

## 特集

## レアメタルの製造と利用

## リチウム

## Lithium

小林 正 夫\*

Masao Kobayashi

## 1. はじめに

リチウム元素は周期律表の第三番目に位置し、最も原子量の小さい金属元素であると共に、固体で最も比重が小さく(表1にその物性を示す。)例えばリチウム金属のインゴットを空気を遮断して保管するために、よく脱水された流動パラフィンまたは灯油に浸す。比重差からインゴットが浮上するのを防ぐために、錘りを付けて沈めるか、これらの液体をごく少量だけ用いて表面のコーティングにより酸化を防ぐ工夫がなされている。

リチウムはナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属類とその性状や外観が良く似ているが、一方、化学的性質ではアルカリ土類金属のカルシウムに類似していることが多い。例えばリチウム金属は他のアルカリ金属と異なり窒化物を生成する。リチウムの炭酸塩は

表1 金属リチウムの物性

原子番号	3
電子配置	2S <sup>1</sup>
原子量	6.941
同位元素	<sup>6</sup> Li原子量 6.015124, 存在比 7.42% <sup>7</sup> Li " 7.016004, " 92.58%
外 観	銀白色で展延性に富む
密 度 (d <sup>4</sup> °C)	d <sup>-173</sup> 0.553, d <sup>20</sup> 0.534, d <sup>200</sup> 0.507, d <sup>400</sup> 0.409 固体単位中最も軽い金属である。
融 点 (°C)	179.1
沸 点 (°C)	1340
淡色反応	深赤色
イオン化ポテンシャル (Kcal/g原子)	124.3
イオン移動度 ×10 <sup>5</sup> (cm <sup>2</sup> /sec-volt)	40.1
線膨張率	6.0×10 <sup>-5</sup> deg <sup>-1</sup>
蒸 気 圧	logP=11.889-(38.900/4.575T) -1.174 logT
比 熱	0.941 cal. deg <sup>-1</sup> , grm <sup>-1</sup>
比 抵 抗	8.55×10 <sup>-6</sup> ohm cm (0°C) 9.4×10 <sup>-6</sup> ohm cm (218°C)
酸化電位	EC=2.957V (Li+e)

\* 本荘ケミカル(株) 常務取締役

水に難溶である。この性質は弗化物や磷酸塩にも共通する。水酸化物は他のアルカリ金属類の水酸化物程には溶解度が大きくない。

リチウム元素は1807年にスウェーデンのJohn August Arfredsonによりリチウム鉱石から発見された。リチウムの名前の由来はギリシャ語のLithos(石)であり、鉱物からの発見に基づいている。1855年にR. BunsenとA. Matthiessenが塩化リチウムの溶融塩の電気分解によって少量の金属リチウムを得ることに成功した。

## 2. 歴 史

世界的には、リチウムは第一次世界大戦で合金の添加元素として用いられたようであるが本格的に使用されたのは第一次世界大戦中であり、

- (イ) 潜水艦内の炭酸ガス吸収剤としての水酸化リチウム。
- (ロ) 極地戦用の軍用車のグリース原料の水酸化リチウム。
- (ハ) 海難時の水素発生源としての水酸化リチウム。
- (ニ) 合金成分としての金属リチウム。

などである。アメリカで大規模な生産が行われるようになったのは、天然リチウム中の<sup>6</sup>Liが核融合反応に不可欠なため、アメリカの原子力委員会(AEC)がアメリカのリチウム生産者と大量の水酸化リチウムの買付契約を行ったことに起因している。

このための大量生産がリチウム化合物の市場価格を下げ、結果的には種々の化合物及び金属の用途を広めることになった。

わが国でのリチウムの使用は第二次戦中に始まった。主たる用途はアルミニウムの溶接時の空気遮断のための成分としての塩化リチウムであり、一部国産が行われたようであるが明らかでない。ドイツから輸入されていたようである。

1950年前後には僅かではあるが需要があり、炭酸リチウム、水酸化リチウムがアメリカ及びドイツから輸

入されていた。

わが国では1954年に本荘ケミカル機が通産省の応用研究補助金により、真空還元法を用いて炭酸リチウムから金属リチウムを製造する試験研究を行った。

日本では初めての新しい型式の吸収式冷凍機が開発され又この頃には（アメリカではすでに大量に使用されていたが）、その冷媒の吸収剤として臭化リチウムの水溶液がドイツより輸入されていた。同じ頃炭酸リチウムなどの化合物の用途も徐々に広がりつつあったので、同社はリチウム鉱石をアフリカのジンバブエ（当時南ローデシヤ）から輸入し、全てのリチウム化合物の出発原料である炭酸リチウムとその誘導体の水酸化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウムの国産を開始した。

一方、世界ではアメリカのLithium Corp. of America及びFoote Mineralの他、ドイツではMetallgesellschaft（現在のChemetall GmbH）その他イギリス、イタリア、カナダなどでリチウムの生産が行われていた。

1960年代になると、アメリカでのAECの買付契約が終了し、この契約のために大增設を行ったアメリカの2社は操業を維持するために、小規模生産の各国の生産者に、低価格の炭酸リチウムの供給契約の交渉を行った。その結果日本も含めてアメリカの2社以外は鉱石からの生産を中止し、炭酸リチウムを出発原料とするようになり、その状態は現在まで継続している。

1970年代に入ると技術革新の進行とともに、リチウムの需要は徐々に増加し、使用される分野も増加した。アメリカでは炭酸リチウムの大口消費分野として期待されていたアルミニウムの溶融塩電解の浴添加剤としての利用が工業的規模で始まり、生産規模も年々拡大された。わが国では有機合成の触媒としてアルキルリチウムが使用されるようになった。パイロセラムやテレビのブラウン管ガラスへの添加剤として炭酸リチウムの使用が始まった。臭化リチウムを用いる吸収式冷凍機は、わが国でも数社が生産するようになり、空調用の冷凍機としては圧縮式を凌駕するようになった。

最近では、リチウムの新しい用途として金属リチウム箔が電池材料として実用化され、わが国でもリチウム電池が電卓、時計、魚釣りのうき、カメラなどの電源として使用されている。また、核融合反応のブランケット材として酸化リチウムなどの化合物の試用が検討されている。

### 3. 資 源

リチウムは地殻中に広く分布し、リチウムの平均含有量は60ppmと云われている。リチウムを含有する鉱石は表2に示すように多数あるが、現在リチウム化合物の原料としてアメリカで大量に使用されている鉱石はノースカロライナ州で産出するスポジュメンであり、Li<sub>2</sub>Oの含有量は約1.5%位で、選鉱により5~6%にして使用する。

リチウム鉱石の産地は、前述のアメリカの他、ジンバブエがペタライト、レピドライト富鉱の産出で有名である。その他、ナミビア、ブラジル、カナダ、オーストラリアなどがある。

表3に示した鉱石の代表的分析値は、ジンバブエ産のものである。この表中のペタライト、レピドライトはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が非常に少ないので、窯業用のリチウム源として微粉砕品が用いられる。ただし、レピドライトはFの含有量が多いので、日本では環境衛生の面から使用されなくなった。

わが国では組織的な調査は行われていないが、現在までのところ、採掘対象となるような鉱石は発見されていない。

リチウムの資源は上記鉱石以外に、かん水が重要な資源となっている。かん水の利用は早くから北アメリカにおいて実施されている。即ちKerr McGee社はカ

表2 リチウム鉱石の種類

鉱石名	組 成	Li <sub>2</sub> O含有量(%)
スポジュメン (Spodumene)	Li <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 4SiO <sub>2</sub>	4~7
ペタライト (Petalite)	Li <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 8SiO <sub>2</sub>	3.5~4.5
レピドライト (Lepidolite)	2(K, Li)F · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3SiO <sub>2</sub>	3~4
アンブリゴナイト (Amblygonite)	2FeF · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7~9

表3 鉱石の代表的分析値

分析値	ペタライト	レピドライト	スポジュメン	アンブリゴナイト
Li <sub>2</sub> O	4.27	3.95	6.65	8.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.24	27.48	28.61	34.42
SiO <sub>3</sub>	76.16	50.38	61.88	0.36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.05	0.83	0.31
Na <sub>2</sub> O	0.53	0.48	0.52	1.63
K <sub>2</sub> O	0.62	8.46	0.89	0.30
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	50.75
F	—	5.65	—	2.61
Rb <sub>2</sub> O	—	2.20	—	—
CaO	0.21	—	0.45	0.15
MgO	0.24	—	0.16	—

ルフォルニア州のSearles Lakeから炭酸リチウムとして永年リチウムを回収していたが、数年前中止した。また、Foote Mineral社はネバダ州のSilver Peakで現在も操業を続けている。同社は南アメリカのチリーのAtacamaで、チリー政府との合弁事業としてリチウムの回収を1984年中頃から開始した。かん水中のリチウムは塩化物として含まれているので、太陽熱によりかん水を蒸発濃縮して、カリ塩その他と分離し炭酸リチウムとして回収する。降雨量の少ない立地条件が必要である。

Lithium Corp. of America社もユタ州のGreat Salt Lakeからのリチウム回収を計画したことがあるが、経済上の理由から計画を変更しカリ塩などの回収だけが行われている。

ソ連の資源については全く知られていない。中国は新疆省でスポジュメンを産出し、四川省ではかん水からリチウムを生産しているが、現在生産量は少ない。

自由世界の主なリチウム資源を表4に示す。表中のカナダのQuebec Lithium Corp. は20年以上前にリチウム化合物の生産を短期間行ったことがあるが、当時の需要量が少なく、経済上の理由から中止し、鉱山も水封して閉山している。

リチウムは海水中にも微量含まれるので将来の資源として、海水からの回収も研究されているが、現在の技術ではまだ経済的に可能な段階には達していない。

表4 自由世界の主なリチウムの資源  
資料 E & MJ (1982年3月)

Operator or area	Class *	Li available to beneficiation (MT)
Foote Mineral Co	A + B	172,000
US (pegmatite and brine)	C	155,000
Lithium Corp of America	A + B	245,000
US (pegmatite)	C	88,500
Quebec Lithium Corp	A + B	63,000
Quebec, Canada	C	46,000
Tantalum Mining Co	A	47,000
Manitoba, Canada		
Bikita Minerals	A + B	57,000
Zimbabwe	C	57,000
Zairetain	A + B	54,000
	C	1,800,000
Atacama	A	1,290,000
Chile	C	3,000,000
Total U	A + B	417,000
	A + B + C	660,500
Total world	A + B	2,414,000
	A + B + C	7,560,500

\* Classification system :

- A) Reserves proved by systematic exploration.  
B) Reserves indicated by limited exposures and/or exploration.  
C) Resources inferred on geological evidence.

リチウム資源に関する詳しい報文は、林久人、下山晃両氏著、日本鉱業会誌 ('81-4) 及び大町北一郎氏著、新金属工業 ('76-10) がある。

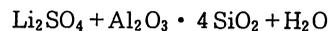
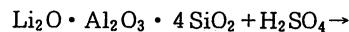
#### 4. 製造方法

通常実施されている鉱石からのリチウムの抽出法は、スポジュメンを硫酸と反応させた硫酸リチウムをソーダ灰により炭酸リチウムとして回収する。

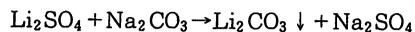
アメリカでの硫酸法による炭酸リチウムの製造工程を図-1に示す。この図は1956年のものであるが現在も何ら原理的に変化なく継承されている。

Lithium Corp. of Americaでは、化学工場の近くにある鉱脈をオープンピットで採掘し、その場所で浮遊選鉱を行って、石英質、マイカ質を除き、 $\text{Li}_2\text{O}$  1.5%位の鉱石を5~6%に高めている。鉱石粉は化学工場に運搬され、サイロに貯蔵される。次いでロータリーキルン内で1,100度に加熱され、冷却キルンを経て排出される。この工程で、スポジュメンは $\alpha$ 型から $\beta$ 型に変化する。 $\alpha$ 型は硫酸により分解することは少なく $\beta$ 型は容易に硫酸リチウムに変化する。また、 $\beta$ 型は $\alpha$ 型よりも脆くなり、ボールミルで微粉碎される。

$\beta$ -スポジュメンの微粉に硫酸を理論量より若干過剰に混合し、硫酸焙焼炉で約250度に加熱すると、 $\beta$ -スポジュメンの中の $\text{Li}_2\text{O}$ だけが硫酸リチウムに変化する。



焼鉱を水により硫酸リチウム溶液とし、過剰の硫酸は石灰で中和し、生じた石膏はアルミナ・シリカとともに汚濁除去する。汚液に少量のソーダ灰、消石灰を加えて浄液し、多重効用缶を用いて硫酸リチウムが飽和溶液になるまで濃縮し、ソーダ灰の飽和溶液と反応させて炭酸リチウムの沈澱を得る。



炭酸リチウムは水に僅かに溶けるうえに、硫酸ソーダの存在下では溶解度が更に増加する。その溶解度は温度の上昇とともに減少するので、生成した炭酸リチウムの沈澱は熱間で遠心分離機によって汚別し、熱水で洗浄する。さらに乾燥器で水分を除き製品として出荷される。一方、汚液に含まれる硫酸ソーダは副産品として晶出乾燥され無水芒硝とする。

このような工程で得られる通常の炭酸リチウムの品質を表5に示す。

かん水中のリチウムは通常塩化リチウムの形で含有

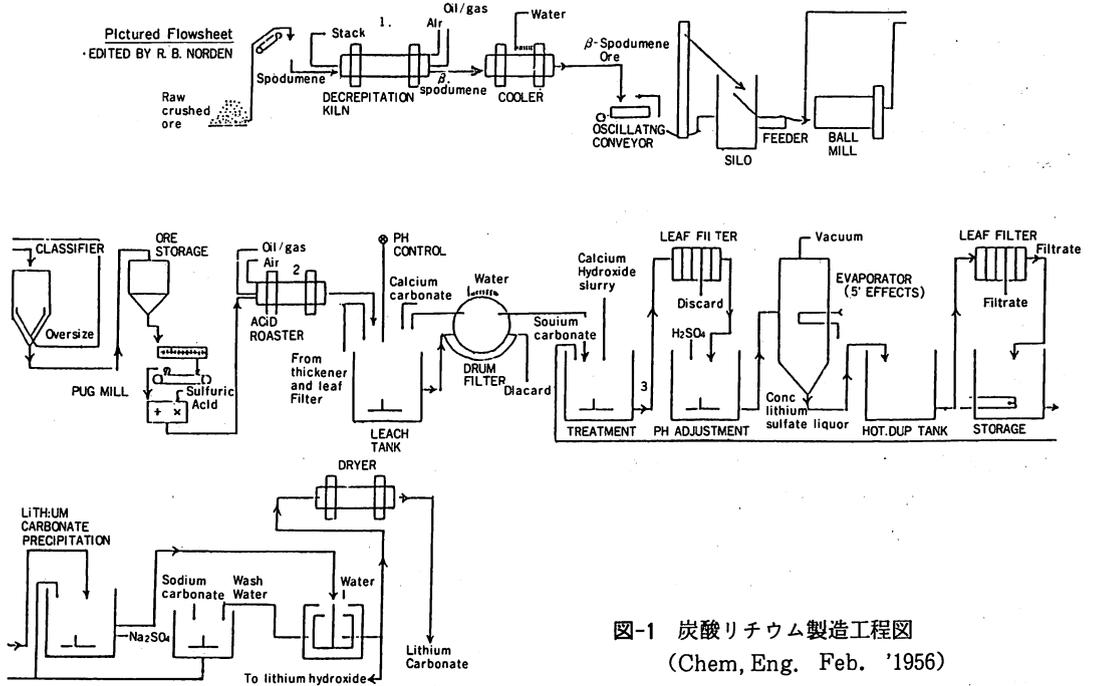


表 5 炭酸リチウムの品質(LCAカタログ)

分析成分	Typical(%)	Guaranteed(%)
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.1	99 min
H <sub>2</sub> O*	0.5	0.6 max
Cl	0.002	0.005 max
SO <sub>4</sub>	0.3	0.4 max
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.001	0.003 max
CaO	0.01	0.05 max
Na <sub>2</sub> O	0.15	0.2 max
Insolubles(in HCl)	0.002	0.02 max

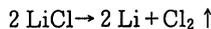
\* Value (as weight loss) determined by drying at 500 °C for 30 minutes.

されていると考えられる。Silver Peak(ネバダ州)では元のかん水のリチウム含有量平均300ppm(200~1,700ppm)であり、太陽熱を利用して蒸発池で0.6%(20倍)に濃縮する。蒸発の途中で岩塩(NaCl)、シルビナイト(NaCl+KCl)が晶出する。次いで石灰を添加するとマグネシウムが水酸化物として沈澱し、最終的にソーダ灰を添加して炭酸リチウムとして回収する。マグネシウムをリチウムより先に沈澱させるのでマグネシウムとリチウムの含有比が問題で、マグネシウムが余り多くなると、リチウムがマグネシウム沈澱物に含まれて損失となり、マグネシウムの用途を考える必要がある。

Great Salt Lake(ユタ州)ではリチウム平均濃度40ppmで経済的に回収するには低すぎる。Atacama

(チリー)ではリチウム平均含有量1,300ppmである。

水酸化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウムなどの他のリチウム化合物は、炭酸リチウムを出発原料として製造される。金属リチウムは通常熔融塩電解法によって得られる。熔融塩の組成は塩化リチウムと塩化カリウムの等モル比からなり鉄製の槽が陰極、黒鉛を陽極とし約400度で、一槽当り6~6.5ボルトの電圧を要する。陽極からは塩素ガスが発生し金属リチウムは浴組成よりも、はるかに比重が小さいので小粒子となって浴の表面に浮上する。これらの粒子を一ヶ所に集め熔融金属リチウムとして回収しやすいように電解炉は設計されている。



熔融金属リチウムは、定期的に電解槽から汲み上げられ、鑄型に鑄込まれる。この時、金属リチウムは、非常に酸化されやすいばかりでなく、空気中の窒素と反応して窒化物を作るので、空気を遮断して鑄込むことが必要である。

得られた金属リチウムは、通常流動パラフィンでインゴットの表面を覆って容器中に保存するか、またはアルゴンを封入した容器中に保存する。

金属リチウムを出発原料として水素化リチウム、水素化リチウムアルミニウム、有機リチウムなどが生成される。

リチウム化合物の生産能力は、通常炭酸リチウム換

算値で表現する。自由世界で鉱石または、かん水から生産しているのは、アメリカの Lithium Corp. of America と Foote Mineral の 2 社とチリーの Sociedad Chilena de Litio Ltda. であり、その生産能力を表 6 に示す。

表 6 リチウムの生産能力（炭酸リチウム換算値）

会社名	工場所在地	生産能力
Lithium Corp. of America	Bessemer City, North Carolina, USA	16,000 t
Foote Mineral Co.	Kings Mountain, North Carolina, USA	8,000 t
Sociedad Chilena de Litio Ltda	Silver peak, Nevada, USA	7,000 t
	Atacama, Chile	6,000 t

ソ連及び中国の生産能力の詳細は不明である。しかしソ連はリチウムの自家消費も活発であり、4~5,000 ton 位と推定される。中国は1,000ton 位、その中500 ton 程度が自家消費ではないかと推測される。

世界の需給関係は、1982年はアルミニウム産業の深刻な不況のためにアメリカでは60%操業を行っていた。また世界的にも不況の影響を受けて各地区とも消費量は大幅に減少したが、日本のみ消費量が増加している。これはテレビブラウン管ガラスへのリチウムの添加が白黒テレビだけではなくカラーテレビにも応用されるようになったためである。表 7 に昨年の世界のリチウム化合物の消費推定を示す。

表 7 1984年の世界のリチウム化合物の消費量  
(炭酸リチウム換算値, 単位 t)

	1984		1984
北米カナダ	9,700	南米	2,800
西ヨーロッパ	8,100	その他	1,800
日本とその周辺	5,400	計	27,800

表 8 リチウムの通関統計 (単位 t)

	1980	1981	1982	1983	1984
炭酸リチウム	1,989	3,929	3,189	3,626	3,773
水酸化リチウム	603	631	670	765	858
金属リチウム	20	30	35	30	33

表 9 日本の主なリチウムメーカー

企業名	取扱い品目
本荘ケミカル	炭酸リチウム, 水酸化リチウム, 臭化リチウム, 塩化リチウム, 金属リチウム, ブチルリチウム, 他
日本化学工業	炭酸リチウム, 水酸化リチウム, 臭化リチウム, 塩化リチウム
旭硝子	臭化リチウム
旭東金属	金属リチウム箔

わが国では炭酸リチウム, 水酸化リチウム, 金属リチウムなどは全量を海外から輸入に依存している。

表 8 にリチウムの通関統計を示す。輸入の大半はアメリカからである。日本でのリチウムのメーカーを表 9 に示す。

## 5. 用 途

リチウムの金属及び化合物の用途は製品別に表 10 に示すように多種にわたっている。

リチウムは陶磁器, 硝子, 珪瑯などの分野で早くからその媒融力を利用して、焼成温度の低下などの目的で主として炭酸リチウムの形で添加されてきた。

炭酸リチウムの分解によって生じる  $\text{Li}_2\text{O}$  は、主成分の  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と結合してその融点を下げるだけでなく、膨張係数が小さいので熱衝撃に対する抵抗が大きくなり、また表面硬度を上げることができる。陶磁器では主に土鍋, 陶板など直火で用いるものはその生地に大量のリチウムを加えて極めて耐熱性に優れた製品が作られている。またパイロセラム (結晶化硝子) の原料にも使用され、発熱管・送電線のスペーサー, 調理器具に用いられる。陶磁器, 珪瑯などの釉薬のある種のものに使用され、耐熱性のみではなく発色助剤としても用いられる。

テレビブラウン管の硝子の成分として用いられ、当初は白黒テレビ用のみであったが、最近ではカラーテレビ用にも使用されるようになった。アメリカでは瓶硝子の製造にリチウムを用いる方法が研究され、融点の低下と、表面の硬化から製瓶速度を大きくして生産性の向上を計ることがリチウムのメーカーから推奨されている。その他、周囲の明暗によって色が変化する

表 10 リチウムの用途一覧表

製品名	化学式	主な用途
炭酸リチウム	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	リチウム化合物の出発原料, 陶磁器, ガラス, ほうろう, フェライト, アルミニウム精錬, 医薬
水酸化リチウム	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	グリース, アルカリ電池, リチウム化合物の出発原料, 炭酸ガス吸収剤
臭化リチウム	$\text{LiBr}$	吸収式冷凍機の吸収剤
塩化リチウム	$\text{LiCl}$	除湿機, 溶接用フラックス
弗化リチウム	$\text{LiF}$	溶接用フラックス
金属リチウム	$\text{Li}$	銅の脱酸剤, 有機合成の触媒, 合金添加剤, リチウム電池, 原子炉の冷却剤
水酸化リチウム	$\text{LiH}$	還元剤, 水素発生剤
水酸化リチウム	$\text{LiAlH}_4$	還元剤, 重合触媒
アルミニウムノルマル	n-	重合触媒
ブチルリチウム	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	
次亜塩素酸リチウム	$\text{LiOCl}$	漂白剤, 消毒剤
珪酸リチウム溶液	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{xSiO}$	塗料のビヒクル, コンクリートの補修剤



究はアメリカでは1960年代から行われ1970年代には操業条件が確立され、順次アルミニウムメーカーの工場に採用されるようになった。最初、リチウムの添加は炭酸リチウムの粉末で行われた。リチウムの添加により浴の溶融温度が低下し（例えば957°Cが927°Cに）、その結果浴の電気伝導度が増加して、より多くの電流を流すことができ、同一設備で15～20%増産することに利点を見出し、アルミニウムの需要の増大とともに炭酸リチウムのこの分野への需要も多くなった。本格的な使用の結果、浴組成の中のLiFの濃度を一定に保つ必要があり、LiFが多くなりすぎると、図-2に示す反応式のようにLiAlF<sub>4</sub>が過剰となって揮発損失を招くことが判り、炭酸リチウムの添加はペレットを少量ずつ絶えず添加する方が効果的であるとの結論に達している。リチウムの添加による利点は次のように考えられている。

(1)生産性の向上、(2)弗化物の放散量の減少、(3)電力原単位の低減、(4)炉の寿命の延長、(5)電極消耗量の低減。

特に、(2)弗化物の放散はヨーロッパでのアルミニウム工場の新設の場合に環境汚染問題が論議されリチウムの使用の端緒となった。近年世界各地の工場でリチウムの使用が始まっている。

日本でもリチウムの使用の研究は約20年ほど以前から行われているが本格的採用には至っていない。日本では電力単価がアメリカに比べて高いため、早くから電解炉の改良、添加剤の検討が行われ、電流効率も90%以上に達している。リチウムによるメリットが、炭酸リチウムの添加経費に比べて余り大きくないので、本格的採用に踏みきれない現状である。

SBR、BRなどの合成ゴムの製法には乳化重合と溶液重合の2方法がある。前者の触媒としてアルキルアルミニウム、後者にノルマルブチルリチウムが用いられ、日本でも早くから溶液重合法による生産が行われている。その他触媒、還元剤として金属リチウムや水素化リチウムが用いられる。

炭酸リチウムは、うつ病の治療薬として効果があり、日本でも臨床実験が完了している。炭酸リチウムは特に医薬用に精製されたものを用いるが、この服用は血液中のリチウムを分析できる施設で医師の指示のもとで行われる。

次亜塩素酸リチウム (LiOCl) は有効塩素約35%の粉末であり極めて安定であるのでアメリカではプール消毒に使用されている。他の消毒剤に比べて水に対す

る溶解性が優れ、水泳中の眼を保護する性質が好まれている。また家庭用、業務用の漂白剤としてナトリウム系のもと同様以上の効果がある。

重防蝕用の亜鉛未塗料の無機質バインダーとしてナトリウムシリケート（水硝子）やエチルシリケートの代りにリチウムシリケート溶液が用いられる。リチウムシリケートはナトリウムシリケートと異なって自硬性があり、水溶液のため密閉場所でも安全に塗付することができる。

極めて高純度に精製された炭酸リチウムと酸化ニオブまたは酸化タンタルをルツボで溶融し、結晶を引き上げてニオブ酸リチウム又はタンタル酸リチウムを作る。これらはカラーテレビの表面弾性波吸収フィルタ素子や光通信の変調素子など電子部品として使用され、その応用はなお、拡がりつつある。

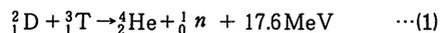
金属リチウムを負極活物質として、高エネルギー密度の電池を得るためには、種々の正極との組み合わせが考えられる。また負極にリチウムを用いるので電解液も非水質系のもが種々検討された。

リチウム電池は、高エネルギー密度200Wh/kg以上で、作動範囲が広く-40～+70°Cで、さらに長寿命が理論的に期待されるので、アメリカで軍用及び宇宙用として開発されてきたが、世界に先駆けて、日本で民需用として弗化炭素-リチウム電池、二酸化マンガーンリチウム電池が商品化された。アメリカでは、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)、または塩化チオニル(SOCl<sub>2</sub>)-リチウム電池が軍用など特殊用途用に実用化された。

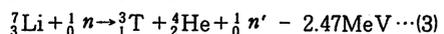
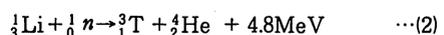
負極に用いられる金属リチウムは小型電池には極めて薄い箔として、また大型には板状で用いられ、金属リチウムが酸化および窒化され易く、しかも極めて軟らかいのでその製作には高度の技術を必要とする。

電解液はLiBF<sub>4</sub>やLiClO<sub>4</sub>を有機溶媒に溶かした有機電解質が用いられる。形状は円筒型の他、ボタン形、コイン形など数種類が商品化されている。

現在、核融合反応の研究は非常に進歩し、トカマク型核融合炉の具体的な材料研究も検討される段階になってきた。現時点で利用可能な核融合反応は“D-T反応”で



生じた中性子は炉心の周囲のブランケットで



の反応を利用してトリチウム(T)を増殖する。トリチウムの増殖材料として、増殖能が大きいこと、トリチ

ウムの回収が容易なこと、他の材料との共存性などの条件を充たすことが要求される。

液体リチウムは増殖能が大で、トリチウムの回収も容易であるが、接触する材料が難しく、固体リチウムは安定性に問題はないが増殖能、トリチウムの回収に問題がある。

現在のところ、酸化リチウム、リチウムアルミネート、リチウム-鉛合金などが検討されている。

Liを約3%含有したAl-Li-Cu-MgまたはAl-Li-Mg合金が近年イギリスのアルミニウム会社から航空機用として発表されるに及んで急にリチウム系合金が

注目を浴びだした。すでに数社が本格研究を始めており、大型の圧延用、押出用、鍛造用のピレットを用いて研究が進められている。

将来の核融合反応のエネルギー源として注目を浴びているリチウムについてその一端を述べたが、本稿は日本鉱業会特殊金属小特集(昭和59年2月)に筆者が執筆したものからの抜粋でありその内容は一部を除いては殆ど同一であることをお断りしておきたい。

註：日本鉱業会誌，100巻1152号(1984)(昭和59年2月号)特殊金属小特集の掲載を縮小したもの。

## 話の泉

### 高次最密充填構造

果実酒製造用容器の中に生梅を一ぱい入れたもの、或は一升<sup>ます</sup>瓶の中に甘栗を入れたような場合、その個数は自ら決まり、たとえ揺つても殆ど変わらない。このことは一定の大きさの球体が或容積内に収容される数(量)は自動的に最大限に充填され、残された空間も一定の割合を占めている。これは一般に最密充填と呼ばれており理論的には約26%の空間がある。

この空間を一段と小さい粒子(例えば大豆<sup>あずき</sup>、小豆など)で充填された場合、見掛けの全体の容積は増加しない。さらに大豆の間隙を塩或は砂糖で充填し、残りの空隙を焼酎で充填すれば、一定容積のまま一先づ間隙のない最も密な構造となり最初の重量より重くなる。

コンクリートの工業は一般に一次の砂利<sup>じり</sup>(数cm)、二次の砂(数mm以下)、三次のセメント(0.1mm以下)の混合物にさらに4次の水を加えることによって空隙を完全に充たし混練した後固化するもので、この場合のそれぞれの混合比率は経験的に見掛け上前の順序から6:3:1:1が大体の目安となっており、最終的の全容積は6を大幅に増加していない。各次の充填が理論的か或は合理的かについては、各次の充填物の形状(必ずしも球状ばかりではない)、大きさおよびその分布などによって決まるもので、結果的には最少の空隙(コンクリートの場合は水の容積に相当する)が目標となる。

固化後のコンクリートの品質において、水は蒸発、乾燥するためその部分は空隙として残ることから、混練水の必要以上の使用はそれだけ空隙の増加となり、それに伴う透水性と強度が問題となる。セメントの粒子が0.1mm程度だとすれば、最終的にはその数分の1mmの空隙は止むを得ない。もしセメントにそれ以下の別の粉末を加えるか或はそれ以下の粒度分布のある場合はそれに応じて空隙は小さくなり、同時に耐水性と強度の増加が期待されるだろう。最近高炉セメントを混入したポルトランドセメントは、価格の割りに強度と耐水性に対する評判がよいことは、案外このような最密充填の効果を示しているのではあるまいか。一方粒度を小さくしたセメントの強化が新聞にみられたが、その理由の一つとして粉碎技術の進歩によって、セメントの粒度の分布が小さい方に偏位した結果ではないだろうか。

ニューセラミックの強化の方向として微細粒子化とその均斉化があげられている。これは粒子自身の脆さを粒界(の総面積)の増加による改質と考えられるが、同時に微粒子技術の進歩によって二次、三次のより細かい粒子(mmオーダ)の計画的混合による最密充填組織はより強靱なニューセラミック技術の一つにはならないだろうか。

無機粉末添加による強化プラスチック、繊維強化金属(FRM)にもこの考え方が適用できれば一段と高い耐熱性が期待される。(F)