

令和 2 年 7 月 10 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06955

研究課題名(和文) 水素吸蔵能の高いウラン合金の探索と性能評価

研究課題名(英文) Search and qualification of uranium alloys with high hydrogen storage capacity

研究代表者

山本 琢也 (Yamamoto, Takuya)

福井大学・附属国際原子力工学研究所・客員教授

研究者番号：50212296

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：高い水素吸収能が期待されるZrNiAl型ウラン金属間化合物の水素吸収性を、実験や第一原理計算から明らかにし、ウラン金属間化合物についての水素化データベースを構築した。特にUNiZn化合物は、UNiAl同様、H/U=2で高い対称性をもつ結晶構造に変化し、H/Uが3以上の多量の水素を吸収することが見込まれた。その安定構造中ではU-H原子間距離は0.24nmで、UNiAlでの0.235nm、データベース内平均の0.232±0.013nmやウラン水素化合物UH<sub>3</sub>とよく一致した。この他元素と比べて特異的に大きいU-H距離を可能にする構造変化の自由度が、高い水素吸収能への重要な要素の1つと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ウラン金属は高い水素貯蔵能力を示し、その高い補足力から、水素の放射性同位元素であり核融合炉の燃料として必要なトリチウムの安全な貯蔵に利用されているが、その放出には高温加熱を要する。合金化し補足力を調整することにより、原子力や再生可能エネルギー発電の余剰電力を水の電解により水素へ変換、逆変換により充放電する電力平滑化システムへの水素貯蔵材としての応用も期待されている。本研究で得られた水素化に関するデータベースと総合的な理解は、既存のウラン化合物中から良好な水素吸収特性の材料を選び出すのみならず、さらに新たな水素化ウラン化合物を探索するための指針を与える重要な基礎となる。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen absorption properties of ZrNiAl-type uranium intermetallic compounds have been investigated experimentally and first principles calculations, which along with literature data are used to build uranium intermetallic compounds hydrogenation database. It revealed that especially UNiZn potentially absorbs more than 3H/U changing the crystal structure from ZrNiAl-type to AlB<sub>2</sub>-type with higher symmetry similarly to UNiAl. The U-H atomic distance of 0.24 nm in the stable structure is quite similar to that in UNiAl (0.235 nm), database average (0.232 ± 0.013 nm) and binary hydride UH<sub>3</sub>, while these distances are significantly longer than other elemental systems. Transformability enabling the uniquely long U-H distance can be an important factor for an uranium compound with large hydrogen capacity.

研究分野：原子力材料

キーワード：ウラン化合物 水素貯蔵

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 金属ウランは、水素が高濃度なウラン三水素化物  $\text{UH}_3$  を容易に生成し、その三水素化物は、一定圧力で水素を放出し、かつ残存水素量も少ないという貯蔵材利用に優れた特性を有する。その放出圧を1気圧に保つには、 $430^\circ\text{C}$ と高温が必要なことから、容易な放出を嫌う水素の放射性同位元素であり核融合炉燃料でもあるトリチウムの安全な貯蔵に利用されている。合金化して解離圧を高め水素吸収-放出温度を下げることにより、高温ガス炉などを利用した水素製造システム[1]や、余剰電力を水の電解により水素へ変換-逆変換により充放電する電力平滑化システムへの水素貯蔵材[2,3]としての応用も期待されている。また原子炉燃料としてウランやアクチナイドの水素化物を利用することも検討されている。水素化物の高い熱伝導度が燃料芯部の温度を低く抑えるという特長があり[4]、また超寿命超ウラン元素の水素化物を消滅処理用ターゲット材として高速炉炉心に装荷することによって、局所的に熱中性子束が上昇して消滅(核変換)速度が増大するとの試算も報告されている。[5]

(2) 諸活用が期待されるウラン合金水素化物であるが、特に金属間化合物は固体物理学上の注目から研究されてきた。水素化によるウラン原子間距離(U-U)の増大が、f電子の局在性と、それに伴い磁気特性などを変化させる例が多数見られている。ウランは水素化時に斜方晶から立方晶の  $\text{UH}_3$  に結晶構造が大きく変化し、密度も1/2程度となるが、 $\text{UH}_3$  中のU-H結合距離は0.23 nmと他元素の水素化物に比べて著しく大きい。この特徴はこれまでに結晶構造の詳細が報告されているウラン金属間化合物の水素化物でも共通に見られている。さらにそれらのいずれの化合物でも、水素化に伴って結晶全体の結晶学的対称性が向上することも共通に見られる大きな特徴である。例えばZrNiAl型のUNiAlでは、 $z=1/2$ 面上にあるU原子がその原子面で正六角形への配置に変化し、 $z=0,1$ 面上のNiやAl原子と構成する四面体位置が、より多く作られて高水素濃度型の水素化物が生成する[6]。UFeGeでは単斜晶の構造から六方晶へ変化し、U原子が構成する正三角形とFe原子などからなる四面体が整然と並んだ構造となり、その格子間に水素が取り込まれる[7]。また、 $\text{UTi}_2\text{D}_{5.2}$ の金属原子が取る立方晶の $\text{MgCu}_2$ 型構造も対象性が高く、多数の四面体型格子間位置を構成するため、 $\text{ThZr}_2\text{H}_7$ の例にも見られる通り高水素化物に適した構造と言えるが、実はU-Ti系には $\text{UTi}_2$ なる金属間化合物は存在せず、まさにU-HやTi-H結合を媒介として、この対称性の高い結晶構造が作られていることになる。こうした特徴を理解することは、新化合物探索上の重要な指針となることが期待される。

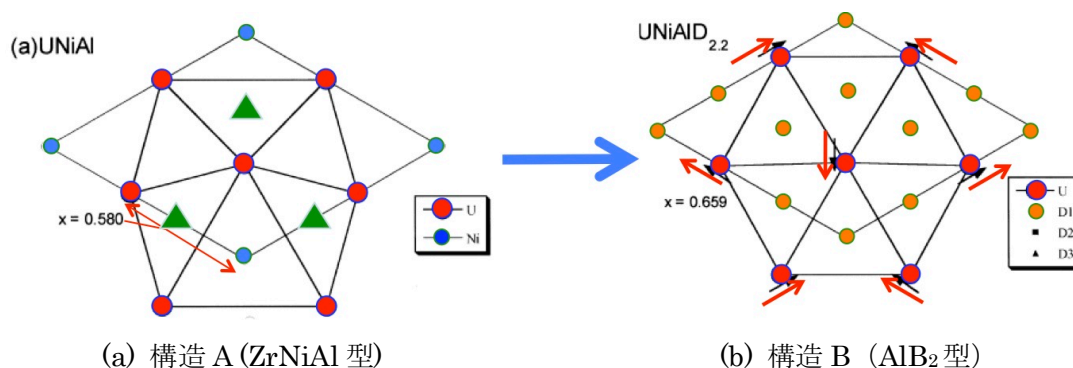


図1 UNiAlからUNiAlD<sub>2.2</sub>へのU原子配置の変化 [6]

### 2. 研究の目的

そこで本研究は、まず上記の背景(2)に関連する物性研究的視点に基づいて、高い水素吸収能が期待されるウラン金属間化合物の相及び結晶構造変化と遷移過程のエネルギー変化を、実験や第一原理計算から把握することを第1の目的とする。また、文献調査からの情報と合わせて、その蓄積としてのウラン金属間化合物水素化データベースを構築することを第2の目的とする。こうした知見により、ウラン金属間化合物の水素化メカニズムについての総合的な理解を図るとともに、データベースを利用して、高性能なウラン合金水素貯蔵材の開発への指針を得ることが期待される。さらに、より高性能な新ウラン金属間化合物の探索を行うための手法として、計算物理を利用した予測評価法の確立を図る。

### 3. 研究の方法

(1) 文献検索とデータベース構築の構築：ウラン金属間化合物の水素化特性についてのデータベースを構築する基礎として、文献情報データベースを元に、既に報告のあるウラン金属間化合物とその水素化物について、化学組成、結晶構造(結晶系、格子定数、原子位置)、水素吸収容量(組成比)、水素化条件(温度、圧力など)を集約する。それらに、本研究から得られる結果を加えて、総合的なデータベース構築を図る。

(2) ウラン金属間化合物の作成と水素吸収放出特性の評価：(1)において既知の金属間化合物特性などを考慮に入れながら、高い水素吸収能が期待される幾つかのウラン金属間化合物をアーク炉熔解や封入熱処理によって作成し、必要により均質化熱処理を行い、X線回折や走査型電子顕微鏡(SEM)により化合物の同定、結晶構造の解析と品質確認を行い、その水素吸収特性を評価する。具体的には、良好な水素吸収特性を持つ化合物の幾つかが報告されている、ZnNiAl型結晶構造や、TiNiSi型ウラン化合物、Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>型の化合物も含めた中で検討し、選定した化合物についての評価を行う。

(3) 第一原理計算によるウラン金属間化合物の水素吸収能評価：(2)で選択した化合物について、密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算コードVASP(Vienna Ab initio Simulation Package)を用いて、水素原子の種々のサイトでのエネルギー状態と、結晶構造変化を計算評価する。計算には、Projected augmented waveポテンシャルと、一般化勾配近似(Generalized Gradient Approximation)を用いる。k-pointは、4x4x4~6x6x6に変化させて収束値の変化を確認の上、5x5x5に設定した。カットオフエネルギーは、ENMAXが最大となるNiに合わせて350eVを用いた。収束条件は、5x10<sup>-5</sup>eV/Åとした。水素原子は、対象となる金属原子が作る結晶構造における格子間位置を占めると仮定し、それぞれの水素濃度に対応する数の水素原子を配置するのに可能な全ての組み合わせを初期設定として、格子緩和後のエネルギー収束値を求め、それらの内最低エネルギーを示した配置を有効な水素配置として、水素を格子中に配置しない場合の金属と水素の合計エネルギーの差から、水素化エンタルピーを求めると同時に、その最安定結晶構造中の各原子の位置を元に、ウラン-水素などの結合原子間距離を求める。

#### 4. 研究成果

##### (1) UMAl系化合物(M=Ni, Pt)の水素吸蔵容量と水素吸収時の結晶構造の変化

UNiAlについては、これまでの結果に比べて計算精度を向上させ、さらに初期の水素原子配置を網羅的に行うという計算手法の改善を含めて、UPtAlと共に2合金について、詳細な第一原理計算を行った結果を図2に示す。図2a-bには、図1aに示した金属間化合物の構造Aの状態のまま格子間位置に水素を配置した場合と、図1bに示した構造Bの場合のそれぞれについて、(a)UPtAlと(b)UNiAlの水素化エンタルピー(ΔH)を水素濃度H/Uの関数として示している。水素吸収能の高いUNiAlについては、広いH/U範囲でΔHが十分に負に大きく、安定な水素化物生成を示唆し、特に、水素濃度H/M<0.7までは構造Aのままが安定なのに対して、H/M ≥ 1では構造Bに変化することで、構造Aより安定に多くの水素を吸収できるという実験結果とよく一致した。一方、UPtAlでは、構造Bで水素濃度が高い状態を除いてΔH > 0となり、水素吸収が困難であるという実験事実を説明できた。また、図2c-dに、結晶格子定数の水素濃度依存性を示すが、UPtAlでは実際には水素吸収が見られないものの、構造Bに変化すれば、H/U = 2までの水素を吸収できる可能性があり、その際に、UNiAl同様に、格子がa軸方向に伸び、c軸方向に縮むことを示している。ただ、UNiAlでは、a軸、c軸方向の格子定数は、H/U増加に対して単調に、それぞれ増加、減少しているが、UPtAlでは、中間的水素濃度H/U=0.5で、実験、計算共にc軸も一旦増加し、次の仮想的な高水素濃度H/U=2に遷移する際には、c軸方向に一層大き

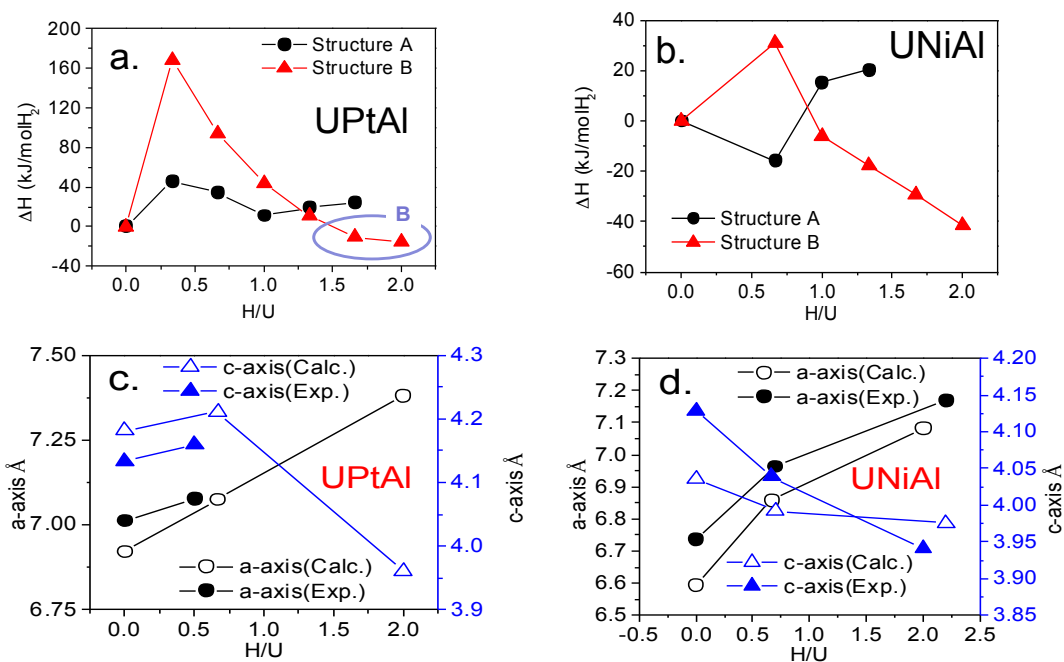


図2 ウラン金属間化合物UPtAl及びUNiAlの水素吸収に伴うエンタルピー変化(a及びb)の計算結果と、(c及びd)六方晶構造格子定数の実験及び計算値の水素濃度(H/U)依存性



く減少する必要がある。過度の構造変化が必要となり、予想される高い活性化エネルギーも、構造 B への遷移が、実際には起こらない理由の 1 つと考えられる。

(2) 構築されたデータベースには、TiNiSi 型、ZnNiAl 型、Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> 型化合物を中心に、21 種類のウラン化合物の水素化特性データ 34 件が集約された。これらの比較検討を行った結果、良好な水素化が期待された UNiZn 単相化合物の作成を行った。具体的には、3 元素を所定量混合した上で、石英管に封入し、500℃、1100℃の 2 段階での熱処理を行った。蒸気圧の高い Zn を含む系ということもあり、内容物の状態と温度条件によっては数気圧の高い内圧が発生して、封入容器が破裂に至ることも危惧されたため、まずウランを含まない CeNiZn 及び LaNiZn による予備実験を行って安全性を確認した上で、実際のウラン化合物試料を行った。熱処理後の UNiZn 合金ボタンの外観は、十分な熔融混合が起こったことを示す形状と一様な表面状態が観察され、図 3 に示す作成試料の X 線回折で観察されたピークのほとんどが、中断に青線で示された六方晶 ZrNiAl 型 UNiZn からの回折ピークであると確認され、そのピーク強度パターンも ZrNiAl 型の原子配置によるものとよく一致し、単相の UNiZn 化合物となっていることが確認された。

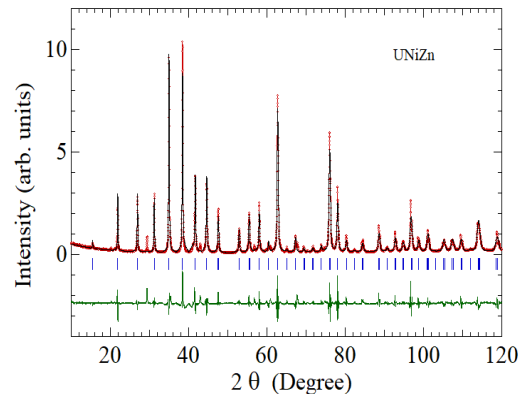


図 3 ほぼ単相の ZrNiAl 型 UNiZn の生成を示す熱処理後試料の X 線回折の結果

(3) (1) で有効性の確認された第一原理計算法により、図 1 に示した A、B のそれぞれの構造をとる UNiZn 金属間化合物の四面体型格子間位置に 1 ~ 1.2 個の水素原子を占有させたモデル (水素濃度 H/U = 0.33~4 に相当) を用いて、格子緩和後の最安定結晶構造における水素化エンタルピー ( $\Delta H$ ) を計算した結果を図 4 a に示す。H/U が 2 以上になると、構造 B での  $\Delta H$  が構造 A よりも小さく、つまり安定となり、構造変化を起こしながらより多くの水素を吸収することが分かった。これは UNiAl の挙動と類似しているが、UNiAl よりも多い H/U が 3 以上の水素吸収が見込まれる。図 4 b は、それぞれの H/U での最安定結晶構造において、3 つの U 原子と Ni か Zn で構成される 4 種類の四面体格子間位置における U-H 原子間距離を示している。初期では構造 A において、さらに 2 以上の H/U では安定な構造 B 中での最近接 U-H 原子間距離が約 0.24nm 付近に収束している。図 4 c には UNiAl での U-H 原子間距離変化を示すが、同様の傾向で U-H 結合距離が 0.235nm 程度に収束している。構築したウラン化合物データベースにおいて、U-H (または重水素 D) 原子間距離が求められているケースの平均は、U-H=0.232±0.013nm であり、ウラン水素化物 UH<sub>3</sub> 中の 0.232nm を含め多くのウラン化合物水素化物での結合距離と、今回の結果はよく一致した。他の元素の水素化物に比べて著しく大きい U-H 結合距離が確保できる結晶構造であることも水素化能の高いウラン化合物の重要な要素の 1 つと考えられる。

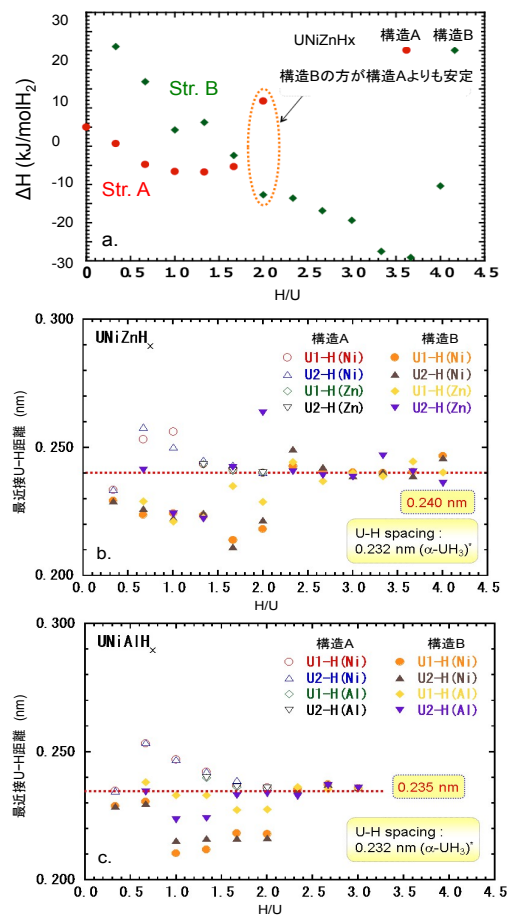


図 4 (a) UNiZn のエンタルピー変化と水素濃度 H/U の依存性。(b) UNiZn と (c) UNiAl 中の 3 U 原子と Ni、Al、Zn のそれぞれからなる四面体格子間位置での U-H 結合距離の H/U 依存性

<引用文献>

[1] <https://www.jaea.go.jp/02/press2018/p19012502/> [2] 山脇道夫, 伊藤洋, 山本琢也: 原子力工業, 41, 67 (1995). [3] K. Asada et al., J. Alloys Compd. 231, 780 (1995) [4] E. Greenspan et al., Nucl. Eng. Des. 239, 1374 (2009) [5] K. Konashi and T. Yokoyama in K. Nakajima (ed.) Nuclear Back-end and Transmutation Technology for Waste Disposal, p. 169 (2015) [6] T. Yamamoto et al. J. Alloys Compd. 269, 162 (1998) [7] A. M. Adamska et al., J. Alloys Compd. 509, 5453 (2011)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 B. Tsuchiya, T. Yamamoto, K. Ohsawa, M. Yamawaki
2. 発表標題 Defect Formation Energies Due to Hydrogen-dopants on Interstitial Sites in Uranium Intermetallic Compounds
3. 学会等名 4thEnergy Materials Nanotechnology (EMN) Meeting on Computation and Theory (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Michio Yamawaki, Takuya Yamamoto, Bun Tsuchiya, Yuji Arita, Takashi Onitsuka
2. 発表標題 Search for Uranium Intermetallic Compounds with Superb Hydrogen Absorbability
3. 学会等名 The First International Symposium on the Chemical Material Frontiers in Metal and Nuclear Resources Utilization (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 土屋文、山本琢也、鬼塚貴志、山脇道夫、大澤一人
2. 発表標題 第一原理計算を用いたウラン金間化合物の水素吸収特性評価
3. 学会等名 日本金属学会 春の大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Michio Yamawaki, Takuya Yamamoto, Fumihiro Nakamori, Yuji Arita, Kazuo Ohsawa, Takashi Onitsuka
2. 発表標題 Study on Hydrogen Absorption Properties of Uranium Intermetallic Compounds to Search for High Performance Hydrogen Storage Material
3. 学会等名 13th China-Japan Symposium on Materials for Advanced Energy Systems and Fission & Fusion Engineering (CJS-13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 鬼塚貴志, 中森文博, 有田裕二, 山本琢也, 大澤一人, 小無健司, 山中伸介, 山脇道夫
2. 発表標題 第一原理計算によるウラン合金中水素の挙動解析
3. 学会等名 第6回 IFERC-CSC研究会
4. 発表年 2017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
研究分担者	有田 裕二 (ARITA YUJI) (50262879)	福井大学・附属国際原子力工学研究所・教授  (13401)	
研究分担者	鬼塚 貴志 (ONITSUKA TAKASHI) (90422336)	福井大学・附属国際原子力工学研究所・特命助教  (13401)	
研究分担者	土屋 文 (TSUCHIYA BUN) (90302215)	名城大学・理工学部・教授  (33919)	
研究協力者	大澤 一人 (OHSAWA KAZUHITO) (90253541)	九州大学・応用力学研究所・助教  (17102)	