

遷移金属によるナトリウム - 水反応の抑制に関する理論的研究

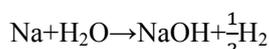
(九大院理)○堤 貴史、川島 雪生、中野 晴之

【緒言】

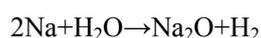
ナトリウム - 水(Na-H₂O)反応は、高速増殖炉の蒸気発生器の破損事故時に起こる反応として知られている。この反応熱を抑制することは高速増殖炉の安全性の向上につながるため、これまでに様々な試みがなされてきた。最近、蒸気発生器内での高温を再現した条件下で、ナトリウム流体へ遷移金属微粒子を添加することにより、反応熱が抑制できることが確認されている。本研究は、この実験事実についての微視的なメカニズムの解明と、この方法に適した遷移金属の調査を目的としている。

【計算】

はじめに、Na-H₂O 反応のうち主反応と考えられている NaOH が生成する反応



および副反応として考えられている Na₂O が生成する反応



について、反応の全体像を調べるために Hartree-Fock(HF)法によって反応プロファイルを求めた。次に、単一の遷移金属原子が存在した時の反応プロファイルを、電子相関を考慮に入れ、より高い精度が期待できる密度汎関数法(DFT)によって求めた。同様に DFT で計算した遷移金属原子が存在しない条件下での Na-H₂O 反応と比較することで遷移金属原子の影響を調べた。DFT では汎関数として B3LYP を用いた。

次に遷移金属原子 13 個からなるクラスターを仮定し、その存在下での反応プロファイルを DFT で計算した。遷移金属クラスターが存在しない場合の反応と比較を行い、クラスターの Na-H₂O 反応への影響を調べた。

副反応である 2Na+H₂O 反応についても単一の遷移金属原子の存在下、遷移金属クラスター存在下での反応プロファイルを作成した。遷移金属原子やクラスターが存在しない条件での反応との比較を行ってそれらの反応への影響を調べた。基底関数はいずれも 6-31G(d,p)を用いた。遷移金属は Sc から Cu までの第一遷移金属元素を仮定している。

【結果と考察】

図 1 は Na+H₂O 反応の反応プロファイルである。反応物である Na と H₂O はたがいに接近することで反応中間体を作る。その後遷移状態を経て中間生成物として NaOH と H を作り 2 個の H が反応して H₂ 分子ができることで反応が終了する。ただし、

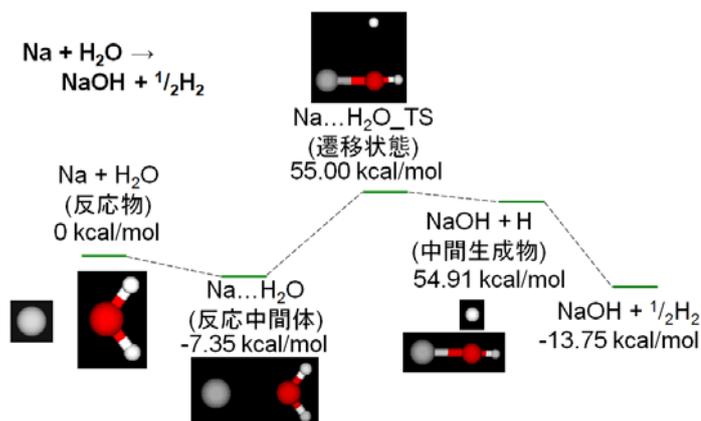


図 1 HF 法による Na+H₂O 反応の反応プロファイル

Hartree-Fock 法のレベルでは存在する遷移状態については中間生成物とのエネルギーの差が非常に小さいために、2次の Møller-Plesset 摂動論でも捕まえることができず、その存在は疑わしい。そのため、遷移状態以外で最もエネルギーが高い中間生成物が、遷移金属の添加によりどのように変化するかに注目して調査を行った。

図 2 は、遷移金属原子存在下での反応物を基準として用いた、反応物(Na+H₂O)、反応中間体(Na...H₂O)、中間生成物(NaOH+H)のエネルギーを示している。緑が反応物、青が反応中間体、赤が中間生成物、紫が元の反応での中間生成物である。

反応中間体は-10~-20 kcal/mol となり、中間生成物は Sc,Ti,Mn,Fe,Co,Ni が 50~60 kcal/mol で、V,Cr,Cu が 70~80 kcal/mol となった。元の反応での中間生成物は 52.9 kcal/mol であり、Sc,Ti,Mn,Fe,Co,Ni 原子の添加では中間生成物のエネルギーはほとんど変わらず、反応の抑制効果が見られなかった。一方で V,Cr,Cu では、元の反応での中間生成物よりかなり高いエネルギーをもち、抑制効果が大きいことが示唆された。

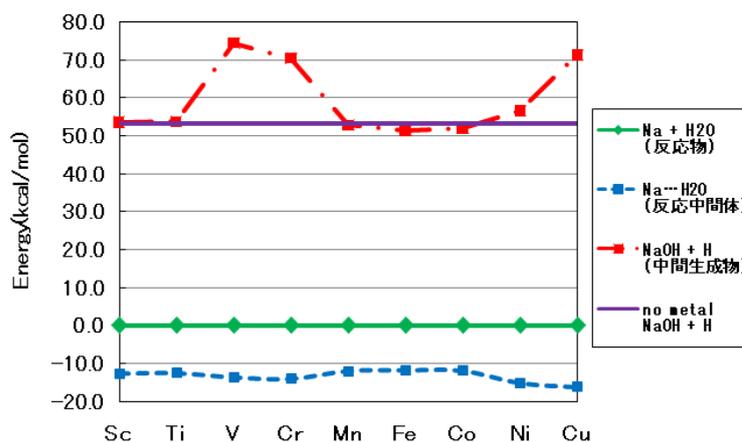


図 2 遷移金属原子存在下での Na-H₂O 反応

図 3 は、遷移金属クラスター存在下での反応物を基準として用いた、反応物、中間生成物のエネルギーを示している。図の見方は図 2 と同じである。中間生成物は Sc,Ti,V,Fe,Ni では 60 kcal/mol 前後で、Cr では 100 kcal/mol 強で、Mn では 27 kcal/mol であり、Co では 50 kcal/mol 弱、Cu では 80 kcal/mol 弱となった。元の反応での中間生成物は 52.9 kcal/mol であり、これとほぼ同じエネルギー

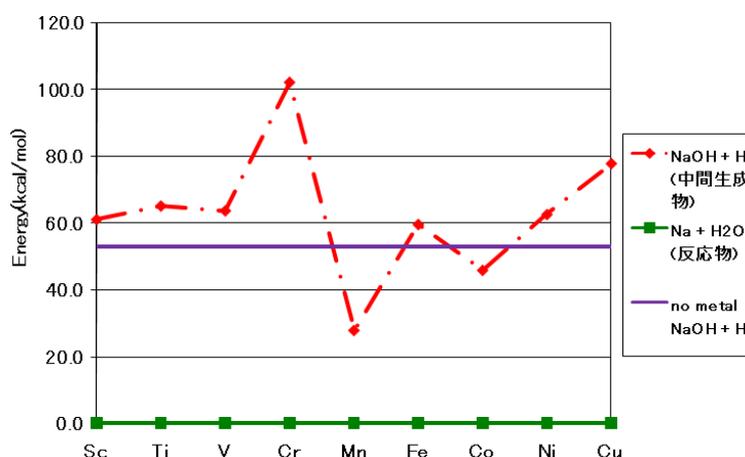


図 3 遷移金属クラスター存在下の Na-H₂O 反応

の Mn,Co クラスターでは反応の抑制効果が見られないのに対し、Sc,Ti,V,Cr,Fe,Ni,Cu クラスターでは元の反応の中間生成物よりも高いエネルギーをとり、抑制効果が見られた。特に Cr,Cu では中間生成物のエネルギーが大きく、抑制効果が大きいことが示唆された。

遷移金属による副反応の抑制について、および各条件下での反応の変化の要因については当日報告する。