

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K07018

研究課題名(和文) 環境中の1F由来放射性微粒子の2次元イメージングHAXPESによる化学形分析

研究課題名(英文) Chemical form analysis for radioactive micro particles collected from environment of Fukushima-Daiichi nuclear power plant by means of two-dimensional imaging HAXPES

研究代表者

岡根 哲夫 (Okane, Tetsuo)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究推進室長代理

研究者番号：10391278

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：福島第一原子力発電所(1F)事故により環境中に放出された核分裂生成物を含む微粒子試料の化学分析とこれによる1F炉内状況の分析を目的として、大型放射光施設SPring-8において硬X線光電子分光(HAXPES)の2次元イメージング測定システムを整備した。本システムを用いた実験により、微粒子を構成する化合物の化学形・化学的性状とその空間分布を非破壊で明らかにすることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では開発した2次元イメージングHAXPESにより、環境で採取された試料に対して元素分析だけでは不十分だった構成化合物の化学形の正確な診断が可能となった。また本研究の発展により、放射性微粒子の生成過程を精度良く推定することが可能となり、1F事故時の炉内状況や事故進展状況を診断するために必要となる知見を提供することができるので、1Fの安全な廃炉工法を検討する上でも重要な指針を与えると期待される。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of chemical analysis of micro particles containing fission products released into the environment due to the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (1F) accident, two-dimensional imaging hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) measurement system was constructed at synchrotron radiation facility SPring-8. From the results of experiments using this system, we succeeded in clarifying the chemical form and chemical properties of the compounds that make up those radioactive micro particles and their spatial distribution.

研究分野：X線分光

キーワード：放射性微粒子 福島第一原子力発電所事故 硬X線光電子分光 2次元イメージング 化学形・化学的性状

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所(1F)事故により、核分裂生成物(FP)が広範に放出されて周辺環境を汚染した。これらの環境中に放出されたFPは、土壌に吸着された状態で見出される他、しばしばダストフィルター等で捕集された微粒子に含まれる形で見つかった。後者の放射性微粒子については、関東地方において採取された試料から1F周辺環境で多く見出される放射性核種であるセシウム(Cs)の他にウランも含有されたものが見つかっており、その生成過程に大きな関心が持たれていた。このような放射性微粒子の事故時における炉内での生成過程・生成条件(温度、圧力、酸化還元雰囲気、etc.)を明らかにすることは、事故時の炉内状況と事故進展プロセスを検討するために有用な情報を与えることが期待されていた。また、現在の1F炉内の状況、特に燃料デブリの性状に関わる情報が含まれている可能性も高いと考えられる。そこで、環境中で見つかった1F事故由来の放射性微粒子の性状を明らかにする研究が試みられているが、その基本となるのが微粒子を構成する化合物の化学形や化学的性状の把握である。特に、放射性微粒子に含まれるFPが微粒子中のどの元素と化合物を形成しているか(例えば、FPの化学結合の相手はシリコンか、あるいは鉄か、etc.)という知見は、事故時に炉内のどの場所でどのようなタイミングで微粒子にFPが取り込まれたかを推定するための基本情報であるので、事故進展プロセスの検討において重要な寄与を成す知見である。ここで対象となる微粒子試料は数百 $\mu\text{m}$ ~数 $\mu\text{m}$ 程度の大きさなので微小領域観察が可能な実験手段が必要である。また、この微粒子は様々な化学形を持つ化合物が空間的にランダムに分布したものであり、含まれるFPが局所的に偏在すると考えられるため、空間的に分解した情報が必要不可欠である。先行研究では、走査型電子顕微鏡(SEM-EDX)や放射光マイクロビームを用いた蛍光X線分析が放射性微粒子試料に対して適用されていたが、これらの研究で得られている情報は元素の分布に関するものに留まるため、構成元素のどれとどれが化学的に結びついて化合物を形成しているかという情報は与えていないので、化学形や化学的性状の把握という点では十分ではなく、電子構造情報の空間分解的に取得する実験手法が求められていた。

### 2. 研究の目的

対象物質の化学形や化学的性状は電子構造の情報を元にする事で高い精度で把握することが可能であり、電子構造を調べる最も直接的な実験手法としては光電子分光が考えられる。しかし、軟X線や真空紫外線を励起光源として用いる通常の光電子分光は表面敏感性が強いため、試料の表面を原子レベルで清浄化する処理を行わないと酸化等で汚れた最表面層の情報だけが見えてしまう。今回の研究対象である1F事故過程中に炉内で形成された放射性微粒子の場合、FPは微粒子内部に存在すると考えられているので、最表面層だけを観測するのでは必要な情報を得ることができず、また汚れた最表面層を剥離する処理を加えることも実質的に不可能なので、上記の一般的な励起光源を用いた光電子分光は実用的ではない。そこでこの問題点の解決策として今回の研究対象には励起光源に5 keV以上の硬X線を用いる硬X線光電子分光(HAXPES)を適用することが有効と考えられる。硬X線光電子分光では励起エネルギーが高いことによって光電子の脱出深度が数十nm程度まで深くなると期待でき、最表面層の剥離処理を行わなくともその奥にある対象物質それ自体を観測にかけることができるので、今回の研究対象である放射性微粒子内部の電子構造を非破壊で観測することが可能となる。一方、電子構造情報の微粒子試料内での空間分布を観測するためには、高輝度かつマイクロフォーカスされた硬X線が必要となる。そこで本研究では、放射光ビームラインに集光光学系を導入するとともに、試料位置の精密駆動によって数 $\mu\text{m}$ ~数百nm程度の空間分解能を持つ2次元イメージングHAXPES測定を実現し、これを1F周辺環境等で採取された放射性微粒子試料に適用することを目的とする。

### 3. 研究の方法

環境中放射性微粒子の電子構造の空間分布を測定するために、大型放射光施設SPring-8の原子力機構ビームラインBL22XUに導入されている硬X線光電子分光装置並びに集光光学系を用いて、新規に導入する高精度試料駆動ステージと組み合わせた2次元イメージングHAXPESシステムを構築し、数 $\mu\text{m}$ ~数百nm程度の空間分解能を持つ電子構造分析の実施により、放射性微粒子を構成する化合物の化学形・化学的性状に関する知見を体系的にまとめていく。

本研究では取り扱う試料が数百 $\mu\text{m}$ ~数 $\mu\text{m}$ 程度の大きさの微粒子であり、しかもその構成化合物が微粒子内で空間的に一様でなくランダムに分布していることが先行研究よりわかっているため、構成化合物の化学形・化学的性状を正確に議論するためには空間的に分解した電子構造の情報を取得することが求められる。このような目的に適う実験環境として以下のような条件を満足する2次元イメージングHAXPESシステムの構築が必要となる。

- (1) 非破壊(試料最表面の清浄化処理無し)での測定を実現するために、数十nm程度の光電子脱出深度が得られるよう8 kV程度の硬X線を励起光源とする。
- (2) 微量元素を高感度で検出するため、かつ微小領域からのシグナルを高S/Nで検出するため、高輝度の放射光を光源とする。
- (3) 試料上におけるX線のスポットサイズが数 $\mu\text{m}$ ~数百nm程度まで小さく集光されてい

る。

(4) 数 nm 以下の分解能での試料位置の精密駆動駆動（2次元スキャン）ができる。

本研究に先立って、大型放射光施設 SPring-8 の原子力機構ビームライン BL22XU に光電子分光装置を設置しての 8 kV 程度の硬 X 線を励起光源とした HAXPES 測定が既に実用段階となっている。環境中微粒子試料は基本的に絶縁物と想定されるが、BL22XU での HAXPES 測定においては電子・イオン同軸同時照射式中和銃を用いて絶縁物に対しても有意な HAXPES スペクトルを取得する実績を積んできている。X 線の集光光学系については、ビームライン BL22XU では最高性能として数十 nm のスポットサイズの実現が可能な K-B ミラー（Kirkpatrick-Baez 配置ミラー）システムを備えており、これを導入した HAXPES のテスト実験を H28 年度中に実施する計画でいる。これらの設備に加えて、本研究の実施期間中に試料位置を高い駆動精度で精密に 2 次的にスキャンするための 2 軸駆動ピエゾステージ（位置確認用エンコーダー内蔵）を導入し、2 次元イメージング HAXPES 装置の実用化を目指す。

実験において測定対象となる環境中放射性微粒子試料は 1F 周辺環境の土壌やダスト等から採取されたものであり、どここの地域で採取されたかという点と放射性 Cs の同位体比分析等によって 1F の何号機から何月何日の事象で放出されたかという推測がなされている。このため、それぞれの由来に帰属された放射性微粒子の構成化合物の化学形を電子構造情報を元に正確に決定し、各々の化学形を持つ化合物の生成条件（温度、圧力、酸化還元雰囲気、etc.）を検討することで、1F の各々の号機における事故時の炉内状況の推定が可能となると期待される。

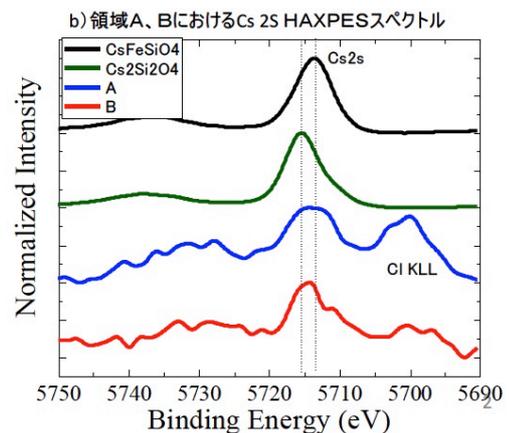
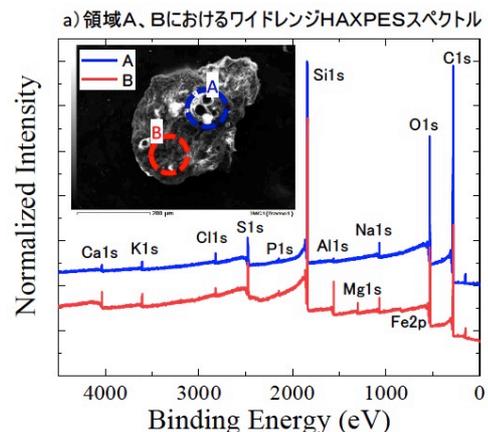
#### 4. 研究成果

(1) 2 次元イメージング HAXPES システム整備として、2 軸ピエゾ駆動ステージを購入して試料位置精密駆動システムの整備と性能評価試験を実施し、所定の駆動精度が出ていることを確認した。大型放射光施設 SPring-8 の原子力機構ビームライン BL22XU において、集光光学系、試料位置精密駆動システム、及び光電子分光装置を連動させた 2 次元イメージング HAXPES の試験測定を実施し、空間分解能、エネルギー分解能等を評価して、空間分解能 2.5  $\mu\text{m}$ 、エネルギー分解能 150 meV と、所定の性能が出ていることを確認した。

(2) 整備したシステムを用いて、1F 周辺環境で採取された 200  $\mu\text{m}$  程度の比較的大きいサイズの放射性セシウム含有微粒子に対する 2 次元イメージング HAXPES のテスト実験を行なった。放射光 X 線の試料位置でのスポットサイズを 2  $\mu\text{m}$  程度まで絞ることによって 3~5  $\mu\text{m}$  程度の空間分解能での HAXPES スペクトルを放射性微粒子について取得することに成功した。微粒子に含まれるセシウムのシグナルを捉えることにも成功した。

(3) 2 次元イメージング HAXPES 装置を用いて、福島第一原子力発電所周辺環境から採取した 3 個の放射性微粒子（粒径 50  $\mu\text{m}$ ~150  $\mu\text{m}$ ）について、粒子内生成物の化学形評価実験を実施した。今回の測定では、HAXPES 装置前段に設置した集光ミラー（KB ミラー）によりビーム径を 2  $\mu\text{m}$  以下まで集光し、放射性微粒子を構成する化合物の空間分布を明らかにすることを目指した。その結果、粒子の母材が 3 個の微粒子全てにおいて  $\text{SiO}_2$  を主成分とすることを明らかにするとともに、一部の領域では  $\text{SiO}_2$  が Na 等と反応したシリケートを生成していることを初めて示した。また、これらの粒子において、放射性 Cs の分布は不均一に存在し、特に鉄が共存する領域でセシウム鉄シリケートに近い電子状態で存在することを明らかにした。一方では、鉄やシリコンの少ない領域では異なる化学形でセシウムが存在していることを明らかにした。以上の実験結果を日本放射光学会、第 4 回次世代イニシアティブ廃炉技術カンファレンス（NDEC-4）において発表した。

(4) 2 次元イメージング HAXPES 装置を用いて、福島第一原子力発電所（1F）周辺環境から採取した放射性微粒子のうち、Type-B と呼ばれる放射性微粒子について、粒子内生成物の化学形評価実験を実施した。1F 由来の放射性粒子は Type-A（2、3 号機由来）と Type-B（1 号機由来）に大別される。Type-B は Type-A とは異なり、大きさが数百  $\mu\text{m}$  と大きく、不定形であり、元素分布は不均一である。そのため、両者は生成過程や生成環境も異なると考えられるので、Type-B 粒子と Type-A 粒子の化学状態分析結果の比較によ



り、事故時の1号機と2, 3号機の炉内状況の違いを推測するための強力なデータが得られると考えられる。そこで今年度の実験ではType-B粒子の電子状態を、放射性微粒子の原料の候補であるガラスウール、ケイ酸ガラス、鉛ガラス等の電子状態と比較しながら、Type-Bの放射性粒子の生成過程の解明を試みた。放射性粒子は、福島第一原子力発電所から北北西に2km地点にある工場敷地内のダスト試料から取り出したType-Bの放射性粒子2個を断面加工し、母材部分や重元素部分について、SEM-EDS分析をした。また大型放射光施設SPring-8 BL22XUにて、硬X線光電子分光(HAXPES)を行い、放射性粒子表面の元素の化学状態を分析した。その結果、1) 粒子の母体はガラスウールに近い化学形を持つこと、2) 粒子内のCsの化学形は、2種類存在すること、3) Siの化学状態も2種類ありCsの化学形と相関を持つことなどを明らかにした。

(3)、(4)の結果について、現在論文作成を進めている。

(5) 環境中のセシウム吸着物の模擬試料として、セシウムを飽和吸着した風化黒雲母試料とこれに脱離処理を施した試料に対して、SPring-8の原子力機構専用ビームラインBL22XUにおいて硬X線光電子分光(HAXPES)実験を実施した。これにより、風化黒雲母中においてセシウムが脱離しやすいサイトと脱離しにくいサイトではセシウムの電子状態の違いがあることを明らかにし、風化黒雲母に吸着されたセシウムが脱離されにくい理由について化学結合の観点から重要な知見を得ることに成功した。以上の実験結果を日本原子力学会 2017年秋の大会において口頭発表した。

(6) 参照系として、シビアアクシデント時の炉内での核分裂生成物(セシウム、ヨウ素)の移行挙動を解明するために、ステンレス鋼にヨウ化セシウムを模擬吸着させた試料における制御棒材からのホウ素の影響について調査した。HAXPES実験の結果、ホウ素蒸気下ではセシウムはホウ素と反応してCs-B-O系化合物を生成する一方でヨウ素がステンレス鋼と反応しているのに対し、ホウ素蒸気不在下ではヨウ化セシウムとしてステンレス鋼表面に吸着していることを明らかにした。結果についてJournal of Nuclear Materials誌に論文発表した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Kobata, T. Okane, K. Nakajima, E. Suzuki, K. Ohwada, H. Yamagami, M. Osaka	4. 巻 498
2. 論文標題 Chemical form analysis of reaction products in Cs-adsorption on stainless steel by means of HAXPES and SEM/EDX	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 387-394
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.10.035">https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.10.035</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 石井 達也、末木 啓介、松尾 一樹、黒澤 正紀、佐藤 志彦、小島 雅明、福田 竜生、吉井 賢資、谷田 肇、岡根 哲夫、足立 光司
2. 発表標題 一号機由来の放射性粒子の生成過程の検討
3. 学会等名 日本放射化学会第63回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤志彦、小島雅明、岡根哲夫、吉井賢資、福田竜生、川崎郁斗、逢坂正彦、大和田謙二、末木啓介、石井達也
2. 発表標題 福島第一原発1号機由来の不溶性セシウム粒子中に含まれるセシウムの化学状態
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小島雅明、佐藤志彦、岡根哲夫、吉井賢資、福田竜生、逢坂正彦、大和田健司
2. 発表標題 福島第一原子力発電所事故に伴い環境中に放出された放射性微粒子のHAXPESによる化学状態評価
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaaki Kobata, Yukihiro Satou
2. 発表標題 State-of-the-art analysis methods for Radioactive Particle
3. 学会等名 第4回次世代イニシアティブ 廃炉技術カンファレンス (NDEC-4) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡根哲夫
2. 発表標題 風化黒雲母における吸着セシウムの電子状態 - 脱離処理の効果 -
3. 学会等名 日本原子力学会2017年秋の大会
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
連携研究者	小島 雅明  (Kobata Masaki)  (20707450)	国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構・福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉国際共同研究センター・主査   (82110)	
連携研究者	佐藤 志彦  (Sato Yukihiro)  (80785460)	国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構・福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉国際共同研究センター・研究職   (82110)	