

令和元年5月30日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K01280

研究課題名(和文) 爆発抑止力をもつナノ金属流体の設計指針に基づく経時的流動性評価の確立

研究課題名(英文) Establishment of time-course flowability evaluation based on the design guide of metallic fluid containing the nano-particle possessing the deterrent capability against explosion

研究代表者

鈴木 愛 (Suzuki, Ai)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授

研究者番号：40463781

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：液体ナトリウムは主に核燃料の冷却材に用いられているが、酸素や水に対する反応性が高く安全性の向上が急務である。金属ナノ微粒子を含む液体ナトリウムは爆発の低下が実験的に確認されているがそのメカニズムは未解明であり新冷却素材の評価実験自体を安全に遂行する事が課題となっている。ナノ粒子の分散・凝集が測定可能なメソ領域では実時間軸を考慮に入れナノ流体の耐久性を予測する。マイクロ・メソ領域で得た反応性や微粒子の分散度を入力情報として反映させたマクロ領域の流体特性評価を行い、実験検証を交えながら新規冷却材の安全な設計指針を得る事を目的とする。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子レベルやナノ領域のミクロな観点からナノ粒子を構築する遷移金属とナトリウムの親和性や水との反応性を評価する量子化学的な解析と、粒子レベルの拡散特性や凝集特性を解析する、よりスケールの大きな観点での評価手法を同時に駆使しながら、ナノ粒子の有無で異なる表面張力・粘度を定量比較し、凝集の起こらない流動性が確保されたナノ粒体を最適化することは、領域をまたぐマルチスケール計算手法の構築自体が学術的に意義がある。安全なナトリウム冷却剤の設計指針となり社会的に意義がある。

研究成果の概要(英文)：The liquid-sodium-water reaction was investigated by accelerated quantum chemical molecular dynamics study at 773 K. Pure sodium atoms at the interface lost electrons when they encountered the water molecules. While a hydrogen molecule produced on the gas-liquid interface the reaction, electropositive hydrogen of water and electronegative hydrogen adsorbed on the liquid sodium surface formed electro-neutral hydrogen molecule. However, hydrogen atoms in the sodium on the Ti surface formed a pair of chemisorbed H atoms instead of a H₂ molecule.

研究分野：ナノスケール量子化学計算

キーワード：液体ナトリウム ナノ粒子 エンタルピー 気/液/固界面 高速化量子計算 発火反応 遷移金属 冷却剤

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

液体ナトリウムは伝熱特性に優れ、核燃料の冷却材としての利点を有する一方で、酸素や水に対する反応性が高く安全性の向上が急務である。液体金属ナトリウムは、伝熱特性に優れ、核燃料の冷却材としての利点を有する一方で、化学的に活性である為、空気雰囲気や水・蒸気との接触により、急激な化学反応を生じ、プラントの安全な稼働に影響を及ぼすという欠点をもつ。アルカリ金属が水や大気中の水蒸気と接触して起こる爆発の代表例として、液体ナトリウム-水蒸気反応： $\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ (水または水蒸気) $\rightarrow \text{Na}^+$ (ナトリウム陽イオン) + $1/2\text{H}_2$ がある。

この発火性の反応は、金属と水との反応で発生した水素ガスが同じく反応で生じた熱によって発火する事に起因すると考えられてきた。ナトリウム陽イオン同士のクーロン爆発に起因すると報告する研究もあり、実験検証の危険さ故に、まだ不明な点も残されている。

2. 研究の目的

液体ナトリウムは主に核燃料の冷却材に用いられているが、酸素や水に対する反応性が高く安全性の向上が急務である。金属ナノ微粒子を含む液体ナトリウムは爆発の低下が実験的に確認されているがそのメカニズムは未解明であり新冷却素材の評価実験自体を安全に遂行する事が課題となっている。爆発低減に効果がある元素を原子レベルのミクロな領域で起こる爆発反応エンタルピーを定量的に比較する事で特定する。ナノ粒子の分散・凝集が測定可能なメソ領域では実時間軸を考慮に入れナノ流体の耐久性を予測する。ミクロ・メソ領域で得た反応性や微粒子の分散度を入力情報として反映させたマクロ領域の流体特性評価を行い、実験検証を交えながら新規冷却材の安全な設計指針を得る事を目的とする。

3. 研究の方法

大規模な高速量子化学計算により、爆発抑制に効果的な遷移金属元素を固-液界面を含めたナトリウム液中で評価し、ナノ粒子によるナトリウム-水反応の安定化効果、即ち爆発抑止力の効力を評価する。爆発低減効果のある元素の同定、並びに、ナノ粒子の凝集性の評価、流れ解析を行い、新規冷却材の開発を安全・且つ、理論的裏付けを基に支援できる。ナノ粒子と液体ナトリウムから成るナノ流体を安全に実用化する上で必須である爆発反応性をミクロ領域で相対比較し経時的分散性の耐久評価をメソ領域で行う。得られた拡散係数・表面張力・粘度・最適粒径分布など諸因子を反映したナノ流体の流れを検証する。経時的耐久性の観点から、ナノ粒子同士の凝集が長期使用に耐えられるかナノ粒子を含めた流動性を確認する。

4. 研究成果

金属ナノ微粒子を含む液体ナトリウムは爆発の低下が実験的に確認されているがそのメカニズムは未解明であり新冷却素材の評価実験自体を安全に遂行する事が課題となっている。高速化量子分子動力学法により、爆発低減に効果があるナノ粒子とナトリウム液体との間に起こる、原子レベルでの物性評価を行った。

チタンナノ粒子が浮遊している状態の液体ナトリウム(Na)の電子状態、粘度、表面張力を液体ナトリウムのそれらと比較して、物理化学的特性を明らかにした。実験では液体ナトリウム中のチタン粒子は凝集が起こらない事が観測されているが、その理由は外側の最表面チタン原子は安定な Na-Ti 層を形成しながらランダムなブラウン運動をしているという量子化学的な解析結果により説明できる。

ナトリウム流体とチタンを含むナトリウム流体の点電荷をそれぞれ解析して比較した結果、ナトリウム流体は電氣的に中性であり、チタンを含むナトリウム流体の場合は、電子はナトリウムからチタンへ流入しており電気陰性度の大小 ($\text{Na}=0.9 < \text{Ti}=1.4$) に従っていることがわかった(図 1a および b)。解析した電荷をポアソン解析し電位・電場解析し、電気化学的勾配を定量評価したところ、電気陰性度の差に起因したナトリウムからチタンへの電子の流れによって電気化学的勾配が形成されている ($\text{Ti} + \text{Na} \rightarrow \text{Ti}^{\delta-} + \text{Na}^+$)。チタンナノ粒子は蓄電子的な役割を担っており、ナトリウムから自由電子を取り、液体ナトリウムを正に帯電させる。

図 2 の通り、液体ナトリウム中では、ナノ粒子同士は互いに静電反発しながらブラウン運動を行っている様子を原子レベルで捉えることで、ナノ粒子の周囲の電気化学的環境を利用したナトリウム液体中での高い安定性を明らかにした。ナトリウム液体中でランダムなブラウン運動をするチタンナノ粒子の固体表面と、衝突・遊離を繰り返すナトリウム液体原子との間には固-液界面の電気化学的勾配が構築される。チタン粒子の周囲には静電ポテンシャル、デバイ雰囲気電気が電気二重層殻として形成される。電気二重層外殻の正に帯電したナトリウム-ナトリウム静電反発のおかげで、裸のチタンナノ粒子は、互いに近づく事ができず凝集を防いでいると考えられる。

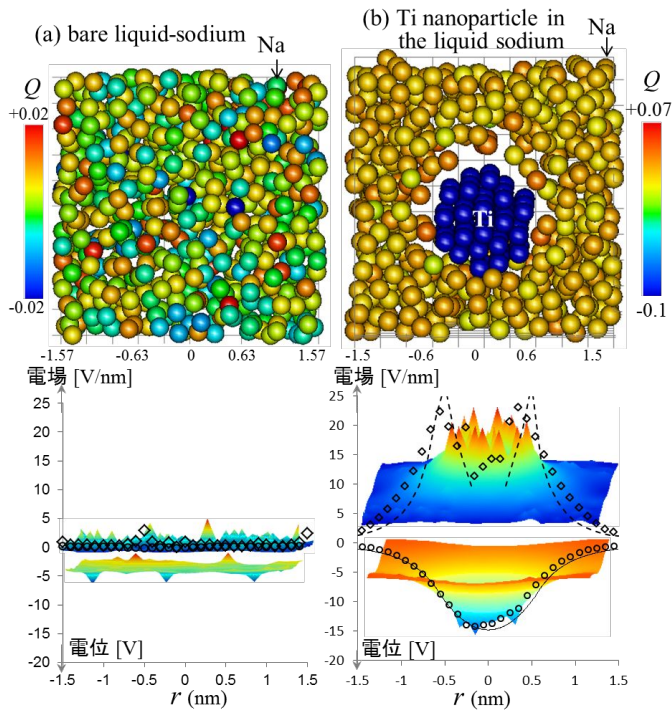


図 1. 電荷分布 および 電位・電場解析結果

(a) 液体ナトリウム

(b) チタンナノ粒子を含む液体ナトリウム

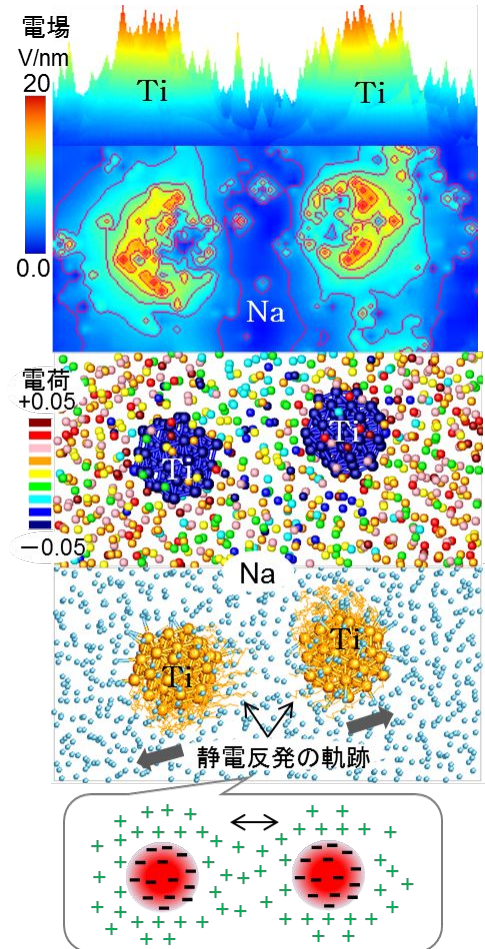
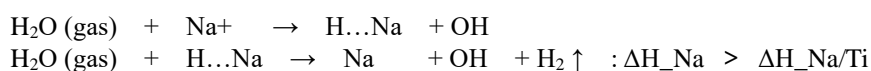


図 2. ナノ粒子同士の液体ナトリウム中の原子レベルの挙動

773Kの水蒸気分子が、液体ナトリウムに侵入する、ナノスケールの液体ナトリウム-水蒸気間の、気液反応モデルを高速量子分子動力学化学計算により検証したところ、水蒸気分子の水素原子が、水素化ナトリウムNa-H結合が生成し、その後、水素ガス分子が生成し、液体ナトリウム表面から勢いよく飛散する、水蒸気-液体ナトリウム反応を捉えた(図3 ab)。なお、水素化ナトリウムNa-Hの負電荷を帯びている水素と、新しく液体ナトリウム表面に衝突してくる水蒸気分子の正電荷を帯びている水素が液体ナトリウム上で、電子的に中性な水素ガス分子として飛散した。一方、チタンナノ粒子を含む液体ナトリウム表面を同様に検証したところ、チタンナノ粒子を含む液体ナトリウム表面では生成した水素分子がナトリウム中に滞在する様子が見られ、ナノ粒子が無いナトリウム上での水蒸気反応との差異を捉えた(図3 cd)。チタン金属が周囲のナトリウムとの間に、水素を内部に閉じ込める電子構造を構築することにより、液体ナトリウム-水蒸気反応における発生水素の形態を変えていると考えられ、これが液体ナトリウムの水蒸気反応における爆発抑止に効力を発揮していると考えられる。このチタンを含む時の電子分布は、電気陰性度(H2.2 > Ti1.54 > Na 0.93)に合致した序列である事を確認できたため、水素とナトリウムとの電気陰性度の相対序列を保持できる金属が爆発抑止力がある金属として有望であると考えられる。

核燃料の冷却材として用いられる伝熱特性に優れた液体金属ナトリウムは、水蒸気との接触により、急激な爆発的な化学反応を発生させる欠点をもつ。この化学爆発のフェールセーフ材として期待されているチタン微粒子を含んだ液体金属ナトリウムナノ流体とナトリウム-水蒸気反応の反応熱 H を比較し、どの程度爆発抑止力をもつか大規模な量子計算を行う事で定量比較を行った所、チタンナノ粒子を含むナトリウム流体の水素発生時のエンタルピー $\Delta H(\text{Na}(\text{Ti}))$ は純ナトリウム液体の水素発生時のエンタルピー $H(\text{Na})$ より抑制された値となり、実験的にも反応熱がチタンナノ粒子を含んだ場合は低減される傾向と矛盾ない結果が得られた。



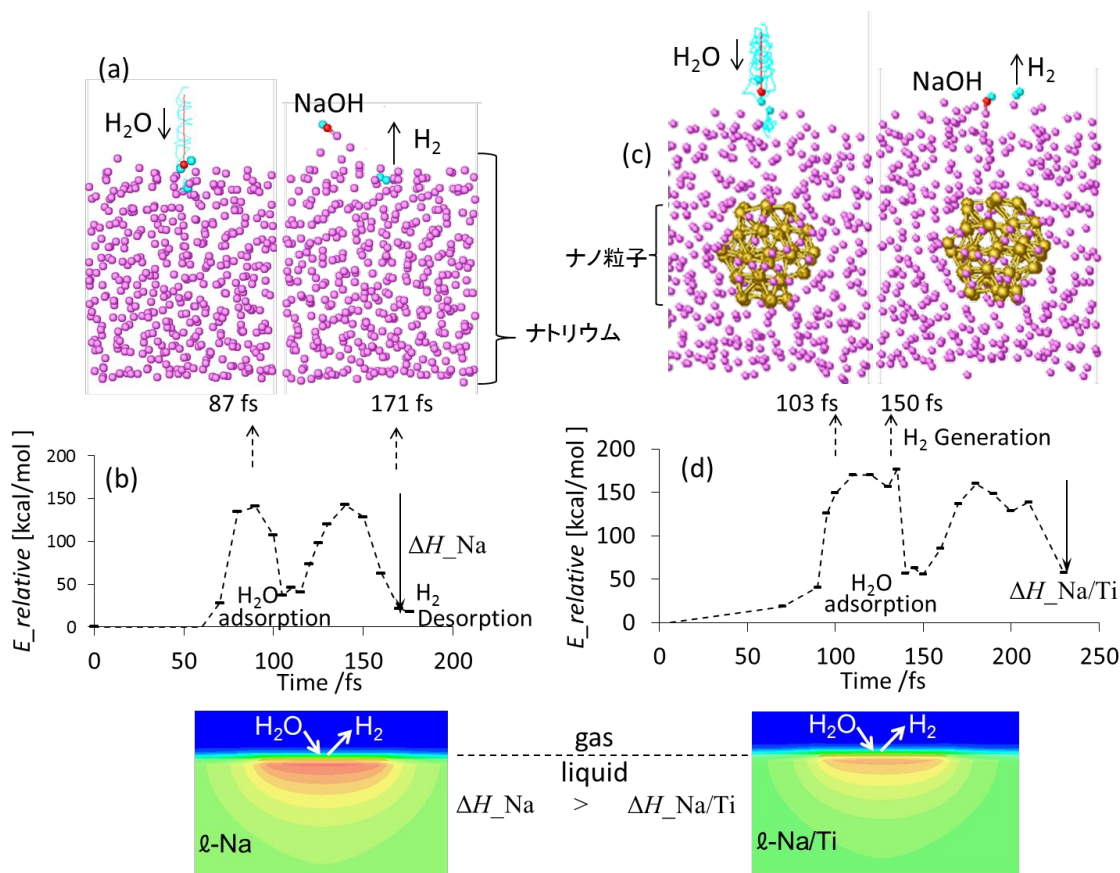


図3 . (a) H₂O- pure l-Na reaction, (c) H₂O- l-Na/Ti reaction,
 (b) 反応(a)に対応するエネルギー変化, (d)反応(c)に対応するエネルギー変化

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件) 全て査読有

Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miura, Jun-Ichi Saito, Kuniaki Ara, Quantum Chemical Inspection on the Liquid Sodium-Water Reaction, Proceedings of the 14th International Conference on flow Dynamics, 682-683, 2018.

Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miura, Akira Sassa, Manabu Yasui, Masamitsu Honma, Quantum Chemical Inspection on the DNA Backbone Bias caused by 8oxoG, Proceedings of the 14th International Conference on flow Dynamics, 642-643, 2018.

Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miura, Theoretical Estimation of Dielectric Constant of Electroactive Polymers, Proceedings of the 14th International Conference on flow Dynamics, 550-551, 2018.

H. Nishihara, H. Fujimoto, H. Itoi, K. Nomura, H. Tanaka, M. T. Miyahara, Patrick A. Bonnaud, Ryuji Miura, Ai Suzuki, N. Miyamoto, N. Hatakeyama, A. Miyamoto, K. Ikeda, T. Otomo, T. Kyotani, "Graphene-based ordered framework with a diverse range of carbon polygons formed in zeolite nanochannels," Carbon, 129, 854-862, 2018.

Hui Zhanga, Akira Miyamoto, Ai Suzuki, Haijiang Wangc, Mark C. Williams, "Thermal Behavior and Performance Trajectories of Electrolysers", ECS Transactions, 83 (1) 211-224, 2018.

Ai Suzuki, Patrick Bonnaud, Masayuki Miyano, Hokuto Hata, Ryuji Miura, Jun-ichi Saito, Kuniaki Ara, Quantum Chemical Comparison Between The Reaction Of Water with Liquid Sodium Containing Ti -Nanoparticles And Pure Liquid Sodium, Proceedings of the International Congress on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP 2017), 1-5/17024, 2017.

Ai Suzuki, Patrick Bonnaud, Mark C. Williams, Parasuraman Selvam, Nobutoshi Aoki, Masayuki Miyano, Akira Miyamoto, Jun-ichi Saito, Kuniaki Ara
 Effect of the Titanium Nanoparticle on the Quantum Chemical Characterization of the Liquid

Sodium Nanofluid, J. Phys. Chem. B, 120, 3527–3539, 2016.

[学会発表](計 7 件)

Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miura, Jun-Ichi Saito, Kuniaki Ara, Quantum Chemical Inspection on the Liquid Sodium-Water Reaction, The 14th International Conference on flow Dynamics, November 8, 2018, Sendai, Japan. (Invited)

Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miura, Akira Sassa, Manabu Yasui, Masamitsu Honma, Quantum Chemical Inspection on the DNA Backbone Bias caused by 8oxoG, The 14th International Conference on flow Dynamics, November 9, 2018, Sendai, Japan. (Invited)

Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miura, Theoretical Estimation of Dielectric Constant of Electroactive Polymers, The 14th International Conference on flow Dynamics, November 7, 2018, Sendai, Japan.

Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miura, Jun-Ichi Saito, Kuniaki Ara, Quantum Chemical Evaluation of the Hydrogen Formation Process on the Pure Liquid, Sodium and that with Containing Ti-Nanoparticles, The 14th International Conference on Flow Dynamics, November 2, 2017, Sendai, Japan.

Ai Suzuki, Ryuji Miura, Nozomu Hatakeyama, Jean-Yves Cavaille, Gildas Diguët, Gael Sebald, Multiscale Modeling of Electro-mechanical Coupling in Electroactive Polymers, The 14th International Conference on Flow Dynamics, November 2, 2017, Sendai, Japan.

Ai Suzuki, Patrick Bonnaud, Masayuki Miyano, Hokuto Hata, Ryuji Miura, Jun-ichi Saito, Kuniaki Ara, Quantum Chemical Comparison Between the Reaction of Water with Liquid Sodium Containing Ti-Nanoparticles and Pure Liquid Sodium” ICAPP 2017, April 27, 2017 Fukui and Kyoto, Japan

鈴木 愛, Patrick Bonnaud, 宮野 正之, 畑 北斗, 三浦 隆治, 斉藤 淳一, 荒 邦章, ナノ粒子含有ナトリウム液体と純ナトリウム液体のナトリウム-水蒸気反応の比較, 2017 年 3 月 26 日 第 84 回 電気化学会, 東京都八王子.

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名 : Patrick Bonnaud

ローマ字氏名 : Patrick Bonnaud

所属研究機関名 : 東北大学

部局名 : 未来科学技術共同研究センター

職名 : 助教

研究者番号 (8 桁) : 00757693

(2)研究協力者

研究協力者氏名 : 三浦 隆治

ローマ字氏名 : Ryuji Miura

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。