

## 模擬酸化物デブリ固溶体の溶解挙動の理解に向けた中性子構造解析

Neutron Structural Analysis of Metal Hydrous Oxides Toward  
Understanding the Solubility Behavior

小林 大志<sup>1)</sup>, 南上 怜央<sup>1)</sup>, 樹神 克明<sup>2)</sup>, 元川 竜平<sup>2)</sup>

Taishi KOBAYASHI Reo NANJO Katsuaki KODAMA Ryuhei MOTOKAWA

<sup>1)</sup>京都大学 <sup>2)</sup>原子力機構

### (概要)

福島第一原子力発電所事故では、燃料や被覆管などの成分が混ざり合った燃料デブリが形成され、その将来的な処理処分には、燃料デブリの水溶液への溶解挙動を把握することが重要となる。燃料デブリの主要な構成元素の一つであるジルコニウムは、水溶液中では4価金属イオンとして振る舞い、燃料デブリから溶出した後、アモルファス状の水酸化物 ( $Zr(OH)_4(am)$ ) として再沈殿する可能性が考えられる。一方、熱力学的には、 $Zr(OH)_4(am)$ と比較して、結晶性酸化物 ( $ZrO_2(cr)$ ) が安定であり、ジルコニウムの溶解挙動を把握するためには、 $Zr(OH)_4(am)$ の安定性や  $ZrO_2(cr)$  への変遷現象を理解する必要がある。本研究では、特に  $Zr(OH)_4(am)$ の構造およびその変化に着目し、中性子回折および中性子小角散乱法を用いて調べた。

**キーワード**：ジルコニウム水酸化物、ジルコニウム酸化物、中性子回折、中性子小角散乱

### 1. 目的

燃料デブリの主要な構成元素の一つであるジルコニウムは、水溶液中では4価金属イオンとして振る舞い、中性からアルカリ性 pH 条件下では難溶性のアモルファス状水酸化物 ( $Zr(OH)_4(am)$ ) として沈殿する。模擬燃料デブリからの核種溶出挙動を調べた既往研究においても、溶出した Zr に対して  $Zr(OH)_4(am)$ が溶解度制限固相として働くことで、見かけの溶出率が低く抑えられている可能性が指摘されている[1]。一方、熱力学的には、結晶性酸化物である  $ZrO_2(cr)$ がより安定であり、特に昇温環境下では、 $Zr(OH)_4(am)$ の脱水、結晶化反応が進行することが知られている[2]。申請者らのグループは、近年、X線回折およびX線小角散乱、X線吸収分光を組み合わせたマルチスケールの構造解析によって、 $Zr(OH)_4(am)$ が nm サイズの1次粒子およびその凝集体から構成されることを明らかにした。また、90°Cに加熱した水溶液中では、1次粒子より粒径が大きな2次粒子が新たに形成されることが示唆された[3]。Zrの水溶液への溶解度は、1次や2次粒子の大きさに依存することから[3]、Zrの溶解挙動を把握するためには、幅広いスケールにおける  $Zr(OH)_4(am)$ の構造およびその変化を把握する必要がある。本研究では、中性子小角散乱法および中性子回折により、25°Cおよび90°C下で静置した  $Zr(OH)_4(am)$ の構造を調べ、X線分析との比較から  $Zr(OH)_4(am)$ の安定性や  $ZrO_2(cr)$ への変遷現象について考察することを目的とした。

### 2. 方法

実験では、まず塩化ジルコニウム ( $ZrCl_4$ ) を所定量、計量し、Ar 雰囲気グローブボックス内で重水 ( $D_2O$ ) に溶解した。これを母溶液とし、 $D_2O$  で希釈した後、塩化ナトリウム ( $NaCl$ ) によりイオン強度を調整 ( $I=0.1$ )、さらに重塩酸 ( $HCl$ ) または重水酸化ナトリウム ( $NaOD$ ) を用いて、試料溶液の pH をおよそ pH 3, 8, 12 となるように調整し、 $Zr(OH)_4(am)$ を沈殿させた。このとき、Zr 試料溶液の濃度は、各分析でそれぞれ必要な沈殿量が得られるようにした。試料調製後、25°Cおよび90°Cで最大3週間、静置し、中性子小角散乱法の試料は沈殿を含む懸濁溶液とした。一方、中性子回折の試料は固液分離した後、Ar 雰囲気グローブボックス内で乾燥させた。

中性子小角散乱実験は、JRR-3 の SANS-J の集光型偏極中性子超小角散乱装置にて行い、カメラ長を 2–10 m、典型的な測定時間を 1800 秒とし、 $^3H$ -2 次元検出器および 2 次元フォトマル検出器を用いて散乱強度を測定した。得られた測定データの波数領域は  $q=0.003\sim 3\text{ nm}^{-1}$ であった。中性子回折実験は、JRR-3 の HRPD の高分解能粉末中性子回折装置にて行い、波長 0.1822 nm の中性子を用いて、散乱角  $2\theta=10\sim 160^\circ$  試料の範囲で回折パターンを得た。

### 3. 結果及び考察

図1に25°Cの重水中で10日間静置したジルコニウムのアモルファス状水酸化物 ( $Zr(OH)_4(am)$ ) のSANS プロファイルを示す。SAXS による既往研究 [3]の測定範囲 ( $0.06 < q [nm^{-1}] < 40$ ) に比べて、より低  $q$  領域で小角散乱のプロファイルを得ることができ、SAXS では確認できなかった大きな凝集体が存在する ( $q = 0.03, 0.002 [nm^{-1}]$ ) ことが示唆された。また、pHの違いによるSANS プロファイルの顕著な違いは見られなかった。90°Cの重水中で10日間静置した場合、pH 3.0および8.0のSANS プロファイルは25°Cで静置した場合のそれと違いがなく、 $Zr(OH)_4(am)$ の階層構造は、90°C、10日間の静置ではほとんど変化していないと考えられた。一方、pH 12.1で90°C、10日間、静置した場合、 $q = 0.03 nm^{-1}$ 付近の変曲点がより低  $q$  側へシフトする様子が見られ、凝集体の大きさに変化が生じることが分かった。

長期的な評価には、水酸化物の脱水反応による酸化物への変化の程度を把握する必要がある。結晶化だけでなく、水酸化物イオン (OD) の構造情報が不可欠であり、JRR-3のビームラインにおける回折測定 (HRPD) の結果を図2に示す。pH 8.0の重水中で3週間、90°Cで静置した場合 (ZRDB08-1)、回折パターンはfreshな  $Zr(OH)_4(am)$ のそれと同じく、アモルファス構造によるハローのみが見られ、結晶化はほとんど進行していないことが示唆された。SANS プロファイルでも変化が見られなかったことから、pH 8では90°Cの加熱による構造変化が起こっていないことが、幅広いスケールで確認された。図2に示すZRDA08-1は、 $ZrO_2(cr)$ をpH 8の重水中で、3週間、90°Cで浸漬した試料である。初期固相である  $ZrO_2(cr)$ と同じく、monoclinic  $ZrO_2(cr)$ に相当するピークが確認できた。一方、ZRDA08-1には、 $2\theta = 30^\circ$ 付近に、アモルファス成分に起因するようなハローが見られ、 $ZrO_2(cr)$ を出発物質とするジルコニウム溶解度の溶解度制限固相については、引き続き検討を行う必要がある。

### 4. 引用(参照)文献等

[1] T. Sasaki et al., J. Nucl. Sci. Technol., 56, 1092-1102 (2019). [2] T. Kobayashi, et al., Radiochim. Acta, 101, 645-651 (2013). [3] T. Kobayashi, et al., Langmuir, 35, 7995-8006 (2019).

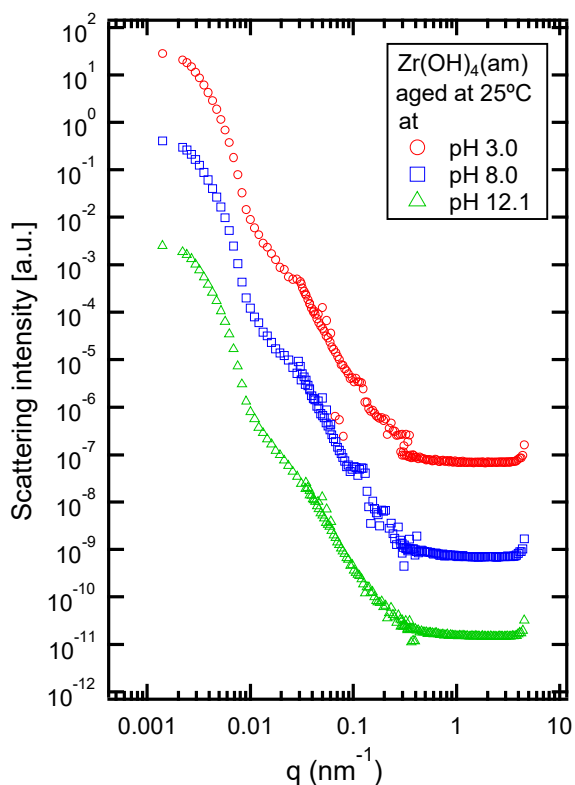


図1  $Zr(OH)_4(am)$ のSANS プロファイル

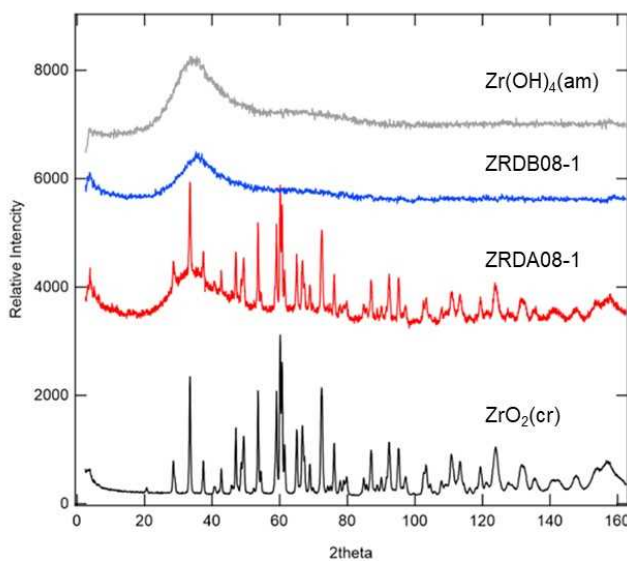


図2  $Zr(OH)_4(am)$ の中性子回折パターン