

S22010

## 廃棄物ガラス固化体に含まれる S と Mo の局所構造解析

## Local structure analysis of S and Mo in simulated nuclear waste glasses

増野 敦信<sup>a,b</sup>, 家路 豊成<sup>c</sup>  
Atsunobu Masuno<sup>a,b</sup>, Toyonari Yaji<sup>c</sup>

<sup>a</sup>弘前大学大学院理工学研究科, <sup>b</sup>京都大学大学院工学研究科, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, <sup>b</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: masuno.atsumobu.3k@kyoto-u.ac.jp

微量ながらも模擬ガラス固化体の耐水性や結晶化傾向に強い影響を及ぼす S と Mo の化学状態や局所構造について調べるため, S *K*-edge, Mo *L*<sub>3</sub>-edge XANES 測定を行った. S の *K* 吸収端に由来するピークの強度は小さく, 情報を引き出すことは難しかったが, S がガラス中に存在するかどうかを判定することには有用であった. Mo の *L*<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルに関しては, 模擬ガラス固化体の間での差異は小さかったものの, 希土類モリブデン酸塩ガラスや MoO<sub>3</sub>, CaMoO<sub>4</sub> などとは形状に大きな違いが見られた. このことは, Mo 周囲の環境は, 模擬ガラス固化体のような多成分系になるにつれて多様になると考えられるが, スペクトルとしてはそれらが平均化された形状となることを示唆している.

S *K*-edge and Mo *L*<sub>3</sub>-edge XANES measurements were performed to investigate the chemical state and local structure of S and Mo atoms, which have a strong influence on the chemical durability and crystallization tendency of the simulated nuclear waste glasses. Although the intensity of the S *K*-edge peak was small and it was difficult to extract information from them, S *K*-edge XANES spectra were useful in determining whether S was present in the glass. Mo *L*<sub>3</sub>-edge XANES spectra showed little difference among the simulated nuclear waste glasses, but there were significant differences in shape compared with rare-earth molybdate glasses, MoO<sub>3</sub> and CaMoO<sub>4</sub>. These results suggest that the local structure of Mo atoms should become more diverse in a multi-component system such as the nuclear waste glasses, but XANES spectra will become an averaged shape.

**Keywords:** S *K*-edge XANES, Mo *L*<sub>3</sub>-edge XANES, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, aluminoborosilicate glass

### 背景と研究目的

再処理施設から排出される高レベル放射性廃液を処理する方法として, アルミノボロシリケートガラスのビーズと混合し, 高温の電気炉で熔融させた後, ステンレスキャニスター中に流し出してガラス化するプロセスが採用されている. アルミノボロシリケートガラスは, 比較的低い融点, 優れた耐水性を有することから, 海外を含めて様々な再処理プロセスにおいて使用されている. 放射性廃液の組成は各国で異なるため, それぞれの国で組成を最適化されたアルミノボロシリケートガラスが開発されることになる. 高レベル放射性廃液には, ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, アルカリ土類酸化物, 希土類酸化物, 白金族, それらの硝酸塩, 硫酸塩などが含まれているが, 現在実用化されているアルミノボロシリケートガラスでは, これら廃液成分を取り込める量に上限がある. これらの成分の含有量を増やすと, 必然的にガラス形成能が低下し結晶化しやすくなってしまふ. とくにモリブデン酸塩 (たとえば Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) を主成分とする, イエローフェーズと呼ばれる結晶相の発生は, キャニスターへ流し出すときに炉の射出口を詰まらせたり, 成形後のガラス固化体の耐水性を悪化させたりすることから, 解決すべき課題となっている. また, 硫酸塩由来の硫黄成分が Mo と結びつき, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 以外の結晶化を促進, さらにガラス形成能を低下させているとの報告があるものの, ガ

ラス固化体中で硫黄がどのような化学状態、局所構造をとるのかは全くわかっていない。そこで本研究では、超多成分系であるガラス固化体の中で、とくに S と Mo に注目して、XAFS による局所構造解析を行った。

## 実験

本研究で構造解析するガラス、原料粉末はすべて日本原燃株式会社から提供された。基準組成のガラスに対して、廃棄物充填率を 12, 20, 26 wt% とした N12, N20, N26 ガラスや、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  比、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の量などを変えたガラス (SiB225Al3, SiB225Al7 など) が合成された。これらのガラス粉末と、参照物質として  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  などの標準物質や、 $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}75\text{MoO}_3$  ガラスなどについて、立命館大学 SR センター BL-10 において、S *K*-edge, Mo *L*<sub>3</sub>-edge の XANES 測定を蛍光法で行った。分光結晶は Ge(111) を用い、解析には部分蛍光収量法 (PFY) で取得したデータを用いた。

## 結果および考察

Fig. 1 に、規格化した XANES スペクトルを示す。S の *K* 吸収端と Mo の *L*<sub>3</sub> 吸収端のエネルギーは近いので、一度の測定で両方のデータが得られた。SiB225Al3-mogi から 20-9SS-SSS までが模擬ガラス固化体である。25 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}75\text{MoO}_3$  は無容器法で合成した二成分ガラス、 $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  はそれと同組成の結晶であり、これに  $\text{MoO}_3$  から  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  までを加えて参照試料とした。

測定した試料の S 含有量は非常に少なく、そのため情報を引き出せるほどのピーク強度ではなかった。しかし原料に硫酸塩を用いたガラス (SiB シリーズと 20-9SS-SSS) 以外では、S *K*-edge のピークは検出されなかったことは、ガラス中に S が存在するかどうかを判定する手法として XAFS が有用であることを示している。

これまでの Mo *K*-edge EXAFS や Raman 散乱分光などの結果<sup>[1]</sup>からは、模擬ガラス固化体中での Mo は  $\text{MoO}_4^{2-}$  孤立四面体として存在していることがわかっているが、第二配位圏の情報は不足していた。本研究で得られた模擬ガラス固化体の Mo *L*<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルには大きな差異は見られなかった。参照試料の  $\text{MoO}_3$  は  $\text{MoO}_6$  八面体が密に連結している構造であるため、そのスペクトルが模擬ガラス固化体と大きく違うのは理解できる。一方で模擬ガラス固化体と同じく  $\text{MoO}_4^{2-}$  孤立四面体が主な構造ユニットである 25 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}75\text{MoO}_3$  ガラスや  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  と比較しても、形状に大きな違いが確認された。このことは、Mo *L*<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルには、Mo の第二配位圏の情報も含まれているため標準試料ごとの差は明確に現れるが、模擬ガラス固化体では超多成分系であるため、個々の Mo の第二配位圏に違いがあっても実験的に得られるスペクトルはそれらが平均化されたものになってしまうことを意味している。

## 参考文献

[1] G. Calas *et al.*, Journal of Nuclear Materials **322**, 15 (2003).

## 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ガラス部会放射性廃棄物分科会第 5 回放射性廃棄物固化体討論会で発表する予定である。

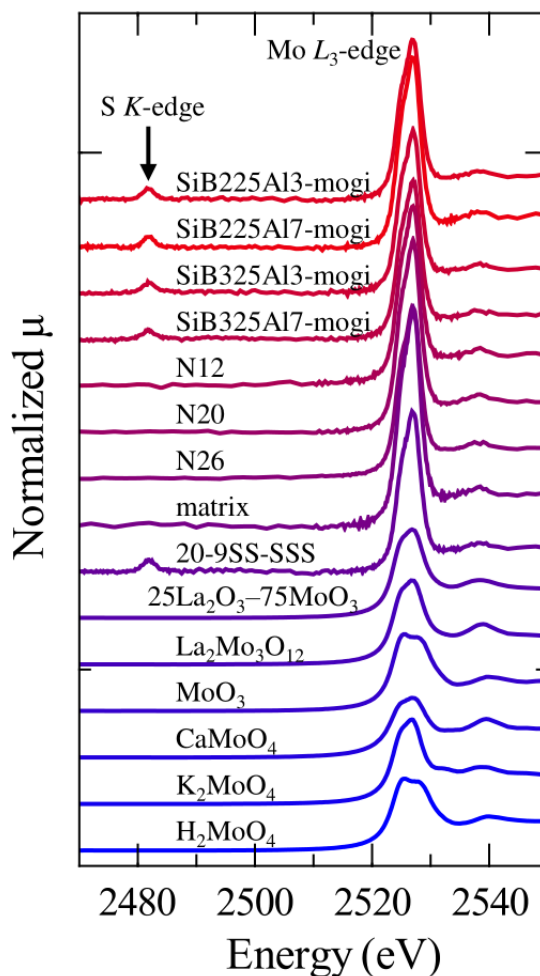


Fig. 1. S *K*-edge and Mo *L*<sub>3</sub>-edge XANES spectra.