



JP0250136

JAERI-Tech  
2002-018



電池活物質としてのアクチノイドの有効利用  
－電池活物質としてのウランの有効利用－  
(原子力基礎研究 H10-034-2)  
(委託研究)

2002年3月

山名 元\*・森山 裕丈\*・浅野 秀樹\*・塩川 佳伸\*  
山村 朝雄\*・長谷川 一希\*・木村 昭裕\*・梅北 哲史\*

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

---

©Japan Atomic Energy Research Institute, 2002

編集兼発行 日本原子力研究所

電池活物質としてのアクチノイドの有効利用  
—電池活物質としてのウランの有効利用—  
(原子力基礎研究 H10-034-2)  
(委託研究)

日本原子力研究所東海研究所物質科学部  
京都大学原子炉実験所  
山名 元<sup>\*1</sup>・森山 裕丈<sup>\*1</sup>・浅野 秀樹<sup>\*1</sup>  
塙川 佳伸<sup>\*2</sup>・山村 朝雄<sup>\*2</sup>・長谷川 一希<sup>\*2</sup>・木村 昭裕<sup>\*2</sup>・梅北 哲史<sup>\*2</sup>

(2002年1月18日受理)

アクチノイド元素の電池活物質としての有効な利用法を切り開く研究開発の一環として、溶融塩系ウランソーラー電池あるいはそれに代わるウラン溶融塩電池概念について検討することを目的とし、有望な電池概念の検討を行った。その結果、塩化物溶融塩を用いた“U(Bi)-Cl<sub>2</sub>”電池について着目し、この基礎的な特性の評価のために、UCl<sub>3</sub>の代替としてLaCl<sub>3</sub>を用いて電気化学的な還元の特性について調べた。起電力測定法により、液体Bi中でのラントノイド金属の活量係数を調べ、液体Bi中での溶質金属の熱力学的な系統性を明らかにした。サイクリックボルタメトリによりLaの電解特性を調べ、固体陰極への電解析出の特性、液体BiへのLaの還元溶解の特性、BiCl<sub>3</sub>とLaCl<sub>3</sub>の同時析出による金属間化合物の形成による還元波の特性を明らかにした。これらの結果により得た熱力学的特徴と電気化学的な特徴をもちいて、塩化物溶融塩を用いた“U(Bi)-Cl<sub>2</sub>”電池の性能について予測を行った。更に、溶融塩中のウランの溶存状態分析を行うために溶融塩紫外可視吸光分光を行う系を構築し、NdCl<sub>3</sub>の吸光スペクトルにより測定系の特性を調べ、この系における吸光分光手法として確立した。

---

本研究は、日本原子力研究所の平成10, 11, 12年度「原子力基礎研究推進制度」の支援により実施した研究の成果である。

東海研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

京都大学：〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町野田

\*1 京都大学原子炉実験所

\*2 東北大学金属材料研究所

Utilization of Actinide as Cell Active Materials  
Effective Utilization of Uranium as Battery Active Material  
(JAERI's Nuclear Research Promotion Program, H10-034-2)  
(Contract Research)

Hajimu YAMANA<sup>\*1</sup>, Hirotake MORIYAMA<sup>\*1</sup>, Hideki ASANO<sup>\*1</sup>,  
Yoshinobu SHIOKAWA<sup>\*2</sup>, Asao YAMAMURA<sup>\*2</sup>, Kazuki HASEGAWA<sup>\*2</sup>,  
Akihiro KIMURA<sup>\*2</sup> and Satoshi UMEKITA<sup>\*2</sup>

Department of Materials Science  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

Research Reactor Institute  
Kyoto University  
Kumatori, Sennan-gun, Osaka-fu

(Received January 18, 2002)

As a part of the research to explore the advantageous utilization of actinide elements as battery active materials, the concept of the uranium battery using molten salts was studied. As a result of the comparative evaluation on the redox-flow-battery and other secondary battery, U(Bi)-Cl<sub>2</sub> battery using molten chloride was selected. As the substitute of UCl<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub> was tested for analyzing its properties of electrochemical reduction. By Electro-motive-force measurement, the activity coefficient of some lanthanide metals in liquid bismuth was determined. By cyclic voltammetry, electrochemical properties, such as electro-deposition characteristics, reductive dissolution of La metal into liquid Bi, co-deposition of La and Bi by forming binary intermetallic compounds, were investigated. For the purpose of developing a technique to analyze the chemical status of U in molten salt, high temperature UV-Visible Spectrophotometry device was developed, and it was tested with NdCl<sub>3</sub>.

---

This research was supported by the JAERI's Research Promotion Program(JANP) in 1998, 1999, and 2000.

\* 1 Research Reactor Institute, Kyoto University

\* 2 Institute of Material Research, Tohoku University

**Keywords:** Depleted Uranium, Uranium Battery, Molten Salt, Liquid Bismuth, Cyclic Voltammetry

This is a blank page.

## 目 次

1. 緒言	1
2. 研究の背景と溶融塩ウラン電池	2
2.1 劣化ウランの蓄積と電池利用	2
2.2 劣化ウラン電池の体系	3
3. 溶融塩ウラン電池の概念検討	3
3.1 基本的見解など	3
3.2 劣化ウラン溶融塩電池概念	4
4. 塩化物溶融塩電池についての考察	8
4.1 溶媒金属の選定	8
4.2 電池の性能評価	9
5. 液体 Bi 中での金属の活量係数の測定	10
5.1 実験手法	10
5.2 热力学的背景	10
5.3 結果と考察	11
5.4 液体 Bi 中でのウランの過剰自由エネルギー	15
6. 塩化物溶融塩中でのランタノイドのボルタンメトリ測定	16
6.1 実験の背景	16
6.2 溶融塩電気化学測定系の構築	16
6.3 実験手順および条件	18
6.4 結果及び考察	19
7. 塩化物溶融塩中でのランタノイドの紫外可視分光	26
7.1 分光測定系の構築	26
7.2 ランタノイドの紫外可視吸収分光	26
8. 塩化物溶融塩を用いた”U(Bi)-Cl <sub>2</sub> ”電池の平衡電圧の評価	28
9. LaCl <sub>3</sub> を用いた溶融塩電池のデモンストレーション	30
10. まとめ	32
参考文献	33

## Contents

1. Introduction	1
2. Objective of the Research and Molten Salt Uranium Battery	2
2.1 Accumulation of Depleted Uranium and its Utilization as Battery	2
2.2 Depleted Uranium Battery	3
3. Conceptual Study of Molten Salt Uranium Battery	3
3.1 Primary View and Policy	3
3.2 Concept of the Uranium Molten Salt Battery	4
4. Consideration on the Concept of Molten Chloride Battery	8
4.1 Selection of the Solvent Metal	8
4.2 Performance of the Battery	9
5. Determination of the Activity Coefficient of Lanthanide Metals in Liquid Bismuth	10
5.1 Experimental Technique	10
5.2 Thermodynamic Background	10
5.3 Results and Discussion	11
5.4 Excess Free Energy of Uranium in Liquid Bismuth	15
6. Voltammetric Analysis of Lanthanides in Molten Chloride	16
6.1 Experimental Background	16
6.2 Establishment of Electrochemical Measurement Device	16
6.3 Experimental Procedures and Conditions	18
6.4 Results and Discussion	19
7. UV/Vissible Spectrophotometry of Lanthanides in Molten Chloride	26
7.1 Establishment of Measurement System	26
7.2 UV/Vissible Spectrophotometry of Lanthanides	26
8. Evaluation of the Open Voltage of U(Bi)-Cl <sub>2</sub> Battery	28
9. Demonstration of Molten Salt Battery Using LaCl <sub>3</sub>	30
10. Summary	32
References	33

## 1. 緒言

エネルギー資源は産業や生活にとって不可欠なものであるが、日本のエネルギー自給率はきわめて低い（1997年でエネルギー輸入依存度は95%）。戦後日本は産業の根幹部分を工業に頼っており民生エネルギー消費も大きいため、エネルギー政策は日本にとって大変大きな問題と言える。日本の最終エネルギーの約20%は電力であり、その約30%は原子力で賄っている。また、エネルギー資源を外交的に安全に確保するためのエネルギー源多様化政策（ベストミックス ポリシー）や地球温暖化対策としての二酸化炭素の排出量削減の面で、原子力発電はかなりの寄与をしていると考えられる。このように、原子力の、エネルギー源としての重要性は自明であるが、原子力にはその安全性に対するパブリックアクセプタンスの問題、放射性廃棄物の発生の問題のようにきわめて本質的な課題が付随している。この中でも特に、原子力利用に伴い発生する廃棄物の問題は、従来から大きな議論の対象となっている。

一方で、エネルギーおよび資源利用の一般論として、(1)天然資源のエネルギー効率を最大限にするため、採取した資源は徹底的に利用する、(2)ある系において消費され発生した物質は可能な限りその系内で処分あるいは有効利用を考えるべく系外のものに依存しないようにする、(3)環境になるべく悪影響を及ぼさないシステムであるべき、という3つの基本理念が今後の社会にとって不可欠になると見えられる。従来の原子力が、世界から集めてきた天然資源（天然ウラン）から価値のある部分だけを抽出して利用し、残渣物質や発生する廃棄物をほとんど利用することなく、ワンスルーオ方式で利用していたことは、このような、将来的な資源利用のるべき姿にはあまり整合していなかったと考えるべきである。

一般的には、原子力で発生する放射性物質の問題が最も取り上げられるが、原子力利用（核燃料サイクル）において物質流として最も大きなものがウランである事が忘れられがちである。軽水炉燃料としての低濃縮ウラン(U-235が3.4%)を製造する際、天然ウラン(U-235が0.7%)の濃縮により劣化ウラン(U-235が0.25%)が発生し、低濃縮ウラン1kgの製造によって劣化ウラン5-10kgが濃縮プロセスの残さとして生まれる。劣化ウランが、ほとんど用途が無いままUF<sub>6</sub>の状態で高圧ボンベに詰められ大量に保管されたままになっている。再処理によって回収された回収ウランも含めて考えると、核燃料サイクルにおける最大量の物質である大半のウランがほとんど利用されないまま放置されていることは、現状の原子力利用の象徴的な問題であると言っても良い。

本研究は、劣化ウランを利用する方策の一つとして、劣化ウランを電池活性物質として利用するための工学的な方策について検討したものである。劣化ウランを長期に貯蔵することを前提として、これを電池活性物質として大量に利用し、大掛かりな電力貯蔵プラントを実現することで、日負荷変動の夜間余剰電力を貯蔵する事を図るという構想を、「乾式の溶融塩ウラン電池」という概念で実現できるかどうかについて検討した。

## 2. 研究の背景と溶融塩ウラン電池

### 2.1 劣化ウランの蓄積と電池利用

図1に、今後想定される、国内での劣化ウランの生成量と蓄積量の概算量を示した。日本原燃の六ヶ所濃縮工場が2004年から1500SWU/t/yの規模に到達するという前提に、1tの4%濃縮ウランを製造に対して7.13tの劣化ウランが発生するという条件で計算したものである。

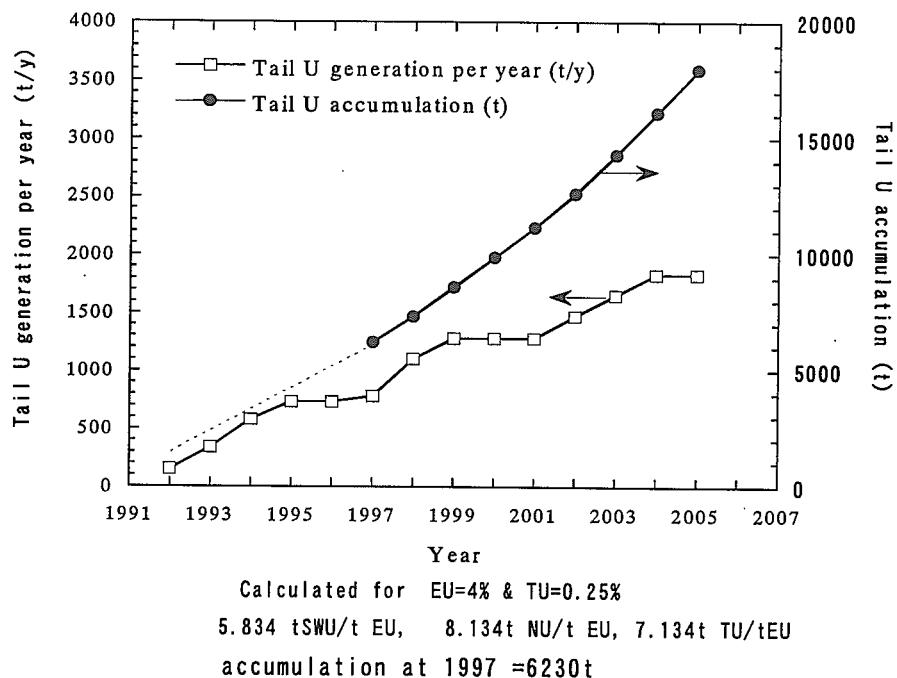


図1 国内での劣化ウラン蓄積予想

2010年には国内に、約20000トンの劣化ウランが蓄積することになる。この大量のウランはUF<sub>6</sub>ガスとしてボンベに貯蔵されているために、長期的な貯蔵には不向きである。このような背景から、劣化ウランを何らかの安定な化学形に転換した上で電池活物質として利用することについて検討する。

表1 劣化ウラン利用による電力貯蔵プラント規模の試算

ウラン利用の想定規模	利用ウラン量 g	貯蔵可能電気量 C	貯蔵容量 MWh	出力(5 hrs平均) MW
劣化ウラン：1.18GWePWRの1年の稼働	1.72E+08	1.75E+10	1.07E+01	9.70E-01
劣化ウラン：40GWePWRの1年の稼働	6.89E+09	6.98E+11	4.27E+02	3.88E+01
劣化ウラン：40GWePWRの10年の稼働	6.89E+10	6.98E+12	4.27E+03	3.88E+02
劣化ウラン：下北濃縮工場1年稼働	1.83E+09	1.35E+11	1.13E+02	1.03E+01
劣化ウラン：2000年での国内累積	9.89E+09	1.00E+12	6.12E+02	5.57E+01
回収ウラン：800t/y再処理工場1年の稼働から回収	8.00E+08	8.11E+10	4.95E+01	4.50E+00
回収ウラン：800t/y再処理工場10年の稼働から回収	8.00E+09	8.11E+11	4.95E+02	4.50E+01

表1には、利用する劣化ウランあるいは回収ウランの量と、それを利用した電力貯蔵プラントの規模との関係を試算した結果を示した。1.18GweのPWRの一年の稼働によって172トンの劣化

ウランが発生する。電力を充電する際の効率を50%と控えめに想定し、これを平均出力電圧1.2Vの電池として5時間で放電することを仮定すると、0.97MWの電力貯蔵プランが成立する。六ヶ所濃縮工場の一年の稼動により、約1830tの劣化ウランが発生しそうなので、同じ想定では10MWの電力貯蔵プラントが成立する。この規模は、核燃料サイクル視察や原子力発電所の緊急時の電力供給をまかなえる程度であると共に、サイト周辺に居住する住民の電力をまかなえる規模となる。

このような、発生するウランの量的な規模とウランが内在する高い電力貯蔵密度を利用することで、ある程度の電力貯蔵が可能となる。

## 2.2 劣化ウラン電池の体系

劣化ウランで二次電池を構成するには、次のような概念が可能である。

- (1) 湿式の系においての U(III)-U(IV)/U(V)-U(VI) の酸化還元対の組み合わせを利用したレドックスフロー電池
- (2) 有機溶媒の系においての U(III)-U(IV)/U(V)-U(VI) の酸化還元対の組み合わせを利用したレドックスフロー電池
- (3) 溶融塩の系においての U(III)-U(IV)/U(V)-U(VI) の酸化還元対の組み合わせを利用したレドックスフロー電池
- (4) 溶融塩の系においての、U(III)-U(0)/他の酸化還元対、を利用した電池

レドックスフロー電池では、 $U^{3+}-U^{4+}$ と $UO_2^+-UO_2^{2+}$ の酸化還元対を組み合わせることが、高い平衡電圧を得るために必要である。湿式の系におけるUの原子価の存在状態を報告されている酸化還元電位から計算すると、酸性度1Nの系においてUの5価状態( $UO_2^+$ )が極めて不安定であることが分かり、 $UO_2^+-UO_2^{2+}$ の酸化還元対が成立せず、(1)の湿式の系でのレドックスフロー電池は事实上実現が難しいことが分かる。同様に、有機溶媒において $U^{3+}-U^{4+}$ と $UO_2^+-UO_2^{2+}$ の酸化還元対を組み合わせたレドックスフロー電池(2)が可能であるかどうかについては、別途研究が進められている。

このような視点から、本研究では、(3)および(4)の溶融塩を用いた系の実現性について検討を行った。

## 3. 溶融塩ウラン電池の概念検討

### 3.1 基本的見解など

溶融塩中において、U(0)-U(III)（負極）と $UO_2^-$ (V)- $UO_2$ (VI)（正極）の酸化還元対を利用したレドックスフロー電池を構成する可能性について検討を進めたが、塩化物溶融塩中においては酸素イオン共存下で $UO_2^{2+}$ の溶解度が低く $UO_3$ として沈殿することなどから[1]、U(V)とU(VI)のオキソイオンを利用したレドックスフロー電池としての実現は難しいと考えられた。このため、レドックスフロー電池に代わる類似の二次電池の可能性について検討を行い、(1)塩化物溶融塩を用い

た” $U(Bi)-Cl_2$ ”電池、および、(2)フッカ物溶融塩を用いた” $U(Bi)-UF_6$ ”電池、の二つの新しい劣化ウラン溶融塩電池概念について検討した。

### 3.2 劣化ウラン溶融塩電池概念

#### 3.2.1 劣化ウラン溶融塩電池に望まれる条件の整理

劣化ウランを溶融塩電池として利用する場合に必要な要件を以下のようにまとめた。

- (1) 酸化状態および還元状態が安定であること（自然放電が起こらないこと）
- (2) ウランの酸化状態および還元状態が高密度（高濃度）で貯蔵できること
- (3) 放電時の正極-負極間の電位差が大きいこと
- (4) 充電時に電極反応速度あるいは物質移動速度が速いこと
- (5) 劣化ウランから電池活物質状態への転換が容易であること
- (6) ウランの溶媒中濃度を高く保てること（容量が大きいこと）

溶融塩中において(1)～(6)までを満たすウランの化学形態について考察した。塩化物溶融塩を溶媒として用いて、バナジウム電池に類似した標準的なレドックスフロー電池を構成するには、場合、負極： $U(III)-U(IV)$ 、正極： $U(V)-U(VI)$ の組み合わせとなるが、この酸化還元対についてはいくつかの問題があることが分かった。LiCl-KCl系について報告されている Pourvaix 図によると[1]、 $UO_2$  および  $UO_3$  の沈殿が低い  $pO_2$ において生成することになり、系には酸化物の沈殿が共存することが避けられない。また、LiCl-KCl系では、正極と負極の酸化還元平衡電位の差がわずかに 0.65V としかならないこと、 $U(V)$  の存在領域が狭いことなどから、実用には向かないと考えられる。一方、KCl-NaCl-MgCl<sub>2</sub>共晶塩中では、 $UO_2^{2+}$ の安定な領域がやや広く正極と負極の酸化還元平衡電位の差が 1.23V と大きいが、酸素イオン濃度が高い領域においては  $U(VI)$  が  $MgUO_4$ として沈殿するという問題を生じ[1]、溶媒中での高い濃度を実現できない。また、各ウランの酸化状態を含む溶融塩を充電時に保管（貯蔵）しておくことには大きな工学的問題がある。以上の事から、負極： $U(III)-U(IV)$ 、正極： $U(V)-U(VI)$ の組み合わせによるレドックスフロー型電池については実現性が低いと判断した。

このため、溶媒を循環させるタイプのレドックスフロー電池を断念して、充電時にウランを別な形態で保管する型の新たな二次電池の概念を検討した。

#### 3.2.2 劣化ウラン溶融塩電池概念の検討

##### 3.2.2.1 金属ウラン析出型電池の基本概念について

負極に活物質の還元体を析出させる方式の二次電池を溶融塩の体系として、固体電極への還元体の析出、と、液体金属電極への析出の二つの概念が考えられる。一般的に、アルカリ塩化物溶融塩中でウランを固体陰極に析出させると、デンドライト状に析出が起こり、電極間の短絡が起つたり充電物質が脱落するため、二次電池としては不向きである。このために以下の二つの概

念だけが、可能であると考えられた。

(1) 固体陰極上でのコヒーレント電析

(2) 液体金属電極へのウランの還元抽出

### 3.2.2.2 コヒーレント電析

(1) のコヒーレント電析は、陰極上に金属を均一に析出させることを言う。コヒーレント電析が可能であるかどうかについては、(3)式で定義される  $P$ 、すなわち、イオンの電荷密度  $D$  (式(1)により定義) とモル解離係数  $M$  (式(2)により定義) の積により判断される。(3)式によって定義される  $P$  が 19.3 より大きい場合に、コヒーレント電析が可能と報告されている[2][3]。 $Z$  はイオンの電荷、 $u$  はモル分立、 $r$  はイオン半径である。

$$D = Z/r^3 \quad (1)$$

$$M = \sum u_i Z_i / r_i^3 \quad (2)$$

$$P = M \cdot D \quad (3)$$

$\text{LiCl}-\text{KCl}$  混合塩化物溶融塩とウランの 3 および 4 値についてのイオン半径[5] および電荷を、これらの式に代入して計算すると、 $P$  値は図 2 のように得られる。図 2 では、 $\text{UCl}_3$  の  $P$  値は、 $\text{LiCl}$  が 100% 状態でも、10 にしか到達せず、この系では、コヒーレント電析が事实上不可能であることが理解される。

表 2 に、いくつかの溶融塩組成の下での、 $P$  値を  $\text{U}^{3+}$  および  $\text{U}^{4+}$  について計算したものを示した。表 2 の値より、溶融塩の組成を変え、イオン半径の大きなアルカリ土類の塩化物を利用すれば、ウラン 3 値あるいは 4 値のコヒーレント電析が可能になると考えられるが、これに

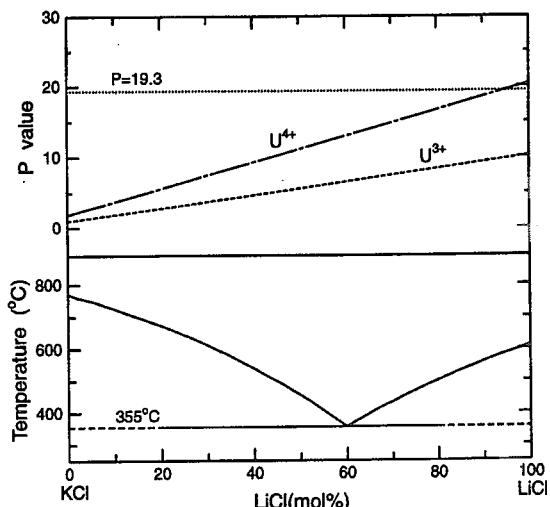


図 2  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  共晶塩化物溶融塩での  $P$  値

表 2 コヒーレント電析条件

Melt	$\text{LiCl}-\text{BeCl}_2$	$\text{LiCl}-\text{MgCl}_2$	$\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$
$\text{LiCl}(\text{mole}\%)$	60(Eut)	60	62(Eut)
M.P.(°C)	320	570	496
M of melt	29.6	5.69	3.65
P for $\text{U}^{3+}$	65.0	12.5	10.5
P for $\text{U}^{4+}$	130	24.9	16.0

については、今後の研究を待たねばならない。

### 3.2.2.3 液体金属負極を利用した概念

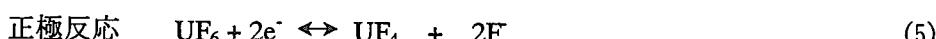
#### (1) フッ化物溶融塩を用いた”U(Bi)-UF<sub>6</sub>”電池の概念

フッ化物溶融塩系を用いた概念についても検討した。これは、現在、劣化ウランが UF<sub>6</sub>として保存されておりフッ化物溶融塩系の方が実際的であること、塩化物溶融塩では酸素や水分の混入に弱い事、などの理由による。この概念では、溶融塩として、溶融塩炉での実績が多い LiF-BeF<sub>2</sub>を利用する。負極に対して、(4)の半セル反応を利用する。

ここでは、液体金属 (Bi) を負極の母材として用い、還元によって生成する金属状ウランを金属間化合物である UB<sub>2</sub>として保存する概念を用いている。この電池の概念を、図 3 に示した。



一方、正極反応については、(5)の反応は正極の陽電位が大きくならないと考える。この場合には、(6)のフッ素の酸化が同時に起こる。



すなわち充電時には、(5)式に従い、溶融塩中に溶存させた UF<sub>4</sub>が電極表面で酸化されガス状の UF<sub>6</sub>として発生すると共に、F<sub>2</sub>ガスの発生が起こる。この概念では、負極、正極ともに Li-BeF<sub>2</sub>に溶かした UF<sub>4</sub>を出発物質として使うことができ、両極間の溶融塩の移動が許容される。このため、両極間の分離を多孔質のセラミックなどで行えばよいと期待され、また、放電時に劣化ウランの UF<sub>6</sub>をそのまま供給することもできること、UF<sub>6</sub>のハンドリングには工学的に多くの経験があること、などのメリットが多い。しかしながら、正極で同時に発生する F<sub>2</sub>ガスを貯蔵するための材料問題に対する答えがないことが致命的な欠点である。

#### (2) 塩化物溶融塩を用いた”U(Bi)-Cl<sub>2</sub>”電池の基本概念

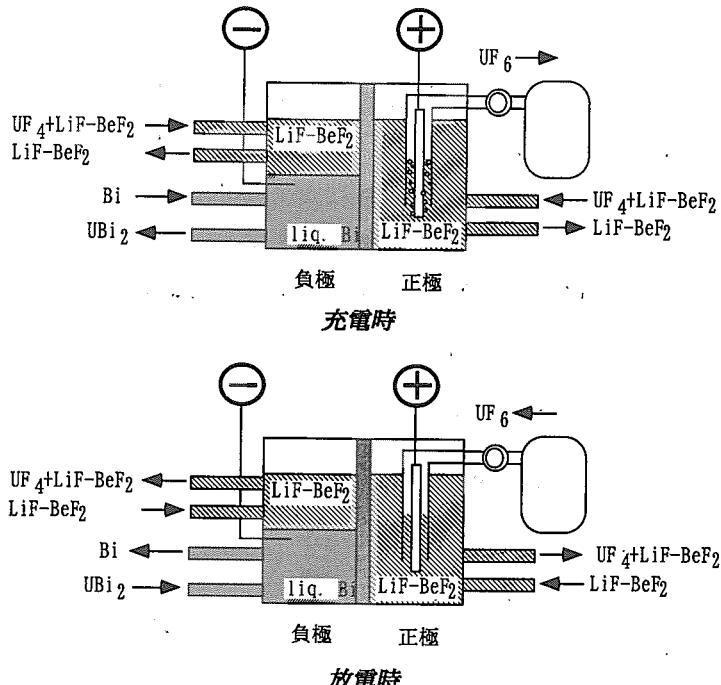
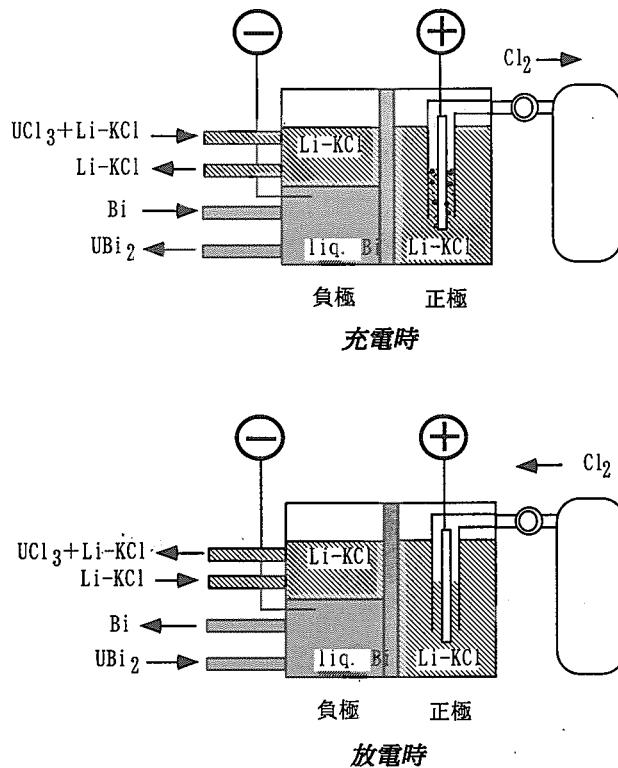


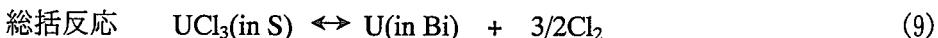
図 3 U(Bi)-UF<sub>6</sub> 電池の概念

充電時の負極でのウランの還元状態として U 金属状態を利用すると、正極負極間の電位差を高く取れて有利である。また、ウランの金属状態あるいは合金状態はウランの密度（濃度）が高く、ウランの高密度貯蔵としても大変有利である。一方、充電時に電解によって析出するウラン金属はデンドライト状態で得られるために、その回収や保管は工学的大に大変困難であると考えられた。そこで、安価な液体金属（Cd、Bi、Znなど）を負極の母材として用い、還元によって生成する金属状ウランを、これらの液体金属溶媒に液体合金として取り込むことが有効と考えられた。更に、還元によってウラン金属が液体金属に取り込まれ溶解度を越えると、ウランが溶媒金属と金属間化合物を形成して固相を生じるので、この金属間化合物を連続的に抜き出すことで、還元状態のウランを効率的に貯蔵できると考えられた。正極において  $\text{Cl}^- - \text{Cl}_2$  の酸化還元対を利用した概念を、図4に示した。劣化ウランを適切な方法で  $\text{UCl}_3$  に転換し、アルカリ塩化物溶融塩に溶解したものが発物質となる。電池セルの負極と正極は、塩化物イオンを通過させ得る隔膜によって分離され、500-600°Cにおいて運転される。負極の電極材料としては、液体ビスマスを用いる。ビスマスの選定は、後述するように、ビスマスが融点が低く安価であるとともに、ウランと1:2の金属間化合物を形成するのでウラン金属の高密度貯蔵に向くと考えられたからである。陽極の電極材料としてはタンゲステンやタンタルなどの陽極酸化に耐え得る貴な金属を用いる。充電時には、(7)(8)の反応により、負極において  $\text{UCl}_3$  は金属ウランとして液体 Bi に溶解し、正極においては塩化物イオンが塩素ガスに酸化される。

図4 U(Bi)- $\text{Cl}_2$  電池の基本概念

充電時に液体 Bi に溶解した金属ウランは、溶解度を越えると金属間化合物である  $\text{UBi}_2$  を形成して液体 Bi 中で沈殿する。 $\text{UBi}_2$  を含む重相だけを連続的にセルから抜き出して、セル外で冷却して凍結させ保存する。一方、充電時の正極では、(2)式に従い、塩化物イオンが酸化されて塩素ガ

スとして発生し、これは、タンクないし塩素ガスの吸収剤に保存される。放電時には、反応セルに、充電時に貯蔵した  $U\text{Bi}_2$  と塩素ガスとを、それぞれ、負極と正極に供給することで、(1)と(2)の逆反応が自発的に起こり、放電が行われる。この電池の概念は、亜鉛を塩化物水溶液として利用した亜鉛 塩素電池を構成する概念に類似したものである。



セル全体としての総括的な反応は、(3)の通りであり、充電時には反応を右に、放電時には反応を左に進行させる。このためには、塩素イオンが負極と正極間を通過するような隔膜が必要となる。

#### 4. 塩化物溶融塩電池についての考察

##### 4.1 溶媒金属の選定

液体金属負極を利用した溶融塩電池に利用できる、溶媒金属についての比較を行った。溶媒金属としては、次のような条件が望まれる。

- (1) 融点が低いこと。
- (2) ウランよりも貴な金属であること。
- (3) ウラン金属の溶解度が高いこと。
- (4) ウランと安定な金属間化合物を形成すること。
- (5) 軽い金属であること。
- (6) 金属間化合物を形成することによる電位のロスが小さいこと。

表3 溶媒金属の比較

Solvent Metal		Bi	Pb	Cd	Zn	Al	Sn	Ga	None
Properties	Atomic weight	208.98	207.2	112.411	65.39	26.98	118.71	69.723	-
	MP / C	271.3	327.5	320.9	419.6	660.4	232	29.8	-
	Solvent Density / g/cm <sup>3</sup>	9.8	11.34	8.64	7.14	2.7	7.29	5.91	-
	Standard Potential / V	-0.804	-1.226	-1.532	-1.782	-2.013	-1.298	-1.096	-
	Intermetallic Compound	$U\text{Bi}_2(\text{U}_3\text{Bi}_4)$	$\text{UPb}_3$	$\text{UCd}_{11}$	$\text{U}_2\text{Zn}_{17}$	$\text{UAl}_3$	$\text{USn}_3$	$\text{UGa}_3$	$\text{U}(\alpha)$
	U mol/g	0.0015	0.0012	0.0007	0.0015	0.0031	0.0017	0.0022	0.0042
	g/Ah	8.16	10.69	18.34	8.39	3.97	7.39	5.56	2.96
	cm <sup>3</sup> /Ah	0.66	0.83			0.62		0.57	1.56
Solubility	$\log x_{\text{sat}} \text{ at } 723 \text{ K}$	-2.60	-5.16	-2.12	-5.47	-2.27	-5.27	-3.72	-
	$\log x_{\text{sat}} \text{ at } 773 \text{ K}$	-2.35	-4.70	-1.71	-4.73	-2.11	-4.77	-3.38	-
Cell Voltage	Cell Voltage loss at 723 K	0.48	-0.02	-0.08	0.13	0.31	0.21	0.26	0.00
	Cell Voltage loss at 773 K	0.47	-0.04	-0.12	0.10	0.27	0.19	0.25	0.00

融点がある程度低い金属をいくつか列挙して、それらの特性を表3に比較した。充電時のエネルギー密度を高くするためには、溶媒金属はウランとできるだけ低い比で金属間化合物を形成することが望まれる。この観点からは、CdとZnはあまり適切ではない。Pb、Sn、Ga、はUの溶解

度が低いことが欠点である。液体金属相中の濃度が低いと、溶融塩との界面における物質移動のフラックスが低くなり、放電時にセル内部抵抗が高くなるからである。液体 Bi は、密度が高い事が欠点ではあるが、ウランの溶解度が高く、また  $UBi_x-Cl_2$  というウラン密度の高い金属間化合物を形成するので、電力貯蔵密度が高いという利点を持っている。加えて、液体 Bi は、アクチノイドとランタノイドの分離が可能な、金属溶媒として乾式再処理でも着目されている溶媒であるため、液体 Bi を溶媒金属として評価を行った。

#### 4.2 電池の性能評価

図 5 に、各種二次電池の蓄電密度と平衡電圧の関係を示した。溶融塩ウラン電池は、ウラン金属の密度が高いために、単位重量あたりの蓄電密度としては低くなる。従って、運搬用の電池としては向きであるが、ウランはその非常に負な酸化還元電位のために、取り出し電圧が他の活物質よりも高いことが特徴である。エネルギー密度としては、中位の電池であると言える。

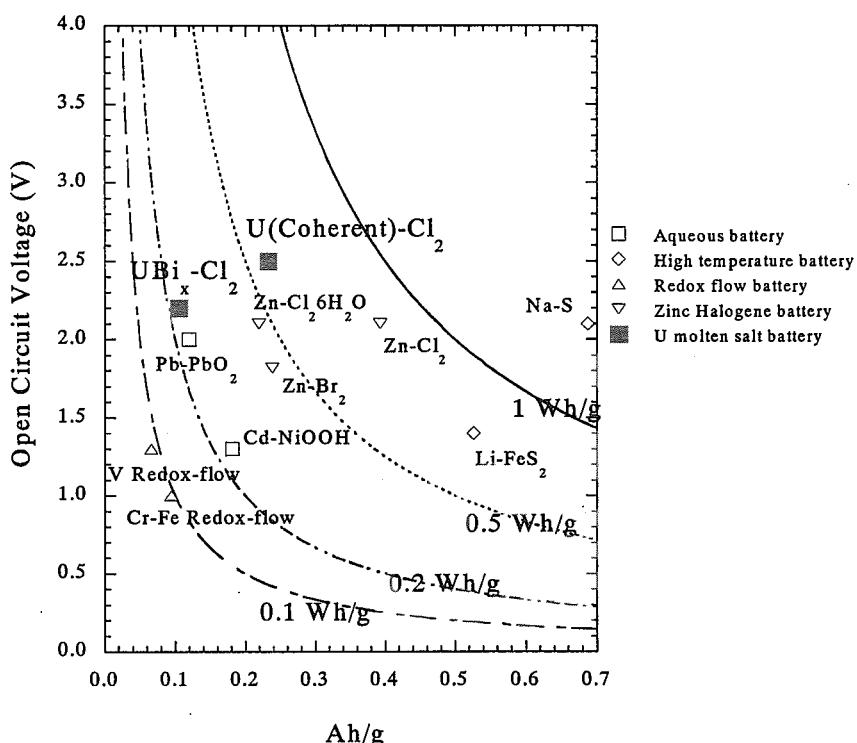


図 5 種々の二次電池の性能の比較

## 5. 液体 Bi 中での金属の活量係数の測定

アクチノイドやランタノイドの金属が、他の液体金属に溶解している状態では、溶質金属は溶媒金属とクラスターを形成していると考えられ、大変大きなエネルギー的安定化を得る[5]。この過剰自由エネルギー変化は、電位差にして数百 mV 近い大きさとなるために、電池の充放電特性に大きく影響する。上述した劣化ウラン電池概念はいずれも、液体金属溶媒にウランを還元抽出して、ウランの金属間化合物として回収するものであるから、液体 Bi 中でのウランや関連する元素の過剰自由エネルギーを正確に測定しておくことが必要である。本件では、いくつかの希土類金属の Bi 中での熱力学的な安定性を、起電力測定法により直接測定する実験を実施した。これは、金属をウランを用いて同様の測定を行うための準備実験であるとともに、希土類元素とアクチノイド元素が Bi と合金形成する際の熱力学特性の系統性を比較して基礎データ獲得のための実験である。

### 5.1 実験手法

図 6 に、起電力測定実験の構成を示した。液体 Bi 中での希土類金属の過剰自由エネルギーについて報告値のない、Ho, Tb, La を測定対象とした。塩化物溶融塩と液体 Bi を装荷したアルミニナ坩堝において、次のセルを構成し、ランタノイド純金属とランタノイド Bi 液体合金間の起電力を測定した。液体 Bi 相中のランタノイド金属の濃度は、ICP-AES により分析した。

M (solid) /  $\text{MCl}_3$  in LiCl+KCl / M(in Bi)      M : ランタノイド金属

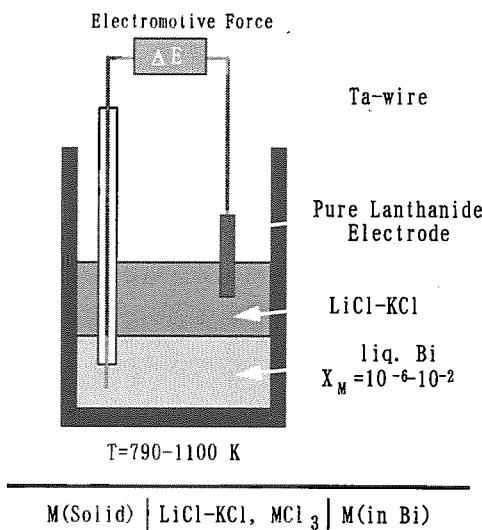


図 6 液体 Bi 中でのランタノイドの活量係数の測定実験

### 5.2 热力学的背景

$\text{M}(\text{solid})$  と  $\text{M}(\text{in Bi})$  の間の起電力 ( $\Delta E$ ) は、モル分率 ( $\ln x$ ) の関数として、(10)により与えられる。ここで、 $\mu_{\text{M}(\text{in Bi})}^{\text{ex}}$  は溶質金属 M の溶媒金属 Bi 中での活量係数である。 $\Delta \mu_{\text{M}}^{\text{fusion}}$  は溶質金属の溶融に際しての化学ポテンシャル変化であり、溶融の自由エネルギー変化である  $\Delta G_{\text{M}}^{\text{fusion}}$

に等しい。

$$\Delta E = \frac{1}{nF} \Delta \mu_M^{\text{fusion}} - \frac{RT}{nF} \ln x_{M(\text{in Bi})} - \frac{1}{nF} \mu_{M(\text{in Bi})}^{\text{ex}} \quad (10)$$

$\mu_{M(\text{in Bi})}^{\text{ex}}$  は金属 M の Bi 中における過剰化学ポテンシャルであり、過剰自由エネルギーに等しい ( $\Delta G^{\text{ex}}[M \text{ in Bi}]$ )。結果的に、式(11)(12)によって過剰自由エネルギーと活量係数( $\ln f_{M(\text{in Bi})}$ )を知ることができる。

$$\Delta G^{\text{ex}}[M \text{ in Bi}] = -nF\Delta E - \Delta G_M^{\text{fusion}} - RT \ln x_{M(\text{in Bi})} \quad (11)$$

$$\Delta G^{\text{ex}}[M \text{ in Bi}] = RT \ln f_{M(\text{in Bi})} \quad (12)$$

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 活量係数の濃度依存性

図7に、Ho, Tb, Laについて測定した活量係数の結果を示した。図7によって、それぞれの活量係数に濃度依存のあることが確認された。UをBiに大量に電解抽出する電池概念ではU-Biの金属間化合物の沈殿が生成し、液相中でのU濃度は飽和濃度となるので、希土類に見られるこのような活量係数の濃度依存性は、

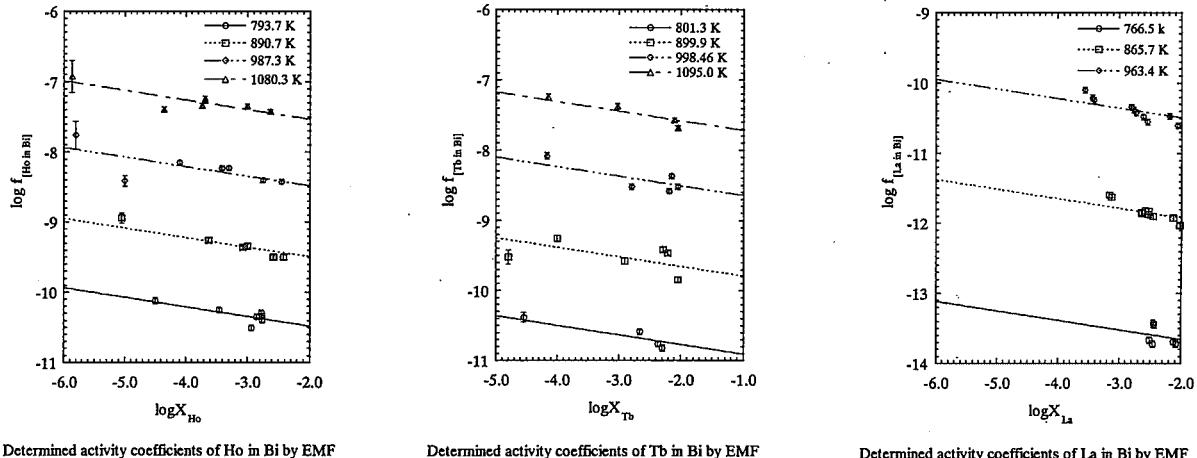


図7 Ho, Tb and La の液体 Bi 中での活量係数

ウランにおいても重要であることが示唆された。

他の元素についても、類似した濃度依存性が認められた。

### 5.3.2 活量係数の温度依存性[6]

図8は、Gdについて活量係数の温度の逆数への依存性を示したものである。活量係数  $\log f$  はギブスエネルギーのディメンジョンを持つので、 $\log f$  が  $1/T$  に直線的に依存するということは、その領域で過剰エンタルピー変化  $\Delta H^{\text{ex}}$  とエントロピー変化  $\Delta S^{\text{ex}}$  が一定であることを意味する。これに対して、図8に見られるように、最も低温側で  $\log f$  が直線性からずれる傾向が見られた。これは、500°C以下の低温の領域では、液体 Bi 中でのランタノイドの溶存状態が、高温の状態から多少変化していることを伺わせる。

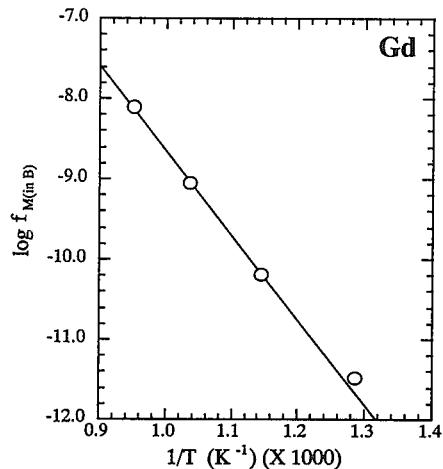


図8 Gd の  $\log f_{\text{M(in B)}}$  の温度依存性

測定対象の4つの元素については、モル分率が  $5 \times 10^{-3}$  程度条件での過剰ギブスエネルギーを求め、その温度依存性から過剰エンタルピー変化  $\Delta H^{\text{ex}}[\text{M in B}]$  とエントロピー変化  $\Delta S^{\text{ex}}[\text{M in B}]$  を決定した。決定されたこれらの値を表4に列挙した。

表4 900Kでのランタノイドの過剰自由エネルギーの測定結果

	$V^{2/3}(\text{cm}^2/\text{mol}^{2/3})$	$\Delta G^{\text{ex}}[\text{M in B}]$ at 900 K (kJ/mol)		$\Delta G_f^0[\text{M in B}]$ at 900 K (kJ/mol)	
		Lebedev et al. <sup>a)</sup>	this study	Lebedev et al. <sup>a)</sup>	this study
La	7.98	-198.51	-196.25 ± 2.31	-196.29	-194.03 ± 3.36
Ce	7.76	-184.41		-183.28	
Pr	7.56	-180.47		-178.40	
Nd	7.51	-181.66		-179.20	
Pm	7.43				
Sm	7.37				
Eu	7.36				
Gd	7.34	-173.03	-169.09 ± 1.80	-167.46	-163.51 ± 2.47
Tb	7.2		-165.20 ± 0.55		-159.58 ± 0.74
Dy	7.12		-168.92 ± 0.99		-163.93 ± 1.34
Ho	7.06				
Er	6.98				
Tm	6.9				
Yb	6.86				
Lu	6.81				

a) reference [7]

### 5.3.3 Bi 中でのランタノイドの過剰エンタルピー変化の系統性

二つの金属 A と B を混合する際の混合エンタルピー変化については、半経験的で古典的なモデル（Miedema のモデル）によって、次式で与えられることが知られている[8][9]。

$$\Delta H_{\text{sol}}[\text{A in B}] = V^{2/3} \frac{2P}{n_b(\text{A})^{-1/3} + n_b(\text{B})^{-1/3}} \left[ -(\Delta\phi)^2 + \frac{Q}{P} (\Delta n_b^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right] \quad (13)$$

ここで、 $V$  は金属 A のモル体積、 $n_b(A)$  と  $n_b(B)$  はそれぞれの Wigner-Seitz セル境界での電子密度、 $\Delta\phi$  は電気陰性度の差、P,Q,R は元素の組み合わせに特徴的な定数である。図 9 は、本研究で測定した過剰エンタルピー変化  $\Delta H^{\text{ex}}[\text{M in B}]$  を、それぞれのモル体積  $V^{2/3}$  に対してプロットしたものであるが、定数 R/P を 0.99 とした時に、La, Gd, Tb, Dy については、良い直線依存性を示し、(13)式による計算と良く合うことが分かる。一方、参考文献[7]から得られた Pr,Ce,Nd の値はこの直線から、より負の側にずれることが分かる。この事から、Bi との合金形成の安定性においては、大半のランタノイドが Miedema のモデルに従う単調な変化を示すのに対して、Pr,Ce,Nd はやや特異な特性を示すものと考えられる。

#### 5.3.4 Bi 中でのランタノイドの過剰自由エネルギーの系統性

上記の過剰エンタルピー変化の系統性に基づいて、過剰自由エネルギー変化の系統性を評価した。過剰エンタルピー変化と、過剰エントロピー変化の関係から、900K では過剰自由エネルギー変化 ( $\Delta G^{\text{ex}}$  [ $\text{MCl}_3$  in S]) が、 $V^{2/3}$  に対して直線性を示す。この依存性を図 10 に示した。この関係は、自由エネルギー変化について議論する際に便利である。

#### 5.3.5 溶融塩中でのランタノイドの熱力学的な安定性 [5]

溶融塩中でのランタノイドの安定性の指標となる過剰ギブスエネルギー  $\Delta G^{\text{ex}}$  [ $\text{MCl}_3$  in S] を、過去に得られた、還元抽出分配実験の結果と、上記の  $\Delta H^{\text{ex}}[\text{M in B}]$  とから推定することが出来る。(11)式の還元二相抽出系において、熱力学的な諸量は、式(12)によって表される。

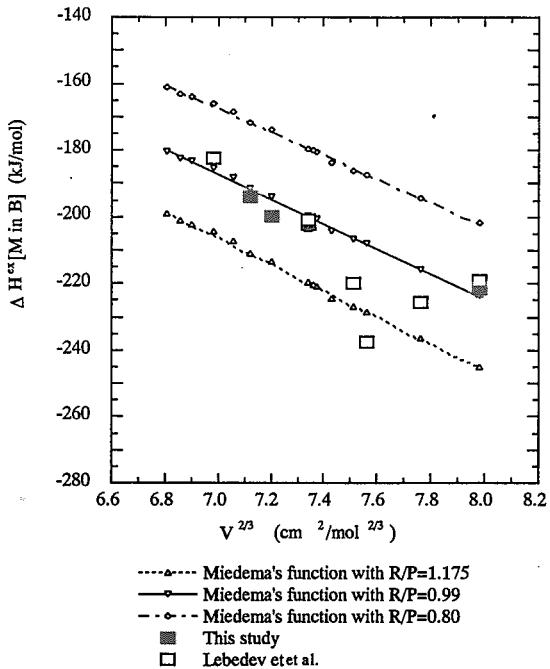
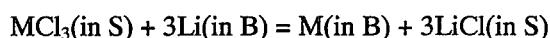


図 9 過剰エンタルピー変化の系統性

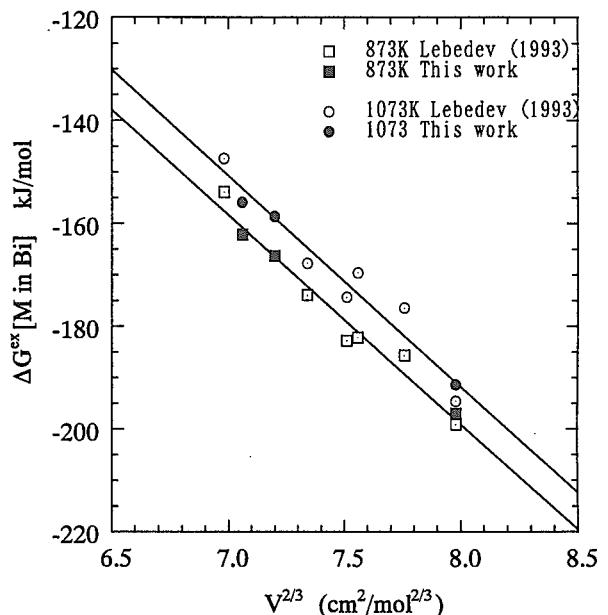


図 10 液体 Bi 中過剰自由エネルギーのモル体積依存性

$$\log\left(\frac{D_M}{D_{Li^3}}\right) = -\frac{1}{2.3RT} \left\{ \Delta G_f^{fusion} M + \Delta G^{ex}[M \text{ in B}] \right\} \\ + \frac{1}{2.3RT} \left\{ \Delta G_f^\circ[MCl_3, \text{liq}] + \Delta G^{ex}[MCl_3 \text{ in S}] \right\} \\ + \frac{3}{2.3RT} \left\{ \Delta G_f^\circ[Li, \text{liq}] + \Delta G^{ex}[Li \text{ in B}] \right\} \\ - \frac{3}{2.3RT} \left\{ \Delta G_f^\circ[LiCl, \text{liq}] + \Delta G^{ex}[LiCl \text{ in S}] \right\} \quad (15)$$

図7に見られる直線依存性を用いて残りのランタノイドの他の元素についての $\Delta H^{ex}[M \text{ in B}]$ を推定し、過去の実験において実測された抽出性 $\log(D_M/D_{Li^3})$ と共に、式(15)に適用することで、 $\Delta G^{ex}[MCl_3 \text{ in S}]$ を得る。図11は、この手法によって求めた $\Delta G^{ex}[MCl_3 \text{ in S}]$ を、それぞれのイオン半径の逆数に対してプロットしたものである。図11における●は、液体Biによる抽出分配の結果を用いたもので、○は液体Znによる抽出分配の結果を用いて得たものである。両者の結果が比較的良く一致し、全体的に、 $\Delta G^{ex}[MCl_3 \text{ in S}]$ が、 $1/R$ に対して良い直線性を示している事が分かる。図中のアクチノイドのデータのうちUに関しては、ボルタンメトリによる報告から得たものであり、Puについては、Puの $\Delta G^{ex}[M \text{ in B}]$ を起電力測定で実測した報告値を用いて式(4)から推定したものである。ランタノイド系列の元素の $\Delta G^{ex}[MCl_3 \text{ in S}]$ がイオン半径の逆数に比例している傾向は、ランタノイドの3価のイオンが溶融塩中で受ける安定化の効果が、静電的な効果によっていることを伺わせるものである。アクチノイド3価の $\Delta G^{ex}[MCl_3 \text{ in S}]$ はランタノイドの直線よりもやや不安定側にあるように見えるが、これについては正確な測定を待たねばならない。

### 5.3.6 液体Bi中でのアクチノイドの安定性について[10]

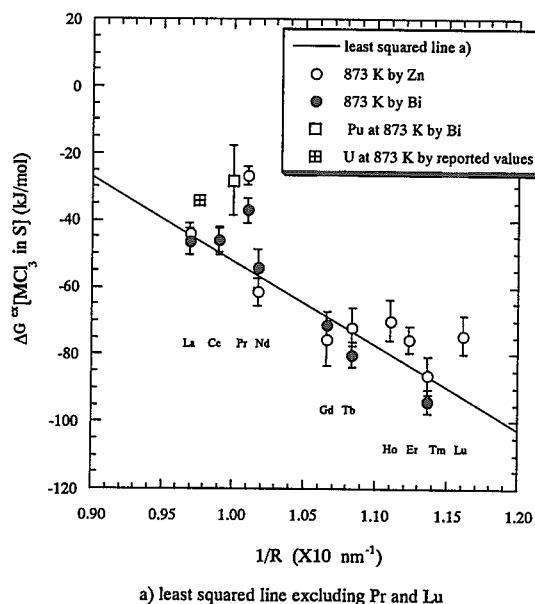


図11  $\Delta G^{ex}[MCl_3 \text{ in S}]$ のイオン半径依存性

アクチノイド元素は放射性でありその取り扱い許容量が限られている。このために、ランタノイドのようにマクロ量を使用して液体金属中の活量を測定することが出来ず、 $\Delta G^{\text{ex}}[\text{M in B}]$ や $\Delta H^{\text{ex}}[\text{M in B}]$ を直接測定で知ることが出来ない。このために、アクチノイドの $\Delta H^{\text{ex}}[\text{M in B}]$ を、実験的に得られた抽出性 $\log(D_{\text{M}}/D_{\text{Li}}^3)$ から、式(4)を用いて推定するという試みを行った。

アクチノイドのうち Am と Cm についての $\Delta G^{\text{ex}}[\text{MCl}_3 \text{ in S}]$ が不明であるために、図 1-1 で U と Pu の $\Delta G^{\text{ex}}[\text{MCl}_3 \text{ in S}]$ の平均値を通りランタノイドと平行な直線関係に従うと仮定し、それらのイオン半径から推定した。こうして得たアクチノイドの $\Delta H^{\text{ex}}[\text{M in B}]$ を、ランタノイドの実測値などと共に図 1-2 に示した。図中で U と Pu については、Lebedev[7]によって実測された値を示してある。ランタンニドと同様に、Miedema のモデルによって、アクチノイドの $\Delta H^{\text{ex}}[\text{M in B}]$ を計算によって推定する試みを行った。アクチノイド金属の電子密度 ( $n_b$ ) のデータが不足しているため、これをアクチノイド金属の体積弾性率から推定した。上記の Pu についての $\Delta H^{\text{ex}}[\text{M in B}]$ の文献値を満たすには、定数 R/P が 1.90 でなければならないことが分かった。R/P=1.90 を他のアクチノイドにも適用して計算したものが図 1-2 中に示してある。Am と Cm についての計算値が、抽出性からの推定値と比較的良く一致することが分かった。図 1-2 の結果、アクチノイドのうち Pu, Am, Cm が R/P=1.90 でランタノイドの直線的な系統性に近い傾向を示していることが伺える。これに対して、Np や U はこの直線的な系統性よりも大きく正に寄っている事が分かる。ここに示すアクチノイドの $\Delta H^{\text{ex}}[\text{M in B}]$ は多くの推定が含まれた結果得られたものであるから断定的な事は言えないが、粗い仮説として、液体 Bi との親和性に関しては、Pu, Am, Cm が同じような系統性に従うグループを形成し、一方、U や Np はこの系統性から大きく外れているという見方が可能である。

#### 5.4 液体 Bi 中でのウランの過剰自由エネルギー

一方、ウランについての、液体 Bi 中での過剰自由エネルギーは以下の式として報告されている[11]。

$$\text{希薄濃度} \quad \Delta G^{\text{ex}}[\text{U in Bi}] = 0.7107 - 3995 \cdot 1/T \quad (16)$$

$$\text{飽和濃度} \quad \Delta G^{\text{ex}}[\text{U in Bi}] = 1.49 - 8360 \cdot 1/T \quad (17)$$

これらの報告値によって計算した、液体 Bi 中でのウランの過剰自由エネルギーは、表 5 の通りであり、ウランが飽和状態まで Bi に取り込まれた際の液相中のウランの活量係数は、同じ表の右欄の値になると考えられる。

ウランの液体 Bi 中での活量の報告値は、図 10 に示した本研究でのランタノイドの系統性に比べて、やや負に寄った値となっていることが分かった。

表 5 液体 Bi 中での U の過剰自由エネルギー変化と活量係数

温度 K	希薄系		飽和系	
	$\Delta G^{\text{ex}}(\text{kJ/mol})$	$\log \psi_f$	$\Delta G^{\text{ex}}(\text{kJ/mol})$	$\log \psi_f$
773	-67.79	-4.46	-66.95	-4.53
798	-67.27	-4.30	-66.50	-4.36
823	-66.76	-4.14	-66.05	-4.20
848	-66.24	-4.00	-65.60	-4.05
873	-65.72	-3.87	-65.15	-3.90
898	-65.20	-3.74	-64.70	-3.77
923	-64.69	-3.62	-64.25	-3.64
948	-64.17	-3.50	-63.80	-3.52
973	-63.65	-3.40	-63.34	-3.40
998	-63.13	-3.29	-62.89	-3.30
1023	-62.61	-3.19	-62.44	-3.19
1048	-62.10	-3.10	-61.99	-3.09
1073	-61.58	-3.01	-61.54	-3.00
1098	-61.06	-2.93	-61.09	-2.91
1123	-60.54	-2.85	-60.64	-2.82
1148	-60.03	-2.77	-60.19	-2.74

## 6. 塩化物溶融塩中でのランタノイドのボルタンメトリ測定

### 6.1 実験の背景

ウランを用いた電気化学的な測定実験を実施する必要があるが、ウランの使用に関して実験上制限が多いために、本件では、ランタノイドの 3 塩化物  $\text{LaCl}_3$  を用いた電気化学実験を実施した。劣化ウラン溶融塩電池では、 $\text{U}^{3+}$  の金属状態までの還元が主な反応である。これに対して、 $\text{LaCl}_3$  は、液体 Bi 極を用いた場合の塩化物と液体 Bi 合金間の電位差が  $\text{UCl}_3$  に近いために、ウランの模擬物質として適切と考えられた。

実験の目的は、以下のとおりである。(1) 固体不活性電極でのランタノイドの電気化学的還元の特性を知ること、(2)  $\text{BiCl}_3$  が共存する系における La や U の電析挙動を知ること、(3) 液体 Bi 電極による還元の特性を知ること、である。

### 6.2 溶融塩電気化学測定系の構築

### 6.2.1 測定体系

既設の不活性グローブボックスにおける、溶融塩ボルタンメトリーを行う系は、既設の不活性グローブボックス内の電気炉を利用したものであり、図13に概念を示した。温度を安定化させるために、溶融塩試料セルは電気炉室内の上部より約30cm下に位置させた。分極測定装置(HZ-3000 北斗電工(株))はグローブボックス外に設置されている。ケーブル長が約2mを超えるために、パルス方式の測定については、信号の伝達にやや問題があるが、速い応答を必要としないボルタンメトリーの測定は可能である。

### 6.2.2 電極の選定

#### (1)作用極(WE)

作用極としてPt、W、Taワイヤー(全て0.6mm $\phi$ )を石英キャピラに通し、それぞれの特性を調べた。LiCl-KCl溶融塩でのプランク状態のボルタンメトリーにより、Wが最も電位窓の広い事がわかったので、測定ではWを使用することになった。使用したWワイヤーは(株)ニラコ製の99.99%純度のものである。

#### (2)対極(CE)

対極として、石英キャピラに通したWワイヤー(0.6mm $\phi$ )を使用した。

#### (3)参照極

参照極は内部2-3-2 対極(CE)の作成液に5mol%Ag/AgClを入れ、先端部分を薄くしたガラス電極を使用した。ガラス膜としてバイレックスガラス、リチウムガラス、バイコールガラスをそれぞれ試みた。バイレックスガラスは膜の電導度が非常に低く、ボルタンメトリーで正常な追従を示さなかった。ガラス膜の厚さがやや厚過ぎたためと思われる。また5%リチウムガラスについては、熱に弱く、450°Cの溶融塩中で破損したために利用を断念した。従ってガラス膜としてはバイコールガラスを使用した。バイコールガラスに、AgCl 0.072g(0.502mmol)、LiCl-KCl 0.607g(10.92mmol)を入れ、4.77mol%Ag/AgCl参照極を作った。

### 6.2.3 ボルタンメトリーセル

当初、セルには内径34.5mm $\phi$ のアルミナるつぼを使用していたが、不純物が入りにくくまたサンプル量が少なくてすむ、内径15mm $\phi$ の石英セルに変更して使用した。セルの構造は図14に示す。外側のアルミナるつぼに溶融塩を入れて、これに石英分極セルを浸す構造となっている。これは、セルの温度の制御性を高めるためであり、溶融塩浴をヒートシンクとして用いたためである。参照極と二つのタンゲステン極は、先端をほぼ同じに削った上で、試料溶融塩に挿入した。

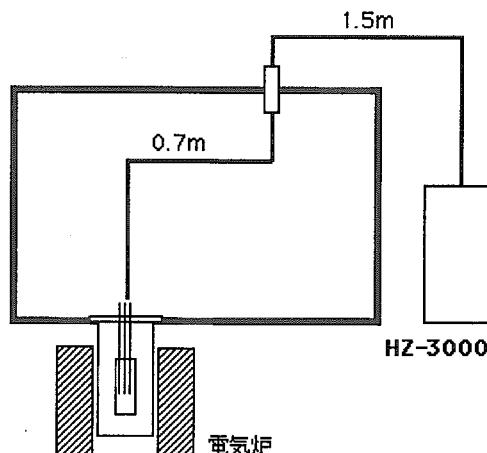


図13 電気化学測定系

液体 Bi 陰極を用いる場合には、液体 Bi 相に溶融塩相から石英管で遮蔽した W リード線を挿入して、これを作極として用いた。

### 6.3 実験手順および条件

#### 6.3.1 実験の条件

本実験は、 $O_2, H_2O < \text{数 ppm}$  の Ar 雰囲気のグローブボックス内で露点が常に-80°C 以下である事を確認して行った。また、試料は使用前に真空状態で融点を超えない温度で加熱して乾燥を行った。溶媒としては米国 APL 社から購入した LiCl-KCl 共晶塩を精製することなく使用した。加熱後、目標温度に到達し、温度が安定していることを確認した上で、測定を実施した。

#### 6.3.2 不活性 W 電極における $\text{LaCl}_3$ のサイクリックボルタントリー

内径 15mm $\phi$  の石英セルに LiCl-KCl 共晶組成塩 4.687g (84.33mmol) を入れ、LiCl-KCl 136.873g の入った塩浴内に浸漬した。電気炉により所定の温度に制御した。対極(W ワイヤー 0.6mm $\phi$ )、作用極(W ワイヤー 0.6mm $\phi$ )、参照極を石英セルに入れ溶融塩中につけて、溶質を含まない Blank の CV 測定を行い、次に石英セルに  $\text{LaCl}_3$  0.037g (0.151mmol)を入れ、 $\text{LaCl}_3$  の CV を行った。 $\text{LaCl}_3$  の CV では、溶融塩の温度条件を 453°C、502°C、567°C、613°C、653°C とし、それぞれの温度で、電位掃引速度を 240mV/s、200mV/s、160mV/s、120mV/s、80mV/s、40mV/s と変化させて測定を行った。

#### 6.3.3 $\text{BiCl}_3$ 共存系における $\text{LaCl}_3$ のサイクリックボルタントリー

石英セルに LiCl-KCl 共晶組成塩 4.541g (81.71mmol) と金属 Bi 20.744g (99.26mmol) を入れ、塩浴内につけて、電気炉で約 500°C に制御した。次に、 $\text{BiCl}_3$  0.097g (0.308mmol) を石英セルに加えた（上相に溶解）。対極(W ワイヤー 0.6mm $\phi$ )、作用極(W ワイヤー 0.6mm $\phi$ )、参照極 (5.08mmol%Ag/AgCl, 3-2 と同じ作り) を石英セルの上層（溶融塩）につけて、502°C で  $\text{BiCl}_3$  の CV を行った。

次に同じセルに  $\text{LaCl}_3$  0.102g (0.416mmol) を加え、503°C で  $\text{BiCl}_3$  共存系において  $\text{LaCl}_3$  の CV を行った。電位掃引速度 240mV/s、200mV/s、160mV/s、120mV/s、80mV/s、40mV/s と変化させて測定を行った。

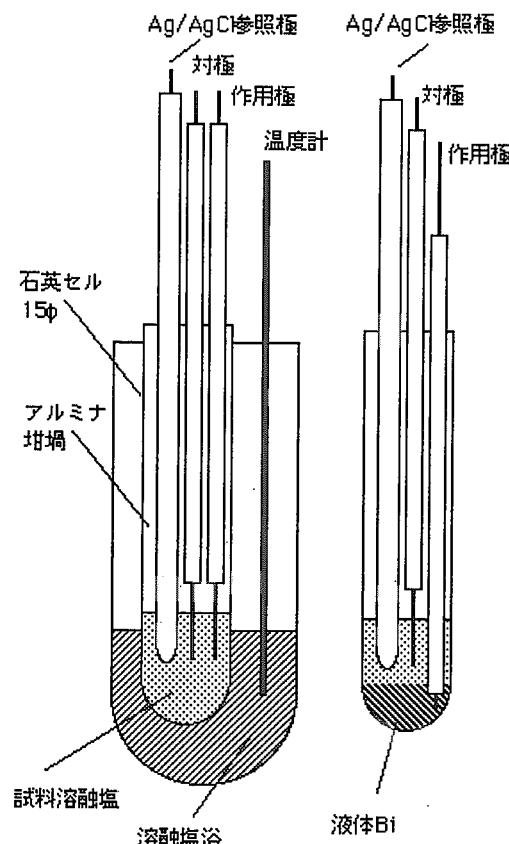


図 14 溶融塩ボルタントリ測定系

電位をあらかじめ、-0.5Vで10s、30s、60s、90s、120s保持してからの、CVを503°Cで行った。これは、事前に作用極表面に金属Biの析出を促進することで、Laの電析の変化を確認するための実験である。保持時間の差は作用極表面に析出させる金属Biの量に差をつけるためである。-0.5Vでの保持終了後直ちに、CVを開始した。

#### 6.3.4 液体Bi電極によるLaのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)

Ta線リードを下相(液体Bi)に浸漬させ、液体Biを作用電極として $\text{LaCl}_3$ のLSVを行った。温度は502°C、スキャン速度 $v=100\text{mV/s}$ とした。

### 6.4 結果及び考察

#### 6.4.1 不活性W電極における $\text{LaCl}_3$ のサイクリックボルタンメトリー

##### 6.4.1.1 $\text{LaCl}_3$ のサイクリックボルタモグラム

図15に、613°Cにおける $\text{LaCl}_3$ の電位掃引速度(スキャン速度:mV/s)120mV/sでのサイクリックボルタンメトリー(CV)の結果を示した。また、様々な電位スキャン速度での結果について図16に示した。事前に行った、溶媒塩だけのCVによって、溶媒中に酸素および水が存在していないことを確認している。

図15に見るように、 $\text{LaCl}_3$ の酸化波および還元波は同様の正負の電流値を示さない。これは、還元体が析出状態にあるためで、一般的な酸化体および還元体がともに溶存成分であるケースと大きく異なる。

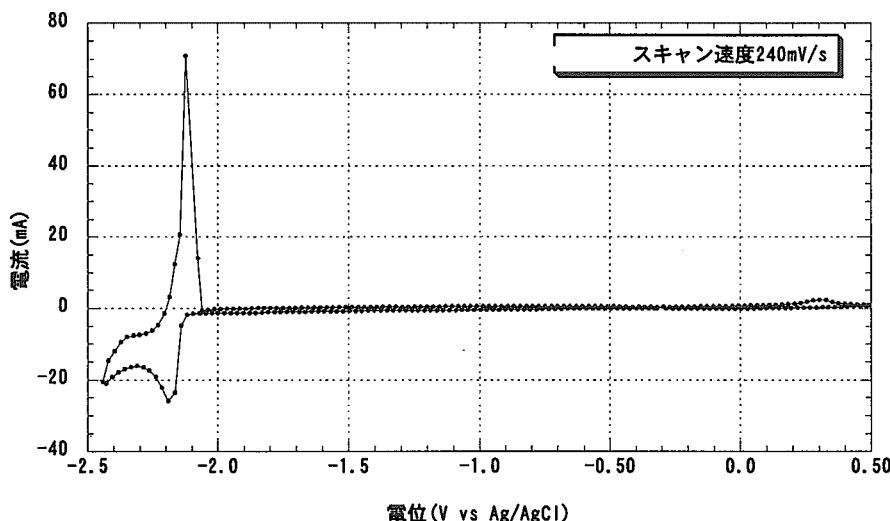


図15  $\text{LaCl}_3$ のサイクリックボルタモグラム (613°C)  
 $\text{LaCl}_3:0.151\text{ mol/LiCl-KCl}:84.83\text{ mol}$

図16においては、電位スキャン速度( $v$ )が高くなると、還元波ピーク電位( $E_{pc}$ )の値がネガテ

イブに移動することがわかる。一方、酸化波はスキャン速度に応じて負側に移動している。これは、金属状の La が W 表面に析出し、この再溶解が起こっているためと考えられる。酸化波が、スキャン速度が遅いほど大きくなる現象も、このためであると考えられる。

#### 6.4.1.2 還元波ピーク電流( $I_{pc}$ )の電位スキャン速度( $v$ )の $1/2$ 乗への依存性

図 1 7 に、還元波ピーク電流( $I_{pc}$ )の電位スキャン速度( $v$ )の  $1/2$  乗への依存性を示した。一般的

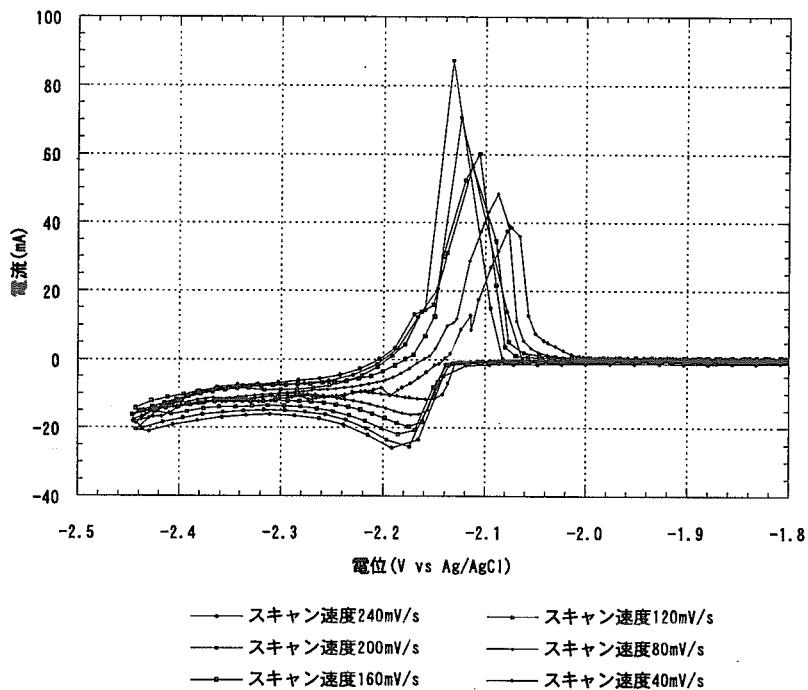


図 1 6 LaCl<sub>3</sub> のサイクリックボルタモグラム (613 °C)

な溶存種同士の CV では、ピーク電流とスキャン速度の間には、式(18)(19)の関係式が成り立つ。式(18)は可逆な系において成立し、式(19)は非逆可逆な系において成立する。本件は析出系であり、厳密にはこの関係を適用は出来ないが、可逆性が比較的高く、この関係が近似的に適用できるものとして考察する。図 1 7 では、いずれの温度においても、ピーク電流値は良い直線性を示しており、式(18)(19)のいずれかが近似的に成立していることが分かるが低い系においては、電極反応に非可逆性があると考えられるが、依存性が直線性を示しているということは、電位のスキャン速度によって、移行係数  $\alpha$  が、スキャン速度によって大きくは変化していないことを示唆するものと考えられる。

$$I_{pc} = 0.4463 \times 10^{-3} nF C_d (nF/RT)^{1/2} v^{1/2} D_0^{1/2} A \quad (18) \quad (\text{可逆系})$$

$$I_{pc} = 0.4958 \times 10^{-3} nF^{3/2} C_d (RT)^{-1/2} v^{1/2} D_0^{1/2} A (\alpha n)^{1/2} \quad (19) \quad (\text{非可逆系})$$

$I_{pc}$ (還元ピーク電流):  $A$ (電極面積):cm<sup>2</sup>  $D_0$ (拡散係数):cm<sup>2</sup>/s

$C_d$ (バルク濃度):mol/dm<sup>3</sup>  $v$ (スイープ速度):V/s  $\alpha$ (移行係数)

#### 6.4.1.3 還元波ピーク電位( $Epc$ )の電位スキャン速度( $v$ )の $1/2$ 乗への依存性

図18に、還元波ピーク電位とスキャン速度の関係を示した。上記と同様の過程の下に、ピーク電位とスキャン速度には以下の関係式が成りたつ。本来、可逆な系では、ピーク電位は、式(20)によってスキャン速度に依存しない。一方、非可逆系では、式(21)に従って、ピーク電位は $v^{1/2}$ の対数に比例する。

$$Epc = E_{1/2} + 1.109(RT/nF)$$

$$Epc = E_{1/2} (RT/\alpha nF) [0.78 + \ln(D_0^{1/2}/k_s\theta) + \ln(\alpha nV/FRT)^{1/2}]$$

$$E_{1/2} (\text{半波電位}): V \quad Epc (\text{ピーク還元電位}): V \quad k_s\theta (\text{標準電極定数})$$

図18では、低温域 453°C、502°C、567°Cでは  $Epc$  は  $v^{1/2}$  に依存して変化しているが、高温域 613°C、653°Cでは  $Epc$  は  $v^{1/2}$  への依存性が低くなっていることが分かる。567°Cまでの低温では W 表面での電極反応は非可逆性をもっており、613°C以上では可逆性が高まると考えられる。図18では、高温域でも、スキャン速度が速くなると電位が変動する傾向が見られ、タンクステン表面での電極反応は、温度によって影響を受けていることが示唆された。

$\text{La}^{3+}$ の電子交換反応と  $\text{U}^{3+}$ の電子交換反応に大きな差があるかどうかについては、実際のウランの非可逆性を確認せねば確認できないが、450°Cのような低温で非可逆性が高まるという可能性は高いと考えられる。

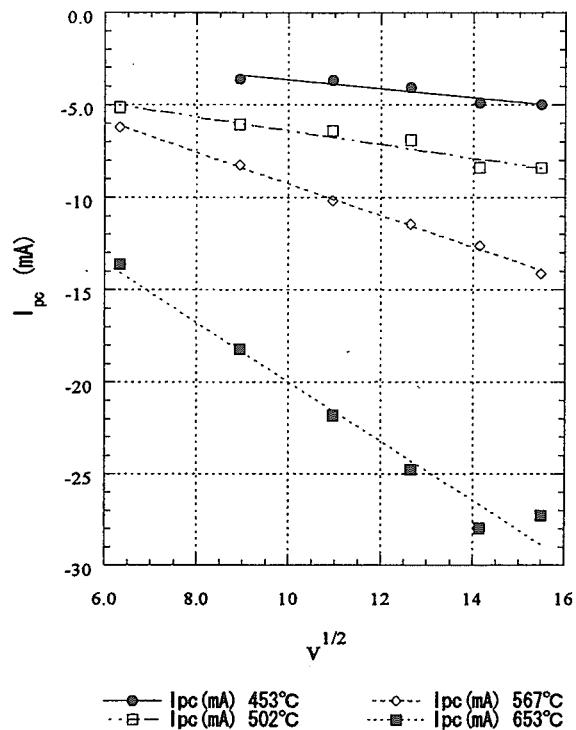


図17 還元電流ピーク値の  $v^{1/2}$  依存性

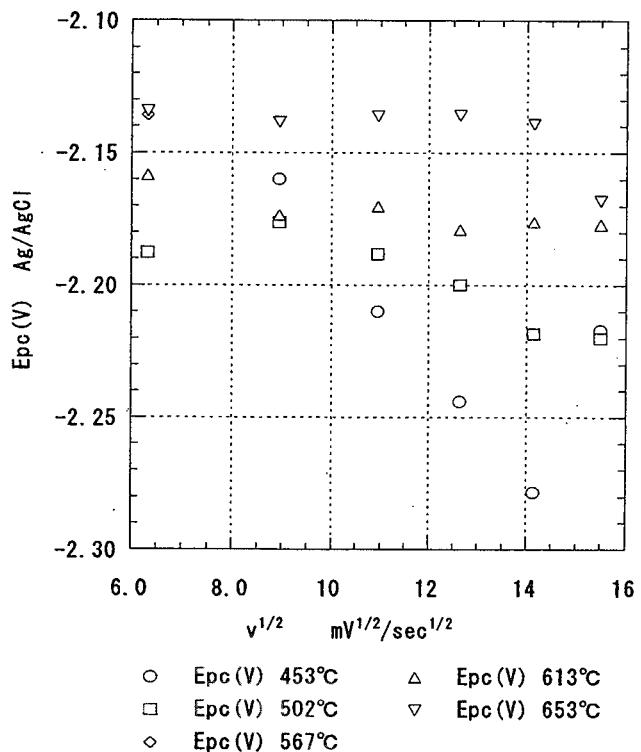


図18 還元波ピーク電位の  $v^{1/2}$  依存性

#### 6.4.1.4 半波電位

502°C、567°C、613°C、653°Cの反応が、ある程度可逆であると仮定して、式(20)より  $E_{1/2}$ (半波電位)を求めた。Ag/AgCl の  $\text{Cl}_2$  極に対する電位は報告されている式(22)によって求めることができる。

$$E = 1.115 - 1.05 \times 10^{-4} \times T \quad (22)$$

低温領域の非可逆の系では、移行係数  $\alpha$  が求まっていないために、 $E_{1/2}$  を決定することができない。そこで、高温領域については全てのデータを用いて、低温度領域のデータについては、電位スキャン速度が最も遅い3点のデータを用いて半波電位を算出した。半波電位は式(17)を用いて求めた。各温度での半波電位の結果を表6に示した。

表6  $\text{LaCl}_3$  の半波電位の実測値

Temp(C)	$E_{1/2}$	2STD	Ag/AgCl vs. $\text{Cl}_2$	$E_{1/2}(\text{Cl}_2\text{-ref})$	Russia(a)
502	-2.160	0.014	1.034	-3.194	-3.070
567	-2.102	0.008	1.027	-3.129	
613	-2.144	0.008	1.022	-3.166	
653	-2.107	0.008	1.018	-3.125	

(a) $\text{LiCl}_3\text{:KCl}_2$  dta by Dr. Vavilov

表中の文献値は、Dr.Vavilov[12]による  $\text{LiCl}\text{:KCl}=3\text{:}2$  での 500°Cでの標準酸化還元電位  $E_0$  の値である。また、電中研は 450°Cでの  $\text{LaCl}_3$ (in LiCl-KCl)の  $E_0$  を、 $E_0=-3.141$ (V vs  $\text{Cl}_2\text{-ref}$ )と報告している。

本研究では、ガラス膜であるバイコールガラスの膜電位差を考慮しなかったこと、また、高速でスキャンした時のデータが非可逆性のために不正確であること、 $E_{1/2}$  は濃度の関数であり  $E^0$  との間には濃度による差があること等により、求めた半波電位には  $E^0$  からのずれが存在すると考えられる。

#### 6.4.2 $\text{BiCl}_3$ 共存系における $\text{LaCl}_3$ のサイクリックボルタントリー

図19に、溶融塩中に  $\text{BiCl}_3$  を共存させた場合の、 $\text{LaCl}_3$  のボルタモグラムを示した。図中の 0V付近に見られる還元および酸化波は  $\text{Bi}^{3+}$  のものである。大きな特徴は、非共存系で見られた  $\text{LaCl}_3$  の-2.18V(V vs Ag/AgCl)付近の還元波が消えて、 $Epc1=-1.956$ (V vs Ag/AgCl),  $Epc2=-1.896$ (V vs Ag/AgCl)の二つの還元波が出現したことである。また、 $Epc3=-1.42$ (V vs Ag/AgCl)に新たなピークが表れた。これらの還元波は、La と Bi との同時還元によって安定な化合物を形成するために生じたものと思われる。

液体 Bi 中での La の過剰自由エネルギーとして、 $\Delta G^{\text{ex}}[\text{La in Bi}]$  の値は-199.9 kJ/mol と報告されているが、これは、液体 Bi に溶解した状態の LaBi クラスターの生成自由エネルギー

に相当する。これは次式によって約 0.691V の電位差に相当する。 $Epc = -1.42$ (V vs Ag/AgCl)のピークは、-2.188V から正電位側に 0.691V シフトした波と解釈され、従って、-1.42V の還元ピークは La<sup>3+</sup>が還元をうけて W 表面に析出した液体 Bi にとりこまれる反応に起因していると考えられる。

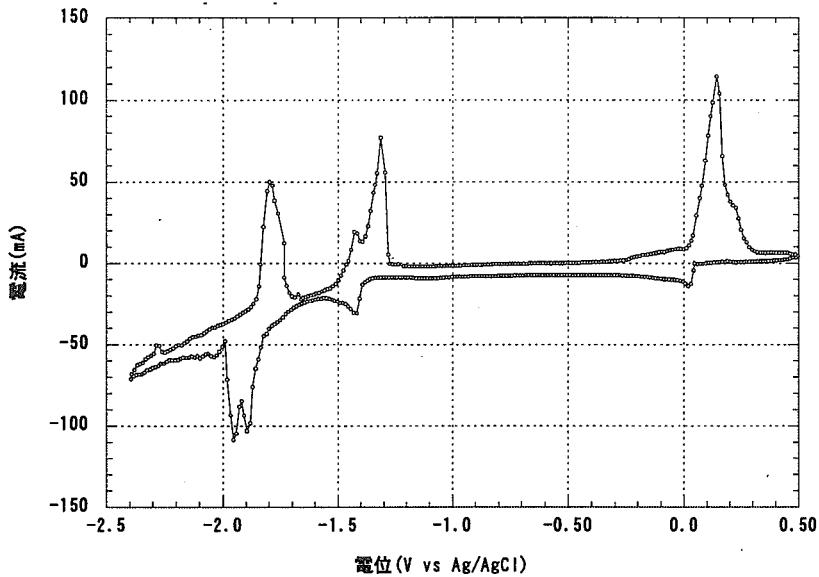


図 19 BiCl<sub>3</sub>共存したにおける LaCl<sub>3</sub>のサイクリックボルタモグラム

$$\Delta E^{ex}[\text{La in Bi}] = -\Delta G^{ex}[\text{La in Bi}] / nF = -(-199900) / 3 \times 96500 = 0.691[\text{V}] \quad (23)$$

$Epc = -2.0, -1.95, -1.9, -1.85$ (V)付近にでている還元ピークは次式で洗わされるような La と Bi の金属間化合物(LaBi, LaBi<sub>2</sub>)の形成によるものと考えられる。



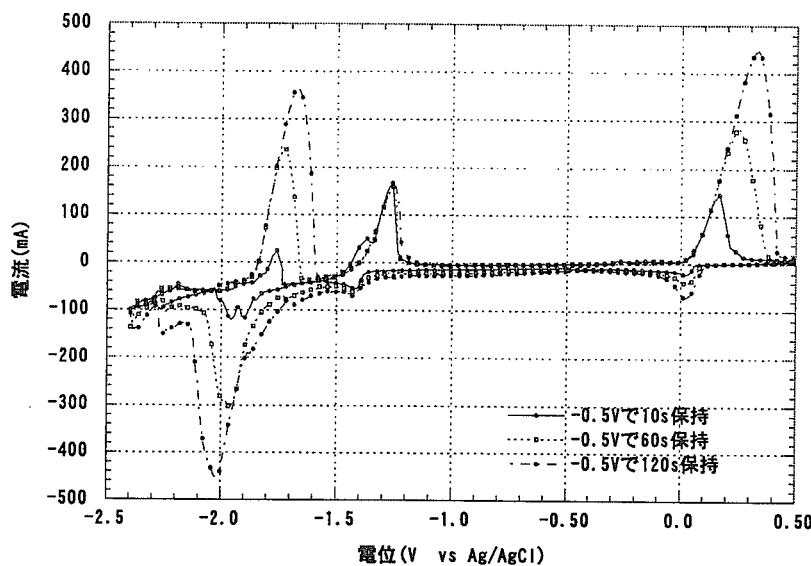
図20 -0.5V にて保持を行った場合の  $\text{LaCl}_3$  のボルタモグラム

図20に、溶融塩中に  $\text{BiCl}_3$  を共存させた状態で、-0.5V(Ag/AgCl)において保持する時間を見て、その後、陰電位側にスキャンした場合の、 $\text{LaCl}_3$  のボルタモグラムを示した。

-0.5V (vs. Ag/AgCl)での保持時間が、長くなるにつれて、還元波、酸化波ともに大きくなっていることが観測された。これは、保持時間が長くなるにつれて、W作用極表面に還元析出するBi金属の量が多くなり、Laの還元に際しての金属間化合物の形成の速度が高まるためであると考えられる。-1.42(V vs Ag/AgCl)の還元ピークはあまり成長しないが、これは、Laの還元が、既に電極表面上に形成されているBiの液膜に還元抽出される反応となっておりLa自身の拡散に律されていることを示唆するものと思われる。これに対して、-2.0, -1.95, -1.9, -1.85(V)付近の還元ピークは-0.5Vでの保持時間に大きく依存しており、電極表面での定比の金属間化合物の形成が、電極表面でBiの濃度に依存して行われることを示唆するものと考えられる。

#### 6.4.3 液体 Bi 電極における $\text{LaCl}_3$ のリニアスープボルタンメトリー

図21に、液体 Bi を作用極として、陰電位側に向けて行った、リニアスープボルタンメトリーの結果を示した。図に見られるように、Wのような不活性な固体作用極で行う場合に比して、まったく異なる傾向が見えた。-1.0V付近においてなんらかの限界電流の発生が見られるが、-1.5V付近から大きな還元電流が流れていることが分かる。

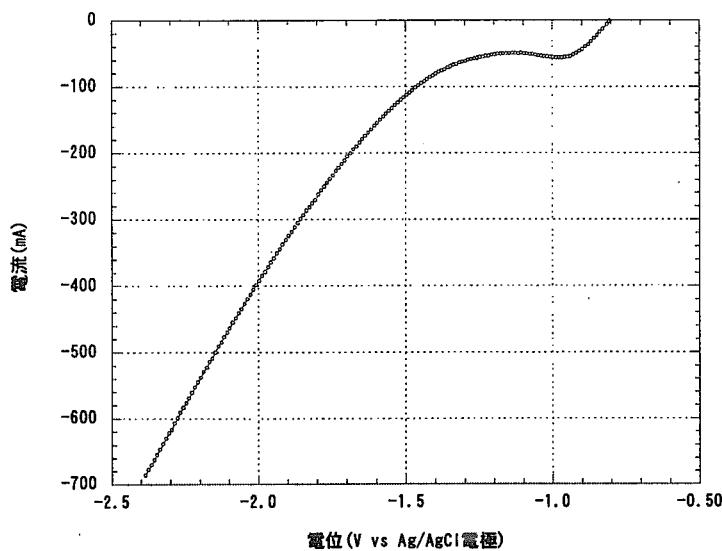
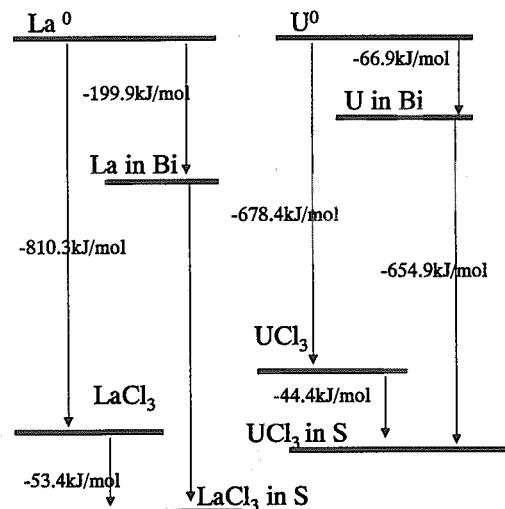
図2 1 液体Bi作用極による $\text{LaCl}_3$ のリニアスイープボルタンメトリ

図2 2 LaとUのBiへの取り込みの自由エネルギーの関係

図1 9に見られた、-1.4V付近での、液体BiへのLaの溶け込みを伴った還元反応が、この電位で始まっているものと解釈される。この結果によると、液体Biを負極として用いたウランの溶融塩電池の充電時には、同様の現象によって、比較的浅い負電位において充電が開始されることが推測される。これに関わる自由エネルギーの関係を図2 2に示した。同様に、放電時にはこの還元に対する酸化波の電位が負極の電位となることが予想される。

## 7. 塩化物溶融塩中のランタノイドの紫外可視分光

### 7.1 分光測定系の構築

不活性グローブボックスにおいて、400・900K の温度範囲で、溶存種の紫外可視吸光度分析を行えるような改造を実施した。乾燥 Ar の不活性雰囲気の試料室内に、石英セルに入れた溶融塩試料を設置し、外側から電気炉で過熱した状態で、電気炉の外から光ファイバーで入射光を導入して、セルを通過した光を光ファイバーで取り出してスペクトル解析するという装置を開発設計し製作した。光の取り出し口は、180° 方向と 90° 方向に二本設置しており、紫外線励起による蛍光発光の分析も出来るように設計されている。この装置の試料室付近の概念図を図23に示した。光ファイバは、紫外可視吸光分析装置（Shimazu-UV-3100PC）の試料室から取り出して接続される。蛍光発光は、同様に光ファイバーで取り出されて、蛍光発光分析装置の受光部に接続される。溶融塩での吸光分光においては、レファレンス試料の測定が難しいが、本装置では、溶質を含む試料セルと、溶融塩だけの試料セルの二つを設置でき、両者を 180 度回転させることによって、同じ条件下で、試料とレファレンス試料の両方の測定を行うことが出来る。

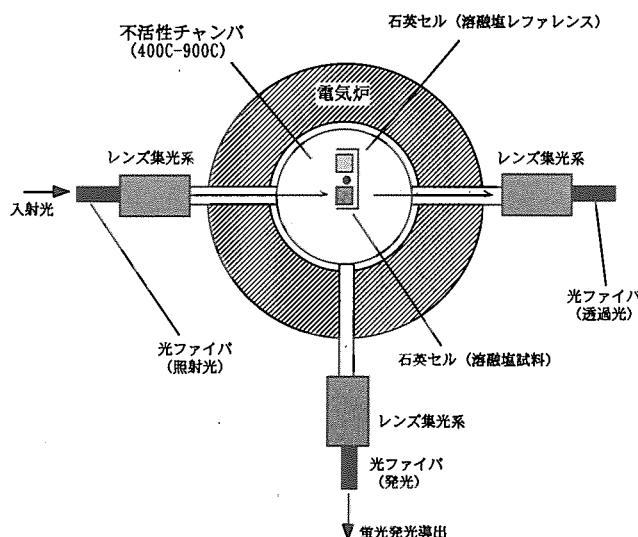


図23 溶融塩紫外可視吸光分光装置概念図

試料を入れる石英セルとしては、正確な距離を持つ平行面をもった吸光分光用のセルを用いた。これによって、吸光係数を正確に測定する事ができる。温度を高くした場合に、セルが破損すること、光ファイバによる光の導入の効率に制限があり光量が弱くなることなどが、工学的な課題として残されている。

### 7.2 ランタノイドの紫外可視吸光分光

ウランの使用に問題が生じたために、ランタノイド元素を用いて、紫外可視吸光の特性を調べ

た。水溶液中での吸収スペクトルがよくわかっている Nd を用いて、LiCl-KCl 溶融塩中での紫外可視吸収の特性を調べた。

図 2 4 に、試料が存在せず試料室の雰囲気である Ar だけのスペクトル、溶媒塩だけのスペクトル、 $\text{NdCl}_3$  が溶存した状態でのふたつの温度でのスペクトルを示した。250nm から 880nm までの波長領域で良好なスペクトルが取れることができることが分かる。 $\text{NdCl}_3$  は、590nm 付近に吸収ピークを示すが、このピークは温度によってほとんど変化を受けないことが分かる。また、720nm と 810nm にも小さな吸収のあることが分かった。

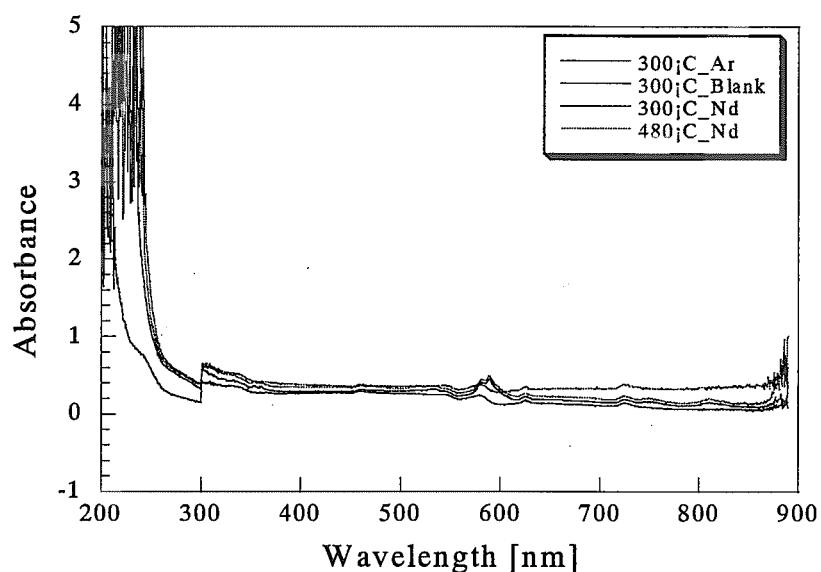


図 2 4 LiCl-KCl 溶融塩中の紫外可視吸光分光

この装置による、近赤外領域での吸収の特性を図25に示した。図25のAr状態でのスペクト

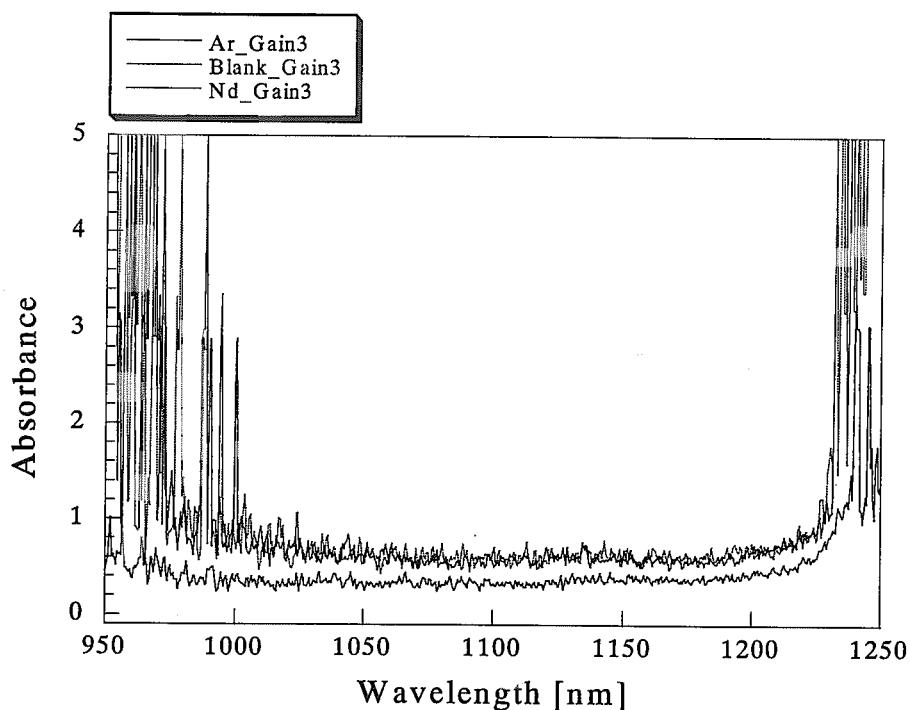


図25 LiCl-KCl溶融塩中の近赤外吸光分光

ルに見られるように、石英セルおよびファイバーによる吸収が大きく、1230nm以上の領域では測定は不可能である。また、950nmから1000nmの領域に、溶融塩による吸収が起り、透明な領域は1000nmから1230nmまでであることが分かった。NdCl<sub>3</sub>については、近赤外領域には大きな吸収はない。

ウランを用いた同様の吸光分光の実験が強く望まれる。

#### 8. 塩化物溶融塩を用いた U(Bi)-Cl<sub>2</sub>電池の平衡電圧の評価

式(7)(8)の半セルの、見かけ上の標準還元電位を、それぞれ、 $E_1^{o*}$ 、 $E_2^{o*}$ とするとき、正極と負極それぞれの電極板の電位は次の式で表される。また、正極と負極の間の電位差は、式(28)で表される。

$$E_1 = E_1^{o*} - \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{\text{U(in Bi)}} a_{\text{Cl}}^3}{a_{\text{UCl}_3(\text{in S})}} \quad (26)$$

$$E_2 = E_2^{\circ*} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cl^-}^2}{a_{Cl_2(g)}}$$
 (27)

式(28)の第一項を  $E^{\circ*}$  と定義すると、 $E^{\circ*}$  は総括反応(3)の標準還元電位であるから、これは式(29)によって与えられる。

$$\begin{aligned} E &= E_1 - E_2 \\ &= (E_1^{\circ*} - E_2^{\circ*}) - \frac{RT}{F} \left( \frac{1}{3} \ln \frac{a_{U(in Bi)} a_{Cl^-}^3}{a_{UCl_3(in S)}} - \frac{1}{2} \ln \frac{a_{Cl^-}^2}{a_{Cl_2(g)}} \right) \end{aligned}$$
 (28)

$$E^{\circ*} = \frac{1}{-3F} \left( \Delta G_f^{\circ} [U(in B)] + \frac{3}{2} \Delta G_f^{\circ} [Cl_2] - \Delta G_f^{\circ} [UCl_3(in S)] \right)$$
 (29)

更に、式(29)の各項は、次のように過剰自由エネルギーを含んだ式で表される。

$$\Delta G_f^{\circ} [M(in B)] = \Delta G_f^{\circ} [M(liquid)] + \Delta G^{\text{ex}} [M(in B)]$$
 (30)

$$\Delta G_f^{\circ} [MCl_3(in S)] = \Delta G_f^{\circ} [MCl_3(liquid)] + \Delta G^{\text{ex}} [MCl_3(in S)]$$
 (31)

873K でのセルを想定して解析を行う。式(30)において、 $\Delta G_f^{\circ} [M(liquid)] = -1.07 \text{ kJ/mol}$  である。液体 Bi 中でのウランの濃度は、U-Bi<sub>2</sub> の連続供給により飽和濃度約 1.1% (モル分率) を維持できるので、 $\Delta G^{\text{ex}} [M(in B)] = -65.15 \text{ kJ/mol}$  である。従って、 $\Delta G_f^{\circ} [M(in B)] = -66.22 \text{ kJ/mol}$  となる。式(31)において  $\Delta G_f^{\circ} [MCl_3(liquid)] = -662.28 \text{ kJ/mol}$  であり、 $\Delta G^{\text{ex}} [MCl_3(in S)]$  は、図 1 1 の直線関係から、-45.51 kJ/mol であることが分かる。以上の値を式(29)に代入して、873 K での  $E^{\circ*}$  として -2.217 V を得た。これによって、この電池の正極と負極間の平衡電位差は、式(32)によって表される。

表 7 U(Bi)-Cl<sub>2</sub> 電池の起電力 (873K)

LiCl-KCl中UCl <sub>3</sub> 濃度 mole %	塩素ガス圧力 atm	起電力 V
0.010	1.000	-2.220
0.020	1.000	-2.202
0.030	1.000	-2.192
0.040	1.000	-2.185
0.010	2.000	-2.202
0.020	2.000	-2.185
0.030	2.000	-2.175
0.040	2.000	-2.167
0.010	5.000	-2.179
0.020	5.000	-2.162
0.030	5.000	-2.152
0.040	5.000	-2.145

$$E = -2.217 - \frac{RT}{F} \left( \frac{2.3}{3} \log X_{U(\text{in Bi})} - \frac{2.3}{3} \log X_{UCl_3(\text{in S})} - \frac{2.3}{2} \log P_{Cl_2(g)} \right) \quad (32)$$

この式を用いて、塩素ガス分圧と溶融塩中での UCl<sub>3</sub> 濃度を変化させた場合の起電力を表 7 のように得た。反応セルの運転条件を、Bi 液相中での U の濃度  $\log X_{U(\text{in Bi})}=0.05$  とし、塩素ガスの圧力を 1 気圧とすると、両極間電位差は -2.18 V となることが分かった。

今回の La を用いた実験では、-1.42V (Ag/AgCl) に液体 Bi 極への La の還元波が観測されており、これは、-2.438V (Cl<sub>2</sub>/Cl) であるから、予想されたように、La による電池と U による電池はほとんど同じ平衡電圧を示すことが分かる。

## 9. LaCl<sub>3</sub> を用いた溶融塩電池のデモンストレーション

以上の結果に基づいて、UCl<sub>3</sub> の代わりに LaCl<sub>3</sub> を用いた小規模な電池を試作した。図 14 の右の図に示される電解セルに、LaCl<sub>3</sub> 0.3g(約 1.2mmol)を加え、定電流電解法によってこれを液体 Bi 極に還元し取り込んだ。この充電操作中に、液体 Bi 電極の電位が徐々に負側に移行することを確認したが、時々、電位が大きく変動する現象が見られた。還元された La が液体 Bi 中において大きく移動するなどの現象が起きていることが推定される。正極では、塩素ガスが発生した。

溶融塩ウラン電池では、正極で発生した塩素を貯蔵しこれを充電時に正極に供給することになるが、本件では塩素を貯蔵するための電極構造を安全上の理由から実現できなかつたので、放電

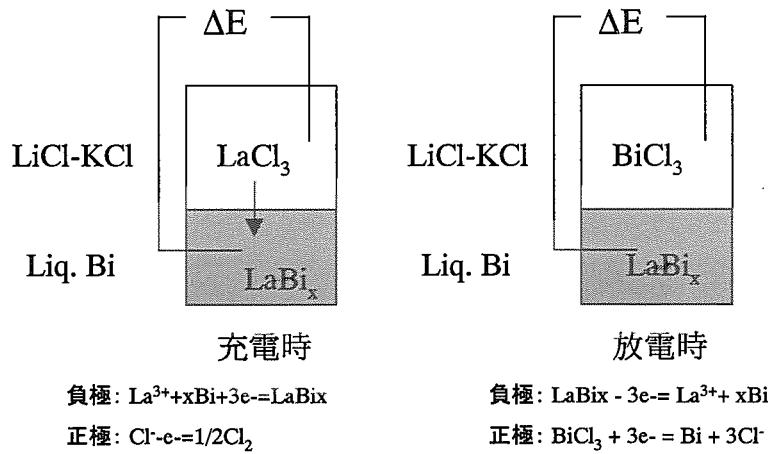
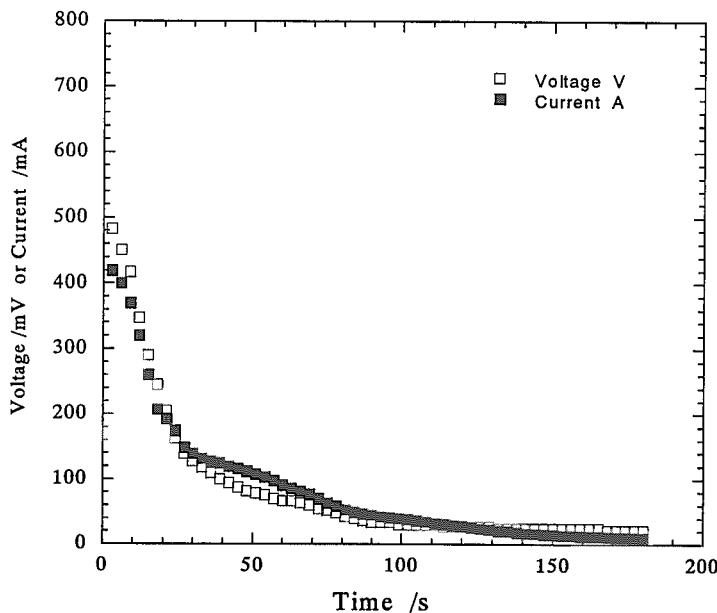


図 26 LaCl<sub>3</sub> を用いた小規模電池の構成

を模擬するために、充電後に正極側に BiCl<sub>3</sub> を添加し Bi<sup>3+</sup> の金属状態までの還元によって代用した。この電池の概要図を図 26 に示した。塩中の BiCl<sub>3</sub> と液体 Bi 中の La が液体 Bi の表面で直接反応する事がありえるので、正極を膜で仕切る本来の電池とは挙動が異なるが、液体 Bi の攪拌を行っていないことから回路を介しての放電の方が優勢になると期待された。充電終了時には、回路が開いた状態で両極間の電圧は約 1.5V を示し、ボルタンメトリにより測定された平衡電位が達成されていることが確認された。その後、約 1 Ω の抵抗を持つ電球を正極を介して閉回路を構成し、電圧と電流の推移を観察した。回路を閉じた時点からの電圧と電流の変化を図 27 に示した。

回路を開じると同時に、電圧が 1.5V から 600mV に低下し、その後、電圧および電流ともにゆっくりと減少していく状態が観測された。電圧の急激な低下は、液体 Bi の界面付近にある La の放電が進んだために、界面近くでの La の欠乏が急激に進んだためと考えられる。接続した抵抗が小さいものであるために、初期に大きな放電が行われた結果と考えられる。全体的な電圧と電流の低下は、界面での BiCl<sub>3</sub> と La の直接反応の影響、塩中の BiCl<sub>3</sub> の濃度の低下の効果、も含んだものと解釈されるが、液体 Bi 相を攪拌していないことが最も影響していると考えられる。

図 27 LaCl<sub>3</sub>電池の放電特性

## 10.まとめ

劣化ウランを利用した溶融塩電池の概念について研究を行った。水溶液系でのウランレドックスフロー電池の実現が困難であることから、溶融塩を利用した電池の概念について検討した。酸素共存系での U(V)/U(VI)-U(III)/U(IV) の組み合わせによるレドックスフロー電池は溶解度の観点から実現が難しく、また固体負極を用いたコヒーレント電解による電池も難しいと判断されたため液体金属を負極として利用した概念に着目し、Bi を溶媒金属として用いた電池概念について見当した。液体 Bi 中での金属の活量を調べる目的で、ラントノイド金属が液体 Bi に溶解する際の過剰自由エネルギーの実験的な測定を行い、ウランや他のアクチノイドの過剰自由エネルギーと系統的な比較を行い、ウランがラントノイドや他のアクチノイドと異なる挙動を示すことを確認した。これにより、ラントノイドとウランの系の熱力学的な違いを明らかにし、ウラン電池の熱力学的な特性の評価に反映した。また、溶融塩化物中のボルタンメトリ測定の体系を構築して、UCl<sub>3</sub> の代替として LaCl<sub>3</sub> を用いてその電解特性を調べた。この結果、タンクステン固体電極表面での還元では低い温度で非可逆性が確認され、ウラン電池における還元に非可逆性が影響する可能性を指摘した。更に、Bi が共存する系における LaCl<sub>3</sub> の還元特性を調べ、液体 Bi への La の溶解に相当する還元波と、他の金属間化合物の形成による還元波を確認した。UCl<sub>3</sub> での還元でも同様の現象が期待される。溶融塩中の溶質の紫外可視吸光分光を行う系を構築して、NdCl<sub>3</sub> の吸光スペクトルを調べた。この結果により、溶融塩系での分光手法技術として確立できた。今後ウランの吸光分析に利用が可能である。ウランの代替としての LaCl<sub>3</sub> を用いて小規模な溶融塩 La 電池を構成しその放電特性を調べたが、濃度分極の効果が大きく影響することが確認された。

### 参考文献

- [1] Martinot, L. in "Handbook on the physics and chemistry of actinides(edited by Freeman, A.J. and Keller, C.)", Elsevier Science Publishers B.V.(1991).
- [2] S. Senderoff and G. W. Mellors, Science, 153 (1996)1475-1481.
- [3] G. W. Mellors and S. Senderoff, J. Electrochem. Soc., 112 (1965)266-272.
- [4] L. Pauling, "Nature of the Chemical Bond (3<sup>rd</sup> ed.)", Cornell Univ. Press, (1960).
- [5] H. Yamana, N. Wakayama' N. Souda, Hirotake Moriyama, *J. Nucl. Mater.* 278 (2000) 37-47.
- [6] H. Yamana, S. Jiawei, N. Souda, Hirotake Moriyama, *J. Nucl. Mater.* in perss (2001)
- [7] V.A. Lebedev,: "Selectivity of liquid metal electrodes in Molten halides"(1993) (in Russian)
- [8] F.R. deBoer, R. Boom, W.C. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, "Cohesion in metals-transition metal alloys", North-Holland Physics Publishing, Amsterdam (1988).
- [9] J.A. Alonso, N.H. March, "Electrons in metals and alloys", Academic Press, London (1989).
- [10] H. Yamana, S. Jiawei, K. Kawamoto, Hirotake Moriyama, *J. Nucl. Mater.* in perss (2001)
- [11] V.A.Lebedev et al., *Russian J. Physical Chem.*, 42(3) (1968)

This is a blank page.

## 国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光强度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s <sup>-1</sup>
压力、応力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
エネルギー、仕事、熱量	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
功率、放熱束	ジュール	J	N·m
電気量、電荷	ワット	W	J/s
電位、電圧、起電力	クロン	C	A·s
静電容量	ボルト	V	W/A
電気抵抗	ファラード	F	C/V
コンダクタンス	オーム	Ω	V/A
磁束	ジーメンス	S	A/V
磁束密度	ウェーバ	Wb	V·s
インダクタンス	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
セルシウス温度	ヘンリー	H	Wb/A
光束度	セルシウス度	°C	
照度	ルーメン	lm	cd·sr
放射能	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>
吸収線量	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
線量当量	グレイ	Gy	J/kg
	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名 称	記 号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 <sup>18</sup>	エクサ	E
10 <sup>15</sup>	ペタ	P
10 <sup>12</sup>	テラ	T
10 <sup>9</sup>	ギガ	G
10 <sup>6</sup>	メガ	M
10 <sup>3</sup>	キロ	k
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h
10 <sup>1</sup>	デカ	da
10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>-18</sup>	アト	a

(注)

1. 表1~5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。

2. 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。

3. barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリに分類されている。

4. EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリに入れている。

## 換算表

圧	MPa(=10 bar)	kgf/cm <sup>2</sup>	atm	mmHg(Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
力					
1	10.1972	0.224809			
9.80665	1	2.20462			
4.44822	0.453592	1			
粘度	1 Pa·s(N·s/m <sup>2</sup> )	= 10 P(ポアズ)(g/(cm·s))			
動粘度	1 m <sup>2</sup> /s	= 10 <sup>4</sup> St(ストークス)(cm <sup>2</sup> /s)			
1.33322 × 10 <sup>-4</sup>	1.35951 × 10 <sup>-3</sup>	1.31579 × 10 <sup>-3</sup>	1	1.93368 × 10 <sup>-2</sup>	
6.89476 × 10 <sup>-3</sup>	7.03070 × 10 <sup>-2</sup>	6.80460 × 10 <sup>-2</sup>	51.7149	1	

エネルギー・熱量	J(=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)	
								1	= 4.184 J(熱化学)
	9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>	= 4.1855 J(15 °C)	
	3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>25</sup>	= 4.1868 J(国際蒸気表)	
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>	仕事率 1 PS(仏馬力)	
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>	= 75 kgf·m/s	
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>	= 735.499 W	
	1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1		

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad	照射線量	C/kg	R	線量当量	Sv	rem
	3.7 × 10 <sup>10</sup>	1	0.01	1							

電池活性物質としてのアクリチノイドの有効利用—電池活性物質としてのアクリチノイドの有効利用—(原子力基礎研究 H20-034-2) (総記研究)

R100  
古紙配合率100%  
白色糸70%消生糸を使用しています。