

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K18348

研究課題名(和文)アクチノイド水酸化物・酸化物の固相表面を考慮した溶解度に関する研究

研究課題名(英文)Study on the solubility and structure of actinide hydroxides and oxides

研究代表者

小林 大志 (Kobayashi, Taishi)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80630269

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：放射性廃棄物処分環境において、4価金属イオンとして振る舞う放射性核種の移行挙動を支配するアモルファス水酸化物は、数量体の多核加水分解種、3 nm程度の1次粒子および100 nm以上の凝集体からなる階層構造を有することを、X線吸収分光やX線小角散乱、X線回折を組み合わせたマルチスケールの構造解析によって明らかにした。また、アモルファス水酸化物や結晶酸化物の溶解度を詳細に調べることで、固相の溶解反応の熱力学的な検討を行い、階層構造の中の1次粒子の大きさが見かけの溶解度に大きく寄与することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の4価金属イオンの水酸化物や酸化物に関する溶解度研究では、バルク結晶構造の同定が中心であったが、本研究では異なる分析手法を組み合わせることで幅広い空間スケールにおける固相の構造を調べた。溶解度制限固相としての1次粒子の存在を新たに提案するなど研究成果の学術的な意義は大きい。また、4価金属イオンとして振る舞う放射性核種の溶解挙動は、既存の放射性廃棄物のみならず、福島事故によって発生した燃料デブリの安定性評価においても重要であり、燃料デブリの処理処分という社会的な課題解決に向けた貢献も少なくないと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Under the geochemical conditions of radioactive waste disposal, migration behaviors of radionuclides with tetravalent oxidation state are primarily controlled by the solubilities of their amorphous hydroxides. The present study revealed that the amorphous hydroxides consisted of oligomeric polynuclear hydrolysis species, primary particles with approximately 3 nm in size, and their aggregates larger than 100 nm from the combined measurements of X-ray adsorption spectroscopy, small angle X-ray scattering, and X-ray diffraction. The solubility of the amorphous hydroxides and crystalline oxides were investigated as functions of pH and temperatures to discuss the solubility behavior from the thermodynamic point of view. It was then suggested that the primary particle in the hierarchal structure of tetravalent hydroxides and oxides controlled the apparent solubility.

研究分野：原子力学、放射性廃棄物処分、溶液化学、分析化学

キーワード：放射性廃棄物処分 4価金属イオン 溶解度 構造解析 化学熱力学 粒子サイズ効果

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ガラス固化体や使用済み燃料などの放射性廃棄物に含まれる長半減期のアクチノイド元素は、放射性廃棄物の処分環境として想定される深地層の還元雰囲気では、多価金属イオンとして振る舞い、難溶性の水酸化物や酸化物として沈殿する。処分環境におけるアクチノイド元素の移行量は、これら水酸化物や酸化物の沈殿固相の溶解度によって左右される。従来の考え方では、溶解度は溶解度制限固相の溶解度積 ( $K_{sp}$ ) により決まり、溶解度制限固相をバルク成分である非晶質 (アモルファス) 水酸化物 ( $An(OH)_4(am)$ ) または結晶酸化物 ( $AnO_2(cr)$ ) に代表させ、 $K_{sp}$  の既報文献値の整理が試みられてきた。しかし、 $An(OH)_4(am)$  や  $AnO_2(cr)$  のみでは説明できない  $K_{sp}$  値が数多く報告されており、固相の粒子サイズや表面状態などより詳細な固相状態を考慮に入れた溶解度の解釈が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、主に 4 価金属イオンとして振る舞うアクチノイド元素に着目し、4 価トリウムおよびそのアナログ元素とされる 4 価ジルコニウムを用いて、非晶質 (アモルファス) 水酸化物および結晶酸化物を固相として含む試料溶液を調製する。溶解度や溶解度積 ( $K_{sp}$ )、また  $K_{sp}$  の温度依存性から得られる反応エンタルピーや反応エントロピーなどの熱力学定数を実験的に取得するとともに、試料溶液中のアモルファス水酸化物や結晶酸化物の固相状態を X 線または中性子を用いて測定、分析することにより数 nm から数 100nm のサイズ領域における固相粒子の大きさや形状、表面状態を調べた。アモルファス水酸化物や結晶酸化物の溶解度に関する熱力学データとマルチスケールにおける構造情報を組み合わせることにより、これら固相の溶解挙動を解明することを本研究の目的とした。

### 3. 研究の方法

4 価ジルコニウムおよびトリウムのアモルファス水酸化物および結晶酸化物の溶解挙動を明らかにするため、以下の方法により研究を進めた。

#### (1) 溶解度実験および解析

4 価トリウムのアモルファス水酸化物および結晶酸化物を含む試料溶液を作成し、pH (pH 2~8) および電解質濃度 (イオン強度) を調整した。試料溶液を 25 ~ 90 までの異なる温度条件下において所定期間静置した後、X 線回折により静置後の固相状態、特に結晶化度を測定した。トリウム溶解度を 25 ~ 60 までの異なる温度条件下で測定することにより溶解度積 ( $K_{sp}$ ) の温度依存性を調べた。それぞれの結晶化度において、固相の  $K_{sp}$  値の温度依存性から溶解反応のエンタルピーやエントロピーを求めることで、固相状態の変化や溶解反応の熱力学的な考察を行った。なお、報告者らの先行研究において、同様の手法を用いた 4 価ジルコニウムの実験および解析を実施しており、4 価トリウムとそのアナログとされる 4 価ジルコニウムの比較、検討も合わせて行った。

#### (2) 固相状態の測定と構造解析

4 価ジルコニウムのアモルファス水酸化物および結晶酸化物を含む試料溶液を作成し、pH および電解質濃度を調整した。試料溶液を 25 ~ 60 までの異なる温度条件下において所定期間静置した後、放射光施設 (SPring-8, あいちシンクロトロン光センター) において X 線吸収分光 (XAS)、X 線小角散乱 (SAXS) および X 線広角散乱 (WAXS) 測定を実施した。なお、当初の予定では、中性子小角散乱法による表面状態の分析を予定していたが、施設の使用環境が整わなかったため、X 線小角散乱プロファイルの詳細な解析から固相の表面状態に関する情報を得ることとした。XAS から固相を構成する基本化学構造、WAXS から固相の結晶構造、さらに SAXS から固相を構成する 1 次粒子や凝集体の大きさやその表面形状に関する情報を取得し、4 価ジルコニウムのアモルファス水酸化物および結晶酸化物のマルチスケールにおける階層構造を明らかにした。

### 4. 研究成果

#### (1) 溶解度実験および解析

トリウムのアモルファス水酸化物を含む試料溶液を 25 で静置した場合、固相の X 線回折パターンに変化が見られなかったのに対して、40 および 60 で静置した場合は、結晶性酸化物 ( $ThO_2$ ) に相当する位置にブロードな回折ピークが表れ、アモルファス水酸化物の結晶化が進行したことが示唆された。また、このときの回折ピークの半値幅から求められた固相の結晶子サイズは 4 ~ 6 nm であり、25 で静置したトリウムのアモルファス水酸化物の固相粒子の大きさとして報告されている値 (2 nm 程度) [1] よりわずかに大きな値となった。25 ~ 60 の熟成によって得られた固相の溶解度を測定し、得られた溶解度積 ( $K_{sp}$ ) を固相の結晶子サイズの関数として表した結果を図 1 に示す。図中の点線は、粒子サイズの変化に伴う表面自由エネルギーの変化から、 $K_{sp}$  値の固相粒子の粒径依存性を表したものの (粒子サイズ効果) である。本実験で得られた  $K_{sp}$  値は、概ね粒子サイズ効果を表す曲線に従うことが分かった。

また、それぞれの静置温度下で得られた固相の  $K_{sp}$  値の温度依存性を表した結果を図 2 に示す。いずれの固相も温度の上昇によって平衡定数が増加する傾向があらわれ、その傾きおよび切片から溶解反応の反応エンタルピーおよび反応エントロピーの値を求めた。さらに、これらの値を

異なる固相間で比較することにより、トリウムのアモルファス水酸化物の固相状態変化(結晶化)に対する熱力学的な考察を行った。40 および 60 で静置された固相から結晶酸化物までトリウム水酸化物の固相変化は、吸熱的な反応であることが示唆され、同条件におけるジルコニウム水酸化物の固相変化が発熱的な反応であったことと対照的な結果が見いだされた。

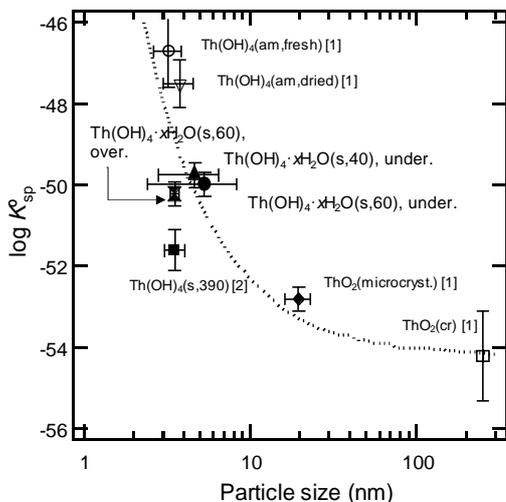


図1 トリウム水酸化物 Ksp の粒子サイズ効果

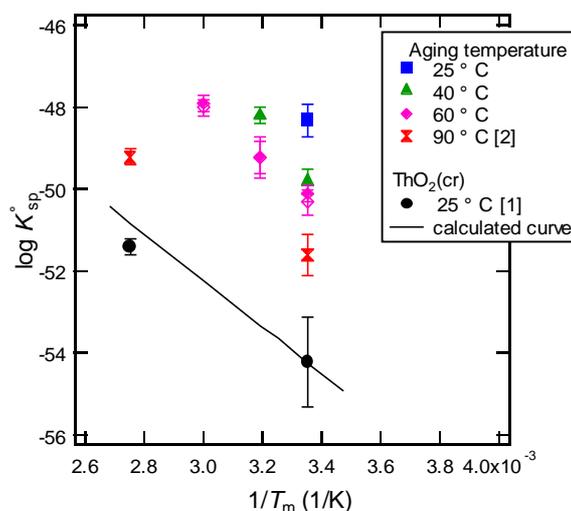


図2 トリウム水酸化物 Ksp の温度依存性

### (2) 固相状態の測定と構造解析

酸性 pH 条件下においてジルコニウムのアモルファス水酸化物を 25 から 60 で静置した場合、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) スペクトルの解析から、ジルコニウムの 2~4 量体程度の加水分解種がアモルファス水酸化物の基本化学構造を成していることが示唆された。また、図 3 に示す SAXS プロファイルから、2~4 量体程度の加水分解種が集合することにより、3 nm 程度の 1 次粒子を形成、さらに 1 次粒子が凝集することにより 100 nm 以上の凝集体を構成していることが見いだされた。このような階層構造は、中性およびアルカリ性 pH でも見られ、特に 1 次粒子の大きさは pH や温度に対してあまり変化しないことが分かった。ジルコニウム水酸化物および酸化物の Ksp 値の粒子サイズ効果と比較すると、3 nm 程度の 1 次粒子の大きさは、ジルコニウム水酸化物の Ksp 値から予想される粒子サイズと良く一致し、固相を構成する 1 次粒子が見かけの溶解度を支配している可能性が考えられた。一方、90 で静置した場合、基本化学構造を成す加水分解種の多核化が進行するとともに、数 10nm 程度の 2 次粒子が新たに生成することが SAXS プロファイルから見いだされ (図中矢印) 90 で静置した固相の Ksp 値と 2 次粒子の大きさが粒子サイズ効果と良く一致することが分かった。

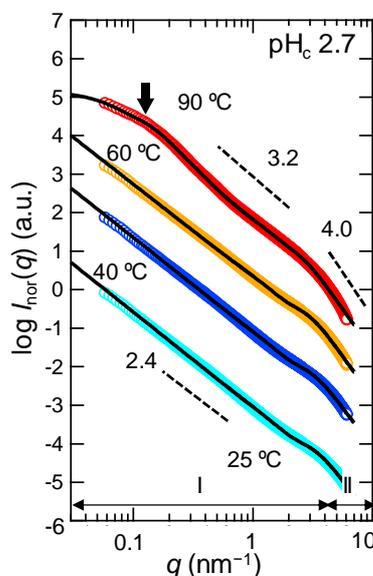


図3 ジルコニウム水酸化物 固相の SAXS プロファイル

また、ジルコニウム水酸化物の 1 次粒子の凝集過程を調べるため、試料溶液中に懸濁させたジルコニウムのアモルファス水酸化物や結晶酸化物の表面電位 (ゼータ電位) を測定した。ゼータ電位の値は、pH の増加とともに減少し、水酸化物や酸化物表面のプロトン解離反応を考慮することで実験値を再現できることが分かった。また、動的光散乱法や SAXS によって得られる粒径分布は、ゼータ電位の絶対値の低下とともに、より大粒径の粒子ができる傾向を概ね示すことも分かった。

本研究で観察されたジルコニウム水酸化物沈殿の構造の一例を図 4 に示す。1 次粒子は、pH や温度 (< 90 ) などの溶液条件に対して比較的安定であり、その大きさが見かけの溶解度に大きく寄与すると考えられたが、その安定性の原因は良く分かっていない。ジルコニウム水酸化物沈殿のみならず様々な放射性核種を含む固相に対して、1 次粒子の生成メカニズムや安定性を明らかにすることで、放射性廃棄物や燃料デブリの溶解促進や制御につなげていきたいと考えている。

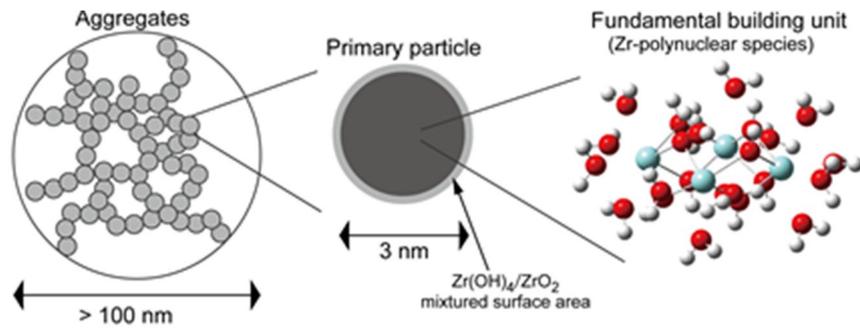


図4 酸性 pH、静置温度 25 におけるジルコニウムのアモルファス水酸化物の階層構造

引用文献

- [1] Rand, M. et al.: Chemical thermodynamics of thorium., Elsevier, Amsterdam (2009).
- [2] Kobayashi, T. et al., J. Nucl. Sci. Technol., 53, 1787 (2016).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 S. Nishikawa, T. Kobayashi, T. Sasaki, I. Takagi	4. 巻 106
2. 論文標題 Solubilities and solubility products of thorium hydroxide under moderate temperature conditions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Radiochimica Acta	6. 最初と最後の頁 655-668
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1515/ract-2017-2917	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 -

1. 著者名 T. Kobayashi, S. Nakajima, R. Motokawa, D. Matsumura, T. Saito, T. Sasaki	4. 巻 35
2. 論文標題 Structural Approach to Understanding the Solubility of Metal Hydroxides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 7995-8006
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.9b01132	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6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 小林大志
2. 発表標題 4価アクチノイドの錯生成および溶解度に関する熱力学的研究
3. 学会等名 日本放射化学会第63回討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伏見朋和, 小林大志, 佐々木隆之, 元川竜平
2. 発表標題 4価金属酸化物および水酸化物コロイドのゼータ電位と粒径分布の測定と解釈
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 T. Kobayashi, S. Nakajima, R. Motokawa, T. Saito, T. Sasaki
2. 発表標題 STRUCTURE OF SOLUBILITY LIMITING SOLID PHASE IN Zr(IV) HYDROXIDE SYSTEMS UNDER ELEVATED TEMPERATURE
3. 学会等名 International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伏見朋和, 小林大志, 佐々木隆之
2. 発表標題 Zr水酸化物コロイドのゼータ電位の測定と熱力学的解釈
3. 学会等名 原子力学会2018年秋の大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Kobayashi, S. Nakajima, S. Nishikawa, R. Motokawa, T. Saito, T. Sasaki
2. 発表標題 Solubility Limiting Solid Phase in Zr(IV)/Th(IV) Hydroxide System under Elevated Temperature: Solubility and SWAXS Studies
3. 学会等名 Migration 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Nakajima, T. Kobayashi, R. Motokawa, T. Saito, T. Sasaki
2. 発表標題 SAXS study on temperature dependence of the solid phase transformation on the solubility of zirconium hydroxide
3. 学会等名 Actinides 2017 (国際学会)
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
--	---------------------------	-----------------------	----