

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560845

研究課題名 (和文) 高レベル廃棄物の電気分別固化に関する研究

研究課題名 (英文) Electrochemical immobilization of radioactive wastes

研究代表者

阿部 英樹 (ABE HIDEKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・半導体材料センター・主任研究員

研究者番号：60354156

研究成果の概要：高レベル廃棄物に高濃度に含まれる代表的な3種のイオン、Cs<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、La<sup>3+</sup>を、マトリックス材である酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) と共にモリブデン酸溶融塩に溶解後、電気分解することによって、それぞれ、チタン酸単結晶固化体 Cs<sub>x</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>16</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub> の形態で電気分別固化することに成功した。高温・高圧水中でのリーチ耐性評価により、Cs<sub>x</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>16</sub> および SrTiO<sub>3</sub> 単結晶固化体が、いずれも高い腐食耐性を示すことを明らかにした。現実の高レベル廃棄物に対する電気分別固化法の高い実効性が証明された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：原子力エネルギー

科研費の分科・細目：環境技術・環境材料

キーワード：高レベル廃棄物、電気化学、分別固化

### 1. 研究開始当初の背景

原子力エネルギー利用によって不可避免的に生ずる高レベル廃棄物の処理は、原子力開発における最重要課題の一つである。高レベル廃棄物は、<sup>137</sup>Csや<sup>90</sup>Srを始めとする高い環境拡散能を持った放射毒性元素を含有するため、固体マトリックス材料と一旦化合させ、熱的・化学的に安定固化した上で地下埋設処分を行わなくてはならない。現時点で世界的に主流とされている高レベル廃棄物の安定固化法は、ホウ珪酸ガラスを固体マトリックス材料として使用する「ガラス固化法」である。ホウ珪酸ガラスは多種類の金属イオンを価

数・イオン半径の違いに関わらず一様に高濃度で固溶することができるため、高レベル廃棄物に含まれる放射性イオンを一括して安定固化する良好なマトリックス材料とされている。しかし、ホウ珪酸ガラス固化体は熱水に対する安定性が低いため、高圧地下水による浸食に長期間さらされる可能性のある地下埋設処理には必ずしも適していない。さらにガラス固化法は、高レベル廃棄物に含まれる多種類の放射性元素を、その放射毒性や環境浸出性の高低にかかわらず無差別に固化するため、必要以上に大容量の固化体を産出する結果、地下埋設管理区域を圧迫するという問題

に直面している。

## 2. 研究の目的

熔融塩電気分解により、ワンポット乾式プロセスで高レベル廃棄物を分別固化する新技術：「電気分別固化法」の実効性を検証する。

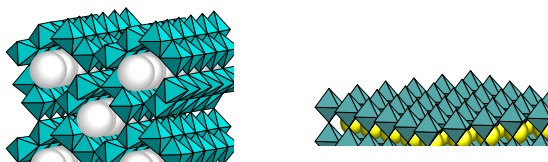
## 3. 研究の方法

実際の高レベル廃棄物の化学組成を模した模擬廃棄物を調整、酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) と酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の混合熔融塩に溶解する。熔融塩を電気分解することにより、チタン酸塩単結晶の形態で、混合酸化物中に含まれる標的イオンを分別固化（電気分別固化）する。電気分別固化により得られた固化体試料に対して、熱水条件下 ( $150^\circ\text{C}$ ・水中)でのリーチングテストを行い、固化体試料の熱水に対する腐食耐性を評価する。

## 4. 研究成果

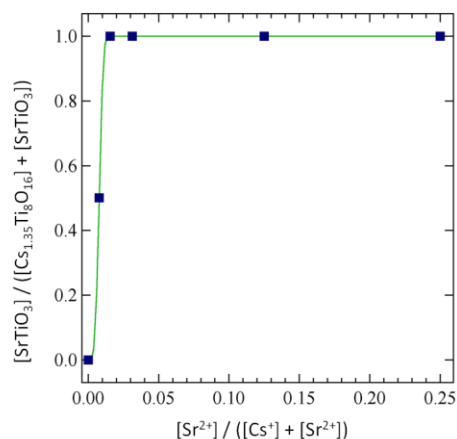
本研究の成果は、以下の2項目に集約できる。(1) 1価 ( $\text{Cs}^+$ )・2価 ( $\text{Sr}^{2+}$ )・3価 ( $\text{La}^{3+}$ )イオンを含有する模擬廃棄物の電気分別固化処理に成功。(2)  $\text{Cs}^+$ および  $\text{Sr}^{2+}$ それぞれに対応する  $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ および  $\text{SrTiO}_3$ 単結晶固化体の、熱水に対する高腐食耐性を確認。以下、それぞれの項目に関する詳細を述べる。

(1) 模擬廃棄物 ( $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ を含有する混合酸化物)を  $\text{MoO}_3$ 熔融塩に溶解した後、マトリックス材料として  $\text{TiO}_2$ を加え、定電流条件下での電気分解を行った。その結果、模擬廃棄物中に混在していた3種類のイオンが、 $\text{La}^{3+}_{2/3}\text{TiO}_3$ (欠損ペロフスカイト構造)、 $\text{Sr}^{2+}\text{TiO}_3$ (ペロフスカイト構造)、 $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ (ホランダイト構造)の順に、逐次的に単相析出することが判明した(図1)。



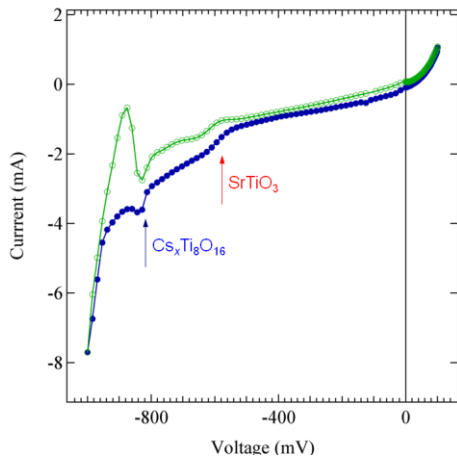
(図1) 左：ホランダイト構造。右：ペロフスカイト構造。青色の正八面体は、 $\text{TiO}_6$ を示す。白および黄色の球は、それぞれ、 $\text{Cs}^+$ および、 $\text{Sr}^{2+}$ または  $\text{La}^{3+}$ に対応する。熱的・化学的に安定な  $\text{TiO}_6$ 八面体が籠状構造を作り、イオンを内部に閉じ込めることで、高いリーチ耐性が実現される。

図2に、 $\text{Cs}^+$ と  $\text{Sr}^{2+}$ のみを含む模擬廃棄物に対して同様の電気分解を行った際の分離効率を示す。分離効率は98.5%に達し、模擬廃棄物中に混在していた  $\text{Cs}^+$ と  $\text{Sr}^{2+}$ とがほぼ完全に単離・固化されていることが分かる。電気分別固化法が、多種類の放射性イオンを含む現実の放射性廃棄物に対して有効な分別固化処理方法であることが示された。



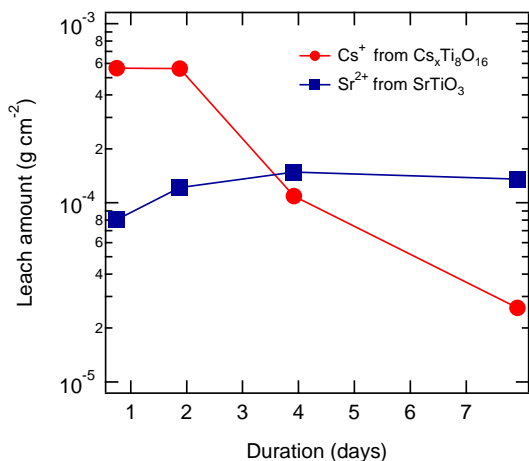
(図2)  $\text{Cs}^+$ と  $\text{Sr}^{2+}$ のみを含む熔融塩を電気分解した結果得られる固化体の組成。固化体中の  $\text{SrTiO}_3$ からのX線回折強度と  $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ からのX線回折強度の比を縦軸に、 $\text{Cs}^+$ と  $\text{Sr}^{2+}$ の濃度比を横軸にプロットした。熔融塩中の  $\text{Sr}^{2+}$ 濃度が1.5%以上の場合には  $\text{SrTiO}_3$ 単相が、1.0%以下の場合には  $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ 単相が析出する。

図3に、上記熔融塩中で行われた電気化学測定 (Cyclic voltammetry) の結果を示す。還元波 (青プロファイル) 上、 $-600\text{ mV}$ および  $-820\text{ mV}$ において、2つのアノマリが観察される。それぞれのアノマリは、 $\text{SrTiO}_3$ および  $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ の電気析出に対応している。一方、酸化波 (緑プロファイル) 上の  $-600\text{ mV}$ および  $-870\text{ mV}$ のアノマリはそれぞれ、 $\text{SrTiO}_3$ および  $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ の分解溶出に対応している。 $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ の析出/溶出電位は、 $\text{SrTiO}_3$ の析出/溶出電位よりも低い。このため、定電流電解を行った場合、 $\text{SrTiO}_3$ が初相としてまず析出を開始し、その析出が完了した後に、 $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ の析出が始まることになる。 $\text{Cs}^+$ と  $\text{Sr}^{2+}$ を含む熔融塩に対して電気分別固化を行った際に得られた高い分離効率 (図2) は、 $\text{SrTiO}_3$ および  $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ の析出/溶出電位の違いに因ることが明らかとなった。



(図3)  $\text{Cs}^+$ と $\text{Sr}^{2+}$ のみを含む熔融塩中で行われたCyclic voltammetryの結果。還元波は青いプロファイルで、酸化波は緑のプロファイルで示す。図中赤の矢印が $\text{SrTiO}_3$ 相の析出電位を、青の矢印が $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ の析出電位を示す。

(2) 電気分別固化法によって単離・合成された $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16} \cdot \text{SrTiO}_3$ 単結晶固化体それぞれに対して、 $150^\circ\text{C}$ の熱水条件下に於けるリーチングテストを行った。結果、それぞれの材料が、比表面積で換算して、対応する多結晶チタン酸塩固化体とほぼ同等のリーチ耐性を示すことが判明した(図4)。



(図4)  $150^\circ\text{C}$ 熱水条件下での $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16} \cdot \text{SrTiO}_3$ 単結晶固化体からのイオン滲出率(リーチング)の時間依存性。比表面積測定結果に基づき、比表面積当たりの値に換算。

単結晶固化体の比表面積は、育成条件の最適化により、従来報告されている多結晶チタン酸塩固化体の比表面積に比べ、一桁以上小さくすることができる。電気分別固化法によって得られる単結

晶固化体は、多結晶チタン酸固化体に比べ、その低い比表面積のために、高いリーチ耐性を実現できる。一方で多結晶チタン酸固化体は、ガラス固化体と比較した場合、特に高温・高圧下において、高いリーチ耐性を示すことが知られている。従って、電気分別固化法によって得られる単結晶チタン酸固化体は、ガラス固化体と比較した場合、特に高圧熱水にさらされた際、飛躍的に高いリーチ耐性を示す可能性が示された。以上述べた研究結果から、本研究提案になる電気分別固化法が、現実の放射性廃棄物処理に対して有効な技術であると結論することができた。

以上の結論を踏まえ、現時点で想定される将来的な課題を以下に列挙する。

(1) リーチングテスト前後における固化体表面の構造・組成変化の評価。

図4に示す通り、固化体からのイオン溶出度は、 $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ の場合には一週間程度で急速に減衰するが、 $\text{SrTiO}_3$ の場合には、ある一定値のまま推移する。この違いは、両固化体の結晶構造の次元性の違い( $\text{Cs}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ は一次元的であり、 $\text{SrTiO}_3$ は三次元的である)からもたらされた可能性がある。この仮定を検証するために、リーチングテスト前後での固化体表面の構造・組成変化を、透過電子顕微鏡を用いた微視的観察により評価する必要がある。

(2) ホットラボ実験。

本研究は、放射能を備えていない模擬廃棄物を対象として行われた。電気分別固化法の実用に向け、現実の放射性廃棄物に近い性質を備えた放射性模擬廃棄物に対する実験を遂行する必要がある。具体的には、放射性模擬廃棄物に対する電気分別処理の適応可能性の検証、および、電気分別処理により得られた固化体の腐食耐性評価である。

上記結果は、2008年末のMaterial Research Society (USA)にて発表された際、大きな注目を浴びた。結果、チタン酸固化体を利用した放射性廃棄物処理技術研究開発の世界的中核組織：Australian Nuclear Science and Technology Organization (ANSTO)からの共同研究の申し出を得たことは、特筆に値する。(1)の課題に関しては、すでに、ANSTOの共同研究者による透過電子顕微鏡観察が開始されている。(2)の課題に関しても、ANSTOをはじめ、放

射性物質研究を行う国内外の研究機関との連携により、早期の解決が図られることが期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① 阿部英樹, 「熔融塩を用いた  $MgB_2$  のめっきと超電導材料への展開」, 熔融塩および高温化学, **50**, 66~70 (2007), 査読あり.

[学会発表] (計5件)

- ① Miyazoe, H. Abe, K. Kurashima, T. Aoyagi, T. Kimura, Y. Sugimoto, K. Nakajima, T. Ando, N. Hirota, H. Ohsaki and H. Wada Material Research Society, “Electrochemical synthesis of highly crystalline  $MgB_2$  nanowires”, 2009/4/15, San Francisco, CA, USA.
- ② H. Abe, A. Sato and K. Nishida, “Electrochemical immobilization of radwastes in single-crystalline SYNROC”, Material Research Society, 2008/12/2, Boston, MA, USA.
- ③ H. Abe, A. Sato, N. Tsujii and M. Shimoda, “Anomalous valence of  $Mo_3$  clusters embedded in a solid-state framework of  $Mn_2Mo_3O_8$ ”, Material Research Society, 2008/12/1, Boston, MA, USA.
- ④ 阿部英樹, “Electrochemical immobilization of radwastes”, 39 回熔融塩化学討論会, 2007/11/29, 松島.
- ⑤ 阿部英樹, “Electrochemical preparation of  $MgB_2$  in molten salts: toward applications to superconducting power electrics”, 第163回熔融塩委員会, 2007/5/24, 京都大学.

[図書] (計1件)

- ① H. Abe, K. Nishida, A. Sato, M. Imai and H. Kitazawa, edited by Arnold P. Lattefer, Nuclear Waste Research (ISBN:9781604561845), pp.17-23, Nova Science Publisher Inc, 2008.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 超電導素子

発明者: 阿部英樹, 廣田憲之, 宮副照久, 安藤 努, 和田 仁, 中島清美, 杉本喜正

権利者: (独)物質・材料研究機構

種類: 特願

番号: 2009-094870

出願日: 2009年4月9日

国内外の別: 国内

[その他]

アウトリーチ活動として、2008年10月23・24日に、福井商工会議所にて開催された北陸技術交流テクノフェアへの出展を行った。

セレンディピティとして、塩化物熔融塩を利用した電気分別固化実験の際、偶然にも、ナノワイヤー形状を備えた超電導体:  $MgB_2$  ナノワイヤー合成に成功した。本成果に関しては、Material Research Society および熔融塩委員会 (招待講演) にて学会報告を行った他、特許申請を済ませている。

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 英樹 (ABE HIDEKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・半導体材料センター・主任研究員

研究者番号: 60354156

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし