

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05183

研究課題名（和文）使用済核燃料ガラス固化体中結晶相とその水和イオンの統合熱力学の探求

研究課題名（英文）A search for the thermodynamics integrating the crystal phases formed in the nuclear fuel waste glasses and their aqueous ions

研究代表者

森下 政夫（Morishita, Masao）

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：60244696

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）： γ -ZrMo208は、Uの核分裂生成元素Moと燃料被覆管成分Zrからなるイエローフェーズ結晶群の一つである。本研究では、 γ -ZrMo208の熱力学諸量を決定した。この物質は、格子が不安定であることから、室温から極低温において、Spring 8を用いた放射光XRDを実施し、リートベルト解析によってイオン配置を精緻に解明した。また、イオン配置に相補して、極低温に至る磁性の変化を明らかにした。この格子不安定性を理解した上で、室温から絶対零度付近に至る熱容量測定、および室温での飽和溶解度測定を実施した。すなわち、固相と水溶液中イオンの状態を統合して熱力学諸量を決定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子力発電による使用済み核燃料は、硝酸水溶液に溶解して煅焼後ホウ珪酸融体に混合、ガラス固化体に成型することが試みられている。しかしながら、ガラス固化体中、Uの核分裂生成元素Moからなる水溶性の有害相イエローフェーズ群が形成される。イエローフェーズ結晶群のうち、核燃料被覆管成分Zrに由来する γ -ZrMo208は特に熱力学的性質の全容解明が待たれている。本研究において、 γ -ZrMo208の格子不安定性を、放射光XRDとリートベルト解析、および磁化測定によって明らかにした。また、水溶液への溶出過程を熱力学的に定量評価した。得られた成果は核燃料廃棄物の安全管理に役立てることができる。

研究成果の概要（英文）： γ -ZrMo208 is one of the yellow phase-group composed of Mo as a fission product of U and Zr as the main component of nuclear fuel cladding tubes. In the present study, the thermodynamic values for γ -ZrMo208 were determined. Due to its lattice instability, the ionic configurations from room to very low temperature were precisely explored using synchrotron radiation XRD with Spring 8 followed by the Rietveld analysis. Change in the magnetic properties to very low temperature were clarified in complementary with the ionic configurations. Having knowledge of the lattice instability, the heat capacity from room to near absolute zero and the saturation solubility into water at room temperature were measured. Namely, the thermodynamic values were determined by consolidating the solid and aqueous ionic states.

研究分野：金属生産工学

キーワード：熱力学 固相 水溶液中イオン 使用済核燃料 放射光 リートベルト解析 磁性 飽和溶解度

1. 研究開始当初の背景

原子力発電による使用済核燃料は廃棄できないまま、世界中に蓄積されている。この使用済み核燃料は、硝酸水溶液に溶解、蒸発乾固と同時に、ホウ珪酸化物融体を用いてガラス固化体に成型することが試みられている。このガラス固化体を、鉄鋼やコンクリートなどの人工バリアで包み、地層に処分する方法が検討されている。しかしながら、千年を超えた後、あるいは、大地震や火山活動などによる不測の事態により人工バリアが崩壊すると、ガラス固化体が直接地下水に接触する危険性がある。

廃棄ガラス中、スピノーダル分解を経て、イエローフェーズ群が形成される。このイエローフェーズ群は地下水に易溶であり、放射性物質地下水漏洩の原因となる。イエローフェーズ群とは、アルカリ、アルカリ土類、希土類、遷移金属モリブデン複酸化物、およびこれらの混合複酸化物の総称である。このイエローフェーズ群の固相および水和イオンの熱力学諸量の全容を解明する必要がある。

2. 研究の目的

α -ZrMo₂O₈ は、U の核分裂生成元素 Mo と燃料被覆管成分 Zr からなるイエローフェーズ結晶群の一つである。本研究では、未だ熱力学諸量が不明な α -ZrMo₂O₈ について検討した。この物質は、格子が不安定であることから、まず、室温から極低温に至る温度範囲において、Spring 8 を用いた放射光 XRD を実施し、リートベルト解析によってイオン配置の温度依存性を精緻に検討した。次に、イオン配置の温度変化に伴う、磁性の変化を検討した。この格子不安定性を理解した上で、室温から極低温まで熱容量測定、および飽和溶解度測定を行い、固相と水溶液中イオンの熱力学諸量を統合して決定した。

3. 研究の方法

3.1. 試料の作製

出発原料として、オキシ塩化ジルコニウム 8 水和物 (ZrOCl₂·8H₂O) 粉末 (株高純度化学研究所, 純度 98%) と、モリブデン酸アンモニウム 4 水和物 ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) 粉末 (Alfa Aesar 社 (現 Thermo Fisher Scientific Inc.), 純度 99%) を用いた。各出発原料を Zr : Mo が物質質量比で 1 : 2 になるように調製した。前者と後者の出発原料の各水溶液を混合した後、加熱して蒸発乾固させた。次に、酸素中 973 K で 1 h 保持して熱分解した。この熱分解した粉末を乳鉢と乳棒で粉砕した後、1.6 MPa で圧縮成形した。この圧縮成形体を、酸素中 973 K で 1 h 焼結した。

放射光 XRD と飽和溶解度測定では、粉末試料が必要であるため、得られた焼結体を、乳鉢と乳棒で 30 min 粉砕した。磁化測定と熱容量測定では、この焼結体を研磨紙で研磨し、所定の形状に加工した。

3.2. 放射光 XRD

大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL02B2 にて実施した。7.126446 × 10⁻² nm の波長の放射光を用いて、室温から極低温までの冷却過程、およびその逆の加熱過程において XRD を実施した。次に、その結果をリートベルト解析し、構造とイオン配置を明らかにした。

3.3. 磁化測定

SQUID 装置(MPMS3、Quantum Design)を用いて、室温から極低温までの冷却過程、およびその逆の加熱過程において磁化を測定した。

3.4. 熱容量測定

緩和法⁽¹⁾の装置(PPMS、Quantum Design)を用いて、室温から極低温までの冷却過程、およびその逆の加熱過程において $C_{p,m}^{\circ}$ を測定した。本研究のセラミック焼結体では、試料と試料ステージとの熱接触が悪く、試料からステージ⁽¹⁾までの熱緩和、およびステージから熱浴⁽¹⁾までの熱緩和の 2 つを考慮して、 $C_{p,m}^{\circ}$ を決定した。

3.5. 飽和溶解度測定

ZrMo₂O₈ の飽和水溶液を調製し、ICP 発光分析装置(ICPS-8100、Shimadzu)を用いて飽和溶解度を測定した。

4. 研究成果

4.1. 放射光 XRD

図 1(a)-(d)に、放射光 XRD とリートベルト解析によって明らかにした $P\bar{3}1c$ 構造の α -ZrMo₂O₈ のイオン配置を示した。297.47 K におけるイオン配置を(a)および (b)に、9.47 K に冷却したイオン配置を(c)および (d)に示した。この α -ZrMo₂O₈ は ZrO₆ 八面体 (緑) と MoO₄ 四面体 (紫) のユニットの各頂点の架橋酸化物イオン (●)、O_B、が共有されたフレームワーク構造をとる。ZrO₆ 八面体の 6 つの頂点は全て O_B として Zr-O-Mo 結合を形成する。MoO₄ 四面体の 4 つの頂点のうち 3 つは同様に O_B として Mo-O-Zr 結合を形成するが、1 つは非架橋酸化物イオン (黄色のマーキング)、O_{NB}、として Mo-O 結合のみ形成し、Zr とは結合しない。したがって、結晶構造中でこの O_{NB} イオンだけは束縛されず、比較的自由に動くことができる。O_{NB} は c 軸とほぼ平行に正と負の方向に配向している。

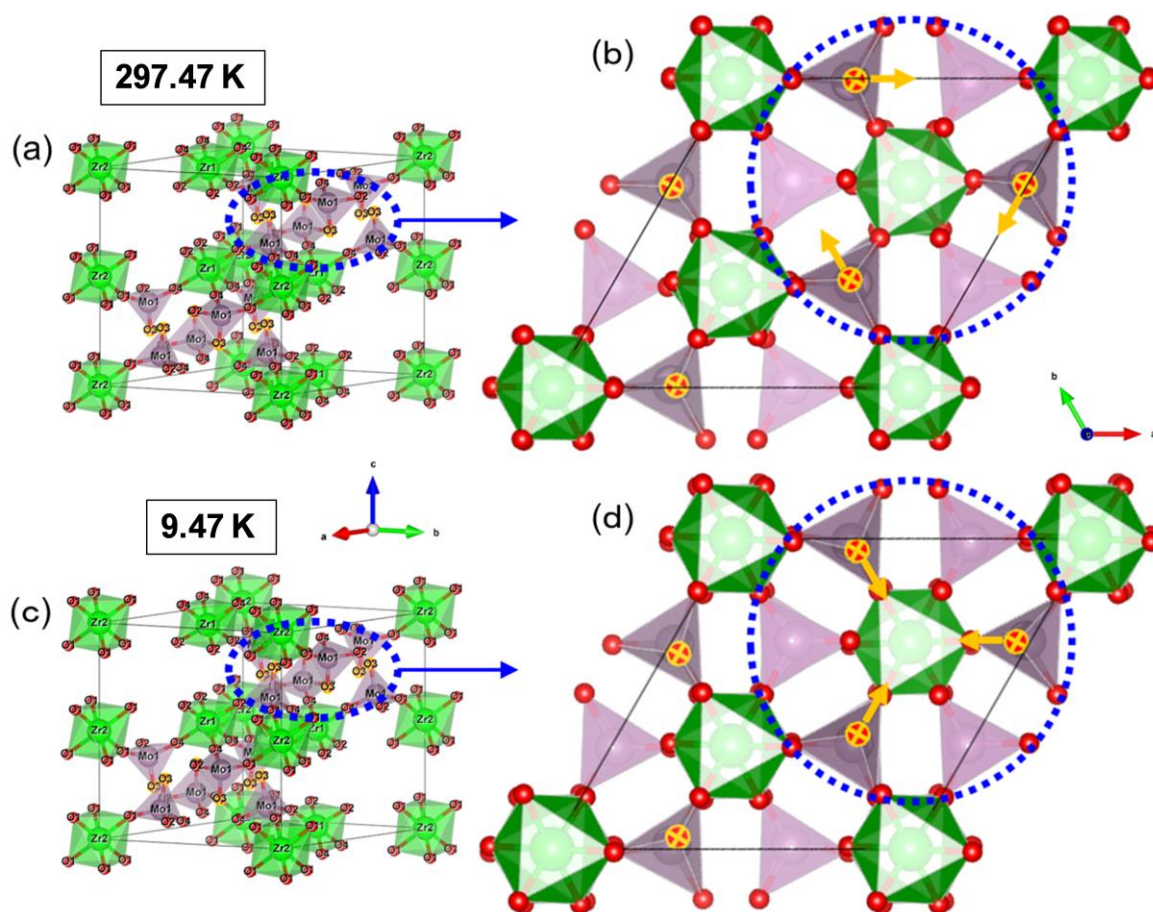


図 1 放射光 XRD とリートベルト解析による α -ZrMo₂O₈ の 297.95 K (a), (b) および 9.47 K (c), (d) のイオン配置。

(a)、(c)を真上 (a, b 軸に垂直な方向) から見ると、それぞれ(b)、(d)となる。双方の図の青の点線で囲った部分は同じ領域を示している。

(a)の青の領域の O_{NB} に着目する。青の領域では 6 つの O_{NB} が上向きと下向きで交互に六角形の配置で配向しており、図では 3 つの下向きの O_{NB} イオンは Mo イオンの裏に隠れている。(b) に示した 297.95 K では、O_{NB} は空隙に向かって時計回りに平行移動している (青の矢印) が、

(d)に示した 9.47 K では、六角形の中心方向に向かって平行移動している(青の矢印)。すなわち、冷却によって O_{NB} の配置が変化し、 MoO_4 四面体の結晶対称性が変化していることが分かった。

(b)に示した 297.95 K における空隙に向かう移動では、 Mo^{6+} 周辺の電子密度が減少する。一方、9.47 K における六角形の中心方向に向かう移動では、六角形の中心方向の Mo^{6+} 周辺の電子密度が増加する。したがって、冷却によって O_{NB} の配置が変化して MoO_4 四面体の結晶対称性が変化すると、 Mo^{6+} 周辺の電子密度が増加し、この増加に伴って Mo^{6+} に不對成分が形成されることで、後述の磁気相転移が発現すると考察する。

表 1 放射光 XRD による α - $ZrMo_2O_8$ の格子定数 a および c 、および単位胞の体積 V 。

	T K	a Å	c Å	V Å ³
冷却過程	297.95	10.13959	11.71351	1042.9374
	84.98	10.14383	11.59163	1032.9496
	42.99	10.14531	11.57797	1032.0334
	9.47	10.14605	11.57266	1031.7095
加熱過程	9.50	10.14617	11.57273	1031.7411
	43.01	10.14588	11.57801	1032.1523
	298.04	10.13915	11.71103	1042.6265

表 1 に、リートベルト解析で精密化した各温度の a 軸の格子定数 a 、 c 軸の格子定数 c 、およびセル体積 V を、冷却過程および加熱過程のそれぞれにおいて示した。なお、 $P\bar{3}1c$ では a 軸と b 軸の格子定数は等しい。 a 軸は冷却すると格子が膨張、すなわち、負の熱膨張を示した。一方、 c 軸は冷却すると格子が収縮、すなわち、正の熱膨張を示した。これらの負と正の熱膨張が相殺し、セル体積 V は結果として正の熱膨張を示した。 a 軸における負の熱膨張のメカニズムについて説明する。 O_B は、Zr および Mo と結合しており、熱によって稜動運動する。冷却するとこの運動が減衰して Zr と Mo 間の距離が大きくなることで負の熱膨張が発現すると推測する。

4.2. 磁化測定

図 2 に、磁場 7 T において、320–1.9 K の冷却過程、および、1.9–320 K の加熱過程において測定した磁化を示した。320 K から 100 K 以下に至るまで、この物質は負の磁化を示し反磁性相であることが分かった。冷却過程 (○) において、磁化は増加し、64 K 以下では、正の磁化を示し、常磁性相に変化することが分かった。43 K で緩やかなピークを示した後、磁化は極低温まで急激に上昇した。すなわち、43 K は常磁性相からフェリ磁性相への磁気相転移点とみなすことができる。一方、加熱過程 (+) では、フェリ磁性相の磁化は温度の上昇に伴い減少したが、44 K から磁気秩序が一旦上昇し、58 K で再び減少に転じた。この 58 K

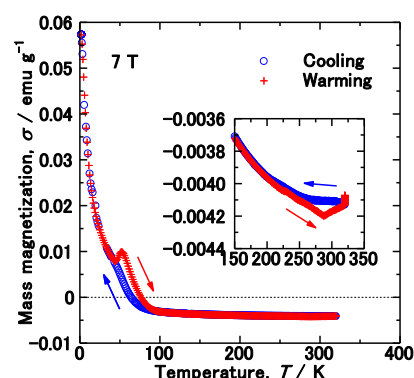


図 2 α - $ZrMo_2O_8$ の磁化の温度変化。

における極大温度は、フェリ磁性相から常磁性相への相転移点と判断してよい。76 K 以上では、負の磁化を示し、反磁性相に回復した。図 1 に示したように、低温に向かうと O_{NB} のイオン配置の変化によって Mo^{6+} 周辺の不對電子密度が増加する。その結果、常磁性相を経てフェリ磁性相に変化する。なお、極低温でイオン配置が凍結すると、構造緩和して解凍するためには過熱が必

要であり、加熱過程は冷却過程よりも磁気相転移点が高温側にシフトすると結論する。

4.3. 熱容量測定

図3に、 α -ZrMo₂O₈の283–2 Kの冷却過程(+), 2–283 Kの加熱過程(o)における $C_{p,m}^{\circ}$ 温度曲線を示した。冷却過程と加熱過程の $C_{p,m}^{\circ}$ に相違がなかった。イオン配置の微細な変化による熱量は小さく、 $C_{p,m}^{\circ}$ の変化として検出することは困難であった。そこで、この物質が近似的に熱力学第3法則を満足すると仮定し、実線に示すデバイ-アインシュタイン関数⁽²⁾を用いて標準生成エントロピー、 $\Delta_f S_m^{\circ}$ を決定した：

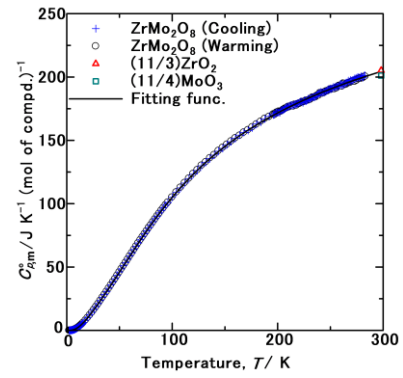


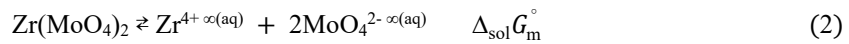
図3 α -ZrMo₂O₈ の $C_{p,m}^{\circ}$.

$$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{ZrMo}_2\text{O}_8(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) / (\text{J K}^{-1} (\text{mol of compd.})^{-1}) = -667.18 \pm 4.26 \quad (1)$$

4.4. 飽和溶解度

ICP 発光分析により、 α -ZrMo₂O₈が飽和溶解したときの、モリブデン酸イオンの質量モル濃度、 $b_{\text{MoO}_4^{2-}}$ は、 $1.2507 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ であることが分かった。

ZrMo₂O₈が純水に飽和溶解したときの電離平衡は、式(2)および(3)のように記述できる。



$$\Delta_{\text{sol}} G_m^{\circ} = -RT \ln \left\{ \gamma_{\text{Zr}^{4+}} \left(\frac{\gamma_{\text{Zr}^{4+}}}{b^{\circ}} \right) \gamma_{\text{MoO}_4^{2-}} \left(\frac{b_{\text{MoO}_4^{2-}}}{b^{\circ}} \right)^2 \right\} \quad (3)$$

ここで、 $\Delta_{\text{sol}} G_m^{\circ}$ は標準溶解ギブズエネルギーであり、 γ_{\pm} は平均活量係数である。また、 $b_{\text{Zr}^{4+}}$ は $b_{\text{MoO}_4^{2-}}$ の半分である。デバイ-ヒュッケル理論に基づくと、 γ_{\pm} は質量モル濃度の関数として定義される。そこで、 $b_{\text{MoO}_4^{2-}}$ から γ_{\pm} を推算すると0.9220となる。この γ_{\pm} および $b_{\text{MoO}_4^{2-}}$ を式(3)に代入し、式(4)に示す $\Delta_{\text{sol}} G_m^{\circ}$ を決定した。

$$\Delta_{\text{sol}} G_m^{\circ}(\text{ZrMo}_2\text{O}_8(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) / (\text{kJ} (\text{mol of compd.})^{-1}) = 86.08 \pm 3.44 \quad (4)$$

以上のようにして決定した α -ZrMo₂O₈の $\Delta_{\text{sol}} G_m^{\circ}(298.15 \text{ K})$ と、先行研究にて決定した MoO_4^{2-} の $\Delta_f G_m^{\circ}$ ⁽³⁾、および Zr^{4+} の $\Delta_f G_m^{\circ}$ の文献値との関係より、標準生成ギブズエネルギー、 $\Delta_f G_m^{\circ}(298.15 \text{ K})$ を式(5)に示すように決定した。

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^{\circ}(\text{ZrMo}_2\text{O}_8(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) / (\text{kJ} (\text{mol of compd.})^{-1}) &= 2 \times \Delta_f G_m^{\circ}(\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq}), 298.15 \text{ K}) \\ &+ \Delta_f G_m^{\circ}(\text{Zr}^{4+}(\text{aq}), 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{sol}} G_m^{\circ}(\text{ZrMo}_2\text{O}_8(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) \\ &= -2287.85 \pm 10.04 \end{aligned} \quad (5)$$

また、 $\Delta_f G_m^{\circ}$ と $\Delta_f S_m^{\circ}$ との関係より、式(6)に示す標準生成エンタルピー、 $\Delta_f H_m^{\circ}$ を決定した。

$$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{ZrMo}_2\text{O}_8(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) / (\text{kJ} (\text{mol of compd.})^{-1}) = -2486.77 \pm 10.12 \quad (6)$$

文献：

- (1) 中澤康浩、熱量測定・熱分析ハンドブック、日本熱測定学会編、第3版、丸善、東京、(2020) 45-47.
- (2) M. Morishita, T. Abe, T. Ohkubo, T. Tadano, H. Yamamoto, A. Nozaki, H. Miyazaki, Magnetic Characterization of $\text{Sm}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}\text{Ti}$ ($x = 0, 0.1$) Determined by Heat-Capacity Measurement from Very Low to High Temperatures, *Thermochim. Acta* **727** (2023) 179573 (15 pages).
- (3) M. Morishita, Y. Kinoshita, A. Nozaki, H. Yamamoto, Thermodynamic Properties for MMoO_4 ($M = \text{Mg}, \text{Sr}$ and Ba) as the End-members of the Yellow Phases Formed in the Nuclear Fuel Waste Glasses, *Appl. Geo-chem.*, **98** (2018) 310-320.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 宮武竜也、森下政夫、山本宏明
2. 発表標題 モリブデン酸ジルコニウムにおけるイオン配置と磁性の凍結解凍現象の発現
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季講演大会概要集, p.250.
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 M. Morishita, T. Miyatake, H. Yamamoto
2. 発表標題 Freezing and Defrosting of Ionic and Magnetic Configurations in Zirconium Molybdate Formed in Nuclear Fuel Waste Glasses
3. 学会等名 18th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Abstract PA2-3. (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

兵庫県立大学工学研究科化学工学専攻熱化学研究グループ https://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group40/ 兵庫県立大学工学研究科化学工学専攻熱化学研究グループ構築の熱力学諸量データベース https://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group40/database.html 兵庫県立大学工学研究科化学工学専攻熱化学研究グループ構築の状態図データベース https://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group40/database2.html

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------