる。核融合炉ブランケットで関心のある温度範囲 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ において、 LiOH の解離圧の値が、 Li_2O の蒸気圧より 1.6 桁から、7 桁程度大きく、 800°C において LiOH の解離圧が 10^{-1}atm 程度であることが注目される。ただし、この図 2.1 は 1960 年代初期までのデータをまとめたものであるので、決定的な結論は今後のデータの充実に待たなければならない。一方、 Li_2O をブランケット材として使用する場合、核反応で生成されたトリチウム ^3H と Li 金属不足の化学形を持つ Li_2O （あるいは LiO など）との反応系が問題となり、この系に関連した基礎過程の研究が今後重要であろう。

なお、本稿をまとめることになった動機は迫氏の熱心なすゝめによるもので、その後、田中、田川、古川各博士には熱化学的な問題点に関する助言を受けた。特に池田氏（名大工）には質量分析法を含む種々の助言を受けた。また志知氏には文献検索等に関し協力を得た。こゝにこれら各氏に対して感謝の意をあらわす。

文 献

- 1) Sako, K., Ohta, M., Seki, Y., Yamato, H., Hiraoka, T., Tanaka, K., Asami, N. and Mori, S., JAERI-M5502 (1973).
- 2) Powell, J. R., Miles, F. T., Aronson, A. and Winsche, W. E., BNL-18236 (1973)
- 3) Sako, K., Personal Communication (1974)
- 4) Brewer, L. and Mastick, D. F., J. Am. Chem. Soc. 73 2045 (1951).
- 5) Brewer, L. and Margrave, J., J. Phys. Chem. 59 421 (1955)
- 6) Berkowitz, J., Chupka, W. A., Blue, G. D. and Margrave, J. L., J. Phys. Chem. 63 644 (1959)
- 7) White, D., Seshadri, K. S., Dever, D. F., Mann, D. E. and Linevsky M. J., J. Chem. Phys. 39 2463 (1963)
- 8) Nesmeyanov, An. N. and Belkh, L. P., Zhurnal Fizicheskoi Khimii 34 841 (1960).
- 9) Hildenbrand, D. L., Theard, L. P., Hall, W. F., Laviola, F. S. and Potter, N. D., Ford Motor Co., Aeronutronic Div., 4th Quarterly Tech. Rept., [AD407005] 1963.
- 10) Ditmars, W. E. and Johnston, H. L., J. Am. Chem. Soc. 75 1830 (1953)
- 11) Gregory, N. W. and Mohr R. H., J. Am. Chem. Soc. 77 2142 (1955).
- 12) Berkowitz, J., Meschi, D. J. and Chupka, W. J., J. Chem. Phys. 33 533 (1960).
- 13) Johnston, J., Z. Phys. Chem. 62 330 (1908).
- 14) Termodinamicheskie Svoistva individual'nykh Veshchestv, Tom 2, (1962) P. 764, 772.
- 15) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte u. Funktionen. 6 Auflage, II Band, 2Teil a (1960). P. 41.
- 16) Johnston, H. L. and Bauer, T. W, J. Am. Chem. Soc. 77 1119 (1951).
- 17) Thermophysical properties of high temperature solid materials vol. 4. pt. 1. (1967) P. 240.
- 18) Ikeda, Y., Matsumoto, G., Nasu, S. and Kikuchi, T., Unpublished Work (1974).
- 19) Tanaka, T., Kikuchi, T., Kudo, H. and Amano, H., Unpublished Work (1974).
- 20) Stecura, S., J. Less-Common Metals, 33 219 (1973).