

# 添加酸化物の種類によるホウケイ酸ガラス中の セリウム原子価への影響評価

## Influence of cerium valence in borosilicate glass by added oxide kind

永井崇之<sup>1,\*</sup>, 渡部 創<sup>1</sup>, 小林秀和<sup>1</sup>, 岡本芳浩<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 日本原子力研究開発機構・核燃料サイクル工学研究所 〒319-1194 東海村村松 4-33

<sup>2</sup> 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門 〒319-1195 東海村白方白根 2-4

Takayuki Nagai<sup>1,\*</sup>, Sou Watanabe<sup>1</sup>, Hidekazu Kobayashi<sup>1</sup>, and Yoshihiro Okamoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nuclear Fuel Cycle Engineering Lab., JAEA, 4-33 Muramatsu, Tokai, 319-1194, Japan

<sup>2</sup>Quantum Beam Science Center, JAEA, 4-33 Shirakata-Shirane, Tokai, 319-1195, Japan

### 1 はじめに

日本原子力研究開発機構は、高レベル放射性廃液のガラス固化処理プロセス技術の高度化を目指して、多種多様なガラス試料の熱物性や化学的安定性を実験的に比較評価し、ガラス原料組成の改良やガラス溶融炉運転条件の改善を図ってきた。また、当該プロセスに係る基礎基盤的な技術を構築するため、廃液に含まれる核分裂生成物 (FP) の希土類硝酸塩や白金族化合物を非 RI 試薬で代替した模擬ガラス固化体試料を作製し、これら固化体試料に含まれる各種元素の化学状態や局所構造を放射光 XAFS 測定により評価する研究を進めている。

これまでに、模擬廃液を用いた実規模のガラス溶融炉試験で製造した模擬ガラス固化体試料からサンプルを分取して放射光 XAFS 測定を行い、サンプルのガラス組成による Ce-L<sub>III</sub> 吸収端付近の XANES スペクトル形状を比較し、ガラス組成が Ce(III) と Ce(IV) の原子価割合に影響を与えること<sup>[1]</sup>を確認している。

今回はこのガラス組成による Ce 原子価の変化に着目し、CeO<sub>2</sub> とともにガラス固化体に内包される希土類酸化物または酸化鉄をガラス原料に添加溶解した試料を作製し、添加した希土類酸化物等の種類によるホウケイ酸ガラス中の Ce 原子価への影響を評価したので、その結果について報告する。希土類酸化物は FP 起源であり、酸化鉄はプロセス装置材料からの腐食生成物として廃液に含まれている。

### 2 実験

測定に供したガラス試料は、ガラス固化体用ガラス原料：N10-798 (0.573SiO<sub>2</sub>-0.151Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.039CaO-0.027ZnO-0.074Li<sub>2</sub>O-0.099Na<sub>2</sub>O) の約 2mmφ ビーズへ、CeO<sub>2</sub> 試薬とともに廃液に含まれる主な希土類酸化物 (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 又は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の各試薬を個別に添加して溶融調製した 7 種類である。試料中の Ce 濃度は 0.2 mol%, 添加した La 等の希土類元素濃度は 2.0 mol% (Fe 濃度のみ 0.3, 1.0, 3.0 mol% の 3 組成) に調整した。ガラス試料の作製手順は、アルミナ坩堝に入

れたガラス原料ビーズと試薬を大気雰囲気環境のマッフル炉内に設置し、1150°C まで約 1 h で昇温加熱して試料等を溶融させ、石英棒を用いて溶融ガラス組成が均一になるように攪拌した後、約 12 h かけて室温まで冷却した。冷却後、凝固したガラス試料を 1 mm 厚の板状に切り出し、XAFS 測定に供した。

XAFS 測定は、KEK-PF の BL-27B において、XAFS 測定装置 (多素子検出器含む) を用い、Ce-L<sub>III</sub> 吸収端付近を蛍光法により測定した。

### 3 結果および考察

図 1 に、CeO<sub>2</sub> とともに La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の希土類酸化物を添加したガラス試料の Ce-L<sub>III</sub> 吸収端の規格化 XANES スペクトルを示す。

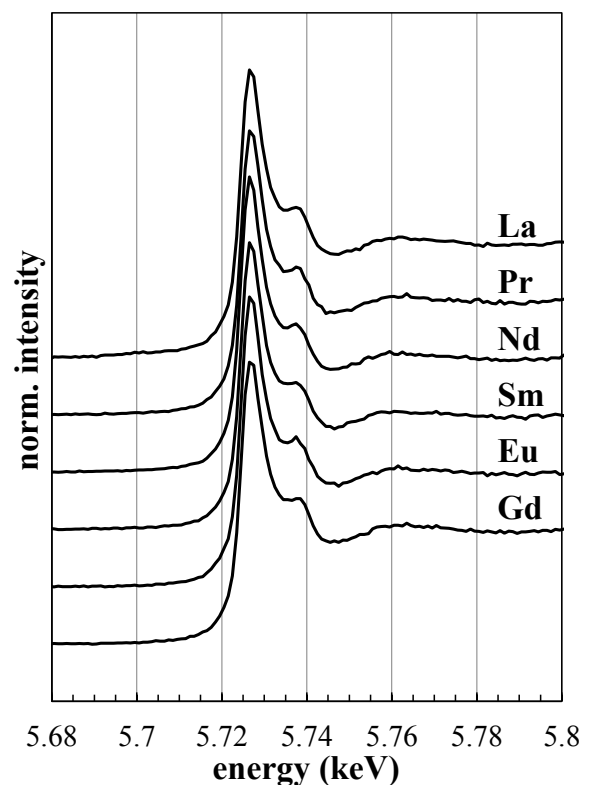


図 1 蛍光法による希土類酸化物添加ガラス試料の Ce-L<sub>III</sub> 吸収端の規格化 XANES スペクトル

図1のXANESスペクトル形状から、いずれのガラス試料もCe(III)に帰属する5.725 keVの鋭いピークとCe(IV)に帰属する5.735 keVのピークが観察され、これら試料中のCe原子価はCe(III)とCe(IV)の混在状態であることが分かった。また、各ガラス試料のスペクトルを比べると形状の差は小さく、試料に添加した希土類酸化物の種類によるCe原子価への影響はほとんどないと考えられる。

次に、Fe濃度をパラメータとしてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したガラス試料のCe-L<sub>III</sub>吸収端の規格化XANESスペクトルを図2に示す。

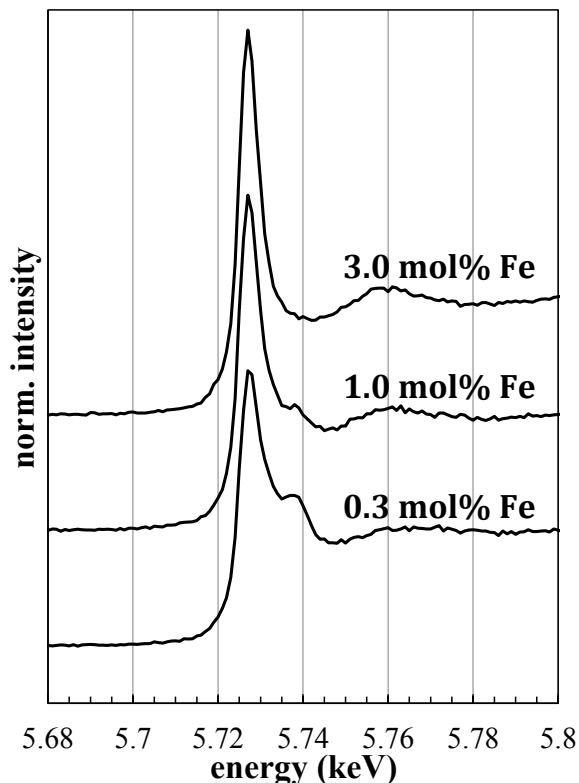
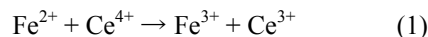


図2 蛍光法によるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加ガラス試料のCe-L<sub>III</sub>吸収端の規格化XANESスペクトル

ガラス試料中のFe濃度とスペクトル形状を比べると、Ce(IV)の5.735 keVピークがFe濃度の増加とともに減少し、Fe濃度3.0 mol%の試料では5.735 keVピークが消失して全てCe(III)であると同定された。このCe(IV)が消失した原因として、ガラス試料に溶融した時点でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の一部はFe(II)の原子価状態で存在することが確認されており<sup>[2]</sup>、(1)式に示す反応によってFe(II)がCe(IV)をCe(III)へ還元してFe(III)に酸化したものと推定される。溶融ホウケイ酸ガラス中のFe(III)/Fe(II)対とCe(IV)/Ce(III)対の酸化還元電位を比べると、Fe(III)/Fe(II)対よりもCe(IV)/Ce(III)対が高い電位に存在することから<sup>[3,4]</sup>、(1)式の交換反応は熱力学的に進行すると考えられる。なお、ガラス中にFe(II)が存在することを確認するため、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単体を添加した試料とCeO<sub>2</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した試料のFe-K吸収端のXANESスペクトルを

比較したところ、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単体添加試料のスペクトルにFe(II)成分と推察されるピークシフトが観察された。



また、本研究で作製した希土類酸化物を添加したガラス試料には、複数の原子価を有しCe(IV)/Ce(III)対の酸化還元電位よりも低い電位を示す希土類イオンのEu(III)/Eu(II)対やSm(III)/Sm(II)対がある。図1に示したようにEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加したガラス試料のCe-L<sub>III</sub>吸収端スペクトル形状は、他の希土類酸化物添加試料のスペクトルと同等であり、Ce(IV)からCe(III)への還元は観察されなかった。この理由として、Eu(III)/Eu(II)対やSm(III)/Sm(II)対の酸化還元電位を推察すると、ガラス原料N10に成分として含まれるZnOのZn(II)/Zn対の酸化還元電位の近傍に存在すると予想され、ガラス中のZnOがZnへ還元される環境でなければ、安定な原子価としてEu(III)やSm(III)が存在しEu(II)やSm(II)はガラス中に存在しないと考えられる。つまり、本研究で用いたZnOを含むガラス組成のCe(IV)/Ce(III)対の酸化還元反応にEu(III)/Eu(II)対やSm(III)/Sm(II)対の反応が寄与する可能性は小さいと考えられる。

#### 4 まとめ

本研究の結果、ホウケイ酸ガラス中にCeO<sub>2</sub>とともにLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加溶融しても、ガラス中のCe原子価に変化は見られないが、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した場合、ガラス溶融時に生成するFe(II)がCe(IV)を還元し、ガラス中のCe原子価に影響を与えることが分かった。

#### 謝辞

本研究に供したガラス試料の作製・加工を、(株)E&Eテクノサービス・畠山清司氏と検査開発(株)・佐藤誠一氏に対応頂いた。ここに感謝の意を表す。

#### 参考文献

- [1] 永井, 西澤, 他, 第17回XAFS討論会講演要旨集20-12(2014).
- [2] Ya. S. Glazkova, et al., *Doklady Physical Chemistry*, 460 [2] (2015) 27-32.
- [3] H. D. Schreiber, G. B. Balazs, *J. Non-Cryst. Solids*, 71 (1985) 59-67.
- [4] O. Pinet, et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 352 (2006) 5382-5390.

\* nagai.takayuki00@jaea.go.jp