

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

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

鈴木賢紀^{a)}、田中敏宏^{a)}、梅咲則正^{b)}、山中恵介^{c)}、太田俊明^{c)}、小島一男^{c)}
Masanori Suzuki^{a)}, Toshihiro Tanaka^{a)}, Norimasa Umesaki^{b)}, Keisuke Yamanaka^{c)}, Tshiaki Ohta^{c)} and
Kazuo Kojima^{c)}

^{a)}大阪大学, ^{b)}兵庫県立大学, ^{c)}立命館大学 SR センター

^{a)}Osaka University, ^{b)}University of Hyogo, ^{c)}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、 Li_2MoO_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、Li 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 Li イオンは MoO_4^{2-} 錯イオンのみならず、 VO_4 など複数の異なる構造ユニットへ配位しており、それらが共存した状態であることが示唆された。

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. Li_2MoO_4). We conducted local structure analysis of Li 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 Li K-edge XANES indicated that Li ions in V-containing glass are coordinated not only with MoO_4^{2-} complex ion but also with other glass structures including VO_4 .

Keywords: Nuclear waste glass, Yellow phase, Li_2MoO_4 , Vanadium oxide, Li 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、 Li_2MoO_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、Li 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 Li 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 Li 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 Li 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、 SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Li_2O , Na_2O を主成分とし、添加成分として V_2O_5 、廃棄物成分として 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 AlO_4 , BO_3 , SiO_4 等のネットワーク構造を形成し、また V 成分は V^{5+}O_4 の状態で存在することを明らかにしている。また、Mo 成分は 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¹⁾。本研究では、ガラス中の Li イオンがガラス構造を

形成する AlO_4 , BO_3 , SiO_4 , VO_4 構造または 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た。そこで、ガラス中Li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、Li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。

立命館大学SRセンター BL-2にて、模擬廃棄物固定化ガラスマトリックス中Liイオンに対するK吸収端XANES測定をおこなった。なお、測定モードについては試料電流による部分電子収量法(PEY)および半導体検出器を用いた蛍光収量法の2種類によって行われた。また、Athenaプログラムを用いて、測定後のXANESスペクトル解析を行った。

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_2O_3 , Al_2O_3 , Li_2O , Na_2O , V_2O_5 , MoO_3 等より構成
アルミン酸リチウム	LiAlO_2
ホウ酸リチウム	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
珪酸リチウム	LiSiO_3
バナジウム酸リチウム	LiVO_3
モリブデン酸リチウム	Li_2MoO_4

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化ガラス、および LiVO_3 , LiAlO_2 , LiSiO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li_2MoO_4 複合酸化物結晶に対して、部分電子収量法によるLi K吸収端XANESの測定結果を示す。なお、蛍光収量法による測定でも、図1の結果と同様の傾向を示すことが確認された。図1より、各種化合物結晶に対するLi K吸収端XANESの吸収ピーク位置や全体的な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Liイオンの構造状態を識別できることがわかった。

一方、模擬廃棄物固定化ガラス試料に対するLi K吸収端XANESスペクトルはブロードなスペクトル形状を示しており、複数種類の異なるLiイオン配位状態に対する構造情報が重なり合ったものと考えられる。すなわち、模擬廃棄物固定化ガラス中のLiイオンは、 MoO_4^{2-} のみならず、 AlO_4 , BO_3 , SiO_4 , VO_4 などの構造ユニットへも配位しており、それらが共存した状態であることが示された。ただし、ガラス試料のLi XANESスペクトル形状から、それぞれのLiイオン配位状態の存在比率を厳密に割り出すことは、本研究の範囲では困難であった。

また、参照物質の中でも LiSiO_3 や LiAlO_2 については水蒸気との反応性が高いことから、部分電子収量法によるXANES測定の場合、試料のごく表面領域における水和反応による影響を受けている可能性も懸念される。

今後の検討として、FEFF等の第一原理計算を用いた解析によって、上述した各参照物質に対応するLi XANESスペクトルシミュレーションを行い、それらの結果と模擬廃棄物ガラスに対するLi XANESスペクトルの測定結果を対比させること等によって、ガラス中Liイオンの配位状態に対する詳細な解析を進める予定である。

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

・本研究成果は日本セラミックス協会 2017春の年会にて公開した。また、本成果の一部を、The 9th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Meltsにて公開予定である。

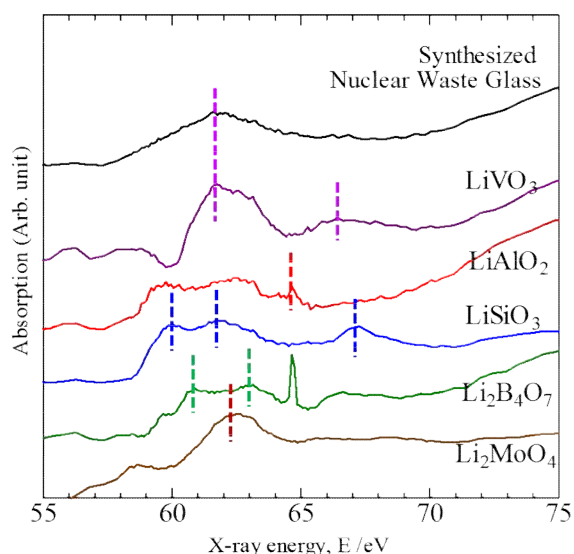


Fig. 1. Observed Li K-edge XANES Spectra of synthesized nuclear waste glass and standard samples.