

溶融塩の国際会議報告記

財団法人 高輝度光科学研究センター

梅 咲 則 正

Report on the 20th EUCHEM 2004: Molten Salts Conference

Norimasa Umesaki

Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI/SPring-8)

2004年6月20日から25日の6日間にかけて、ポーランド・PiechowiceのホテルLASを会場として、ポーランド・Wroclaw大学とWroclaw工科大学が実行委員会（Wroclaw大学のA. Kisza教授がチェアマン）となって開催された「第20回欧州溶融塩国際会議（20th Euchem Conference on Molten Salts, Euchem 2004）」に参加した。参加者は欧州を中心に152名で、欧州以外は日本7名と米国5名であった。

会場のホテルLAS（写真1）は、ポーランド Lower Silesia 州の首都 Wroclaw から130 Km 程離れたドイツとチェコの国境付近の風光明媚な山岳地帯に所在していた。小職は、チェコのプラハからタクシーを利用して、3時間程かけて会場のホテルに行く事にした。チェコもポーランドもEU加盟国になって、ユーロが使えるかと当初思っていたが、このような状況で無く、特に、ポーランドでは（ただ、会場が辺鄙な場所のために、ここだけの現象かもしれない？）、ホテルや一般の店では現地通貨しか利用できない不便さを感じた。

研究成果報告数は口頭発表56件、ポスター

〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1
TEL 0791-58-0834
FAX 0791-58-0948
E-mail: umesaki@spring8.or.jp



写真1 EUCHEM2004 会場のホテルLAS

発表97件で、口頭発表は5件の総合講演、8件の基調講演、および43件の一般講演からなっていた。参加者は152名で、欧州以外は日本7名と米国5名であった。写真2に、会議の参加登録の様子を示す。

口頭発表のセッションは、以下に示すテーマが設けられ、広範な溶融塩とイオン性液体に関する科学技術についての講演があった。ポスター発表のセッションも、内容は概ね口頭発表のセッションのテーマに沿った講演からなっていた。会議は、口頭とポスター発表から構成されており、下記に示すようなセッションで研究発表が行われ、活発な討論が交わされた。



写真2 会議の登録風景

- セッション1：溶融塩とイオン性液体の物理化学的特性のI
- セッション2：溶融塩とイオン性液体の物理化学的特性のII
- セッション3：溶融塩とイオン性液体の分子構造と分光学
- セッション4：電気化学的研究
- セッション5：溶融塩とイオン性液体の電極学
- セッション6：溶融塩からのナノスケール電析
- セッション7：溶融塩とイオン性液体の応用研究

会議スケジュールは、2日目から3日間は連日、午前・午後各1つずつ、また5,6日目は午前に各1つ、計8つの口頭発表のセッションが設けられ、3,4日目の夜にはポスター発表のセッションが各1つ設けられた。

報告者は、現在、溶融塩の構造と物性の観点から核燃料の再処理への溶融塩の利用に関する産学連携プロジェクトに係わっている。このために、主にこの観点から各セッションやポスターセッションの研究発表を聴講したので、代表的な研究発表について紹介する。

○セッション1 「溶融塩とイオン性液体の物理化学的性質 I」

(Physicochemical Properties of Molten Salts and Ionic Liquids I)

- ① “*Modeling interfacial energies in systems, containing salts*”, G. Kaptay, Univ. of Miskolc, Hungary

ハンガリー・Miskolc大学のKaptay教授から、溶融塩を含む異なる相間の界面エネルギーと界面力に関するプレナリートークがなされた。一般論として、界面力は界面自由エネルギーの微分から得られるが、自由エネルギーの見積もりにおける同教授のモデルが紹介され、その有効性が議論された。個別論として、特にキャピラリーの界面力についての同教授の研究がレビューされた。

- ② “*Correlation between thermodynamic properties and crystal structure of the lanthanide (III) halides*”, L. Rycerz et. al., Wroclaw Univ. Tech., Poland

ポーランド・Wroclaw工科大学のRycerz教授から、使用済み核燃料の再処理におけるアクチニドとランタニドの分離の観点から、その基礎的知見としてのハロゲン化ランタニドの結晶構造と熱力学的性質の相関に関するキートークがなされた。ハロゲン化ランタニドの融点や融解のエントロピー変化とランタニドの原子番号との相関が議論され、種々のハロゲン化ランタニドが複数のグループに分類できること、さらにそのグループが、塩化ウラン、臭化プルトニウム、塩化鉄、および塩化アルミニウムにそれぞれ代表される結晶構造に分類できることが示された。

○セッション3 「溶融塩とイオン性液体の分子構造と分光」

(Molecular Structure and Spectroscopy of Molten Salts and Ionic Liquids)

① “*Development of new Raman spectroscopic techniques for the study of molten oxides up to 2200 K*”, G. Papatheodoru, FORTH/ICE-HT, Greece

ギリシャ・FORTH/ICE-HTのPapatheodoru教授から、2200 Kまでの超高温における溶融酸化物のラマン分光法の開発に関する先進的な報告がなされた。炭酸ガスレーザーを熱源として超高温環境を実現し、得られた強腐食性の溶融塩をガスフローにより液滴として空中に浮遊させて容器とは非接触で保持できるシステムについて詳しい報告がなされた。また、さらに紫外線レーザーを援用して高温輻射を軽減する方法についてもその有用性が指摘された。

② “*Spectroscopic studies of uranium in molten salts*”, C. A. Sharrad et. al., The Univ. Manchester, U.K.

英国・Manchester大学のSharrad博士から、核燃料廃棄物からウランを電気化学的に分離する方法で有用な反応媒体である溶融アルカリ塩化物中でのウラン元素の存在形態を電子吸収スペクトルとX線吸収スペクトルによって調べた結果が報告された。すなわち、浴成分としてLiCl-KCl, NaCl-CsClの各共晶組成, NaCl-KCl (1:1)とLiClを用いて、ウラン(III~VI)を成分とする様々な化学種の挙動が研究された。塩素化剤としてCl₂およびHClの存在下でこれらの種の溶解度、および酸素、水酸化物、水の存在による影響も調べられた。それらの結果、HCl存在下で700°CにおけるLiCl-KCl中にUO₂を溶解させた系では、EXAFSスペクトルからUO₂Cl₄²⁻の存在が推測された。また、ウランの化学種について、溶融状態と冷却後の状態で比較され

た結果、LiCl中のUCl₄は750°Cでは長距離秩序が観測されたが、冷却した後では長距離相関は無いことが示された。

③ “*Structure of molten LaF₃ and alkali fluoride mixtures*”, H. Matsuura et. al., Tokyo Inst. Tech., Japan

東京工業大学の松浦博士から、LaF₃, LaF₃-MF (M=Li, Na, K)の各系において、各系における局所構造の違いとその温度依存性を調べる目的で、室温から1223 KまでのXAFS測定をおこなって動径分布関数を求めた結果が報告された。また、La³⁺の周りのCl⁻の配位数も評価された結果、LaFでは、9配位でLa-Fの距離は、2.4-2.65 Åであることが示された。また、各塩においてLa-Fの距離は昇温とともに短くなることと、この傾向は混合させたアルカリイオンの種類に依らないことも示された。

○セッション4 「電気化学的研究」
(Electrochemical Studies)

① “*Electrochemistry of uranium in LiCl-KCl melt: methodical aspects, kinetic parameters and thermodynamic properties*”, S. A. Kuznetsov et. al., Kola Science Centre RAS, Russia

ロシア・Kola科学センターのKuznetsov博士から、723-823 Kでの溶融LiCl-KCl中のUCl₄とUCl₃の電気化学的挙動について報告された。

② “*Electrochemical studies of selected actinides and lanthanides in molten LiF-NaF-KF*”, P. Soucek et. al. (Nuclear Research Institute Rez. Plc., Czech Republic)

チェコ・核研究所のSoucek博士から、溶融塩浴中のU, Th, Nd, Gd, Euの各フッ化物について、これらの化合物を溶融塩浴から電気化学的に分離するプロセスの設計に

役立てることを目標として、これらの化合物の電気化学的挙動を調べた結果が報告された。

○セッション5 「熔融塩とイオン性液体の電極学」

(Electrodeics in Molten Salts and Ionic Liquids)

① “Uranium(IV) electroreduction process in molten fluoride”, P. Taxil et. al., Univ. P. Sabatier, France

フランス・P. Sabatier 大学の Taxil 教授から、核燃料廃棄物の熔融塩を用いた再処理工程における技術開発に寄与することを主な目的として、熔融塩浴に熔融フッ化物を用いて、浴中のアクチノイドとランタノイドを分離するための指針を得るためにその電気化学的挙動を調べた結果が報告された。これらの浴中の U(IV) と U(III) は連続的に還元されることによって処理されるが、不活性な Ag や Mo, Ni, 鋼の電極を用いて、720°C における熔融 LiF-NaF-UF₄ 中の U(IV) の還元過程がサイクリックボルタンメトリー、直接および逆クロノポテンショメトリー、矩形波ボルタンメトリーにより調べられた結果、U(IV) の還元は、1. U(IV) + e⁻ → U(III), 2. U(III) + 3e⁻ → U(0) の 2 段階で連続的に進むこと、また 1 の段階も 2 の段階も熔融塩の拡散に支配されることが示された。また、800°C において、相図から予測されるように U-Mo, U-Ni, U-Fe の合金が形成することが示された。

② “Electrochemical investigation to access to plutonium properties in CaCl₂ and gallium liquid media at 1073 K”, S. Ched'homme et. al., CEA/Valduc; DTMN/SRPU, France

フランス・CEA の Ched'homme 博士から、1073 K において熔融塩中および液体 Ga

中の Pu の電気化学的性質を調べた結果が報告された。用いた電解浴としての熔融塩は、2 種類で CaCl₂ と NaCl と KCl の共晶組成の塩で、1073 K での熔融 CaCl₂ 中の Pu(III)/Pu(0) の標準電位は、サイクリックボルタンメトリーとクロノアンペロメトリーを用いて調べられ、その結果、両方の方法から得られた値は同じで -2.51 V であり、また液体 Ga 中の Pu の活性係数の対数は、-7.2 であることが示された。Pu(III)/Pu(Ga) の標準電位は、熔融 CaCl₂ 中では、-1.91 V であり、NaCl-KCl 中では -1.97 V で浴成分に概ね依存しないことも示された。

○ポスターセッション I

① スペイン・Valladolid 大学の Castrillejo 博士から、酸化物電解法において、アクチノイドとランタノイドを分離する方法の開発のため、熔融 LiCl-KCl 中において電極材料として、W, Cd, Bi, Al などを用いて、希土類イオンの電気化学的性質を調べた結果が報告された。熔融塩浴中の希土類イオンを電極に金属として析出させ、クロノポテンショメトリー測定を行って各希土類金属の生成ギブス自由エネルギーを求めた結果、その値は Y のみ他の希土類金属よりも 20 kJ mol⁻¹ 大きく、Y 以外の希土類金属は同じ値になることが示された。測定された温度範囲は 700 K から 825 K であるが、いずれの金属もその温度依存性は正であり、Y については、-160 kJ mol⁻¹ (700 K), -145 kJ mol⁻¹ (825 K) で Y 以外の希土類金属では、-180 kJ mol⁻¹ (700 K), -170 kJ mol⁻¹ (825 K) と報告された。

② 英国・Leeds 大学の Griffiths 教授から、熔融塩を用いる酸化物電解法の技術開発に寄与するため、浴中に存在して Sr と Y の同位体の崩壊によって生じ、高い濃度で存在する Y と Zr について、EXAFS と

XANES を用いてその局所構造を調べた結果が報告された。浴成分には LiCl を主成分とする熔融塩が用いられ 750°C で測定された結果、Y の周りの Cl の配位数は 6 で Y-Cl の距離は 2.62 Å であること、また Y-Y の距離は約 4 Å で、隣接する YCl_6^{3-} は配位子である 2 つの Cl を共有した八面体であること、Cl-Y-Cl の角度は 80° であること、これに対して Zr では、Zr(IV) の ZrCl_6^{2-} が生成し Zr-Cl 距離が 2.27 Å であることが示された。

熔融塩を扱った研究を対象とする国際会議としては、EuChem on Molten Salts 以外には、MS シリーズがあるのみで、特にこれまで高温熔融塩に重点を置いてきた本会議はその研究者

には貴重な機会である。近年は室温熔融塩の研究が盛んで、米国の研究者の多くはそちらに傾倒しているが、欧州の研究機関には高温熔融塩の研究に従事する研究者が多く在籍し、EuChem on Molten Salts は常に欧州で開催される点で彼らが参加しやすく、これだけの高温熔融塩研究者が定期的に一堂に会するのは唯一の機会と位置づけられる。今回は、4 年前の前々回に比べて研究手法としてラマン分光法を専門とした研究者が大幅に減っていて少々残念であったが、それでも高温熔融塩&ラマン分光法のフィールドで議論の展開できる会議として、原子力関係者やラマン関係者と意見交換できたのは有意義であった。