

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14560

研究課題名（和文）液体核変換ターゲットの創製に向けた廃棄物元素の化学的安定性と相互作用の解明

研究課題名（英文）Elucidation of chemical stability and interaction of waste elements for the creation of liquid transmutation targets

研究代表者

宍戸 博紀 (Shishido, Hiroki)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：90827792

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）：研究代表者が提案する溶融塩を用いた被照射体（ターゲット）の開発に向けて、長寿命核分裂生成物と溶融塩溶媒間の相互作用を解明し、化学的安定性や物性を評価する方法論の確立が必要である。本研究では分子動力学法に基づき、溶媒とするフッ化物溶融塩と長寿命核分裂生成物による系の物性ならびに酸化還元電位を評価した。高粘度が問題となるBeF₂溶融塩に対し、添加した核分裂生成物元素が混合塩の粘度形成へ及ぼす影響を明らかにした。溶融塩中における核分裂生成物の酸化還元電位について第一原理計算による予測を試み、精度には課題が残されるものの評価できる可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

三元系混合塩LiF-NaF-BeF₂の物性を数値解析により予測可能であることを示した。これら物性の中でも特に実験測定が困難である熱伝導率に対し、当該混合塩の熱伝導率はカチオンの電荷の非対称性のため既存のスケーリング則からは外れることを示した。また、ZrF₄のような共有結合性の強いフッ化物はBeと同様にFイオンと強く結びつくため、BeF₂に対する粘度低減の寄与が小さいことを明らかとした。LiFのようなイオン結合性が強いフッ化物が粘度低減の効果は大きく、長寿命核分裂生成物の中ではCsFが粘度低減に寄与する可能性が示唆される。本知見は溶融塩核変換ターゲットの材料設計において指針を与えるものである。

研究成果の概要（英文）：We have proposed a molten salt-based nuclear transmutation target for transmitting high-level waste from nuclear power plants. It is necessary to clarify the interaction between long-lived fission products and molten salt solvents and to establish a methodology to evaluate chemical stability and physical properties for developing the transmutation target. This study evaluated the physical properties and redox potential of the fluoride molten salts and long-lived fission products as solvents using molecular dynamics simulation. We have revealed the effect of fission product elements on the viscosity formation in the BeF₂ molten salt mixture. We have attempted to predict the redox potential of fission products in molten fluoride salts using first-principles calculations. The results showed that it is possible to evaluate the redox potential of fission products, although some accuracy issues remain.

研究分野：溶融塩工学

キーワード：溶融塩 核変換 核分裂生成物 電子状態 電気化学 分子動力学法 密度汎関数理論 Flinabe

1. 研究開始当初の背景

原子力利用における重要な課題として、高レベル廃棄物の処理処分の問題がある。高レベル廃棄物を地層中に処分するにあたって、あるいは別の選択肢を採用するにしても、超長期の安全確保にとって廃棄物中のマイナーアクチノイドや長寿命の核分裂生成物の存在が大きな問題であり、中性子照射による核変換でそれらの減量化をすることが期待されている。これまでに提唱されてきた核変換システムには、原子炉、未臨界加速器駆動システム、核融合炉等があるが、これらはいずれも中性子照射装置に注目しての分類であり、被照射体(ターゲット)は常に固体と想定されてきた。しかし、ターゲットを液体化できれば、それを核変換システムへの内外へ連続的な出し入れができるため、ターゲットの定期的交換が不要になる、運転中にその成分を調整することが可能になるなど、多くの利点が生じると考えられる。

このような想定の下、申請者らはマイナーアクチノイドや長寿命核分裂生成物を含む液体ターゲットを用いる核変換システムの確立に向けて、以下のような研究を実施してきた。原子力工学において代表的な LiF と BeF_2 の混合熔融塩に対して、イオン間に作用する相互作用のモデルを構築し、これに基づいた分子動力学計算による物性評価手法を確立した。しかしながら、当該モデルの対象は陰イオンが一種類のみの塩である。すべてのマイナーアクチノイドや長寿命核分裂生成物元素に対して安定したフッ化物が存在するわけではないため、液体ターゲット開発においては熔融塩溶媒と反応せずに安定して存在する化合物を添加する必要がある。

2. 研究の目的

研究代表者は中性子被照射体(ターゲット)の液体化を検討し、定期交換が不要、運転中の成分調整が可能等の工学的魅力性の高い核変換システムを提案する。液体ターゲットの実用化に先立っては、マイナーアクチノイド元素や長寿命核分裂生成物元素と溶媒とが及ぼし合う相互作用を解明し、混合溶液の化学的安定性や物性を評価する方法論を確立することが必要になる。本申請課題はその第一歩として、長寿命核分裂生成物を対象として、方法論を確立することを目標とする。

3. 研究の方法

本研究では分子動力学法に基づき、母材塩とするフッ化物熔融塩と長寿命核分裂生成物の元素を組み合わせた系における種々の特性評価を実施した。具体的な実施項目は、(1) LiF-NaF-BeF_2 三元系混合塩の物性予測評価、(2) 核分裂生成物のフッ化物塩が BeF_2 の物性へ及ぼす影響評価、(3) フッ化物熔融塩中における核分裂生成物元素の酸化還元電位の予測評価、(4) フッ化物熔融塩の物性評価に対する機械学習分子動力学の適用性評価の4項目である。

4. 研究成果

(1) LiF-NaF-BeF_2 三元系混合塩の物性予測評価

三元系混合塩 LiF-NaF-BeF_2 は、 Li や Be 等の軽い元素により大きな中性子減速能を有しつつも、これらの元素で構成される単塩や二元系塩と比べて融点が大きく減少することから、核変換ターゲット材料候補の一つとして検討される。しかし、三元系塩においては組成が多岐にわたり、基本的な物性のデータベースが存在しない。よって、分極可能イオン相互作用モデルに基づく古典分子動力学を実施し、密度、定圧比熱、粘度、熱伝導率の組成依存性を評価した。また、得られた物性値に基づき、プラントル数および figure of merit (FOM) を評価した[1]。

図1に LiF-NaF-BeF_2 の液相線図に対して、(a) プラントル数、および (b) FOM を重ね合わせてプロットしたものを示す。 LiF 比が高いほどプラントル数および FOM のいずれも低くなることから、熱媒体としては LiF リッチな組成が好ましいことが分かる。一方で、 LiF 比の増加は融点も上昇してしまうことから、設計に応じて検討する必要がある。これらの差を生む主要因としては、一つは BeF_2 比の増加に

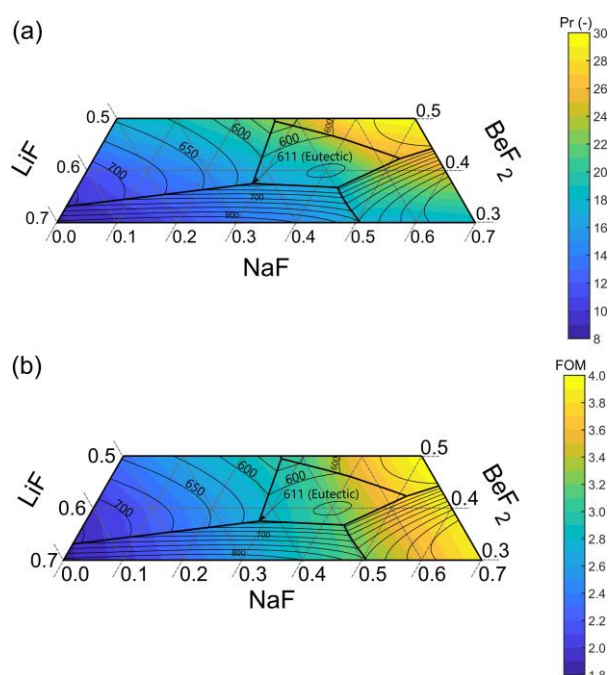


図1 LiF-NaF-BeF_2 の液相線と (a) プラントル数および (b) FOM との比較 (温度 873 K) [1]。

応じて粘度が上昇すること、もう一つは Li に比べて重い Na が含まれるほど熱伝導率が低下することが挙げられる。BeF₂ は熔融状態において BeF₄²⁻ の四面体が密に連鎖し、SiO₂ と同様の構造を有することから高い粘度を示す。LiF や NaF が加わることで、それら四面体の構造が崩れ全体の粘度が低下することになるが、Li に比べて Na はその低減効果が小さいことが示された。

高温融体である熔融塩、特にフッ化物熔融塩に対する熱伝導率の実験測定は、高い腐食性や対流およびふく射といった擾乱の排除が難しいことから、極めて困難であることが知られている。よって数値解析による予測手法の確立が望まれるが、三元系のように多数の成分から構成される塩の様々な組成に対して、逐一数値計算を行うのは実質的に困難である。先行研究においてアルカリ金属ハロゲン化物塩の熱伝導率は、イオン質量と数密度によるスケーリング則が成立すると報告されている。以上から、LiF-NaF-BeF₂ 三元系の熱伝導率がこのスケーリング則によって整理されるのかを評価した。図 2 にスケーリング則に対する、熱伝導率の解析結果を示す。図 2 (a) はシステムごとにプロットを区別しており、図 2 (b) は同じ熱伝導率の値を BeF₂ 比ごとに分けたものである。図 2 から分かる通り、BeF₂ を含まない系において熱伝導率はスケーリング則と概ね一致するものの、BeF₂ 比が増加するにつれてスケーリング則からは外れていくことが確認された。これは混合塩中における、イオンサイズ、イオン質量、そしてカチオンの電荷の非対称性によるものと考えられる。

(2) 核分裂生成物のフッ化物塩が BeF₂ の物性へ及ぼす影響評価

液体核変換ターゲットの母材塩候補の一つとして BeF₂ を検討している。BeF₂ は 554 °C と比較的低融点であり、中性子捕獲反応断面積が小さく、中性子減速能が高く、さらに Be による中性子増倍反応が期待できることから核変換用に優れた材料である。よって、BeF₂ に核分裂生成物のフッ化物塩を組み合わせた液体核変換ターゲットを提案している。しかし、BeF₂ は極めて高い粘度を示すことが知られている。LiF-BeF₂ では、BeF₄²⁻ が連結する構造を Li が断ち切ることによって、粘度を低下させることが明らかとなっている。本研究では、核分裂生成物のような比較的重い元素を BeF₂ へ添加した場合、イオンの構造や運動にどのように影響し、それにより粘度がどのように変化するかを分子動力学計算により評価した[2]。

図 3 に、ZrF₄-BeF₂ および LiF-BeF₂ の 1273 K における組成比ごとの粘度を示す。LiF-BeF₂ に対する計算結果は実験値とよく一致していることが確認される。ZrF₄-BeF₂ は LiF-BeF₂ に比して 3-4 倍の粘度を示す結果が得られた。両システムにおける Be の重合度と粘度の対応を図 4 に示す。ここで重合度とは、結合している四面体 BeF₄²⁻ の数の平均値と定義され、例えば重合度が 2 の場合、熔融塩中では四面体が 2 つつながった Be₂F₇³⁻ が最も多く形成されていることを意味する。LiF-BeF₂ および ZrF₄-BeF₂ のどちらにおいても、Be の重合度と粘度には線形関係があることが図 4 より確認できる。しかし、LiF-BeF₂ は ZrF₄-BeF₂ よりも低粘度であるにもかかわらず、ある組成においては ZrF₄-BeF₂ よりも高い重合度を示している。よって、Be の重合度により粘度が単純に決定されるのではないことが明らかとなった。

さらに粘度へ寄与する要因を明らかにするため、あるイオン同士の結合時間に対する分析を行った。あるイオンペアに対し、片方のイオンが第一配位圏内から

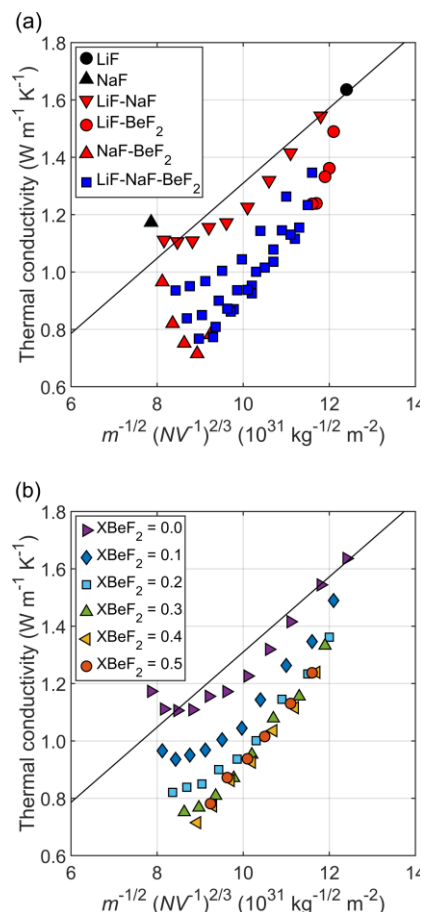


図 2 スケーリング則に対する熱伝導率 (温度 1273 K) : (a) システム別、(b) BeF₂ 比別[1]。

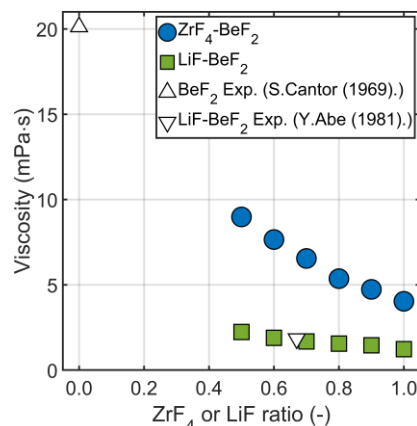


図 3 ZrF₄-BeF₂ および LiF-BeF₂ の粘度 (温度 1273 K) [2]。

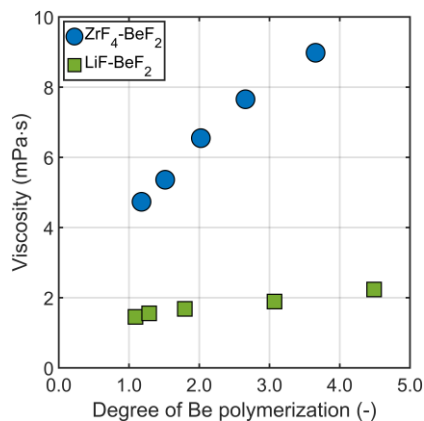


図 4 Be の重合度に対する粘度[2]。

その外に出ていくまでの相関関数を評価し、それが e^{-1} に達する時間をそのイオン結合の結合時間と定義する。また、熔融塩中のせん断応力の相関関数が e^{-1} に達する時間を Maxwell 時間と定め、これを構造緩和時間と呼ぶ。図 5 に、各系の組成に対するイオン結合の結合時間と Maxwell 時間の関係を示す。LiF-BeF₂ においては、BeF₂ 比の増大に伴い、Be²⁺-Be²⁺ の結合時間が上昇し、それと連動するように構造緩和時間が上昇している。したがって、当該系では Be²⁺-Be²⁺ ネットワークの緩和が、系全体の構造緩和を支配しており、粘度へ寄与していることを示している。一方で、ZrF₄-BeF₂ においては、BeF₂ 比の増大に伴い、Be²⁺-F⁻ を除くすべてのイオンペアの結合時間が上昇しており、これが ZrF₄-BeF₂ が高粘度を示す原因と考えられる。特に、構造緩和時間は Zr⁴⁺-F⁻ と Be²⁺-F⁻ の結合時間と連動していることから、これらの結合時間が系全体の構造緩和時間、すなわち粘度へ寄与していることが示された。

本分析を通じて、ZrF₄ のような共有結合性の強いフッ化物は Be と同様に F⁻ イオンと強く結びつくため、BeF₂ の粘度低減に寄与しないことが明らかとなった。粘度低減のためには LiF のようなイオン結合性が強いフッ化物が望ましいと考えられ、長寿命核分裂生成物の中では CsF が粘度低減に寄与する可能性が示唆される。本知見は熔融塩核変換ターゲットの材料設計において指針を与えるものである。

(3) フッ化物熔融塩中における核分裂生成物元素の酸化還元電位の予測評価

フッ化物熔融塩に添加する長寿命核分裂生成物の中、Cs や Zr は高い溶解度を示すことが既に実験的に明らかにされているが、その他の Pb や Sn といった元素の挙動については明らかにされていない。これら元素のフッ化物熔融塩中での挙動を評価するために、密度汎関数理論 (DFT) 計算に基づいた分子動力学 (MD) 計算による予測評価を試みた。熔融塩溶媒は LiF-BeF₂ とし、長寿命核分裂生成物の中から Pd および Sn を、さらに酸化還元電位の実験値が報告されている Cr および Fe について評価を実施した。

表 1 にそれぞれ、DFT-MD 計算結果、実験測定値、熱力学データベースの標準生成ギブズエネルギーから予想される酸化還元電位をそれぞれまとめる。Cr(II)/Cr(0) については DFT-MD 計算結果と実験値はよく一致していたものの、Fe(II)/Fe(0) については両者には 1.5 V 以上の差が見られた。Pd および Sn についても評価したが、標準生成ギブズエネルギーからの予測値との差が極めて大きく、さらに計算資源の制限から十分な統計量を確保できていないことから、数値の妥当性については疑わしいものがある。今後本手法の妥当性評価のため、酸化還元電位の数値解析予測手法の確立に向けて実験測定値との比較評価等が必要である。

表 1 LiF-BeF₂ 中における各元素の酸化還元電位

Redox couples	Redox potential/V vs. F ₂ /F ⁻		
	This study	Experimental data [3]	Thermodynamic data [4]
Cr(II)/Cr(0)	-3.43±0.87	-3.10	-3.21
Fe(II)/Fe(0)	-4.05±0.59	-2.47	-3.31
Pd(II)/Pd(0)	-3.16±0.74	N/A	-1.96
Sn(II)/Sn(0)	-5.16±0.67	N/A	-3.00

(4) フッ化物熔融塩の物性評価に対する機械学習分子動力学の適用性評価

前節(3)において長寿命核分裂生成物の酸化還元電位の評価を試みたが、密度汎関数理論 (DFT) 計算にもとづく分子動力学 (MD) 計算は極めて大きな計算コストが必要であり、今後他の元素も扱う場合には計算が困難となる。そこで近年では DFT による電子状態計算の情報を、機械学習によって再現させた上で分子動力学計算を行うという、精度と効率の両方を維持した機械学習 MD (MLMD) が精力的に進められている。本研究対象においても当該手法が適用できれば、複数の化合物を含む複雑な系に対しても MD 計算を実行でき、材料開発に大きく寄与するものと考えられる。以上から、機械学習分子動力学計算による予測手法の確立に向けて、当該手法のフッ化物熔融塩に対する適用可能性を評価する。シンプルな系であるアルカリフッ化物単元系塩 (LiF、NaF、KF、RbF、CsF) に対象を絞り、これらに対する機械学習 MD を用いた

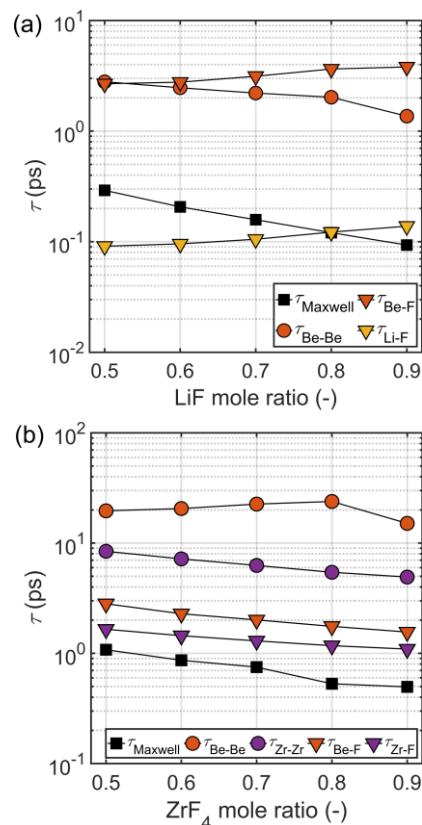


図 5 組成ごとのイオン結合時間と Maxwell 時間の関係: (a) LiF-BeF₂, (b) ZrF₄-BeF₂ [2]。

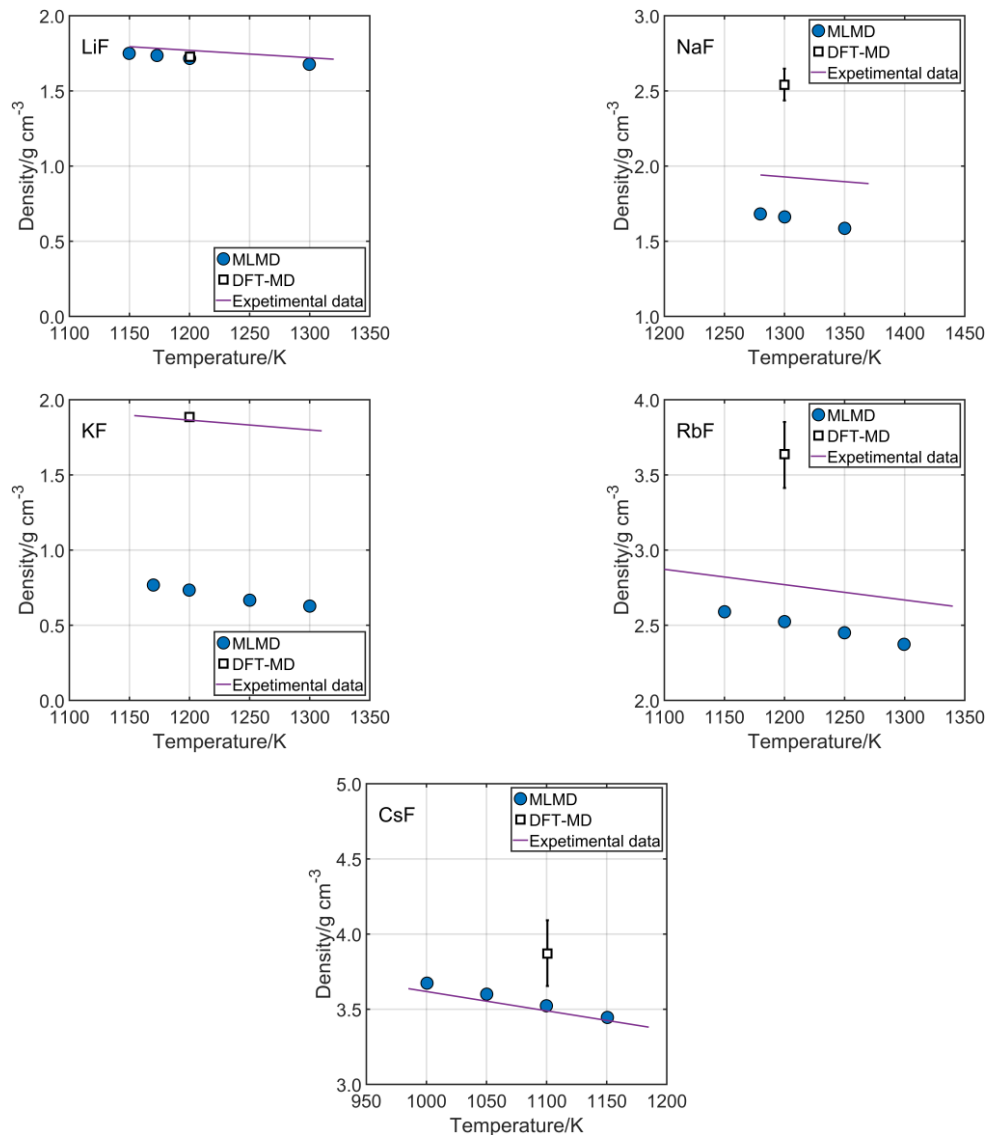


図6 アルカリ金属フッ化物溶融塩の密度温度依存性 (実験値[5])。

密度評価を実施した。

各アルカリ金属フッ化物溶融の密度評価結果を図6に示す。図6より、KFを除く4つの溶融塩に対して、機械学習MDの密度値は実験値と近い結果を示している。DFT計算において分散力を考慮するための手法は様々考案されているが、今回使用した非局所相関汎関数 rev-vdW-DF2のアルカリ金属フッ化物溶融塩に対する密度再現性は高いことが確認された。また、密度の温度依存性についても比較的よく一致しているが、機械学習MDの方が傾きが若干大きい傾向がみられる。KFについては機械学習MDによる密度は、実験値の半分程度と非常に大きな差がみられる。KFを除く4つの溶融塩に対して機械学習MDによる密度が実験値に近い値を示す一方で、その教師データとなるDFT-MDによる密度は、LiFを除いて機械学習MDや実験値とは一致しない結果となった。これは、DFT-MD計算のシステムサイズが64と小さいことによるものと考えられる。

本研究により、アルカリ金属フッ化物溶融塩の密度評価に対して、機械学習MDを適用できる可能性が示された。しかし、KFについては実験値に比べて大きく低下した値を示している。今後の課題として、KFのみにおいてみられるこの不一致の原因を特定するとともに、密度以外の物性評価に対する機械学習MDの適用可能性について評価を進める。

引用文献

- [1] H. Shishido, N. Yusa, H. Hashizume, Y. Ishii, N. Ohtori, Ann. Nucl. Energy 206 (2024) 110631.
- [2] H. Shishido, H. Hashizume, Fusion Eng. Des. 203 (2024) 114456.
- [3] H. W. Jenkins et al., J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 183-185.
- [4] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, (1995).
- [5] G. J. Janz, J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (1988) 1-309.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hiroki Shishido, Hidetoshi Hashizume	4. 巻 203
2. 論文標題 Numerical analysis of the viscosity of ZrF ₄ -BeF ₂ molten salts for nuclear transmutation using fusion neutron sources	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Fusion Engineering and Design	6. 最初と最後の頁 114456 ~ 114456
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.fusengdes.2024.114456	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Hiroki Shishido, Noritaka Yusa, Hidetoshi Hashizume, Yoshiki Ishii, Norikazu Ohtori	4. 巻 206
2. 論文標題 Numerical prediction of the heat transfer properties of Flinabe molten salt as a coolant in a nuclear system	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Annals of Nuclear Energy	6. 最初と最後の頁 110631 ~ 110631
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.anucene.2024.110631	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Masaki Shimizu, Hiroki Shishido, Hidetoshi Hashizume	4. 巻 2
2. 論文標題 Evaluation of the Applicability of Plutonium Transmuted From Minor Actinides by Fusion Reactor as Fertile Fuel in Boiling Water Reactor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proceedings of the 2021 28th International Conference on Nuclear Engineering	6. 最初と最後の頁 V002T05A014
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1115/ICONE28-65139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 穴戸博紀, 橋爪秀利, 相澤直人
2. 発表標題 燃料組成の調整による可変スペクトル溶融塩炉の研究 (2)分子動力学法を用いたLiF-BeF ₂ -ZrF ₄ -UF ₄ 混合溶融塩の密度評価
3. 学会等名 日本原子力学会2024春の年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 H. Shishido, H. Hashizume
2. 発表標題 Evaluation of the behavior of long-lived fission product compounds in molten fluoride salts for the development of transmutation target
3. 学会等名 2023 Joint Symposium on Molten Salts (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Shishido, T. Kitasaka, H. Hashizume
2. 発表標題 Numerical prediction of the physical properties of beryllium and long-lived fission product fluoride mixture for transmutation using fusion neutron sources
3. 学会等名 15th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 穴戸博紀, 清水雅生, 西原遥, 橋爪秀利
2. 発表標題 核変換機能を有する核融合炉を導入した核燃料サイクルにおける重元素フローの評価
3. 学会等名 第14回核融合エネルギー連合講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 軒天太, 穴戸博紀, 橋爪秀利
2. 発表標題 核変換ターゲット開発に向けた機械学習分子動力学計算によるBeF ₂ -CsFの物性評価
3. 学会等名 日本原子力学会 2022年秋の大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masaki Shimizu, Hiroki Shishido, Hidetoshi Hashizume
2. 発表標題 Evaluation of the Applicability of Plutonium Transmuted From Minor Actinides by Fusion Reactor as Fertile Fuel in Boiling Water Reactor
3. 学会等名 28th International Conference on Nuclear Engineering (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 穴戸博紀,
2. 発表標題 DFT分子動力学計算による溶融塩中の放射性廃棄物元素の溶解度評価
3. 学会等名 第53回溶融塩化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 穴戸博紀, 清水雅生, 橋爪秀利
2. 発表標題 核融合炉によるMA核変換より生成される偶数Puを層化した高速炉炉心特性評価
3. 学会等名 日本原子力学会 2021年秋の大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------