

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420903

研究課題名(和文)ウラン金属間化合物の水素吸蔵特性評価手法の構築

研究課題名(英文)Evaluation of Hydrogen Absorption Properties of Uranium Alloys

研究代表者

山脇 道夫 (Yamawaki, Michio)

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：30011076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ZrNiAl型ウラン化合物UTX (T=Ni, Pt, Pd等、X=Al, In等)の第一原理計算と実験結果から次を得た：(1)第1段階で元の結晶構造のままU3T型四面体位置に水素を H/U=-0.7まで吸収し、第2段階でc軸の収縮と特定のT原子のc軸方向移動によりH/U=-2まで水素化する。第2段階では新構造のエネルギー安定性と、その遷移を容易にする第1段階でのc軸方向収縮が鍵を握ると推測。(2)第一原理計算は、実験との良い一致から、第2段階水素化予測に利用しうる可能性が高い。(3)良好な合金開発には、実験結果に第一原理計算予測を加えたウラン化合物水素化データベースの構築が指針となる。

研究成果の概要(英文)：We have carried out the first principles calculations on ZrNiAl-type UTX(T=Ni, Pt, Pd etc.; X=Al, In etc.) compounds and their hydrides, which were compared with our experimental results. Key conclusions include: (i) UTXs absorb hydrogen till H/U=-0.7 with U3T-tetrahedral sites occupied by H atoms, followed by further H absorption till H/U=-2 while crystal lattice contracting along c-axis and certain T atoms moving along c-axis direction. Energetic advantage of the crystal structure changes as well as c-axis contraction in the first stage may play an important role for the second stage. (ii) The first principles calculation showed a good agreement with experiments, showing high potential of using the calculation to predict hydrogen absorption properties. (iii) Building a database on the hydrogenation of uranium alloys based on the first principles calculations additionally to experimental results will provide an important guidance to superior alloys for hydrogen storage.

研究分野：原子力材料

キーワード：ウラン金属間化合物 水素吸蔵特性 水素貯蔵材料 第一原理計算 結晶構造解析

1. 研究開始当初の背景

本研究の基となった 1990 年代までの研究から、U-Zr 合金では、著しい微粉化を伴わずに水素の吸収-放出が行えるが、水素の完全放出にはかなりの高温が必要であること、UNiAl 等のウラン化合物によって比較的低温で水素の吸収-放出が可能であることなどが見いだされ、また中間的な特性をもつ U-Fe 合金を利用した水素貯蔵システムの試設計と特性評価などが行われた。その中で、UNiAl よりさらに吸収-放出特性の良い低温吸収型の化合物の開発と、水素吸収-放出速度の改善が、更なる開発課題として挙げられた。当時、原子力発電の比率が高まる情勢の下で提案された余剰電力により水を電解し水素の形にして利用するシステムは、今後予想される再生可能エネルギーの大量導入に伴う余剰電力の貯蔵に向けた解決策としても有望であり、事実、東芝による実験やドイツにおける類似の計画も進められていた。

上記のようなシステムの実用化には高性能な水素吸蔵材の開発がカギを握っており、体積比的に最高レベルの水素吸蔵能を有するウランとその金属間化合物の水素吸収特性が注目される。ウラン単体では水素化に伴う著しい微粉化による発火性増大が短所として挙げられるので、その解決策として、耐酸化性に優れ、かつ繰り返し水素の吸収-放出が可能で UNiAl および類似の Fe₂P より厳密には ZrNiAl) 型金属間化合物の利用が注目される。このようなウラン基水素吸蔵材の開発は、200万トンにも及ぶと言われ世界的に大量に蓄積されている劣化ウランの有効利用を可能にするところから、一石二鳥の効果が期待できる技術である。大量に蓄積されている劣化ウランの処理は、放射性廃棄物の処理と並んで、今後の原子力エネルギー技術において重要な課題である。軽水型発電炉システムでは、鉱山から採掘されたウランの80数%以上が、濃縮工程の後で劣化ウランとして貯留されるが、高速炉への利用の目途が立たず、立ち往生となっている。将来、もし高速炉が多数基導入されるような情勢になれば、水素吸蔵材として使われた劣化ウランは、高速炉用燃料として転用され、莫大なエネルギー源として活用することが期待できる。

2. 研究の目的

そこで、ZrNiAl 型 U 金属間化合物が不均化することなく水素を吸収放出しうることに着目し、高性能な水素吸蔵材として開発し、余剰電力を電解生成水素として貯蔵するシステムに供することを旨とする。ZrNiAl 型 U 金属間化合物の化学的、構造的因子と水素吸収放出特性との関係を解明することにより、優れた水素吸蔵材開発のための指針を打ち立てる。

(1) ZrNiAl 型ウラン金属間化合物の水素

吸収特性の系統的理解

(2) 第1原理計算を利用した ZrNiAl 型ウラン金属間化合物水素化特性評価手法の確立

(3) 高性能水素貯蔵材用ウラン金属間化合物の開発のための指針の構築

3. 研究の方法

ZrNiAl 型ウラン金属間化合物 UNiAl に関して、密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算コード VASP4.6 (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 augment wave ポテンシャルと、一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation)を用いる。計算の有効性を確認するため、実験との比較検討を行う。

UNiAl 以外の Fe₂P 型ウラン金属間化合物についても同様に第一原理計算を行い、種々のサイトについての水素のエネルギー状態を評価する。水素吸収能があると予想される化合物の候補をしぼる。格子定数、原子座標などの初期条件は、実験で観察されている値を用いた。水素化後の構造は、UNiAl でみられた2通りの構造を仮定する。

候補となる化合物をアーク溶解にて合成する。合成された化合物の水素吸収-放出特性を、水素吸収実験装置を用いて実験的に評価する。また、合成された水素化物についてX線などによる結晶構造解析を行う。

良好な水素吸収-放出特性を示した化合物については、温度を変えての平衡水素圧測定、試料粒度を制御しての水素吸収-放出速度測定などを行う。その基準ともなるものとして、水素吸収能のすでに認められている UNiAl 金属間化合物をアーク溶解炉を用いて作成し、その水素吸収-放出速度を、試料粉碎の後、温度をパラメータとして変えて測定する。

4. 研究成果

(1) ZrNiAl 型ウラン金属間化合物の水素吸収特性の系統的理解

(a) 第一原理計算による UNiAl の水素吸収特性の評価と実験との比較

UNiAl は、水素を最大 H/UNiAl = 2程度まで吸収するが、水素吸収後の X 線及び中性子回折実験から、結晶格子の a 軸方向への膨張と、c 軸方向への収縮とともに、金属原子相対位置の移動が起こる。最も大きな変化は、Ni 原子の一部が U 原子と同一平面上に位置する構造 A(図 1a)から、Ni 原子が U 原子面に存在しない構造 B(図 1b)への変化であり、この2つの金属原子構造のそれぞれについて、ユニットあたりの水素の総数と存在位置を変化させて、原子位置と格子サイズ緩和後の最安定構造と総エネルギーを求めた結果、原子配列の変化や結晶構造変化の傾向等の点で、実験との良い一致が見られた。その1つは、構

造 A と構造 B の間の安定性の比較である。図 2(a)に、 $3(\text{UNiAl})+3(\text{H}_2)$ の系で、 UNiAl に所定の量の水素原子を吸収させた場合の、系の総エンタルピーを、吸収水素量の関数として示した。低水素濃度では、構造 A がより安定なのに対して、水素濃度が増えると構造 B の方が安定になる傾向を示しており、実験的に観察された構造 A から構造 B への遷移を定性的にサポートしている。また、図 2(b)には、格子定数の水素吸収量に対する変化を示すが、水素吸収に伴って、結晶軸が a 軸方向に膨張し、c 軸方向に収縮する実験での傾向が、計算でも同様に示された。特に、金属原子配置の変化が高い水素吸収量の鍵となっていることが示唆されていることから、定性的ではあっても、水素吸収特性が未知の金属間化合物についての予測計算が、化合物選定の有効な手がかりとなることが示された。

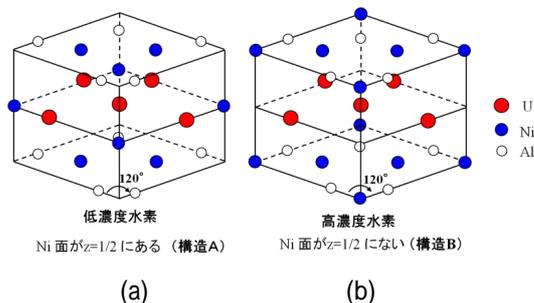


図 1 $\text{U}_3\text{Ni}_3\text{Al}_3$ の水素吸収後にみられる金属原子の配置の違いによる 2 構造

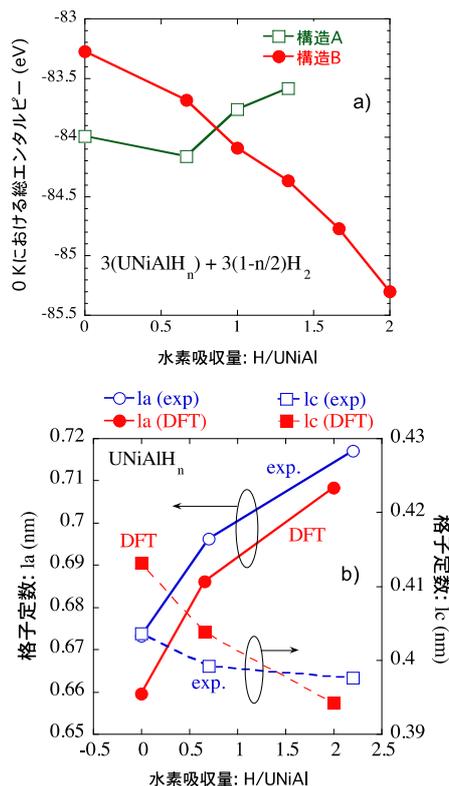


図 2 (a) 構造 2 種について、 $3(\text{UNiAl})+3(\text{H}_2)$ 系の総エンタルピーの吸収水素量に対する変化。(b) UNiAlH_n の格子定数の水素吸収量に対する変化の第一原理計算と実験値との比較

(b) ZrNiAl 型 UPtAl の水素吸収性

UPtAl は、5MPa までの水素圧下で $\text{H}/\text{U}=0.5$ まで水素(または重水素)を吸収した。重水素化物の構造解析から、 $\text{UPtAlD}_{0.5}$ の構造は、 UNiAl における構造 A で 3 ウラン原子と Pt 原子からなる四面体位置(代表座標: $1/3, 2/3, 0.19$)に約 2 個の水素原子が占有した状態に相当する。しかし、 UPtAl では、 UNiAl と異なり、それ以上の水素吸収も、構造 B への遷移も見られなかった。

UPtAl についても、 UNiAl と同様に、ユニットあたりの水素原子数と存在位置を変化させて、第一原理計算を行った結果、図 3a に示すように、水素原子 2 個 (H/U 比=0.667) までのエンタルピー減少は UPtAl の方が UNiAl より大きい。しかし、それ以上の水素を加えた場合は、構造 A か B に関わらず、総エンタルピー変化は正に転じ、計算上も、それ以上の水素吸収が困難であることが示された。

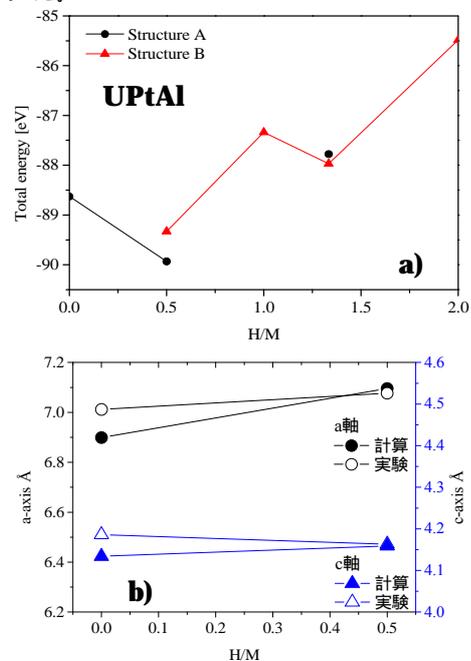


図 3 (a) 構造 2 種について、 $3(\text{UPtAl})+3(\text{H}_2)$ 系の総エンタルピーの吸収水素量に対する変化。(b) UPtAlH_n の格子定数の水素吸収量に対する変化の第一原理計算と実験値との比較

図 3b には、 UPtAl 合金の場合の格子定数の変化を示すが、図 2 b の UNiAl の c 軸は、計算・実験共に収縮するが、 UPtAl ではむしろ膨張(実験ではあまり変化が無い)している。 UNiAl の水素吸収過程では Ni の c 軸方向への移動が高い水素濃度に寄与していることが示されたが、 UPtAl では、c 軸が膨張し、水素吸収時の Pt の移動のための活性化エネルギーが UNiAl における Ni 移動より厳しい条件になっている可能性が示唆された。

(c) ZrNiAl 型ウラン化合物の水素吸収性につ

いての考察

以上の実験と計算から示されることは、ZrNiAl 型 UTX 化合物(T=Ni, Pt, Pd 等。X=Al, In 等)は、水素化の際に、第1段階では、構造 A のまま U_3T 型の四面体位置に水素を取り込む。第2段階では、c 軸の収縮と T 位置の原子の c 軸方向への移動を伴った構造 B へ変化しながらより多くの水素を取り込む。この2段階での水素化には、構造 B がエネルギー的により安定であることと、その遷移を起こしやすくする第1段階での c 軸方向の収縮が鍵を握ると考えられる。

(2) 第1原理計算を利用した ZrNiAl 型ウラン金属間化合物水素化特性評価手法の確立

ZrNiAl 型ウラン化合物が大きな水素容量の水素化を起こすには、構造 B への変化が必要であり、その構造変化への可能性が示されれば、高容量水素化物生成を予測することが可能である。

前項で示されたように、本研究で行った第一原理計算から、水素容量が異なる2つの化合物について、水素化の際のエネルギー変化については、少なくとも定性的には、また結晶構造変化についてはかなり定量的にも、実験的に観察された水素化挙動(水素吸収容量と結晶構造変化)とよく一致した。

以上の結果は、結晶構造の変化とエネルギー変化についての第一原理計算を高容量な水素化物生成の予測に利用できる高い可能性を示した。一方で、水素化エネルギーが全体的に小さめに評価されるという定量的な問題点の解決(特に金属間化合物状態の計算の高精度化)が、予測手法の確立には必要であることが示された。例えば UPtAl については、f 電子の局在性を考慮した DFT 計算手法により良い結果が得られるという報告がある。しかし、その計算手法では第一原理に反する経験値を導入することになり、経験値に頼らない新しい手法の導入が求められる。

(3) 高性能水素貯蔵材用ウラン金属間化合物の開発のための指針の構築

(1)~(2)から、まだ定量性に改善の余地があるものの、第一原理計算が良好な水素化物の予測に利用可能であり、これをさらに拡張して、他の化合物に適用していくことが、高性能水素貯蔵材用ウラン金属間化合物を選定する上で大変有効であると考えられる。そこで、まずは、第一原理計算によるデータベース構築を進めることが第一の指針となる。

第一段階の化合物自体の選定に続いて、効率の良いシステムの構築には、水素吸収速度の評価も重要である。化合物の UNiAl 合金の水素吸収速度を粉末試料とバルク試料に

ついて比較した結果、粉末での吸収が速く、微粉化による表面積の増大が大きな影響を及ぼしていると推定された。一方、473K 以下の比較的低温で、バルク、粉末とも数分以内という短時間で多くの水素を吸収することが観測され、その時の活性化エネルギーは 1.3 kJ/mol という低い値が推定された。これらの結果から、水素吸収速度の支配因子として、水素吸蔵材の表面状態が重要であることが示され、表面制御が高性能水素貯蔵材用ウラン金属間化合物の開発において重要な指針の一つとなると結論された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2件)

M.Yamawaki, T.Yamamoto, Y.Arita, F. Nakamori, K.Ohsawa, K.Konashi, "Hydriding Properties of Uranium Alloys for Purposes of Searching for New Hydrogen Storage Materials," Nuclear Science and Techniques, Vol. 26, 2015, 125-130.

M.Yamawaki, Y.Arita, T.Yamamoto, F.Nakamori, K.Ohsawa, "Depleted Uranium as Hydrogen Storage Material", Advances in Science and Technology, Vol. 94, 2014, 32-37

[学会発表](計 4件)

1 M.Yamawaki, T.Yamamoto, F.Nakamori, Y.Arita, K.Ohsawa, T.Onitsuka, "Study on Hydrogen Absorption Properties of Uranium Intermetallic Compounds to Search for High Performance Hydrogen Storage Material", 13th China-Japan Symposium on Materials for Advanced Energy Systems and Fission and Fusion Engineering, September 2016, Hefei, China

2 M.Yamawaki, Y.Arita, T.Yamamoto, F.Nakamori, K.Ohsawa, "Depleted Uranium as Hydrogen Storage Material", International Conference on New Materials, June 2014, Montecatini Terme, Italy

3 M.Yamawaki, Y.Arita, T.Yamamoto, F.Nakamori, K.Ohsawa, Academic Symposium on Nuclear Fuel Cycle 2013, November 2013, Shanghai, China

4 F.Nakamori, Y.Arita, M.Yamawaki, T.Yamamoto, K.Ohsawa, Atomic Energy Society of Japan 2013 Fall Meeting, September 2013, Hachinohe, Japan

6. 研究組織

(1)研究代表者

山脇 道夫 (YAMAWAKI, Michio)

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：30011076

(2)研究分担者

有田 裕二 (ARITA, Yuji)
福井大学・附属国際原子力工学研究所・教授
研究者番号：50262879

(3)研究分担者

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