

(様式第5号)

イエローフェーズ発生抑制効果の解明を目指した、XAFS測定による
放射性廃棄物固定化ガラス中Caイオン局所構造の調査
XAFS measurement of Ca ions in glass matrix containing nuclear wastes for
qualification of suppressing mechanism of yellow phase precipitation

鈴木賢紀¹⁾、岡島敏浩²⁾、梅咲則正³⁾、田中敏宏¹⁾
Masanori Suzuki¹⁾, Toshihiro Okajima²⁾, Toshihiro Okajima³⁾, Toshihiro Tanaka¹⁾

¹⁾大阪大学、²⁾九州シンクロトロン光研究センター、³⁾兵庫県立大学
¹⁾Osaka University, ²⁾Kyushu Synchrotron Light Research Center,
³⁾University of Hyogo

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

高レベル廃液をホウ珪酸系のガラスマトリックスへ高濃度に溶解・固化させる際には、CaMoO₄等のモリブデン酸塩を主構成相とするイエローフェーズの発生が問題となる。本研究では、イエローフェーズ抑制効果を示すV含有ホウ珪酸ガラスを対象として、Caイオンの存在形態をXAFS測定によって調査した。その結果、ガラス中CaイオンはMoO₄²⁻錯イオンまたはVO₄構造のいずれかに優先配位していることが示された。

(English)

It has been found that a nuclear waste glass containing vanadium oxide can suppress the precipitation of yellow phase, which mainly consists of molybdate compound (e.g. CaMoO₄). We conducted local structure analysis of Ca ion in V-containing glass by XAFS measurement to understand the relationship between the yellow phase suppressing behavior and glass structure. The result of Ca K-edge XAFS indicated that Ca ion in V-containing glass is preferentially coordinated with either MoO₄²⁻ complex ion or VO₄ glass structure.

2. 背景と目的

我が国の原子力発電から発生する高レベル使用済核燃料は、再処理工程を経て高レベル廃液となり、ホウケイ酸ガラスに溶解・固化され地層処分が計画されている。次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業(資源エネルギー庁)のプロジェクト研究として、申請者らはガラス融液へ廃液成分を高濃度に充填可能なガラスマトリックス組成の開発を行っている。

廃液成分の溶解過程では、CaMoO₄等のモリブデン酸塩から成るイエローフェーズ結晶相の生成が問題となる。一方、バナジウム(V)を添加したホウケイ酸ガラスにおいてはモリブデン酸塩の析出抑制効果が報告されているが、その機構の詳細は明らかになっておらず、機構解明のためにはモリブデン酸塩化合物の主成分である、Ca等のアルカリ金属イオンの配位状態を把握する必要がある。本研究では、廃棄物固定化ガラスマトリックス中のCaイオンの配位状態を直接的に把握可能な分析手法を探索し、次に同手法を用いてガラスマトリックス中Caイオンの配位状態を調査することを目的としており、そのための分析手法としてCa K吸収端XAFS測定を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

実験に使用した廃棄物固定化ガラス試料は、模擬的に作製したものであり、SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, Li₂O, Na₂Oを主成分とし、添加成分としてCaOとV₂O₅、廃棄物成分としてMoO₃をそれぞれ1 mol%程度含む多成分系のガラス試料である。著者らはこれまでに、ホウ珪酸ガラス中のAl, B, Si成分はAlO₄, BO₃, SiO₄等のネットワーク構造を形成し、またV成分はV⁵⁺O₄の状態が存在することを明らかにしている。また、Mo成分はMoO₄²⁻錯イオンの状態で、ガラス中のネットワーク構造とは連結せず孤立した状態で存在することが過去の研究により知られている¹⁾。本研究では、ガラス中のCaイオンがガラス構造を形成するAlO₄, BO₃, SiO₄, VO₄構造またはMoO₄²⁻錯イオンのいずれに優先配位しているか、を調査することを目的としている。そこで、ガラス中のCaイオンの配位状態をXAFSによって把握するための参照物質として、Caイオンが配位し

たアルミン酸塩、ホウ酸塩、珪酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩の化合物結晶を使用した。表1に、本研究で使用した試料の化学成分を示す。

測定用試料の準備として、各試料粉末をφ10mm×H5mmの圧粉体に成型し、真空中で密閉容器へ封入した。これらの試料に対して、いずれも19素子Ge検出器を用いた蛍光法によってCa K吸収端近傍のXANESスペクトルを測定した。また、一部の参照試料に対してはEXAFS領域における測定も行い、EXAFS振動に対して $k=2\sim7(\text{\AA}^{-1})$ の範囲で逆フーリエ変換を行うことによって、Ca中心の動径分布関数の導出を行った。

表1 分析に用いた試料の化学成分。

試料名	化学成分、または化学式
模擬廃棄物ガラス	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Li ₂ O, Na ₂ O, V ₂ O ₅ , CaO, MoO ₃ 等より構成
アルミン酸カルシウム	CaAl ₂ O ₄
ホウ酸カルシウム	CaB ₂ O ₄
珪酸カルシウム	CaSiO ₃
バナジウム酸カルシウム	Ca(VO ₃) ₂
モリブデン酸カルシウム	CaMoO ₄

4. 実験結果と考察

図1には、本研究で作製した模擬廃棄物ガラス、ならびに参照物質であるCa(VO₃)₂, CaAl₂O₄, CaSiO₃, CaB₂O₄, CaMoO₄に対するCa K吸収端XANESの測定結果を示す。CaMoO₄とCa(VO₃)₂は互いに類似したスペクトル形状を示し、4043 eV付近で吸収端を示した後に、4049 eVにてX線吸収ピークを示した。ただし、両者を比較するとCa(VO₃)₂の場合の方が、CaMoO₄の場合よりもピーク形状が急峻である。また、CaSiO₃, CaB₂O₄, CaAl₂O₄も全体的に類似したスペクトル形状を示したが、プレエッジピークはCaAl₂O₄が最も鋭く、またCaSiO₃の場合にはスペクトル形状の極大点以外にも特異点が見られるなど、厳密には試料毎にスペクトル形状が異なっている。XANESスペクトルの類似性は、Caイオン近傍の配位構造など、化合物結晶の構造類似性に起因したものと推察される。

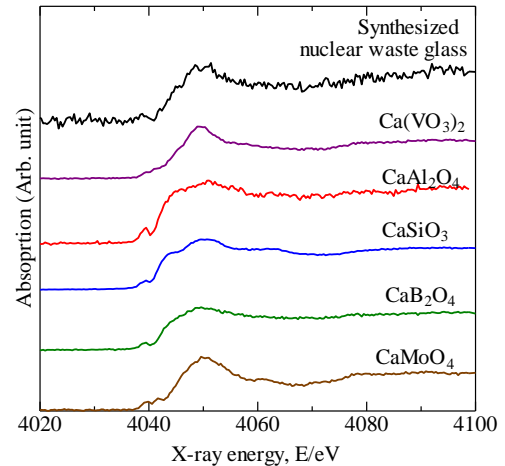


図1 模擬廃棄物ガラスおよび参照物質に対するCa K吸収端XANESの結果。

一方、模擬廃棄物ガラスに対しては、Ca濃度が1 mol%と低く、また他成分のX線吸収もあるためにCa K線に対応する蛍光X線を抽出することが困難であった。そこで、バックグラウンドノイズを除去するためのソーラースリットを併用するとともに、XANES領域に重点をおいてスペクトルの積算を行い、可能な限り明瞭なXANESスペクトルの抽出を行った。模擬廃棄物ガラスに対するXANES形状は、CaMoO₄またはCa(VO₃)₂に対するXANES形状に類似しており、したがってガラス中のCaイオンはMoO₄²⁻錯イオンか、あるいはVO₄構造を持つ非架橋酸素イオンへ優先的に配位されていることが示唆された。ただし、MoO₄²⁻錯イオンとVO₄構造のそれぞれに配位したCaイオンの存在比率については、本研究で得たXANESスペクトルの情報のみからでは厳密に区別することができず、例えば固体NMR等の他の分析手法を組み合わせる必要があると考えられる。

また、Caを含む参照物質についてはEXAFS領域の測定も実施し、Ca中心の動径分布関数を抽出した。いずれの参照物質に対しても、Ca-O距離に対応する第一近接位置のピークが明瞭に認められた。Ca-O原子間距離は、酸素6配位構造を仮定した場合のCa²⁺とO²⁻のイオン半径の和にほぼ等しい結果となった。

5. 今後の課題

本研究で扱った、多成分系の模擬廃棄物ガラスに対しても明瞭なXANESスペクトルを取得するための改良点を探索するとともに、他の分析手法の併用によって、MoO₄²⁻錯イオンまたはVO₄構造に配位したCaイオンの存在形態を区別するための解析手法を講じることが、今後の課題である。

6. 参考文献

(1) D. Caurant, O. Majerus, E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, D. R. Neuville, *J. Nucl. Mater.*, **396** (2010), pp.94-101.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし (近日中に、論文発表を検討中)

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

廃棄物固化プロセス、イエローフェーズ、モリブデン酸塩、XAFS (X線吸収微細構造)

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2016年度実施課題は2018年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2018年2月)