

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	片所 優宇美 (カタショ ユウミ)
論文題目	Electrochemical Reduction of Vitrified Nuclear Waste Simulants in Molten Salt (熔融塩中における模擬ガラス固化体の電解還元)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、核変換技術と組み合わせることにより放射性廃棄物の低減化と資源化を行う技術の確立を目指し、ガラス固化体から長寿命核分裂生成物(LLFP: Long Lived Fission Product)を分離回収する技術の一つとして熔融塩電解を用いた際のガラス固化体に含まれる元素の挙動を検討し、得られた結果をまとめたもので、全7章からなっている。 第1章は序論で、現在の世界のエネルギー情勢を踏まえ、原子力発電が二酸化炭素を排出しないベースロード電源として重要である一方、発電に伴い発生する放射性廃棄物の問題があることを指摘している。特に、わが国では、原子力発電で生じる放射性廃棄物は、ガラス固化体として地層処分されることになっているが、その最終処分場の建設地すら決まっていない現状を述べている。そこで、ガラス固化体中の LLFP を分離回収し、短半減期核種や安定核種に核変換することで、放射性廃棄物の低減化と資源化を行う新たなシナリオが提唱されていることを紹介し、本研究の目的が、ガラス固化体を熔融 CaCl_2 中で電解還元することで Si-O 網目構造を破壊し、LLFP を分離回収可能な状態とすることであることを述べている。 第2章では、熱力学的考察を行い、ガラス固化体を構成する酸化物の電解還元挙動を予測した結果について述べている。電位-$p\text{O}^{2-}$図を作成し、ガラス中に含まれる種々の酸化物について、還元電位や複合酸化物等が生成する $p\text{O}^{2-}$の範囲を計算した。また、ガラスを熔融塩に浸漬した際の、各元素の溶出挙動についても予測した。 第3章では、1123 K の熔融 CaCl_2 中において、ホウケイ酸ガラスの電解還元挙動を検討した結果について述べている。ここで使用したホウケイ酸ガラスは、SiO_2、B_2O_3、Na_2O、K_2O、Al_2O_3 から構成されている。サイクリックボルタンメトリーからは、ガラス中の B_2O_3 が SiO_2 より貴な電位で還元されることが示された。還元物の分析より、0.9 V(vs. Ca^{2+}/Ca)での電解で、B_2O_3 が B-Si 化合物へと還元されていることを明らかにした。Al_2O_3 は、未還元状態の Ca-Al-O 化合物として存在していることが示唆された。また、Na_2O と K_2O は、熔融塩中へ溶出することが分かった。電位-$p\text{O}^{2-}$図と併せて考察すると、今回の 0.9 V におけるホウケイ酸ガラスの電解還元では、$p\text{O}^{2-}$が 2.95–4.33 の範囲で反応が進行していたと考えられる。 第4章では、ガラス固化体の主要な構成成分の一つである Al_2O_3 に着目して検討した結果について述べている。箱型の Mo 電極内に Al_2O_3 管を保持し、0.25 V で 12 時間の電解を行うと、Al_2O_3 管が還元され、金属 Al 粒が生成することが確認された。一方、箱型の Fe 電極内で Al_2O_3 粉末を電解還元した場合、0.25–0.5 V で $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$、			

0.2 V では Al_2Ca の生成が確認された。また、Al-Fe 合金は生成したものの、金属 Al の生成は確認されなかった。このような Al_2O_3 の還元挙動の違いは、「箱型 Mo 電極 + Al_2O_3 管」の方が「箱型 Fe 電極 + Al_2O_3 粉末」よりも O^{2-} イオンがバルク熔融塩へ拡散しやすく、Mo が Fe よりも Al と合金化しにくいためであると考察した。

第 5 章では、ガラスの軟化を少しでも抑制するために実験温度を 1103 K として、ガラス固化体のガラス成分のみから成る「模擬ガラス 1」の電解還元を検討した結果について記述している。模擬ガラス 1 は、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Li_2O 、 ZnO から構成される。サイクリックボルタンメトリーの結果から、ホウケイ酸ガラスよりも、さらに貴な電位から還元が進行することが分かった。模擬ガラス 1 は、軟化点が 863–873 K と低いため、還元時にガラス粒子同士が固着し、 CaCl_2 が浸透しにくいことが予想された。 CaCl_2 を均等に浸透させるため、あらかじめ CaCl_2 粉末を模擬ガラス 1 粉末に混合させて電解還元を行った。0.6–0.9 V での定電位電解では、Si と CaB_6 の生成が確認された。次に、模擬ガラス 1 に LLFP 酸化物である ZrO_2 、 Cs_2O 、 PdO 、 SeO_2 を加えた「模擬ガラス 2」を準備し、電解還元を行った。模擬ガラス 1 の実験と同様、あらかじめ還元前に CaCl_2 粉末を模擬ガラス 2 粉末に添加し、混合粉末をペレット化してから還元した。模擬ガラス 1 の還元物と同様に、Si と CaB_6 の生成を確認した。還元物と電解還元後に採取した塩のそれぞれについて分析した結果、ガラス中の Na、Cs、Li は熔融塩へ溶出し、Al、Zr、Pd は固体中に残存することが分かった。Zn と Se に関しては、一部が気相中へと揮発している可能性が示された。各元素の挙動は、電位– $p\text{O}^{2-}$ 図から予測される結果とほぼ一致した。

第 6 章では、実際のガラス固化体とほぼ同じ組成の「模擬ガラス 3」を電解還元した結果について述べている。模擬ガラス 3 は、模擬ガラス 2 の成分に加え、核分裂生成物である Y、La、Nd などの希土類元素、Ru、Rh などの白金族元素、Fe、Mn、Sn などの他の遷移金属、Rb、Ba、Sr などのアルカリ・アルカリ土類元素から構成されている。また、U の模擬物質として Ce が入っており、本来放射性をもつ元素に関しては、安定同位体で置換されている。サイクリックボルタンメトリーの結果、還元開始電位が模擬ガラス 1 とほぼ同じであることが分かった。前章までに確立した手法を用い、あらかじめ CaCl_2 とガラスの混合粉末をペレット化し、黒鉛るつぼをカソードとして数 10g のガラスを長時間還元した。得られた還元物の XRD 分析により、Si だけでなく Ru_2Si_3 や XB_6 (X=Ca、レアアース) が生成していることが確認された。また、ICP-AES/MS を行った結果、Na、Li、Cs、Sr などガラス中のアルカリ金属とアルカリ土類金属すべてが熔融塩へ溶出することが分かった。白金族である Ru、Rh、Pd は固体中に残存し、Zr も固体中に残存することが分かった。Zn および Se は系外への揮発が示唆された。各元素が熔融塩中へ溶出するか固体中に残留するかに関しては、第 2 章で行った熱力学的考察による予測と概ね一致した。

第 7 章では総括として、本論文で得られた成果について要約している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ガラス固化体からの長寿命核分裂生成物(LLFP: Long-Lived Fission Product)の分離回収技術の確立を目指し、熔融塩中における模擬ガラス固化体の電解還元挙動について研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 実際のガラス固化体は多くの元素種から構成されているが、初めに、構成成分数の少ない「ホウケイ酸ガラス」から検討を行った。1123 K の熔融 CaCl_2 中において、ホウケイ酸ガラスを 0.9 V (vs. Ca^{2+}/Ca) で電解すると、 SiO_2 および B_2O_3 は還元され、 Al_2O_3 は未還元のままであることを明らかにした。また、 Na_2O と K_2O は、熔融塩中へ溶出することを明らかにした。

2. ガラス固化体のガラス成分のみである「模擬ガラス 1」および、それに LLFP 成分のみ添加した「模擬ガラス 2」について、電解還元実験を行い、各元素の挙動を検討した。模擬ガラス 1 および 2 の電解還元では、軟化点の低いガラスを還元する方法を見出し、LLFP 四元素(Cs, Se, Pd, Zr)の挙動を明らかにした。

3. ガラス固化体とほぼ同じ成分で安定同位体のみから成る「模擬ガラス 3」について、電解還元実験を行い、各元素の挙動を検討した。上記 2. と同じ方法で模擬ガラス 3 を電解還元し、得られた還元物の分析を行った。その結果、Si だけでなく Ru_2Si_3 や XB_6 ($\text{X}=\text{Ca}$, Si , レアアース)が生成していることを明らかにした。また、 Cs_2O をはじめとするガラス中のアルカリ金属とアルカリ土類金属の酸化物が熔融塩中へ溶出することを明らかにした。さらに、Pd および Zr は固相として残存することを確認し、Se は系外へ揮発する可能性が高いと結論した。

4. 以上の実験で得られた各元素の挙動は、関連する化合物の熱力学データから計算したエリンガム図や電位- $p\text{O}^{2-}$ 図による予測と概ね一致した。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年2月15日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日：2020年1月1日以降