
分子動力学法による
熔融塩の熱伝導率評価の実用的展開

課題番号：17550175

平成17年度～平成19年度科学研究費補助金
(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成20年3月

新潟大学附属図書館



1080033856

研究代表者 大鳥 範和

(新潟大学 自然科学系 准教授)

572.23

086

はしがき

本研究成果報告書は、平成17年度から19年度にわたって科学研究費補助金（基盤研究（C））の交付を受け、新潟大学、および英国エジンバラ大学の協力の下に実施された課題「分子動力学法による熔融塩の熱伝導率評価の実用的展開」に関する研究をまとめたものである。

熔融塩は電解質や熱媒体として、電気化学や原子力の分野で広く活用が期待される無機イオン性の液体である。融点が一般に高いため、熔融塩を使用したシステムは数百℃程度の比較的高温での運転が基本であり、熱伝導率を始めとしてその熱的性質はシステムの設計上、重要な知見である。ところが、一般に実験による熔融塩の熱伝導率評価は、高温での輻射や対流の影響、電気伝導性や腐食性による制限など多くの課題を伴うため、非常に困難であるとされている。その結果、現在のところ信頼性の高い測定値は、実質的に融点の低い硝酸塩や光学的手法の利用できるアルカリハロゲン化物に限られているのが現状である。一方、熱伝導率の理論においても、液体については気体や固体のような確たる評価方法がいまだ確立していない。正確な実験値の欠如は理論の進展にも影響し研究は著しく遅れている。研究代表者はこれまで、分子動力学（MD）法には実験上の困難がなく高い確度で熱伝導率を評価できること、また任意の熱力学変数に対する熱伝導率の依存性を独立に調べることによりその支配因子を解明できることなどを、単純な熔融アルカリハロゲン化物の系で示してきた。したがって本法をより複雑な系に拡張することにより、実用的に重要な熔融塩系への適用が可能になると共に、未確立である熔融塩を含めた液体の熱伝導理論の進展にも大きな寄与ができるものと期待される。

本研究では特に、使用済み核燃料の乾式再処理における電解浴や高効率高温作動型の燃料電池の電解質として用いられる塩の評価を念頭に、熱伝導率の評価式について、1：多成分系、2：複雑なイオン間相互作用を有する系、3：多原子イオンを含む系、への3つの拡張にそれぞれ取り組んだ。すなわち、第1に、評価方法を単成分系から多成分系へ拡張した。熔融塩はその多くの用途において、低融点化によってシステムの運転を容易にする観点から共融組成で利用されることが多い。したがって多成分系への拡張は実用的展開には必要不可欠である。本研究では、拡張した手法をアルカリ塩化物の共融組成に適用した。第2に、評価方法をアルカリハロゲン化物のような単純な点電荷相互作用で記述できる熔融塩系から、イオンが分極し得るより複雑なイオン間相互作用を有する熔融塩系へ適用できるように拡張した。これによって、使用済み核燃料の主要成分である種々のアクチノイドやランタノイドの塩化物など、多価イオンが対イオンに対して双極子を誘起しうる系への

適用が可能となる。本研究では、拡張した手法をウランやランタンの塩化物に適用した。第3に、評価方法を単原子イオン系から多原子イオン系へ拡張した。これによって、燃料電池の電解質の一種である熔融炭酸塩を始め、使用済み核燃料の乾式再処理において重要なウランやプルトニウムの酸化物イオンへの適用が可能となる。本研究では、拡張した手法を熔融硝酸ナトリウムに適用した。

第1の取組、すなわち単成分系から多成分系への拡張として、3成分系に対する熱伝導率の評価式を導出し、これを熔融(Na-K)Clの全組成領域に対して適用した結果、これまで純粋な熔融塩に対して成立することが分かっている経験式が混合熔融塩系においても成立することが明らかになった。また、それに先だって熱伝導率の計算条件を最適化した結果、 $x_{\text{NaCl}} = 0.50$ の熔融(Na-K)Clについて、粒子数512個に対して、時間刻み4fsで30万ステップ程度計算し、各相関関数の積分範囲の上限値を1.6psとして熱伝導率を評価すれば統計的に十分な確度で熱伝導率を評価できることがわかった。また、 $x_{\text{NaCl}} = 0.50$ の(Na-K)Clについて、熱伝導率の熱力学依存性について調べたところ、これまでの熔融アルカリハロゲン化物の計算結果と同様に、温度依存性はほとんどなく、密度に対する依存性が強いことが明らかになった。また、混合系においても成り立つことが分かった経験式に基づき、熱伝導率と密度の加成性の関係について検討したところ、密度が加成性に対して正の偏差を示すとき熱伝導率に加成性が成り立ち、密度に加成性が成り立つとき熱伝導率は負の偏差を示すことがわかった。また、密度の実験値は加成性に対して負の偏差を示し、MD計算によって得られた熱伝導率は加成性に対して密度に加成性が成り立つときの熱伝導率よりもさらに大きな負の偏差を示すことがわかった。

第2の取組、すなわちこれまでの単純な相互作用関数で記述できる熔融塩から、イオンが分極し得るより複雑な相互作用を有する塩への拡張の結果、まず、点電荷-点電荷相互作用に対するエネルギー流の表式をTaylor展開することによって、点電荷-双極子および双極子-双極子相互作用に適用可能な表式を導出することができた。得られた表式を、熔融 UCl_3 および LaCl_3 に適用し、その結果得られた電荷流とエネルギー流の時間発展から相関関数を求めて熱伝導率を評価した。 UCl_3 と LaCl_3 の熱伝導率の計算結果について、分極相互作用の有無による結果の差異を調べたところ、分極効果は熱伝導率に対して負の寄与を示すことがわかった。さらに、 UCl_3 について熱伝導率の熱力学依存性について調べたところ、これまでの熔融アルカリハロゲン化物の計算結果と同様に、温度依存性はあまり大きくなく、密度に対して負の依存性を示すことが分かった。

第3の取組、すなわち単原子イオンのみからなる熔融塩系に対するエネルギー

一流の評価式を、多原子イオンを含む熔融塩系に適用可能な式に拡張して、熔融硝酸ナトリウムに適用した結果、信頼性の高い実験値と比較して無視できない差異を生じ、多原子イオン系に対する評価式もしくは多原子イオンに関するイオン間相互作用に対して改善が必要なことがわかった。これは今後の課題である。

研究組織

研究代表者： 大鳥 範和 (新潟大学・自然科学系 准教授)

研究協力者： Paul A. Madden (英国エジンバラ大学・化学科 教授)

交付決定額 (配分額)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 平成17年度 | 1,600,000 | 0 | 1,600,000 |
| 平成18年度 | 700,000 | 0 | 700,000 |
| 平成19年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 総計 | 3,000,000 | 210,000 | 3,210,000 |

研究発表

ア. 学会誌等

- 1) Y. Iwadate, Y. Seki, K. Fukushima, M. Misawa, T. Fukunaga, K. Itoh, T. Nakazawa, Y. Okamoto, H. Matsuura, A. Kajinami, N. Ohtori, and N. Umesaki
Local Structure of Lead Halide Melts Analysed by Pulsed Neutron Diffraction, *J. Phys. Chem. Solids*, 66, (6), 433-438(2005).
- 2) N.Ohtori, F. Ueno, and T. Furukawa
Raman Spectra of Peroxide Ions at High Temperature, *Electrochemistry*, 73, (8), 597-599(2005).
- 3) N.Ohtori, T. Furukawa, and F. Ueno
In Situ Raman Spectroscopic Observation of Corrosion Reaction of Fe with Na_2O_2 up to 833 K, *Electrochemistry*, 73, (8), 675-679(2005).
- 4) Y. Iwadate, H. Matsuura, A. Kajinami, K. Takase, N. Ohtori, N. Umesaki, H. Kofuji, and M. Myochin
High Temperature La-L_{III} XAFS Analysis of LaCl_3 LaOCl , *Electrochemistry*, 73, (8), 710-714(2005).
- 5) K. Takase, H. Matsuura, A. Kajinami, Y. Iwadate, H. Kofuji, M. Myochin, N. Umesaki, and N. Ohtori
MD Simulation of Molten $(\text{Na-2Cs})\text{Cl}$ Containing UO_2^{2+} with Fixed Intraionic Charge Distribution, *Electrochemistry*, 73, (8), 748-750(2005).
- 6) Y. Iwadate, H. Matsuura, A. Kajinami, K. Takase, N. Ohtori, N. Umesaki, H. Kofuji, and M. Myochin
Raman Spectroscopic Study of Ionic Association in Molten LaCl_3 and Molten CsCl-NaCl Mixtures, *Electrochemistry*, 73, (11), 936-938(2005).

- 7) 高瀬桂一、松浦治明、梶並昭彦、岩館泰彦、小藤博英、明珍宗孝、梅咲則正、大鳥範和
分子動力学シミュレーションによる熔融塩の構造解析
熔融塩および高温化学、48, (2), 69-75(2005).
- 8) N. Ohtori, M. Togashi, K. Takase, K. Handa, K. Ide, E. I. Kamitsos, K. Itoh, T. Fukunaga, and N. Umesaki
MD Study of Sodium Borate Glasses containing Al_2O_3 ,
Phys. Chem. Glasses, 47, (4), 323-327(2006).
- 9) K. Handa, J. Ide, Y. Nishiyama, K. Ozutsumi, G. Dalba, N. Ohtori, and N. Umesaki
XAFS Study of Barium Borate Glasses and Crystals,
Phys. Chem. Glasses, 47, (4), 445-447(2006).
- 10) J. Ide, K. Ozutsumi, K. Handa, G. Dalba, N. Ohtori, and N. Umesaki
XAFS Study of Barium Aluminoborate Glasses,
Phys. Chem. Glasses, 47, (4), 521-523(2006).
- 11) M. Matsukawa, K. Shintani, S. Tomohiro, and N. Ohtori,
Application of Brillouin Scattering to the local anisotropy and birefringence measurements of thin layers,
Ultrasonics, 44, e1555-e1559(2006).
- 12) Y. Iwadate, K. Suzuki, N. Onda, K. Fukushima, S. Watanabe, H. Matsuura, A. Kajinami, K. Takase, N. Ohtori, N. Umesaki, H. Kofuji, and M. Myochin
Local Structure of Molten $LaCl_3$ Analyzed by X-ray Diffraction and La-LIII Absorption-edge XAFS Technique,
J. Alloys Compd., 408-41, 248-252(2006).
- 13) S. Murata, T. Kawamoto, M. Matsukawa, T. Yanagitani, and N. Ohtori,
Observation of Induced Shear Acoustic Phonon by Brillouin Scattering,
Jpn. J. Appl. Phys., 46, (7B), 4626-4628(2007).

イ. 口頭発表

- 1) 梅咲則正、松浦治明、梶並昭彦、岩館泰彦、大鳥範和、小藤博英、明珍宗孝

熔融塩電解共析法を用いた乾式再処理技術開発：熔融塩の構造解析及び電解シミュレーション

日本原子力学会「2005年春の年会」（東海大）2005年3月29-31日

- 2) 岩館泰彦、松浦治明、梶並昭彦、大鳥範和、梅咲則正、小藤博英、明珍宗孝
熔融塩電解共析法を用いた乾式再処理技術開発：高温ラマン分光を用いた熔融塩の構造解析

日本原子力学会「2005年春の年会」（東海大）2005年3月29-31日

- 3) 大鳥範和、高瀬桂一、小藤博英、明珍宗孝、梅咲則正

熔融塩電解共析法を用いた乾式再処理技術開発： UO_2^{2+} イオンを含む熔融(Na-2Cs)Clの分子動力学計算(1) UO_2^{2+} の溶存状態

日本原子力学会「2005年春の年会」（東海大）2005年3月29-31日

- 4) 高瀬桂一、大鳥範和、小藤博英、明珍宗孝、梅咲則正

熔融塩電解共析法を用いた乾式再処理技術開発： UO_2^{2+} イオンを含む熔融(Na-2Cs)Clの分子動力学計算(2) UO_2^{2+} の近傍構造

日本原子力学会「2005年春の年会」（東海大）2005年3月29-31日

- 5) 高瀬桂一、松浦治明、梶並昭彦、岩館泰彦、小藤博英、明珍宗孝、梅咲則正、大鳥範和

分子動力学(MD)シミュレーションによる熔融塩の構造解析

第157回熔融塩委員会（三沢市・古牧第一グランドホテル）2005年6月8-9日

- 6) N. Ohtori, K. Handa, and N. Umesaki

Structure of Alkaline-Earth Borate Glasses,

The 5th International Borate Conference on BORATE GLASSES, CRYSTALS AND MELTS, Trento, July 10-14, 2005.

- 7) N. Ohtori, M. Togashi, K. Takase, K. Handa, K. Ide, E. I. Kamitsos, K. Itoh, T. Fukunaga, and N. Umesaki

MD Study of Sodium Borate Glasses containing Al_2O_3 ,

The 5th International Borate Conference on BORATE GLASSES, CRYSTALS AND MELTS, Trento, July 10-14, 2005.

- 8) K. Handa, J. Ide, Y. Nishiyama, K. Ozutsumi, G. Dalba, N. Ohtori and N. Umesaki
XAFS Study of Barium Borate Glasses and Crystals,
The 5th International Borate Conference on BORATE GLASSES, CRYSTALS AND
MELTS, Trento, July 10-14, 2005.
- 9) J. Ide, K. Ozutsumi, K. Handa, G. Dalba, N. Ohtori and N. Umesaki
XAFS Study of Barium Aluminoborate Glasses,
The 5th International Borate Conference on BORATE GLASSES, CRYSTALS AND
MELTS, Trento, July 10-14, 2005.
- 10) K. Takase, H. Matsuura, A. Kajinami, Y. Iwadate, H. Kofuji, M. Myochin, N.
Umesaki, and N. Ohtori
MD Calculation of Molten (Na-2Cs)Cl Containing UO_2^{2+} Ions,
7th International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology,
Toulouse, Aug. 29-Sep. 2, 2005.
- 11) Y. Iwadate, H. Matsuura, A. Kajinami, K. Takase, N. Ohtori, N. Umesaki, H. Kofuji,
and M. Myochin
Raman Spectroscopic Study of Ionic Association in Molten $\text{LaCl}_3\text{-CsCl-NaCl}$ System,
7th International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology, Toulouse,
Aug. 29-Sep. 2, 2005.
- 12) A. Kajinami, S. Deki, N. Umesaki, I. Hirosawa, Y. Iwadate, H. Matsuura, N. Ohtori,
and K. Takase
Structural Analysis of Molten NaCl-CsCl System by High-energy X-ray Diffraction
Measurements,
7th International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology, Toulouse,
Aug. 29-Sep. 2, 2005.
- 13) 大鳥範和、古川智弘
ラマン分光法による高温下でのナトリウム鉄複合酸化物の分析(5)
日本原子力学会「2005年秋の年会」(八戸工大) 2005年9月13-15日
- 14) 大鳥範和、Robert Heaton、Paul A. Madden
第一原理計算に基づくアルカリフッ化物の分極多体相互作用モデルの開発
第37回溶融塩化学討論会(慶応大・日吉) 2005年11月24-25日

- 15) 道井知輝、岩館泰彦、福島和子、福永俊晴、伊藤恵司、三沢正勝、大鳥範和、梅咲則正、梶並昭彦、松浦治明
アルカリ金属塩化物と希土類塩化物混合融体のパルス中性子回折
第37回溶融塩化学討論会（慶応大・日吉）2005年11月24-25日
- 16) 大鳥範和、Robert Heaton、Paul A. Madden
分極モデルによるアルカリフッ化物の多体相互作用ポテンシャルの開発
第19回分子シミュレーション討論会（岡崎コンファレンスセンター）
2005年11月29日-12月1日
- 17) K. Handa, J. Ide, K. Ozutsumi, K. Kojima, G. Dalba, F. Rocca, N. Ohtori, and N. Umesaki
B K-Edge XAS Study of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ Glasses,
10th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, Praha,
Sep. 18-22, 2006.
- 18) 大鳥範和、高瀬桂一、水口浩司、小藤博英、明珍宗孝、松林伸幸
自由エネルギー解析に基づく酸化還元電位の評価
第29回溶液化学シンポジウム（山形市・遊学館）2006年11月22-24日
- 19) 大鳥範和、高瀬桂一、水口浩司、小藤博英、明珍宗孝、松林伸幸
自由エネルギー解析法による酸化還元電位の評価
第10回分子シミュレーション討論会（仙台国際センター）2006年11月27日-29日
- 20) 大鳥範和、高瀬桂一、水口浩司、小藤博英、明珍宗孝、松林伸幸
自由エネルギー解析法による酸化還元電位の評価
第38回溶融塩化学討論会（東京理科大・野田）2006年11月28-29日
- 21) 大鳥範和、松本至世、高瀬桂一
溶融アルカリ塩化物混合系の熱伝導度評価
第39回溶融塩化学討論会（ホテル松島大観荘・松島）2007年11月29-30日

22) 大鳥範和、半田克美、梶並昭彦、岩館泰彦、伊藤恵司、福永俊晴、梅咲則正
アルミノホウ酸ガラスの構造

第39回溶融塩化学討論会（ホテル松島大観荘・松島）2007年11月29

－30日