鉄リン酸塩系ガラスの耐水性と構造に及ぼすMoO_3の添加効果

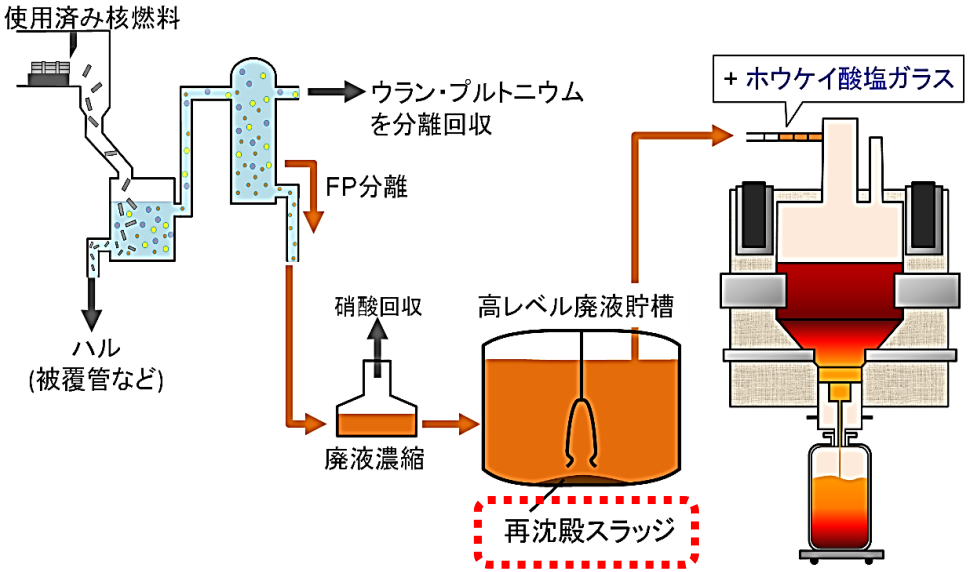
愛媛大学

武部 博倫ほか

背景と本研究の目的

原子燃料サイクルの再処理工場での高レベル廃液貯蔵

1. 高レベル濃縮廃液貯蔵系
2. 不溶解残渣廃液貯蔵系
3. アルカリ濃縮廃液貯蔵系



使用済み核燃料の再処理によって発生する高レベル廃液のガラス固化工程*

【未解決課題】

不溶解残渣廃液には従来のホウケイ酸塩ガラスには溶解困難な MoO_3, ZrO_2などの成分が含まれている.

⇒新しい固化ガラス系としての**鉄リン酸塩系ガラス**の可能性は?

［本研究の目的］

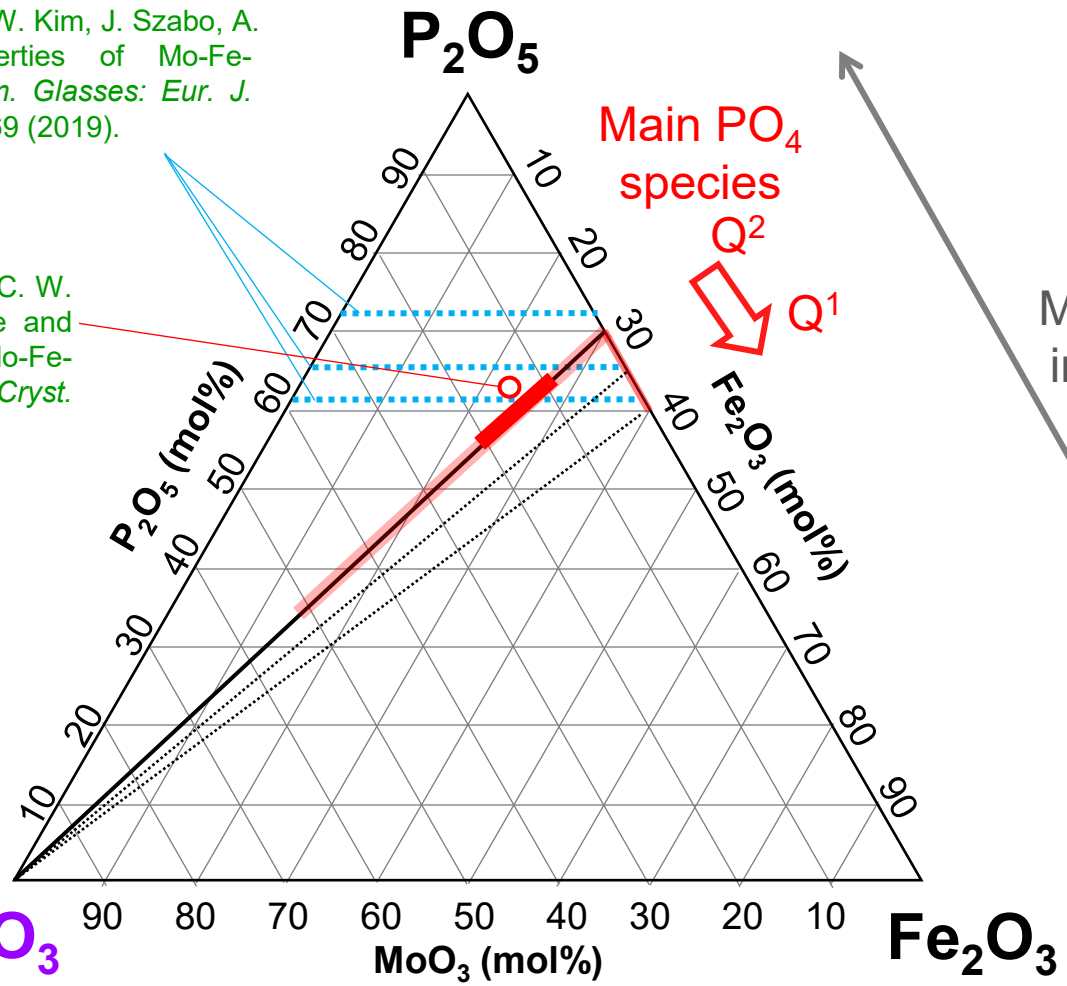
鉄リン酸塩系ガラスの耐水性，高温での耐結晶化性及びガラス構造との関係を理解する. ⇒MoO_3を含有可能な最適組成は?

*北村 直登, “放射性スラッジ固化のための鉄リン酸塩系ガラスの特性と構造”, 博士論文, 愛媛大学 (2018).

研究したガラス試料の組成系

[1] J. Bai, J. Hsu, R. K. Brow, C. W. Kim, J. Szabo, A. Zervos, "Structure and properties of Mo-Fe-phosphate glasses", *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, **60** [2], 62-69 (2019).

[2] J. Bai, J. Hsu, P. Sandineni, C. W. Kim, R. K. Brow, "The structure and properties of cesium loaded Mo-Fe-phosphate glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **510**, 121-129 (2019).



Matrix glass for immobilization

Simulated waste component

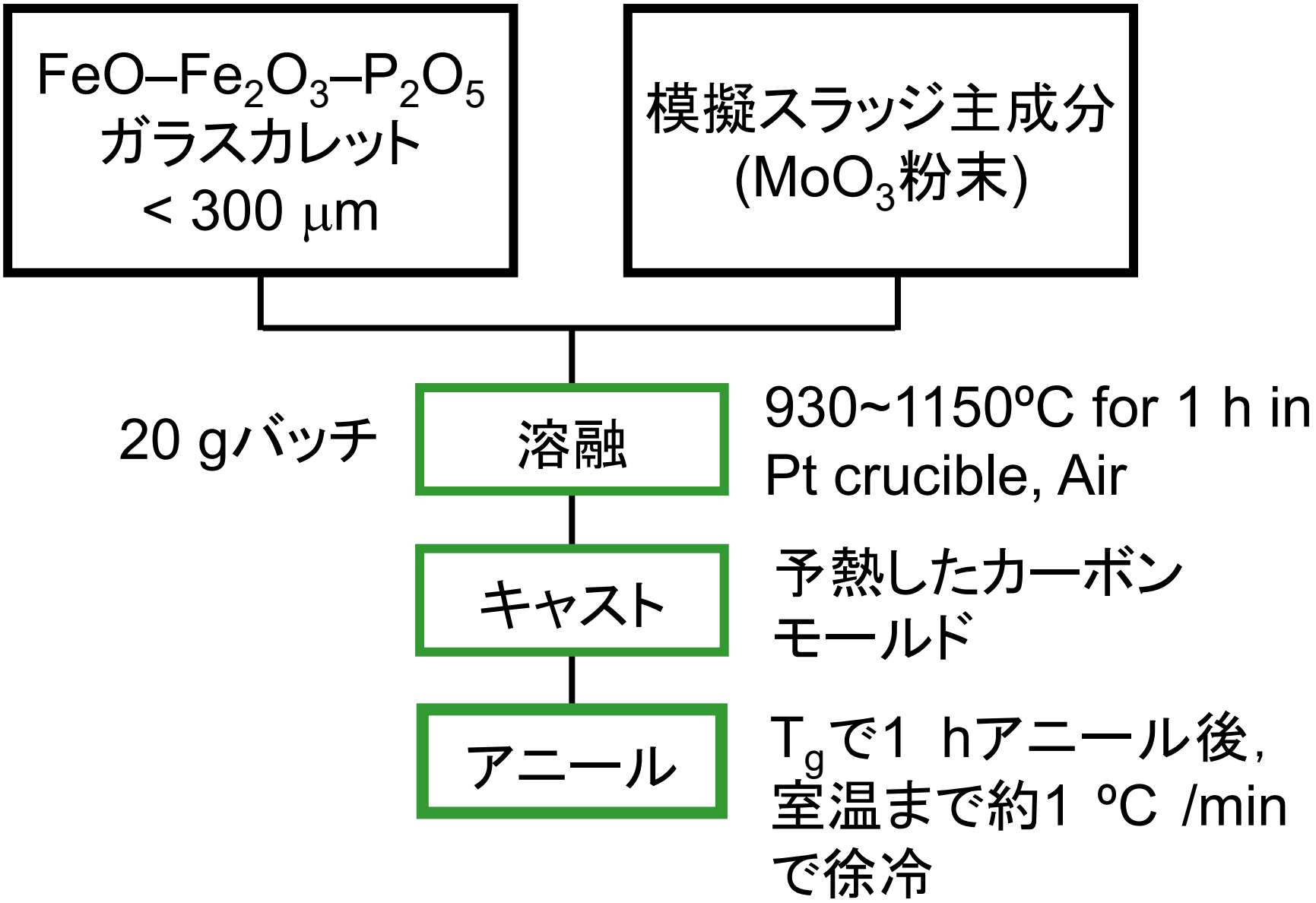
ガラス試料のバッチ組成

$xMoO_3$–$(100-x)(47.5FeO_y$–$52.5P_2O_5)$* (x=0~50 mol%)

No	MoO_3	FeO_y	P_2O_5	$\frac{Mo}{Mo+Fe}$	Mo/P	Fe/P
1	0.0	47.5	52.5	0.00	0.00	0.45
2	10.0	42.8	47.3	0.19	0.11	0.45
3	13.0	41.3	45.7	0.24	0.14	0.45
4	15.0	40.4	44.6	0.27	0.17	0.45
5	17.0	39.4	43.6	0.30	0.19	0.45
6	20.0	38.0	42.0	0.34	0.24	0.45
7	30.0	33.3	36.8	0.47	0.41	0.45
8	40.0	28.5	31.5	0.58	0.63	0.45
9	50.0	23.8	26.3	0.68	0.95	0.45

* $14FeO$–$22Fe_2O_3$–$64P_2O_5$, バッチ組成$30Fe_2O_3$–$70P_2O_5$を1300 C, 1h, 大気中で溶融

ガラス試料作製


$FeO–Fe_2O_3–P_2O_5$
ガラスカレット
< 300 μm
模擬スラッジ主成分
(MoO_3粉末)
20 gバッチ
溶融
930~1150ºC for 1 h in
Pt crucible, Air
キャスト
予熱したカーボン
モールド
アニール
T_gで1 hアニール後,
室温まで約1 ºC /min
で徐冷

ガラス試料評価

XRD

結晶相／非晶質相の有無（確認）
※50MoO_3試料についてはTEM-EDSで分析

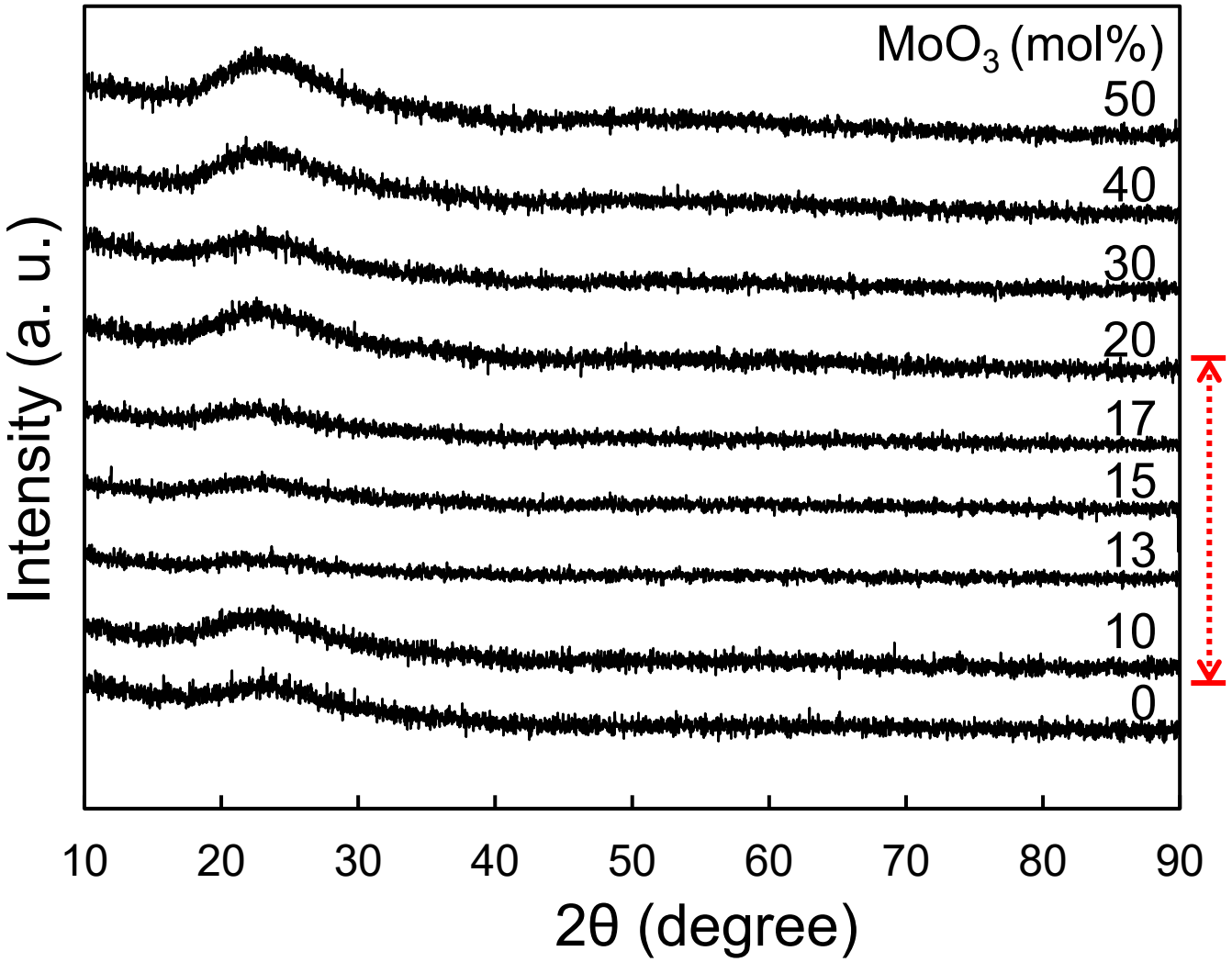
TG-DTA

特性温度：ガラス転移温度T_g，結晶化開始温度T_x
昇温速度：10 ºC/min,
測定温度範囲：RT~900 ºC
※17MoO_3試料はTMAでT_gを評価

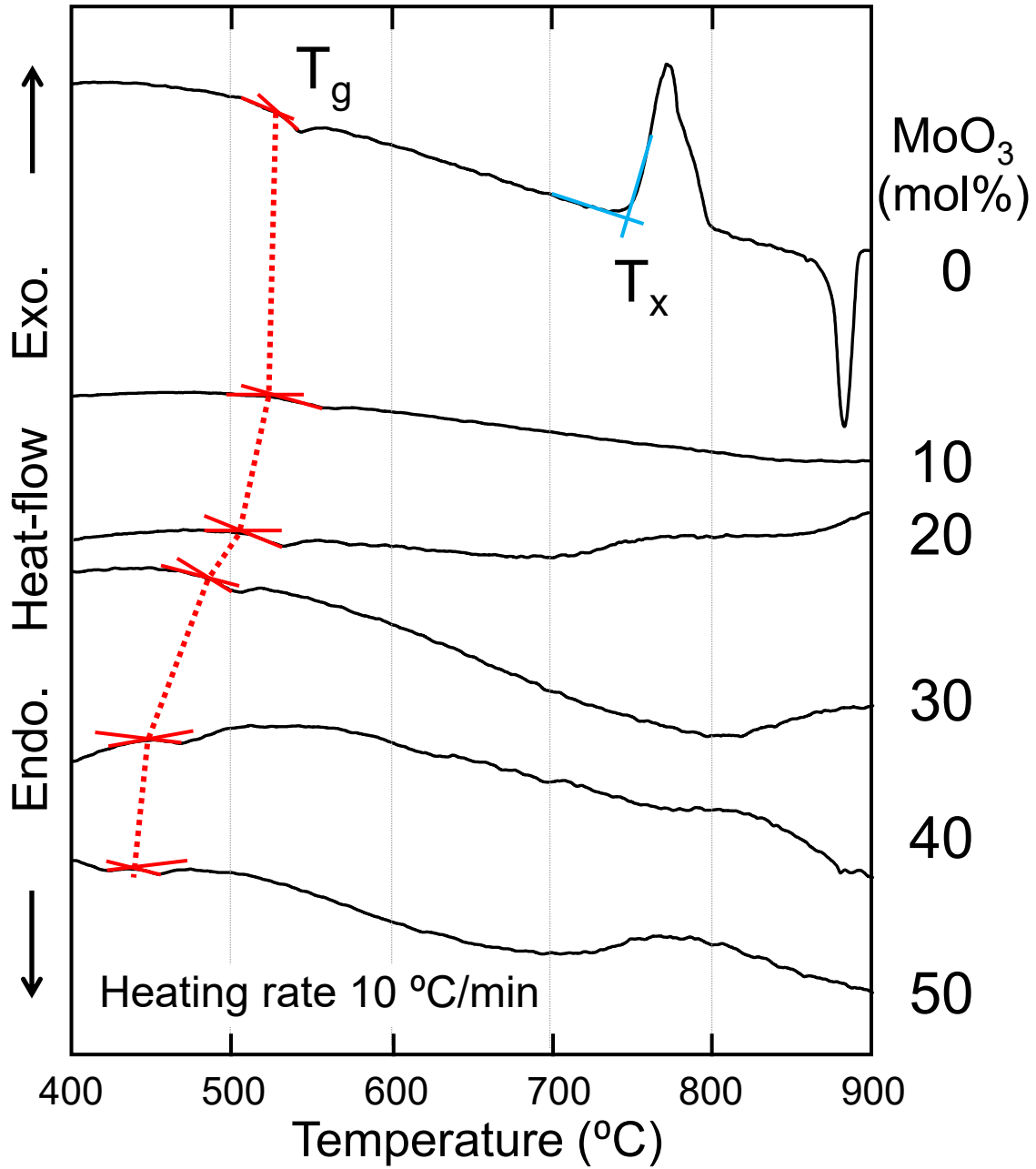
浸出試験

MCC-2静的浸出試験
@120 C, 72h, 超純水 (18.2 MΩ•cm)
10×10×3 mm板状試料, 6面を研磨
ΔW/S (ΔW: 重量変化, S: 表面積), pHを評価

XRDスペクトル

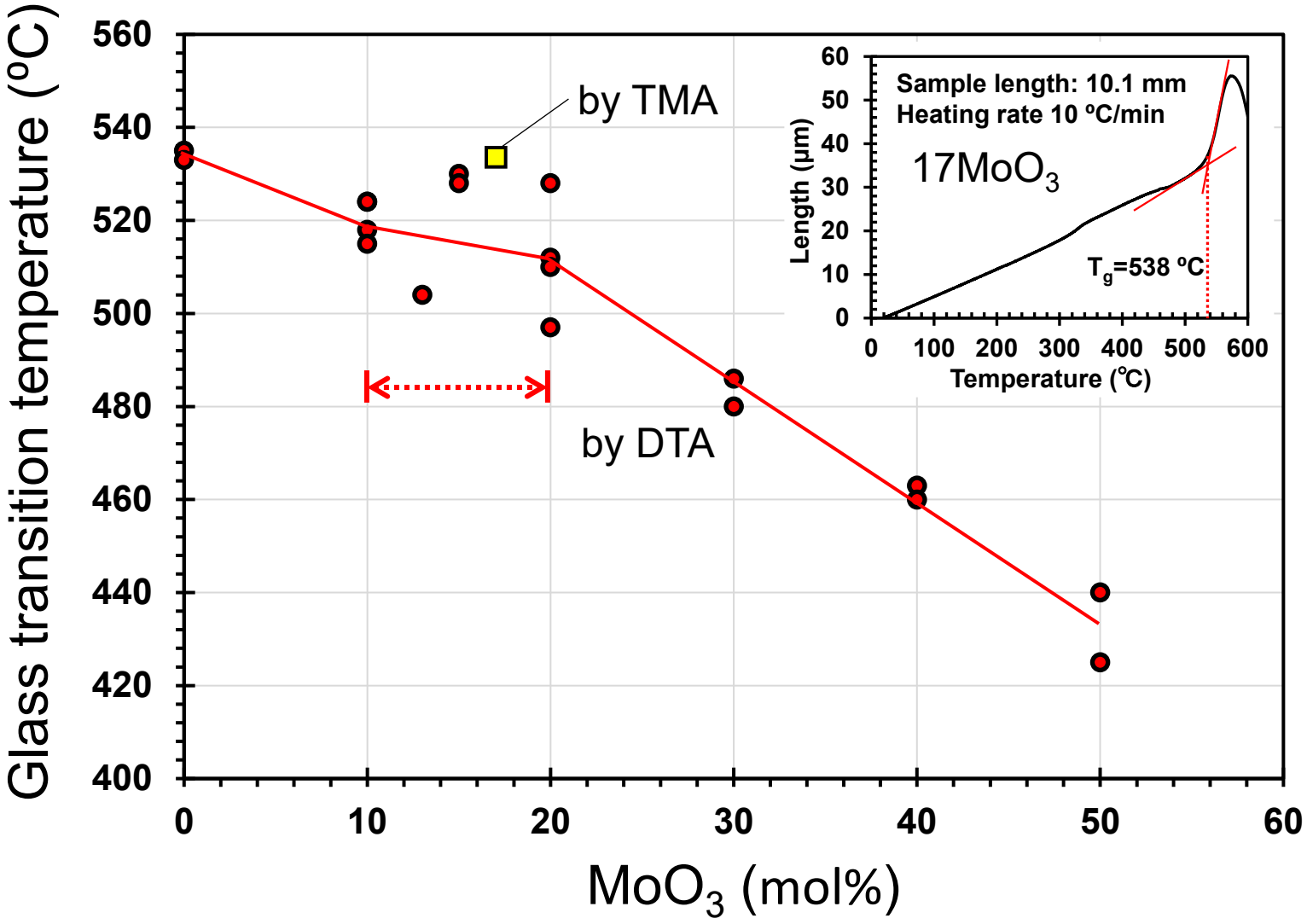

MoO3 (mol%)
50
40
30
20
17
15
13
10
0
Intensity (a. u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (degree)

DTA曲線

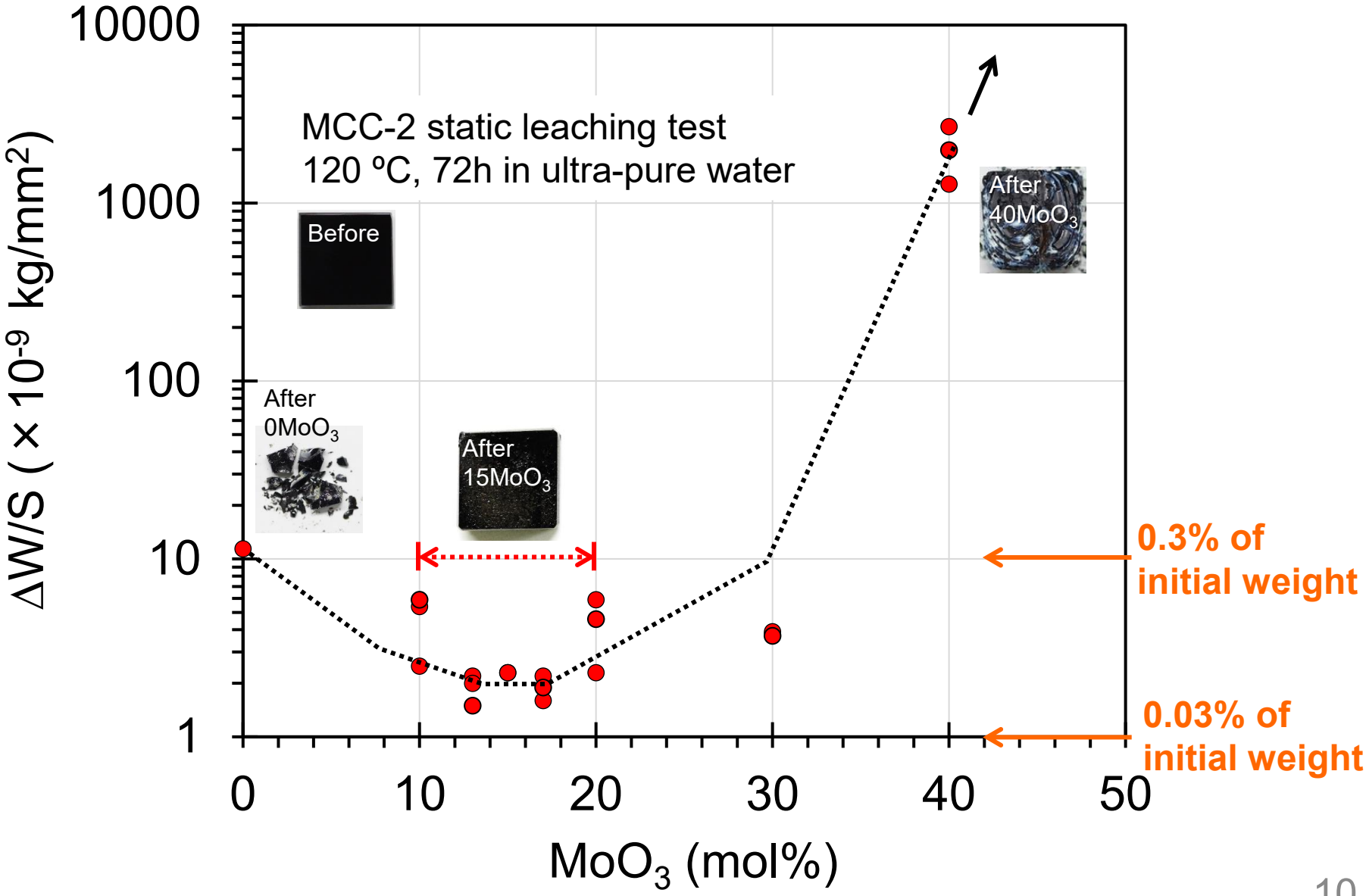


- ガラス転移温度T_gはMoO_3 (mol%)含有量の増大とともに低下し，本研究では0~50 mol% MoO_3の範囲で，540⇒440 ºCの範囲で変化している．
- MoO_3を添加したガラス試料では，結晶化開始温度T_xが認められない．
- TGにおいてMoO_3を添加したガラス試料では，≧700 ºCでわずかに (< 5%) 重量減少が認められた．

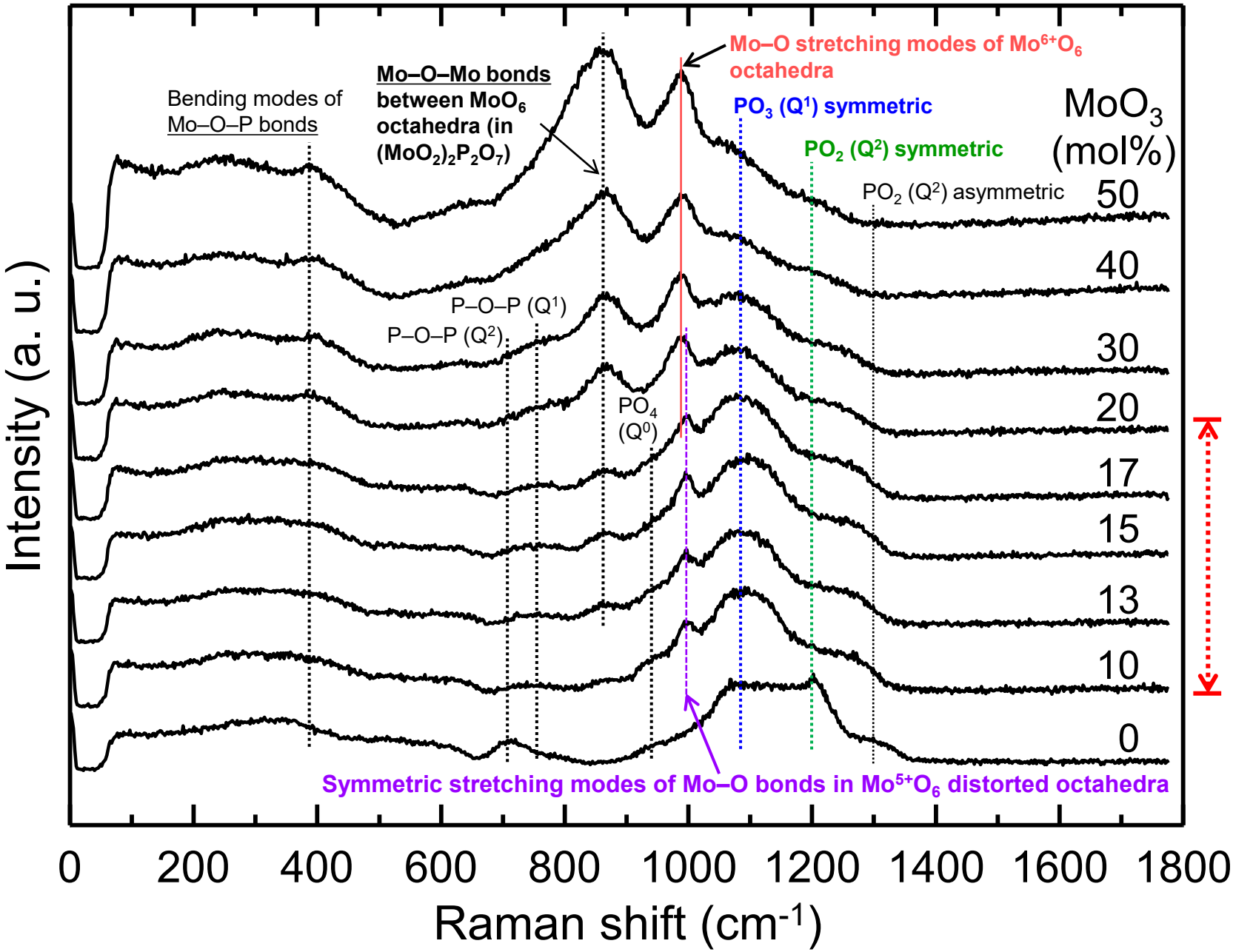
T_gのMoO_3含有量依存性



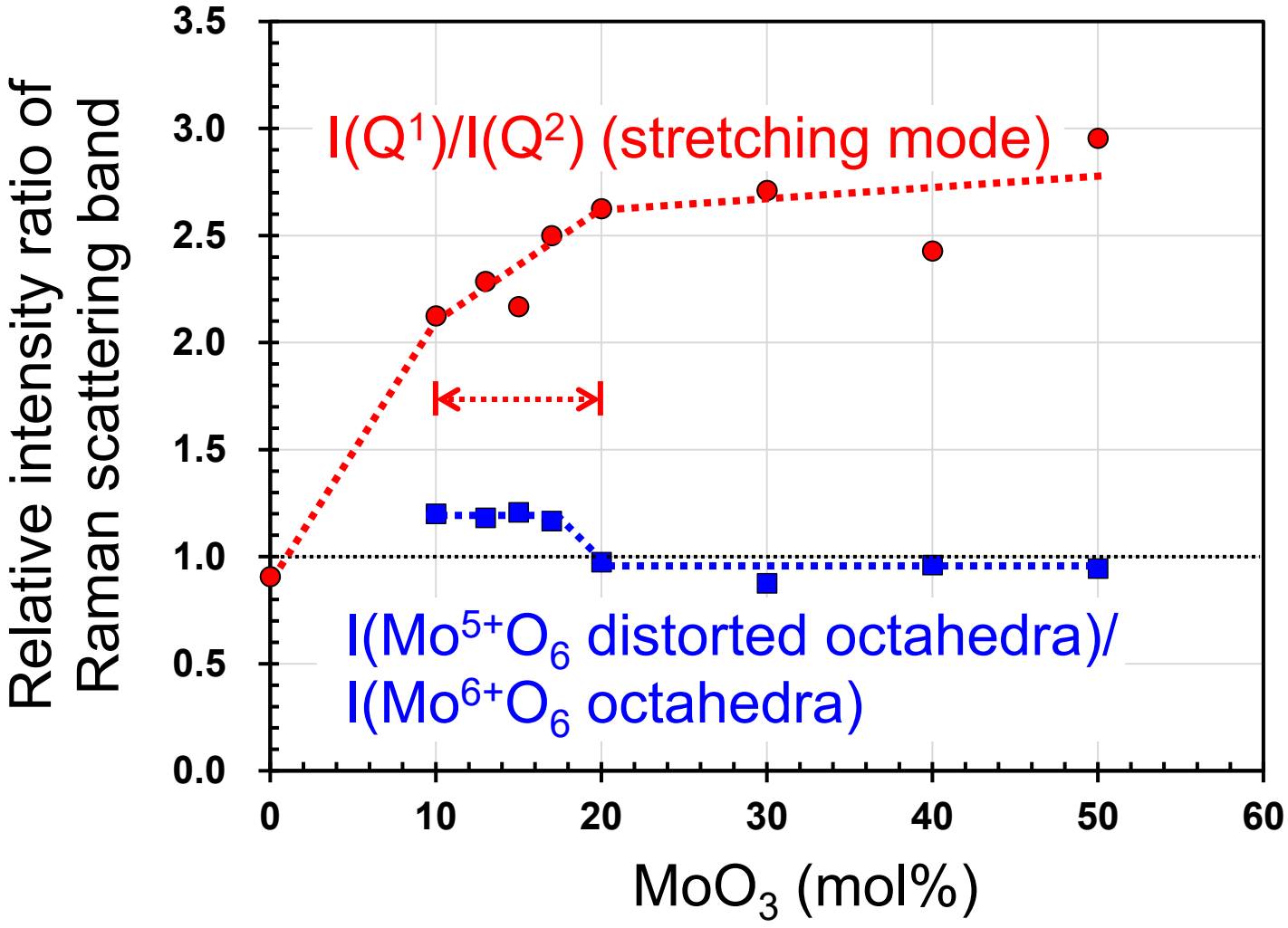
ΔW/SのMoO$_3$含有量依存性



ラマン散乱スペクトル


Mo–O stretching modes of $Mo^{6+}O_6$ octahedra
Mo–O–Mo bonds between MoO_6 octahedra (in $(MoO_2)_2P_2O_7$)
Bending modes of Mo–O–P bonds
PO_3 (Q^1) symmetric
PO_2 (Q^2) symmetric
PO_2 (Q^2) asymmetric
MoO_3 (mol%)
50
40
30
20
17
15
13
10
0
P–O–P (Q^1)
P–O–P (Q^2)
PO_4 (Q^0)
Symmetric stretching modes of Mo–O bonds in $Mo^{5+}O_6$ distorted octahedra
Intensity (a. u.)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
Raman shift (cm^{-1})

特徴的なラマン散乱帯の相対強度 MoO_3含有量依存性

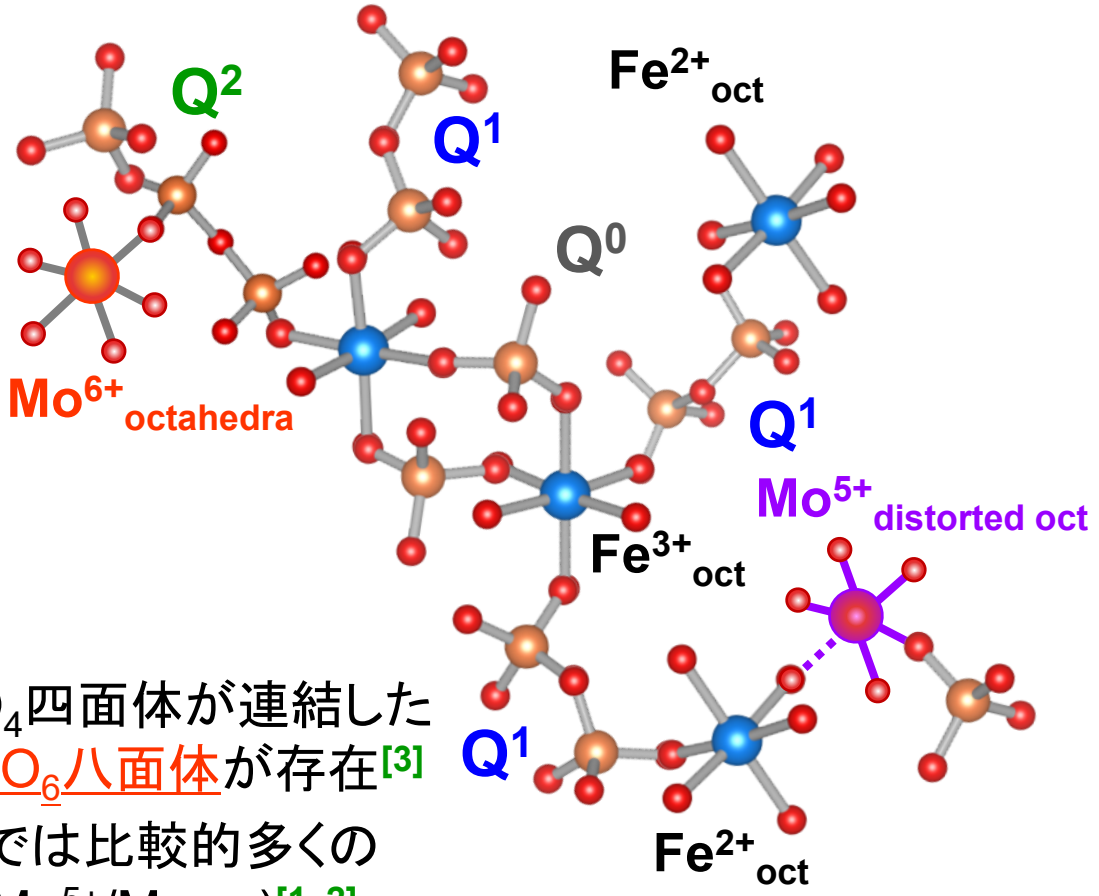


最適組成のガラス構造の模式図

13–17 mol%MoO_3–FeO–Fe_2O_3–P_2O_5

[Raman分光の結果]

- PO_4四面体の**Q^1構造**が主体でP–O–Fe結合を形成
- **$Mo^{5+}O_6$ (distorted)八面体**と$Mo^{6+}O_6$八面体が存在
- Mo–O–P及びMo–O–Mo結合の存在割合は比較的少ない.



[過去の研究報告例]

- **$Mo^{5+}O_6$ (distorted)八面体**とPO_4四面体が連結した$MoOPO_4$ (Mo_2O_5•P_2O_5)結晶$Mo^{6+}O_6$八面体が存在[3]
- MoO_3–FeO–Fe_2O_3–P_2O_5ガラスでは比較的多くのMo^{5+}が存在するのに対し (~40%Mo^{5+}/Mo_{total})[1, 2], BaO–MoO_3–P_2O_5及びZnO–MoO_3–P_2O_5ガラスではその割合は少ない(≦5%)[4, 5].

[3] P. Kierkegaard, M. Westerlund, "The Crystal Structure of $MoOPO_4$", *Acta Scandinavica*, **18**, 2217-2225 (1964).
[4] J. Subčík, L. Koudelka et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **356**, 2509-2516 (2010).
[5] L. Koudelka, P. Kalenda et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **476**, 114-121 (2017).

結論

MoO_3含有$FeO–Fe_2O_3–P_2O_5$系ガラス ($xMoO_3–(100-x)(47.5FeO_y–52.5P_2O_5)$ (x=0~50 mol%))を溶融凝固法により作製し，その特性と構造について以下の知見を得た.

1. ガラス転移温度T_gは0→50 mol%において，~540→440 ºCの範囲で減少する．また10~20 mol% MoO_3ではT_gの変化の停滞領域が認められる．MoO_3含有ガラスは耐結晶化性に優れている.
2. MCC-2静的浸出試験において，13~17 mol%MoO_3で単位面積あたりの重量変化ΔW/Sは概ね極小値を示しており，同組成領域で最も耐水性に優れることが判明した.
3. 13~17 mol%$MoO_3–FeO–Fe_2O_3–P_2O_5$ガラスは，PO_4四面体のQ^1構造を主体としP–O–Fe結合を形成，$Mo^{5+}O_6$ (distorted)八面体と$Mo^{6+}O_6$八面体が存在し，かつFe–O–Mo結合を形成している.
→この特異な構造が良耐水性と関連しているものと考えられる.