

令和元年5月31日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26420758

研究課題名(和文) 固相と水溶液中イオンの新統合熱力学の開拓と使用済核燃料蓄積危機への対応

研究課題名(英文) Development of the novel thermodynamics integrating a solid and its aqueous ion and the stringent safety measure for crisis of accumulation of the nuclear fuel wastes

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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液中イオンの熱力学諸量を決定するためには、固相状態および溶解反応について多岐に渡る実験が必要である。例えばイオンの標準生成エントロピーを決定するためには、絶対零度付近から熱容量を測定して、固相の第3法則エントロピーを決定し、熱力学サイクルを完成しなければならない。固相からイオンに至る熱力学諸量の全容を解明する熱力学測定を実施した。

使用済核燃料ガラス固化体中に生成するイエロ-フェ-ズ結晶群およびその水溶液中のモリブデン酸イオンの熱力学諸量を決定した。また、得られた結果に基づき実測困難なアクチノイドモリブデン酸化物の水溶液中の標準溶解ギブズエネルギーを予測した。

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。この使用済核燃料を化学処理によってガラス固化体に成型、鉄鋼とコンクリートの人工バリアに装填後、地層処分する政策がある。しかしながら、千年を超えた後、あるいは、大地震などによって人工バリアが崩壊すると、ガラス固化体が地下水に接触する危険性がある。

ガラス固化体中に生成するイエロ-フェ-ズ結晶群の固相とイオンの熱力学諸量を決定し、これらが水溶液に溶出する溶解度平衡定数を決定した。また、結果に基づき、アクチノイドモリブデン酸化物の溶解度定数を予測した。本成果はOECDパリ本部地球化学電算機データベースに登録される。

研究成果の概要(英文)：To determine the thermodynamic values for aqueous ions, the experiment including many different methods should be done. The third law entropies for the solids, for instance, should be measured to determine the standard entropies of formation of aqueous ions satisfying the thermodynamic cycles to perfection. The thermodynamic measurements for clarifying the whole picture of the thermodynamic values from the solids to aqueous ions were done.

The thermodynamic values for the yellow phases formed in the nuclear fuel wastes as well as their molybdenic aqueous ion were determined. The standard Gibbs energies of solution for the molybdenic actinide complex oxides, which were hardly measured, were predicted on the basis of the present determined values.

研究分野：金属・資源生産工学

キーワード：環境浄化 低負荷 環境調和 熱力学サイクル 地球環境 放射性物質 相安定性 飽和溶解度

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

水溶液中イオンの熱力学諸量を決定するためには、固相状態および溶解反応について多岐に渡る実験が必要である。例えばイオンの標準生成エントロピー $\Delta_f S_m^\circ$ を決定するためには、絶対零度付近から熱容量を測定して、固相の第3法則エントロピー $S_m^\circ$ を決定し、熱力学サイクルを完成しなければならない。このようなことから、未だ多くの重要物質の固相からイオンに至る熱力学諸量が解明されていない。

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。この使用済核燃料を化学処理によってガラス固化体に成型、鉄鋼とコンクリートの人工バリアに装填後、地層処分する政策がある。しかしながら、千年を超えた後、あるいは、大地震などによって人工バリアが崩壊すると、ガラス固化体が地下水に接触する危険性がある。本研究では、使用済核燃料ガラス固化体中に生成するイェロ-フェ-ズ結晶群の固相とイオンの熱力学諸量を決定し、これらが水溶液に溶出する平衡定数を導く標準溶解ギブズエネルギー $\Delta_{sol} G^\circ$ を決定する必要がある。得られた結果に基づき、実験困難なアクチノイドモリブデン複酸化物の $\Delta_{sol} G^\circ$ を予測する必要がある。

## 2. 研究の目的

地圏と水圏の元素循環を調べる地球化学分野、および金属の腐食や湿式製錬の材料工学分野などにおいて電位-pH図(プルベ図)は広く活用されている。電位-pH図を作成するためには、水溶液中イオンの熱力学諸量が不可欠である。水溶液中イオンの熱力学諸量が決定するためには、固体の母相およびその水溶液中への溶解反応について多岐に渡る実験が必要である。水溶液中イオンの標準エントロピー $S_m^\circ$ 、および標準生成エントロピー $\Delta_f S_m^\circ$ を決定するためには、絶対零度付近から熱容量 $C_{p,m}^\circ$ を測定して、固体の母相の $S_m^\circ$ を決定し、熱力学サイクルを完成しなければならない。本研究では、水溶液中モリブデン酸イオン、 $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$ 、の熱力学諸量を検討した[発表論文, ]。  $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$ は、モリブデン資源の分離精製や合金の耐食性と深い関わりがある。また、MoはUの核分裂生成元素であることから、この $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$ は、使用済核燃料ガラス固化体から溶出するイオン種である。本報では、 $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$ の固体の母相として  $\text{CaMoO}_4(\text{cr})$ ,  $\text{SrMoO}_4(\text{cr})$ ,  $\text{BaMoO}_4(\text{cr})$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4(\text{cr})$ ,  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{cr})$ ,  $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{cr})$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{cr})$ , および  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{cr})$  に着目して熱力学測定を進めた[ ]。得られた結果に基づき、実験困難なアクチノイドモリブデン複酸化物  $\text{UMoO}_6(\text{cr})$  および  $\text{ThMo}_2\text{O}_8(\text{cr})$  の  $\Delta_{sol} G^\circ$  を予測した。

## 3. 研究の方法

### 3.1. 試料の作製方法

アルカリ金属モリブデン複酸化物出発原料として、 $\text{MgMoO}_4(\text{cr})$ ,  $\text{CaMoO}_4(\text{cr})$ ,  $\text{SrMoO}_4(\text{cr})$ ,  $\text{BaMoO}_4(\text{cr})$  を用いた。銀モリブデン複酸化物出発原料として、 $\text{Ag}_2\text{MoO}_4(\text{cr})$  を用いた。これらの粉末を圧縮成型、大気中にて焼結し、試料を作製した[ ]。

希土類モリブデン複酸化物出発原料として、 $\text{La}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ,  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ , および  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{cr})$  を用いた。これらの原料を用いて、 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{cr})$ ,  $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{cr})$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{cr})$ , および  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{cr})$  を水熱合成法によって作製した[ ]。

### 3.1. 熱力学諸量の決定方法

緩和法[ ]によって 2-400 K, および特別に熱流束を安定化した DSC を用いて 400-1250 K までの  $C_{p,m}^\circ$  を測定した。 $C_{p,m}^\circ$  の測定結果を、デバイ-アインシュタイン-スピン波関数を用いてフィッティングし、積分して  $S_m^\circ$  および  $\Delta_f S_m^\circ$  を決定した[ ]。これらの  $\Delta_f H^\circ$  と  $\Delta_f S_m^\circ$  とから、 $\Delta_f G_m^\circ$

を決定した[ , , ] . 飽和溶解度から各固相の標準溶解ギブズエネルギー - ,  $\Delta_{\text{sol}}G^\circ$  , を決定した[ , , ] . 各固相の $\Delta_{\text{sol}}G^\circ$ と $\Delta_fG_m^\circ$ の差の平均値から , ユニバーサルな  $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$ の $\Delta_fG_m^\circ$ を決定した[ , , ] . また ,  $\Delta_fG_m^\circ(\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq}))$ に基づき ,  $\Delta_fS_m^\circ(\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq}))$  ,  $S_m^\circ(\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq}))$ および標準電極電位 ,  $E^\circ(\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq}))$  , を決定した[ , , ] .

#### 4 . 研究成果

水溶液中モリブデン酸イオン ,  $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$  , 熱力学的性質を解明するため多岐に渡る熱力学諸量を包括的に検討した . 固体の母相の極低温からの $C_{p,m}^\circ$ を測定して $S_m^\circ$ を決定した . 決定した $S_m^\circ$  , および水溶液中への溶解反応の熱力学諸量とから熱力学サイクルを完成し ,  $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$ の熱力学諸量を決定した . 得られた結果は固体の母相を含めて以下の通りである :

$$S_m^\circ(\text{MgMoO}_4(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 122.23 \pm 1.22$$

$$S_m^\circ(\text{CaMoO}_4(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 122.23 \pm 1.22$$

$$S_m^\circ(\text{SrMoO}_4(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 136.44 \pm 1.36$$

$$S_m^\circ(\text{BaMoO}_4(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 152.61 \pm 1.52$$

$$S_m^\circ(\text{Ag}_2\text{MoO}_4(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 219.87 \pm 2.20$$

$$S_m^\circ(\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 389.02 \pm 3.89$$

$$S_m^\circ(\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 408.89 \pm 4.09$$

$$S_m^\circ(\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 439.29 \pm 4.39$$

$$S_m^\circ(\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 400.14 \pm 4.00$$

$$\Delta_fG_m^\circ(\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq}), 298.15 \text{ K}) / (\text{kJ mol}^{-1}) = - 836.63 \pm 0.97$$

$$\Delta_fS_m^\circ(\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq}), 298.15 \text{ K}) / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = - 537.25 \pm 4.28$$

$$S_m^\circ(\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq}), 298.15 \text{ K}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 32.30 \pm 4.28$$

$$E^\circ(\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq}), 298.15 \text{ K}) / \text{V} = 4.34 \pm 0.01$$

$$\Delta_{\text{sol}}G^\circ(\text{UMoO}_6(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) = 68.31 \pm 34.47$$

$$\Delta_{\text{sol}}G^\circ(\text{ThMo}_2\text{O}_8(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) = 92.40 \pm 21.24$$

決定した  **$\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$** の熱力学諸量は , モリブデンの電位-pH 図の作成に活用できる . また , 実験困難な放射性廃棄物  $\text{UMoO}_6(\text{cr})$ および  $\text{ThMo}_2\text{O}_8(\text{cr})$ の水溶液への溶出し易さの予測に用いることができる . 本研究の成果は経済協力開発機構 OECD パリ本部核廃棄物管理のための地球化学電算機データベースに登録される .

#### 5 . 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] ( 計 11 件 )

Gamsjäger, H., Morishita, M., Thermodynamic Properties of Molybdate Ion: Reaction Cycles and Experiments, *Pure. Appl. Chem.* **87** (2015) 461-476.

Morishita, M., Houshiyama, H., The Third Law Entropy of Strontium Molybdate, *Mater. Trans.*, **56** (2015), 545-549.

Morishita, M., M.Fukushima, Houshiyama, H.,

Third Law Entropy of Barium Molybdate,

*Mater. Trans.*, **57** (2016) 46-51.

Gamsjäger, E., Morishita, M., Gamsjäger, H.,

Calculating Entropies of Alkaline Earth Metal Molybdates,

*Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, *147* (2016) 263-267.

Morishita, M., Houshiyama, H., Kinoshita, Y., Nozaki, A., Yamamoto H.,

Third Law Entropy of Silver Molybdate,

*Mater. Trans.*, **58** (2017) 868-872.

Morishita, M., Yoshiki Kinoshita, Y., Nozaki, A., Yamamoto H.,

Thermodynamic Properties for Calcium Molybdate, Molybdenum Tri-Oxide and Aqueous Molybdate Ion,

*J. Chem. Thermodyn.*, **114** (2017)30-43.

木下義樹, 森下政夫, 野崎安衣, 山本宏明,

使用済核燃料ガラス固化体中生成相  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  の熱力学的性質,

日本金属学会誌, **81**(2017)485-493.

Morishita, M., Kinoshita, Y., Tanaka, H., Nozaki, A., Yamamoto, H.,

Thermodynamic Properties for  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  Determined by Calorimetric Measurement and Re-evaluation of Heat Capacities for Elemental Molybdenum: Standard Entropy, Néel Temperature; Solubility Product,

*Monatshefte Chem.*, **141** (2018) 341-356..

DOI doi.org/10.1007/s00706-017-2128-0

Morishita, M., Yoshiki Kinoshita, Y., Nozaki, A., Yamamoto H.,

Thermodynamic Properties for  $\text{MMoO}_4$  (M=Mg, 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.

DOI doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.08.023

Kinoshita, Y., Morishita, M., Nozaki, A., Yamamoto H.,

Thermodynamic Properties for  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  Formed in the Nuclear Fuel Waste Glasses,

*Mater. Trans.*, **60**(2019)111-120.

DOI doi.org/10.2320/matertrans.M2018305

Nozaki, A., Morishita, M., Kinoshita, Y., Yamamoto H.,

Thermodynamic Properties for Cerium Molybdate,

*Intern. J. Mater. Res. (formerly: Z. Metallkd.)* (2019), 掲載確定.

〔学会発表〕(計 13 件)

(1) 宝株山裕希, 森下政夫

イエローフェーズ関連物質  $\text{FeMoO}_4$  の低温相および高温相の標準生成ギブズエネルギー - 日本金属学会(全国大会)春期大会講演概要集, p.327, (2014) .

(2) Gamsjäger, H., Morishita, M.

Thermodynamic Properties of Molybdate Ion: Reaction Cycles and Experiments

The 16<sup>th</sup> International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Process

(ISSP-16), Karlsruhe, Germany, July 21-25, (2014), *Pure and Applied Chemistry*, Vol. **87**, pp. 461-

(2015). (DOI:10.1515/pac-2014-1105)

- (3) 福島基弘, 森下政夫  
使用済核燃料中イエローフェーズ関連物質モリブデン酸バリウムの第3法則エントロピー  
日本金属学会(全国大会)春期大会講演概要集, p.146, (2015)
- (4) Gamsjäger, H., Morishita, M., Musikas, C., Furst, W., Morss, L., Simon, N., Costa, D., Ragoussi, M.E.  
The OECD/NEA TDB Review on Molybdenum  
Abstract of 15th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration 2015), No. 090815, (2015).
- (5) 森下政夫, 宝珠山裕希  
使用済核燃料ガラス固化体中イエローフェーズ関連物質モリブデン酸ストロンチウムの熱力学諸量  
日本金属学会(第157回)秋期講演大会講演概要集, p.100-0074 (2015).
- (6) 木下義樹, 宝珠山裕希, 森下政夫  
使用済核燃料ガラス固化体中イエローフェーズ関連物質モリブデン酸カルシウムの第3法則エントロピー  
日本金属学会平成28年度春期大会講演予稿集, p.348 (2016).
- (7) 田中秀明, 木下義樹 博士前期  
イエローフェーズ関連物質  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  の第3法則エントロピー  
日本金属学会平成28年度秋期大会講演予稿集, p.135 (2016).
- (8) Morishita, M., Houshiyama, H., Fukushima, M., Kinoshita, Y.,  
Thermochemical Measurements for the Yellow Phases Formed in Nuclear Fuel Waste Glasses: The OECD/NEA Mo TDB Project,  
Abstract of CALPHADXLV, Awaji, p.196 (2016).
- (9) Morishita, M., Houshiyama, H., Fukushima, M., Kinoshita, Y.,  
Thermodynamic Properties for Elemental Molybdenum and Molybdenum Related Substances: OECD/NEA Mo TDB Project  
Abstract of TOFA2016, Santos, (2016), Poster No.16.
- (10) Morishita, M., Houshiyama, H., Fukushima, M., Kinoshita, Y.,  
Thermochemical Measurements for Alkaline-earth Molybdates as a Part of the OECD NEA TDB Mo Project  
Abstracts of STOUT2016, Davis, Friday October 21, (2016).
- (11) 木下義樹, 森下政夫, 野崎安衣, 山本宏明  
 $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  の第3法則エントロピー  
日本金属学会春期講演大会講演概要集, p.175 (2017).
- (12) Morishita, M., Kinoshita, Y., Houshiyama, H., Nozaki, A., Yamamoto, H.,  
Thermodynamic Properties for  $\text{CaMoO}_4(\text{cr})$ ,  $\text{MoO}_3(\text{cr})$  and  $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$   
Abstract of Migration 2017, Barcelona, pp. 454-455. (2017).
- (13) 森下政夫, 固体の母相の2Kから測定した熱容量に基づく水溶液中モリブデン酸イオン  $\text{MoO}_4^{2-}$  の標準エントロピー  
振興会合金状態図第172委員会第34回研究会資料 pp.43-60.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group40/database.html>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：なし

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：Heinz Gamjäger (Prof. Univ. Montan(Austria))

Jane Perrone (Headquarters in Paris, NEA, OECD)

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。