

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02664

研究課題名（和文）構造学的アプローチによる燃料デブリ固溶体の溶解挙動の解明

研究課題名（英文）Structural approach to understanding the dissolution behavior of solid-solution fuel debris

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） 13,200,000円

研究成果の概要（和文）：1F燃料デブリのような酸化物固溶体は、単一の結晶構造を持つ固相ではなく、異なる結晶構造を含む固溶体の混合物である。4価ジルコニウムおよびセリウムを用いて、酸化物固溶体の混合物を調製し、水溶液下での溶解挙動および浸漬による固相状態の変化を調べた。特に、粉末X線回折のリートベルト解析およびX線吸収分光の因子分析を組み合わせることにより、固溶体の混合物のような複雑な系に対しても、スペクトルに寄与する主成分を抽出することにより、溶解機構の解釈が十分可能であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

X線回折やX線吸収分光などの分析手法は、平均化された構造情報が回折パターンや分光スペクトルとして得られるため、固溶体の混合物のような複雑な組成を持つものに対しては、得られる情報が限られていた。本研究では、XRDのリートベルト解析とXANESおよびEXAFSスペクトルの因子分析を組み合わせることにより、固相の主成分を抽出し、溶液条件による変化傾向を溶解挙動と関連付けて説明することができた。複雑な組成を持つ固相に対する新たな分析・解析手法を提案することができ、学術的な意義とともに、今後、様々な対象への展開が期待できる。

研究成果の概要（英文）：The oxide solid solution such as 1F fuel debris is not a solid phase with a single crystal structure, but a mixture of solid solutions containing different crystal structures. Mixtures of oxide solid solutions were prepared using tetravalent zirconium and cerium, and their dissolution behavior in aqueous solutions and changes in solid phase state due to immersion were investigated. In particular, by combining the Rietveld analysis of powder X-ray diffraction and the factor analysis of X-ray absorption spectroscopy, even complex systems such as mixtures of solid solutions can be analyzed by extracting the principal components that contribute to the spectrum. It was found that the interpretation of the mechanism is sufficiently possible.

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 固溶体 溶解度 固相分析

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

放射性廃棄物処分において用いられるガラス固化体やセメント固化体は、多様な放射性核種を内包する固溶体である。また、1F事故による燃料デブリは、燃料であるウラン ( $\text{UO}_2$ ) や被覆管成分であるジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) など種々の成分を含む固溶体が主要な構成物である。放射性廃棄物や燃料デブリの処分の安全性を評価するためには、固溶体の溶解挙動を把握することが求められる。ウランやジルコニウムなど難溶性の元素を含む固溶体では、表面近傍での再沈殿層の形成が固溶体の溶解挙動に大きく影響する可能性が指摘されているが、複数の元素や化合物が共存する環境下で実質的な溶解挙動を支配する機構を解明することは容易ではない。申請者らによる最近の研究では、ジルコニウム水酸化物について、固相を形成する数  $\text{nm}$  から数  $10\text{nm}$  程度の微小粒子が実質的な溶解度制限固相となっていることを示した。複雑な組成を持つ固溶体についても、マルチスケールにおける化学組成や構造情報から、溶解機構を明らかにする必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、燃料成分であるウランや被覆管成分であるジルコニウムおよび核分裂生成物 (FP) 核種を含む様々な元素のうち、特にジルコニウムとセリウムからなる酸化物固溶体の溶解挙動に着目する。セリウムは核分裂生成物の一つであるとともに、ウランと同様、立方晶の酸化物を形成し、 $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$  固溶体は  $(\text{Zr,U})\text{O}_2$  固溶体とよく似た相図を示すことが知られている。 $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$  固溶体を様々な  $\text{Zr/Ce}$  比で調製し、酸性～中性  $\text{pH}$  条件の水溶液に浸漬する。固溶体からの  $\text{Zr}$  および  $\text{Ce}$  の溶解度を調べるとともに、浸漬前後における固相状態の変化を X 線吸収分光 (XAS)、X 線・中性子回折 (XRD・ND) および X 線小角散乱 (SAXS) を組み合わせたマルチスケール構造解析により調べる。溶解度と固相変化の化学・構造情報を組み合わせることにより、固溶体の実質的な溶解挙動を支配する溶解度制限固相を明らかにすることを本研究の目的とした。

### 3. 研究の方法

$(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$  固溶体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) $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ 固溶体の合成と浸漬実験

4 価ジルコニウムおよび 4 価セリウムの母溶液を所定のモル比で混合し、ポリビニルアルコールを加えて蒸発乾固させた後、 $1000^\circ\text{C}$  で 4 時間、加熱することにより [1]、 $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$  固溶体を調製した。得られた  $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$  固溶体の粉末 X 線回折パターンを測定したところ、固相は  $\text{Zr/Ce}$  モル比によって、主に、立方晶の  $\text{CeO}_2$  をベースとする固溶体と正方晶の  $\text{ZrO}_2$  をベースとする固溶体の混合物であると考えられた。次に、得られた粉末状の  $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$  固溶体を酸性  $\text{pH}$  から中性  $\text{pH}$  に調整した試料溶液 ( $\text{NaClO}_4$  によりイオン強度  $I=0.5$  に調整) に添加し、 $25^\circ\text{C}$  で所定の期間、静置した。また、このとき、還元剤として  $\text{Sn(II)Cl}_2$  を添加した試料溶液も別途、調整し、4 価セリウムが 3 価セリウムに還元されることによる影響についても検討した。

#### (2) 浸漬前後における $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ 固溶体の構造解析

所定の期間、静置した試料溶液の  $\text{pH}$  および  $E_h$  を測定した後、遠心沈降により固液分離した固相を真空乾燥させた。乾燥後の粉末試料について、浸漬前の試料と併せて、粉末 X 線回折装置 (MiniFLEX600, RIGAKU) を用いて粉末 X 線回折パターン (PXRD) を取得し、そのリートベルト解析を行った。また、同じ試料を放射光施設 (SPring-8、あいちシンクロトロン光センター) および原子炉施設 (JRR-3) に移送し、X 線吸収分光 (XAS)、X 線小角散乱 (SAXS) および中性子小角散乱 (SANS) 測定を実施した。SAXS および SANS からは固相試料の階層構造および表面状態に関する構造情報を取得するとともに、XAS からは固相を構成する基本化学構造に関する情報を得た。特に、XAS 測定によって得られた XANES および EXAFS スペクトルは、上述のように固溶体の混合物からなるスペクトルであるため、因子分析 (FA) を行い、スペクトルを構成する主成分を抽出した。XAS スペクトルの FA の結果と PXRD パターンのリートベルト解析の結果を中心に、SAXS や SANS の結果と合わせて固相状態の変化について考察した。

#### (3) $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ 固溶体からの $\text{Zr}$ および $\text{Ce}$ の溶出挙動

所定の期間、静置した試料溶液の  $\text{pH}$  および  $E_h$  を測定した後、試料溶液の上澄み液を分取し、限外ろ過 ( $10\text{kDa}$  フィルター) した後、ろ液に含まれる  $\text{Zr}$  および  $\text{Ce}$  濃度を ICP-MS を用いて測定した。 $\text{pH}$  や  $E_h$  に対する  $\text{Zr}$  および  $\text{Ce}$  濃度の変化傾向を調べることで、溶存化学種や溶解度制限固相について考察した。また、(2) で得られた固相状態の変化と溶解挙動を関連付け、固溶体の水溶液への溶解機構の提案を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) (Zr,Ce)O<sub>2</sub> 固溶体の合成と浸漬実験

ジルコニウムとセリウムの母溶液のモル比を **1:9** ~ **9:1** まで変化させて合成した (Zr,Ce)O<sub>2</sub> 固溶体の **PXRD** パターンを図 1 に示す。Zr/Ce=1/9 で調製した試料の回折ピークは、ほぼ立方晶 **CeO<sub>2</sub>** のみであったが、Zr/Ce=3/7 で調製した試料では、立方晶 **CeO<sub>2</sub>** に加えて、正方晶 **ZrO<sub>2</sub>** のピークが出現し、Zr の割合が増加するとともに、正方晶 **ZrO<sub>2</sub>** の回折ピークの方が顕著になっていった。また、Zr/Ce=9/1 で調製した試料では、単斜晶 **ZrO<sub>2</sub>** の回折ピークが新たに現れ、Zr のみで調製した試料は、単斜晶 **ZrO<sub>2</sub>** であった。これら固溶体の結晶構造は、(Zr,Ce)O<sub>2</sub> の相図として報告されているもの[2] と概ね一致することが分かった。

##### (2) 浸漬前後における (Zr,Ce)O<sub>2</sub> 固溶体の構造解析

還元剤を含まない大気雰囲気下で浸漬させた試料の **PXRD** パターンは、浸漬前のパターンと一致し、固相の結晶構造にほとんど変化がないことが示唆された。**XANES**、**EXAFS** だけでなく、**SAXS** や **SANS** でも浸漬前後でのスペクトルやプロファイルに違いはほとんど見られなかった。大気雰囲気においても酸性 **pH** では、Ce のプルベ図[3]からは、セリウムが 3 価に還元されて溶解する可能性が示唆されていたが、この溶出反応は非常に遅く、種々の固相分析法によって検出できるほどの固相状態の変化に至らなかったと考えられた。一方、還元剤として **Sn(II)** を加えた場合、**Eh** 値は大気雰囲気下より **600mV** 程度低い値に維持され、特に酸性 **pH** (**pH < 3**) では **PXRD** パターンに変化が見られた。そこで、Zr/Ce = 7/3 および Zr/Ce=3/7 で調製した試料について、酸性 ~ 中性 **pH** の還元剤を含む試料溶液に浸漬させた後の固相の **XANES** および **EXAFS** スペクトルの因子分析を行い、固相を構成する主成分の変化を調べた。まず、**PXRD** のリートベルト解析では、還元剤を含む酸性 **pH** での回折パターンの変化は、立方晶 (Ce,Zr)O<sub>2</sub> 固溶体または正方晶 (Zr,Ce)O<sub>2</sub> 固溶体の格子定数の増加によるものと解釈された。次に、**XANES** および **EXAFS** スペクトルから固相を構成する主成分を抽出したところ、上記の固溶体だけでなく、立方晶 **CeO<sub>2</sub>** や正方晶 **ZrO<sub>2</sub>** の純相が固相成分として含まれることが示唆された。特に、還元剤を含む酸性 **pH** では、立方晶 **CeO<sub>2</sub>** の純相の割合が増加するような傾向が見られた。

##### (3) (Zr,Ce)O<sub>2</sub> 固溶体からの Zr および Ce の溶出挙動

Zr/Ce = 7/3 および Zr/Ce=3/7 で調製した試料について、還元剤を含まない場合および含む場合の酸性 ~ 中性 **pH** での溶解度を調べた。図 2 に Zr/Ce = 7/3 で調製した固相のセリウムおよびジルコニウム溶解度を示す。還元剤を含まない場合、セリウム溶解度は、立方晶 **CeO<sub>2</sub>** の溶解度とほぼ同じ値を示すことが分かった。**PXRD** や透過型電子顕微鏡 (**SEM**) 画像から、実験に用いた (Zr,Ce)O<sub>2</sub> 固溶体やリファレンスとした **CeO<sub>2</sub>** は 1 $\mu$ m 以上の比較的大きな大きさの結晶であった。図 2 に示す **CeO<sub>2</sub>** の溶解度の既報値では、nm サイズの粒径を持つ **CeO<sub>2</sub>** が用いられており[4]、粒子サイズにより、立方晶 **CeO<sub>2</sub>** の溶解度が異なることが示唆されている。単位物質当たり表面積が小さい立方晶 **CeO<sub>2</sub>** では溶解速度が遅く、同じ立方晶 **CeO<sub>2</sub>** の間でこのような違いが表れたと考えられる。また、このときのジルコニウム溶解度も単斜晶 **ZrO<sub>2</sub>** の溶解度とほぼ同じ値を示した。

一方、還元剤を含む場合、Zr/Ce = 7/3 および Zr/Ce=3/7 で調製した試料の Ce 溶解度は、2 桁近く上昇した。還元剤により固溶体に含まれる 4 価セリウムの 3 価セリウムへの還元が進行し、Ce 溶解度が増加したためと考えられる。ただし、立方晶 **CeO<sub>2</sub>** の純相では、より大きなセリウム溶解度の上昇が見られており、正方晶 (Zr,Ce)O<sub>2</sub> 固溶体または立方晶 (Ce,Zr)O<sub>2</sub> 固溶体として、溶解性の低いジルコニウムが含まれる場合は、その溶解度が抑えられると考えられた。また、固相分析において、還元剤を含む酸性 **pH** 領域で見られた立方晶 **CeO<sub>2</sub>** の割合の増加については、溶出した 3 価セリウムが起点になっていると考えられた。

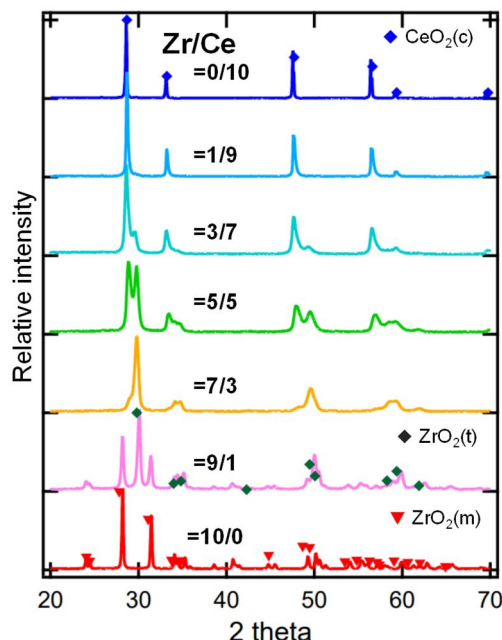


Fig.1 (Zr,Ce)O<sub>2</sub> 固相の PXRD パターン

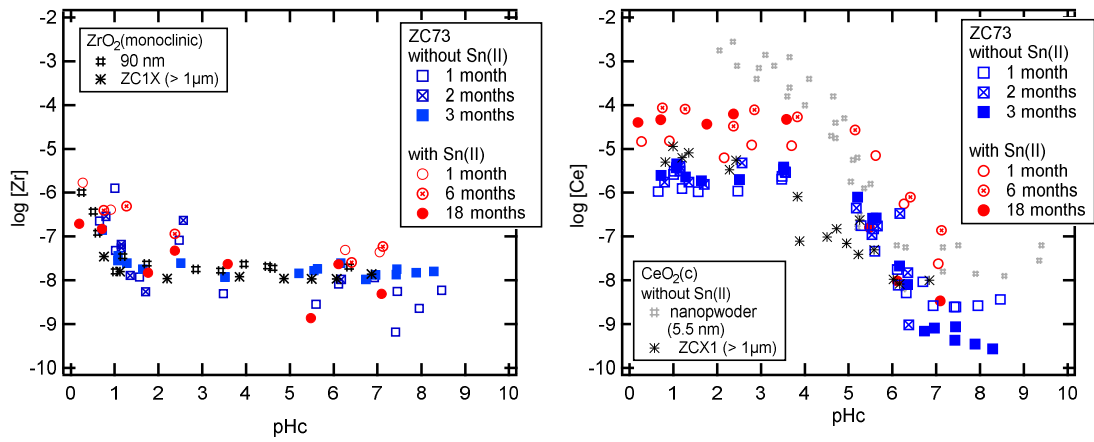


Fig.2 Zr/Ce=7/3 で調製した(Zr,Ce)<sub>2</sub> 固溶体の Zr および Ce 溶解度

引用文献

- [1] M.H. Nguyen et al., *J. Mater. Res.*, **14(8)**, 3417-3426 (1999).
- [2] M. Yashima et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1869 (1994).
- [3] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, Houston (1966).
- [4] T. V. Plakhova et al., *J. Phys. Chem. C* **120**, 22615–22626 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐藤侑太郎, 小林大志, 佐々木隆之, 池田 篤史, 松村 大樹, 元川 竜平
2. 発表標題 Zr,Ce酸化物固溶体の固相分析と溶解挙動に関する研究
3. 学会等名 日本原子力学会 2022年春の年会
4. 発表年 2022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
研究分担者	松村 大樹 (Matsumura Daiju)  (30425566)	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・研究主幹  (82110)	
研究分担者	池田 篤史 (Ikeda-Ohno Atsushi)  (40530001)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・研究主幹  (82110)	
研究分担者	元川 竜平 (Motokawa Ryuhei)  (50414579)	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・研究主幹  (82110)	

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