

金属水酸化物の溶解度の理解に向けた構造学的なアプローチ

研究者所属・職名：大学院工学研究科
原子核工学専攻・准教授

ふりがな こばやし たいし

氏名： 小林 大志

主な採択課題：

- [若手研究\(B\)「アクチノイド水酸化物・酸化物の固相表面を考慮した溶解度に関する研究」\(2016-2019\)](#)

分野：原子力化学、溶液化学

キーワード：放射性廃棄物、金属水酸化物、溶解度、粒子サイズ効果

課題

●なぜこの研究をおこなったのか？（研究の背景・目的）

放射性廃棄物や燃料デブリに含まれる放射性核種の中には、水溶液中で高価数の金属イオンとして振る舞い、水酸化物沈殿をつくるものが存在する。放射性廃棄物や燃料デブリから溶け出た放射性核種が、様々な環境下でどれだけ移行するのかを予測するためには、これら水酸化物沈殿がどの程度、水溶液に溶けるのか（溶解度）を把握することが重要である。溶解度は、固相（沈殿）の化学状態や構造と関係しており、特に、固相粒子の大きさが数nm程度と小さいときは、表面積の割合が大きくなることによって溶解度は上昇すると言われている（粒子サイズ効果）。本研究では、主に4価金属イオンとなる元素に着目し、水酸化物沈殿の固相状態を幅広いスケールで観察し、何が溶解度を支配しているのかを調べた。

●研究するにあたっての苦労や工夫（研究の手法）

溶解度と固相状態の関係を調べるため、4価金属イオンであるジルコニウムを溶かした酸性溶液にアルカリを加えてジルコニウム水酸化物沈殿（図1）を調製した。アモルファス状のジルコニウム水酸化物沈殿の固相状態は、温度や乾燥などによって変化する可能性があり、出来る限り固相状態を変化させないような分析手法が必要となる。このため、沈殿固相を試料溶液に懸濁させたまま測定することができる分析手法（X線小角散乱法/X線吸収分光法）を用いて固相状態の観察を行った。

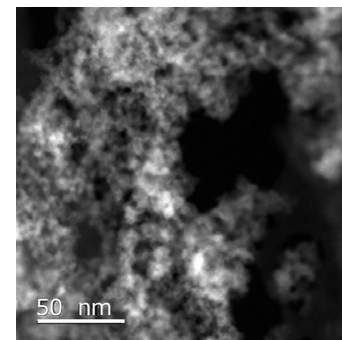


図1 ジルコニウム水酸化物沈殿の電子顕微鏡による写真

金属水酸化物の溶解度の理解に向けた構造学的なアプローチ

研究成果

●どんな成果がでたか？どんな発見があったか？

4価金属イオンであるジルコニウム水酸化物沈殿は、図2に示すような階層構造から成ることが分かった。沈殿は1次粒子（Primary Particle）と呼ばれる3nm程度の粒子が凝集することにより出来ており、さらにその1次粒子は多核の加水分解種で構成されている。また、このとき得られるジルコニウム水酸化物沈殿の溶解度（ $\log K_{sp}^{\circ}$ ）に粒子サイズ効果をあてはめると、1次粒子の大きさと良く一致することが分かった（図3）。また、ジルコニウム水酸化物沈殿を含む水溶液を90℃下で静置すると、1次粒子の大きさが70nm程度まで成長するとともに、溶解度が大きく低下することが見いだされた。これらのことは、1次粒子の大きさが、ジルコニウム水酸化物沈殿の溶解度に大きく寄与している可能性を示している。

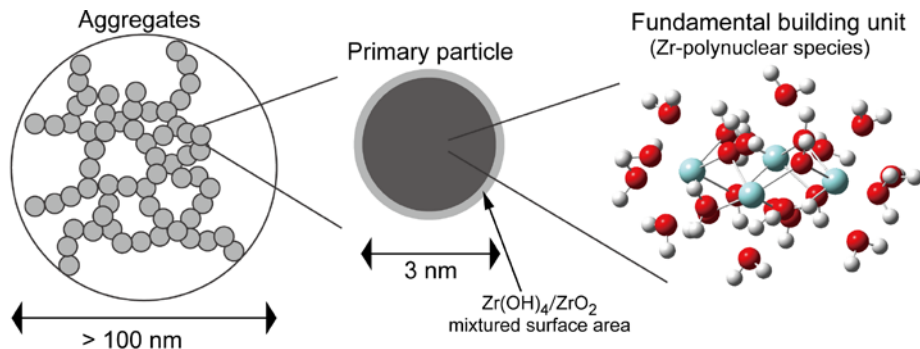


図2 ジルコニウム水酸化物沈殿の階層構造（25℃で静置した場合）

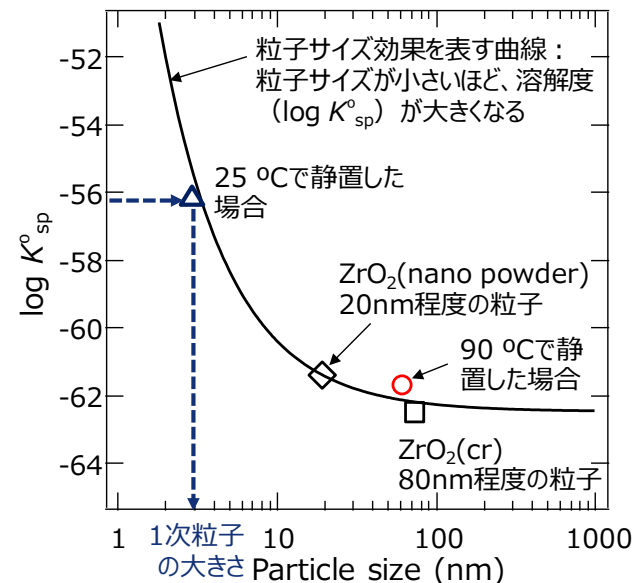


図3 ジルコニウム水酸化物/酸化物の溶解度と粒子サイズの関係

今後の展望

●今後の展望・期待される効果

本研究で観察されたジルコニウム水酸化物沈殿の1次粒子は、pHや温度（<90℃）などの溶液条件に対して比較的安定であったが、その理由はまだ良く分かっていない。ジルコニウム水酸化物沈殿のみならず様々な放射性核種を含む固相に対して、1次粒子の生成メカニズムや安定性を明らかにすることで、放射性廃棄物や燃料デブリの溶解促進や制御につなげていきたいと考えている。