

## FPの有効利用に関する研究

## (2)-第一原理計算による白金族合金の安定性・機能の評価-

## Study on effective utilization of fission products

## (2)-Evaluation of the stability and function of noble metal precipitation by first-principles calculations-

\*新田 旭<sup>1</sup>、樽見 直樹<sup>1</sup>、佐藤 勇<sup>1</sup>、松浦 治明<sup>1</sup>、奥村 雅彦<sup>2</sup>

(1. 東京都市大、2. JAEA)

FPの有効利用に関する研究では、照射済燃料内で析出する白金族合金の水素吸蔵合金及び触媒材料としての有用性を明らかにするために、白金族合金の模擬体を作製するとともに冶金学的な観察を行った。また、第一原理計算を用いて水素吸蔵メカニズムや結晶構造のモデル化を行った。

キーワード：白金族合金、FP、直接利用

## 1. 緒言

FPの有効利用という研究は過去の事例にもあるが、いずれも非放射性物質としての利用を前提としているため実現に至っていない。そこで、FPの直接利用に重点を置き、再処理後不溶解残渣として比較的容易に抽出が可能である白金族合金(Mo、Ru、Rh、Pd及びTeで構成される)に着目した。そのうち、Ru、Rh及びPdという元素は酸素と水素の再結合反応のための触媒や、水素吸蔵合金として利用されている。一方で、福島第一原子力発電所の燃料デブリは、再臨界や放射性物質の飛散等から危険性を持つため、取り出し収納容器に密封する必要があるとされる。一方で内在する水分の放射線分解によって水素が発生するため、これを低減する対策が必要である。一つの方法として白金族合金を水素吸蔵・触媒材料として直接利用することがあげられる。本研究では、白金族合金の水素吸蔵・触媒材料としての機能を調べることを目的とし、実際の照射済燃料の熱履歴を考慮した白金族合金の模擬体作製をアーク溶解装置にて行い、試料作製のノウハウを確立することや、SEM-EDS、XRD、EBSDといった分析装置を用いた冶金学的観察を行った。また、より詳しい白金族合金における当該機能と構造の関連性に関する知見を得るため、構造最適化による基礎物性値の算出や、当該合金の水素吸蔵・触媒機能における結晶構造変化の影響を第一原理計算にて評価した。

## 2. 計算条件

本研究では、計算ソフトとしてQuantum Espresso<sup>[1]</sup>を用い、ユニットセルにはmp-Ru<sup>[2]</sup>を参考資料とし、組成割合を決められるようミラー指数を2倍に設定することで16個の原子で構成される初期ユニットセルとした。波動関数のエネルギーカットオフを80Ry、電荷密度のエネルギーカットオフを400Ryとした。ユニットセル初期の格子定数を $a = 5.466 \text{ \AA}$ 、 $c = 8.628 \text{ \AA}$ とし格子定数を $0.1 \text{ \AA}$ ごとに変化させながら全エネルギーの変化を計算した。

## 3. 結果と今後について

今回は水素吸蔵・触媒機能に関わるRu、Rh、Pdを含む三元系合金に対して構造最適化を実施しE-V曲線を作製し基礎物性値の算出を行った。合金組成を実際の照射済燃料内で析出する割合に近づけたRuを主元素とするRu<sub>70</sub>Rh<sub>20</sub>Pd<sub>10</sub>として計算を行った結果を図1に示す。最も安定に存在する格子定数は $a = 5.907 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.497 \text{ \AA}$ であり初期値から大きくずれる結果となった。これは、組成を与えるためユニットセルに対する原子数を多く設定したことや、元素配置を1パターンのみで行った影響であると考えている。

また、本研究の模擬合金の作製はアーク溶解装置を用いており「急冷」による冷却を行っているため、実際に得られる白金族合金よりも応力・ひずみによる結晶影響が大きいものと考えられる。そのため、第一原理計算によって各種基礎物性を求めることによって、今後合金に対して行っていく「焼きなまし」の工程の指標とする事を考えている。図1のようなE-V曲線に対して体積の二次微分によって体積弾性率の算出を行った。その結果、体積弾性率 $B = 2.67 \times 10^6 \text{ GPa}$ となった。この値はPtやPdの値が200GPa前後であることから本来の値からかなり外れてしまっていることが分かる。この結果に関しても上記で述べたようなユニットセル設定の影響が生じていると考えられる。今後の評価方針として、引き続き四元系における構造の最適化を行う事で当初の目的である実際の照射済燃料内で析出する白金族合金の模擬を行うと同時に、現在使用しているユニットセルでは格子定数や基礎物性値が正しく得られていない部分があるため、計算精度向上のためにユニットセルを改良することや、フィッティングによる調整などを行う予定である。

## 参考文献 (References)

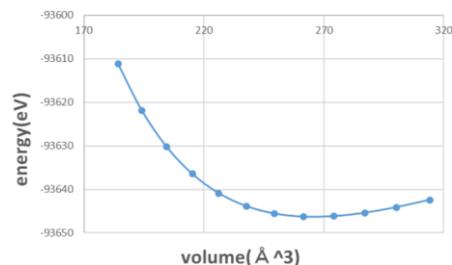
[1] <https://www.quantum-espresso.org/> 2021/11/02 閲覧[2] <https://materialsproject.org/materials/mp-33/> 2022/01/07 閲覧\*Asahi Nitta<sup>1</sup>, Naoki Tarumi<sup>1</sup>, Isamu Sato<sup>1</sup>, Haruaki Matsuura<sup>1</sup>, Okumura Masahiko<sup>2</sup><sup>1</sup>Tokyo City University, <sup>2</sup>JAEA

図1 Ru-Rh-PdのE-V曲線

表1 計算前後の各種比較

	初期ユニットセル	計算後
a	5.466	5.907
c	8.628	7.497
体積[Å³]	230.446	291.485
エネルギー[eV]		-93646
体積弾性率[GPa]		2.67E+06