論文特集「熔融塩の化学」

(日本化学会誌, 1982, (6), p.942~946)

© 1982 The Chemical Society of Japan

イオン性融体の密度推定法

(1981年10月31日受理)

古川 和男*・大野 英雄・高木 喜樹**

本論文では、融点における分子容 V_m を各構成イオンの最密充填させた場合と仮定して求めた理論的イオンモル体積 V_i 、電子分極率 α_i 、ならびに電荷 z_i およびイオン半径 r_i の比 z_i/r_i を用いて解析し、高放射性物質などで測定が困難な系の密度推定法を開発する試みを行なった。単純イオンからなるアルカリハロゲン化物単塩、アルカリ土類ハロゲン化物単塩（ただし、錯イオンを形成する Be および Mg 塩は除く）およびそれらの二成分系混合塩は実用的にももっとも重要な熔融塩溶媒群である。これらの塩のデータは、 $y = V_m / \sum V_i$ を $X = \ln[\sum (z_i/r_i)^3 \cdot (\sum \alpha_i)^{4/3}]$ に対してプロットすると一つの曲線上によく乗り、測定値の誤差は $\pm 10\%$ 程度である。しかし、錯イオンを形成する場合は複雑で、錯イオンの実効体積ならびに有効な電子分極率の評価にはさらに検討を要する。

1 緒 言

熔融塩は、核化学を含む高温反応媒体および熱輸送・熱貯蔵媒体としてエネルギー工学への利用拡大が期待されるようになってきた。しかし、その無限にある組成からの選択は、有効な物性値予測法の確立を必要としている。蓄熱の応用にあたって、単位体積あたりの熱容量がもっとも必要なデータであり、さきに定圧モル熱容量の推定法¹⁾を提示したが、つぎに密度が必要である。

密度は、液体においてももっとも本質的な物性値であるといえよう。しかし、液体における密度測定は予想以上に困難であり、また熔融塩には非常に多くの種類があるため、データはきわめて不十分である。もしある程度の信頼度で手軽に予測できるならば、とくに高価なもの、あるいは高放射性物質などに適用でき、R & D 推進への便宜は多大と考えられる。たとえば、著者らは熔融塩発電炉²⁾と組み合わせることにより、将来きわめて有望かつ合理的なトリウム核燃料サイクルを確立できる新しい構想の加速器熔融塩増殖炉³⁾（核分裂性物質 ^{235}U 生産・増殖装置）の研究を進めている。それに対する候補熔融塩を探索しているが、その組成最適化に密度情報が必要である。実測には、核燃料物質および放射性物質を含む巨額な経費を要する。本報告はこれらの打開のため

の試みであり、主として錯イオンを形成しない単純なアルカリハロゲン化物塩、アルカリ土類ハロゲン化物塩（Be, Mg 塩は除く）および二成分混合塩の解析結果について報告することとする。

2 液体の密度を支配する条件

2.1 温度-融点

密度 d は温度および圧力に支配される状態量であるが、本報告では常圧で融点 T_m における密度 d_m のみを対象とする。 T_m は、広範な物質群で準相応状態点と考えられるからである。

2.2 単原子液体の場合

単原子液体の d_m については、すでに考察を終えている⁴⁾。融点における動径分布関数 (RDF) の第一極大距離 r_1^1 の 87% に相当する近似的剛体球直径を考え、その最密充填体積を V とするならば、融点における体積は $1.67V$ となる。もし、 r_1^1 を直径とする剛体球の最密充填体積を基準とすれば、その $10/9 = 1.11$ 倍となっている。また r_1^1 の球が占める実体積（隙間は除外）を V_0 とすれば、その $(10/9 \div 0.74) V_0 = 1.50 V_0$ が融点における体積となる。

2.3 二元系剛体球の場合（非均一球混合物）

熔融塩は少なくとも二元系であるから、「不規則に充填された二元剛体球混合体の体積は、半径比が少なくとも 2 以下であれば、成分のおおのからなる一元剛体球の不規則充填体積の和と一致する」という経験則が参考となる。すなわち、球半径 R_L (大球) と R_S (小球) である 2 種の不規則充填系（充填密度 0.637）があれば、混合時における充填密度は実験値から内挿すると、ほぼ図 1 のようになる⁵⁾。これは横軸が体積比なので球数の分率に改めると図 2 のようになる。比が 3 ぐらいでも 1:1 組成で約 1.5% の体積減少にすぎないことが明らかであろう。

5) K. Furukawa, *Nature*, 184, 1209(1959); *Sci. Rept. RITU*, A12, 368(1960); 日本金属学会誌, 23, A322 (1960).

日本原子力研究所燃料工学部高温融体材料研究室, 319-11 茨城県那珂郡東海村

** 東京工業大学工業材料研究所, 227 横浜市緑区長津田町
1) 古川和男, 大野英雄, 日本金属学会年会講演予稿集, p.247 (1978).

2) 古川和男, 日本機械学会誌, 82, 251(1979); 原子力工業, 24, 9(1978).

3) 熔融塩増殖炉研究専門委員会編, “熔融塩増殖炉 (改定増補版)”, 日本原子力学会 (1981); 日本原子力学会誌, 22, 155(1980); 古川和男, 原子力工業, 26, 56(1980).

4) K. Furukawa, K. Tsukada, Y. Nakahara, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 18, 79(1981); 古川和男, 熔融塩, 24, 119 (1981).

Fig. 1 Packing fraction of binary rigid-sphere mixtures against the volume fraction between large and small spheres⁶⁾

Fig. 2 Packing fraction of binary rigid-sphere mixtures against the fraction of the number of small-spheres with that of the large ones⁶⁾

2.4 イオン性液体の場合

イオン性液体においては、少なくとも正負2種の電荷をもった粒子からなっている。平均的な配置構造に対しては、各イオンが標準的な結晶内イオン半径をもつ球状イオンによく近似(球近似)できる。したがって、イオン間相互作用は二体ポテンシャルで示してよいと思われる。しかし詳細に検討してみると、球近似では十分といえないことが明らかにされている。イオン性液体中で

6) 古川和男, 日本金属学会秋期大会発表, J-II-20 (1974)。

Fig. 3 The volume change ($\Delta V_m/V_m^s$) of alkali halides against the ionic radius ratio (r_o/r_a)⁸⁾

ΔV_m is equal to V_m^l/V_m^s , where V_m^l and V_m^s are the molar volume of alkali halide in liquid and in solid phase at the melting point, respectively.

Fig. 4 The relationship among the volume change by the fusion, the electronic polarizability, α , and the ionic radius ratio of the alkali halides⁹⁾

は、結晶内と異なり、各イオンに作用する電場は球対称から偏移しており、イオンは分極され変形する。著者らはこれを可変形イオン模型 (deformable ion model) と名付けている⁷⁾。この効果は、陽・陰イオン半径の和 (r_o/r_a) ならびに陽・陰イオン半径の比 (r_o/r_a) とならんで、二元系アルカリハロゲン化物液体の構造を支配する重要因子の一つである。

この証拠の一部は、すでにアルカリハロゲン化物液体の融解にともなう体積変化ならびに電気伝導度の活性化エネルギーの解析により示した⁸⁾ (図 3~5)。さらには、最近の電子計算機実験⁹⁾により計算された RDF の第一極大距離 (r_{001}) は X 線または中性子線回折実験から求めた測定値 (r_{0xp}) よりもつねに短くなっているという事実⁷⁾, すなわち,

$$\Delta r = r_{0xp} - r_{001} = 0.1 \sim 0.3 \text{ \AA}$$

によっても支持されていると思われる。これに対する Sangster ら⁹⁾ の Shell model では球対称的な変形のみとり入れられている

7) K. Furukawa, H. Ohno, Proc. 3rd International Symp. on Molten Salts (Electrochem. Soc.), Proc. Vol. 81-9 (1981) p.36~51; 大野英雄, 古川和男, 日化, 1982, 934 参照。

8) K. Furukawa, Discuss. Faraday Soc., 32, 53 (1962)。

Fig. 5 The relationship among the activation energy, E_a , of electrical conductivity at the melting point, the melting temperature, T_m , the electronic polarizability and the ionic radius ratio of the alkali halides⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾

ため、十分な変形効果は現われないと思われる。なお、また LiF 分子の理論的な電子密度分布解析結果¹⁰⁾も上記の結論をよく支持していると見られる。

したがって、この変形効果は d_m にも影響すると推定される。

3 イオン性液体の密度

3.1 単純イオンからなる場合

単純なイオンの集団として、つぎの四つの場合が考えられる。

すなわち、

- (a) アルカリハロゲン化物単塩
- (b) アルカリ土類ハロゲン化物単塩 (ただし, Be, Mg 塩は除く)
- (c) (a)同志の混合熔融塩
- (d) (a)と(b)の混合熔融塩

である。これらは実用的にももっとも重要な熔融塩溶媒群である。

液体のもつ体積は、まずその構成粒子-イオンの体積の和として表現できるであろう。液体の T_m での分子容を V_m とする。またそれを構成する各粒子 (イオンまたは錯イオン) のみを最密充填させたと仮定して求めた理論的イオンモル体積を V_i とする。したがって ($\sum V_i$ は各構成粒子の仮想的イオンモル体積 V_i の化学量論的総和である。すなわち, LiF では Li イオンのイオンモル体積 V_{Li} と F イオンのそれ V_F の和 ($V_{Li} + V_F$) であり, $CaCl_2$ では ($V_{Ca} + 2V_{Cl}$) である。 V_m と $\sum V_i$ を比較すると、

$$y \equiv V_m / \sum V_i = 1.0 \sim 2.0 = A \times F \quad (1)$$

の範囲の値を示し、ある標準値 A が補正項 F によって物質ごとに変えられているように思われる。

この F の関数形は明らかでないが、著者らの可変形イオン模型

9) M. J. L. Sangster, M. Dixon, *Adv. Phys.*, **25**, 247 (1976).

10) R. F. W. Bader, W. H. Henneker, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3063 (1965).

Table 1 Electronic polarizability α_i ⁽¹²⁾ and radius r_i ⁽¹¹⁾ used for the density estimation

	$r_i / \text{\AA}$	α_i
Li^+	0.59	0.03
Na^+	1.02	0.41
K^+	1.38	1.33
Rb^+	1.52	1.98
Cs^+	1.67	3.34
Be^{2+}	0.27	(0.008)*
Mg^{2+}	0.57	(0.094)*
Ca^{2+}	1.00	1.1
Sr^{2+}	1.18	1.6
Ba^{2+}	1.35	2.5
Al^{3+}	0.39	(0.052)*
F^-	1.33	0.64
Cl^-	1.81	2.96
Br^-	1.96	4.16
I^-	2.20	6.43

(*) : Pauling⁽¹³⁾

に基づくならばイオン半径比、電子分極率 α_i およびイオンが周囲におよぼす電場 z_i/r_i (z_i は荷電数) を因子としていと考えられる。なおイオン半径は Shannon⁽¹¹⁾ の値を、 α は Tessman⁽¹²⁾ と Pauling⁽¹³⁾ の値を用いた。計算に用いた基本的パラメーターの値を表 1 に示す。文献(8)の解析を参考とするならば、無次元的量を用いて近似し、

$$F \equiv F \left\{ \sum_i (z_i/r_i)^3, \sum_i \alpha_i \right\} \quad (2)$$

となるであろう。しかし、つぎの関数形を用いると、もっともよく一曲线で示される。

$$F \equiv F \left\{ \ln \left[\sum_i (z_i/r_i)^3 \cdot (\sum_i \alpha_i)^{1/3} \right] \right\} \equiv F(X) \quad (3)$$

アルカリハロゲン化物単塩ならびにアルカリ土類単塩の結果を図 6 に示す。またこれらの混合塩の結果を図 7 に示す。実測値からの y は最適化曲線の上によく乗り、推算に十分利用できるであろう。

3.2 錯イオンを形成する場合

錯イオンの形状、電荷および運動状態、安定性などの情報が必須であり、結果は単純ではない。

錯イオンを考慮した計算では、錯イオンの三次元的空間状態も取り入れた。Be および Mg のハロゲン化物単塩ならびに AlF_3 混合塩に関する解析を試みた。Be および Mg のハロゲン化物単塩 BX_2 は $1/2 B + 1/2 (BX_4)$ とし、錯イオン BX_4 の三次元的完全自由回転を仮定した場合 (FREE ROTATION) と、結晶化学的に求めた錯イオン実体積を用いた場合 (NON ROTATION)

11) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976).

12) J. R. Tessman, A. H. Kahn, W. Shockley, *Phys. Rev.*, **92**, 890 (1953).

13) L. Pauling, "The Nature of the 'Chemical Bond'", Cornell University Press, Ithaca, 3rd. ed. (1960).

14) 古川和男, 大野英雄, 日本金属学会秋期大会発表, IS₃・6 (1975).

Fig. 6 Density estimation of simple molten salts at the melting point

+ : Alkali halide
 △ : Alkaline-earth halide

Fig. 7 Density estimation of binary molten salts at the melting point

+ : Alkali halide mixture
 △ : Alkali halide and alkaline-earth halide mixture

について解析した。また AlF_3 混合塩に関しては、 $3\text{BF} \cdot \text{AlF}_3 = 3\text{B} + (\text{AlF}_6)$ とし Be および Mg のハロゲン化物単塩の場合と同様な解析を行なった。計算に用いたパラメーターは表 1 にあわせ示した。

解析で得られた結果の要点を示すとつぎのようになる。

- 遊離イオンとして $\sum V_i$ を計算したのでは代表できない。右上方に偏ってしまう。
- 結晶化学的に求められた錯イオン実体積を用いると、左に移行するが、実効体積を小さく見積りすぎる。
- 錯イオンの自由回転を仮定すると、 y が小さくなりすぎ

る。現実はいずれの中間にある。

- 錯イオンの実効体積ならびに有効電子分極率の評価には、さらに検討を要する。

4 結 論

融点における密度を各構成イオンを最密充填させたとして仮定して求めた理論的イオンモル体積 V_i 、電子分極率 α_i ならびに電荷 z_i およびイオン半径の比 z_i/r_i を用い解析し、つぎの結論を得た。

- アルカリハロゲン化物単塩、アルカリ土類ハロゲン化物単塩（ただし、錯イオン形成が考えられる Be および Mg 塩は除

く), およびそれらの二成分系混合塩のデータは $\pm 10\%$ 以内の幅で一つの曲線により示すことができる。SrF₂ および BaF₂ の場合偏りがかなり見られ, 原因は不明であるが, 高温での測定点

が少なく誤差が含まれているとも考えられる。

(2) 錯イオンを形成する場合は複雑であり, 錯イオンの実効体積ならびに有効な電子分極率の評価にはさらに検討を要する。

Special Articles on Molten Salt Chemistry

Density Estimation of Ionic Melts

Kazuo FURUKAWA*, Hideo OHNO and Yoshiki TAKAGI**

*Molten Materials Laboratory, Division of Nuclear
Fuel Research, Japan Atomic Energy Research
Institute; Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki 319-11 Japan*

*** Research Laboratory of Engineering Materials,
Tokyo Institute of Technology; Nagatsuda,
Midori-ku, Yokohama-shi 227 Japan*

The molar volume of molten salts, V_m at the melting point, T_m were analyzed using the following parameters; electronic polarizability α_i , the ratio of the charge and radius z_i/r_i and the theoretical molar volume V_i obtained by assuming the closed packing of ions. In single and binary molten salts such as alkali halides and alkaline earth halides except beryllium and magnesium salts having complex anions, the reduced molar volumes $Y = V_m / \sum V_i$ lie on a single curve against $X = \ln[\sum (z_i/r_i)^3 \cdot (\sum \alpha_i)^{4/3}]$ within the error of $\pm 10\%$ (Figs. 6 and 7). For the molten salts with complex anions, it is necessary to obtain further information on the effective volume and the electronic polarizability of the complex ions for the estimation of the density.