

博士論文

アルカリハライド熔融塩中に溶解した  
セシウムとヨウ素の蒸発に関する熱力学的評価

令和元年11月

関口 裕真

# 目次

第 1 章	背景	1
1.1	原子力エネルギーの将来像	1
1.2	熔融塩炉の概要	4
1.3	熔融塩炉の事故について	8
1.3.1	熔融塩炉事故の評価	8
1.3.2	熔融塩からの放射性物質の放出に関する既往研究	10
1.4	本研究の目的	14
第 2 章	蒸気圧測定	18
2.1	気相流動法による蒸気圧測定	18
2.1.1	気相流動法の原理	18
2.1.2	気相流動法の実験装置	20
2.1.3	実験条件	21
2.1.4	実験手順	24
2.1.5	実験結果	25
2.1.6	気相流動法による結果の考察	28
2.2	TG-DTA-MS による蒸気圧測定	33
2.2.1	実験装置及び実験条件	33
2.2.2	試薬および試料組成	35
2.2.3	測定手順及び信号処理	37
2.2.4	測定結果	40
2.2.5	TG-DTA-MS の結果考察	44
2.3	第 2 章のまとめ	49
第 3 章	分子動力学計算	51
3.1	原子パラメータの最適化	51
3.1.1	最適化手法	52
3.1.2	妥当性検証	53
3.2	局所構造分析	56
3.2.1	MD による局所構造評価手法	56
3.2.2	二体相関関数の結果	57
3.2.3	配位数の計算結果	58
3.3	混合エンタルピー評価	61
3.3.1	共イオン二元系混合物の混合エンタルピー	61
3.3.2	互変系混合物の混合エンタルピー	64

3.3.3	FLiNaK 溶媒、LiCl-KCl 溶媒と Cs・I 化合物の擬二元系.....	67
3.4	第 3 章のまとめ.....	72
第 4 章	MD による蒸気圧評価.....	74
4.1	蒸気圧評価手法.....	74
4.2	妥当性評価.....	75
4.3	熔融塩中に溶解した Cs と I の蒸発シミュレーション.....	78
4.4	蒸発シミュレーションによるその他の知見.....	81
4.5	蒸発シミュレーションのまとめ.....	83
第 5 章	総合討論.....	85
5.1	蒸気圧測定結果及び分子動力学計算の熱力学的評価.....	85
5.1.1	蒸気圧測定結果からの蒸発エンタルピーの導出.....	85
5.1.2	分子動力学法の計算結果からの蒸発エンタルピーの導出.....	86
5.1.3	蒸発エンタルピーの整合性.....	87
5.2	本研究の成果の活用.....	89
5.2.1	燃料塩組成.....	89
5.2.2	計算条件.....	91
5.2.3	放出量評価及び考察.....	92
第 6 章	本研究のまとめ.....	96
6.1	本研究で得られた知見.....	96
6.2	今後の研究展望.....	97
	謝辞.....	98

# 第1章 背景

## 1.1 原子力エネルギーの将来像

有史以来、人口の増加とともに人類が消費するエネルギーは増大し続けてきたと考えられる。特に18世紀の産業革命以降、工業の発展とともにエネルギー増大には拍車が掛かり現在に至るまで続いている[1]。World Energy Outlook 2018 (WEO2018)によれば2040年までに世界人口は現在の75億から92億にまで増大し、また現在の発展途上国の工業化に伴いエネルギー需要は現在の1.4倍程度になると予測されている[2]。(表1-1参照)

一方で、人類のこれまでの活動が原因とされる地球温暖化は確実に進行している。この対策として、国連気候変動枠組条約21回締約国会議における約定(いわゆる“パリ協定”)では21世紀後半におけるCO<sub>2</sub>の人為的な排出量と除去量の均衡(カーボンニュートラル)の達成を目指す[3]。これにより我が国を含む締約国においては今後より一層のCO<sub>2</sub>排出量の削減努力が課せられる。2017年において世界のエネルギー需要の8割以上は化石資源により賄われており、この依存度を可能な限り低減させることが今後のエネルギー政策上の目標になる。

表 1-1 IEA による現在及び将来のエネルギー需要

			New Policies		Current Policies		Sustainable Development	
	2000	2017	2025	2040	2025	2040	2025	2040
Coal	2 308	3 750	3 768	3 809	3 998	4 769	3 045	1 597
Oil	3 665	4 435	4 754	4 894	4 902	5 570	4 334	3 156
Gas	2 071	3 107	3 539	4 436	3 616	4 804	3 454	3 433
Nuclear	675	688	805	971	803	951	861	1 293
Renewables	662	1 334	1 855	3 014	1 798	2 642	2 056	4 159
Hydro	225	353	415	531	413	514	431	601
Modern bioenergy	377	727	924	1 260	906	1 181	976	1 427
Other	60	254	516	1 223	479	948	648	2 132
Solid biomass	646	658	666	591	666	591	396	77
<b>Total</b>	<b>10 027</b>	<b>13 972</b>	<b>15 388</b>	<b>17 715</b>	<b>15 782</b>	<b>19 328</b>	<b>14 146</b>	<b>13 715</b>
<i>Fossil fuel share</i>	<i>80%</i>	<i>81%</i>	<i>78%</i>	<i>74%</i>	<i>79%</i>	<i>78%</i>	<i>77%</i>	<i>60%</i>
<b>CO<sub>2</sub> emissions (Gt)</b>	<b>23.1</b>	<b>32.6</b>	<b>33.9</b>	<b>35.9</b>	<b>35.5</b>	<b>42.5</b>	<b>29.5</b>	<b>17.6</b>

Notes: Mtoe = million tonnes of oil equivalent; Gt = gigatonnes. Solid biomass includes its traditional use in three-stone fires and in improved cookstoves.

New Policies : パリ協定に基づき各国の出した目標が達成されるシナリオ

Current Policies : 加盟国の現行の法規制のみに基づいたシナリオ

Sustainable Development : パリ協定の完全履行等の条件の達成から逆算されるシナリオ

こうした現状において、次項の理由により原子力エネルギーへの期待は従前以上である。

1. 現在ある CO<sub>2</sub> 低排出電源のうち、安定的かつ大規模供給可能な電源であること／

図 1-1 に電源別の kWh あたりの二酸化炭素排出量を示す[4]。発電において化石燃料の燃焼を伴わない原子力は太陽光・水力などの再生可能エネルギーと同水準である。従って原子力は再生可能エネルギーと共に CO<sub>2</sub> 排出量削減に寄与する電源であるといえる。その中において、地理的条件に強く制約される地熱や広大な面積を必要とし天候に左右される太陽光・風力と比して立地・供給能力の柔軟性や供給安定性という点で競争力を持つと考えられる[5,6]。

2. CO<sub>2</sub> の排出量削減の観点から電化の進行が期待されていること／

エネルギーの最終消費における電力の占める割合を高めることは、CO<sub>2</sub> 排出量削減の観点から有用であるとされる。途上国における電力需要は今後大幅に伸びることが期待され、なおかつ熱・交通利用におけるエネルギー源を電力へ転換することで、電源供給の脱炭素化と合わせて CO<sub>2</sub> 排出量の削減に貢献しうる。[2,6]

3. 多面的に電力の安全への貢献が期待されること／

原子力発電は核燃料のエネルギー密度の高さから、火力発電の燃料輸入に伴うエネルギー安全保障上のリスクの低減に寄与する。風力・太陽光などの再生可能エネルギーの増大に伴い重要となる、出力変動と電力需要の差を埋める調整力は現在火力発電が担っている。将来的に火力発電を減らすにあたり、季節変動分の調整力供給を原子力が担うことが期待されている[2,6]。

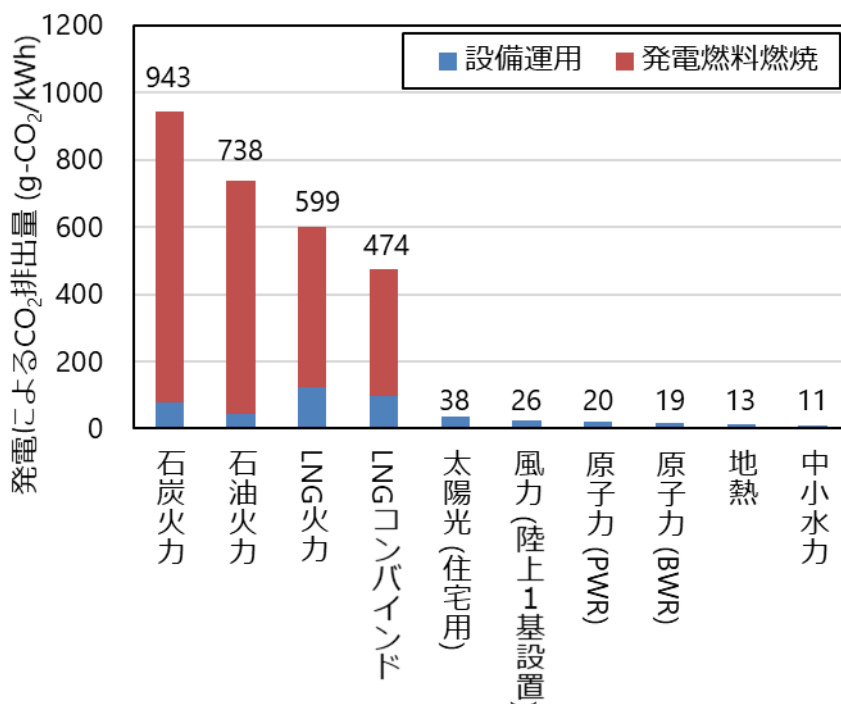


図 1-1 各種電源別のライフサイクル CO<sub>2</sub> 排出量 (kWh あたり) [4]

WEO2018 では、2040 年までの間に原子力発電について先進諸国で高経年化が進み、建て替えによる発電容量・維持の目途が立たない一方で、途上国を中心に伸び、世界全体での電力需要・供給能力が大幅に伸び、現在と変わらず 10%程度の発電電力量を占めると推測されている。そして CO<sub>2</sub> 排出量削減のためには、新規原子力発電所建設への政策的支援を含めこの比率を高めることが推奨されている[2,6]。しかしながら WEO2018 において原子力発電は軽水炉を基準に考えられており、小型モジュール炉 (SMR) 以外の次世代原子炉 (第四世代原子炉、Generation IV) や使用済燃料の再処理を含めた核燃料サイクルについて言及はない。

ここで、Generation IV とは現行の軽水炉を代替する、持続可能性・経済性・安全性／信頼性・核拡散抵抗性／核物質防護を兼ね備えた次世代原子炉概念であり、超高温ガス炉、ナトリウム冷却高速炉、鉛冷却高速炉、超臨界圧水冷却炉、ガス冷却高速炉、熔融塩炉の 6 候補概念が現在開発中である[7]。これらは下記の理由で将来の電力システムにおいて役割を果たすことが出来る。

#### 1. 核燃料資源の有効利用／

原子力エネルギーを継続的に使うためには使用済燃料の再処理が必要である。また高速炉の併用によりウランの利用効率を飛躍的に高めることが可能になる。近年の推計においてはウランの確認資源量は 439 万トンであり、軽水炉の普及によって最短で 2050 年代から逼迫する可能性があると言われる[8]。資源の枯渇を防ぎ、燃料の供給安定を確保するためには軽水炉のみに頼るのではなく、次世代原子炉及び再処理を伴う核燃料サイクルの実用化が必要である[5,7,8]。

#### 2. マイナーアクチノイドの燃焼／

軽水炉の使用済燃料中に含まれる Np、Am、Cm といったマイナーアクチノイド (MA) は強い放射能毒性と長い半減期を持つため、使用済燃料をワンスルー方式で直接処分する場合にはその毒性が天然ウランレベルまで低下するのに 10 万年を超える期間が必要となる。これに対し現行軽水炉を高速炉で代替し再処理によって MA を分離回収・燃焼させる場合、廃棄物であるガラス固化体の毒性低下にかかる期間は 300~3000 年に短縮される。環境負荷を低減し廃棄物の管理に現実性を持たせることにおいて次世代炉と再処理技術は有用である[5,8]。

#### 3. 電力系統安定への貢献／

軽水炉に比べ Xe の毒作用が小さい高速炉においては、軽水炉よりも出力調整運転への適性が高いと考えられる[8]。現行の軽水炉は定格負荷運転が一般的であるが、再生可能エネルギーの普及により調整力の需要が高まれば原子力発電も負荷追従運転を実施する必要性が生じる。従って、CO<sub>2</sub> 排出量削減のため再生可能エネルギーと原子力の比率を高めてゆく今後の電力システムにおいて、高速炉は電力系統安定に資する[6,8]。

本研究は Generation IV の概念のうち、熔融塩炉に係るものである。

## 1.2 熔融塩炉の概要

熔融塩炉は燃料媒体あるいは冷却材に熔融塩（熔融塩・融解塩とも呼ばれる）を用いる原子炉の総称である[9]。熔融塩炉は現在開発段階であり様々な設計概念があるが、代表的と考えられる一流体炉、熱中性子炉、ループ型の概図を図 1-2 に示す。核燃料物質である U や Pu は熔融塩に溶解した状態で燃料塩として取り扱われる。熔融塩炉では燃料塩自体が熱媒体として一次冷却系を循環し、原子炉で核反応により高温になった燃料塩は熱交換機で冷却され、また一部は再処理プロセスへ送られる。

原理的に熔融塩炉は下記の特徴を有する[10]。

- ・ 熔融塩の化学的安定性、高温における低蒸気圧

燃料溶媒となるアルカリ金属・アルカリ土類金属（Be, Mg を含む）のハロゲン化物である熔融塩は化学的に安定であり、また高温においても低い蒸気圧を保っていることから薄肉配管で炉を構築できる。また軽水炉に比して高温であることから発電の際の熱効率も向上する。

- ・ MA 燃料・燃料転換に適した中性子経済性

軽水炉において中性子を吸収する最大の要因である水が炉内になく、炉内構造物が単純であることから良好な中性子経済性を持つため、黎明期より熔融塩炉では熱中性子増殖による Th-U サイクルが考えられている。Th-U サイクルとは図 1-3 に示すように  $^{232}\text{Th}$  を  $^{233}\text{U}$  に転換して核燃料として用いるサイクルであり[9]、Th の資源量や MA 生成の少なさが利点である。近年では熔融塩炉は増殖炉・転換炉・消滅炉と炉設計の柔軟性が高いことが利点として挙げられる。

- ・ 燃料が液体であることによる燃料成型工程除外や運転中の再処理適用の可能性

燃料成型が不要であることは燃料単価の低廉化に寄与するだけでなく、MA 燃焼や Th 添加に伴う燃料加工性・均一性の検討の必要性を大幅に低下させ、柔軟な核燃料サイクルシステムに寄与する。なお Th-U サイクルによる燃料増殖では、中間生成物の  $^{233}\text{Pa}$  の半減期が約 27 日と長く、炉内で余計に中性子を吸収して中性子の利用効率を低下させるため、再処理工程で Pa を除去することが望ましい。

- ・ 燃料塩の負の温度係数・余剰反応度の小ささ・凝固弁等の特徴的な安全システム

燃料媒体である熔融塩が液体であることにより、温度上昇時の密度変化は固体燃料よりも大きく、反応度の温度係数は負となる。運転中に燃料塩を処理し、燃料の追加、FP の除去などができることから、炉内の余剰反応度を小さくできる。万が一、原子炉の異常により燃料塩の温度が異常上昇した際には、凝固弁（フリーズバルブ）の融解により人為的操作なしに燃料塩が炉心から排出されるので、核反応の確実な停止が可能である。

熔融塩炉は現在、米国、中国、欧州、ロシアで提案炉型に基づく研究開発が進められており、その他、概念設計や要素技術開発が日本、韓国、チェコ、インドで進行している[11]。現状最も活発に研究開発投資を行っているのは中国であり、実験炉建設が進行中である。

表 1-2 に既往の熔融塩炉概念を示す。また表 1-2 に示すほか、北米を中心に多数のベンチャー企業が熔融塩炉の開発に参入しており、熔融塩炉の開発は加速しつつ、また流動的になっている。我が国においては第 5 次エネルギー基本計画に革新的な原子炉開発の例として熔融塩炉が記載され、今後開発が加速することが期待される。

世界的に注目が集まり研究が加速していることから様々な炉型が提案されており、熔融塩炉においては以下の区分、熱中性子炉／高速中性子炉、U-Pu サイクル／Th-U サイクル、液体燃料／固体燃料（被覆粒子燃料）、フッ化物塩／塩化物塩のどの炉型も考えられる。

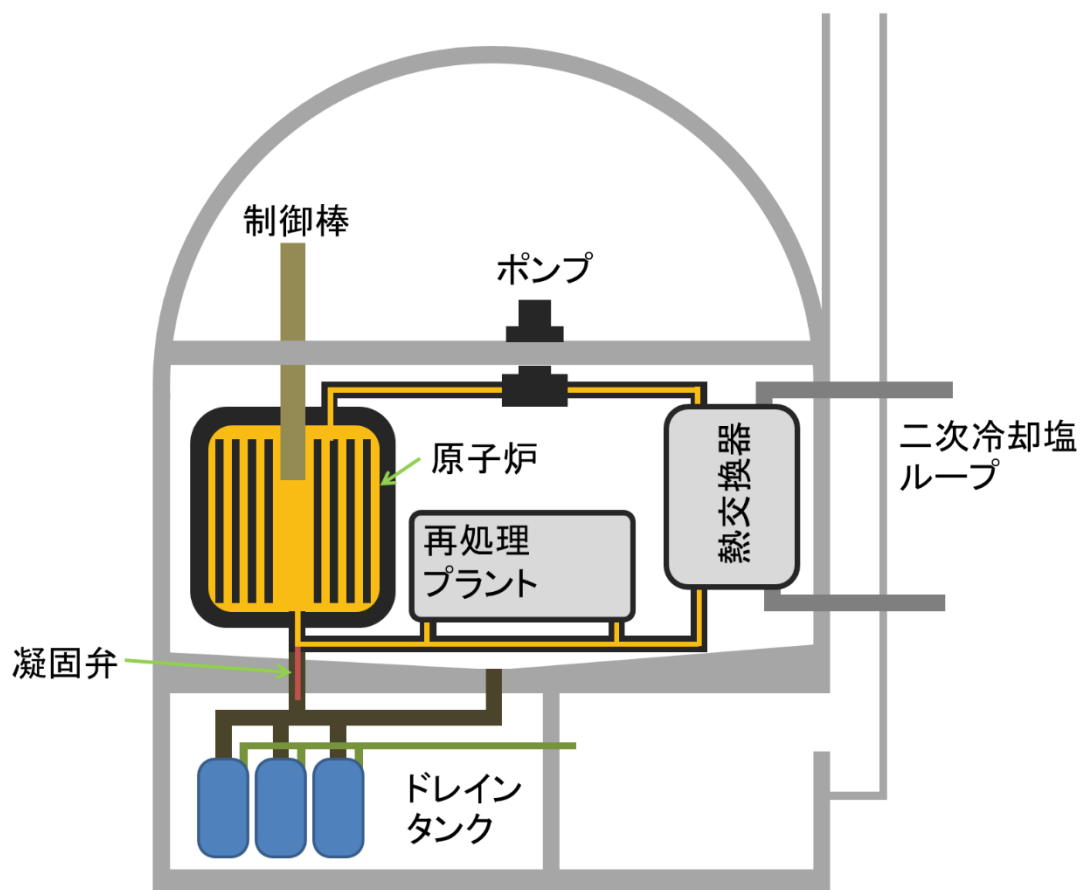


図 1-2 MSR 模式図



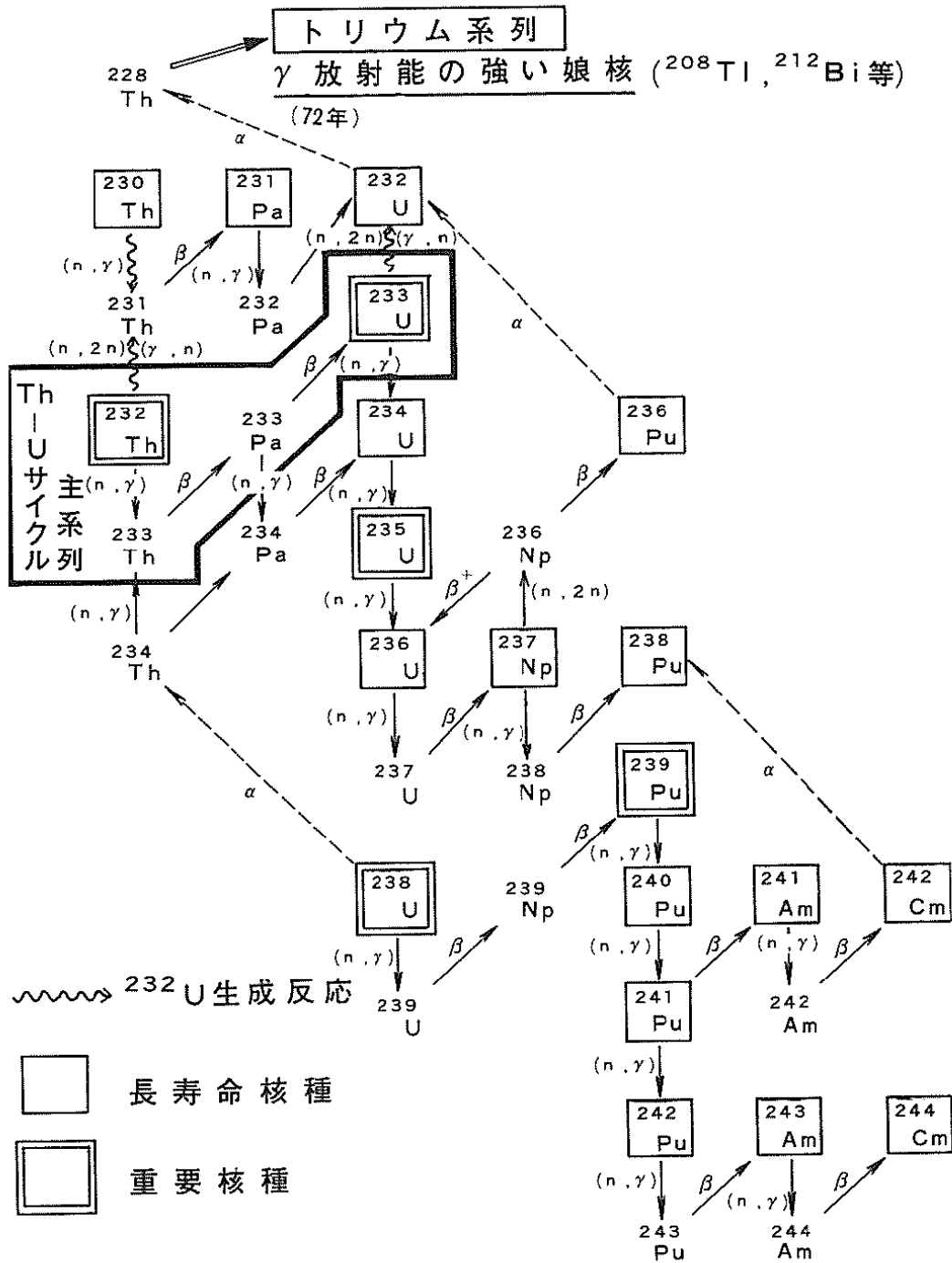


図 1-3 Th-U サイクルにおけるアクチノイド生成[9]

表 1-2 既往の溶融塩炉概念[10]

開発国/ 期間	名称	概要
米国 1954	Aircraft Reactor Experiment (ARE)	熱中性子炉
米国 1965-1969	Molten Salt Reactor Experiment (MSRE)	熱中性子炉
米国 -1976	Molten Salt Breeder Reactor (MSBR)	熱中性子増殖炉
米国 2002-	Fluoride-salt cooled High temperature Reactor (FHR)	固体燃料熱中性子炉
中国 2011-	TMSR-SF	固体燃料熱中性子炉
中国 2011-	TMSR-LF	液体燃料熱中性子炉
欧州	Molten Salt Fast Reactor (MSFR)	液体燃料高速炉
ロシア	Molten Salt Actinide Recycler & Transformer (MOSART)	液体燃料高速炉
日本	FUJI	熱中性子炉

## 1.3 溶融塩炉の事故について

### 1.3.1 溶融塩炉事故の評価

溶融塩炉は開発途上であり、その安全性は現状原理的なものの評価に留まるが、溶融塩炉の事故に関する検討は既に例がある[12]。その検討に基づいて 40 種の考える溶融塩炉の事故を分類すると、まず地震や津波といった外部事象に起因する事故 10 種と内部事象に起因する 30 種に分類される。外部事象に起因する事故は、炉の設計に依存する点が多く現段階で詳細には検討されていない。内部事象に起因する事故は、事象の傾向別にさらに 4 つに分類される。(表 1-3 参照)

- ・ 炉出力上昇・反応度起因事故

冷温の溶融塩の流入や核燃料物質の沈殿など、原子炉に正の反応度が追加されると考えられるものは 11 種の事故がある。また反応度印加で代表的な制御棒異常引抜事故については一部の炉系を対象とした計算例も紹介されている。

- ・ 塩流量減少事故

溶融塩炉では運転中常に遅発中性子の一部を炉外に放出しているため、ポンプ異常等による一次冷却系の循環停止は軽水炉と異なり、炉心冷却能の喪失と同時に正の反応度印加を伴う。運転中及び核反応停止後の冷却機能異常については 6 種の事故が考えられる。

- ・ 燃料塩漏洩事故

原子炉容器、配管、ポンプ、熱交換器等の一次冷却系の破断では燃料塩の漏出が起る可能性がある。ORNL による MSBR の設計では漏出した塩をキャッチパンで受けドレインタンクへ回収する。

- ・ 溶融塩炉に特有の事故

蒸気発生器の破損や燃料塩の凝固、減速材である黒鉛への着火といった溶融塩炉固有の事故は 12 種考えられる。そのうち燃料塩の凝固に関しては塩循環を阻害する可能性があることや再融解時の膨張で配管系を破損する可能性があることから特段の注意が必要である。

上述の 40 種の事故想定では、一部対策が必要ではあるものの放射性物質の格納容器外放出が考えにくいという結論となっており、ソースターム評価は実施されていない。またその他溶融塩炉の事故時ソースタームを定量的に評価した研究例はあまりなく、単純な仮定に基づく計算例があるのみである[13]。

表 1-3 想定される熔融塩炉事故の分類と種数[12]

外部事象	地震・津波などに起因する事故	計 10 種
	炉出力上昇・反応度起因事故	制御棒の異常引抜、低温ループ起動、二次冷却系塩流速上昇、二次冷却系塩温度降下、一次冷却系塩流速上昇、ドレインタンク塩の流入、塩組成変動、異常減圧による発泡、核燃料物質沈殿、黒鉛喪失、黒鉛からの核燃料物質異常放出 計 11 種
内部事象	塩流量減少事故	ポンプ停止、ポンプ固着、流路閉塞、二次冷却塩喪失、崩壊熱除去能喪失（原子炉 or ドレインタンク） 計 6 種
	燃料塩漏洩事故	一次冷却系の破断 計 1 種
	熔融塩炉に特有の事故	蒸気発生器破損、ドレインタンク再臨界、塩凝固（燃料塩・二次冷却塩）、塩再融解、凝固弁異常、黒鉛炎上、ウィグナー効果事故、オフガス系事故、炉出力振動、燃料塩・ベリリウム放出、格納容器破損 計 12 種

### 1.3.2 熔融塩からの放射性物質の放出に関する既往研究

事故時に環境中に放出される可能性のある放射性物質としてはまず希ガス FP と揮発性 FP の 2 種が考えられる。なお事故の形態次第では希ガス FP、揮発性 FP だけでなく非揮発性 FP や核燃料物質の放出も懸念されるが、本論文では基礎検討として平衡蒸発に着目するため、酸化還元反応や沸騰飛沫・エアロゾルによる放出が主体と考えられる非揮発性 FP 及び核燃料物質については議論しない。Xe や Kr といった希ガス FP に関しては熔融塩中の溶解度が極端に低いため[14]、考案される多くの炉系では He 等の吹込みによる分離回収することが考案されている[15]。従って熔融塩炉事故時に放出される希ガス FP の量は限定的であるとされる。ただし熔融塩炉のオフガス系では希ガス FP の放射能減衰のために活性炭吸着等による滞留時間の伸長が考えられており[12,15]、当該システムの事故で放出される FP には注意が必要である。また Cs、Sr、Te、I のような揮発性 FP に関する検討は極めて限定的であり、既往の熔融塩炉研究に於いては次の事項が指摘されているのみである。

#### ・ MSRE における結果[16]

熔融塩炉を運転した経験としては現状最長である MSRE では、図 1-4 のようにポンプケーシングからオフガスを引き出し、試験後にオフガス系の堆積物を分析した。その結果オフガス中の堆積物からは揮発性 FP を始め多種の FP 元素が検出された (表 1-4)。MSRE ではこのほかに塩サンプリングおよび金属・グラファイト試験片への沈着も分析しており、熔融塩炉における FP 分布を報告している(表 1-5)。当該報告では塩中に安定的に存在すると考えられる非貴金属 FP のうち希ガス先行核種を持つ  $^{137}\text{Cs}$  や  $^{89}\text{Sr}$  といった核種は先行核種の影響でオフガス系に移行するとしている。一方で貴金属 FP 及び Te・Sb に関しては塩中・金属表面・グラファイト表面における分布にばらつきが大きく、所在不明瞭の割合が大きい。 $^{131}\text{I}$  は Te を先行核種に持つため、この影響を受けている。

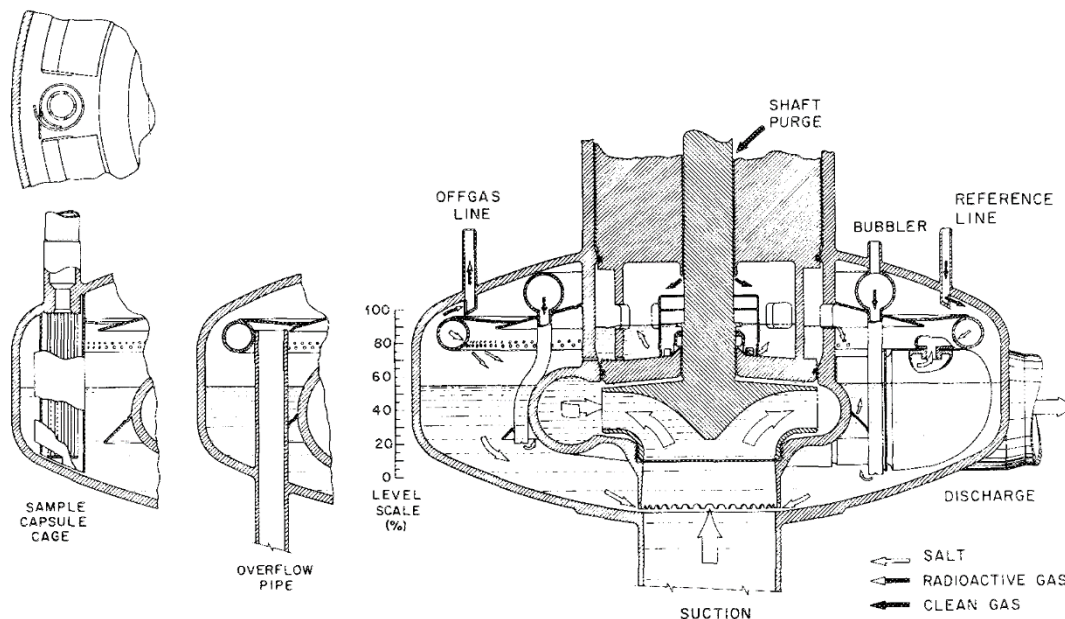


図 1-4 MSRE の燃料塩ポンプ内の流路[16]

表 1-4 MSRE のオフガス系から回収された核種[16]

	Inventory (per milligram of salt)	Found	
		Total	Ratio to inventory
<b>Elements</b> In milligrams			
Li	0.116	0.80	7
Be	0.067	0.35	5
Zr	0.116	0.47	4
U-233	0.0067	0.0396	6
<b>Fission products</b> In disintegrations per minute			
Sr-89	2.9E6	3.13E8	110
Cs-137	4.1E6	4.31E8	110
Ba-140	4.1E6	1.77E6	8
Y-91	5.2E6	1.2E8	23
Ce-144	4.1E7	1.48E8	4
Zr-95	7.4E6	3.08E7	4
Nb-95	9.4E6 <sup>a</sup>	1.40E9	150 <sup>a</sup>
Mo-99	3.1E4	2.76E7	900
Ru-106	2.8E6 (9.8E2 <sup>a</sup> )	3.51E6	1400 <sup>a</sup>
Te-129m	2.3E4	9.2E7	4000
I-131	9.8E4	1.01E6	10

<sup>a</sup>Inventory set to zero for fuel returned from reprocessing September 1968.

表 1-5 MSRE の FP 炉内分布[16]

Table 12.3. Indicated distribution of fission products in molten-salt reactors

Fission product group	Example isotopes	Distribution (%)				
		In salt	To metal	To graphite	To off-gas	Other
Stable salt seekers	Zr-95, Ce-144, Nd-147	~99	Negligible	< 1 (fission recoils)	Negligible	Processing <sup>a</sup>
Stable salt seekers (noble gas precursors)	Sr-89, Cs-137, Ba-140, Y-91	Variable/T <sub>1/2</sub> of gas	Negligible	Low	Variable/T <sub>1/2</sub> of gas	
Noble gases	Kr-89, Kr-91, Xe-135, Xe-137	Low/T <sub>1/2</sub> of gas	Negligible	Low	High/T <sub>1/2</sub> of gas	
Noble metals	Nb-95, Mo-99, Ru-106, Ag-111	1-20	5-30	5-30	Negligible	Processing <sup>b</sup>
Tellurium, antimony	Te-129, Te-127, Sb-125	1-20	20-90	5-30	Negligible	Processing <sup>b</sup>
Iodine	I-131, I-135	50-75	< 1	< 1	Negligible	Processing <sup>c</sup>

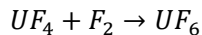
<sup>a</sup>For example, zirconium tends to accumulate with protactinium holdup in reductive extraction processing.

<sup>b</sup>Particulate observations suggest appreciable percentages will appear in processing streams.

<sup>c</sup>Substantial iodine could be removed if side-stream stripping is used to remove I-135.

- フッ化物揮発法の研究[17]

ORNL による MSBR の設計では効率的な Th-U サイクルによる燃料増殖のため、燃料塩の連続再処理が提案されていた[18]。この再処理プロセスを図 1-5 に示す。図 1-5 中で燃料塩が最初に経るプロセスがフッ化プロセスであり次式の反応を起こす。



$UF_6$  は純物質の昇華点が  $56.6^\circ C$  であり高い蒸気圧を持つため、このプロセスによって塩中の U は気相へ移行する。この反応において、Ru、Tc、Cs のような FP は U と同時に気相中へ移行することが指摘されている。ただし当該プロセスについて分離性能の検証のような研究例は確認できていない。

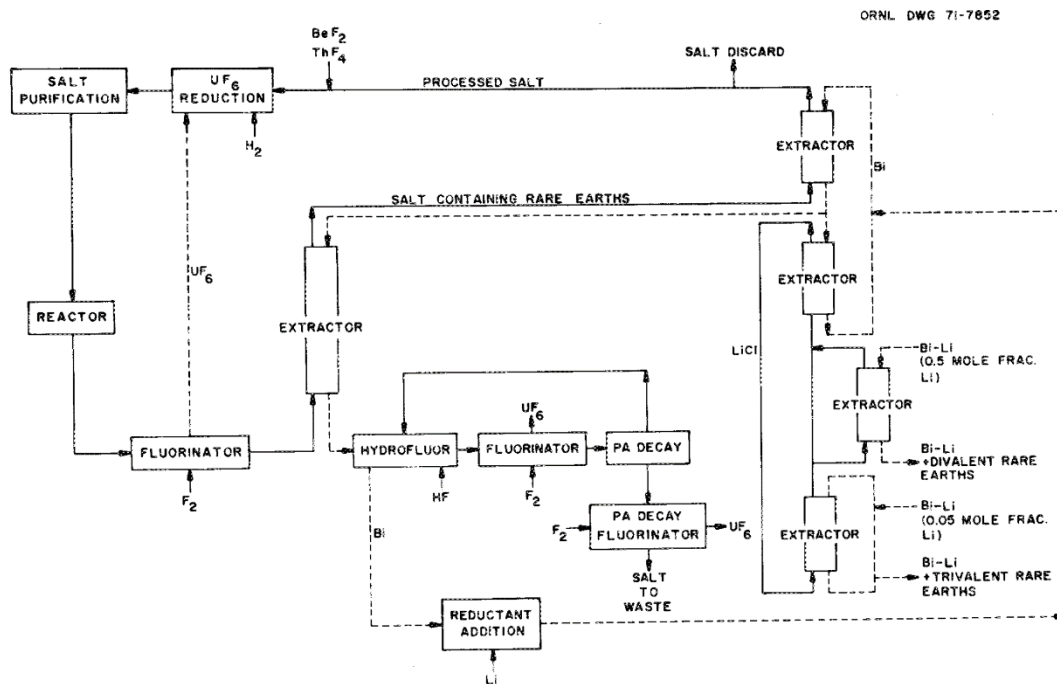


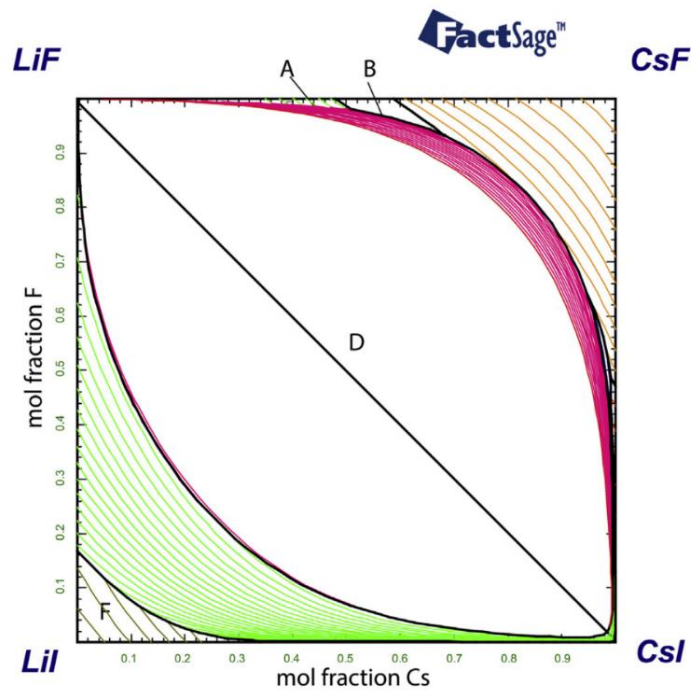
図 1-5 MSBR の燃料再処理プロセス[18]

- 熱力学平衡計算による蒸気圧導出[19]

近年、MSFR 用燃料である  $LiF-ThF_4$  系において FP として  $Cs \cdot I$  を溶解させた多元系における溶液系熱力学データベースの拡充が行われ、これにより熱力学平衡計算による蒸気圧が報告された。図 1-6 に当該報告による  $Li, Cs/F, I$  の 4 元互変系液相線図を示す。 $LiF-CsI$  の対角線上に大きな溶解度ギャップが観察され、 $LiF$  に対して  $CsI$  は殆ど溶解せず液液 2 相分離することが示されている。 $ThF_4$  に対しても  $CsI$  は液液 2 相分離を示し、 $LiF-ThF_4$  共晶塩 ( $76.2-23.8 mol\%$ ) に対しても同様であるため、当該報告による  $LiF-ThF_4-CsI$  系 ( $75.4-23.6-1.0 mol\%$ ) の蒸気圧は  $CsI$  の純物質蒸気圧とほぼ同一である。

- Knudsen Effusion Mass Spectrometry (KEMS) による  $LiF-Na-KF-CsI$  系の蒸気圧測定[20]

$LiF-NaF-KF$  共晶塩 ( $46.5-11.5-42.0 mol\% : FLiNaK$ ) と  $CsI$  の混合物について、 $CsI$  比率を変えながら KEMS による蒸気圧測定した研究が近年報告されている。KEMS 装置の概要を



The calculated liquidus projection of the Li,Cs//F,I system. Primary crystallization fields and miscibility gap: (A) LiF; (B) LiCsF<sub>2</sub>; (C) CsF; (D) liquid (miscibility gap) (E) LiI (F) CsI.

図 1-6 Li,Cs//F,I 4元互変系液相線図[19]

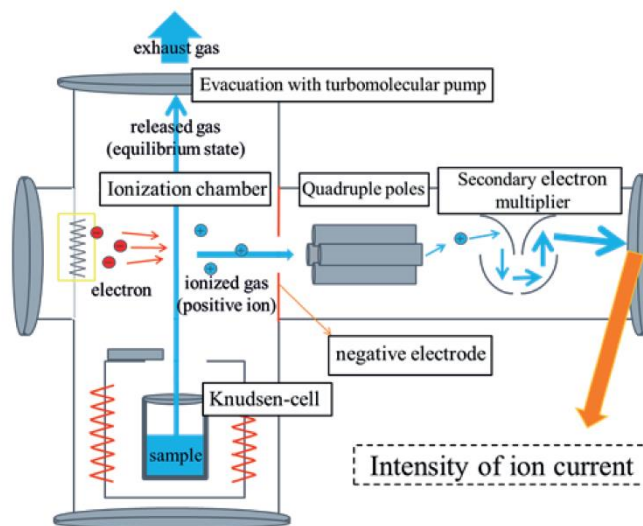


図 1-7 KEMS 装置の模式図[20]

図 1-7 に示す。KEMS はクヌーゼンセル (Knudsen Cell) から放出される蒸気ビームを直接質量分析計によって計測する手法である。当該報告では CsI 比率を 1~50%まで変化させた場合の CsI 蒸気圧について示されており (図 1-8)、CsI 比率 10%以上の領域で組成間での蒸気圧の差が小さくなることを示している。これは FLiNaK-CsI 系において CsI が



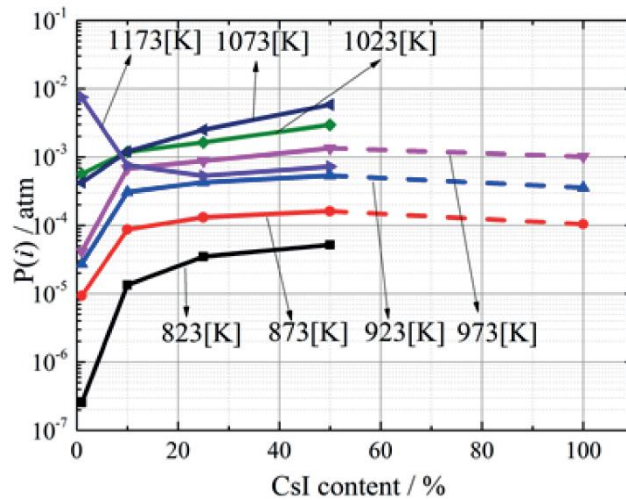


図 1-8 KEMS による FLiNaK-CsI 系の CsI 蒸気圧[20]

10%以上で液液2相分離が起きるためであり、また溶解度以下であっても CsI 活量が高く理想溶体想定よりも高い蒸気圧を示すためであると結論付けられている。

以上、揮発性 FP に関する事故時ソースタームは放出化学形態・単体蒸気圧のみならず溶融塩中活量・先行核種の影響を検討する必要がある複雑なプロセスであり、現状ではそのすべてが明らかになっているわけではない。

#### 1.4 本研究の目的

フッ化物揮発法や He 吹込みによる希ガス FP の回収といった蒸発が関与する溶融塩炉プロセスで普遍的に提案される手法に関しても実験による評価例は乏しく、また揮発性 FP の蒸発挙動に関する知見不足から溶融塩炉の事故時ソースタームの定量評価はなされていない。従って溶融塩からの物質の蒸発に関しては未知の領域があると推測される。蒸発における最も基礎的なデータである平衡蒸気圧に関して、単塩の蒸気圧[21]に加え、LiF-BeF<sub>2</sub>や LiF-ThF<sub>4</sub> といった溶融塩炉溶媒として検討されている混合物の 2 元系全般に亘った蒸気圧の報告がある[22, 23]。しかしながらより複雑な混合物となる揮発性 FP 共存時の挙動についてこうした既存の知見からの類推の妥当性について明らかではない。溶融塩中の Cs・I の蒸発に限定しても、実験的に得られた報告は Cs と I を等モル量溶解させた前項の報告[20]のみであり、Cs と I の濃度比が変動する溶融塩炉の挙動評価には不足する。

従って本研究では、溶融塩炉の事故時ソースターム評価を精緻にするため溶融塩からの揮発性 FP の蒸発について基礎化学挙動を包括的に解明することを目指す。具体的には LiF-Na-KF 共晶塩 (46.5-11.5-42.0mol% :FLiNaK) 及び LiCl-KCl 共晶塩 (59.0-41.0mol%) を溶媒塩とし、揮発性 FP として Cs および I を溶解させた塩について蒸発挙動を分析する。従って本研究はアルカリフッ化物・塩化物溶融塩中に溶解した Cs ハロゲン化物やアルカリヨウ化物の蒸発挙動を解明するものである。FLiNaK は溶融塩高速炉の溶媒として想定されてお

り[12]、また LiCl-KCl は乾式再処理プロセス[24]における電解槽浴塩である。両溶媒及び揮発性 FP は全てアルカリ金属元素とハロゲン元素で構成されており、従って本研究はアルカリハライド溶融塩の蒸発を解明するものといえる。但し本研究では主として揮発物の Cs および I に着目し、溶媒塩の蒸発は主題にしない。単体の蒸気圧について Cs ハロゲン化物・アルカリヨウ化物は一般にアルカリフッ化物・塩化物より高い蒸気圧を持ち、かつ FP として高い放射能を持つ核種が存在するため、Cs および I は事故時に着目される元素である[25,26]。アルカリハロゲン化物は一般的にアルカリ金属元素・ハロゲン元素単体で揮発するものではなく、アルカリハロゲン化物の状態で揮発すると考えられる。微視的にこれを考えると、溶融塩中ですべての元素がイオン化し独立して運動しているものが、揮発により独立したアニオン・カチオン 2 元素の対に変わる。従ってアルカリハロゲン化物の揮発は対となるイオンに影響を受けるものと考えられる。図 1-9 にこれを示す。

本研究ではアルカリハライド溶融塩からの Cs および I の蒸発を多面的に分析するため、Cs・I を含む蒸発分子の分析と溶融塩中の Cs・I の分析の双方を実施する。第 2 章では平衡蒸気圧測定によりアルカリハライド溶融塩に溶解していた Cs・I を含む分子の特定と蒸気圧を導出し、塩中の Cs・I の濃度に対する蒸気分圧の変動傾向を把握する。第 3 章では溶融塩中の Cs・I の局所構造及び熱力学状態を分子動力学法により分析し、溶融塩中の Cs 及び I の間に作用する相互作用とその濃度依存性について明らかにする。第 4 章では分子動力学法による蒸発シミュレーションを実施し、MD により再現された蒸発現象において、その Cs・I 濃度依存性や溶媒塩での変化について実験結果と整合するか確認する。第 5 章では、まず第 2 章および第 3 章で得られた結果について熱力学パラメータにより整合性を検討し、そのうえでより応用的な蒸気圧評価手法を検討し、本研究の成果利用による事故時ソースターム評価の高度化について評価する。最終的に第 6 章で結論を与える。

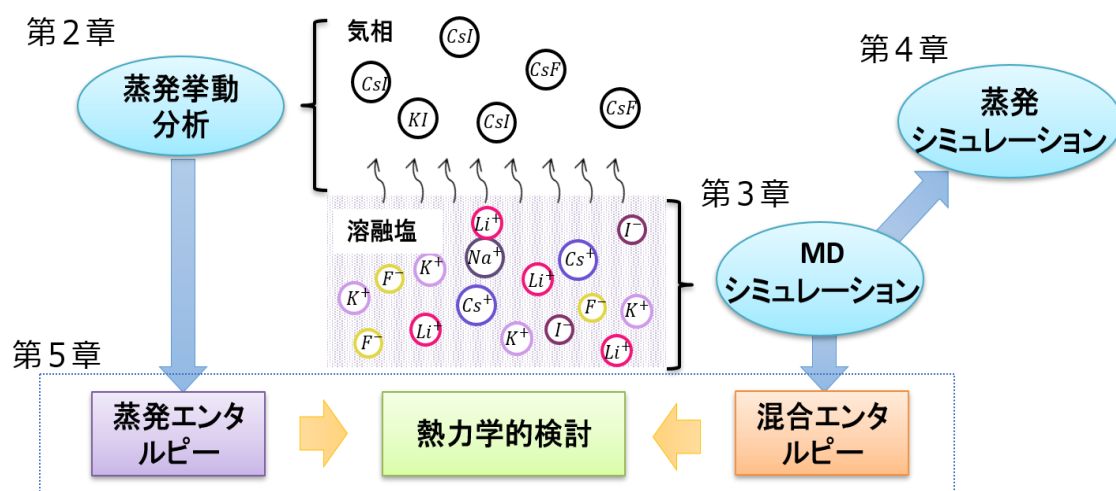


図 1-9 本論文の論理構成

## 参考文献

- [1] “第 1 部第 1 章第 1 節 人類の歩みとエネルギー”, 平成 24 年度エネルギーに関する年次報告(エネルギー白書 2013), 経済産業省 (2013).
- [2] International Energy Agency (IEA), World Energy Outlook 2018, IEA Publications, France (2018).
- [3] “第 1 章 第五次環境基本計画にいたる持続可能な社会への潮流”, 平成 30 年版 環境・循環型社会・生物多様性白書, 環境省, (2018).
- [4] 今村栄一ら、日本における発電技術のライフサイクル CO<sub>2</sub> 排出量総合評価、電力中央研究所、総合報告:Y06 (2016).
- [5] IEA, Nuclear Power in a Clean Energy System, IEA Publications, Paris, France (2019).
- [6] 資源エネルギー庁, 第五次エネルギー基本計画, 経済産業省 (2018).
- [7] Generation IV International Forum, GIF R&D Outlook for Generation IV Nuclear Energy Systems: 2018 Update.
- [8] 高速炉戦略ロードマップ検討会、高速炉開発に関する技術戦略、日本原子力学会 新型炉部会、(2019).
- [9] 溶融塩増殖炉研究専門委員会, 溶融塩増殖炉—MSBR 研究の進歩と開発への展望, 日本原子力学会, 東京 (1981).
- [10] 「溶融塩技術の原子力への展開」研究専門委員会、先端原子力技術としての溶融塩技術—その現状と展望—、日本原子力学会、東京 (2021 年出版予定) .
- [11] J. Serp et al., “The molten salt reactor (MSR) in generation IV: Overview and Perspectives”, Progress in Nuclear Energy, **77** (2014), 308-319.
- [12] T.J. Dolan ed., Molten Salt Reactor and Thorium Energy, Woodhead publishing, Elsevier (2017).
- [13] A.M. Wheeler et al., Transactions of the American Nuclear Society, 118, Philadelphia, Pennsylvania, June 17-21 (2018) 829-832.
- [14] R.P.T. Tomkins and N.P. Bansal, eds., GASES IN MOLTEN SALTS, IUPAC Solubility Data Series Vol. **45/46**, Pergamon press (1991).
- [15] C.H. Gabbard, “Development of A venture type bubble generator for use in the molten-salt reactor xenon removal system”, Oak Ridge National Laboratory (Tennessee), ORNL-TM-4122 (1972).
- [16] E.L. Compere, S.S. Kirslis, E.G. Bohlmann, F.F. Blankenship, W.R. Grimes, “Fission Product Behavior in the Molten Salt Reactor Experiment”, Oak Ridge National Laboratory (Tennessee), ORNL 4865 (1975).
- [17] R.B. Briggs, “Molten-salt Reactor program semiannual progress report for period ending February 28 1966”, Oak Ridge National Laboratory (Tennessee), ORNL-3936

(1966).

- [18] M.W. Rosenthal et al, “The Development status of molten-salt breeder reactors”, Oak Ridge National Laboratory (Tennessee), ORNL-4812 (1972).
- [19] E. Capelli, O. Benes and R. J. M. Konings, “Thermodynamics of soluble fission products cesium and iodine in the Molten Salt Reactor”, *Journal of Nuclear Materials*, **501** (2018), 238 252.
- [20] M. Taira, Y. Arita and M. Yamawaki, “The Evaporation Behavior of Volatile Fission Products in FLiNaK Salt”, *the Open Access Journal of Science and Technology*, **5** (2017), 101315.
- [21] MALT for Windows: Materials-Oriented Little Thermodynamic Database for PC; Kagaku Gijutsu-Sha, Tokyo, 2004 [in Japanese].
- [22] W.R. Grimes, “Reactor chemistry division annual progress report for period ending December/31 1965”, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, ORNL-3913 (1965)
- [23] E. Capelli, “Thermodynamic characterization of salt components for molten salt reactor fuel”, *Proefschrift (2015) Politecnico di Milano* 博士論文.
- [24] 木下賢介ら、金属燃料乾式再処理プロセスのマスバランス評価とプラント概念設計、電力中央研究所、研究報告:L11009 (2012).
- [25] 東京電力株式会社、福島原子力発電所事故調査報告書、東京 (2012).
- [26] International Atomic Energy Agency, The Fukushima Daiichi accident, GC(59)/14, Vienna, 2015.

## 第 2 章 蒸気圧測定

本研究において蒸気圧測定には、気相流動法および Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis coupled with Mass Spectrometry (TG-DTA-MS) という 2 つの手法を用いた。それぞれの手法の相対的な特徴を表 2-1 に示す。

表 2-1 本研究で用いた蒸気圧測定手法の特長と本研究における測定対象

	気相流動法	TG-DTA-MS
特長	低温・低蒸気圧の高感度測定 全元素分析が可能	迅速な分析 蒸気分子種の検出可能性 比較的高温の測定可能
測定対象	FLiNaK 溶媒	FLiNaK 溶媒 LiCl-KCl 溶媒

気相流動法は測定時間中に蒸発した試料の全量を分析するため、低蒸気圧の試料については測定時間を延ばすことにより高精度な分析が可能となる。一方、TG-DTA-MS は質量分析計によるガス測定であり、原理的には分析精度は測定時間に依らず迅速な分析が可能である。本研究では気相流動法により FLiNaK 溶媒中の Cs・I、TG-DTA-MS により FLiNaK 溶媒および LiCl-KCl 溶媒中の Cs・I について蒸気圧測定を実施した。

### 2.1 気相流動法による蒸気圧測定

#### 2.1.1 気相流動法の原理

気相流動法は、高温に加熱した試料に 1 気圧下において一定時間定速でキャリアガスを流し、試料の蒸気を下流で凝縮させ、キャリアガスの流通量と回収された凝縮物の物質量の比から蒸気圧を導出する手法である[1]。理想的な気相流動法による蒸気圧： $p_s$  の導出式を式(2-1)に示す。

$$p_s = \frac{760V_s}{V_g + V_s} \text{ (mmHg)} = \frac{101325V_s}{V_g + V_s} \text{ (Pa)} \quad (2-1)$$

ここで、

$V_g$  : キャリアガスの積算流量

$V_s$  : 凝縮物の物質量

である。アルカリハロゲン化物の蒸発は、前章で示した通りアルカリ金属元素とハロゲン元素の化合物（塩）状態で揮発していると考えられる。本研究では後述の通り凝縮物を水洗浄により回収し、化学分析により凝縮物の物質量を導出したため、式(2-1)で導出されるのは「その温度で蒸発する全化合物中の特定元素成分のみの蒸気圧」である。化学種が特定された本来の蒸気圧とは異なるが、文献値との比較・検討を蒸気圧の次元で実施できることから、

これを『イオン蒸気圧： $p_i$ 』として本項内 (2.1) で扱う。

また厳密には気相流動法で測定される蒸気圧はキャリアガスの流速に依存する。これは測定蒸気圧が拡散による物質移動とキャリアガス中の試料蒸気の飽和度に影響を受けるためである[1,2]。気相流動法の実験装置の模式図を図 2-1 に示す。

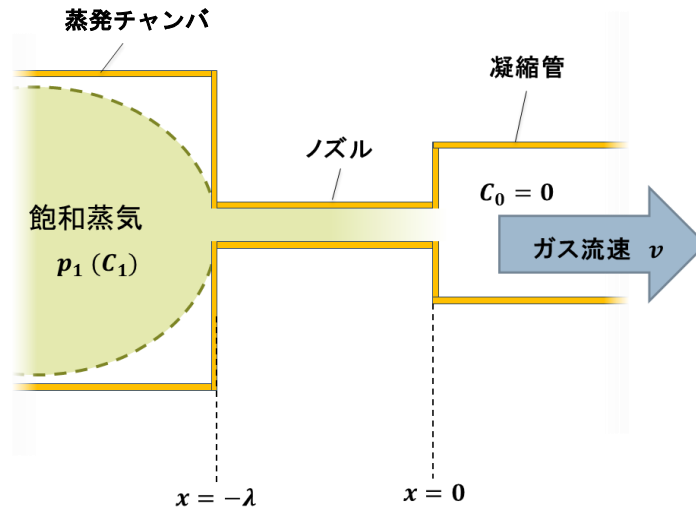


図 2-1 気相流動法の模式図

気相流動法は蒸気圧を直接測定する手法ではなく、試料の気相への物質移行量を測定し蒸気圧に換算するものである。これを厳密に議論するために図 2-1 でノズル中のガス流方向に  $x$  座標を取った一次元体系を考える。ノズル中の任意の場所で単位時間に流れる蒸気量:  $k$  は式(2-2)で示される。

$$k = A \left( V \cdot C - D \frac{dC}{dx} \right) \quad (2-2)$$

ここで  $A$  はノズル断面積、 $V$  はノズル部の飽和蒸気の線流速、 $x$  はノズル部の出口側から入口側への距離、 $C$  は任意の座標点での蒸気密度、 $D$  は蒸気とキャリアガスの内部拡散係数である。ノズルが揮発物の凝縮温度以上に保持されている場合、 $k$  はノズルの入口から出口まで一定となり、 $C$  は定常状態で式(2-3)によりあらわされる。

$$C = \frac{k}{V} \times A + B \exp\left(\frac{V}{D}x\right) \quad (2-3)$$

ここで  $B$  は積分定数である。また拡散係数  $D$  が濃度にかかわらず一定だとし、ノズル出口 ( $x = 0$ ) で蒸気がすべて凝縮し  $C_0 = 0$  になると仮定すると次式が成り立つ。

$$C_1 = \frac{k}{V} \times A \left[ 1 - \exp\left(-\frac{V\lambda}{D}\right) \right] \quad (2-4)$$

ここで  $C_1$  はノズル入り口 ( $x = -\lambda$ ) での蒸気密度である。線流速を体積流量に変換し、理想気体の状態方程式を適用すると以下の式(2-5)(2-6)が成り立つ。

$$V = \frac{v}{A} \quad (2-5)$$

$$p_1 = \frac{C_1}{M} \cdot RT = \frac{kRT}{vM} \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{v\lambda}{DA}\right) \right] \quad (2-6)$$

ここで $p_1$ および $T$ はノズル入り口での蒸気分圧と温度、 $M$ は蒸気分子量、 $R$ は気体定数である。装置設計が適切にされており、 $v$ が十分速いときには拡散項は無視でき、以下の式で関係が表される。この式が気相流動法における結果解析で基礎となる式である。

$$p_1 = \frac{kRT}{vM} \quad (2-7)$$

気相流動法による蒸気圧測定における、キャリアガス流速と測定蒸気圧の解析的な傾向を図 2-2 に示す。キャリアガス流速が小さすぎる場合には式(2-6)で示す拡散の影響が効くので、ガス流速の減少に伴って飽和蒸気圧を超えて蒸気圧が測定される。一方でキャリアガス流速がある一定を超えると、試料からの蒸発速度が蒸気を飽和させるのに追いつかなくなり、不飽和蒸気がノズルを通過するようになる。従ってガス流速が一定値を超えると、ガス流速の上昇に伴って測定蒸気圧は減少する。実験においては、測定蒸気圧がキャリアガス流速に依存しないプラトー領域において実施されていることが重要である[1]。

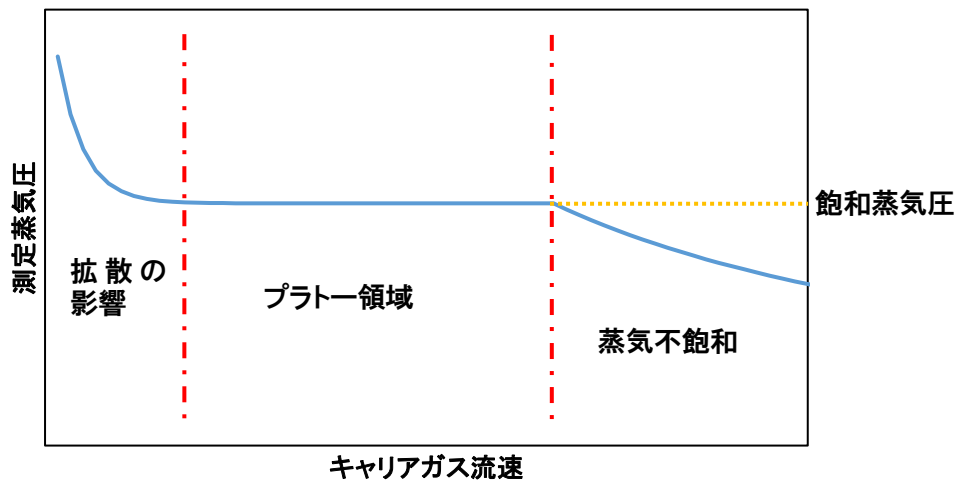


図 2-2 気相流動法による測定蒸気圧のキャリアガス流速依存性

### 2.1.2 気相流動法の実験装置

本試験で用いた実験装置の模式図を図 2-3 に示す。実験装置は蒸発チャンバ、Ar 供給システム、水トラップで構成される。キャリアガスとして用いた Ar はガスボンベから脱水カラム（シリカゲル）を通してマスフローコントローラにより一定流速で供給される。また水トラップは試料蒸気を回収するために二段設置した。本試験では蒸発チャンバは 2 種類用いた。チャンバ A は横置きモネル管（Ni-Cu-Fe:66-33-1.0 wt.%）の管端に毛管ノズルを取り

付けたものである。チャンバ A では試料は Ni ボートに入れてチャンバ内に導入される。チャンバ A では 900K における蒸気圧測定を実施したが、1000-1100K の測定において試料の均熱性を保つことが出来なかったため、チャンバ B による測定に切り替えた。チャンバ B は縦型のモネルの 2 重管構造になっており、試料は Ni 坩堝で管底に入れられる。Ar は外管の枝管から導入され、管底部で試料蒸気と混合される。その後混合ガスは 1mm 穴を抜けて内管に入って冷却されながら上昇し、水トラップへ抜ける。チャンバ AB 共に開放可能な管状電気炉により加熱される。装置各部の寸法を表 2-2 に示す。

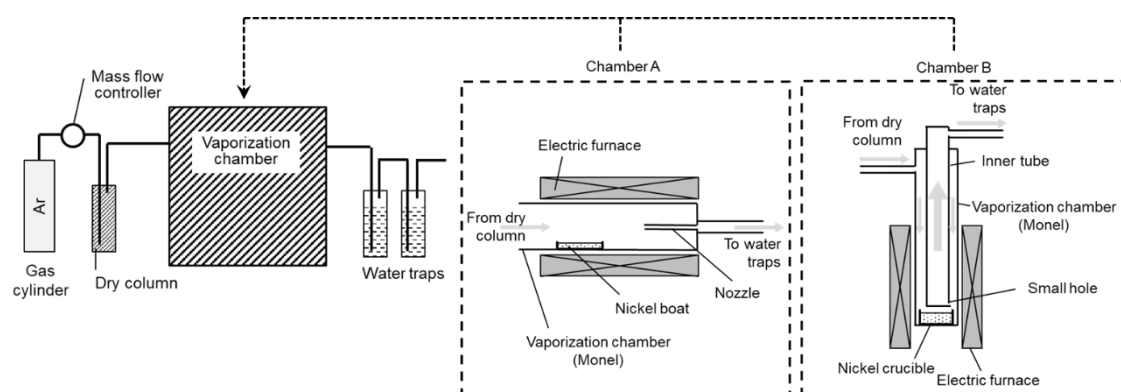


図 2-3 気相流動法の蒸気圧測定装置

表 2-2 蒸気圧測定装置の各部寸法

チャンバ	部分	寸法
A	蒸発チャンバ	外径 25.3mm、内径 22.0mm、長さ 600mm
	ノズル	外径 3.1mm、内径 1.6mm、長さ 60.0mm
	Ni ボート	幅 15.0mm、長さ 60.0mm、高さ 10.0mm
B	蒸発チャンバ	外径 25.3mm、内径 22.0mm、長さ 600mm
	内管	外径 12.7mm、内径 10.7mm、長さ 700mm
	Ni 坩堝	外径 20.0mm、内径 18.0mm、長さ 20.0mm
	小孔	径 1.0mm、長さ 1.0mm (内管肉厚)

### 2.1.3 実験条件

本実験で用いる試料塩は表 2-3 で示す高純度試薬を混合して調製された。溶媒塩である FLiNaK に表 2-4 で示す比率で CsI や CsF を混合し、FLiNaK-CsI、FLiNaK-CsF の擬二元系、FLiNaK-CsI-CsF の擬三元系を調製して試料とした。各試料は粉末状態で混合したのち、加熱融解して均一な塩を調製した。これらの塩は空気中では酸素や水分により影響を受けるため、塩の混合及び融解は雰囲気制御装置付きの Ar 雰囲気グローブボックス ( $O_2 < 5\text{ppm}$ ,  $H_2O < 30\text{ppm}$ ) 内で行われ、また CsI および CsF はグローブボックス内に入れる前に 473K で真空乾燥を実施した[3,4]。APL 製高純度 FLiNaK は Ar 封入アンプルで供給された為、ア



サンプルをグローブボックス内で開封した。なお 1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK 試料(表 2-4 中#6,#7)は、I 濃度を LiF に対する CsI の溶解度[5]、Cs/I 濃度比を  $^{233}\text{U}$  の核分裂収率比[6, 7]に基づいて決定された。なお目視観察においては、グローブボックス内で溶解した試料はどれも均一で明確な相分離は見られなかった。これは FactSage[8]による FLiNaK-CsI 擬二元系の計算相図(図 2-4)と整合する。図 2-4 によれば 900K における FLiNaK-CsI 擬二元系の相分離点は 7-8mol%程度である。蒸気圧測定に用いた試料はグローブボックス内で熔融させた塩を内径 4mm の石英管で吸い上げ、Ni ボート・るつぼに移して凝固させたものを用いた。

表 2-3 気相流動法による測定で用いた試薬

試薬	製造者	純度
FLiNaK (46.5%LiF-11.5%NaF-42.0%KF)	APL (米国)	99.999%
CsI	レアメタリック (日本)	99.999%
CsF	高純度化学研究所 (日本)	99.9%

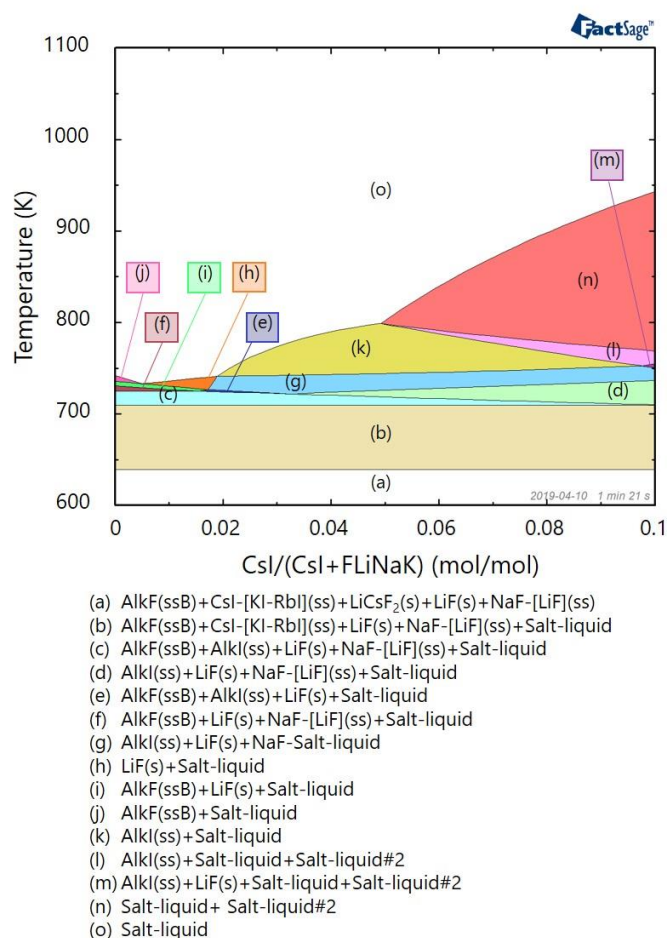


図 2-4 FactSage による FLiNaK-CsI 擬二元系相図  
(s:固相、ss/ssB:固溶体相、Salt-liquid:液相)

表 2-4 試料組成及び実験条件

Run	試料組成 (mol.%)	試料重量 (g)	測定温度 (K)	Ar 流速 (cm <sup>3</sup> /min)	測定時間 (hour)	チャンバ
#1	CsI	8.0±0.8	900	5	21	A
				20	18	
				30	19	
#2	CsI	4.6±0.5	900	9	37	B
				18	44	
				32	14	
			1000	9	26	
			18	9		
			1100	9	5	
#3	FLiNaK (46.5%LiF- 11.5%NaF- 42.0%KF)	2.0±0.2	1000	9	20	B
			1100	9	20	
#4	1%CsI-FLiNaK	3.6±0.4	900	5	40	A
				20	68	
#5	4.3%CsF-FLiNaK	3.6±0.4	900	5	46	A
				20	18	
#6	1%CsI-3.3%CsF- FLiNaK	3.6±0.4	900	20	42	A
#7	1%CsI-3.3%CsF- FLiNaK	2.0±0.2	900	18	44	B
				33	24	
				9	5	
			1000	9	36	
			16	19		
			18	20		
	1100	9	5			

#### 2.1.4 実験手順

実験手順を以下に示す。Ni ボート・るつぼを蒸発チャンバ内に静置したのち、蒸発チャンバにガス流通用の配管を接続し、Ar によるチャンバ内雰囲気のパージを実施した。パージ後、Ar 供給を停止し、電気炉による加熱を開始した。電気炉は所定の温度で定常に達する加熱開始から 45 分後に Ar を所定の流速 ( $9\text{-}33\text{ cm}^3/\text{min}$ ) で流し 5-68 時間保持した。所定の時間経過後、Ar 流速を  $4\text{ cm}^3/\text{min}$  に絞り、電気炉の電源を切り、電気炉を開放し蒸発チャンバを急冷した。チャンバが室温まで冷却されたのち、蒸発チャンバを取り外し、ノズルから水トラップまでの管路を水洗浄することにより凝縮物を回収した。チャンバ A に関しては図 2-5 に示すように、蒸発チャンバ側からパイレックス管を差し込むことでノズル以降の管内のみを洗浄した水を回収した。チャンバ B については、内管下部の 1mm 穴（図 2-3 中 Chamber B の Small hall）を閉塞し内管の外壁を水洗浄後、閉塞を解いて内管内に水を流通することによって洗浄した。回収液および水トラップの水中の Li、Na、K、Cs、I、F を原子吸光分析器 (Thermo Scientific, iCE3000)、誘導結合プラズマ原子発光分析器 (Thermo Scientific, iCAP6300Duo)、イオンクロマトグラフィー (Dionex, ICS-2000) による濃度分析により分析し、水の重量と濃度から蒸発量を算出した。これらの装置は全て水溶液の各元素の濃度を分析するものであり、凝縮物の化学形を直接同定していないことに注意する。ただし、チャンバ A の分析においては使用されたイオンクロマトグラフィー用カラムの問題から F の分析は行っていない。

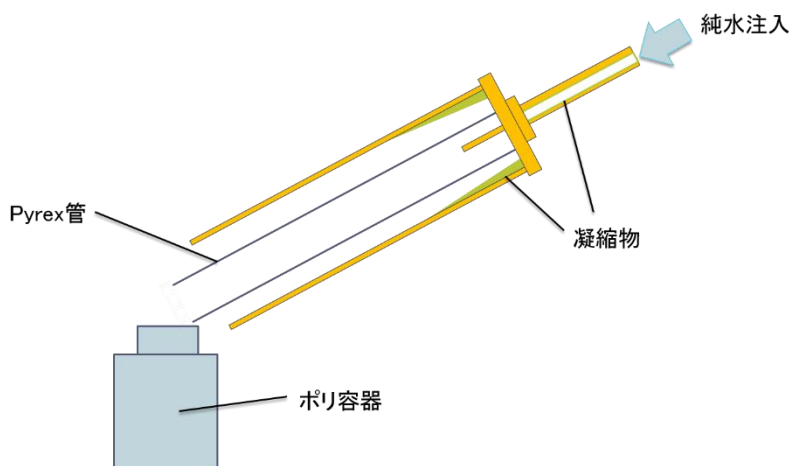


図 2-5 蒸発チャンバ A の洗浄方法

## 2.1.5 実験結果

### 1) 純 CsI 試料による蒸気圧測定装置の校正

チャンバ A による 900K の純 CsI 試料測定およびチャンバ B による 900-1100K の純 CsI 試料測定の結果を図 2-6 に示す。また純 CsI の蒸気圧文献値[9]を図 2-6 中で破線として示す。チャンバ A では測定蒸気圧が Ni ポートの位置に影響を受けるため、チャンバ B よりも測定誤差が大きいと考えられる。従ってチャンバ A の測定値には、900±15K の範囲における CsI 蒸気圧の偏差に等しい比率で誤差範囲を設定した。この温度範囲はポート位置が所定から 1cm ずれた時の平均温度に相当する。900K の CsI 蒸気圧に関して、チャンバ A では Ar 流速 5-20 cm<sup>3</sup>/min において、チャンバ B では 18-32 cm<sup>3</sup>/min でプラトー領域を確認できる。チャンバ B の 1000K ではプラトー領域は 9-18 cm<sup>3</sup>/min で、1100K では 9 cm<sup>3</sup>/min の 1 点のみの測定であるが、これが文献値蒸気圧[9]と一致している。従って以降の FLiNaK 試料を用いた測定を、このプラトー領域の流速において行った。各試験条件は表 2-4 に示すとおりである。

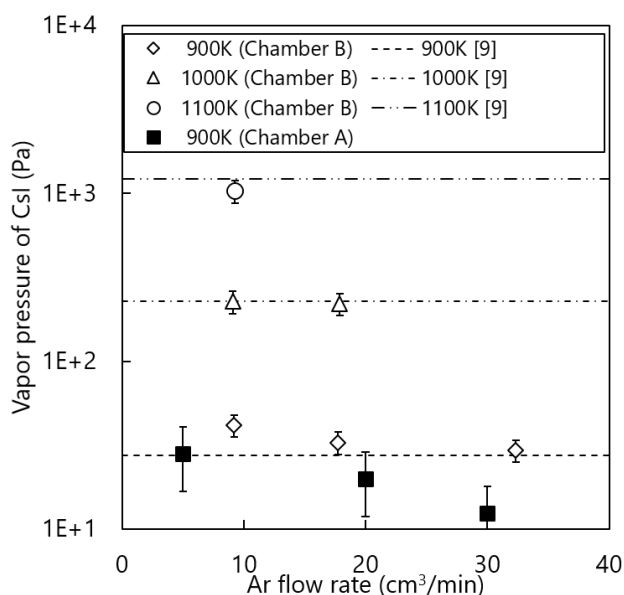


図 2-6 チャンバ A 及びチャンバ B による純 CsI の測定蒸気圧と文献値[9]  
 (チャンバ A の誤差範囲：900±15K の CsI の蒸気圧の比率  
 チャンバ B の誤差範囲：測定値の±15%)

### 2) 純 FLiNaK の蒸気圧測定結果

図 2-7 にチャンバ B で測定した純 FLiNaK 試料の Li、Na、K、F のイオン蒸気圧:  $p_i$  を示す。FLiNaK について分圧の文献値は無かったため、LiF、NaF、KF 単塩の蒸気圧[9]及び FLiNaK の全圧の文献値[10]を図 2-7 に合わせて示す。1000K、1100K における  $p_K$  と  $p_F$  は文献値の FLiNaK 全圧とよく一致し、 $p_{Li}$  と  $p_{Na}$  はそれぞれ LiF、NaF の純物質蒸気圧に近い値であった。全体として各アルカリ金属元素のイオン蒸気圧はフッ化物単塩の蒸気

圧を下回っており、混合による活量の低下がみられる。測定より FLiNaK からの蒸発で主体となるのは KF であり、また LiF と NaF の蒸気圧はそれぞれの単塩蒸気圧に近いといえる。

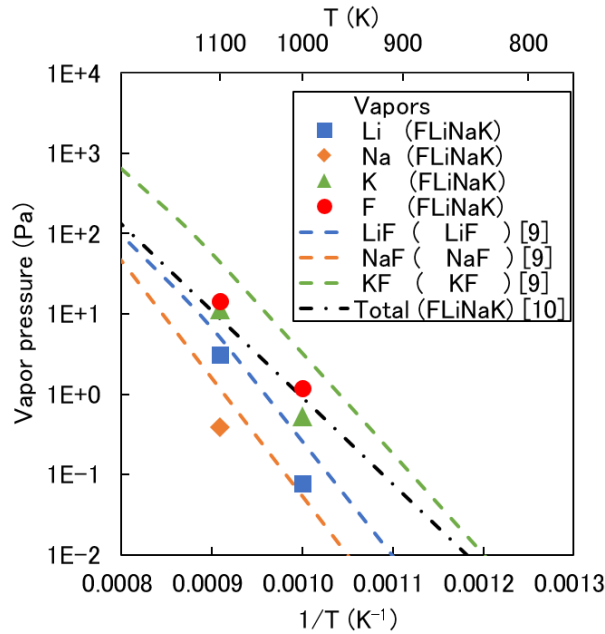


図 2-7 純FLiNaKのイオン蒸気圧測定値および関連する文献値蒸気圧[9,10]

### 3) Cs、K、Iを含むFLiNaKの蒸発挙動

900Kにおける1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK、1%CsI-FLiNaK、4.3%CsF-FLiNaKのCs、K、Iのイオン蒸気圧を図2-8に示す。誤差範囲は純CsIの測定(図2-6)で用いた不確かさと同様に設定した。チャンバA、Bによる1%CsI-3.3%CsF-FLiNaKの測定値( $p_{Cs}$ ,  $p_K$ ,  $p_I$ )は誤差の範囲内で一致しており両試験の正当性を示した。塩中にIを含まない4.3%CsF-FLiNaKの $p_{Cs}$ と $p_K$ はIを含む他の試料のよりも著しく低い値であり、FLiNaK中のIがアルカリ金属元素の蒸発を促進することが見られた。加えて、1%CsI-FLiNaKから1%CsI-3.3%CsF-FLiNaKへ塩中のCs濃度の上昇により $p_I$ は増加した。従ってFLiNaK中のCsの蒸発挙動はIに強く影響を受け、またIの蒸発挙動もCsに影響されるといえる。

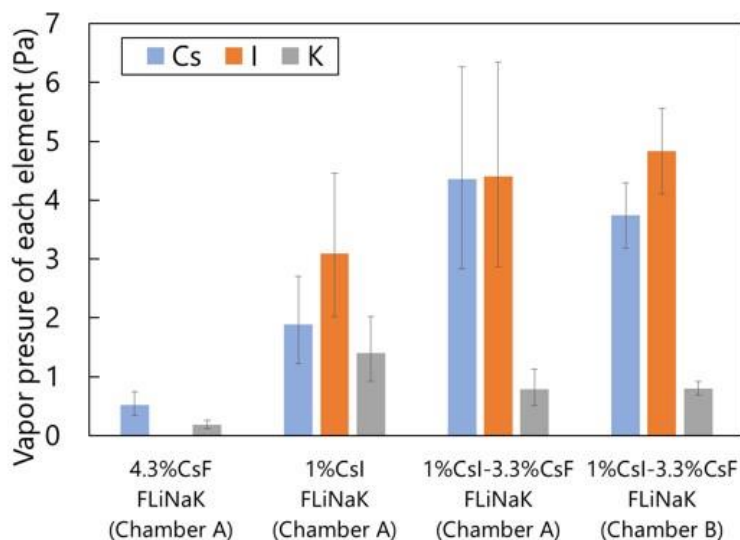


図 2-8 900K における 4.3%CsF-FLiNaK、1%CsI-FLiNaK、1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK 試料の Cs、K、I のイオン蒸気圧

4) 1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK の温度依存性

900-1100K における 1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK の各元素のイオン蒸気圧を図 2-9 に示す。誤差範囲を純 CsI の測定 (図 2-6) で用いた不確かさと同様に検討したが、対数グラフにおいては無視できる範囲(各プロットの幅以未満)であるので記載していない。900-1000K における  $p_{Cs}$  と  $p_I$  はほぼ一致しており、他元素のイオン蒸気圧よりも高い値である。1100K においては  $p_F$  と  $p_K$  が  $p_{Cs}$ ,  $p_I$  と同程度になるが、 $p_{Li}$  と  $p_{Na}$  は 1 桁以上低い。

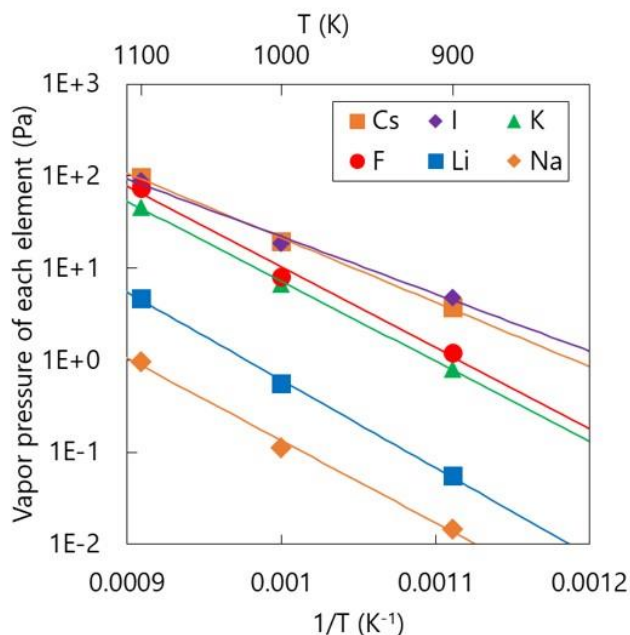


図 2-9 1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK 試料のイオン蒸気圧 (900-1100K)

## 2.1.6 気相流動法による結果の考察

### 1) FLiNaK の蒸発挙動と溶媒としての効果

図 2-7 と図 2-9 を比較すると 1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK の  $p_{Li}$ 、 $p_{Na}$ 、 $p_K$  は純 FLiNaK のものより高いことが分かる。これは CsI の存在が FLiNaK 溶媒のアルカリ金属元素の蒸発をも促進していることを示している。この効果はより低い温度で、また Li、Na に比べて K においてより顕著に表れている。原子半径の差が小さいほうが互いに影響を受けやすい傾向は Margheritis ら[5]によるアルカリハロゲン化物の混合物の溶解度ギャップの大きさの傾向と一致する。加えて  $p_F$  も 1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK の方が純 FLiNaK より高く、これは CsF の蒸発によるものと考えられる。表 2-5 に類似研究[11]の 900K における蒸気圧および CsI、CsF の純物質蒸気圧[9]を示す。CsI と CsF の純物質蒸気圧は大きな差がないにもかかわらず、FLiNaK-CsF-CsI と FLiNaK-CsF の比較では同一 Cs 濃度でも 8 倍以上の差となる。この傾向は Capelli ら[11]による LiF-ThF<sub>4</sub> 系での計算ではより顕著にみられる。しかしながら、FLiNaK-CsF-CsI の  $p_{Cs}$  は LiF-ThF<sub>4</sub>-CsI と比較すると I 濃度が同一であるにも関わらず十分低い。これは溶媒である FLiNaK と LiF-ThF<sub>4</sub> の CsI 溶解度に起因すると考えられ、1mol% がほぼ溶解度上限である LiF-ThF<sub>4</sub>-CsI 系では CsI の純物質蒸気圧とほぼ等しい蒸気圧であるのに対し、8mol% 程度で飽和すると考えられる FLiNaK-CsI 系では溶解しているために低い蒸気圧になる。

表 2-5 類似研究の 900K における蒸気圧

試料塩組成 (mol. %)	蒸発化学種	蒸気圧 (Pa)	手法	reference
FLiNaK-CsF-CsI (95.7-3.3-1.0)	全 Cs 化合物 ( $p_{Cs}$ )	4.4	気相流動法	本研究
FLiNaK-CsF (95.7-4.3)	全 Cs 化合物 ( $p_{Cs}$ )	0.52	気相流動法	本研究
LiF-ThF <sub>4</sub> -CsI (75.4-23.6-1.0)	全圧	25.7 (主な化学種 : CsI)	熱力学計算	[11]
LiF-ThF <sub>4</sub> -CsF (72.4-22.6-5.0)	全圧	$4.79 \times 10^{-3}$ (主な化学種: CsF)	熱力学計算	[11]
CsI	CsI(g)	27.6	静圧法/KEMS	[9]
CsF	CsF(g)	36.0	静圧法/KEMS	[9]

### 2) 1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK 試料の蒸気分圧の導出

図 2-9 で示された 1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK 試料のイオン蒸気圧に基づき、熱力学的平衡状態を仮定して化合物としての蒸気分圧を導出する。アルカリ金属元素蒸気およびイオン状態での蒸発は本実験条件においては無視できるとすると、気相中の物質収支によりアルカリハロゲン化物の蒸気分圧  $p_{Alk-X}$  ( $Alk = Li, Na, K, Cs ; X = F, I$ ) およびハロゲン

分子蒸気 $p_{X_2}$ とイオン蒸気圧 $\mathbb{P}$ の間には式(2-8)~(2-13)の関係が導かれる。

$$p_{CsI} + p_{KI} + p_{NaI} + p_{LiI} + 2p_{I_2} = \mathbb{P}_I \quad (2-8)$$

$$p_{CsF} + p_{KF} + p_{NaF} + p_{LiF} + 2p_{F_2} = \mathbb{P}_F \quad (2-9)$$

$$p_{CsI} + p_{CsF} = \mathbb{P}_{Cs} \quad (2-10)$$

$$p_{KI} + p_{KF} = \mathbb{P}_K \quad (2-11)$$

$$p_{NaI} + p_{NaF} = \mathbb{P}_{Na} \quad (2-12)$$

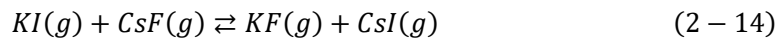
$$p_{LiI} + p_{LiF} = \mathbb{P}_{Li} \quad (2-13)$$

図 2-9 より  $\mathbb{P}_{Li}$  と  $\mathbb{P}_{Na}$  は  $\mathbb{P}_K$  に比べて著しく低いのでほぼ無視できるとし、式(2-8)(2-9)を次のように変換する。またこの際に Chao ら[12]によるアルカリフッ化物単塩の蒸発挙動と同様に  $p_{F_2} \ll p_{CsF}, p_{KF}$  であると仮定し、 $p_{F_2}$  を無視する。

$$p_{CsI} + p_{KI} + 2p_{I_2} = \mathbb{P}_I \quad (2-8')$$

$$p_{CsF} + p_{KF} = \mathbb{P}_F \quad (2-9')$$

結果的に気相中で考慮すべき反応は式(2-14)で示される交換反応のみに絞られる。



式(2-14)の圧平衡定数:  $K_p(T)$  は式(2-15)で示されるものであり、各温度での値は既知の熱力学データベース[9]より算出可能である。900-1100K の  $K_p(T)$  は表 2-6 に示される。

$$K_p(T) = \frac{p_{KF} \cdot p_{CsI}}{p_{KI} \cdot p_{CsF}} \quad (2-15)$$

ここで式(2-15)は式(2-9')(2-10)(2-11)を代入することにより式(2-16)に変換できる。

$$K_p(T) \cdot \left( \frac{p_{CsF}}{\mathbb{P}_{Cs} - p_{CsF}} \right) = \frac{\mathbb{P}_F - p_{CsF}}{\mathbb{P}_K - \mathbb{P}_F + p_{CsF}} \quad (2-16)$$

式(2-16)により  $p_{CsF}$  が算出され、次に式(2-8')(2-9')(2-10)(2-11)の気相中の物質収支式により  $p_{CsI}$ 、 $p_{KI}$ 、 $p_{KF}$  の値を得ることが出来る。得られた蒸気分圧を図 2-10 に示す。900-1000K では Cs および K の揮発物はどちらもヨウ化物が主体であることが分かる。また蒸気分圧のうち  $p_{CsI}$ 、 $p_{KI}$  について、近年平等ら[13]により報告された KEMS による FLiNaK 中に 1mol% の CsI を溶解させた試料 (表 2-4 の 1%CsI-FLiNaK と同等) の蒸気圧測定結果との比較を図 2-11 に示す。全体として気相流動法 (1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK) と KEMS (1%CsI-FLiNaK) の測定結果は概ね一致しているが、CsI 蒸気圧と KI 蒸気圧がほぼ一致している KEMS の結果と比べ気相流動法では  $p_{CsI}$  が  $p_{KI}$  を上回っているのは試料の Cs 濃度の違いに起因すると考えられる。

表 2-6 式(2-14)の圧平衡定数

温度 (K)	$K_p(T)$
900	0.547
1000	0.582
1100	0.612



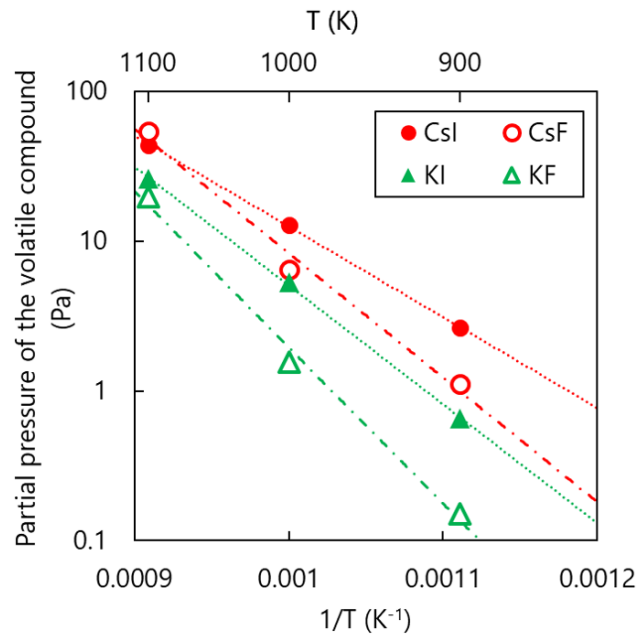


図 2-10 1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK 試料の蒸気分圧

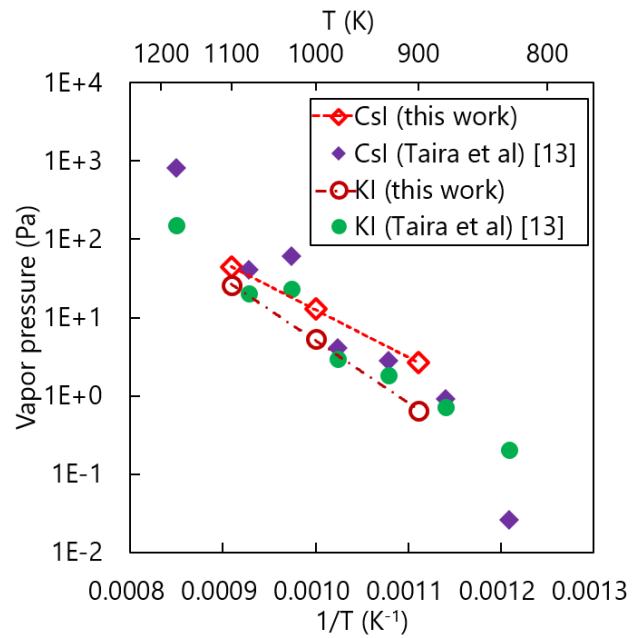


図 2-11 1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK と 1%CsI-FLiNaK 試料のヨウ化物蒸気分圧の比較[13]

### 3) FLiNaK 中の CsI、CsF の活量および活量係数

混合物中の成分*i*の実効モル濃度である活量: $a_i$ は式(2-17)で得られる[14]。

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^*} \quad (2-17)$$

ここで $p_i^*$ は同じ温度での*i*の純物質蒸気圧であり、 $p_i$ は混合物の成分*i*の蒸気分圧である。前目 (2.1.6-2) で得られた蒸気分圧を用いて式(2-17)に基づき CsI、CsF、KI、KF について FLiNaK 中の活量を導出する。純物質蒸気圧は文献値[9]による。得られた活量を図 2-12 に示す。溶媒の 42mol% を占める化学種である KF の活量が CsI、KI、CsF の活量を大きく上回っていることが分かる。Cs および I は熔融塩中の絶対的な濃度が希薄であるため、それらの化合物の活量は小さな値になる。本研究では微量成分に着目しているため、FLiNaK 中で微量成分の安定性の指標となる活量係数を活量より導出する。混合物中の成分*i*の活量係数: $\gamma_i$ は式(2-18)により導出される。

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (2-18)$$

ここで $x_i$ は混合物中の成分のモル濃度である。1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK について CsI および CsF のモル濃度は表 2-4 で示されるものを使えるが、KI についてはモル濃度を定義できない。従ってここでは CsI と CsF についてのみ活量係数を導出した。導出した値を図 2-13 に示す。図 2-13 より $\gamma_{CsF}$ は温度によらず 1 付近であることから、FLiNaK 中に溶解した CsF は理想溶体的に振る舞うと考えられる一方で、 $\gamma_{CsI}$ は 1 を大きく超えており FLiNaK 中では安定ではないことを示している。また温度が高くなるにつれて活量係数が 1 に近づくことから、熱運動の活性化により FLiNaK 中で CsI の不安定状態が緩和されると推測される。

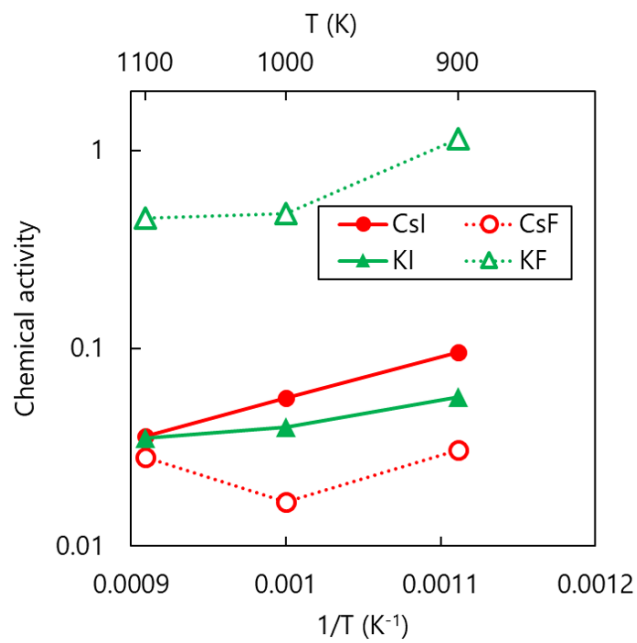


図 2-12 1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK 中の活量

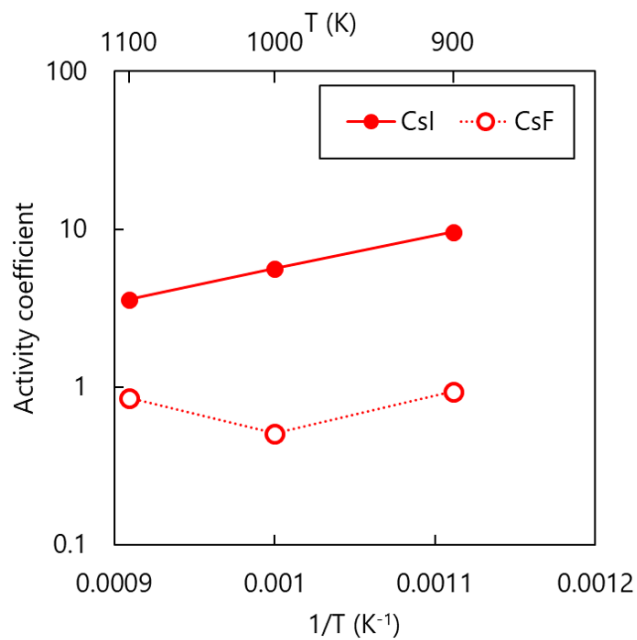


図 2-13 1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK 中の CsI, CsF の活量係数

## 2.2 TG-DTA-MS による蒸気圧測定

### 2.2.1 実験装置及び実験条件

本研究で用いた TG-DTA-MS の概要を表 2-7 に、装置の概略図を図 2-14 に示す。TG-DTA-MS は一般的な示差熱・熱重量同時測定装置 (TG-DTA) に分解・蒸発等による試料からの発生ガス分析のための質量分析計を組み込んだ熱分析システムの一つである[15, 16]。発生ガスの導入はキャピラリ (細管) を用いる方式とスキマーと呼ばれる細孔板を用いる方式があり、本実験で用いたのは後者である。スキマータイプではガスを発生する試料のすぐそばから直接高真空の質量分析チャンバに導入することが出来るため、本研究で対象とする高温で凝縮するガスの分析に有利である。本研究で用いた TG-DTA-MS は図 2-14 に示す通り、大気圧下のガスを 2 段のスキマーを通すことにより高真空下へ導入しており、測定感度がこの 2 つのスキマー孔のアライメントに大きく左右される。従って本研究ではアライメント調整として、図 2-15 に示すように懐中電灯の光が貫通するようにスキマー位置を調整し、本研究に用いた。また不活性ガスとして He を 200 cm<sup>3</sup>/min 試料室に供給し、そのうち 100cm<sup>3</sup>/min を TG 計量室側から排気し、残りをスキマー側のオフガス放出口から排気する。これは発生ガスが TG 計量室内を汚染することを防ぐためである。

表 2-7 TG-DTA-MS の概要

製造	株式会社リガク
製品名	スキマー型示差熱天秤・光イオン化質量分析同時測定装置 ThermoMass photo/H
質量分析ユニット	キャノンアネルバ (株) M-400QA-M
質量数測定範囲	1-410 a.m.u

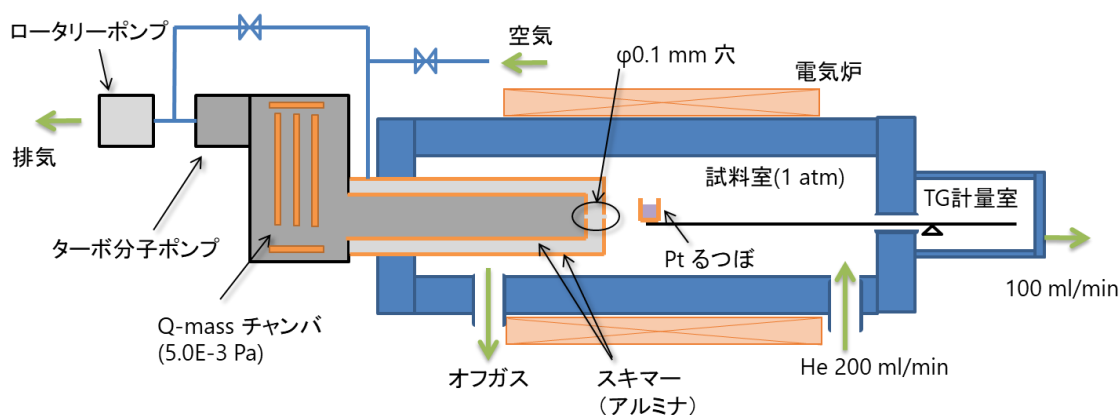


図 2-14 TG-DTA-MS の概図

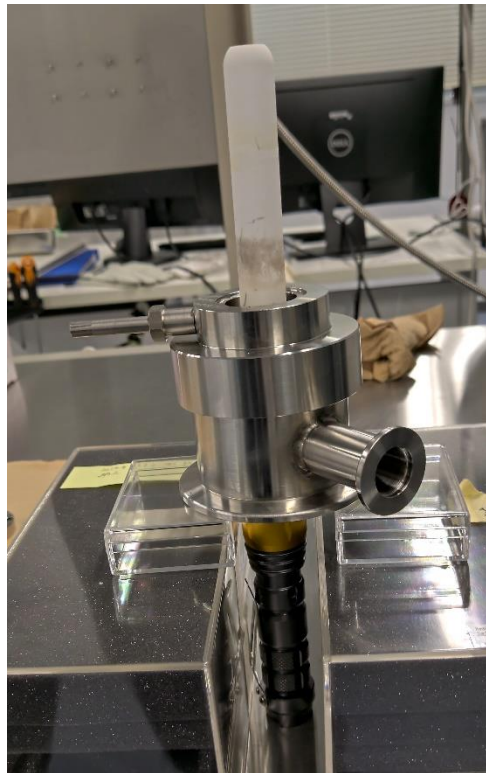


図 2-15 スキマーアライメント調整の様子  
(取り外したスキマー部の下に懐中電灯を置き、上部から光が目視可能な様に調整)

実験条件を表 2-8 に示す。FLiNaK 塩試料と LiCl-KCl 塩試料で条件が異なるのは、TG-DTA-MS の試料室およびスキマーがアルミナ製であるためにフッ化物塩の揮発が多くなると装置に不可逆的な損傷を与えるため、FLiNaK 塩試料では温度を低く抑える必要があるためである。試料は粉末状態で Pt パン（内径 5mm, 高さ 5mm）に摺り切り状態に充填しており、試料装荷重量の幅は組成による試料密度の変動による。本装置はイオン化方式として電子衝撃法（Electron Impact 法）および紫外線励起法（Photoionization 法）の二つが選択可能であるが、紫外線励起法においてはイオン化効率の低下により感度が著しく低下するため電子衝撃法を選択した。イオン化電圧は平等らの報告[13]を参考に、本装置で Cs と I のイオン電流が同程度となる値とし、SEM（二次電子増倍管）電圧は検出が妥当に行える値とした。

表 2-8 TG-DTA-MS による蒸気圧測定条件

	FLiNaK 塩試料	LiCl-KCl 塩試料
測定温度	923,973,1023,1073K	973,1023,1073,1123K
保持時間	30min (1023,1073K) 60min (923,973K)	30min (1023,1073,1123K) 60min (973K)
昇温・降温速度	20 K/min	20 K/min
試料装荷重量	100-150 mg	100-150 mg
イオン化方式	電子衝撃法	電子衝撃法
イオン化電圧	24V	24V
SEM 電圧	1600V	1600V
測定質量数	m/z 1-300	m/z 1-300

### 2.2.2 試薬および試料組成

本実験で用いた試薬を表 2-9 に示す。表 2-9 の塩を表 2-10、2-11 の組成で混合し、FLiNaK 塩試料に関しては 923±10K、LiCl-KCl 塩試料に関しては 773±10K で熔融させて均一混合塩試料にした。試料は室温まで冷却した後、ミルによって粉碎し、粉末状で Pt パンに充填した。FLiNaK 塩試料と比較し吸湿性の高い LiCl-KCl 塩試料に関しては粉末試料充填後の Pt パンを再度 773±10K に加熱して塩を融解し、パンに固着させた。酸素・水蒸気による試料の劣化を防ぐため、一連の作業は雰囲気制御装置付き Ar 雰囲気グローブボックス内で実施された[3,4]。また Ar 封入アンブル以外の試薬に関してはグローブボックスに入れる前に 473K で 10 時間の真空引きによる乾燥処理を行い、Ar 封入アンブルはグローブボックス内で行った。なお以降の議論において試料塩は塩中の Cs と I の濃度を代表する 2 つの数値で呼称される。例えば FLiNaK 塩試料 5-1 は塩中 Cs 濃度 5mol%、I 濃度 1mol% の FLiNaK 塩試料である。

表 2-9 TG-DTA-MS による測定で用いた試薬

化学式	製造業者	純度	備考
LiF	関東化学、日本	98.0%	
NaF	関東化学、日本	99.0%	
KF	関東化学、日本	99.0%	
LiCl-KCl	APL、米国	99.999%	Ar 封入アンブル
CsI	レアメタリック、日本	99.999%	FLiNaK 塩試薬用
CsI	富士フィルム和光純薬、日本	99.99%	LiCl-KCl 塩試薬用
CsF	Alfa Aesar、米国	99.90%	
CsCl	APL、米国	99.999%	Ar 封入アンブル
KI	高純度化学研究所、日本	99%	

表 2-10 FLiNaK 塩試料の組成

Specimen (Cs-I)	Composition (mol%)					
	LiF	NaF	KF	CsI	KI	CsF
0-1	46.0	11.4	41.6	-	1.00	-
1-1	46.1	11.4	41.5	0.997	-	-
1-2	45.8	11.2	41.0	0.997	0.997	-
1-5	44.2	10.9	39.9	1.00	4.00	-
1-0	46.1	11.4	41.5	-	-	1.00
2-1	45.6	11.3	41.2	1.00	-	0.997
5-1	43.7	10.8	39.5	-	1.00	5.00
2-2	44.7	11.0	40.3	-	2.00	2.00
5-2	43.3	10.7	39.0	-	2.00	5.01
5-5	41.8	10.4	37.8	-	5.00	5.00
4.3-1	44.6	11.0	40.3	0.959	-	3.16

表 2-11 LiCl-KCl 塩試料の組成

Specimen (Cs-I)	Composition (mol%)			
	LiCl-KCl	CsI	KI	CsCl
0-0	100	-	-	-
0-10	90.0	-	10.0	-
10-0	90.0	-	-	10.0
5-5	95.0	5.00	-	-
10-10	90.0	10.0	-	-

### 2.2.3 測定手順及び信号処理

各試料の測定の前に装置感度の確認として、シュウ酸カルシウム水和物( $\text{Ca}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )を装荷した測定を実施した。測定条件を表 2-12 に示す。蒸発したフッ化物塩はアルミナ製のスキマーと化学反応することにより、スキマーの閉塞による感度低下が起きうるため、定期的にシュウ酸カルシウム水和物の測定による感度の確認を実施した。シュウ酸カルシウムは 600~750K で熱分解により  $\text{CO}_2$  を放出し、 $m/z=44(\text{CO}_2^+)$  の感度はシュウ酸カルシウム装荷量に比例するため、スキマー穴の状態確認用に用いた。

表 2-12 シュウ酸カルシウム水和物による感度確認条件

保持温度	1300 K
保持時間	30 min
昇温・降温速度	20 K/min
イオン化方式	電子衝撃法
イオン化電圧	70V
SEM 電圧	1100-1200V
測定質量数	$m/z = 1\sim 300$

1023K の純 KI 測定における温度プロファイルと  $m/z=39(\text{K}^+)$ ,  $127(\text{I}^+)$  のイオン電流の推移を図 2-16 に示す。試料蒸気圧測定時には目標温度へ昇温する過程で 816K において 30 分保持し、吸湿した水分等によるイオン電流の変動を除去した。また 816K 保持における後半 15 分間のイオン電流をバックグラウンドとし、目標保持温度におけるイオン電流との差を検出イオン電流として分析に利用した。

また測定による試料室・スキマー等への揮発物の付着が避けられないため、測定は塩組成

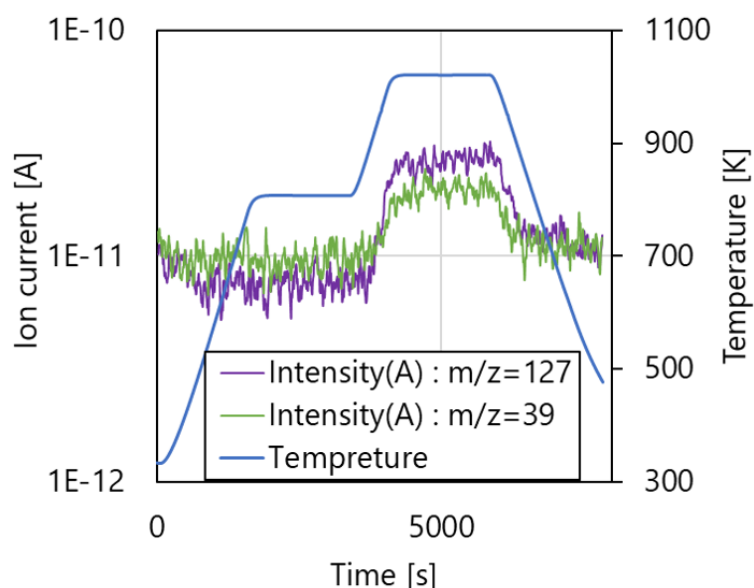


図 2-16 純 KI 測定の温度プロファイルおよびイオン電流 ( $39(\text{K}^+)$ ,  $127(\text{I}^+)$ )



ごとに低温保持条件から測定し、別の組成試料を測定する際には保持温度 1300K 保持時間 60min のクリーニングを実施した。

試料として CsI 及び KI を装荷した際のマススペクトルをそれぞれ図 2-17、2-18 に示す。TG-DTA-MS は質量分析チャンバを閉め切らず常にスキマーから吸気しているため、試料室にリークする大気成分 ( $m/z=18(\text{H}_2\text{O}^+)$ ,  $28(\text{N}_2^+)$ ,  $32(\text{O}_2^+)$ ,  $40(\text{Ar}^+)$ ,  $44(\text{CO}_2^+)$ 等) をはじめ低質量数で高いバックグラウンドを持つ。CsI 装荷時において、CsI 由来と考えられるピークは  $127(\text{I}^+)$ ,  $133(\text{Cs}^+)$ ,  $142(\text{CH}_3\text{I}^+)$ ,  $254(\text{I}_2^+)$  である。気相中の CsI はイオン化の際のエネルギーで解離するものと考えられ、 $260(\text{CsI}^+)$  はほぼバックグラウンドレベルであった一方で  $127(\text{I}^+)$ ,  $133(\text{Cs}^+)$  が良好に観測された。また KI 装荷時の KI 由来のピークは  $39(\text{K}^+)$ ,  $127(\text{I}^+)$ ,  $142(\text{CH}_3\text{I}^+)$ ,  $166(\text{KI}^+)$ ,  $254(\text{I}_2^+)$  であった。 $39(\text{K}^+)$  は隣の  $40(\text{Ar}^+)$  よりもイオン電流が一貫して低く、マススペクトルでは突出したピークとして観測できないが、バックグラウンドとの差分で評価する検出イオン電流としては明確に検出される。なお、図 2-18 中で見えている  $133(\text{Cs}^+)$  は試料室の汚れ由来のバックグラウンドである。これらのピークのうち FLiNaK 塩試料および LiCl-KCl 塩試料でも十分高いピークを得られる  $39(\text{K}^+)$ ,  $127(\text{I}^+)$ ,  $133(\text{Cs}^+)$  に注目して蒸気圧測定を行う。

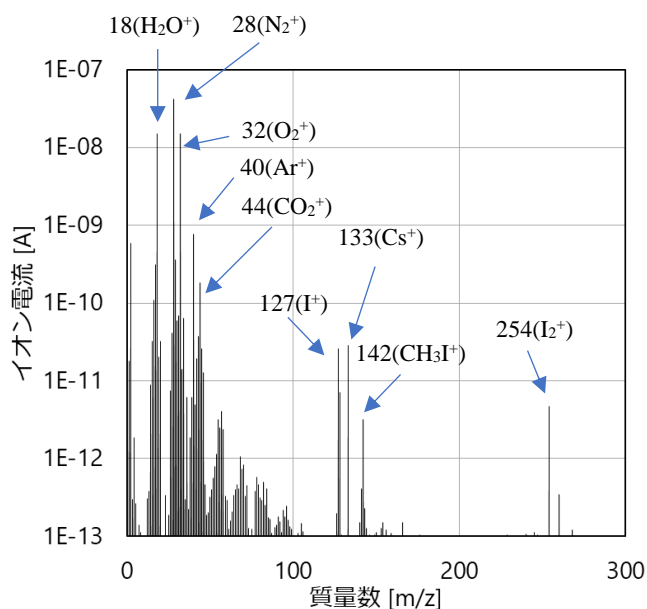


図 2-17 純 CsI 測定のマスペクトル

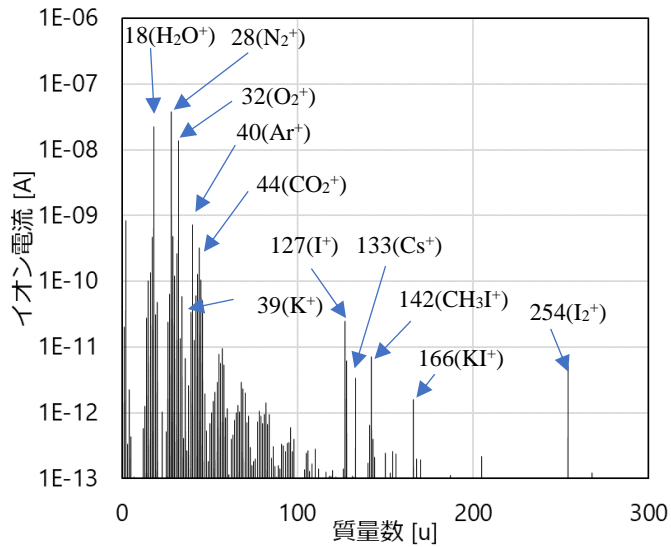


図 2-18 純 KI 測定のマスペクトル

検出イオン電流を蒸気圧の次元に変換するため、純 CsI および純 KI 測定時の検出イオン電流とそれらの蒸気圧文献値[9]から検量線を作成した。I, Cs, K の検量線を図 2-19 に示す。このようにして導出された放出量を代表する値は 127(I<sup>+</sup>)、133(Cs<sup>+</sup>)及び 39(K<sup>+</sup>)のイオン電流がそれぞれ全量 CsI、KI 由来であったと仮定した場合の蒸気圧であり、『全元素蒸気圧: $\hat{p}_I$ ,  $\hat{p}_{Cs}$ ,  $\hat{p}_K$ 』として本節 (2.2) で用いる。全元素蒸気圧は質量分析計のフラグメントイオンをすべて単一のアルカリヨウ化物由来と仮定した場合の蒸気圧である。すなわち全 Cs 蒸気圧: $\hat{p}_{Cs}$ の測定値には、実際には CsF、CsCl といったフッ化物・塩化物塩由来の 133(Cs<sup>+</sup>)の寄与も存在し、CsI、KI の蒸気圧としては過大になる可能性がある。

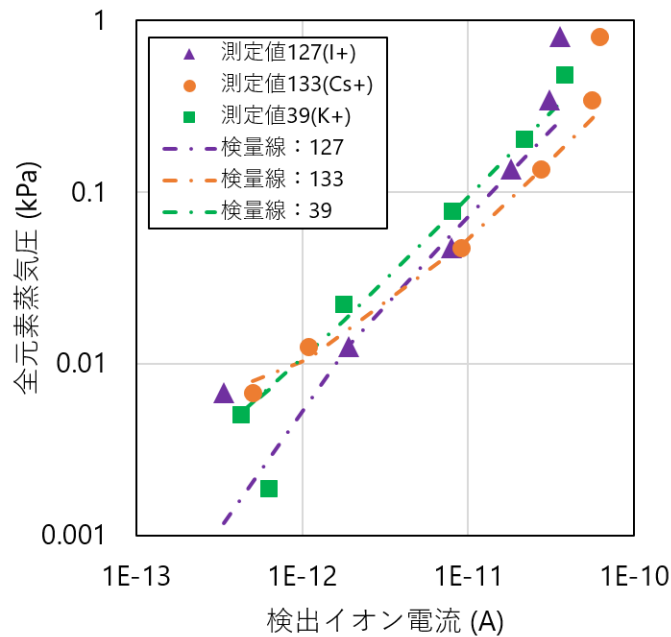


図 2-19 127(I<sup>+</sup>)、133(Cs<sup>+</sup>)、39(K<sup>+</sup>)の検量線

## 2.2.4 測定結果

### 1) 気相流動法との比較

まず、TG-DTA-MS による放出量評価が前項の気相流動法の結果と整合しているかを判別するため、試料 4.3-1 の全元素蒸気圧と気相流動法による 1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK 試料(表 2-4 中#7)のイオン蒸気圧の比較を実施する。図 2-20 に TG-DTA-MS による  $\hat{p}_I, \hat{p}_{Cs}, \hat{p}_K$  及び気相流動法による  $p_I, p_{Cs}, p_K$  の測定値を示す。なお横軸は温度の逆数である。ここで TG-DTA-MS の各プロットは同試料で 4 回測定した平均値を示し、誤差幅は最大値と最小値を示す。特に全 I 蒸気圧:  $\hat{p}_I$  は誤差範囲が大きく最大  $\pm 50\%$  の誤差範囲を持ち、また平均値としては一貫して  $p_I$  のおよそ 2 倍の値を示す。一方全 Cs 蒸気圧:  $\hat{p}_{Cs}$  は高温で  $p_{Cs}$  と概ね一致するものの、低温領域では  $\hat{p}_I$  同様に気相流動法測定値のおよそ 2 倍の値を示す。また全 K 蒸気圧:  $\hat{p}_K$  は 923K の測定点を除き  $p_K$  と概ね一致する。このように主として測定温度が低い領域では TG-DTA-MS による全元素蒸気圧は気相流動法測定値を大きく上回る可能性がある。従って TG-DTA-MS による測定では蒸気圧の絶対値ではなく、蒸気圧の温度依存性・濃度依存性に着目する。

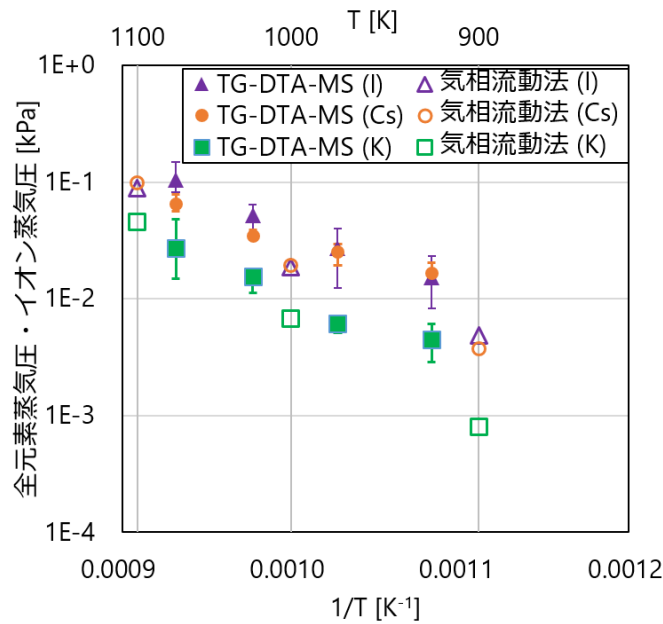


図 2-20 TG-DTA-MS と気相流動法の比較

(TG-DTA-MS : 試料 4.3-1、気相流動法 : 1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK)

### 2) FLiNaK 塩試料の全元素蒸気圧の濃度依存性

FLiNaK 塩試料の全元素蒸気圧の塩中 I 濃度依存性について結果を示す。図 2-21 に試料 1-0、1-1、1-2、1-5 の  $\hat{p}_I, \hat{p}_{Cs}, \hat{p}_K$  を、図 2-22 に試料 5-1、5-2、5-5 の  $\hat{p}_I, \hat{p}_{Cs}, \hat{p}_K$  を示す。なお各図の横軸は温度の逆数である。図 2-21、2-22 の双方で  $\hat{p}_I$  は塩中 I 濃度に伴って上昇している。一方で、図 2-21、2-22 の両方で、塩中 I 濃度と共に  $\hat{p}_{Cs}, \hat{p}_K$  も上昇している

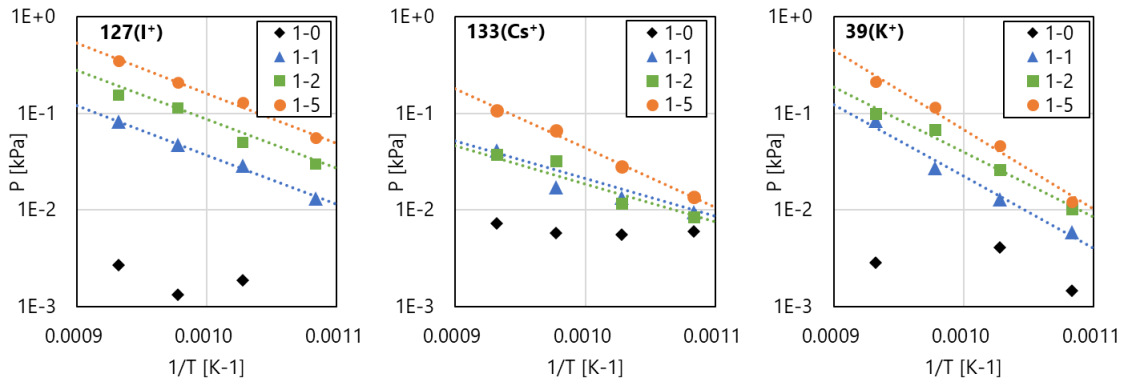


図 2-21 FLiNaK 塩試料 1-0,1-1,1-2,1-5 の全元素蒸気圧  
(左 : 127(I<sup>+</sup>)、中央 : 133(Cs<sup>+</sup>)、右 : 39(K<sup>+</sup>))

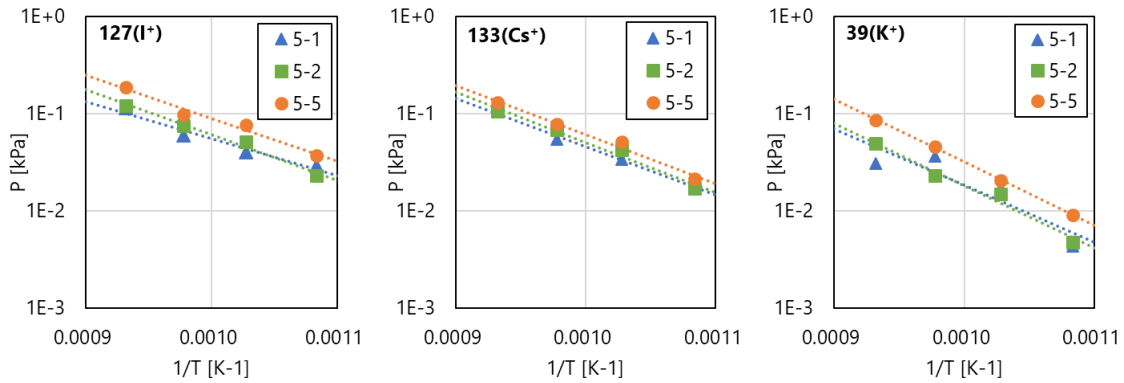


図 2-22 FLiNaK 塩試料 5-1, 5-2, 5-5 の全元素蒸気圧  
(左 : 127(I<sup>+</sup>)、中央 : 133(Cs<sup>+</sup>)、右 : 39(K<sup>+</sup>))

ことが見られる。特に図 2-21 の試料 1-0 では  $\widehat{p}_{Cs}$ ,  $\widehat{p}_K$  は極端に低いのに対し、試料 1-1, 1-2, 1-5 では大きく上昇した。試料 1-0 では温度依存性が見られず、検量線下限を切っている測定点もある為、これは測定ノイズレベルであると考えられる。また図 2-21 と図 2-22 を比較するとまた全体として  $\widehat{p}_K$  の値が低下している。これは塩中 Cs 濃度が図 2-22 の試料の方が高いため、前節での結果同様 I の揮発において CsI としての揮発が増加したために KI 揮発分が減少したためと考えられる。

次に FLiNaK 塩試料の全元素蒸気圧の塩中 Cs 濃度依存性について結果を示す。試料 0-1, 1-1, 2-1, 5-1 の  $\widehat{p}_I$ ,  $\widehat{p}_{Cs}$ ,  $\widehat{p}_K$  を図 2-23 に、試料 1-2, 2-2, 5-2 の  $\widehat{p}_I$ ,  $\widehat{p}_{Cs}$ ,  $\widehat{p}_K$  を図 2-24 に示す。図 2-23, 2-24 の双方において、 $\widehat{p}_{Cs}$  は塩中 Cs 濃度の上昇に伴い上昇した。図 2-23 では、 $\widehat{p}_I$  は Cs 濃度の上昇と共に上昇したが、一方で図 2-24 において、 $\widehat{p}_I$  は試料 1-2 から 2-2 で減少し、試料 2-2 から 5-2 で上昇した。従って塩中 Cs の濃度依存性には一様な傾向ではなく、Cs と I の濃度比で変動する可能性があることが示されている。また  $\widehat{p}_K$  について、図 2-23 では統一的な傾向を見出すことが困難な結果であるが、図 2-24 では Cs 濃度の上昇に伴って減少した。

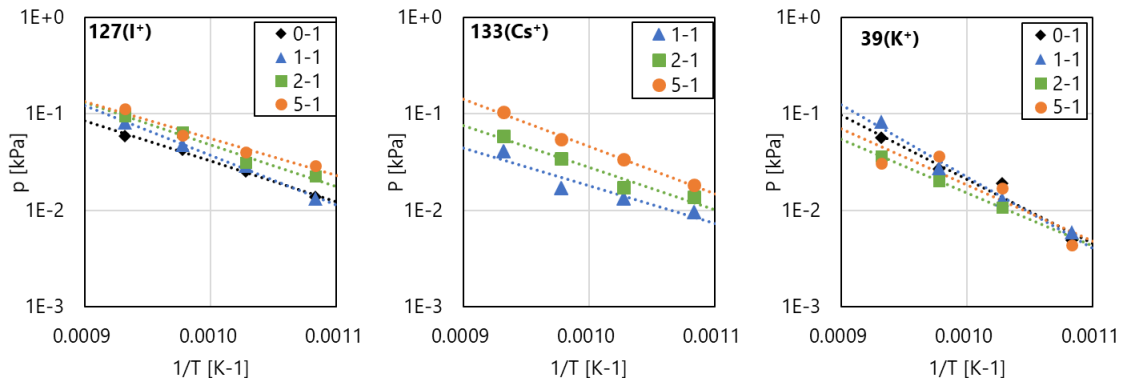


図 2-23 FLiNaK 塩試料 0-1, 1-1, 2-1, 5-1 の全元素蒸気圧  
(左 : 127(I<sup>+</sup>)、中央 : 133(Cs<sup>+</sup>)、右 : 39(K<sup>+</sup>))

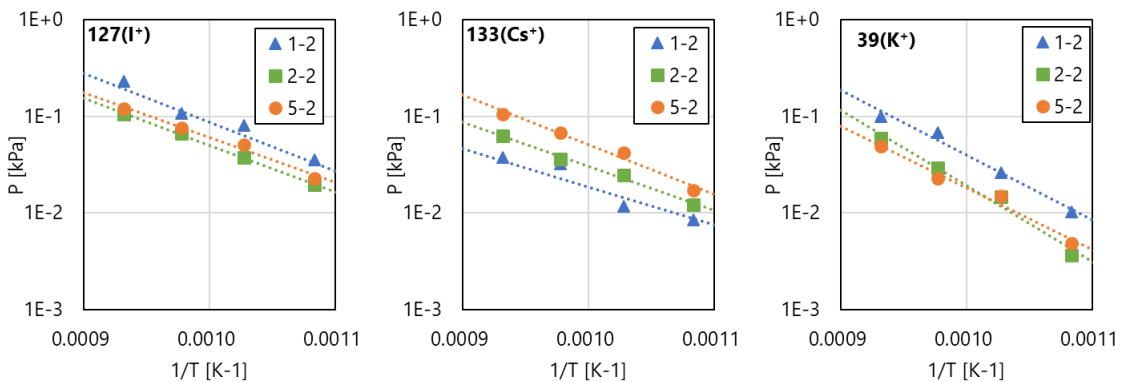


図 2-24 FLiNaK 塩試料 1-2, 2-2, 5-2 の全元素蒸気圧  
(左 : 127(I<sup>+</sup>)、中央 : 133(Cs<sup>+</sup>)、右 : 39(K<sup>+</sup>))

### 3) LiCl-KCl 塩試料の全元素蒸気圧の濃度依存性

LiCl-KCl 塩試料に関しても FLiNaK 塩試料と同様に全元素蒸気圧  $\hat{p}_I$ ,  $\hat{p}_{Cs}$ ,  $\hat{p}_K$  の組成依存性を示す。試料 10-0, 10-10 の  $\hat{p}_I$ ,  $\hat{p}_{Cs}$ ,  $\hat{p}_K$  を図 2-25 に示す。  $\hat{p}_I$  の値は塩中 I 濃度により極端に上昇し、また FLiNaK 塩試料同様に塩中 I 濃度上昇により  $\hat{p}_{Cs}$ ,  $\hat{p}_K$  も上昇した。ただし試料 10-0 において検出されている  $\hat{p}_I$  は、試料室の汚染由来の 127(I<sup>+</sup>)だと考えられる。また試料 10-0 においても  $\hat{p}_{Cs}$  は温度依存性を示しており、FLiNaK 塩試料と異なり Cs が CsI 以外の形態でも揮発しているものと考えられる。

次に試料 0-10, 10-10 の  $\hat{p}_I$ ,  $\hat{p}_{Cs}$ ,  $\hat{p}_K$  を図 2-26 に示す。塩中 I 濃度は一定であるが塩中 Cs 濃度の上昇に伴い  $\hat{p}_I$  も上昇している。ただし  $\hat{p}_K$  は塩中 Cs 濃度に伴って上昇し、これは FLiNaK 塩試料の傾向とは逆である。

最後に試料 0-0, 5-5, 10-10 の結果比較を図 2-27 に示す。塩中の CsI 濃度の上昇により

$\widehat{p}_I$ ,  $\widehat{p}_{Cs}$ ,  $\widehat{p}_K$ はどれも上昇した。ただし $\widehat{p}_I$ と $\widehat{p}_{Cs}$ ,  $\widehat{p}_K$ の絶対値にはFLiNaK 塩試料で見られるよりも大きな乖離がある。これについてFLiNaK 塩試料の試料 5-5 とLiCl-KCl 塩試料の試料 10-10 のハロゲン関連のイオン電流値を図 2-28 に示す。FLiNaK 塩試料に関しては127(I<sup>+</sup>)、128(HI<sup>+</sup>)、19(F<sup>+</sup>)、20(HF<sup>+</sup>)のうち127(I<sup>+</sup>)のみが顕著にバックグラウンドとの差があるのに対し、LiCl-KCl 塩試料では127(I<sup>+</sup>)、128(HI<sup>+</sup>)、35(Cl<sup>+</sup>)、36(HCl<sup>+</sup>)のどれもバックグラウンドと大きな差を持っている。特に36(HCl<sup>+</sup>)はバックグラウンドから大きく上昇しており128(HI<sup>+</sup>)も上昇した。LiCl-KCl はFLiNaK よりも吸湿性が大きいいため、測定中に試料室にリークした水分と試料塩の反応により、HCl やHI が塩から放出されているものと考えられる。LiCl-KCl 塩における127(I<sup>+</sup>)は128(HI<sup>+</sup>)のフラグメントイオンも含まれていると考えられ、これがLiCl-KCl 塩における $\widehat{p}_I$ と $\widehat{p}_{Cs}$ ,  $\widehat{p}_K$ の乖離の原因であると考えられる。

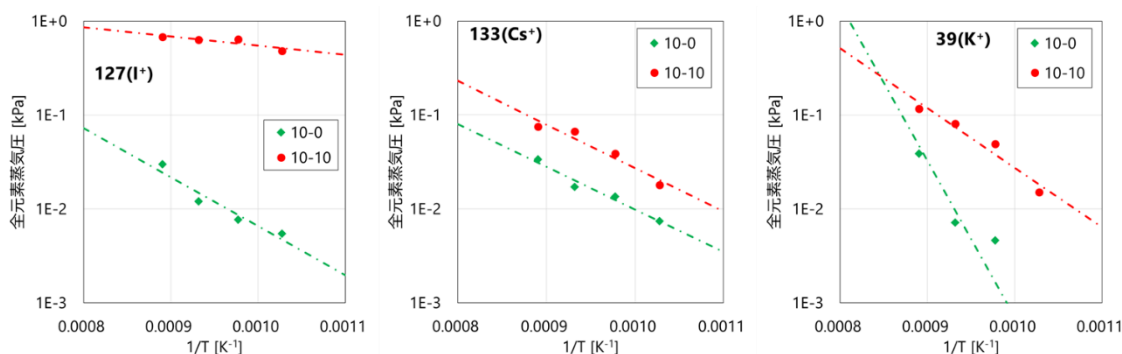


図 2-25 LiCl-KCl 塩試料 10-0, 10-10 の全元素蒸気圧  
(左 : 127(I<sup>+</sup>)、中央 : 133(Cs<sup>+</sup>)、右 : 39(K<sup>+</sup>))

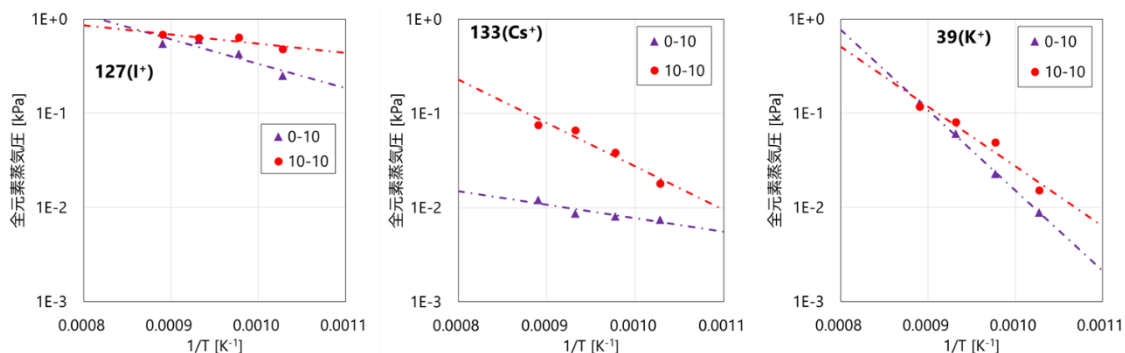


図 2-26 LiCl-KCl 塩試料 0-10, 10-10 の全元素蒸気圧  
(左 : 127(I<sup>+</sup>)、中央 : 133(Cs<sup>+</sup>)、右 : 39(K<sup>+</sup>))

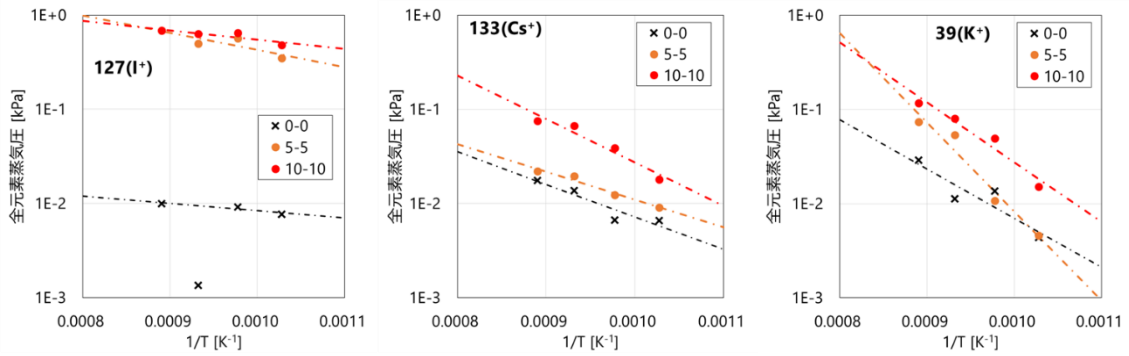


図 2-27 LiCl-KCl 塩試料 0-0, 5-5, 10-10 の全元素蒸気圧  
(左 : 127(I<sup>+</sup>)、中央 : 133(Cs<sup>+</sup>)、右 : 39(K<sup>+</sup>))

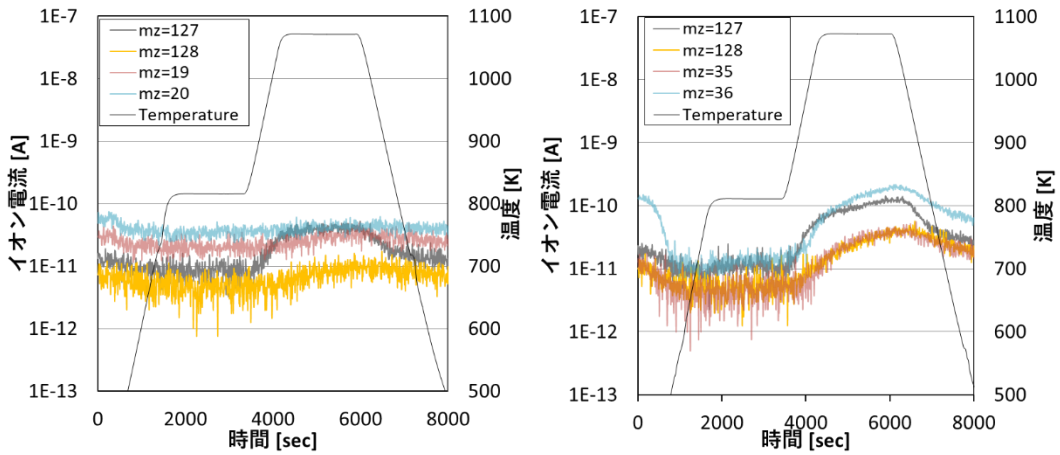


図 2-28 FLiNaK 塩試料と LiCl-KCl 塩試料の F, Cl, I 関連のイオン電流  
(左 : FLiNaK 塩試料 5-5、右 : LiCl-KCl 塩試料 10-10)

### 2.2.5 TG-DTA-MS の結果考察

#### 1) 各元素の全元素蒸気圧の比

詳細に揮発物を検討するため、蒸発した I, Cs, K 間の蒸発量の比について検討する。しかしながら 2.2.4 の 1) で示したように TG-DTA-MS による測定にはばらつきが大きく、また測定点が多数であるため、まず各組成の全元素蒸気圧を代表する蒸気圧  $\widehat{p}_I^*$ ,  $\widehat{p}_{Cs}^*$ ,  $\widehat{p}_K^*$  を定義する。図 2-21~2-27 で示される FLiNaK 塩試料および LiCl-KCl 塩試料の全元素蒸気圧について、4 つの測定温度のほぼ中央である 1000K (FLiNaK 塩試料)、1050K (LiCl-KCl 塩試料) において、近似線から各組成代表する 1000K、1050K の全元素蒸気圧  $\widehat{p}_I^*$ ,  $\widehat{p}_{Cs}^*$ ,  $\widehat{p}_K^*$  を導出した。導出した値を表 2-13 に示す。TG-DTA-MS による測定値である全元素蒸気圧  $\widehat{p}_I$ ,  $\widehat{p}_{Cs}$ ,  $\widehat{p}_K$  と比べ、近似線により導出された 1000K、1050K の全元素蒸気圧  $\widehat{p}_I^*$ ,  $\widehat{p}_{Cs}^*$ ,  $\widehat{p}_K^*$  は誤差範囲が  $\pm 20\%$  程度まで低減すると考えられる。次に FLiNaK 塩試料について組成毎に  $\widehat{p}_I^*$ ,  $\widehat{p}_{Cs}^*$ ,  $\widehat{p}_K^*$  間の比の試料塩中の I と Cs の濃度比に対するプロットを図 2-29 に示す。 $\widehat{p}_I^*$ ,  $\widehat{p}_{Cs}^*$ ,  $\widehat{p}_K^*$  間の比は蒸発した I, Cs, K の元素の物質量の比と概ね同一であるといえる。図

2-29 において特に $[I]/[Cs]$ が 1 以下で塩中の Cs 濃度が I 濃度以上の組成について、 $\widehat{p}_I^*/(\widehat{p}_{Cs}^* + \widehat{p}_K^*)$ 比がほぼ 1 であり、すなわち揮発物における I の物質量が Cs と K の物質量の和とほぼ等しいということである。図 2-21 の結果が示すように塩中に I が存在しない場合の $\widehat{p}_{Cs}, \widehat{p}_K$ は非常に低いことを踏まえると、これは Cs と I の双方が溶解した FLiNaK 塩試料からの Cs と K の蒸発は CsI、KI としての蒸発が主体であることを示す。これは気相流動法の測定結果とも矛盾しない。 $[I]/[Cs]$ が 1 を超えているものに関しては、 $\widehat{p}_I^*/(\widehat{p}_{Cs}^* + \widehat{p}_K^*)$ が 1.5 付近であり、CsI、KI ではない化学形態での I の蒸発が推測される。この候補となる I 化合物は I<sub>2</sub>や HI であり、これらは試料室にリークする酸素・水蒸気との反応で塩から放出される可能性がある。また $\widehat{p}_{Cs}^*/\widehat{p}_K^*$ 比は全体として $[I]/[Cs]$ の減少に伴い大きな値となる傾向があり、特に $[I]/[Cs]$ が 1 より小さい領域で大きな値を持つ。塩中の Cs 濃度の上昇に伴って CsI としての揮発が増大することについても気相流動法の結果と整合した。ただし、塩中の Cs 濃度が最大でも 5mol% であり K 濃度は 39mol% 以上あることを踏まえて $\widehat{p}_{Cs}^*/\widehat{p}_K^*$ 比が 2~3 にもなることを考えると、FLiNaK 塩試料ではすべての元素が理想溶体的に解離し混合された状態ではなく、塩中で Cs と I の間に何らかの相互作用があるものと考えられる。

表 2-13 各組成を代表する全元素蒸気圧

溶媒塩	試料	温度 [K]	組成を代表する全元素蒸気圧 [kPa]		
			$\widehat{p}_I^*$	$\widehat{p}_{Cs}^*$	$\widehat{p}_K^*$
FLiNaK	0-1	1000	0.032	0.0071	0.021
FLiNaK	1-1	1000	0.046	0.021	0.025
FLiNaK	1-2	1000	0.087	0.019	0.040
FLiNaK	1-5	1000	0.16	0.044	0.067
FLiNaK	1-0	1000	0.0017	0.0058	0.0027
FLiNaK	2-1	1000	0.048	0.028	0.015
FLiNaK	5-1	1000	0.056	0.046	0.018
FLiNaK	2-2	1000	0.050	0.030	0.019
FLiNaK	5-2	1000	0.060	0.051	0.018
FLiNaK	5-5	1000	0.089	0.061	0.032
LiCl-KCl	10-0	1050	0.012	0.016	0.0043
LiCl-KCl	0-10	1050	0.45	0.0090	0.039
LiCl-KCl	5-5	1050	0.52	0.015	0.023
LiCl-KCl	10-10	1050	0.61	0.045	0.055



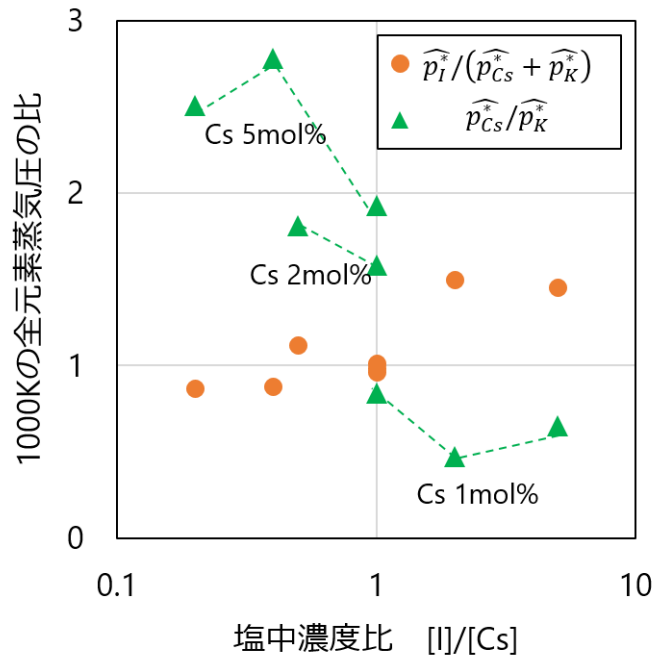


図 2-29 FLiNaK 塩試料における 1000K の全元素蒸気圧の比

次に図 2-30 に LiCl-KCl 塩試料の各組成を代表する 1050K の全元素蒸気圧の比の塩中 Cs 濃度に対するプロットを示す。LiCl-KCl 塩試料に関して塩中濃度比  $[I]/[Cs]$  を 1 から変えた試料の測定を実施していないため、横軸は図 2-29 と異なることに注意する。 $\widehat{p}_I^*/(\widehat{p}_{Cs}^* + \widehat{p}_K^*)$  比は塩中に I が存在する試料では概ね 10 前後の値であり、I の放出量は CsI や KI よりも HI が多いものと考えられ、明確な Cs 濃度依存性はない。一方  $\widehat{p}_{Cs}^*/\widehat{p}_K^*$  比は塩中 Cs 濃度が高くなるにつれてやや増大する傾向を示した。しかしながら試料 10-0 と試料 10-10 では前者の方が大きな  $\widehat{p}_{Cs}^*/\widehat{p}_K^*$  比の値を持つ。これは図 2-25 で示されるように塩中 I 濃度の増大により  $\widehat{p}_{Cs}^*$  以上に  $\widehat{p}_K^*$  が増大することによるものである。以上より、揮発化合物形態について FLiNaK 塩試料同様の議論はできないが、表 2-13 の試料 10-0 と試料 10-10 の  $\widehat{p}_{Cs}^*$ ,  $\widehat{p}_K^*$  の値は後者の方が倍以上の値になっており、試料 10-10 における Cs、K の蒸発は CsI、KI が主体であると推定される。なお FLiNaK 塩試料と LiCl-KCl 塩試料の試料 5-5 の  $\widehat{p}_I^*$ ,  $\widehat{p}_{Cs}^*$ ,  $\widehat{p}_K^*$  を比較すると、 $\widehat{p}_I^*$  は LiCl-KCl 塩試料のものが極端に高い一方で  $\widehat{p}_{Cs}^*$ ,  $\widehat{p}_K^*$  は FLiNaK 塩試料のほうが高い。これは FLiNaK 塩と LiCl-KCl 塩の CsI との共存性について、LiCl-KCl のほうが良好であるためと考えられる。これについて第 3 章で示す。

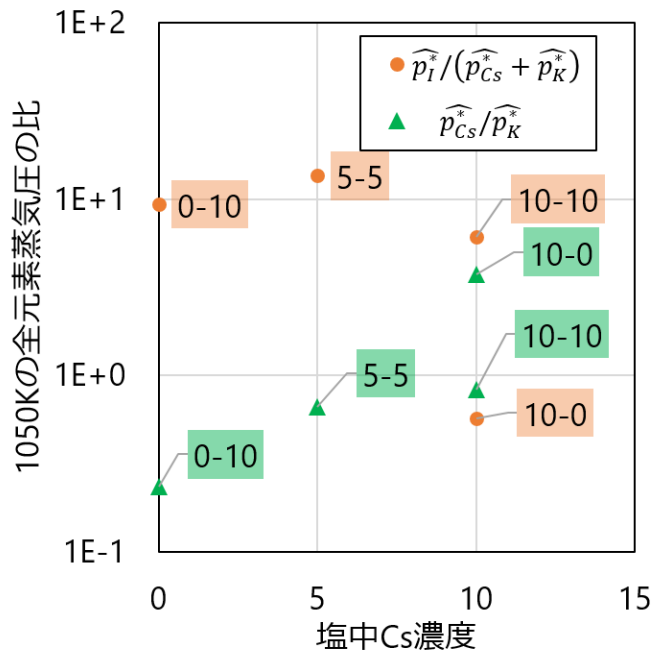


図 2-30 LiCl-KCl 塩試料における 1050K の全元素蒸気圧の比

## 2) FLiNaK 塩試料の Cs と I の活量係数の濃度依存性

前目の考察により、Cs と I を含む FLiNaK 塩試料からは CsI および KI の蒸発が主体であると推定された。そこで Cs と I の両方を含む FLiNaK 塩試料について活量係数による蒸発挙動の評価を実施する。活量係数の導出は一般的には式(2-17)及び式(2-18)によるものであり、ここでは蒸気分圧として前目で用いた 1000K における全元素蒸気圧  $\widehat{p}_I^*$ ,  $\widehat{p}_{Cs}^*$  を用い、純物質蒸気圧:  $p_i^*$  は 1000K における純 CsI の蒸気圧 (0.229 kPa)、塩中の I 及び Cs の元素濃度をモル分率として活量係数を導出する。Cs の活量係数を前目同様に塩中濃度比に対してプロットしたものを図 2-31 に示す。図 2-31 より、すべてのプロットが 1 を大きく超える。また塩中濃度比  $[I]/[Cs]$  が 1 の 3 点について、塩中 Cs 濃度が高いほど活量係数が低くなる傾向があるが、これは活量係数が 1 より大きい混合物に関しては一般的な傾向である。塩中濃度比に対する活量係数の傾向は、Cs 濃度に寄らず全体として  $[I]/[Cs]$  の増大に伴い活量係数が増大するというものである。すなわち塩中の Cs 濃度に対する I 濃度が大きいほど Cs の活量は増大するということであり、塩中の Cs と I の相互作用を示唆するものであるといえる。

Cs と同様に I の活量係数を塩中濃度比  $[Cs]/[I]$  に対してプロットしたものを図 2-32 に示す。I の活量係数も Cs 同様に全プロットが 1 より大きい値を持ち、また塩中濃度が増大するのに伴い減少する傾向が見られた。しかしながら活量係数の塩中濃度比依存性については  $[Cs]/[I]$  が 1 の時に極小値を持つものとなっている。図 2-29 で示されるように塩中の Cs 濃度が I 濃度を超過している領域では CsI、KI 以外の I 化合物の蒸発はわずかであ

るため、Cs 濃度の増大により CsI の蒸気圧が増大するもの推測される。一方で Cs 濃度が I 濃度を下回っている領域では図 2-29 の  $\widehat{p}_I^*/(\widehat{p}_{Cs}^* + \widehat{p}_K^*)$  比より、HI や I<sub>2</sub> による蒸発によって活量係数が高く評価されたものと考えられる。

FLiNaK 塩中の CsI が高い活量係数を持つこと、および塩中 Cs 濃度の増大により CsI としての揮発が増大することは、気相流動法の結果と整合している。

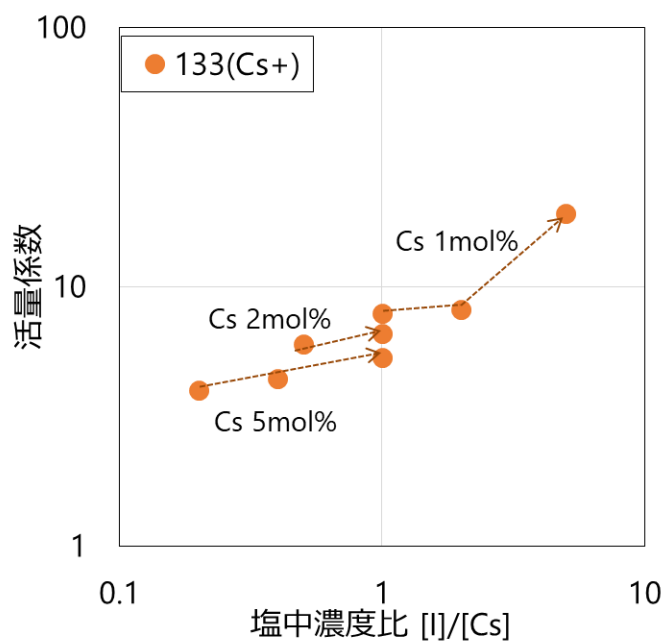


図 2-31 FLiNaK 塩試料の Cs の活量係数

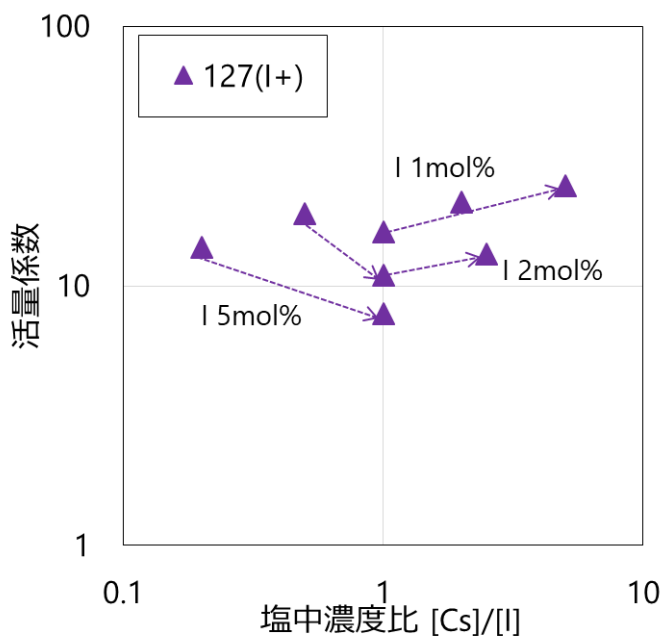


図 2-32 FLiNaK 塩試料の I の活量係数

## 2.3 第 2 章のまとめ

本章では気相流動法および TG-DTA-MS により FLiNaK 塩および LiCl-KCl 塩から放出される Cs、I 化合物の蒸気圧の測定を実施した。2つの手法での蒸気圧測定による Cs と I の挙動の分析結果はいずれに於いても、FLiNaK 塩中に溶解した Cs は塩中の I の有無によって放出量が大きく変動し、I が存在する場合は CsI として理想溶体想定よりも蒸発しやすい傾向を示す。Cs 濃度が均一でも I 濃度が增大することにより CsI の蒸気圧が上昇することや、ほとんどがヨウ化物と推定される Cs と K の蒸気圧の比から、FLiNaK 塩中での Cs と I の間には何らかの相互作用があるものと考えられ、これは蒸発挙動に大きな影響を及ぼす。

LiCl-KCl 塩中に溶解した Cs と I についても I の存在により Cs や K の放出量が增大し、FLiNaK 塩試料と同様の傾向を持つと考えられる。ただし FLiNaK 塩と比して CsI との共存性が高いことから同濃度の CsI を溶解させた場合 Cs と K の放出量は LiCl-KCl 塩よりも FLiNaK 塩のほうが大きい。また LiCl-KCl 塩では顕著に酸素・水蒸気によると考えられる I の放出量増大が起こっており、これは熔融塩炉のソースターム評価上、注意を払う必要がある。

第 3 章では本章で示唆された Cs と I の塩中相互作用について、分子動力学法による解明を行う。

## 参考文献

- [1] O. Kubaschewski, E.L.L. Evans and C.B. Alcock, Metallurgical thermo-chemistry, 5<sup>th</sup> edition, Pergamon press, Oxford, (1979).
- [2] 日本化学会 編, “新実験化学講座 2 基礎技術 1 -熱・圧力-”, 丸善, 東京 (1977).
- [3] Y. Sakamura and M. Iizuka, “Applicability of nickel ferrite anode to electrolytic reduction of metal oxides in LiCl-Li<sub>2</sub>O melt at 923K”, *Electrochimica Acta*, **189** 74-82 (2016).
- [4] Y. Sekiguchi et al., “Fundamental Study on the Vaporization of Cesium and Iodine Dissolved in LiF-NaF-KF Molten Salt”, *Journal of Nuclear Materials*, **522**, 136 (2019).
- [5] C. Margheritis et al., “Miscibility Gaps in Fused Salts”, *Zeitschrift für Naturforschung*, **28a**, 1329-1334 (1973).
- [6] E.L. Compere et al., “Fission Product Behavior in the Molten Salt Reactor Experiment”, Oak Ridge National Laboratory (Tennessee), ORNL 4865 (1975).
- [7] L.E. McNeese, “Engineering development studies for molten salt breeder reactor processing No.1”, Oak Ridge National Laboratory (Tennessee), ORNL-TM-3053 (1970).
- [8] C.W. Bale, A.D. Pelton, W.T. Thompson, G. Eriksson, K. Hack, P. Chartrand, S. Decterov, I.H. Jung, J. Melancon and S. Petersen, FactSage 7.1. Thermochemical Calculation Package, Thermfact and GTT Technologies (2017).
- [9] MALT for Windows: Materials-Oriented Little Thermodynamic Database for PC; Kagaku Gijutsu-Sha, Tokyo, 2004 [in Japanese].
- [10] O. Beneš and R.J.M. Konings, “Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications”, *Journal of Fluorine Chemistry*, **130** (2009), 22-29.
- [11] E. Capelli et al., “Thermodynamics of soluble fission products cesium and iodine in the Molten Salt Reactor”, *Journal of Nuclear Materials*, **501** (2018), 238-252.
- [12] J. Chao, “Thermodynamics of vaporization of alkali fluorides”, *Thermochimica Acta*, **1** (1970) 71-86.
- [13] M. Taira et al., “The Evaporation Behavior of Volatile Fission Products in FLiNaK Salt”, *the Open Access Journal of Science and Technology*, **5** (2017), 101315.
- [14] P.W. Atkins, Physical Chemistry 6<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford (1998).
- [15] T. Aarii, “Evolved Gas Analysis-Mass Spectrometry (EGA-MS) Using Skimmer Interface System Equipped with Pressure Control Function”, *Journal of Mass Spectrometry Society of Japan*, **53**, 211 (2005).
- [16] L.L. Celiz and T. Aarii, “Study on thermal decomposition of polymers by simultaneous measurement of TG-DTA and miniature ion trap mass spectrometry equipped with skimmer-type interface”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **116**, 1435 (2014).

## 第3章 分子動力学計算

分子動力学法 (MD) は系内の原子の運動の追跡により平衡・非平衡状態の物性値や構造を得る計算科学手法の一つである。本研究では MD を熔融塩中の Cs、I の局所構造分析および混合の熱力学評価に用いる。

本研究で用いる古典分子動力学法では原子間の距離の関数である原子間ポテンシャル式に基づいて原子に働く力を計算し、運動方程式の積分により微小時間後の原子の位置及び運動量を得る。本研究で用いた原子間ポテンシャル式を式(3-1)に示す[1]。

$$u_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + f_0 (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) \quad (3-1)$$

ここで、

- $u_{ij}$  : 原子*i*と原子*j*間のポテンシャル
- $r_{ij}$  : 原子*i*と原子*j*間の距離
- $z_i$  : 原子*i*の電荷
- $e$  : 電気素量( $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ )
- $\epsilon_0$  : 真空の誘電率 ( $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$ )
- $f_0$  : 定数 ( $6.9511 \times 10^{-11} \text{ N}$ )
- $a_i, b_i, c_i$  : 原子*i*に固有のパラメータ (原子パラメータと呼称)

式(3-1)中右辺の第一項、第二項、第三項はそれぞれクーロン力、van der Waals 力、近接反発力を代表する。本研究で対象とするアルカリハロゲン化物は完全にイオン化しているものとし、共有結合性については計算上無視している。その他の計算条件として、境界条件は3次元周期境界条件、長距離力の計算には Ewald 法、温度制御は速度スケージング法、微分方程式の差分方程式化には Verlet 法を用いている。初期緩和を除き差分時間は 2fs/step である。

本研究で MD 計算ソフトウェアは河村により開発された MXDORTO[2]を使用した。

### 3.1 原子パラメータの最適化

MD による局所構造や熱力学評価をする前段階として、 $a_i$ 、 $b_i$ 、 $c_i$ の原子パラメータが適切な値であることを確認し、必要であれば最適化を実施する必要がある。本研究で用いる原子パラメータを表 3-1 に示す。アルカリハロゲン化物塩に広く適用可能な原子パラメータとして Li, Na, K, Cl, Br, I に関して魚住らにより既に報告[1]がされているため、本研究ではそのパラメータを基に計算を実施し、不足している Cs、F のパラメータは本研究において最適化して計算に用いた。

表 3-1 本 MD 計算に用いた原子のパラメータ

Atom	Electric charge (e)	Atomic weight (g/mol)	a (nm)	b (nm)	c (kJ <sup>0.5</sup> nm <sup>3</sup> /mol <sup>0.5</sup> )	Reference
Li	1.000	6.941	0.1070	0.0047	0.01227	[1]
Na	1.000	22.990	0.1493	0.0120	0.01841	[1]
K	1.000	39.098	0.1781	0.0120	0.03273	[1]
Cl	-1.000	35.453	0.2061	0.0190	0.05727	[1]
Br	-1.000	78.904	0.2175	0.0189	0.05932	[1]
I	-1.000	126.905	0.2386	0.0215	0.06136	[1]
Cs	1.000	132.905	0.1969	0.0098	0.04296	
F	-1.000	19.000	0.1733	0.0196	0.04091	

### 3.1.1 最適化手法

Cs および F の原子パラメータの最適化は、単塩の常温の密度および最高 20GPa までの圧縮性について MD 計算値が文献の実験測定値[3-5]を良く再現するように試行錯誤法により決定した。最適化のために計算した Cs または F を含む単塩は、LiF、NaF、KF、CsF、CsCl、CsBr、CsI の 7 種である。ただし、CsF に関しては信頼できる圧縮性の文献値が得られなかった為、常温の密度のみ最適化に用いた。単塩のうち、常温で NaCl 型の結晶構造を持つもの (LiF、NaF、KF、CsF) については 8×8×8 格子 (アルカリ金属元素：2048、ハロゲン元素：2048)、CsCl 型を持つもの (CsCl、CsBr、CsI) については 12×12×12 格子 (アルカリ金属元素：1728、ハロゲン元素：1728) を計算体系とした。また文献の密度測定時の温度と同一温度、大気圧および文献の圧縮性のある圧力 (最高 20 GPa) の条件で原子数・温度・圧力一定条件 (NPT アンサンブル) の計算を実施し、平衡状態の 20 万 step の平均値の密度： $d$  およびモル体積： $V_p$  を評価に用いた。 $V_p$  は下記の式(3-2)で圧縮性 $\kappa$ の導出に用いた。

$$\kappa(P) = \frac{V_p}{V_0} \quad (3-2)$$

ここで $V_0$ は大気圧 (0.1MPa) でのモル体積計算値である。このように導出された $d$ および $\kappa$ が文献値と比較し妥当な値になるまで、Cs および F の原子パラメータの値を少しずつ変更し、全体として最も良好な値を決定した。表 3-2 に最適化されたパラメータによる単塩の密度を、図 3-1 及び 3-2 に単塩の圧縮性を示す。なお KF は 1.73GPa において相転移することが報告されている[5]が MD ではその相転移は再現できていないため、KF 圧縮性は 1.73GPa まで評価した。最適化されたパラメータでは、MD 計算は密度・圧縮性共に誤差 5%以内で文献値を再現でき、特に Cs ハロゲン化物では密度誤差 1%以下、圧縮性誤差 3%以下である。

表 3-2 本 MD 計算による単塩の常温密度

単塩	温度 (K)	密度文献値 (g/cm <sup>3</sup> ) [3]	本 MD 計算 (g/cm <sup>3</sup> )	誤差 (%)
LiF	298	2.640	2.542	-3.7
NaF	293	2.809	2.832	-0.82
KF	291	2.528	2.498	-1.2
CsF	298	4.638	4.660	0.48
CsCl	293	3.973	3.991	0.087
CsBr	294.4	4.455	4.459	0.084
CsI	298	4.526	4.475	-0.76

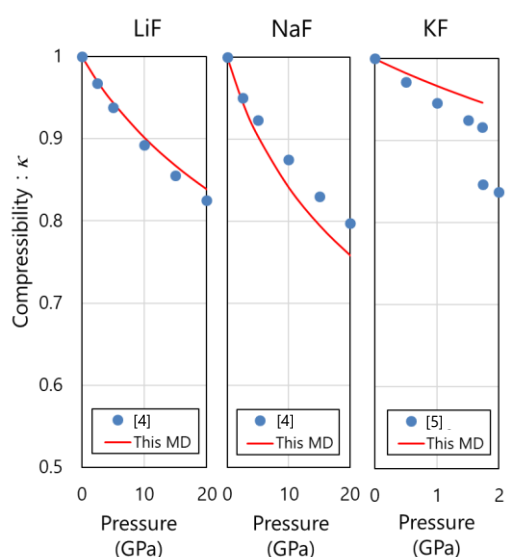


図 3-1 本 MD 計算によるアルカリフッ化物の圧縮性[4,5]

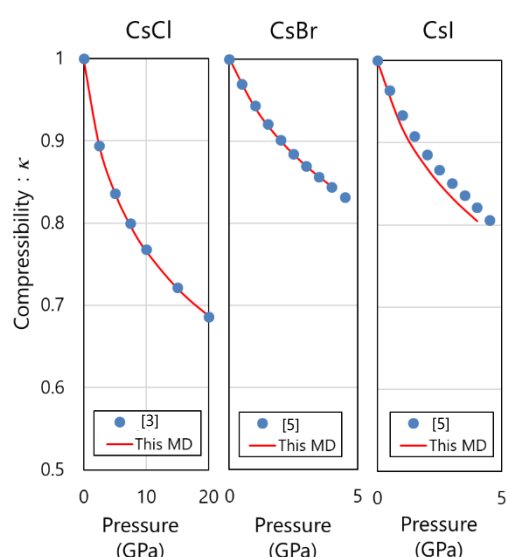


図 3-2 本 MD 計算による Cs ハロゲン化物の圧縮性[3,5]

### 3.1.2 妥当性検証

最適化されたパラメータが他の物性値についても妥当であるか検証するため、単塩の定圧比熱及び融点について検討した。本 MD 計算において常温で CsCl 型構造を持つ Cs ハロゲン化物は 298.15K からそれぞれの塩の融点までの間に相転移を起こすため、MD による定圧比熱導出は常温で NaCl 型の塩 (LiF、NaF、KF、CsF) に関しては 298.15~1073K の結晶構造におけるモルエンタルピー変化から、常温で CsCl 型の塩 (CsCl、CsBr、CsI) に関しては 1273~1573K の熔融状態のモルエンタルピー変化から導出し、それぞれ対応する文献値 [6] の定圧比熱と比較した。その他の計算条件としては、原子数 4096 原子 (NaCl 型) または



3456 原子 (CsCl 型)、温度は前述の範囲内で 100K ごと、圧力 0.1MPa の NPT アンサンブルである。

MD による融点導出は二相領域法 (Two phase simulation) を用いた[7]。二相領域法は図 3-3(a)に示すように結晶構造領域と溶融領域が接触した構造によって融点を判定する手法である。設定温度が融点未満の場合には MD 計算の進行に伴い溶融領域が縮小・消滅し (図 3-3(b))、融点を超えている場合には溶融領域が拡大する (図 3-3(c)) ため、二分探索に類似する手法で MD により融点の存在範囲を限定することが可能である。初期構造の溶融領域は乱数配置を 1500K で 10 万 step の緩和計算により作成した。結晶構造領域は NaCl 型の塩に関しては 300K で作成した結晶構造を用い、CsCl 型の塩に関しては 300K で作成した結晶構造を 600~800K で 5 万 step 計算し、相転移を起こした後の結晶構造を用いた。融点存在範囲が 1K の範囲内に限定されるまで、探索計算を繰り返した。融点近傍になるにつれて状態変化が緩慢になる為、最大 150 万 step の計算を実施した。最終的に得られた融点範囲を文献値[6]と比較する。

定圧比熱および融点の結果を表 3-3 に示す。定圧比熱は誤差 10%以下で文献値を再現しており、比較的良好な結果である。一方で融点の評価では、NaF に関して文献値の融点を 400K 以上下回る結果となっている。本研究では原子パラメータを融点では合わせておらず、100K 程度の誤差はあり得ると考えられる。NaF の融点の文献値からの乖離は、NaF に関して本パラメータでは十分な検討が出来ない可能性を示す。しかしながら密度・圧縮性・定圧比熱の評価では NaF も特段問題になる乖離はなく、また NaF は FLiNaK 中の最も少ない成分 (11.5mol%) であることから、この融点の乖離は影響が小さいものと推測した。

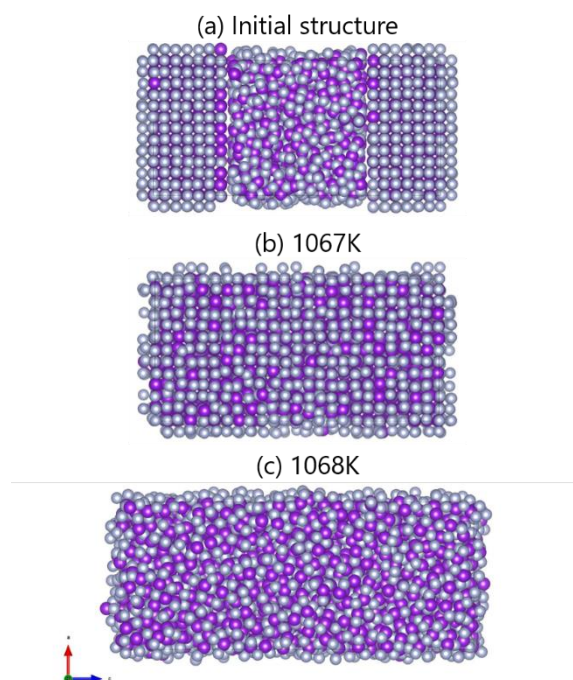


図 3-3 二層領域法による KF の融点探索  
(a) 初期構造 (b) 1067K 計算後 (c) 1068K 計算後

表 3-3 MD による単塩の定圧比熱及び融点の評価結果

	定圧比熱 ( $J/K \cdot mol$ )			融点 (K)				
	温度範囲	文献値 [6]	MD	誤差 (%)	原子数	文献値[6]	MD 範囲	誤差
<b>LiF</b>	298.15-800	50.1	53.76	+7.2	3328	1121	1153-1154	+32
<b>NaF</b>	298.15-800	51.8	55.25	+6.6	3328	1269	840-841	-428
<b>KF</b>	298.15-800	53.4	54.84	+2.7	3328	1131	1067-1068	-63
<b>CsF</b>	298.15-800	56.4	55.19	-3.2	3328	976	1133-1134	+157
<b>CsCl</b>	1000-1300	73.5	73.99	+0.67	2000	919	1037-1038	+118
<b>CsBr</b>	1000-1300	75.0	74.41	-0.89	2024	910	1001-1002	+91
<b>CsI</b>	1000-1300	71.0	73.03	+2.9	2024	903.7	919-920	+15

## 3.2 局所構造分析

熔融塩中の Cs と I について、FLiNaK 溶媒および LiCl-KCl 溶媒中での局所構造を分析する。アルカリハロゲン化物の蒸発の際にアニオン及びカチオンが対となる以上、熔融塩中の局所構造はペアとなる原子の選択性に影響を与えられとされる。

### 3.2.1 MD による局所構造評価手法

本研究では局所構造を代表するパラメータとして、動径分布より二体相関関数及び配位数を導出し評価を行う。それぞれの意味及び導出方法は以下の通りである。

- 動径分布:  $n_{ij}(r)$

動径分布は MD により直接出力される、元素ペア ( $i, j$ ) 毎に集計された全原子間距離:  $r_{ij}$  の度数分布データである。度数分布は MD 計算の 100step 毎に集計され、逐次加算されて最終的な出力データとなる。距離の階級幅:  $\Delta r$  は 1pm であり、最大 1.5nm まで集計される。元素ペアの数によって度数のデータ量が制限されるため、体系内の原子数が少ない元素について滑らかな度数分布を得るためには長時間の計算による度数分布の加算が必要となる。

- 二体相関関数 (Pair Correlation Function : PCF) :  $g_{ij}(r)$

二体相関関数は、中心となる元素:  $i$  について、その周辺に存在する元素:  $j$  の相対的な存在確率を示す原子間距離:  $r$  の関数であり、存在確率は  $r = \infty$  で 1 に規格化されている。二体相関関数の導出式を次に示す。

$$g_{ij}(r) = n_{ij}(r) \cdot \left( 4\pi r^2 \cdot \frac{N_i N_j}{V} \cdot \Delta r \right)^{-1} \quad (3-3)$$

ここで、 $N_i$  は体系内の元素:  $i$  の数、 $V$  は体系の体積である。一般的に二体相関関数は波打ちながら 1 に収束する関数となる。

- 配位数 (Coordination Number) :  $N_C$

本研究で扱う配位数は錯体化学で用いる配位結合によるものとは異なり、化学結合の有無に関わらず元素:  $i$  の最近傍に存在する他原子の数を示すものである。配位数の導出には積算配位数 (Running Coordination Number : RCN) :  $N_{ij}(r_x)$  を用いる。積算配位数は中心となる元素:  $i$  の半径:  $r_x$  以内に存在する元素:  $j$  の平均個数であり、動径分布より次式で導出される。

$$N_{ij}(r_x) = \frac{1}{N_i} \sum_{r=0}^{r_x} n_{ij}(r) \quad (3-4)$$

二体相関関数において距離が小さい順にピークに番号を振った際に、第一ピークの山全体が第一近傍であり、これが最近傍の原子の存在する距離である。従って、二体相関関数の第一第二ピーク間の極小値の距離:  $r_m$  をとすると、配位数は次式で示される。

$$N_C = N_{ij}(r_m) \quad (3-5)$$

局所構造を計算した塩組成は表 3-4 の通りである。全原子数は 2000 原子、温度 1000K、

圧力 0.1MPa の NPT アンサンブルで最大 300 万 step 計算した。計算にあたっては乱数配置の初期構造を 1500K で 10 万 step 程度緩和計算をして安定化させたのち、1000K に温度を下げた。温度を下げることによる状態の遷移は 5 万 step (10ps) 以内に収まっており、この区間は動径分布の集計から除外している。なお各組成は 2.2 節と同様に [Cs mol%]-[I mol%] の二つの数値で表すものとした。

表 3-4 局所構造の計算組成

組成名	原子数 (FLiNaK 溶媒)						原子数 (LiCl-KCl 溶媒)				
	Li	Na	K	F	Cs	I	Li	K	Cl	Cs	I
1-1	460	114	416	990	10	10	594	396	990	10	10
1-2	460	114	416	980	10	20	594	396	980	10	20
1-5	460	114	416	950	10	50	594	396	950	10	50
2-1	456	113	411	990	20	10	588	392	990	20	10
5-1	442	109	399	990	50	10	570	380	990	50	10
5-5	442	109	399	950	50	50	570	380	950	50	50
1-0	460	114	416	1000	10	0	594	396	1000	10	0
0-1	465	115	420	990	0	10	600	400	990	0	10

### 3.2.2 二体相関関数の結果

FLiNaK 溶媒の試料 5-5 について、F 中心と I 中心の二体相関関数を図 3-4 に示す。F を中心とする二体相関関数では Li が突出して高い第一ピークを持ち、Li、Na、K、Cs の順にピーク高さが下がってゆく。またピークのある距離もアルカリ金属原子の半径に従って長くなることが見られる。一方 I を中心とする二体相関関数では、ピークの高さ順は F 中心から逆転し Cs が最も高いピークを持つ。

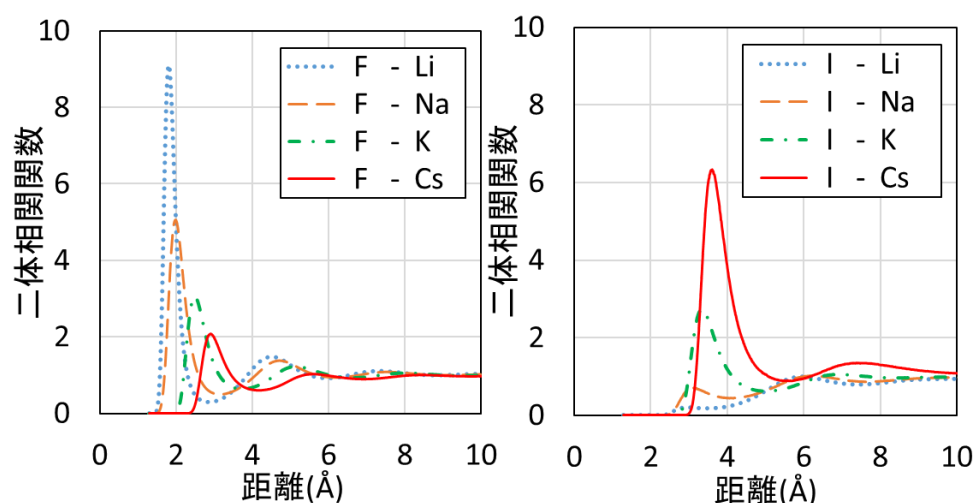


図 3-4 試料 5-5(FLiNaK 溶媒)の F 中心(左)および I 中心(右)の二体相関関数

次に FLiNaK 溶媒と LiCl-KCl 溶媒で比較する。図 3-5 に試料 5-5 の I 中心の二体相関関数を示す。FLiNaK 溶媒と LiCl-KCl 溶媒に共通する Li、K、Cs の二体相関関数について、Cs のみピーク高さが FLiNaK 溶媒で高く、Li と K の二体相関関数は LiCl-KCl 溶媒で高い。

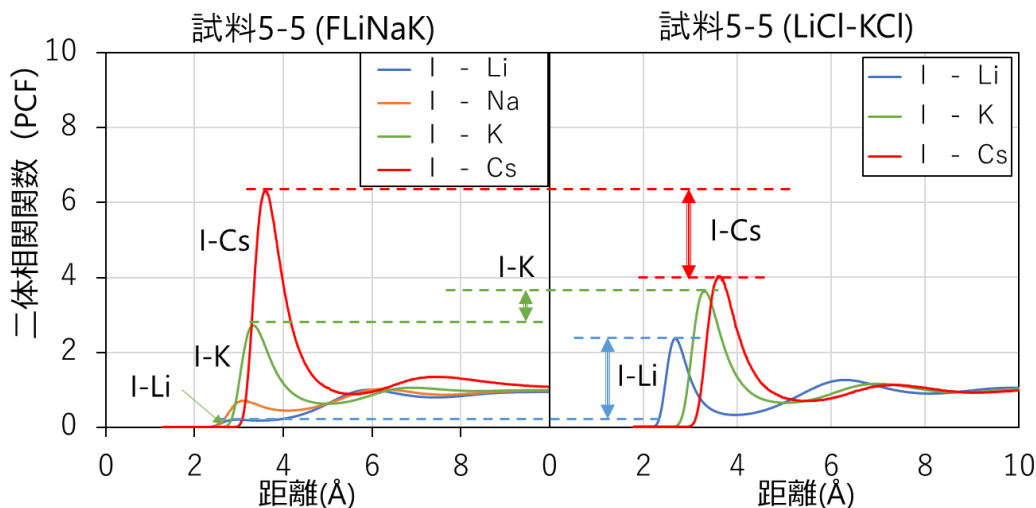


図 3-5 試料 5-5 (FLiNaK 溶媒・LiCl-KCl 溶媒) の I 中心の二体相関関数

上記のことを総合すると FLiNaK 溶媒及び LiCl-KCl 溶媒の両方で塩中の Cs と I は互いに近傍に存在することが示され、またその効果は FLiNaK 溶媒において顕著であると考えられる。

### 3.2.3 配位数の計算結果

FLiNaK 溶媒および LiCl-KCl 溶媒の 5-5 試料の各カチオンに対するアニオンの配位数を表 3-5 に示す。配位数の導出を積算配位数から行うため、二体相関関数の極小ピーク位置:  $r_m$  の違いに配位数も大きく影響を受ける。中心となるカチオンによる極小ピーク位置の影響を分析するため、表 3-5 中の配位数は上段が各カチオン-アニオン対の二体相関関数の  $r_{m,Alk}$  ( $Alk = Li, Na, K, Cs$ ) に基づく配位数、下段がセシウム-アニオン対の  $r_{m,Cs}$  を他カチオン-アニオン対に適用して導出した配位数の値を示す。()内の数値は  $r_{m,Alk}$  である。中心カチオンの Li、Na、K について上段の数値でアニオンの配位数を比較するとすべてのアニオンについて Cs 中心での配位数が最大であるが、下段の数値では F 配位数に関しては Cs 中心が最も小さく、また Cl 配位数は Cs 中心が最大であるものの Li 中心、K 中心との差は 5% 程度である。従って異なる中心元素間での配位数の大小関係は、塩中の相互作用の強弱によってのみ変化するものではないと考えられる。

表 3-5 試料 5-5(FLiNaK 溶媒・LiCl-KCl 溶媒)の各カチオンに対する  
アニオン配位数 (表中()内数値は $r_{m,Alk} : nm$ )

配位子		中心元素				
		Li	Na	K	Cs	
FLiNaK 溶媒	F	$r_{m,Alk}$	3.72 (0.286)	3.88 (0.314)	5.02 (0.374)	5.20 (0.416)
		$r_{m,Cs}$	6.81	6.43	6.18	
	I	$r_{m,Alk}$	0.0197 (0.345)	0.119 (0.408)	0.583 (0.506)	1.47 (0.555)
		$r_{m,Cs}$	0.307	0.402	0.708	
LiCl- KCl 溶媒	Cl	$r_{m,Alk}$	3.74 (0.355)	-	5.11 (0.445)	6.06 (0.486)
		$r_{m,Cs}$	5.79	-	5.99	
	I	$r_{m,Alk}$	0.126 (0.396)	-	0.432 (0.499)	0.621 (0.555)
		$r_{m,Cs}$	0.314	-	0.523	

そこで、塩中の Cs と I の濃度の変化による配位数の変動に着目する。この評価において、濃度変化させる Cs もしくは I の配位数は、濃度変化それ自体により大きく変動するため、溶媒元素と濃度変化させない Cs もしくは I の配位数の変化に着目する。まず表 3-4 中の試料 1-0、1-1、1-2、1-5 間で F、Cl に対するカチオン配位数の I 濃度による変化を分析する。図 3-6 に FLiNaK 中、図 3-7 に LiCl-KCl 中のカチオン配位数を示す。なお前述の通り配位数は二体相関関数の極小ピーク位置： $r_m$  の誤差に影響を受けるため、組成間で $r_m$ の差による配位数が 3%以上異なる配位子についてはエラーバーを付けている。FLiNaK 中では I 濃度上昇とともに F に対する Li 配位数が僅かに増大し、Cs 配位数と K 配位数は減少することが見られる。LiCl-KCl 中では、 $r_m$ の誤差による Cs 配位数の誤差が大きく単調減少ではないが、全体的に FLiNaK 中と同様の傾向がみられるといえる。これは 3.2.2 項の二体相関関数と兼ねて考えると、熔融塩中の I 濃度の上昇により F の周囲から K と Cs が選択的に減少し I の周囲へ移動したと言える。

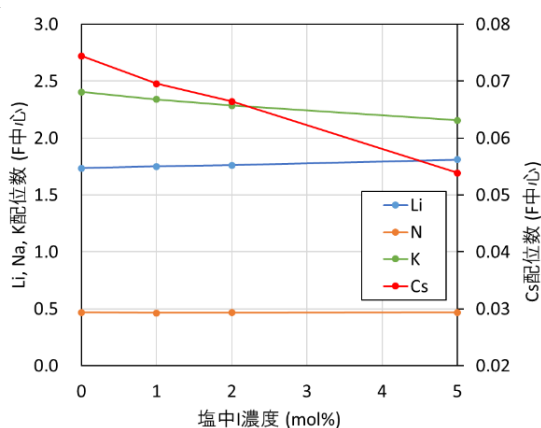


図 3-6 FLiNaK 溶媒中の F に対するカチオン配位数の I 濃度依存性

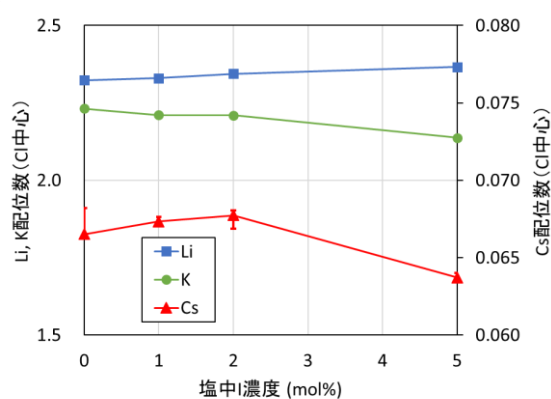


図 3-7 LiCl-KCl 溶媒中の Cl に対するカチオン配位数の I 濃度依存性

次に、試料 0-1、1-1、2-1、5-1 間で塩中カチオンに対するアニオン配位数の Cs 濃度による変化を分析する。配位子が溶媒ハロゲン (F, Cl) と I の 2 種であり、表 3-5 で示す通りカチオン-アニオンの組み合わせで配位数が大きく異なるため、それぞれ FLiNaK 中あるいは LiCl-KCl で塩中 Cs 濃度が 0mol% (試料 0-1) の配位数を 1 とした相対的な配位数の推移を図 3-8、3-9 に示す。エラーバーは図 3-7 同様に、 $r_m$  の誤差による配位数偏差が 3% を超える系列のみ記入している。FLiNaK、LiCl-KCl のどちらにおいても、塩中 Cs 濃度の上昇とともに I の配位数が大きく減少し、F および Cl の配位数はそれに比べて変動が小さいことが見て取れる。従って Cs 濃度増大により、溶媒カチオンの周囲の I が減少し、Cs の周囲へ移動したといえる。

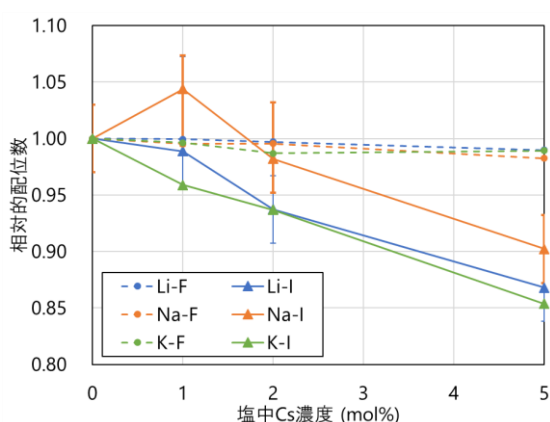


図 3-8 試料 0-1 を基準とした試料 1-1、2-1、5-1 のカチオンに対する F, I の相対的な配位数 (FLiNaK 溶媒)

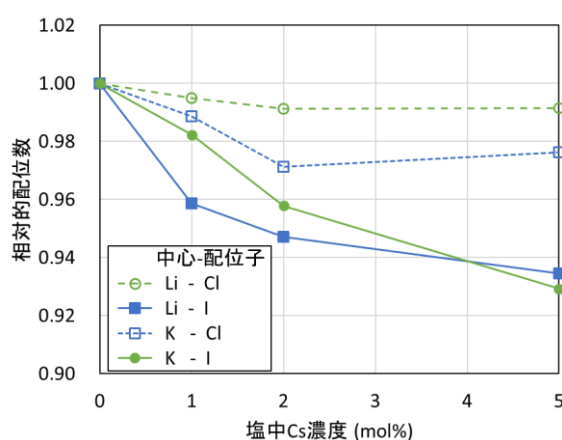


図 3-9 試料 0-1 を基準とした試料 1-1、2-1、5-1 のカチオンに対する Cl, I の相対的な配位数 (LiCl-KCl 溶媒)

以上より、塩中の Cs 濃度変化に対応して、それぞれ I が溶媒元素の周辺から Cs の周囲に移動し、また I 濃度変化に対して Cs が同様の挙動を示すことが示された。これは 3.2.2 項で示した I に対する Cs の二体相関関数の高さと合わせて Cs と I の相互作用が強いことを示すものである。また溶融塩中の I 濃度の増大に伴って塩中のカチオンの周囲から Cs の周囲へ I が移動することは、Cs-I の結合を見かけの上で増大させることから、蒸気圧測定において塩中 I 濃度増大により Cs の蒸気圧が増大したことを定性的に説明できる。

### 3.3 混合エンタルピー評価

熔融状態の単塩 AX・BX の定温・定圧の混合を考える。混合前後での全体の熱力学状態の変化は内部エネルギー変化:  $\Delta E$ 、体積変化:  $\Delta V$ 、エントロピー変化:  $\Delta S$  である。このうち体積変化は溶液系においては一般に微小であり[8]、後の議論においてはその影響を無視する。従って混合前後のエンタルピー変化:  $\Delta H$  は次式に示すように内部エネルギー変化とほぼ等しくなる。

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \approx \Delta E \quad (3-6)$$

$\Delta H$  を混合エンタルピーと呼称する。溶液の混合において混合エンタルピーは微視的な成分間の混合による変化を代表する。一般的に混合エンタルピーが負の場合には混合状態が熱力学的に安定であるが、正の場合は不安定であり極端な場合は相分離を起こす。

MD では計算体系におけるモルエンタルピーを計算結果として出力するため、混合物 1mol あたりの混合エンタルピー:  $\Delta_{mix}h_{AX-BX}$  を次式で導出することが出来る。

$$\Delta_{mix}h_{AX-BX} = h_{AX-BX} - (x_{AX}h_{AX} + x_{BX}h_{BX}) \quad (3-7)$$

ここで、 $h_{AX-BX}$  は混合物のモルエンタルピー、 $h_{AX}$  は単塩 AX のモルエンタルピー、 $x_{AX}$  は混合物中の AX のモル分率である。本節では MD により FLiNaK 溶媒、LiCl-KCl 溶媒と Cs・I 化合物の混合エンタルピーを導出し、Cs・I の熔融塩中の状態を評価する。

#### 3.3.1 共イオン二元系混合物の混合エンタルピー

まず MD により導出される混合エンタルピーについて妥当性を検討する必要がある。アルカリハロゲン化物の混合系のうち、LiF-KF のような共通のアルカリ金属元素もしくはハロゲン元素を持つ 2 つの塩の混合系に関しては、既往の熱量測定により混合エンタルピー (混合熱) の測定結果がある[9-14]。本節においてこうした混合系を「共イオン二元系」と分類し、とりわけ共通のハロゲン元素を持つ系を「共アニオン二元系」、共通のアルカリ金属元素を持つ系を「共カチオン二元系」と標記する。本節においては MD により得られる共イオン二元系の混合エンタルピーを測定文献値と比較し、MD による混合エンタルピー評価の妥当性を評価する。

表 3-6 に本項で計算した共イオン二元系と比較した測定文献値の出典及び測定温度を示す。計算条件は総原子数 4000 原子、温度 1000K、圧力 0.1MPa の NPT アンサンブルである。組成は表に示される単塩二元系についてそれぞれモル分率を 0.1 刻み 0~1 までの 11 条件を計算し、平衡状態で 10 万~100 万 step の計算結果の平均値から各条件のモルエンタルピーを導出した。3.2 節同様に初期構造は乱数配置とし 1500K で緩和計算を実施している。なお複数の単塩について 1000K は表 3-3 で示される融点未満であるが、MD 計算において十分長い時間である本計算中に凝固してモルエンタルピーが変動することは無かった。



表 3-6 共イオン二元系の計算 step 数及び文献測定温度

分類	二元系	計算 step 数	測定文献	測定温度 [K]
共アニオン二元系	LiF-KF	$1.0 \times 10^5$	[9]	1148
	LiF-CsF	$1.0 \times 10^5$	[10]	1024
	LiCl-KCl	$1.0 \times 10^5$	[11]	1013
	LiCl-CsCl	$1.0 \times 10^6$	[11]	943
	LiI-KI	$5.0 \times 10^5$	[12]	1013
	LiI-CsI	$5.0 \times 10^5$	[12]	1013
	LiF-LiI	$1.0 \times 10^6$	[14]	不明
共カチオン二元系	LiCl-LiI	$1.0 \times 10^6$	[13]	905
	CsF-CsI	$1.0 \times 10^6$	[14]	不明
	CsCl-CsI	$1.0 \times 10^6$	[13]	971

結果を、共通する元素ごとに図 3-10~14 に示す。既往の研究[14]により、共イオン二元系の混合エンタルピーは主として第二近傍イオンの相互作用に起因すると明らかにされている。すなわち共イオン二元系 (AX-BX 系) では、混合物中での A イオンの最近傍に居るのは X イオンでこれは純物質 AX 中と差がなく、A イオンと X イオンを挟んで隣接する A イオンもしくは B イオン (第二近傍イオン) とのクーロン力・ファンデルワールス力に変化する。この第二近傍イオンが安定化のために分布を変化させる摂動する結果が混合エンタルピーとして巨視的に観測される。式(3-8)でこれを示す。

$$\Delta_{\text{mix}}h = x_{AX}x_{BX}(U_0 + U_1\delta_{AB} + U_2\delta_{AB}^2) \quad (3-8)$$

ここで  $U_0$  は第二近傍イオン間のファンデルワールス力を代表する正の値、 $U_1$  は最近傍アニオン-カチオン間の分極率の違いを代表する値、 $U_2$  は第二近傍イオン間のクーロン力に起因する負の値である。 $\delta_{AB}$  は混合する 2 つのイオンの直径差を代表するパラメータであり式 (3-9) で導出される。

$$\delta_{AB} = \frac{d_A - d_B}{d_A d_B} \quad (3-9)$$

ここで  $d_A$  は A イオンの直径である。ただし  $d_A > d_B$  とする。 $U_1$  は特異的なパラメータであり X=F 以外ではあまり考慮する必要がない。 $U_2$  の値は共通イオンの種類によって決定し、F、Cl、Br、I の順に絶対値が小さくなる。この関係に基づいて定性的な傾向を推測すると、同一共アニオンの系では半径差が大きい LiX-CsX 系の方が LiX-KX 系よりも混合エンタルピーは負になり、また同一のカチオンの組み合わせでは、LiF-KF > LiCl-KCl > LiI-KI の順に混合エンタルピーの絶対値が大きくなる。図 3-10~12 中の比較において MD の結果はこの原理に完全に従っている一方で、実験測定値では LiF-CsF 二元系の混合エンタルピーの値の大きさが特異的に小さく外れている。

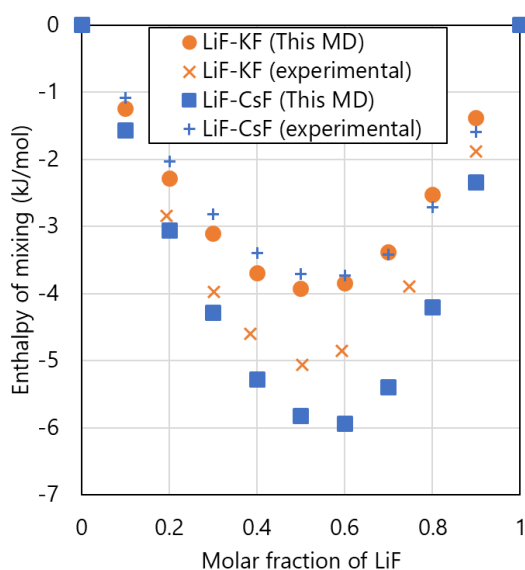


図 3-10 LiF-KF 系、LiF-CsF 系の混合エンタルピー

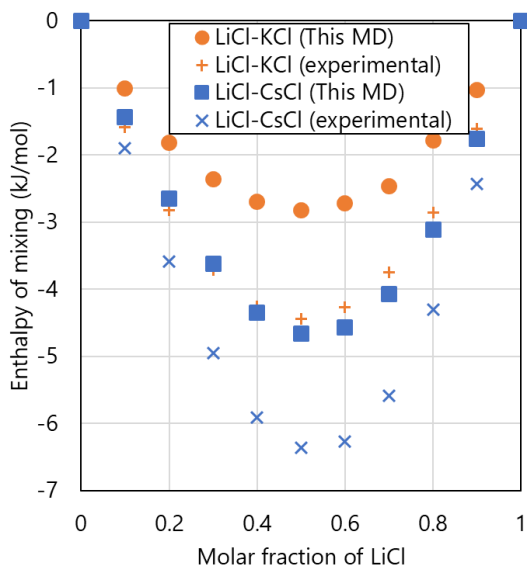


図 3-11 LiCl-KCl 系、LiCl-CsCl 系の混合エンタルピー

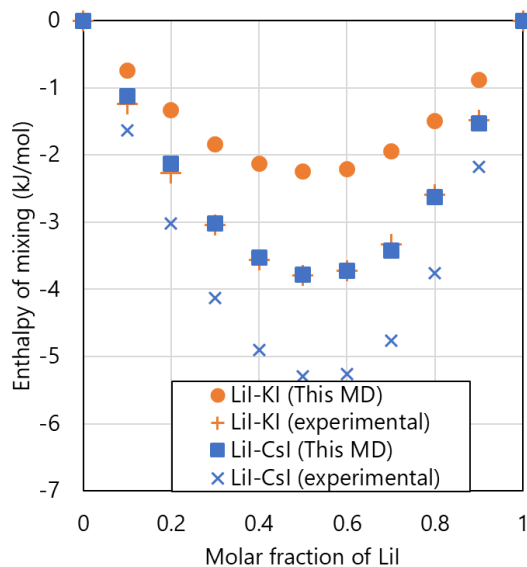


図 3-12 LiI-KI 系、LiI-CsI 系の混合エンタルピー

共カチオン二元系の混合エンタルピーも同一の原理によって定性的に説明される。アルカリ金属元素に比べ、ハロゲン元素はイオン半径差が小さいため、式の  $U_2\delta_{AB}^2$  が小さく、混合エンタルピーが正の値を取ることが多い。例外的に F はイオン半径が小さく、CsF-CsI 系を始め負の混合エンタルピーを取りうる。図 3-13, 14 では LiCl-LiI、CsCl-CsI 系に関して混合エンタルピーが正である点で文献値と MD は一致しており、また LiF-LiI、CsF-CsI 系の混合エンタルピーよりも大きな値を取るといえる。

モルエンタルピー同士の差として導出される混合エンタルピーは原理的に誤差の含みが大きくなりやすく、また表に示す通り文献値の混合エンタルピー測定温度と差があるため、平均的に 30~50% 程度の差がある。しかしながら既往研究で示された原理からは逸脱して

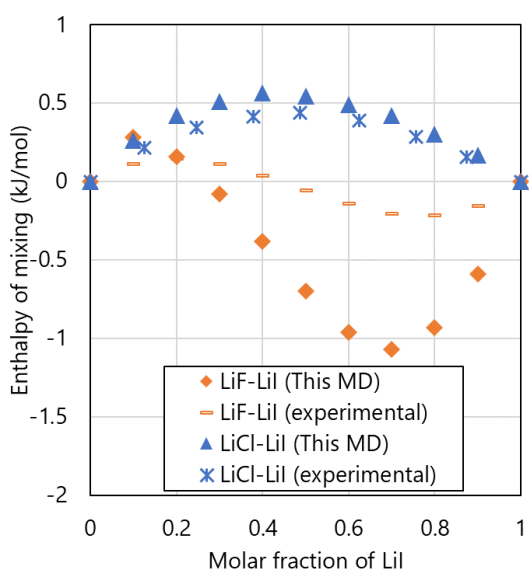


図 3-13 LiF-LiI 系、LiCl-LiI 系の混合エンタルピー

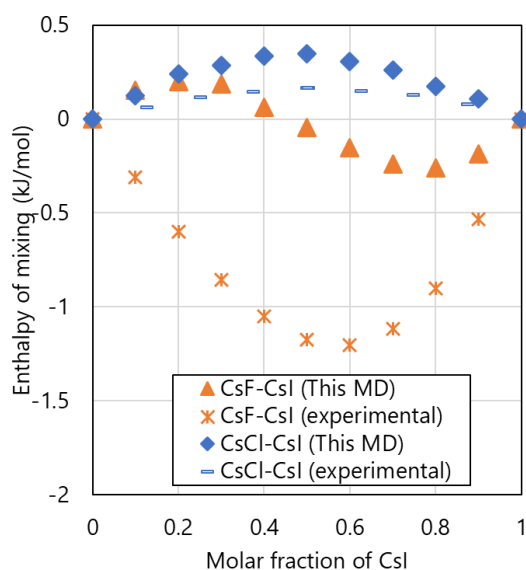


図 3-14 CsF-CsI 系、CsCl-CsI 系の混合エンタルピー

いないことから、MD による混合エンタルピー評価にはある程度の妥当性がある。

### 3.3.2 互変系混合物の混合エンタルピー

本研究で対象とする FLiNaK、LiCl-KCl に Cs と I が溶解した系はアルカリ及びハロゲンがそれぞれ 2 種類以上ある混合物であり、その挙動評価をするためには 3.3.1 の共イオン系だけではなく、共通するイオンを持たない系の検討も必要である。アルカリハロゲン化物単塩混合物のうち、共通するイオンを持たない組み合わせを互変系混合物と呼称する。2 個のアルカリハロゲン化物 AX-BY 互変系ではアルカリ - ハロゲンの異なる組み合わせが可能であり、アルカリ - ハロゲンの交換反応 (式(3-10)) によるギブスエネルギー変化がある。



本項において互変系は標準生成ギブスエネルギーが小さい単塩の組み合わせで表記する。アルカリハロゲン化物互変系に関しては LiF-KCl のような一部のものに関して、凝固点降下を利用した溶媒活量評価が報告されている[15]ものの、混合エンタルピーに関して直接測定した報告はほとんど無い。一方で互変系混合物中の化合物の熱力学状態の計算モデル[16]は発達しており、CALPHAD 法[17]による状態図計算は広く利用されている。本項では MD により導出した互変系二元混合物の混合エンタルピーについて、準格子モデルによる混合過剰ギブスエネルギーと比較することで妥当性を評価する。正則溶液近似においては混合過剰ギブスエネルギーと混合エンタルピーは等価である。AX-BY 系の混合過剰ギブスエネルギー:  $\Delta_{\text{mix}}G_{AX-BY}^{\circ}$  は式(3-11)で計算される[18]。

$$\Delta_{\text{mix}}G_{AX-BY}^e = x_A x_Y \Delta_{\text{ex}}G + (x_A \Delta_{\text{mix}}G_{AX-AY}^e + x_B \Delta_{\text{mix}}G_{BX-BY}^e + x_X \Delta_{\text{mix}}G_{AX-BX}^e + x_Y \Delta_{\text{mix}}G_{AY-BY}^e) - x_A x_B x_Y x_Y \frac{(\Delta_{\text{ex}}G)^2}{2ZRT} \quad (3-11)$$

ここで、 $\Delta_{\text{ex}}G$ は式(3-10)の交換反応におけるモルギブスエネルギー変化、 $\Delta_{\text{mix}}G_{AX-AY}^e$ は共イオン二元系 AX-AY の混合過剰ギブスエネルギー、 $Z$ は配位数、 $R$ は気体定数である。 $x_A$ はAイオンの同符号イオン間のモル分率であり AX-BY を擬二元系として扱う場合  $x_A = x_X = x_{AX}$  である。配位数は組成によらず 5 とした。

本項では AX-BY 系互変系混合物を AX と BY の擬二元系として混合エンタルピーを導出し、式(3-11)で導出される混合過剰ギブスエネルギーと比較する。計算条件は総原子数 4000 原子で温度 1000K、圧力 0.1MPa の NPT アンサンブルで、LiF-CsI 系および LiCl-CsI 系について 100-150 万 step の計算を実施した。なお初期構造は乱数配置とし 1500K で緩和計算を実施している。また式(3-11)による  $\Delta_{\text{mix}}G_{AX-BY}^e$  の計算にあたっては、4 個の共イオン二元系の混合過剰エンタルピーがすべて正則溶液に従うと仮定し、式(3-12)より導出した。

$$\Delta_{\text{mix}}G_{AX-AY}^e = x_{AX} x_{AY} \omega_{AXY} \quad (3-12)$$

ここで  $\omega_{AXY}$  は AX-AY 系の相互作用パラメータであり、本検討では定数を仮定した。 $\Delta_{\text{ex}}G$  および 4 種の  $\omega$  について測定文献値と本 MD 計算による値で差がある為、本検討においては  $\Delta_{\text{mix}}G_{AX-BY}^e$  を 2 通り (exp, MD) 求めた。実験による交換反応のギブスエネルギー変化:  $\Delta_{\text{ex}}G(\text{MD})$  は式(3-13)による。

$$\Delta_{\text{ex}}G(\text{MD}) = h_{AY} + h_{BX} - h_{AX} - h_{BY} - T\Delta_{\text{ex}}S \quad (3-13)$$

ここで  $\Delta_{\text{ex}}S$  は文献値の交換反応によるエントロピー変化である。また  $\omega$  は図のプロットを二次関数近似することにより導出した。混合過剰ギブスエネルギー導出に用いた値を表 3-7 に示す。

表 3-7 式(3-11)で用いるパラメータ

	混合過剰ギブスエネルギー(exp)	混合過剰ギブスエネルギー(MD)
$\Delta_{\text{ex}}G$ : LiF-CsI	113.4	126.3
$\Delta_{\text{ex}}G$ : LiCl-CsI	34.29	45.75
$\omega$ : LiF-CsF	-15.06	-23.30
$\omega$ : LiCl-CsCl	-29.28	-18.65
$\omega$ : LiI-CsI	-24.79	-15.12
$\omega$ : LiF-LiI	-2.51	-2.79
$\omega$ : LiCl-LiI	1.96	2.20
$\omega$ : CsF-CsI	-4.10	-0.18
$\omega$ : CsCl-CsI	0.76	1.39

図 3-15, 16 にそれぞれ LiF-CsI 系、LiCl-CsI 系の MD による混合エンタルピーおよび混合過剰ギブスエネルギーを示す。両体系とも混合エンタルピーは正の値であり混合状態は熱力学的に不安定である。LiF-CsI 系においては中央部に混合エンタルピーと混合過剰ギブスエネルギー (exp, MD) に大きな差異がある。これは図 3-17 で示すように LiF-CsI 系では MD 計算上  $0.2 < x_{\text{LiF}} < 0.8$  で顕著に相分離を示す為と考えられる。混合状態とは微視的には式 (3-10) で示す交換反応が起きている状態であり、 $\Delta_{\text{ex}}G$  の値が特に大きい LiF-CsI 系では、液液相分離による微視的な交換反応を界面のみに限定することが熱力学的に安定となる。一方で式 (3-11) により導出される混合過剰ギブスエネルギーには液液相分離までを考慮に入れてはいないためと考えられる。なお相分離の影響が無視できる領域 ( $x_{\text{LiF}} < 0.1, 0.9 < x_{\text{LiF}}$ ) では混合過剰ギブスエネルギーと混合エンタルピーはよく一致している。一方で LiCl-CsI 系では混合エンタルピーと混合過剰ギブスエネルギー (exp) に乖離がある。図 3-18 に示す通り LiCl-CsI 系では明確な液液相分離は確認できず、LiF-CsI 系のような相分離の影響は考えられない。LiCl-CsI 系においては混合エンタルピーと混合過剰ギブスエネルギー (MD) がよく一致していることから、これは表 3-7 に示すような式 (3-11) で用いるパラメータの MD 値と測定文献値の差に起因するものと考えられる。以上より、原子パラメータに改良の余地はあるものの、アルカリハロゲン化物の AX-BY 互変系混合物の混合エンタルピー評価は概ね妥当な結論を与えているといえる。

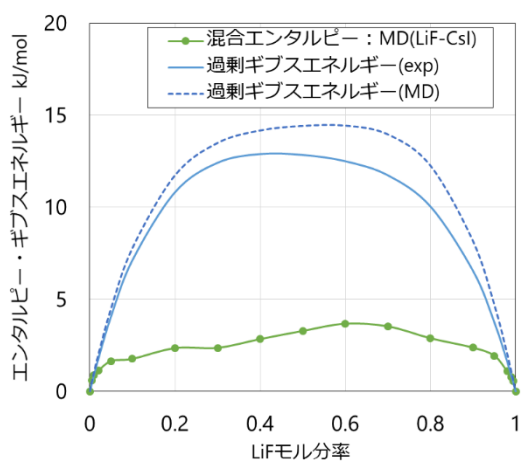


図 3-15 LiF-CsI 系の混合エンタルピー  
及び混合過剰ギブスエネルギー

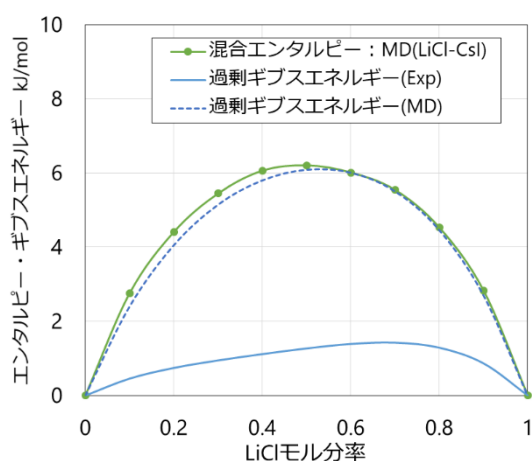


図 3-16 LiCl-CsI 系の混合エンタルピー  
及び混合過剰ギブスエネルギー

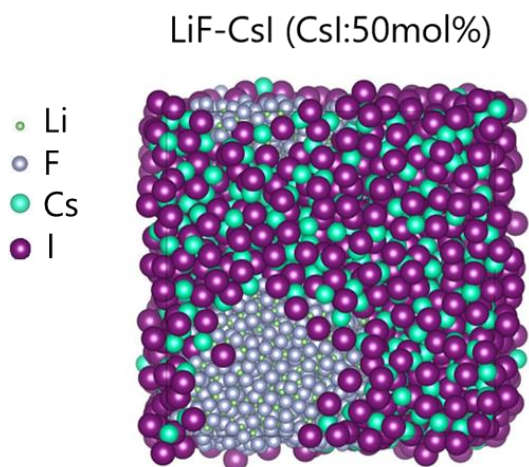


図 3-17 LiF-CsI 系の  $x_{CsI}=0.5$  の計算体系のスナップショット

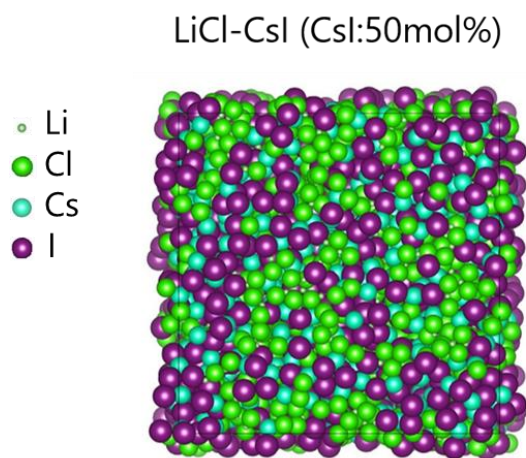


図 3-18 LiCl-CsI 系の  $x_{CsI}=0.5$  の計算体系のスナップショット

### 3.3.3 FLiNaK 溶媒、LiCl-KCl 溶媒と Cs・I 化合物の擬二元系

3.3.1 項および 3.3.2 項で MD による混合エンタルピーの評価に関して一定の妥当性を得られたため、蒸気圧測定と関連する FLiNaK 溶媒や LiCl-KCl 溶媒に Cs・I の化合物が溶解した系について検討する。FLiNaK 溶媒について FLiNaK-CsI、FLiNaK-KI、FLiNaK-CsF 擬二元系、LiCl-KCl 溶媒について [LiCl-KCl]-CsI、[LiCl-KCl]-KI、[LiCl-KCl]-CsCl 擬二元系の混合エンタルピーを導出する。計算条件は総原子数 6000 原子 (FLiNaK 溶媒) もしくは 4000 原子 (LiCl-KCl 溶媒)、温度 1000K、圧力 0.1MPa の NPT アンサンブルである。MD 計算において溶媒塩原子数の端数を丸めることによる誤差を低減するため、端数が発生しやすい FLiNaK : LiF-NaF-KF (46.5-11.5-42.0 mol%) では総原子数を 6000 とした。なお初期構造は乱数配置とし 1500K で緩和計算を実施している。表 3-8, 9 にそれぞれ FLiNaK 溶媒、LiCl-KCl 溶媒の擬二元系組成を示す。

得られた混合エンタルピーを図 3-19, 20 に示す。6 種の擬二元系のうち、FLiNaK-CsF 系および [LiCl-KCl]-CsCl 系は混合エンタルピーが負であり混合状態が熱力学的に安定であることが示されている。これら 2 つの系については 3.3.1 項で示す共イオン二元系であり、カチオンの摂動による安定化が表れたものと考えられる。

表 3-8 FLiNaK-CsI/KI/CsF 系の組成

$x_{CsI}, x_{KI}, x_{CsF}$	FLiNaK 溶媒				溶質	
	Li	Na	K	F	Cs, K	I, F
0	1395	345	1260	3000	0	0
0.005	1389	343	1253	2985	15	15
0.01	1381	342	1247	2970	30	30
0.02	1367	338	1235	2940	60	60
0.05	1325	328	1197	2850	150	150
0.1	1256	310	1134	2700	300	300
0.2	1116	276	1008	2400	600	600
0.3	977	241	882	2100	900	900
0.4	837	207	756	1800	1200	1200
0.5	698	172	630	1500	1500	1500
0.6	558	138	504	1200	1800	1800
0.7	419	103	378	900	2100	2100
0.8	279	69	252	600	2400	2400
0.9	140	34	126	300	2700	2700
1	0	0	0	0	3000	3000

表 3-9 [LiCl-KCl]-CsI/KI/CsCl 系の組成

$x_{CsI}, x_{KI}, x_{CsCl}$	LiCl-KCl 溶媒			溶質	
	Li	K	Cl	Cs, K	I, Cl
0	1200	800	2000	0	0
0.005	1194	796	1990	10	10
0.01	1188	792	1980	20	20
0.02	1176	784	1960	40	40
0.05	1140	760	1900	100	100
0.1	1080	720	1800	200	200
0.2	960	640	1600	400	400
0.3	840	560	1400	600	600
0.4	720	480	1200	800	800
0.5	600	400	1000	1000	1000
0.6	480	320	800	1200	1200
0.7	360	240	600	1400	1400
0.8	240	160	400	1600	1600
0.9	120	80	200	1800	1800
1	0	0	0	2000	2000

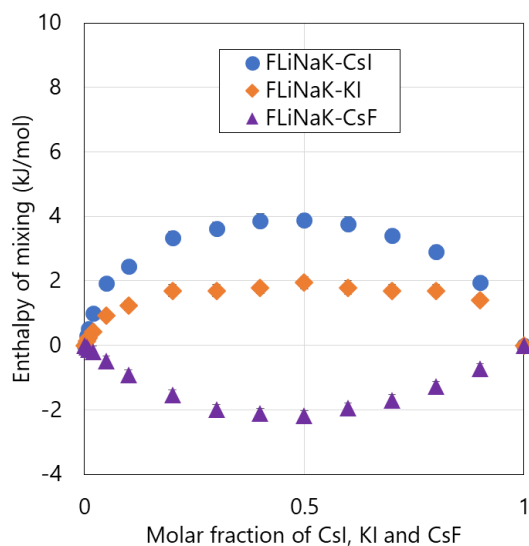


図 3-19 FLiNaK-CsI/KI/CsF 系の混合エンタルピー

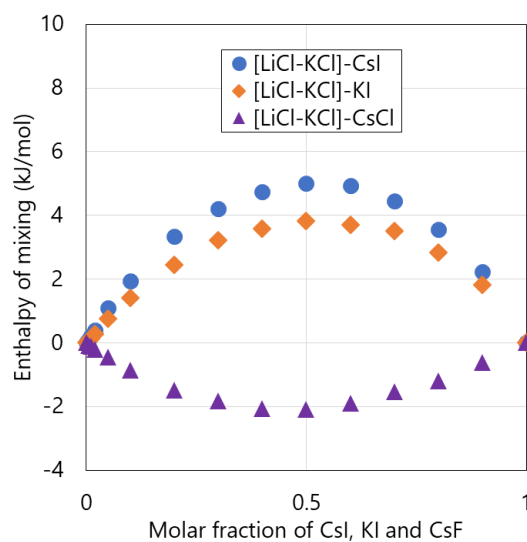


図 3-20 [LiCl-KCl]-CsI/KI/CsCl 系の混合エンタルピー



FLiNaK-CsI、FLiNaK-KI、[LiCl-KCl]-CsI、[LiCl-KCl]-KI 系はどれもアルカリ金属・ハロゲンが共に 2 種以上の互変系となっており、3.3.2 項の互変系同様に交換反応に基づくギブスエネルギー変化により混合状態は熱力学的に不安定である。式(3-11)で示されるように互変系の混合エンタルピーは $\Delta_{ex}G$ に強く影響を受けるため、一般に塩化物塩よりもフッ化物塩のほうが CsI との $\Delta_{ex}G$ が大きいことから FLiNaK 溶媒のほうが大きな正の混合エンタルピーを持つと考えられるが、図 3-19, 20 は逆の傾向を示している。

これの解明のために FLiNaK-CsI/KI/CsF 系、[LiCl-KCl]-CsI/KI/CsCl 系の相互作用パラメータ： $\omega$ を式(3-12)より導出する。導出した相互作用パラメータを図 3-21, 22 に示す。FLiNaK-CsF 系では負の相互作用パラメータで組成に対してほぼ一定であるのに対し、その他の系は正の相互作用パラメータで中央が凹の組成依存性を持っている。また相互作用パラメータの組成依存性は LiCl-KCl 溶媒よりも FLiNaK 溶媒で大きく、特に $x_{CsI} < 0.1$ における相互作用パラメータの立ち上がりに関しては[LiCl-KCl]-CsI 系よりも FLiNaK-CsI 系で高い値を持つ。このことから図 3-22 において[LiCl-KCl]-CsI 系の混合エンタルピーが FLiNaK-CsI 系よりも大きな値を持つことは FLiNaK-CsI 系では 3.3.2 項の LiF-CsI 系同様に液液相分離を起こしている可能性を示す。

そこで、図 3-23, 24 にそれぞれ FLiNaK 溶媒、LiCl-KCl 溶媒の $x_{CsI,KI,CsF,CsCl} = 0.5$ におけるスナップショットを示す。FLiNaK-CsI 系、FLiNaK-KI 系では明確な液液相分離が見られる一方で、FLiNaK-CsF 系及び LiCl-KCl 溶媒は均一相であった。従って相互作用パラメータの濃度依存性、FLiNaK 溶媒における混合エンタルピーの小ささは液液相分離で説明できる。LiCl-KCl 溶媒に関しては[LiCl-KCl]-KI、[LiCl-KCl]-CsCl 系において $x_{KI,CsCl} = 0$ 近傍で特異的な相互作用パラメータの低下がみられる。この現象について本検討で充分解析することは出来ていないが、一般的な 2 液混合系においても極限希薄状態の活量係数が高濃度領域の傾向と一致しないことが観察される[18-20]。従って実用的な溶融塩炉評価の際には大きな影響を持つ可能性がある。

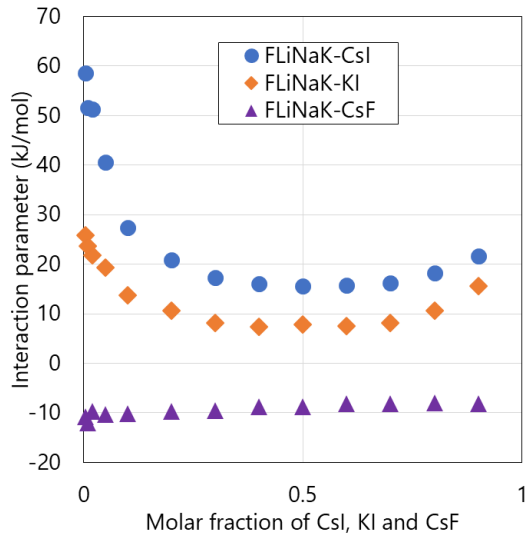


図 3-21 FLiNaK-CsI/KI/CsF 系の相互作用パラメータ

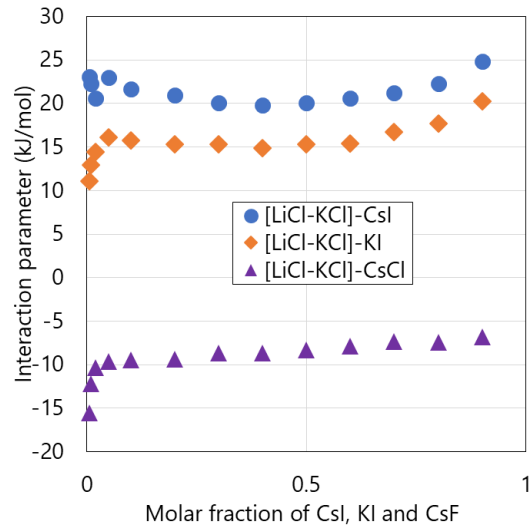


図 3-22 [LiCl-KCl]-CsI/KI/CsF 系の相互作用パラメータ

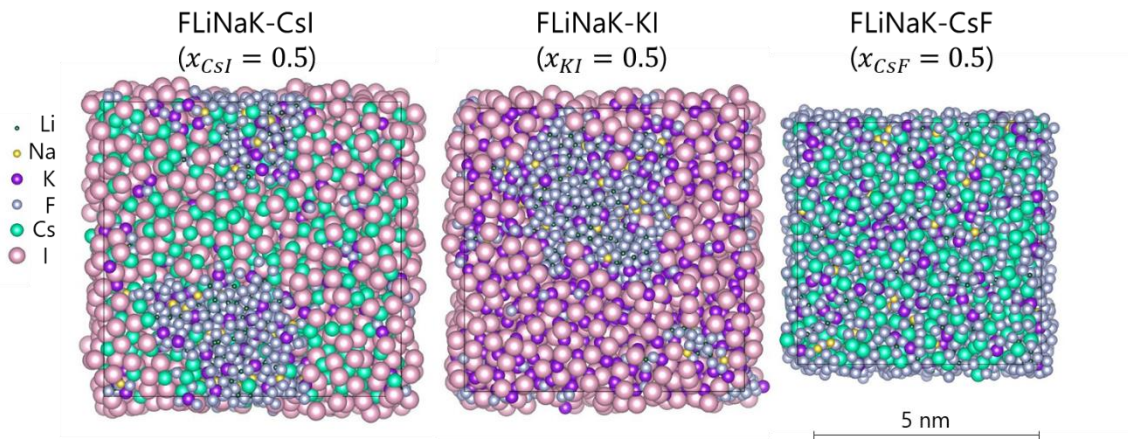


図 3-23 FLiNaK-CsI/KI/CsF 系のスナップショット

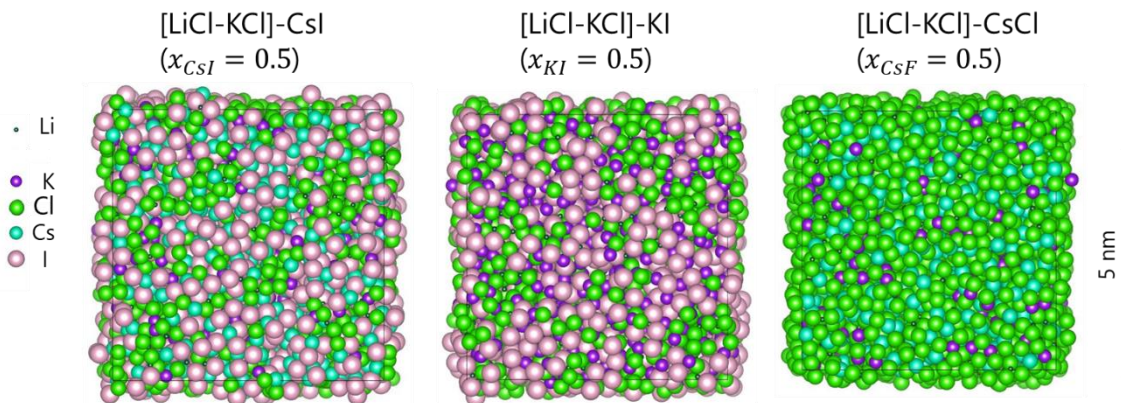


図 3-24 [LiCl-KCl]-CsI/KI/CsCl 系のスナップショット

### 3.4 第3章のまとめ

本章においては、分子動力学法により FLiNaK 溶媒、LiCl-KCl 溶媒中の Cs・I の局所構造や混合エンタルピーを評価した。混合エンタルピー評価では FLiNaK 溶媒・LiCl-KCl 溶媒に対する CsI の溶解が熱力学的に不安定であることが示され、他方で塩中に I を伴わない CsF、CsCl は混合状態が安定であることが分かった。これは蒸気圧測定において Cs と I を含む塩からの蒸発が顕著であった一方で、塩中に I が存在しない塩からの Cs の蒸発は著しく少なかったことと整合する。また局所構造からは、熔融塩中の Cs と I は互いに近傍に存在する傾向を持つことが示されており、蒸気圧測定の I 濃度増大によって Cs の蒸発量の変動することと定性的に整合する。従って、多元系となる熔融塩炉燃料の挙動の分析において分子動力学法は強力なツールであるといえる。ただし本検討においては NaF の融点や LiCl-CsI 系での交換反応のギブスエネルギー変化など、本検討において原子間ポテンシャルモデルもしくは原子パラメータに起因する測定文献値との無視できない差があり、本章の計算結果を実用的に評価する際には注意が必要である。

#### 参考文献

- [1] K. Uozumi et al., “Molecular Dynamics Study on Absorption Characteristics of Anions (Br<sup>-</sup> and I<sup>-</sup>) in Type-A Zeolite in Molten LiCl-KCl Eutectic Salt”, *Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 5440-5446 (2015).
- [2] K. Kawamura, MXDORTO, Japan Chemistry Program Exchange 1996, #029.
- [3] K.-H. Hellwege and A.M. Hellwege, Eds., Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III Vol. 7, Crystal Structure Data of Inorganic Compounds, Springer-Verlag: Berlin, 1974.
- [4] M. Pagannone, H.G. Drickamer, “Effect of high pressure on the compressibilities of NaI, LiF and NaF”, *Journal of Chemical Physics*, **43**, 2266 (1965)
- [5] S.N. Vaidya and G.C. Kennedy, “Compressibility of 27 halides to 45 kbar”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **32**, 951 (1971).
- [6] MALT for Windows: Materials-Oriented Little Thermodynamic Database for PC; Kagaku Gijutsu-Sha, Tokyo, 2004 [in Japanese].
- [7] T. Arima et al., “Evaluation of melting point of UO<sub>2</sub> by molecular dynamics simulation” *Journal of Nuclear Materials*, **389** (2009) 149–154.
- [8] 仁田勇, 藤代亮一, 現代物理化学講座 7 溶液の化学 1, 東京化学同人, 東京 (1977).
- [9] R.A. Gilbert, “Molar enthalpies of mixing in the molten lithium fluoride-potassium fluoride system”, *Journal of Physical Chemistry*, **67**, 1143 (1963).
- [10] J.L. Holm and O.J. Kleppa, “Enthalpies of Mixing in Binary Liquid Fluoride Mixtures”, *Journal of Chemical Physics*, **49**, 2425 (1968).
- [11] L.S. Hersh, O.J. Kleppa, “Enthalpies of Mixing in Some Binary Liquid Halide Mixtures”,

- Journal of Chemical Physics*, **42**, 1309 (1965).
- [12] M.E. Melnichak and O.J. Kleppa, "Enthalpies of Mixing in Binary Liquid Alkali Iodide Mixtures", *Journal of Chemical Physics*. **52**, 1790 (1970).
- [13] M.E. Melnichak and O.J. Kleppa, "Enthalpy of Mixing in the Binary Liquid Systems Alk(Cl-Br), Alk(Cl-I) and Alk(Br-I)", *Journal of Chemical Physics*, **57**, 5231 (1972).
- [14] G. Mamantov and R. Marassi, eds. Molten Salt Chemistry: An Introduction and Selected Applications. Vol. 202. Springer Science & Business Media, 1987.
- [15] H.M. Haendler, P.S. Sennett, C.M. Wheeler Jr., "The system LiF-LiCl, LiF-NaCl, LiF-KCl", *Journal of the Electrochemical Society*, **106**, 264-268 (1959).
- [16] A.D. Pelton et al., "The Modified Quasichemical Model I - Binary solutions", *Metallurgical and Materials transactions B*, **31B**, 651 (2000).
- [17] 徳永辰也、飯久保智、大谷博司、状態図計算法の最近の動向と今後の展望、*Journal of MMIJ*, **127**, 473 (2011).
- [18] Y. Iwai et al., "Correlation of phase equilibria by new activity coefficient model", *Fluid Phase Equilibria*, **488**, (2019) 62-71.
- [19] B. Guo et al., "Isobaric vapor-liquid equilibrium for systems containing sulfur compounds", *Fluid Phase Equilibria*. **353** (2013) 87-92.
- [20] H. Huang and S.I. Sandler, "Prediction of vapor-liquid equilibria at high pressures using activity coefficient parameters obtained from low-pressure data: a comparison of two equation of state mixing rules", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **32** (1993) 1498-1503.

## 第 4 章 MD による蒸気圧評価

### 4.1 蒸気圧評価手法

分子動力学法は平衡状態・過渡状態のどちらにも適用可能な原子運動の計算手法であることから、第 3 章で示すような液相中の計算に限らず、より直接的に蒸気圧評価に用いることが期待される。本章においては、MD による原子の気相への移行現象の模擬を、蒸発シミュレーションと呼称する。本節においては図 4-1 にしめすような、計算体系内で液相と気相の 2 層構造状態を作成し、蒸発シミュレーションを実施した。なお第 3 章冒頭で示すように、本 MD 計算においては三次元周期境界条件を用いており、図 4-1 で示される左右の液相領域は計算上連続体である。

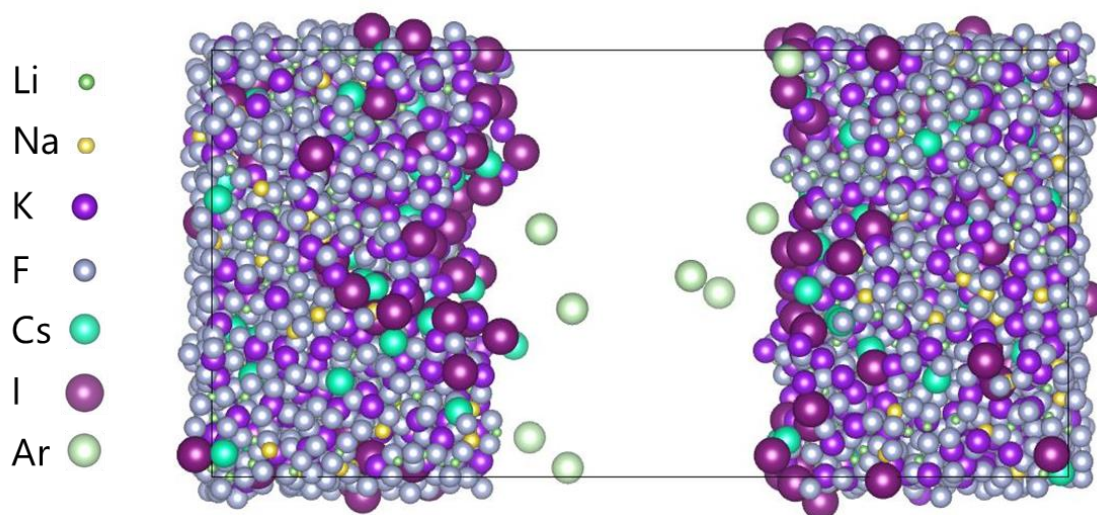


図 4-1 MD による蒸気圧評価体系 (FLiNaK 塩試料 5-5-Ar10)

液相領域は第 3 章の計算において使用した 1500 K、0.1 MPa で 10 万 step 以上緩和計算された単塩、FLiNaK 塩試料もしくは LiCl-KCl 塩試料の計算体系を使用し、気相領域には計算過程に気相領域が消失することを防ぐために Ar を 10 または 100 原子入れ、定温・定積条件で計算を実施した。MD 計算後に計算過程中の原子位置の解析を実施することで、気相中に放出された分子  $i$  とその数  $n_i$  が得られる。なお蒸発シミュレーションにおいては、体系内の Ar 以外の各原子について周囲 1.5 nm 以内の原子数を集計し、その数が 100 以上のものを“液相原子”とし、蒸発に関しては「周囲 1.5 nm 以内に“液相原子”が存在しない状態」と定義して解析している。また蒸発状態にある原子が複数存在し、その位置及び運動方向から 1 つの群体と認められるものを分子として扱う。気体分子運動論により気相分子の平均速度:  $\bar{c}$  は式(4-1)で得られる[1]。

$$\bar{c} = \left( \frac{8RT}{\pi M_i} \right)^{1/2} \quad (4-1)$$

ここで、 $\pi$ は円周率、 $M_i$ は*i*の分子量である。圧力は単位時間あたりに分子が単位面積壁面に与える運動量である。本体系は両側に蒸発面があり分子運動の向きを考慮しないことから、1次元体系での圧力: $p_i$ を式(4-2)により得る。

$$p_i = \frac{n_i M_i \bar{c}}{At N_A} \quad (4-2)$$

ここで、 $A$ は気相領域の断面積（2短辺の積）、 $t$ はシミュレーション時間（step数×差分時間：2fs/step）、 $N_A$ はアボガドロ定数（ $6.022 \times 10^{23}$ ）である。式(4-2)によって得られるものは*i*の蒸気分圧であることに注意する。

## 4.2 妥当性評価

本手法による蒸気圧評価の妥当性を評価するため、まず単塩における蒸発シミュレーションを実施した。計算条件を表 4-1 に示す。文献値[2]より比較的高い蒸気圧が期待できる CsF と CsI については 1300~1500K の計算を行い、その他は 1500K の 1 点のみである。すべての塩について Ar10 及び 100 原子の計算を実施し、計算ステップ数は 600 万 step である。文献値蒸気圧との整合性に加え、MD 計算上ではほぼ常圧とみなせる Ar10 原子条件に対して、より高压の Ar100 原子条件における蒸気圧の変動を分析し、本シミュレーションによる蒸気圧評価の傾向を検討する。

表 4-1 単塩の蒸発シミュレーションの計算条件

塩	アルカリ金属原子数	ハロゲン原子数	計算体系 (nm)	温度 (K)
LiF	2000	2000	3.76 × 3.79 × 7.59	1500
LiCl	2000	2000	4.92 × 4.92 × 9.80	1500
KF	2000	2000	5.08 × 4.97 × 10.03	1500
KCl	2000	2000	6.07 × 5.99 × 12.17	1500
CsF	2000	2000	5.79 × 5.69 × 11.54	1300, 1400, 1500
CsI	2000	2000	7.67 × 7.63 × 15.20	1300, 1400, 1500

LiF、LiCl、KF、KCl の計算結果を表 4-2 に示す。なお表 4-2 中の各塩の Ref の行は文献値の 1500K の蒸気圧[2]を示す。CsF、CsI についてはそれぞれ図 4-2、4-3 に結果を示す。LiF、LiCl については 3 量体まで、その他の辺は 2 量体まで、蒸気圧の文献値が利用できたため、それぞれ蒸気圧を導出して比較を行っている。またシミュレーション上観測された文献値のデータがない多量体については表 4-2、図 4-2、4-3 上で単量体に換算して表示している。蒸発シミュレーションは KCl および CsI について概ね文献値と一致する蒸気圧を出力したが、一方で LiCl、CsF の単量体については文献値よりも 1 桁以上低い蒸気圧であり、またシミュレーション上 1500K では LiF の蒸発が確認できなかった。Ar 原子数の違いによる

影響は比較的高い蒸気圧を持つ KF、CsI で顕著であり、Ar100 原子の方が低い値となった。一般的に蒸気分圧:  $p$  に対する外圧の影響は式(4-3)で示される[1]。

$$\ln \frac{p}{p^*} = \frac{V_m(l)\Delta P}{RT} \quad (4-3)$$

ここで  $p^*$  は基準となる蒸気分圧であり、 $V_m(l)$  は凝縮相のモル体積、 $\Delta P$  は基準状態からの外圧の差である。ここで、MD の出力では Ar 原子による加圧は Ar10 原子において 1~2 MPa、Ar100 原子において 6~40 MPa である。式(4-3)による蒸気分圧:  $p$  の値は外圧なしを基準として、Ar10 原子条件で基準状態から 0.3~2.5%、Ar100 原子条件では 5.1~6.5% 上昇する。従って Ar による外圧により蒸気圧が上昇するはずであるが、本シミュレーションでは概ね逆の傾向を示している。蒸発シミュレーションにおいて Ar 原子は、(1)Ar から液相界面への運動エネルギー移動による蒸発促進 (2)蒸発する分子の自由行程の短縮及び蒸発した分子の運動エネルギーの緩和による蒸発の抑制、という相反する効果を持つものと考えられ、シミュレーションの結果では後者が強く働いたものと考えられる。

蒸気圧が文献値と一致しない塩も多くあったものの、熔融塩中からの Cs と I の蒸発で主要な役割を果たす CsI については良好な結果を与えたため、本シミュレーションを用いて熔融塩中に溶解した Cs と I の蒸発について評価する。

表 4-2 蒸発シミュレーションによる 1500K における単塩蒸気圧と文献値の比較 (Pa)

塩	条件	単量体	2 量体	3 量体
LiF	Ref [2]	935	705	127
	Ar10	0	0	0
	Ar100	0	0	0
LiCl	Ref [2]	19500	6720	4.78
	Ar10	1430	1510	618
	Ar100	1780	0	618
KF	Ref [2]	7400	2650	-
	Ar10	3770	2000	-
	Ar100	2120	333	-
KCl	Ref [2]	15100	5980	-
	Ar10	11400	5280	-
	Ar100	13900	2640	-

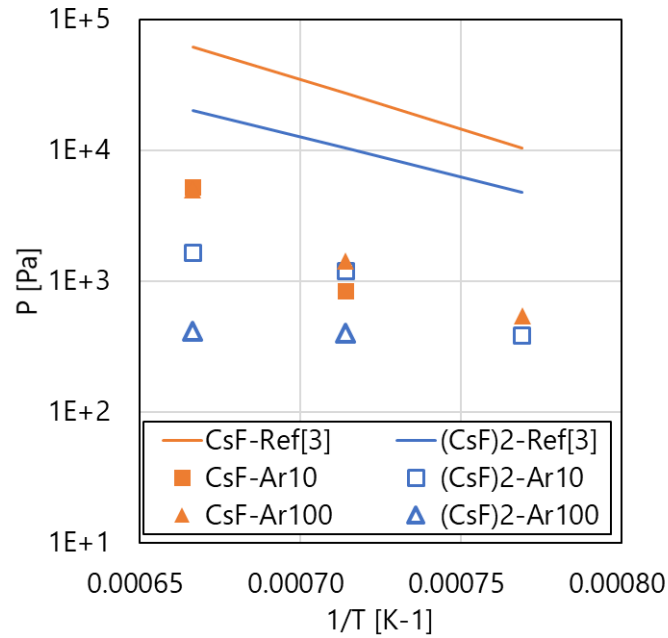


図 4-2 蒸発シミュレーションによる CsF の蒸気分圧

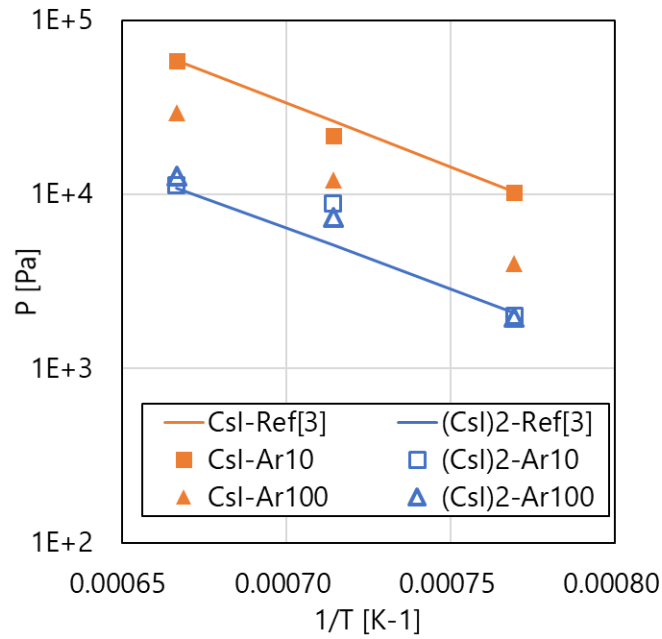


図 4-3 蒸発シミュレーションによる CsI の蒸気分圧



### 4.3 溶融塩中に溶解した Cs と I の蒸発シミュレーション

FLiNaK 塩及び LiCl-KCl 塩に溶解した試料の蒸気圧を評価するため、1500K で蒸発シミュレーションを実施した。計算体系を表 4-3 に示す。3.3.3 同様に FLiNaK 塩試料は液相総原子数 6000 原子、LiCl-KCl 塩試料は液相総原子数 4000 原子である。FLiNaK 塩試料に関して、塩中の I 濃度は 5mol% とし、Cs 濃度が 1mol% と 5mol% の 2 組成についてそれぞれ Ar10 原子および 100 原子で計算した。これは塩中の I の蒸発において、Cs が優先的に CsI として揮発するという第 2 章における傾向を再現するかどうかの確認のためである。計算ステップ数は最大 1120 万 step である。

表 4-3 蒸発シミュレーションの計算体系

試料名	原子数							計算体系 (nm)
	Li	Na	K	F	Cs	I	Ar	
FLiNaK 塩試料								
1-5-Ar10	1325	328	1317	2850	30	150	10	$5.37 \times 5.30 \times 10.73$
1-5-Ar100	1325	328	1317	2850	30	150	100	$5.37 \times 5.30 \times 10.73$
5-5-Ar10	1325	328	1197	2850	150	150	10	$5.09 \times 5.10 \times 10.20$
5-5-Ar100	1325	328	1197	2850	150	150	100	$5.09 \times 5.10 \times 10.20$
LiCl-KCl 塩試料								
10-10-Ar100	1080	720	1800		200	200	100	$5.38 \times 5.28 \times 10.64$

計算結果としてまず、FLiNaK 塩試料から蒸発した分子および分子数を表 4-4 に、LiCl-KCl 塩試料については表 4-5 に示す。表 4-4、4-5 より蒸発分子には単塩だけでなく、 $K_2FI$  を始めとする数多くの複塩分子があることが分かる。しかしながら、現実の環境においてこのような複雑な複塩の蒸気分子の報告は無い。ただしアルカリハロゲン化物単塩の蒸発において、2 量体が形成されやすく蒸気圧評価上重要であるとの報告は過去にされており[3]、本研究におけるアルカリハロゲン化物の混合物からの蒸発において複塩の蒸発は起こりうるかと推測される。その一方で報告がないのは、研究例の乏しさに加え実際の蒸気圧測定においては、気相原子やイオン化の電子衝撃によりこうした複塩は比較的容易に乖離し、測定が困難であることも寄与していると考えられる。第 2 章の気相流動法による蒸気圧測定では、1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK 試料からの Li、Na のイオン蒸気圧： $p_{Li}$ 、 $p_{Na}$  は純 FLiNaK のものよりも明らかに高くなっている。表 4-4、4-5 では LiI や NaI といった単体ヨウ化物よりも Li、Na、I を含む複塩分子の蒸発分子数の方が多い。従って本シミュレーションで用いたような複数のアルカリ金属元素とハロゲン元素を含む溶融塩からの蒸発において、本来蒸気圧の低い LiF 等の分子が CsF や KI 等の蒸発しやすい分子と複塩を構成することによる蒸発量の増加は起こりうる現象であるといえる。

表 4-4 FLiNaK 塩試料の蒸気分子と分子数

計算 step 数	LiF	NaF	KF	KI	CsI	KCsF	KCsI <sub>2</sub>	KCs <sub>2</sub> FI <sub>2</sub>	(KI) <sub>2</sub>	LiK <sub>2</sub> F <sub>2</sub> I	LiNaF <sub>2</sub>	NaK <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	NaK <sub>3</sub> F <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> FI	K <sub>3</sub> F <sub>2</sub> I	K <sub>3</sub> FI <sub>2</sub>	LiKF <sub>2</sub>	LiKFI	LiCsF <sub>2</sub>	NaKF <sub>2</sub>	LiKCsF <sub>3</sub>	LiNaKF <sub>3</sub>	NaK <sub>2</sub> F <sub>2</sub> I	NaKFI		
1-5-Ar10	1.00×10 <sup>7</sup> step	0	5	9	18	5	1	0	0	1	1	1	1	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-5-Ar100	1.00×10 <sup>7</sup> step	1	3	4	22	1	2	0	0	1	0	0	0	5	2	1	1	0	0	0	3	0	0	0	0	
5-5-Ar10	4.30×10 <sup>6</sup> step	0	1	2	5	7	1	1	1	0	0	0	0	3	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	
5-5-Ar100	1.12×10 <sup>7</sup> step	1	4	5	12	17	0	5	0	0	0	0	0	4	0	0	2	0	0	0	0	1	1	1	1	

表 4-5 LiCl-KCl 塩試料 (10-10-Ar100) の蒸気分子と分子数

計算 step 数	KCl	CsI	LiCl	CsCl	KI	LiI	K <sub>2</sub> ClI	KCsI <sub>2</sub>	(LiCl) <sub>2</sub>	LiKCl <sub>2</sub>	LiCsCl <sub>2</sub>	LiKCsCl <sub>2</sub> I	LiKCsClI <sub>2</sub>	K <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> I
1.00×10 <sup>7</sup> step	10	4	7	2	4	1	1	1	1	2	2	1	1	1

次に表 4-4、4-5 の蒸発分子および蒸発分子数を用いて蒸気圧を導出する。ただし複塩分子をそのまま蒸気圧に換算すると組成間や文献値との比較が困難になるため、まず全蒸発分子が単塩形態であった場合の分子数を導出した。各複塩分子についてギブス自由エネルギーが最小となる単塩の組み合わせに分解し、単塩の蒸発分子数に加算して計算した。得られた蒸気圧を表 4-6 に示す。CsI、KI の蒸気分圧に着目すると FLiNaK 塩試料 5-5 と LiCl-KCl 塩試料 10-10-Ar100 では、前者の方が CsI 濃度は低いにもかかわらず高い CsI、KI 蒸気分圧を持っており、共存性が低いというこれまでの結論に従った。一方で FLiNaK 塩試料の 1-5 と 5-5 の比較において、CsI 蒸気分圧は塩中 Cs 濃度の上昇に伴い上昇したものの、KI の蒸気分圧の低下は見られなかった。また LiF の蒸気分圧は試料 5-5 の方が高く、複塩による蒸発促進を示していると考えられる。また CsI と比して CsF の蒸気分圧は極端に低く、熔融塩中の Cs は CsI として揮発するという第 2 章の結論と一致した。但し CsF 単塩の蒸気分圧の低さがこれに寄与している蓋然性は高く、より正確な分析のためにはさらなる原子パラメータの改良等が必要であると考えられる。

表 4-6 蒸発シミュレーションによる蒸気分圧(Pa)

FLiNaK 塩試料	LiF	NaF	KF	CsF	KI	CsI
1-5-Ar10	145	736	2380	0	4940	1370
1-5-Ar100	122	311	1280	0	3400	387
5-5-Ar10	642	272	2560	517	5410	7440
5-5-Ar100	476	806	1780	192	4610	5520
LiCl-KCl 塩試料	LiCl	KCl	KI	CsI	CsCl	LiI
10-10-Ar100	1610	2280	1700	1860	856	191

表 4-6 の CsI の蒸気圧より活量係数を導出する。活量係数の導出は式(2-17)および(2-18)による。単塩に換算した場合の 1500K における純 CsI 蒸気圧は  $8.05 \times 10^4 \text{Pa}$  であるとして[2]、得られた活量係数を表 4-7 に示す。FLiNaK 塩試料の 1-5-Ar100 と LiCl-KCl 塩試料 10-10-Ar100 では CsI の活量係数が 1 を下回ったが、その他の条件では 1 を超えており、1000K 前後で評価している第 2 章・第 3 章での結論と 1500K で実施した蒸発シミュレーションは概ね整合している。

表 4-7 蒸発シミュレーションによる CsI の活量係数

FLiNaK 塩試料	塩中 CsI 濃度	CsI 活量係数
1-5-Ar10	1.0 mol%	1.7
1-5-Ar100	1.0 mol%	0.48
5-5-Ar10	5.0 mol%	1.9
5-5-Ar100	5.0 mol%	1.4
LiCl-KCl 塩試料		
10-10-Ar100	10.0 mol%	0.23

#### 4.4 蒸発シミュレーションによるその他の知見

第 3 章におけるバルクの MD 計算と異なり、蒸発シミュレーションにおいては気液界面が存在する。図 4-4 に FLiNaK 塩試料 5-5-Ar100 の蒸発シミュレーションの初期配置と計算中のスナップショットを示す。蒸発シミュレーションの液相の初期構造には第 3 章における FLiNaK 塩試料 5-5 の十分計算が進行したものを使用した。図 4-4 に示すように蒸発シミュレーションの計算開始後に、界面近傍に Cs と I が凝集する挙動が見られた。凝集は一時的なものではなく、 $1.0 \times 10^7$  step の計算後においても同様の状態であることが観察される。また同様の現象は Cs と I の両方が溶存しているすべての組成で観察された。第 3 章における MD 計算結果より、CsI と FLiNaK の共存性が低いことは示されているが、初期配置では明瞭な凝集がないにもかかわらず、こうした凝集する傾向を見せるのは界面の導入による

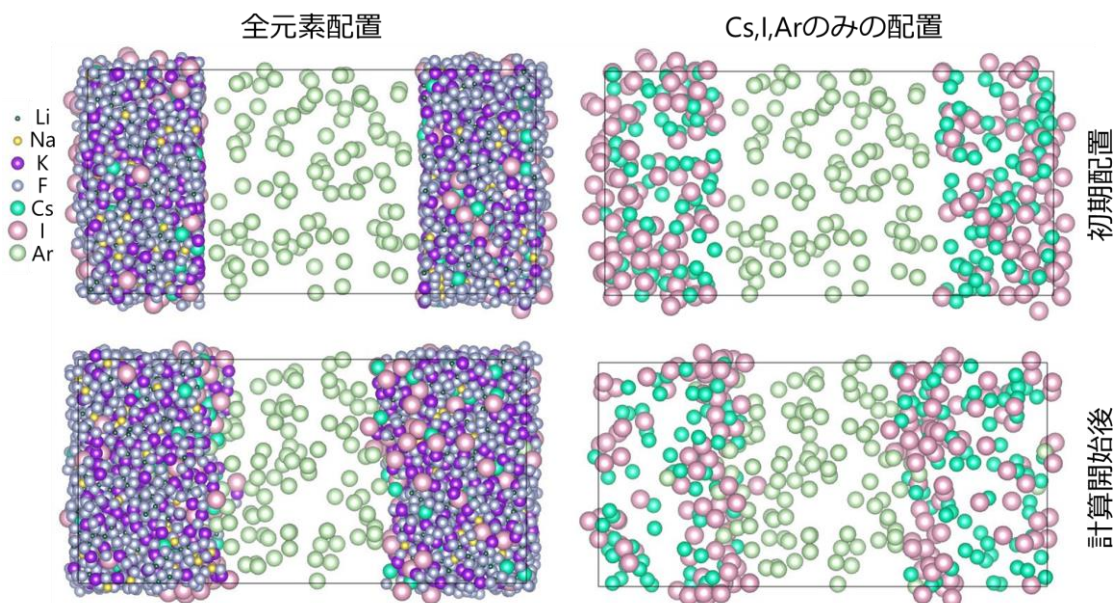


図 4-4 FLiNaK 塩試料 5-5-Ar100 の初期（上段）と計算開始後（下段）の元素配置（左：全元素配置、右：Cs、I、Ar のみ抽出した配置）

ものと考えられる。

界面への凝集を定量的に評価するため、蒸発シミュレーションの体系における長軸（約10nm）方向を20分割し、それぞれ分割体系内の原子数の比率を求め、蒸発シミュレーション体系における原子分布とした。原子分布を図4-5に示す。なお本項で用いる原子比率は系内全原子に対する比率であり、本項以外で用いているアニオン間モル分率、カチオン間モル分率と定義が異なることに注意する。長軸方向の相対位置を  $x$  とすると、 $0.35 < x < 0.65$  の範囲はほぼ Ar 原子のみの気相であり、一方で  $x < 0.25$  と  $x > 0.75$  ではバルク相であるといえる。そこで、バルク相以外の領域を界面領域として、バルク相と界面領域の Ar 以外の原子数比率を求め、表4-8に示す。また表4-8中に FLiNaK 塩試料 5-5 全体の原子数割合を示す。

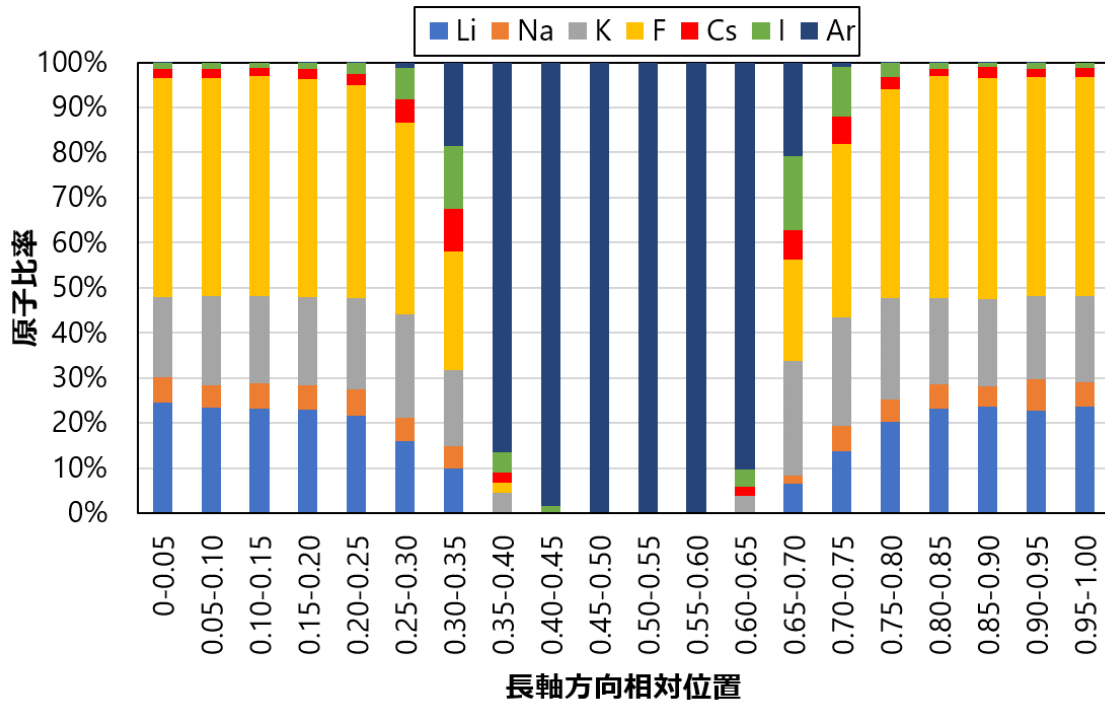


図 4-5 蒸発シミュレーションの原子分布  
(FLiNaK 塩試料 5-5-Ar100、200 万～1120 万 step の平均)

表 4-8 界面領域・バルク相の原子数割合

	Li	Na	K	F	Cs	I
界面領域	0.144	0.0538	0.239	0.396	0.0629	0.104
バルク相	0.230	0.0548	0.195	0.484	0.0206	0.0158
5-5 全体平均	0.221	0.0547	0.200	0.475	0.0250	0.0250

表 4-8 より、Li、F は界面領域において比率が顕著に減少し、他方 K、Cs、I は比率が上昇することが見られた。特に Cs 比率は全体平均の 2 倍以上、I 比率は 4 倍以上である。この比率の上昇は、表 4-7 で示される活量係数と比較するとやや小さい値である。従ってこの現象のみが活量係数に寄与しているわけではないが、有意な影響を与えているものと考えられる。

蒸発シミュレーションにおいて気液界面上の元素は一方向に相互作用のない空間を持つ。これはバルク中で異符号の元素に囲まれて安定化している熔融塩の元素と比べポテンシャルが上昇した状態である。従って FLiNaK 塩の溶媒元素と比べ原子半径が大きく、アニオン-カチオン間の結合によるポテンシャル変化が小さい Cs と I が表面に凝集した状態は系全体のポテンシャルが低い方向へ進んだ結果であると考えられる。この効果も評価した蒸気圧の上昇に寄与すると考えられる。ただし、この効果は重力の影響がない MD 計算上で特に過大に評価されている可能性がある。実環境において FLiNaK よりも密度の高い CsI が気液界面に凝集する効果は MD 計算と比べ限定的と考えられる。なお LiCl-KCl 塩試料 10-10 では界面へ凝集する現象は見られなかった。

#### 4.5 蒸発シミュレーションのまとめ

熔融塩からの蒸発をより直接的に評価する蒸発シミュレーションの実施により、熔融塩からの蒸発における微視的な挙動の分析を試みた。蒸発シミュレーションによる蒸気圧評価は、KCl、CsI 単塩では文献値とよく一致した。Cs と I を含む FLiNaK 塩試料、LiCl-KCl 塩試料の蒸発シミュレーションでは蒸気圧測定・混合エンタルピー評価の結果より説明・推測されていた以下の事象 1) 熔融塩からの蒸発がアルカリハロゲン化物状であること、2) Li, Na 等の溶媒元素の蒸発促進、3) FLiNaK 塩試料からの CsI 蒸気圧の活量係数が 1 を上回り LiCl-KCl 塩試料と比較して CsI が蒸発しやすいこと、の 3 点については蒸発シミュレーションにおいても整合した。また複塩分子の蒸発や Cs、K、I の界面への凝集といった微視的挙動を検出し、蒸発挙動との関連を示した。従って本章の蒸発シミュレーションによる組成変化に伴う傾向分析は蒸発現象の解明に有用であるといえる。ただし単塩のうち LiCl や CsF では文献値の 1/10 以下の蒸気圧評価となっていることや、蒸気圧測定でみられた組成依存性の一部が再現されていないことから、現時点で蒸気圧評価の絶対値には妥当性が十分ではない。また複塩分子の存在は電荷を 1 及び -1 に限定した原子間ポテンシャルモデルのクーロン力の強さに起因する可能性があるため、KEMS 等の実験手法で直接検出することが望ましい。

参考資料

- [1] P.W. Atkins, Physical Chemistry 6<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [2] MALT for Windows: Materials-Oriented Little Thermodynamic Database for PC; Kagaku Gijutsu-Sha, Tokyo, 2004 [in Japanese].
- [3] P. Davidovits and D.L. McFadden eds., Alkali Halide Vapors, Academic Press, New York, 1979.

## 第 5 章 総合討論

### 5.1 蒸気圧測定結果及び分子動力学計算の熱力学的評価

第 2 章の結果、FLiNaK 塩に溶解した CsI は 1 より大きい活量係数を持ち、理想溶体想定よりも蒸発しやすいことが示され、また第 3 章の結果からは FLiNaK-CsI 系の混合エンタルピーが正であり混合状態が熱力学的に不安定であることが示された。この二つの結果は相互に矛盾しないものであるが、より厳密に整合性を検討するため蒸発エンタルピーの評価を行う。なお本検討において熔融状態の純物質の蒸発エンタルピーは温度に依らないものとする。なお本検討の温度範囲 (923-1123K) では、文献値[1]の熔融 CsI および KI の蒸発エンタルピーはそれぞれ 157-150 kJ/mol、165-159 kJ/mol である。

#### 5.1.1 蒸気圧測定結果からの蒸発エンタルピーの導出

蒸発エンタルピーが温度によらない場合、モル蒸発エンタルピー： $\Delta_{vap}h_{exp}$  は異なる温度： $T_1, T_2$  における平衡蒸気圧： $P_1, P_2$  のデータからクラウジウスクラペイロンの式を積分した式 (5-1) により導出される[2]。

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta_{vap}h_{exp}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5-1)$$

本項においては、組成上 MD 計算との比較が容易な FLiNaK 塩試料 1-1、2-2、5-5 について蒸発エンタルピーを導出する。なお第 2 章における考察より、図 2-21~2-24 で示された  $\widehat{p}_{Cs}, \widehat{p}_K$  は試料 1-0 を除き CsI、KI によるものと推定されている。式(4-1)の左辺を自然対数から常用対数に変換すると式(5-2)となる。

$$\log P_1 - \log P_2 = \frac{\Delta_{vap}h_{exp}}{2.303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5-2)$$

式(4-2)より、図 2-21~2-24 で示される近似線の傾きから蒸発エンタルピーが導出できる。TG-DTA-MS により測定した FLiNaK 塩試料 1-1、2-2、5-5 からの CsI および KI の蒸発エンタルピーを表 5-1 に示す。なお、TG-DTA-MS の各温度測定点の誤差の大きさより表 5-1 の各値は±20%程度の誤差範囲があるものとした。

なお TG-DTA-MS 測定による試料 0-1 を除く塩中 I 濃度が 1mol% の FLiNaK 塩試料 (1-1, 2-1, 5-1 4.3-1) の全元素蒸気圧と図 2-10 で示される気相流動法による 1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK 試料の蒸気分圧からそれぞれ蒸発エンタルピーを導出し、両測定の整合性を検討する。導出した蒸発エンタルピーを図 5-1 に示す。図 5-1 ではすべての試料について、横軸を塩中の Cs 濃度に対して取っている。塩中 Cs 濃度による変動はあるものの TG-DTA-MS による  $\Delta_{vap}h_{exp}(CsI)$ ,  $\Delta_{vap}h_{exp}(KI)$  は概して気相流動法のものよりも低い値を示す。これは 2.2.4 の 1) で示すように低温側で TG-DTA-MS の測定値が気相流動法よりも高い値を示すために、蒸発エンタルピーとしては低くなる為である。各々±20%程度の誤差を見込むと同等であるため、気相流動法と TG-DTA-MS は整合しているといえる。



表 5-1 蒸気圧測定より導出された FLiNaK 中の CsI、KI の蒸発エンタルピー (kJ/mol)

	$\Delta_{vap}h_{exp}(CsI)$ (kJ/mol)	$\Delta_{vap}h_{exp}(KI)$ (kJ/mol)
FLiNaK 塩試料 1-1	74.9	142.3
FLiNaK 塩試料 2-2	87.2	150.3
FLiNaK 塩試料 5-5	96.3	124.3

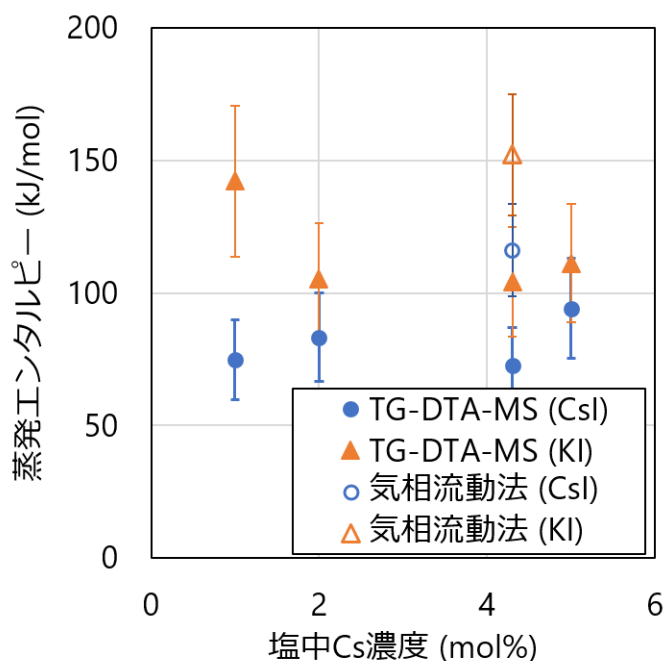


図 5-1 TG-DTA-MS (FLiNaK 塩試料 1-1, 2-1 5-1, 4.3-1) と気相流動法 (1%CsI-3.3%CsF-FLiNaK 試料) の蒸発エンタルピーの比較

### 5.1.2 分子動力学法の計算結果からの蒸発エンタルピーの導出

分子動力学法により得られた FLiNaK-CsI 擬二元系の混合エンタルピーから、FLiNaK 中に溶解した CsI の蒸発エンタルピーを導出する。まず純 CsI の蒸発にかかる化学ポテンシャル変化を式(5-3)に示す。

$$\mu_{CsI}^*(g) - \mu_{CsI}^*(l) = \Delta_{vap}h^* - T\Delta_{vap}s^* \quad (5-3)$$

ここで  $\mu_{CsI}^*(g)$  は気相の CsI の化学ポテンシャル、 $\mu_{CsI}^*(l)$  は液相の CsI の化学ポテンシャル、 $\Delta_{vap}h^*$  は純 CsI のモル蒸発エンタルピー、 $\Delta_{vap}s^*$  はモル蒸発エントロピーである。次に CsI が FLiNaK に溶解している場合を考える。気相について、FLiNaK に溶解して蒸気分圧が  $p_{CsI}$  に低下した CsI 蒸気の化学ポテンシャル:  $\mu_{CsI}(g)_{from\ FLiNaK}$  は式(5-4)で示される。

$$\mu_{CsI}(g)_{from\ FLiNaK} = \mu_{CsI}^*(g) + RT \ln \frac{p_{CsI}}{p_{CsI}^*} \quad (5-4)$$

ここで $p_{CsI}^*$ は純 CsI の飽和蒸気圧である。また液相について正則溶液を仮定すると、FLiNaK に溶解した CsI の化学ポテンシャルは式(5-5)で示される[3]。

$$\mu_{CsI}(l)_{in\ FLiNaK} = \mu_{CsI}^*(l) + RT \ln x_{CsI} + \Delta h_{CsI} \quad (5-5)$$

ここで $x_{CsI}$ は CsI 濃度、 $\Delta h_{CsI}$ は CsI の微分溶解熱である。微分溶解熱は第 3 章で導出した相互作用パラメータ: $\omega$ を用いて式(5-6)により導出される。

$$\Delta h_{CsI} = \frac{\partial(n_{FLiNaK} + n_{CsI})\Delta_{mix}h}{\partial n_{CsI}} = (x_{FLiNaK})^2 \omega \quad (5-6)$$

ここで、 $n_{CsI}$ は混合物中の CsI の物質量である。なお本検討で用いる $\omega$ について、 $x_{CsI} < 0.1$ の領域での近似線の $x_{CsI} = 0$ 切片の値を用いた。式(5-3)に式(5-4)~(5-6)を代入することによって式(5-7)を得る。

$$\begin{aligned} \mu_{CsI}(g)_{from\ FLiNaK} - \mu_{CsI}(l)_{in\ FLiNaK} &= -RT \ln x_{CsI} - (x_{FLiNaK})^2 \omega \\ &\quad + RT \ln \frac{p_{CsI}}{p_{CsI}^*} + \Delta_{vap}h^* - T\Delta_{vap}S^* \end{aligned} \quad (5-7)$$

式(5-7)は FLiNaK 中に溶解した CsI が蒸発する際の化学ポテンシャル変化を示している。次に式(5-7)の右辺をエントロピー項とエンタルピー項に分割する。蒸発が平衡状態であり、圧力が一定であると仮定すると、この蒸発におけるモルエントロピー変化: $\Delta_{vap}S_{CsI\ in\ FLiNaK}$ は式(5-8)で示される。

$$\begin{aligned} \Delta_{vap}S_{CsI\ in\ FLiNaK} &= - \left( \frac{\partial(\mu_{CsI}(g)_{from\ FLiNaK} - \mu_{CsI}(l)_{in\ FLiNaK})}{\partial T} \right) \\ &= R \ln x_{CsI} - R \ln \frac{p_{CsI}}{p_{CsI}^*} + \Delta_{vap}S^* \end{aligned} \quad (5-8)$$

一般にギブスエネルギー変化は $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ であることより、式(5-7)右辺のエンタルピー項は式(5-9)で示される。

$$\Delta_{vap}h_{CsI\ in\ FLiNaK} = \Delta_{vap}h^* - (x_{FLiNaK})^2 \omega \quad (5-9)$$

式(5-9)は FLiNaK 中に溶解した CsI が蒸発する際のモルエンタルピー変化を代表しており、純 CsI の蒸発エンタルピーよりも微分溶解熱分小さい値となっている。これを MD による蒸発エンタルピー: $\Delta_{vap}h_{MD}(CsI)$ として扱う。

$$\Delta_{vap}h_{MD}(CsI) = \Delta_{vap}h_{CsI\ in\ FLiNaK} \quad (5-10)$$

以上の CsI の議論と同様に、FLiNaK-KI 擬二元系の混合エンタルピーより FLiNaK 中に溶解した KI の蒸発エンタルピー: $\Delta_{vap}h_{MD}(KI)$ も導出する。

### 5.1.3 蒸発エンタルピーの整合性

5.1.1 項、5.1.2 項で導出された $\Delta_{vap}h_{exp}$ と $\Delta_{vap}h_{MD}$ の比較を行う。図 5-2 に FLiNaK 中の CsI および KI について蒸発エンタルピーの塩中 CsI 濃度に対するプロットを示す。なお純 CsI と純 KI の 1000K における蒸発エンタルピー[1]はそれぞれ 154 kJ/mol、163kJ/mol である。

$\Delta_{vap}h_{MD}(CsI)$ は塩中の CsI 濃度の上昇により微増することが見られる。これは式(5-6)で示される微分溶解熱が CsI 濃度上昇により減少するためである。 $\Delta_{vap}h_{MD}(CsI)$ は $\Delta_{vap}h_{exp}(CsI)$ の誤差の範囲内で概ね整合しているといえる。 $\Delta_{vap}h_{MD}(KI)$ も CsI 同様の濃度依存性と $\Delta_{vap}h_{exp}(KI)$ との整合を示している。従って本研究における蒸気圧測定と分子動力学計算は熱力学的評価という点で相互に矛盾なく成立しており、本検討の妥当性を示したといえる。

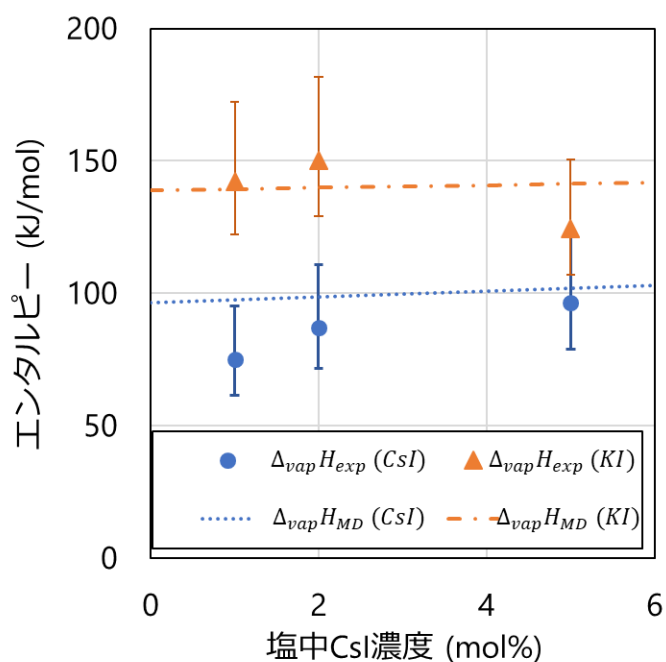


図 5-2 実験と計算による蒸発エンタルピーの比較

## 5.2 本研究の成果の活用

前節において MD により導出された蒸発エンタルピーが実験測定値と一致したことから、本研究で得られた結果の活用について検討する。本研究の動機である溶融塩炉の事故時ソースターム評価の高度化についての応用を検討する。

### 5.2.1 燃料塩組成

計算に基づく溶融塩炉燃料塩組成を基に、一次冷却系破断時の漏出燃料塩からの Cs と I の放出量について検討する。計算に用いた溶融塩炉の炉心構造と設計パラメータを図 5-3 と表 5-2 に示す[4]。なお計算における溶融塩炉の燃料溶媒は LiF-BeF<sub>2</sub> 塩であるが、本検討においてその諸特性は FLiNaK と変わらないものとした。なお計算に用いた溶融塩炉では燃料塩の連続再処理は考えられておらず約 7.5 年ごとにバッチ処理による再処理を実施するものとされている。再処理においては LiF、BeF<sub>2</sub>、ThF<sub>4</sub>、UF<sub>4</sub>、PaF<sub>4</sub> は燃料塩中からすべて回収し、その他の塩中のアクチノイドおよび FP 元素は全て取り除くものとされている。また H、He、Cl、Ar、Kr、Xe、Rn 等の核分裂生成ガスは運転中に連続的に取り除かれている。この条件による 30 年後の炉内残留 FP の計算結果を表 5-3 に示す。ただし当該文献には核種ごとの計算結果はなく、また I についての言及もない。また燃料塩の再処理は電気化学手法等により工学プロセスとしての成立が模索されている最中であり、分離性能について現段階で根拠はなく、あくまで計算上の所与の条件として与えられていることに注意する。

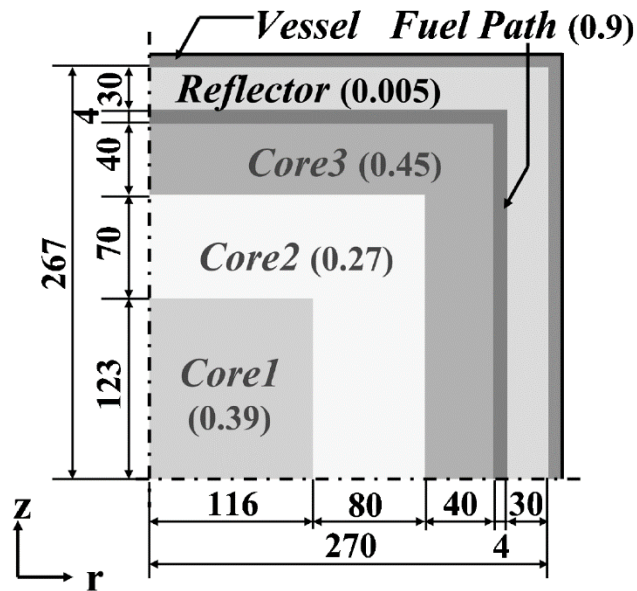


図 5-3 炉心構造[4]

表 5-2 原子炉設計パラメータ[4]

炉出力	電気出力	200MW
	熱出力	450MW
熱効率		44.4%
原子炉容器	(外径 / 内径)	5.4 m / 5.34 m
炉心 1	(半径 / 高さ / 体積比率)	1.16 m / 1.23 m / 39 vol%
炉心 2	(半径 / 高さ / 体積比率)	1.96 m / 1.93 m / 27 vol%
炉心 3	(半径 / 高さ / 体積比率)	2.36 m / 2.33 m / 45vol%
燃料流路	(幅 / 体積比率)	0.04 m / 90 vol%
反射体	(肉厚 / 体積比率)	0.30 m / 0.5 vol%
実効増倍係数		1.016
燃料転換比		1.052
反応度温度係数		$-3.1 \times 10^{-5}$ dk/K
燃料塩	組成	LiF-BeF <sub>2</sub> -ThF <sub>4</sub> -UF <sub>4</sub> (71.76-16.00-12.00-0.24 mol%)
	体積 (炉心 / 一次冷却系)	33.55 m <sup>3</sup> / 38.82 m <sup>3</sup>
一次冷却系内	U	1.132 t
	Th	56.38 t
	黒鉛	163.1 t

表 5-3 30年運転後の塩中のFP元素 (抜粋) [4]

元素	重量 (kg)	塩中濃度 (mol%)	
非 3 価の塩中安定元素	Zr	107.0	0.0563
	Pa	22.2	0.0047
	Sm	13.6	0.0045
	Sr	7.9	0.0043
	Ba	8.6	0.0031
	Cs	3.4	0.0012
	Eu	1.8	0.0006

## 5.2.2 計算条件

一次冷却系の破断により一次冷却系中の燃料塩全量が格納容器内に漏出した場合の Cs と I の燃料塩からの放出量を検討する。想定している事象を図 5-4 に示す。本来漏洩した燃料塩は設計上ドレインタンクに流下する設計であるとされるが、本想定では流路が途中で閉塞し格納容器内に滞留した塩から Cs と I が放出することを考える。燃料塩から蒸発した Cs と I は、格納容器内の不活性ガスの対流により格納容器内の低温部に凝縮することで物質移行する。燃料塩は漏出時 900K で均一であり、それから 1 時間に 100K ずつ温度が低下するとする。前述のとおり I 濃度に関する情報が無いため、 $^{233}\text{U}$  の核分裂収率の Cs と I の比から、最高 0.0003 mol% までの塩中 I 濃度について計算した。

ここで第 2 章の蒸気圧測定の結果、FLiNaK 溶媒中の I は CsI もしくは KI として放出されることが明らかになっている。計算に用いた熔融塩炉溶媒は  $\text{LiF-BeF}_2$  であり、溶媒塩中に K が無く KI としての揮発が無視できるとすると、この想定において塩中の I は全量が CsI として揮発すると考えられる。また CsI として揮発する以外の Cs は  $\text{CsF}$  として揮発すると考えられる。従って活量等を用いるにあたり、塩中 I 濃度は塩中 CsI 濃度に等しいものとし、文献の Cs 濃度と想定 I 濃度の差分を塩中  $\text{CsF}$  濃度とした。

ここで、本研究の成果を用いない理想溶体想定と本研究の成果を用いる想定の一つを検討し、本研究の成果活用による効果を評価する。理想溶体想定では塩中の CsI、 $\text{CsF}$  につい

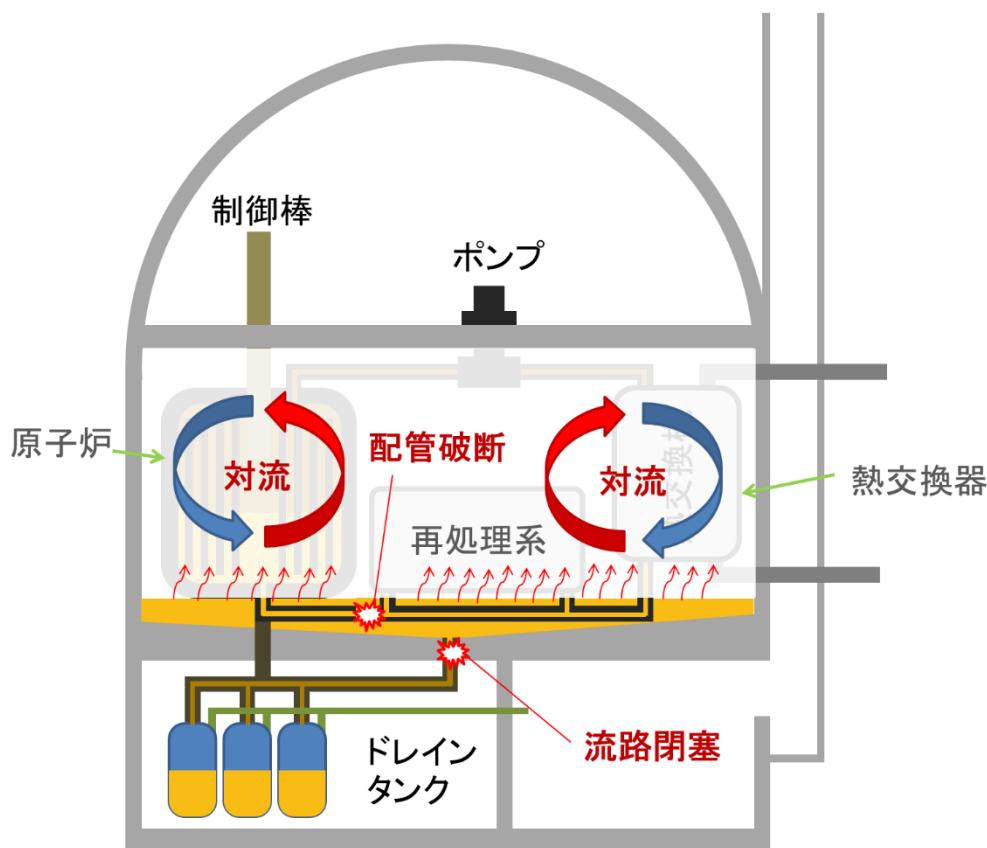


図 5-4 熔融塩炉事故の想定

て純物質の蒸気圧[1]と塩中濃度により導出される。一方本研究の成果を用いると 900K における CsI と CsF の活量係数は気相流動法の蒸気圧測定により得られた値とし、温度:  $T$  に低下した場合の蒸気圧:  $p_T$  は式(5-11)により得られる。

$$\ln \frac{p_T}{p_{900K}} = -\frac{\Delta_{vap}h}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{900} \right) \quad (5-11)$$

ここで  $p_{900K}$  は 900K における蒸気圧である。蒸発エンタルピー:  $\Delta_{vap}h$  には MD により導出される値を用いる。ただし、活量係数・微分溶解熱の温度依存性は無いものとする。ここで用いた各パラメータを表 5-4 に示す。

本想定では燃料塩からの放出量は物質移行によって決定される。正確な物質移行は機器の詳細設計に依るところが大きいため、本検討では漏出塩の表面積を 51 m<sup>2</sup>、格納容器内の平均風速が 3.0 m/s であるとし、燃料塩には常に Cs、I を含まない不活性ガスが吹き付けるものとした。物質移行に係る気相境界層・熔融塩中境界層は無視できるものとし、塩が凝固する 732 K までの放出量を評価した。

表 5-4 計算に用いたパラメータ

	CsI	CsF
塩中濃度	0.00001 mol%	0.00119 mol%
	0.00002 mol%	0.00118 mol%
	0.00005 mol%	0.00115 mol%
	0.0001 mol%	0.0011 mol%
	0.0002 mol%	0.0010 mol%
	0.0003 mol%	0.0009 mol%
活量係数	10.3	0.93
$\Delta_{vap}h_{MD}$	126.4 kJ/mol	193.0 kJ/mol
$\Delta_{vap}h^*$	181.3 kJ/mol	182.4 kJ/mol

### 5.2.3 放出量評価及び考察

塩中 I 濃度 0.0003 mol% における理想溶体想定および本研究の式(5-11)による燃料塩中の CsI と CsF の蒸気圧を図 5-5 に示す。CsF の蒸気圧が理想溶体想定と本研究でほぼ差がないのに対し、CsI では理想溶体想定より 1-2 桁高い蒸気圧を本研究の結果は与える。本研究による CsI の蒸気圧がこのように高い値を与えるのは、900K における CsI の活量係数が 10 であることに加え、蒸気圧の温度依存性を代表する蒸発エンタルピーが微分溶解熱に相当する分文献値より減少している為に、温度が低いほどその乖離は大きくなる為である。従って理想溶体想定で蒸気圧を評価することは放出量の過小評価である可能性があることが指摘さ

れる。なお図 5-5 で示される蒸気圧は、900K 以上で実施された本研究の蒸気圧測定・MD 計算の外挿であることに注意する。

次に本想定条件における Cs・I 放出量の塩中 I 濃度依存性について図 5-6 に示す。ここで Cs および I の核種についてはそれぞれ全量が  $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{131}\text{I}$  であるとして計算している。なお本想定における Cs 放出量は 10g 未満であり、放出による塩中 Cs 濃度の減少とそれによる蒸気圧低下は無視できる。I の放出量は CsI の蒸気圧にのみ依存するため、本研究での放出量計算値は塩中 I 濃度によらず理想溶体想定 of 概ね 10 倍程度である。一方で Cs の放出量は、CsI および CsF の両方に依存する。純物質では CsI と CsF の蒸気圧はほぼ等しいため理想溶体想定では I 濃度によらずほぼ一定の放出量であるが、燃料塩中の安定性を考慮した本研究の成果では全体として I 濃度が増大するにつれて Cs 放出量も増大する結果となった。塩中 I 濃度が Cs 濃度の 1/10 程度である 0.0001mol% でも Cs の放出量は理想溶体想定 of 倍程度になるため、I 濃度による Cs 放出量への影響には注意する必要がある。従って本研究による蒸発挙動評価は事故時ソースターム評価の高度化において重要な知見を与えるといえる。加えて、この結果から将来的に熔融塩炉実用化に際し事故影響低減のために運転中に I を除去することが、I のみならず Cs の放出量低減にも効果的であると考えられ、本知見の将来的な運転条件・規制への活用が期待される。ただし本検討では FP の放出形態を CsI と CsF のみに限定しており、FP を Cs と I のみに限定していることや、酸化還元を伴う放出を検討していない。特に後者の影響は蒸気圧測定 of LiCl-KCl 塩試料でも見られるように I の放出量に大きな影響を持つと考えられるため、事故時ソースターム評価の高度化において今後着目される現象であると考えられる。また放射性物質の放出についても最も基礎的な現象である蒸発のみに着目しており、エアロゾル形成や凝縮・再蒸発を経て炉外放出に至るまでの包括的な移行挙動では本検討と異なる結果となる可能性がある。



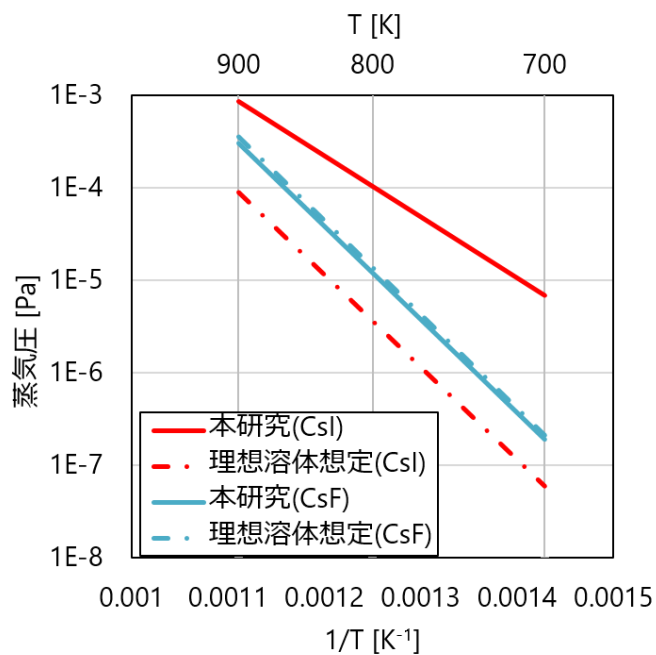


図 5-5 塩中 CsI 濃度 0.0003mol %での CsI、CsF 蒸気圧計算結果

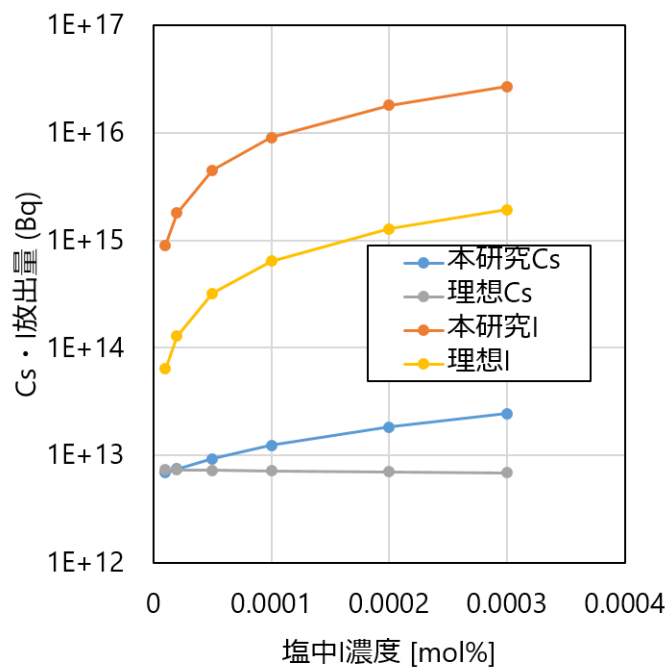


図 5-6 Cs · I 放出量の塩中 I 濃度依存性

参考文献

- [1] MALT for Windows: Materials-Oriented Little Thermodynamic Database for PC; Kagaku Gijutsu-Sha, Tokyo, 2004 [in Japanese].
- [2] P.W. Atkins, Physical Chemistry 6<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [3] 藤代亮一、黒岩章晃、現代物理化学講座 7 溶液の性質 I, 東京化学同人、東京 1969.
- [4] 三田地紘史、山本高久、吉岡律夫、杉本哲也、「自給自足型トリウム熔融塩炉の特性」、日本原子力学会和文論文誌, Vol. 7, No. 2, p.127-133 (2008).

## 第 6 章 本研究のまとめ

### 6.1 本研究で得られた知見

本研究では、熔融塩炉の事故時ソースターム評価に資することを目的に、LiF-NaF-KF 共晶塩及び LiCl-KCl 共晶塩に溶解した Cs と I の蒸発について多角的に分析した。気相流動法と TG-DTA-MS による蒸気圧測定および分子動力学計算による熔融塩中 Cs・I の局所構造、混合エンタルピー分析により以下の事項が明らかになった。

- ・Cs と I の両方が溶解している FLiNaK 塩からの Cs と I の主要な放出形態は CsI、KI であり、特に CsI については活量係数が 1 を超えており理想溶体想定よりも蒸発しやすい。
- ・FLiNaK 塩及び LiCl-KCl 塩の双方で、Cs の放出について熔融塩中の Cs 濃度だけではなく I の濃度により放出量が大きく変動し、同様に I の放出についても塩中の Cs 濃度が影響を及ぼす。
- ・MD による熔融塩中の Cs・I の混合エンタルピー評価から、FLiNaK 塩・LiCl-KCl 塩と CsI の混合は熱力学的に不安定である。
- ・FLiNaK 塩・LiCl-KCl 塩中に溶解した Cs と I は塩中で相互に引き合う傾向があり、Cs の周囲には I が高い濃度で存在する。
- ・FLiNaK 中からの CsI および KI の蒸発に関して、蒸気圧測定と分子動力学計算によりそれぞれ導出された蒸発エンタルピーは誤差の範囲内で整合した。
- ・蒸発シミュレーションによる蒸気圧測定は蒸発現象を微視的に解析する上で有用であり複塩分子の蒸発による溶媒塩元素の蒸発量増大は、蒸気圧測定で観測された事実を説明しうる。

以上の蒸気圧測定と分子動力学法で得られた結論の整合性について図 6-1 に示す。本研究における分子動力学計算は、一部の結果について、原子パラメータに由来すると推測される文献値との不一致があるものの、多くの点で熔融塩からの Cs と I の蒸発についてその傾向

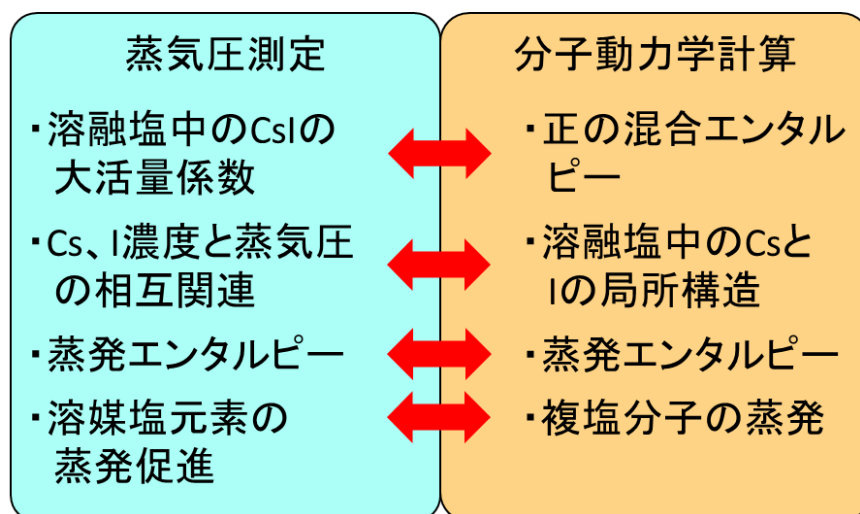


図 6-1 本研究で得られた蒸気圧測定と分子動力学計算の整合性

を再現、あるいは挙動の説明となる結果であり、蒸発挙動の解明における有用性を示したといえる。

本研究の結果をもってフッ化物溶融塩炉と塩化物溶融塩炉の事故時挙動の比較を考える。高速炉が想定され塩中の核燃料物質濃度が高いことが想定される塩化物溶融塩炉はその分 FP 濃度が高い蓋然性も高く、また微量の水蒸気の存在により HI としての放出量が大幅に増加するため、事故時の FP 放出量はフッ化物溶融塩炉より多いと考えられる。ただし原理的には CsI との共存性が良い塩化物溶融塩の方が CsI の蒸発は抑制されるため、塩中の Cs や I の濃度が同等で完全な不活性雰囲気中で塩が漏洩した場合に限り、塩化物溶融塩炉の方が Cs や I の放出量は少ないと考えられる。

## 6.2 今後の研究展望

今後より詳細な溶融塩炉の炉型・燃料塩組成・運転条件等が決定されることにより、事故時ソースターム評価もより高度なものへ発展する必要がある。本研究で得られた Cs・I の傾向や分子動力学法による評価手法の知見は、今後のソースターム評価の基礎として活用することが期待できる。そのうえで今後の研究としては次のようなことが期待される。

本研究の重要な知見として溶融塩中の FP 間の相互作用が蒸発挙動に影響を及ぼすということが挙げられる。これについて溶融塩炉の事故時ソースタームという観点では、本研究で用いた条件は FP を Cs と I のみに限定しており、その他の FP との相互作用の影響は不明であることが課題である。Teをはじめ Cs、I 以外の揮発性 FP やフッ化物で比較的高い蒸気圧を持つ Zr、Mo、Ru といった元素による溶融塩からの蒸発への影響は、溶融塩炉の実用化に向けて今後良く分析される必要がある。

また本研究から蒸発挙動の分析手段としては分子動力学を用いることも有力であると考えられ、これの高度化も今後発展が期待される研究である。本研究では単塩の密度および圧縮性による原子パラメータの最適化を実施したが、一部の物性値には無視できない文献値からの乖離もある。非経験的手法である第一原理分子動力学法ではこの問題は解決される可能性があるが、蒸発挙動分析や希薄条件の分析には大量の原子を扱う必要があり、これにはまだ古典分子動力学法でなければ非現実的な時間の計算を要すると考えられる。したがって第一原理計算等の手法による原子間ポテンシャルモデルおよびパラメータの改善・拡張が期待される。これにより将来的に溶融アルカリハロゲン化物の蒸発プロセスを解明し、それを支配するミクロな物理現象から蒸発挙動を推測することが可能になると考えられる。

一方で蒸気圧測定において LiCl-KCl 塩試料で顕著に観測された酸素・水蒸気による蒸発挙動へ影響は、事故時ソースターム評価という点で非常に重要な役割を持つ可能性がある。この挙動の解明は化学反応を伴うものと考えられ古典分子動力学法による解析が困難であるため、実験を中心とする分析により解析する必要がある。また第一原理分子動力学法による基礎化学反応の機構解明と古典分子動力学法による実条件に近い状態での反応速度の分析は実験結果の解析の補助となると考えられる。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり以下の方々の多面的なご助力を賜りましたので、ここで感謝を申し上げ、謝辞とさせていただきます。

指導教官である寺井隆幸教授には様々な点から指導を頂きました。今思えば博士進学を先生に相談した当時には進学・研究遂行について随分楽観的な計画を持っておりましたが、現実に折れずに何とか博士論文を纏めることが出来たのは、多忙な折でも合間を縫って指導をしてくださる寺井先生の姿あってこそでした。今春からの先生の新たな門出への祝し、また末永くご健勝・ご活躍されることへの祈念を、この場を借りて申し上げさせていただきます。東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻 阿部弘亨教授、佐藤健准教授、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 月橋文孝教授、電力中央研究所 小山正史様には様々な角度から論文についてコメントを頂きました。特に小山様は私の 1 報目の投稿論文の指導もしてくださり、大変感謝しております。

また博士課程において実質的に研究室よりも長時間過ごしていた電力中央研究所 原子力技術研究所の皆様には本当に多くの点でご助力頂きました。特に私の実習受入担当をされた魚住浩一様には論文指導から研究遂行に係る諸々の手配まで多くの点でご尽力頂き感謝しております。また TG-DTA-MS を快く使わせてくださった加藤徹也様には質量分析計の結果解釈についてご指導頂きました。燃料サイクル領域リーダーである飯塚政利様を始め原子力技術研究所の皆様には気にかけて頂き、お蔭様で研究に集中することが出来ました。また溶液分析の際には電力テクノシステムズの倉橋克聡様にもご助力頂きました。

また東京工業大学工学院 河村雄行特任教授には分子動力学計算のご指導を頂きました。計算のアイデアや既往研究について教示いただいたのは計算科学を新たに始めた身にとって大きな力になりました。また東京都市大学の松浦治明准教授には貴重な時間を割いて私の試料の XAFS 測定を行わせていただき大変感謝しております。また結果的に私の力不足で XAFS 測定結果を論文に含めることが出来ず申し訳ございません。

寺井研究室のメンバーには、実験室の管理、研究生活の面でお世話になりました。また私が不在であることが多く、迷惑をお掛けし恐縮でした。

最後に、職を辞して博士課程に進学するという暴挙に近い行動を受け入れてくださった両親兄弟、送り出してくださった東電設計株式会社 火力設計部の皆様には謝意を表します。

関口 裕真