

## 軟 X 線 XAFS 測定による放射性廃棄物用ガラス中での Na イオン周囲の局所構造の調査

**Local Structure Analysis of Na Ions in Synthesized High-level Nuclear Waste Glass by Soft X-ray Absorption Spectroscopy**

鈴木賢紀<sup>a)</sup>、田中敏宏<sup>a)</sup>、梅咲則正<sup>b)</sup>、家路豊成<sup>c)</sup>、太田俊明<sup>c)</sup>、小島一男<sup>c)</sup>  
Masanori Suzuki<sup>a)</sup>, Toshihiro Tanaka<sup>a)</sup>, Norimasa Umesaki<sup>b)</sup>, Toyonari Yaji<sup>c)</sup>, Tshiaki Ohta<sup>c)</sup> and  
Kazuo Kojima<sup>c)</sup>

<sup>a)</sup>大阪大学, <sup>b)</sup>兵庫県立大学, <sup>c)</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a)</sup>Osaka University, <sup>b)</sup>University of Hyogo, <sup>c)</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: suzuki@mat.eng.osaka-u.ac.jp

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、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 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、Na 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 Na イオンは  $\text{MoO}_4^{2-}$  錯イオンにではなく、 $\text{VO}_4$  構造へ優先配位していることを、Na を対象とした構造解析によって直接的に示すことができた。

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.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ). We conducted local structure analysis of Na ion in V-containing glass by Soft X-ray absorption measurement to understand the relationship between the yellow phase suppressing behavior and glass structure. The result of Na K-edge XANES indicated that Na ion in V-containing glass is preferentially coordinated with  $\text{VO}_4$  glass structure rather than  $\text{MoO}_4^{2-}$  complex ion, which would result in the yellow phase suppressing behavior.

**Keywords:** Nuclear waste glass, Yellow phase,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , vanadium oxide, Na K-XANES.

**背景と研究目的**

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、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 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、Na 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、廃棄物固化ガラスマトリックス中の Na 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 Na 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軟 X 線を用いた Na K 吸収端 XAFS 測定を行った。

**実験**

実験に使用した廃棄物固化ガラス試料は、模擬的に作製したものであり、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ を主成分とし、添加成分として $\text{V}_2\text{O}_5$ 、廃棄物成分として $\text{MoO}_3$ 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 $\text{AlO}_4$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{SiO}_4$ 等のネットワーク構造を形成し、またV成分は $\text{V}^{5+}\text{O}_4$ 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 $\text{MoO}_4^{2-}$ 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<sup>1)</sup>。本研究では、ガラス中のNaイオンが、ガラス構造を形成する $\text{AlO}_4$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{VO}_4$ 構造または $\text{MoO}_4^{2-}$ 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Na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、Naイオンが配位したアルミン酸塩、ホウ酸塩、珪酸塩、バナジン酸塩、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。

立命館大学SRセンター BL-10にて、模擬廃棄物固定化ガラスマトリックス中Naイオンに対するK吸収端XANES測定をおこなった。なお、測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)および半導体検出器を用いた蛍光収量法の2種によって行われた。

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 <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> 等より構成
アルミン酸ナトリウム	NaAlO <sub>2</sub>
ホウ酸ナトリウム	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
珪酸ナトリウム	NaSiO <sub>3</sub>
バナジン酸ナトリウム	NaVO <sub>3</sub>
モリブデン酸ナトリウム	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>

### 結果、および、考察：

図1には、本研究で作製した模擬廃棄物固定ガラス、および NaVO<sub>3</sub>, NaAlO<sub>2</sub>, NaSiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 複合酸化物結晶に対して、蛍光収量法による Na K 吸収端 XANES の測定結果を示す。全電子収量法による測定でも、概ね図1と同様の傾向を示すことが確認されたが、一部の試料については、スペクトル形状に違いが認められ、試料のごく表面部分における水和反応に起因するものと推察された。

図1において、各種化合物結晶に対する Na K 吸収端 XANES の吸収端位置およびスペクトル形状は互いに異なっており、このことから異なる構造ユニット中の酸素イオンへ配位した Na イオンの構造状態を明確に識別できることがわかった。

一方、模擬廃棄物ガラス試料に対する Na K 吸収端 XANES スペクトルの形状について、Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> に対する XANES とは吸収端およびスペクトル形状が異なるが、NaVO<sub>3</sub> および Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> に対する XANES スペクトルと形状が類似しており、これら2種類の化合物に対するスペクトル形状の重ね合わせによって、模擬廃棄物ガラス試料の XANES スペクトル形状を概ね表現できることがわかった。したがって、模擬廃棄物ガラス中の Na イオンは MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>よりはむしろ VO<sub>4</sub> ユニットの構成する酸素イオンへ優先配位していることを、Na イオンを対象とした構造解析手法によって直接的に示すことができた。

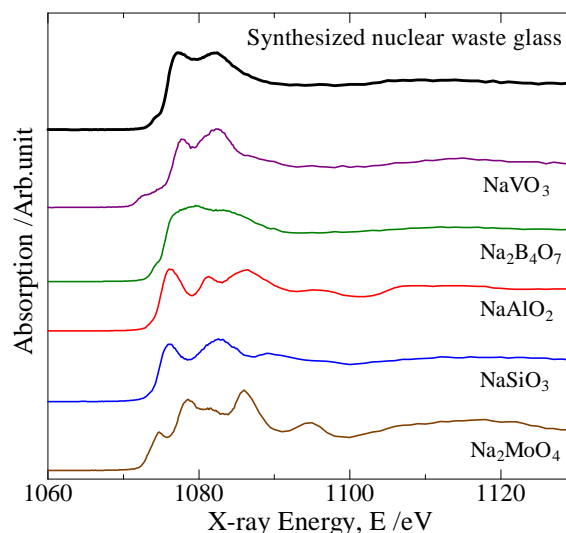


Fig. 1. Observed Na K-edge XANES Spectra of synthesized nuclear waste glass and standard samples.

### 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.

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・学会発表

鈴木賢紀、梅咲則正、田中敏宏（大阪大学大学院工学研究科）柿原敏明、橋本拓（株式会社 IHI）「軟 X 線 XAFS を利用した廃棄物固定化ガラスマトリックス中 Na イオンの局所構造解析」日本セラミックス協会 2017 年春の年会 2017 年 3 月 19 日（日大駿河キャンパス）

また、本成果の一部を、The 9<sup>th</sup> International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts にて公開予定である。