



JAEA-Review

2024-022

DOI:10.11484/jaea-review-2024-022

マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の
溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求
(委託研究)

—令和4年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

Investigation of Effects of Nano Interfacial Phenomena on Dissolution Aggregation of
Alpha Nanoparticles by Using Micro Nano Technologies
(Contract Research)

-FY2022 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource
Development Project-

福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター
東京工業大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Tokyo Institute of Technology

September 2024

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究開発推進部 科学技術情報課
〒319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.
For inquiries regarding this report, please contact Library, Institutional Repository and INIS Section, Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の溶解・凝集分散に及ぼす
ナノ界面現象の探求
(委託研究)

—令和4年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点
廃炉環境国際共同研究センター

東京工業大学

(2024年3月25日受理)

日本原子力研究開発機構 (JAEA) 廃炉環境国際共同研究センター (CLADS) では、令和4年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 (以下、「本事業」という。) を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所の廃炉等をはじめとした原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進することを目的としている。

平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、令和4年度に採択された研究課題のうち、「マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求」の令和4年度分の研究成果について取りまとめたものである。

安全で合理的な燃料デブリ取出しを進めるためには、デブリ加工時に発生するアルファ微粒子の溶解や変性挙動の把握は不可欠であることに鑑み、本研究は、金属酸化物ナノ粒子の凝集、溶解、変性挙動を熱力学的・速度論的に解明し得るマイクロ・ナノデバイスを創出すると共に、数理科学と組み合わせることで、アルファ微粒子の溶解・凝集・変性プロセスのメカニズム解明と反応モデル化を実現することを目的としている。具体的には、(1)ナノ粒子溶解特性評価、(2)溶解ダイナミクス分析、(3)凝集ダイナミクス分析、(4)表面微構造解析、(5)数理科学的モデリングの5項目を日本側・英国側で分担し、互いに有機的に連携しながら推し進める。令和4年度には、マイクロ限外ろ過分離法を用いて金属酸化物ナノ粒子 (TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 ZnO) の溶解特性を調べ、これら金属酸化物ナノ粒子と反応溶媒 (純水、硝酸、 H_2O_2) との組み合わせによって、個々のナノ粒子の変性挙動は異なっており、特に、 H_2O_2 処理がナノ粒子の変性と溶解の促進を引き起こすことを見出した。また、金属酸化物ナノ粒子と反応溶媒との衝突反応を観測できるマイクロデバイスを創出し、観察画像の輝度変化からナノ粒子の凝集速度を求めることに成功した。さらに、マイクロフロー下で金属酸化物ナノ粒子の溶解過程をモニタリングできるデバイス設計を完了し、所期の目標を達成した。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、東京工業大学が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター：〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

Investigation of Effects of Nano Interfacial Phenomena on Dissolution Aggregation of
Alpha Nanoparticles by Using Micro Nano Technologies
(Contract Research)

— FY2022 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Japan Atomic Energy Agency
Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

Tokyo Institute of Technology

(Received March 25, 2024)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2022.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields.

The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2022, this report summarizes the research results of the “Investigation of effects of nano interfacial phenomena on dissolution aggregation of alpha nanoparticles by using micro nano technologies” conducted in FY2022.

To ensure the safety of retrieval and storage management of nuclear fuel debris generated by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident, understanding of dissolution-denaturation behavior of the fuel debris alpha particles is one of the most crucial issues. This research aims to create novel microfluidic real-time measurement device for elucidating dissolution, aggregation, and denaturation processes of metal oxide nanoparticles under various solution environments, and clarify their nano-size and interfacial effects. In this year, we examined dissolution properties of metal oxide nanoparticles (TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , ZnO) by means of micro ultrafiltration techniques, and found that the dissolution behavior of each nanoparticle was different depending on kinds of nanoparticles and reaction solutions (water, HNO_3 , and H_2O_2). In particular, specific denaturation and dissolution were promoted when contacting nanoparticles with H_2O_2 . In addition, we developed a new micro device which enables to observe collider reactions of the nanoparticles with reaction solutions, and determined aggregation rates of the nanoparticles from luminosity changes of the observation images. Furthermore, the microsystem for measuring dissolution processes of the nanoparticles under microflows was designed and constructed.

Keywords: Microfluidics, Fuel Debris, Metal Oxide Nanoparticles, Alpha Particles, Dissolution, Aggregation

This work was performed by Tokyo Institute of Technology under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要	1
2. 平成 30 年度 採択課題	2
3. 令和元年度 採択課題	5
4. 令和 2 年度 採択課題	8
5. 令和 3 年度 採択課題	10
6. 令和 4 年度 採択課題	12
付録 成果報告書	15

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
5. Accepted Proposal in FY2021.....	10
6. Accepted Proposal in FY2022.....	12
Appendix Result Report	15

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン(平成26年6月文部科学省)」等を踏まえ、平成27年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」(以下、「本事業」という。)を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構(以下、「JAEA」という。)では、平成27年に廃炉国際共同研究センター(以下、「CLADS」という。現：廃炉環境国際共同研究センター)を組織し、「東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏まえ、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所廃炉(以下、「1F廃炉」という。)に係る研究開発を進めている。

また、平成29年4月にCLADSの中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏まえ、今後はCLADSを中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成30年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省からJAEAに移行することで、JAEAとアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム(令和元年度より新設)に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム	11 課題（若手研究 6 課題、一般研究 5 課題）
課題解決型廃炉研究プログラム	6 課題
国際協力型廃炉研究プログラム	2 課題（日英共同研究）

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性微粒子回収法の高度化	山崎 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部被ばくの横断的生体影響評価	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業 高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邊 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー 加速器研究機構

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度採択課題については以下のとおりである。

課題数：19 課題

- 共通基盤型原子力研究プログラム 7 課題（若手研究 2 課題、一般研究 5 課題）
- 課題解決型廃炉研究プログラム 4 課題
- 国際協力型廃炉研究プログラム 4 課題（日英共同研究 2 課題、日露共同研究 2 課題）
- 研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一朗	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術 研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (~R2. 3. 31) 大曲 新矢 (R2. 4. 1~)	産業技術総合 研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島2・3号機ペダスタル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立GE ニュークリ ア・エナジー
アパタイトセラミックスによるALPS沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学 (~R3. 3. 31) 岡山大学 (R3. 4. 1~)

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティクスを融合したデブリ性状把握手法の開発とティアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦 (~R2. 3. 31) 竹下 健二 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	東京工業大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

4. 令和2年度 採択課題

令和2年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和2年3月17日～令和2年5月14日（課題解決型）
令和2年5月13日～令和2年7月15日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題（若手研究 2 課題、一般研究 6 課題）
国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英共同研究）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議での審議を経て、採択課題を決定した。

令和2年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍 (～R4. 7. 31) 村上 健太 (R4. 8. 1～)	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料 研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー加速器研究機構
α / β / γ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邊 豊	東北大学
β 、 γ 、X線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・航空技術研究所

5. 令和3年度 採択課題

令和3年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和3年3月16日～令和3年5月17日（課題解決型）
 令和3年4月13日～令和3年7月1日（国際協力型 日英共同研究）
 令和3年7月12日～令和3年8月18日（国際協力型 日露共同研究）

課題数：12 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題
国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）、2 課題（日露）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英・日露共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和3年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブリの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性データベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学

課題名	研究代表者	所属機関
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発研究	人見 啓太郎	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニタリング手法の開発	安原 亮	自然科学研究機構
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価	中瀬 正彦	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (～R4. 1. 31) 三輪 修一郎 (R4. 2. 1～)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレータのナビゲーションおよび制御	浅間 一	東京大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の高度化	小原 徹	東京工業大学

6. 令和4年度 採択課題

令和4年度は、2つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

公募期間：令和4年3月1日～令和4年5月6日（課題解決型）

令和4年4月7日～令和4年6月16日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：8 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 6 課題

国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。

その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和4年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
革新的アルファダスト撮像装置と高線量率場モニタの実用化とその応用	黒澤 俊介	東北大学
3次元線量拡散予測法の確立と γ 線透過率差を利用した構造体内調査法の開発	谷森 達	京都大学
α 汚染可視化ハンドフットクロスモニタの要素技術開発	樋口 幹雄	北海道大学
高放射線耐性の低照度用太陽電池を利用した放射線場マッピング観測システム開発	奥野 泰希	京都大学
障害物等による劣悪環境下でも通信可能なパッシブ無線通信方式の開発	新井 宏之	横浜国立大学

課題名	研究代表者	所属機関
無線 UWB とカメラ画像分析を組合せたリアルタイム 3D 位置測位・組込システムの開発・評価	松下 光次郎	岐阜大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
耐放射線プロセッサを用いた組み込みシステムの開発	渡邊 実	岡山大学
マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求	塚原 剛彦	東京工業大学

本報告書は、以下の課題の令和4年度分の研究成果について取りまとめたものである。

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求	塚原 剛彦	東京工業大学

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録
成果報告書

This is a blank page.

令和4年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子
の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求

(契約番号 R04I128)

成果報告書

令和5年3月

国立大学法人東京工業大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」による委託業務として、国立大学法人東京工業大学が実施した「マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求」の令和4年度分の研究成果を取りまとめたものである。

目次

概略	vi
1. はじめに	1-1
1.1 本研究の背景	1-1
1.2 本研究の目的	1-1
2. 業務計画	2-1
2.1 全体計画	2-1
2.2 実施体制	2-2
2.3 令和4年度の成果の目標及び業務の実施方法	2-3
2.3.1 ナノ粒子溶解特性評価	2-3
2.3.2 凝集ダイナミクス分析	2-3
2.3.3 ナノ表面微構造解析	2-3
2.3.4 研究推進	2-3
3. 実施内容及び成果	3-1
3.1 ナノ粒子溶解特性評価（令和4年度）	3-1
3.1.1 マイクロ限外ろ過による固液分離（令和4年度）	3-1
3.1.2 模擬燃料デブリ粒子の検討（連携先：原子力機構）（令和4年度）	3-9
3.1.3 まとめ	3-13
3.2 凝集ダイナミクス分析（令和4年度）	3-14
3.2.1 凝集ダイナミクス分析（令和4年度）	3-14
3.2.2 まとめ	3-17
3.3 ナノ表面微構造解析（再委託先：早稲田大）（令和4年度）	3-18
3.3.1 ナノ表面微構造解析（令和4年度）	3-18
3.3.2 まとめ	3-20
3.4 英国側研究成果概要	3-25
3.5 研究推進	3-27
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

執筆者リスト

研究代表者

国立大学法人東京工業大学

教授
助教

塚原 剛彦
井戸田 直和

再委託先

学校法人早稲田大学

教授

菅原 義之

連携先

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

研究副主幹

北垣 徹

表一覧

表 2. 1-1	年度別計画（日本側・英国側）	2-1
表 3. 1-1	(U _{0.7} , Zr _{0.3})O ₂ ペレットの寸法、重量及び相対密度の評価結果	3-10

図一覧

図 1. 1-1	新規マイクロ・ナノデバイスを用いた本研究の概念図	1-2
図 2. 2-1	本研究の実施体制図	2-2
図 3. 1-1	金属酸化物ナノ粒子分散液の初期状態	3-5
図 3. 1-2	16 %-H ₂ O ₂ 混合後の金属酸化物ナノ粒子分散液の変性の様子と経時変化	3-6
図 3. 1-3	TiO ₂ ナノ粒子と H ₂ O ₂ 濃度及び反応時間との関係	3-7
図 3. 1-4	金属酸化物ナノ粒子の反応溶液処理後の IR スペクトル	3-8
図 3. 1-5	マイクロ限外ろ過を用いた装置及びプロセス： (a)遠心分離装置 (b)フィルターデバイス (c)限外ろ過	3-8
図 3. 1-6	模擬燃料デブリペレット (U _{0.7} , Zr _{0.3})O ₂ の XRD スペクトル	3-11
図 3. 1-7	模擬燃料デブリペレット (U _{0.7} , Zr _{0.3})O ₂ の SEM 画像及び EDS スペクトル	3-12
図 3. 1-8	模擬燃料デブリペレット (U _{0.3} , Zr _{0.7})O ₂ の SEM 画像及び EDS スペクトル	3-13
図 3. 2-1	凝集ダイナミクス分析用マイクロチップ加工の概要図	3-17
図 3. 3-1	反応溶媒（水、H ₂ O ₂ 、HNO ₃ ）処理後の TiO ₂ ナノ粒子の SEM 画像	3-21
図 3. 3-2	反応溶媒（水、H ₂ O ₂ 、HNO ₃ ）処理後の CeO ₂ ナノ粒子の SEM 画像	3-22
図 3. 3-3	反応溶媒（水、H ₂ O ₂ 、HNO ₃ ）処理後の ZrO ₂ ナノ粒子の SEM 画像	3-23
図 3. 3-4	反応溶媒（水、H ₂ O ₂ 、HNO ₃ ）処理後の ZnO ナノ粒子の SEM 画像	3-24
図 3. 4-1	溶解ダイナミクス分析システムの概念図	3-26

略語一覧

CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science	(廃炉環境国際共同研究センター)
東電	: 東京電力ホールディングス株式会社	
1F	: 東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所	
XRD	: X-ray Diffraction	(X線回折法)
SEM	: Scanning Electron Microscope	(走査型電子顕微鏡)
SEM-EDS	: Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	(走査型電子顕微鏡－エネルギー分 散型 X 線分光法)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	(誘導結合プラズマ質量分析法)
AFM	: Atomic Force Microscopy	(原子間力顕微鏡)
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance	(核磁気共鳴)
XPS	: X-ray Photoelectron Spectroscopy	(X線光電子分光法)
IR:	: Infra-Red	(赤外分光)
PDMS	: Polydimethylsiloxane	(ポリジメチルシロキサン)
CFD	: Computational Fluid Dynamics	(数値流体力学：流体解析)
原子力機構	: 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構	

概略

東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所（以下、「1F」という。）事故により生成した燃料デブリの取出し・保管管理方法を検討する上で、燃料デブリの溶解や変性挙動の把握は重要な課題の1つとなっている。これまでに、バルク試料を用いた燃料デブリの溶解・変性に関する研究が様々に行われているが、デブリ加工時に発生するアルファ微粒子の変質挙動は未解明の状況にある。一方、我々はこれまで、マイクロデバイスを用いたアルファ核種の高速度・高効率な分離分析や燃料ペレットからの溶出Uのリアルタイム計測等を実現し、その過程で、金属酸化物ナノ粒子を H_2O_2 に接触させると瞬時に変質し、架橋ゲル化すること等を見出してきた。すなわち、アルファ微粒子のようなナノ粒子の界面では、バルクと全く異なる特異な反応が顕在化し、急激な溶解や変性が起こり、排水処理系や排気系に想定外の悪影響を与える恐れがある。したがって、微粒子の凝集・溶解に係るナノ効果を熱力学的及び速度論的の両面から解明することができれば、デブリ加工に付随して生じる事象の推定を可能にし、対応策を講じる指針を得ることに繋がることを期待できる。

そこで本研究では、金属酸化物ナノ粒子の凝集、溶解、変性過程をリアルタイムで観測及び分析できる新規マイクロ・ナノデバイスを構築し、これらの反応のナノサイズ効果や界面効果（表面電位、微構造、錯形成等）を明らかにすると共に、数理科学的手法と組み合わせて、反応過程をモデル化することを目指す。具体的には、日英間のそれぞれの専門家が分野の垣根を越えて、分野融合的かつ有機的に連携し、(1)ナノ粒子溶解特性評価、(2)溶解ダイナミクス分析、(3)凝集ダイナミクス分析、(4)ナノ表面微構造解析、(5)数理科学的モデリングの5項目を実施する。これにより、燃料デブリ由来微粒子の凝集・溶解・変性等に付随する課題の解消に繋がる知見と方法論を提供する。

令和4年度の日本側においては、項目(1)のナノ粒子溶解特性評価のうち、①マイクロ限外ろ過による固液分離と②模擬燃料デブリ粒子の検討を実施すると共に、項目(3)の凝集ダイナミクス分析及び項目(4)のナノ表面微構造解析を実施した。その結果、金属酸化物ナノ粒子(TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 ZnO)と反応溶媒（純水、 HNO_3 、 H_2O_2 ）との組み合わせによって、個々のナノ粒子の変性挙動は異なっており、特に、 H_2O_2 処理がナノ粒子の変性を強く引き起こし、溶解が進行することを見出した。また、マイクロ流路内に金属酸化物ナノ粒子分散液と反応溶媒とをそれぞれを導入し、流路内で衝突させると共に、その反応の様子を観測するシステムを構築した。このシステムを用いて、各反応時間において得られた観察画像の輝度変化から、各ナノ粒子の凝集速度を求めることに成功すると共に、粒子の種類に応じて反応速度が異なることを明らかにした。さらには、英国側研究者や共同研究者との協議を行い、研究計画の構築や課題の抽出を行うことができた。

英国側では、項目(2)溶解ダイナミクス分析及び項目(5)数理科学的モデリングを実施した。マイクロフロー下で反応溶液と金属酸化物ナノ粒子分散液とを反応させ、溶解する金属イオン濃度を測定するためのシステム設計を行った。溶解していないナノ粒子と溶解した金属イオンを分画回収する材料として、金属イオンに選択性を持つ配位子を固定化させた多孔性PDMS（Polydimethylsiloxane：ポリジメチルシロキサン）スポンジが有益であることを実証した。また、発色剤Arsenazo IIIを利用することで金属イオンを定量できることも確認した。さらに、数理科学的モデリングのための、CFD（Computational Fluid Dynamics：数値流体力学）解析やサロゲートモデルの構築の準備を進めた。

1. はじめに

1.1 本研究の背景

1F 事故により生成した燃料デブリの取出し・保管管理方法を検討する上で、燃料デブリの溶解挙動や変性挙動の把握は重要な課題の 1 つとなっている[1]～[5]。溶解や変性について様々な研究が行われ、水の放射線分解に伴って生成した H_2O_2 により UO_2 の酸化・溶解が引き起こされる反面、(U, Zr) O_2 固溶体では Zr の還元性により U の溶解が抑制されることや、微生物が生産するキレート化合物が U の溶解を促進すること等が明らかになってきている。また、燃料デブリ生成後 10 年以上経過し、取出しに長期間かかることから、デブリの組成、存在期間や溶液環境 (H_2O_2 、pH、キレート種、天然有機物、塩濃度など) によって、デブリ状態が刻々と変化していくだけでなく、原子炉格納容器を負圧管理へ変更する折に流入する酸素により、燃料デブリの酸化反応が加速するとも考えられている。このような燃料デブリをレーザーや集光加熱等を用いて切削加工する過程では、小石デブリのみならずマイクロからナノ粒子 (1 μm 未満)、エアロゾルまで様々な性状とサイズのアルファ微粒子が発生すると想定される。切削前はデブリ最表面の変性が支配的に進行しているが、微粒子化によってこれまで水と接触していなかった表面が露出し、かつ、大きな比表面積を有するため、通常のパルクスケールでは考えられない特異な反応が進行する。実際、一般的な金属酸化物粒子の溶解性、溶解速度、凝集性などにはナノ効果が存在することが明らかになっており、例えば、ZnO ナノ粒子溶解速度は 20 nm 以下から加速度的に増加することや、1 次粒径 (10 nm) が凝集した CeO_2 ナノ粒子 (約 200 nm) の溶解に同位体効果 (^{139}Ce の方が ^{141}Ce より溶解速度が速い。) が存在すること、溶解性は粒径や表面状態に依存すること等が明らかにされている[6]～[10]。しかし、炉内に存在するコロイド微粒子 (アルファ粒子・エアロゾル等) のナノ効果が引き起こす溶解や凝集挙動については、適切な実験ツールがないことも相まって未解明なままの状況にある。

一方、我々はこれまで、マイクロ・ナノ流体デバイスを駆使することにより、U を含む様々な金属元素の極微量 (μL 以下) かつ超高速 (数秒) な分離分析や、模擬燃料ペレットからの U 溶出過程のオンラインモニタリング等を実証してきた (平成 29～31 年度 英知事業 (日英)、令和 1～4 年度 英知事業 (人材育成) 等)。また、金属酸化物ナノ粒子 (TiO_2 等) を H_2O_2 に接触させると瞬時に架橋ゲル化すること等を見出してきている。すなわち、デブリ加工時に生成するコロイド微粒子のナノ界面では特異な反応が顕在化し、溶解による急激な濃度変化や、場合によっては凝集やゲル化が起こり、排水処理系や排気系に想定外の悪影響を与える恐れがある。したがって、微粒子の凝集・溶解に係るナノ効果を熱力学的及び速度論的の両面から解明することができれば、デブリ加工に付随して生じる事象の推定を可能にし、対応策を講じる指針を得ることに繋がると着想した。

1.2 本研究の目的

そこで本研究では、金属酸化物ナノ粒子の凝集、溶解、変性過程をリアルタイムで観測及び分析できる新規マイクロ・ナノデバイスを構築し、これらの反応のナノサイズ効果や界面効果 (表面電位、微構造、錯形成等) を明らかにすると共に、数理科学的手法と組み合わせ、反応過程をモデル化することを目指す (図 1. 1-1)。具体的には、(1) ナノ粒子溶解特性評価、(2) 溶解ダイナミクス分析、(3) 凝集ダイナミクス分析、(4) 表面微構造解析、(5) 数理科学的モデリングの 5 項目を日本側・英国側で分担して実施する。5 項目の達成目標は以下の通りである。

- (1) ナノ粒子溶解特性評価：マイクロ限外ろ過法に基づき固液を精緻に分離した後、溶出した元素の濃度及び同位体比を ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry：誘導結合プラズマ質量分析法) 等で逐次測定し、それらの時間依存や溶液性状依存性から、コロイド微粒子の熱力学的溶解 (溶解度や平衡) に係るナノ効果を解明する。
- (2) 溶解ダイナミクス分析：マイクロフロー下で反応溶液 (H₂O₂ 等)、ナノ粒子、配位性発光試薬を導入・混合させ、高速度カメラや顕微分光法により、溶出したイオン濃度の変化をミリ秒レベルから解析することで、コロイド微粒子溶解に係る速度論的評価を実現する。
- (3) 凝集ダイナミクス分析：マイクロ流路内で異なる 2 液滴を衝突させてコライダー反応を誘起し、それによるナノ粒子の核形成、凝集、ゲル化を計測することで、凝集に係る熱力学的・速度論的評価を実現する。
- (4) 表面微構造解析：各種装置 (SEM (Scanning Electron Microscope：走査型電子顕微鏡)、AFM (Atomic Force Microscopy：原子間力顕微鏡)、Raman (ラマン分光法)、IR (Infrared：赤外分光)、固体 NMR (Nuclear Magnetic Resonance：核磁気共鳴)、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy：X 線光電子分光法)、XRD (X-ray Diffraction：X 線回折法)、ゼータ電位等) を組み合わせ、変質したナノ粒子の微構造 (形状、サイズ、表面電位、結合状態、ゲル性状) を解析する。
- (5) 数理科学的モデリング：上記結果と数理科学的手法を融合し、微粒子の分散と凝集過程の可逆性・不可逆性について評価すると共に、反応過程のモデル化を実現する。

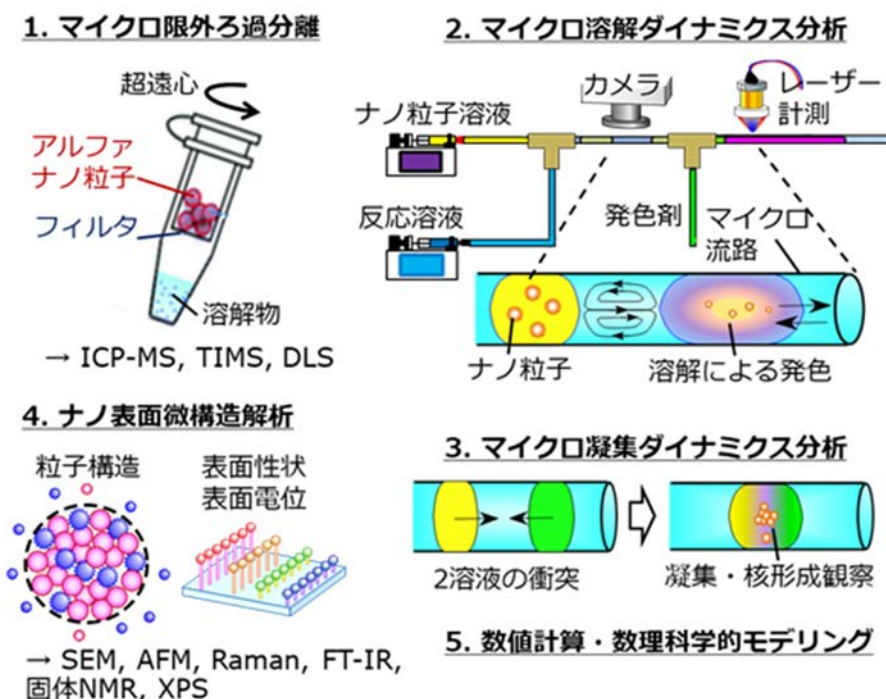


図 1.1-1 新規マイクロ・ナノデバイスを用いた本研究の概念図

2. 業務計画

2.1 全体計画

本研究では、英国ユニバーシティ・カレッジ・ロンドンとの連携により、金属酸化物ナノ粒子の凝集、溶解、変性挙動を熱力学的・速度論的に解明し得る新規マイクロ・ナノデバイスと、数理科学とを組み合わせることで、アルファ微粒子の溶解・凝集・変性プロセスのメカニズム解明と反応のモデル化を実現することを目的とし、実施している。表 2.1-1 に本研究の全体計画を示す。

【日本側】

(1) ナノ粒子溶解特性評価

- ① マイクロ限外ろ過による固液分離
- ② 模擬燃料デブリ粒子の検討
- ③ マイクロ限外ろ過によるホット試験
- ④ 放射線影響評価

(2) 溶解ダイナミクス分析

(3) 凝集ダイナミクス分析

(4) ナノ表面微構造解析

(5) 研究推進

【英国側】

(1) 溶解ダイナミクス分析

(2) 数理科学的モデリング

表 2.1-1 年度別計画（日本側・英国側）

項目	年度	令和4年度	令和5年度	令和6年度
【日本側】		要素研究フェーズ (要素開発、理論検討)		検証フェーズ (凝集、溶解、変性の評価)
(1) ナノ粒子溶解特性評価		準備及び コールド試験		
① マイクロ限外ろ過による固液分離				
② 模擬燃料デブリ粒子の検討 (原子力機構)		ペレット合成・輸送	微粒子合成・輸送	微粒子合成・輸送・評価
③ マイクロ限外ろ過によるホット試験			ホット試験と評価	
④ 放射線影響評価				照射試験及び評価・まとめ
(2) 溶解ダイナミクス分析				溶解試験及び評価・まとめ
(3) 凝集ダイナミクス分析		準備及びマイクロ加工	凝集試験と評価	
(4) ナノ表面微構造解析 (早稲田大学)		基礎検討・準備	微構造解析	構造解析及び理論的評価・まとめ
(5) 研究推進		会議・打合せの開催	会議・打合せの開催	会議・打合せの開催
【英国側】		まとめ・評価	まとめ・評価	まとめ・評価
(1) 溶解ダイナミクス分析		システム設計・準備	予備試験	溶解試験及び評価・まとめ
(2) 数理科学的モデリング		シミュレーション準備	予備検討	モデル化及び評価・まとめ

2.2 実施体制

実施体制を図 2.2-1 に示す。

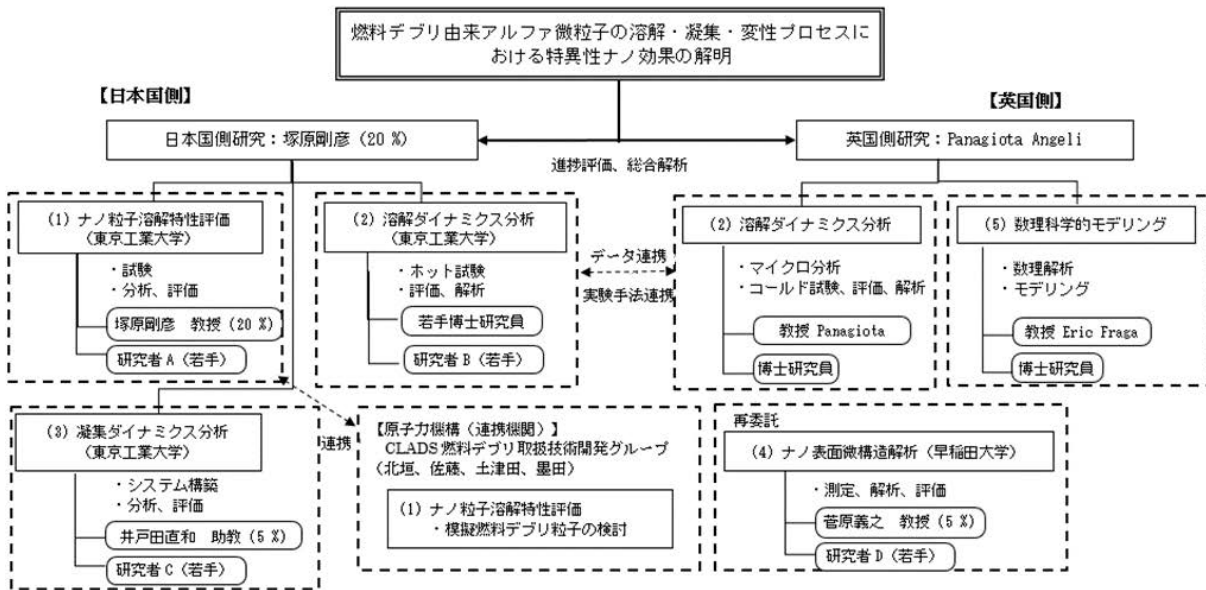


図 2.2-1 本研究の実施体制図

2.3 令和4年度の成果の目標及び業務の実施方法

【日本側】

2.3.1 ナノ粒子溶解特性評価

(1) マイクロ限外ろ過による固液分離

例えば、 TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 等を主な候補として、溶解試験に用いる金属酸化物ナノ粒子を選定し、限外ろ過法を用いてコールドで溶解試験を実施する。これらのナノ粒子の溶解挙動について解析すると共に、溶解に与える粒子サイズ、反応時間、反応溶媒（例えば、 H_2O_2 、酸、有機物等）の効果について評価する。

(2) 模擬燃料デブリ粒子の検討（連携先：原子力機構）

東京工業大学との議論に基づき、焼結法により、Zr と U とを含む組成の異なる模擬燃料デブリペレットを合成し、それらの結晶構造解析及び断面観察を実施すると共に、合成物を東京工業大学へ輸送する。また、東京工業大学で実施する(1)①の結果を踏まえ、令和5年度における模擬燃料デブリの微粒子化の準備を行う。

2.3.2 凝集ダイナミクス分析

フォトリソグラフィとウェットエッチング法を利用して、ガラス基板とPDMSから成る直線型のマイクロ流路を作製する。マイクロ流路内に金属酸化物ナノ粒子（例えば、 TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 等）を含む溶液と反応溶媒（例えば、 H_2O_2 、酸、有機物等）とをそれぞれを導入し、流路内で衝突させると共に、その反応の様子を顕微鏡や高速度カメラ等で観測する手法を構築し、観測結果から凝集に係る速度論的知見を得る。

2.3.3 ナノ表面微構造解析（再委託先：早稲田大学）

様々な反応溶媒（例えば、 H_2O_2 、酸、有機物等）で処理した金属酸化物ナノ粒子（例えば、 TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 等）の表面性状や微構造の解析試験を実施し、分析条件の最適化と分析精度の確認を実施すると共に、処理に伴うこれら粒子の表面状態と変質機構について評価する。

2.3.4 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびにCLADS等との連携を密にして研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催する。

【英国側】

(1) 溶解ダイナミクス分析

マイクロチューブ内に金属酸化物ナノ粒子（例えば、 CeO_2 ）を含む溶液と反応溶媒（例えば、 H_2O_2 ）とをそれぞれ導入でき、反応後の溶液を分離回収できる手法の確立を図る。

(2) 数理科学的モデリング

マイクロ流路内における酸化物ナノ粒子及び溶解した金属イオンの挙動のCFDシミュレーションを実施するために必要な物理化学的パラメータを調査すると共に、計算の準備を進める。

3. 実施内容及び成果

3.1 ナノ粒子溶解特性評価（令和4年度）

3.1.1 マイクロ限外ろ過による固液分離（令和4年度）

(1) 令和4年度実施内容及び成果

燃料デブリの主成分で管理が重要である二酸化ウラン (UO_2)、二酸化プルトニウム (PuO_2) 及び二酸化ジルコニウム (ZrO_2) は4価の金属酸化物であることから、代替元素として4価のチタン ($Ti(IV)$)、セリウム ($Ce(IV)$)、ジルコニウム ($Zr(IV)$) と共に、比較元素として2価-4価の変化を起こす $Zn(II\sim IV)$ に注目した。そこで、金属酸化物ナノ粒子として、酸化チタン (TiO_2 ; 平均粒径 10 nm, Sakai Chemical Industry Co. Ltd. 10 wt%水溶液)、酸化セリウム (CeO_2 ; 平均粒径 25 nm, Sigma-Aldrich Co. LLC. 10 wt%水溶液)、酸化ジルコニウム (ZrO_2 ; 平均粒径 100 nm, Sigma-Aldrich Co. LLC. 5 wt%水溶液)、酸化亜鉛 (ZnO ; 平均粒径 100 nm, Sigma-Aldrich Co. LLC. 20 wt%水溶液) の4つを選定し、これらのコールドでの溶解試験を実施した。個々の金属酸化物ナノ粒子分散液の様子は図 3.1-1 に示す通りである。いずれの酸化物ナノ粒子も安定に分散している状態にあることが分かる。また、 TiO_2 ナノ粒子は透明度の高い薄青紫、 CeO_2 ナノ粒子は黄白色、 ZrO_2 ナノ粒子は白色、 ZnO ナノ粒子は桃白色をそれぞれ呈している。

まず、これらの酸化物ナノ粒子が添加する溶液に対してどのような影響を受けるかを確認するため、反応溶媒として水、 H_2O_2 、 HNO_3 を用いたバッチ試験を行った。個々の金属酸化物ナノ粒子分散液に、3種類の反応溶媒を等量添加し、その溶液性状の変化を観察した。1F 炉内の線量率 10 kGy/h を考慮して H_2O_2 濃度は 4 % とし、 HNO_3 の濃度は 0.1 M ($M = mol L^{-1}$) とした。反応溶媒が水の場合、いずれのナノ粒子 (TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 ZnO) も、反応時間に関わらず明確な色変化や分散状態の変化は起こらなかった。また、 HNO_3 と混合した場合、色変化は起こらなかったが、 CeO_2 及び ZnO ナノ粒子には沈殿形成が見られた。 TiO_2 及び ZrO_2 ナノ粒子には明確な変化は見られなかった。

一方、 H_2O_2 と混合した場合、 H_2O_2 添加直後から TiO_2 及び CeO_2 ナノ粒子は色変化を起こし、30分後には、 TiO_2 ナノ粒子は黄色のゲルに、 CeO_2 ナノ粒子は橙色の分散液にそれぞれ変化する様子が確認できた。また、 ZrO_2 ナノ粒子からは大量の気泡が発生し、 ZnO ナノ粒子は見かけ上の大きな変化は起こらないことも分かった。高濃度の H_2O_2 (16 %) で反応させた場合の、 TiO_2 及び ZrO_2 のゲル化及び気泡発生の様子を図 3.1-2 に示す。図 3.1-2 には、全く反応が起こらない SiO_2 ナノ粒子をコントロールサンプルとして掲載している。 H_2O_2 添加直後から、 TiO_2 ナノ粒子は急激に黄色に変化し、容器を反転させても落下しないほどの強固なゲル化が進行した。また、 ZrO_2 ナノ粒子からは容器から突沸する量の気泡が発生した。25時間静置後、気泡の発生は止まったが、ゲル等への変化は起こらず、分散液状態に戻った。

これらのバッチ試験の結果を踏まえ、 TiO_2 ナノ粒子のゲル化条件の評価を試みた。様々な TiO_2 ナノ粒子濃度 (1.0 wt%、2.5 wt%、5.0 wt%、7.5 wt%) の分散液を用意し、そこに様々な H_2O_2 濃度 (0.25、0.5、1、2、4、8、16 %) の H_2O_2 水溶液を等量混合した。混合直後から 0分とし、 TiO_2 ナノ粒子分散液の色及び性状の経時変化を観察した。反応時間は 0分～25時間とした。1 wt%の低濃度の TiO_2 ナノ粒子分散液に H_2O_2 をわずか 0.25 % 添加しただけでも TiO_2 ナノ粒子は変質し、黄色溶液に変化した。 TiO_2 ナノ粒子の濃度を上げてい

くと、黄色がより強くなったが、25 時間後でもゲル化は起こらず微粒子懸濁液のような状態で安定化することが分かった。

一方、TiO₂ ナノ粒子濃度を 2.5 wt% に高めると、高濃度（4 % 以上）の H₂O₂ 環境下では、H₂O₂ 混合直後の濃黄色の硬化ゲルを形成する様子が確認できた。形成したゲルは時間の経過と共に徐々に軟化し、25 時間後には容器を逆さにすると下に落下し始めた。このことから、TiO₂ ナノ粒子と H₂O₂ が接触すると架橋反応が進行するが、H₂O₂ が消費されるに連れて架橋が解かれ、結果、ゲルが軟化していくと考えられる。実際、高濃度 TiO₂ ナノ粒子（5 wt%、7.5 wt%）では、H₂O₂ 混合に伴って形成されるゲルの強度は極めて高く、25 時間経過後でも架橋状態が維持されている様子が観測された。

これらの TiO₂ ナノ粒子と H₂O₂ 及び反応時間との関係を図 3. 1-3 にまとめた。図の (a) ~ (f) はそれぞれ反応時間 0、0.5、1.5、3、16、25 時間に対応し、図中のプロット ×、▲、◆、○ はそれぞれ分散（透明溶液）、凝集（懸濁溶液）、分相離液（浮遊物）、ゲル固化に対応する。このグラフから分かる通り、初期状態では綺麗な分散溶液である TiO₂ は、わずかな H₂O₂ の添加によって凝集が進行し、TiO₂ ナノ粒子の濃度が高くなるほど、単なる凝集体から、より強固な粒子化による懸濁あるいはゲル固化に進展する。反応後の H₂O₂ 消失に伴ってゲルの軟化が徐々に進むことから、H₂O₂ の存在が TiO₂ ナノ粒子同士の結合に関与していると考えられる。また、一度黄色になると、透明色に元に戻ることはない。すなわち、明確な変性を起こした TiO₂ ナノ粒子のみならず、色変化や気体発生等のバルクとは異なる現象を発現した金属酸化物ナノ粒子は、表面が変性し、溶解が進行している可能性がある。

反応前の TiO₂ ナノ粒子と 7.5 % H₂O₂ 処理によりゲル化した TiO₂ ナノ粒子との IR 測定を実施し、粒子の化学構造変化を調べた。その結果を図 3. 1-4 に示す。IR 測定は KBr 法により行った。反応前 TiO₂ ナノ粒子においては、チタンと酸素元素との間の Ti-O 伸縮振動 ($\nu(\text{Ti-O})$) に帰属される 500 cm⁻¹ 付近のピークと水分子の OH 変角振動 ($\delta(\text{OH})$) に帰属される 1500~1600 cm⁻¹ 付近のピークが観測された。7.5 % H₂O₂ 処理ゲルにおいては、これら $\nu(\text{Ti-O})$ と $\delta(\text{OH})$ 以外に、1750 cm⁻¹ 付近に Ti-OH 伸縮振動 $\nu(\text{Ti-OH})$ に帰属できるピークが観測された。この結果から、水酸化チタン Ti(OH)₄ やペルオキシチタン水和物 [Ti₂O₅(OH)_x]^{2-x} (x = 1~6) が形成された可能性が高い。また、一度ペルオキシチタン水和物を形成すると、架橋度は低下しても TiO₂ に戻ることはないと考えられる。

そこで、マイクロ限外ろ過法を用いて、固液を精緻に分離した後、固体側と溶液側をそれぞれ分析することとした。マイクロ限外ろ過には、Amicon® ウルトラ-15 10K 遠心式フィルターデバイスを用いた。当該システムは、キャップ、フィルター機器及び遠心分離ポリエチレン試験管で構成されており、フィルター機器には再生セルロースが組み込まれている。フィルターの分画分子量は 10 KDa であることから、粒子径およそ 3~5 nm の分画回収に適用できると考えられる。マイクロ限外ろ過を用いた装置及びプロセスは図 3. 1-5 に示す通りである。2.5 wt% の 4 つの金属酸化物ナノ粒子分散液 (TiO₂、CeO₂、ZrO₂、ZnO) と反応溶媒（水、H₂O₂、HNO₃）とをそれぞれ等量混和し、所定の時間静置させた後、これらの混合溶液 5 mL を遠心式フィルターデバイスのマイクロ限外ろ過フィルター内に速やかに投入した。反応時間は、先に述べた TiO₂ ナノ粒子架橋ゲル化の結果を踏まえ、ナノ粒子の溶解が進行すると期待できる 25 時間とした。なお、反応中においては、8 % の H₂O₂ 水溶液と分散液とを等量混合するので、H₂O₂ 濃度は 4 % となる。また、フィルター内の最

終濃縮容量は 200 μL である。

次に、混合溶液と導入したフィルターデバイスを速やかに遠心分離装置に導入し、20 $^{\circ}\text{C}$ 、8000 rpm にて 1 時間遠心分離した。遠心により溶液は試験管内に捕集される反面、ナノ粒子はフィルター内に残る。ナノ粒子や反応溶液の種類に関わらず、フィルター内には白色、黄色、薄青色の粒子が回収された反面、試験管内には透明な溶液が回収されており、精緻に固液分離できていることが分かった。分離後の固相側は、IR 及びレーザーラマンによりナノ粒子の化学構造を、動的光散乱 (Dynamic Light Scattering: 以下、「DLS」という。) 測定によりナノ粒子の粒径を、ゼータ電位測定によりナノ粒子の表面電荷を調べた。また、反応後のナノ粒子の溶液に対する分散性を明らかにするため、ナノ粒子を再分散させ、紫外可視分光光度 (Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy: 以下、「UV-Vis」という。) 測定を行った。さらに、分離回収後の液相中に存在する各金属元素の濃度を ICP-MS 測定によって調べた。これらの結果を踏まえ、ナノ粒子の溶解挙動について解析した。

IR 測定は KBr 法により行った。その結果、すべてのナノ粒子において、水分子の OH 伸縮振動 ($\nu(\text{OH})$) 及び OH 変革振動 ($\delta(\text{OH})$) に対応するピークが、それぞれ 3400 cm^{-1} 付近及び 1500 cm^{-1} 付近に観測された。また、ナノ粒子の金属元素と酸素原子間の伸縮振動 ($\nu(\text{Ti-O})$ 、 $\nu(\text{Ce-O})$ 、 $\nu(\text{Zr-O})$ 、 $\nu(\text{Zn-O})$) は、500 cm^{-1} 付近に観測された。信号強度やピーク形状は反応溶媒 (水、 H_2O_2 、 HNO_3) によって異なるものの、大きな違いは見られなかったことから、ナノ粒子そのものの化学構造は変化していないことが示唆される。しかしながら、ナノ粒子と反応溶液、特に H_2O_2 との接触では、ナノ粒子分散液の色や状態 (ゲル化、ガス生成) に明確な変化が観測されていることから、粒子構造そのものではなく、表面の化学性状が変化している可能性がある。そこで、レーザーラマン測定を試みた。

TiO_2 ナノ粒子のラマンスペクトルにおいては、反応溶媒 (水、 H_2O_2 、 HNO_3) に関わらずアクティブ (ラマン活性) な振動モードである E_g モード及び A_{1g} モードがそれぞれ 430 cm^{-1} 及び 610 cm^{-1} 付近に観測され、それらは Ti-O 伸縮振動と O-Ti-O 変角振動に帰属される。先に述べた通り、 TiO_2 ナノ粒子と H_2O_2 との反応では、Ti-O の架橋ゲル体であるペルオキシチタン水和物が形成されるが、ラマンスペクトル上に明確な変化は見られない。これは IR 測定の結果と同様である。3.3 節「ナノ表面微構造解析」で後述するが、XRD 測定からも H_2O_2 処理による変化は観測されておらず、結晶構造の変性も小さい、あるいは生じていないことが示唆される。 H_2O_2 は Ti-O の架橋ゲル化を促進し、バルクでの変質を生じさせていることは明らかなため、マイクロ構造の変化を起こすことなく、表面から徐々に溶解が進行している可能性がある。

CeO_2 ナノ粒子のラマンスペクトルにおいても、反応溶媒 (水、 H_2O_2 、 HNO_3) に関わらずアクティブ (ラマン活性) な振動モードである F_{2g} モードが 460 cm^{-1} 付近に出現した。このモードでは、Ce イオンは静止しており、O イオンが反対位相で振動している状態にある。 TiO_2 と同様、ラマンでも IR でも CeO_2 分子構造には反応の影響が見られない反面、 H_2O_2 処理による明確な色変化は生じていることから、構造変化なく、表面から徐々に溶解が進行している可能性がある。

一方、 ZrO_2 ナノ粒子のラマンスペクトルにおいては、水処理と H_2O_2 処理では類似したラマンスペクトルが得られた。アクティブ (ラマン活性) な振動モードである A_g モードに帰属できるピークが 460 cm^{-1} 及び 610 cm^{-1} 付近に観測された。また、1050 cm^{-1} 付近に新

しいピークが出現した。これは、Zr 表面のペルオキシ化 ($Zr(O_2^2)$) が起こり、その 0-0 伸縮振動に由来したものと推定される。一方、 HNO_3 処理によって、ラマン活性な振動ピークは減少及び消失した。この事実は、 ZrO_2 ナノ粒子が溶解して結晶構造が崩れ、アモルファス化が進行したことを示唆している。後述する 3.3 節「ナノ表面微構造解析」での XRD 測定結果も、 ZrO_2 ナノ粒子のアモルファス化を示唆するものとなっている。

ZnO ナノ粒子のラマンスペクトルにおいては、水処理と HNO_3 処理では、アクティブ (ラマン活性) な振動モードである $E_{2(\text{high})}$ モードに帰属できるピークが 450 cm^{-1} 付近に観測され。このピークは、酸素イオンの振動に関係している。一方、 H_2O_2 処理では 450 cm^{-1} 付近にピークは消失し、 850 cm^{-1} 付近に新しいピークが出現することを見出した。これは、 ZnO_2 に帰属できるピークであることから、 H_2O_2 処理により 2 価の $Zn(II)$ が 4 価の $Zn(IV)$ に酸化され、 ZnO_2 に転換したことを意味している。実際、後述する 3.3 節「ナノ表面微構造解析」での XRD 測定結果も、 ZnO_2 への転換を示すものとなっている。 ZnO ナノ粒子は H_2O_2 処理により結晶構造そのものが変性することから、溶解も進行していると考えられる。

なお、これらの金属酸化物ナノ粒子 (TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 ZnO) の変性挙動は、初期のナノ粒子サイズに関わらず同様であり、今回用いた約 50~100 nm スケールのナノ粒子では明確な粒子サイズ効果が現れないことが分かった。

固相側の測定結果から、金属酸化物ナノ粒子と反応溶液の組み合わせによっては溶解が進行していることが示唆された。溶解の進行に伴って、ナノ粒子の粒子径は減少するか、粒子表面の電荷が変化して凝集が起こることが想定される。そこで、マイクロ限外ろ過により回収し、ナノ粒子の一部を水中に再分散させ、これらの分散溶液の UV-Vis 測定を実施し、ナノ粒子の性状変化を確認した。その結果、いずれのナノ粒子においても、水処理と HNO_3 処理では、反応前の粒子に比べると分散性は落ちるものの、UV-Vis 測定可能な量であれば再分散できることが分かった。一方、 H_2O_2 処理ではすべての再分散溶液の UV-Vis スペクトルは紫外領域で大きく増加してしまい、適切な解析が困難であった。 H_2O_2 の分解が継続的に進行していることが原因であると考えられる。

そこで、再分散させた溶液を用い、DLS 測定によりこれらの金属酸化物ナノ粒子の粒径を測定し、溶解に与える粒子サイズ及び反応溶媒の効果を検討した。興味深いことに、ナノ粒子の種類に応じて、粒子サイズが増加するもの、減少するもの、変わらないものがある。 TiO_2 ナノ粒子と ZrO_2 ナノ粒子は、類似した反応溶媒依存性を示し、 $HNO_3 \ll \text{water} < H_2O_2$ の順に粒子サイズが増加した。元々、水中で約 10 nm の TiO_2 ナノ粒子は、 H_2O_2 処理により架橋ゲル化は進行するが、再分散可能な粒子サイズも 10 nm 程のままであり、 TiO_2 ナノ粒子の溶解は殆ど起こっていない。

一方、 HNO_3 処理により、粒子サイズは 2 nm まで減少していることから、酸処理では TiO_2 ナノ粒子は溶解してしまうと考えられる。 ZrO_2 ナノ粒子も同様であり、 HNO_3 処理では粒子サイズが 50 nm から 30 nm になるほど溶解していることが示唆される。 CeO_2 ナノ粒子の傾向は全く逆であり、水中では粒子サイズ 50 nm であるが、 H_2O_2 処理及び HNO_3 処理により、200 nm 以上の粒子サイズまで大きくなった。これは、 CeO_2 ナノ粒子表面が凝集しやすい状態に変化したことを示しており、 CeO_2 ナノ粒子の変性・溶解プロセスは、 TiO_2 ナノ粒子や ZrO_2 ナノ粒子とは異なっていると考えられる。なお、 ZnO ナノ粒子の粒子サイズは、反応溶媒に関わらず約 250 nm であった。先の測定で、 H_2O_2 処理により ZnO は ZnO_2 に転換されることを明らかにしたが、化学構造が変わっても粒子サイズは変化しなかった。

さらに、粒子サイズの変化と表面電位との関係を明らかにするため、ゼータ電位測定法を用いて、これら金属酸化物ナノ粒子の表面電位を測定した。表面電位の結果も、粒子サイズの結果と同様、 TiO_2 ナノ粒子と ZrO_2 ナノ粒子は類似しているが、 CeO_2 ナノ粒子及び ZnO ナノ粒子は異なる傾向を示した。 TiO_2 ナノ粒子と ZrO_2 ナノ粒子は約 30 ~ 50 mV という大きな正の値を示しており、高い粒子分散性を有している。同様に、 CeO_2 ナノ粒子も分散性は維持されているが、 H_2O_2 処理の場合は水や HNO_3 処理に比べて 30 mV 以上も減少しており、粒子分散性は低下していると言える。しかし、 ZnO ナノ粒子のゼータ電位のみ負の値を示している。表面は十分な負電荷であることから分散性は保持されているが、 Zn(II) が酸化する過程で、最表面が $[\text{Zn(II)O}_2]^{2-}$ や $[\text{Zn(II)OH}]^-$ などを形成し、この負電荷のナノ粒子が分散しているものと考えられる。完全に Zn(IV) に酸化され ZnO_2 となると再分散されず、固相として沈殿することになる。

さらに、分離回収後の液相を 2 % HNO_3 水溶液にて希釈し、その溶液を ICP-MS 装置に導入することにより、各金属元素 (Ti, Ce, Zr, Zn) の信号強度を測定し、検量線法によって濃度を定量した。ICP-MS 測定にて得られた濃度は、マイクロ限外ろ過後に液相中に出て来た金属元素の濃度に相当することから、その濃度を、金属酸化物ナノ粒子の溶解濃度と定義した。これらの結果から、水処理ではすべてのナノ粒子の溶解は殆ど起こらない (CeO_2 では $1.5 \mu\text{g mL}^{-1}$ 程が溶解している。) が、 H_2O_2 処理あるいは HNO_3 処理では、ナノ粒子によっては溶解が進行していることが分かった。

H_2O_2 処理の場合、結晶構造そのものが変化する ZnO ナノ粒子が最も溶解しており、次いで、架橋ゲル化が起こる TiO_2 ナノ粒子が溶解している。固相試料の測定結果によると、 TiO_2 ナノ粒子のミクロ構造の変化は起こっていないが、架橋ゲル化が進行するだけあって、表面からの溶解は進行していることが明らかとなった。

一方、色変化が起こる CeO_2 ナノ粒子や大量の気泡を生成する ZrO_2 ナノ粒子は溶解が殆ど起こっておらず、固相試料の測定結果と傾向は一致している。また、 HNO_3 処理の場合、 ZnO ナノ粒子の溶解は $1700 \mu\text{g mL}^{-1}$ にも達し、アモルファス化する ZrO_2 ナノ粒子の約 $60 \mu\text{g mL}^{-1}$ や、 $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ レベルしか溶解しない他のナノ粒子に比べて突出している。これは、酸処理によって、 Zn(II) から Zn(IV) への酸化が劇的に進んだことが要因であると考えられる。

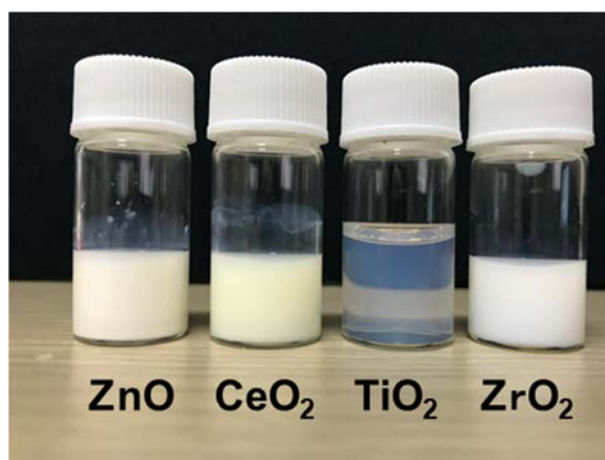


図 3.1-1 金属酸化物ナノ粒子分散液の初期状態

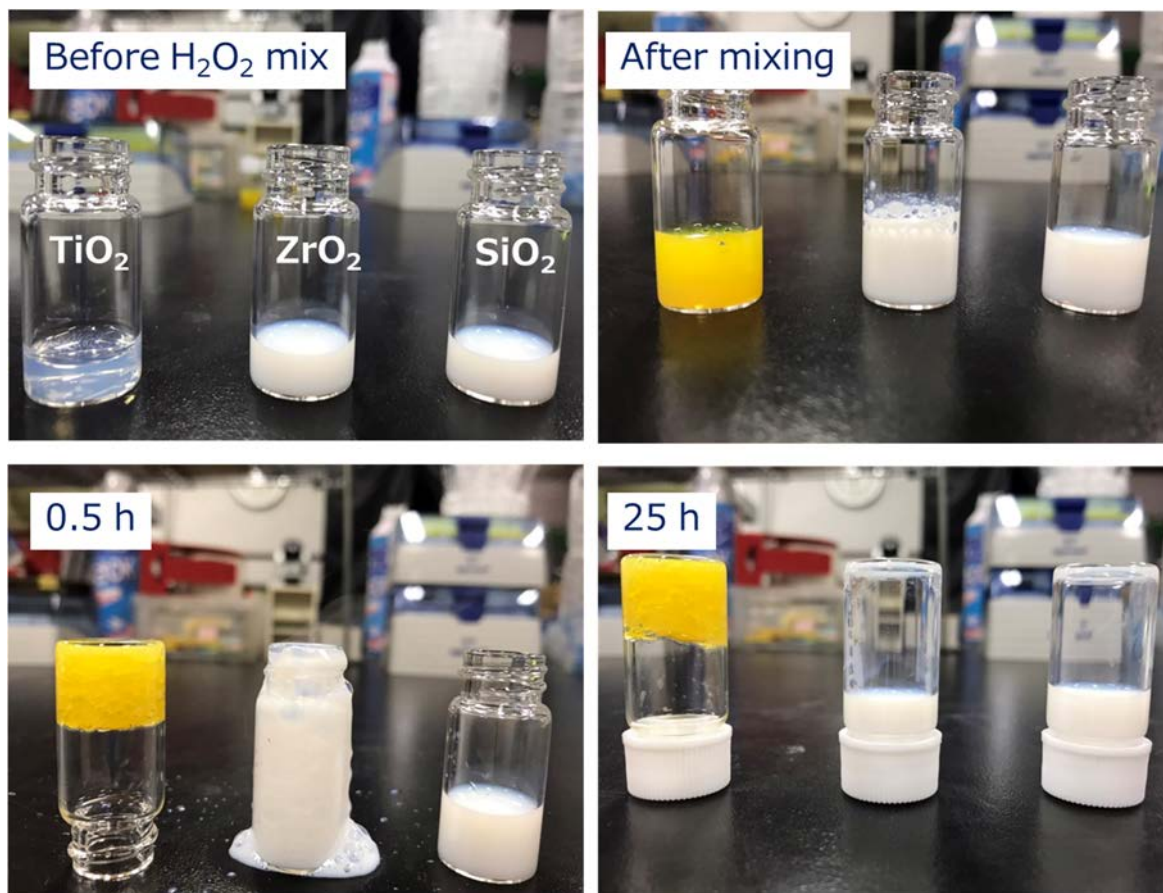


図 3.1-2 16 %H₂O₂ 混合後の金属酸化物ナノ粒子分散液の変性の様子と経時変化

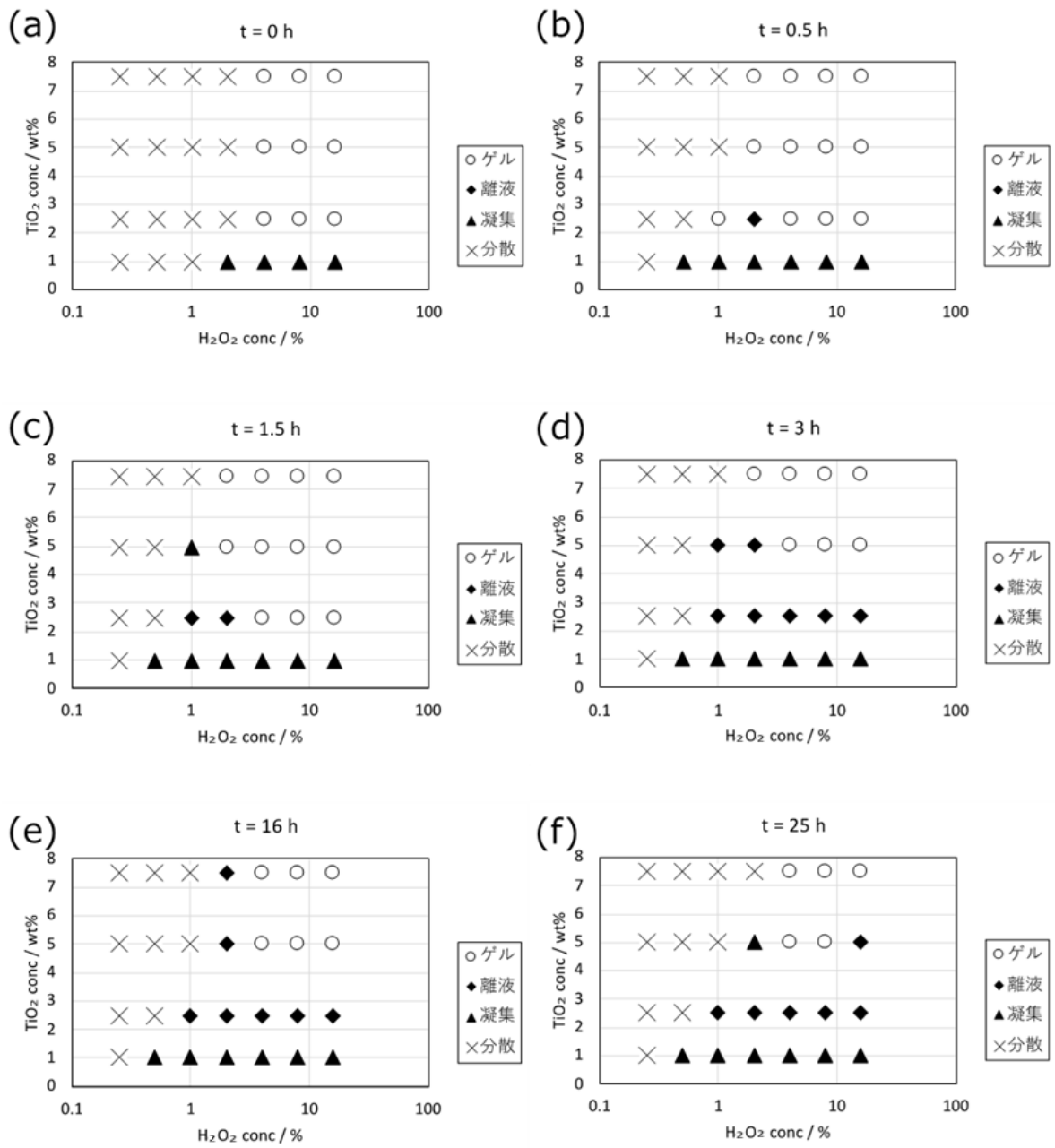


図 3.1-3 TiO_2 ナノ粒子と H_2O_2 濃度及び反応時間との関係

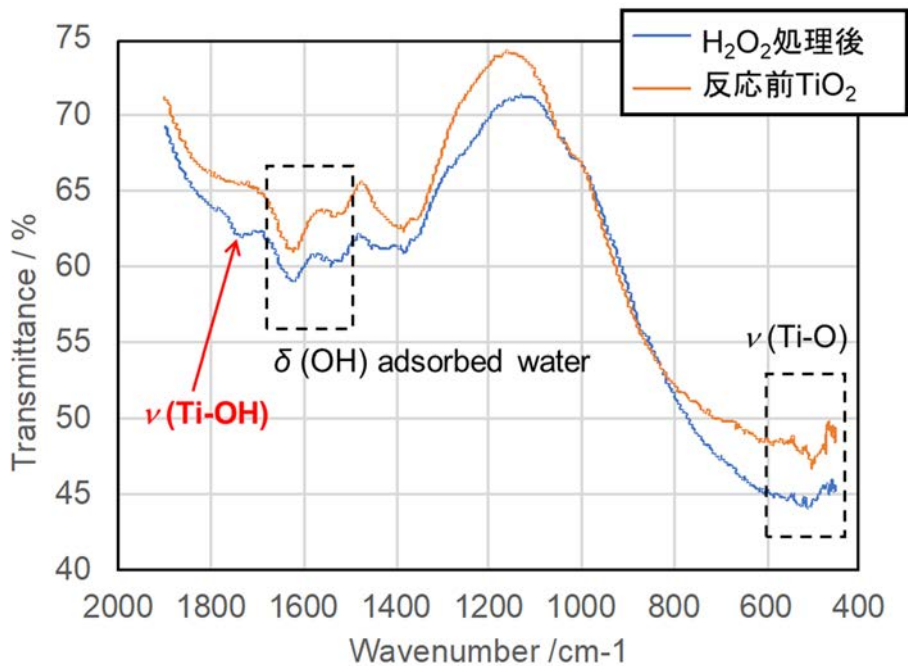


図 3.1-4 金属酸化物ナノ粒子の反応溶液処理後の IR スペクトル

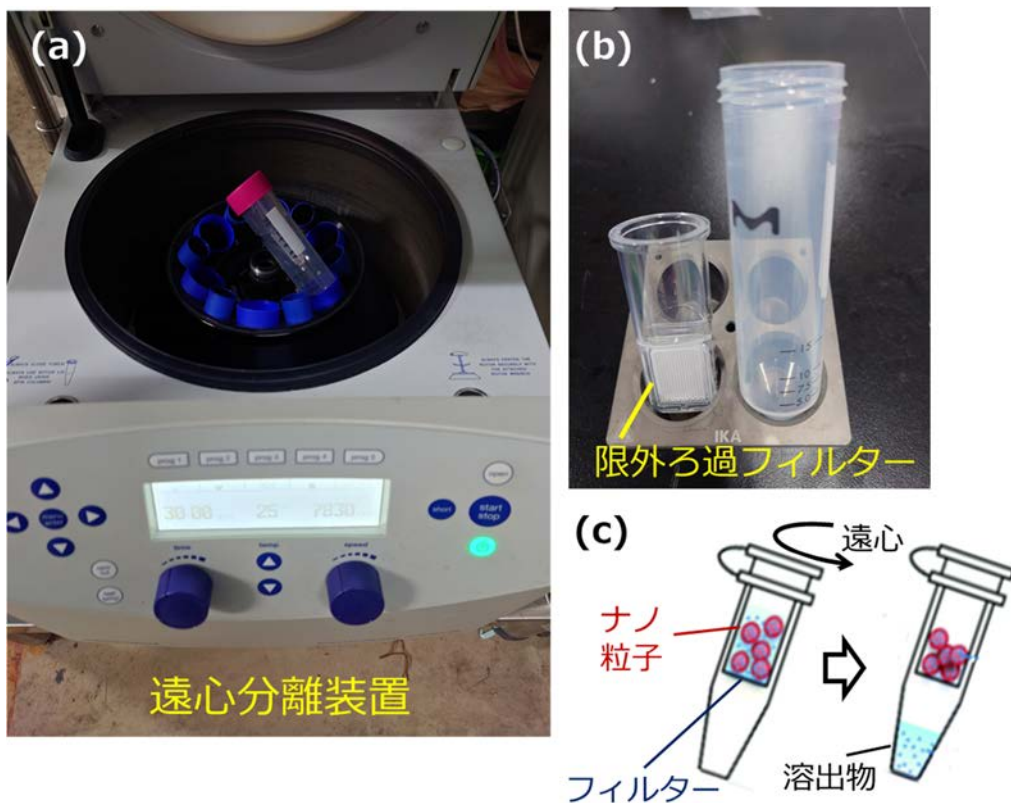


図 3.1-5 マイクロ限外ろ過を用いた装置及びプロセス：
 (a)遠心分離装置 (b)フィルターデバイス (c)限外ろ過

3.1.2 模擬燃料デブリ粒子の検討（連携先：原子力機構）（令和4年度）

(1) 令和4年度実施内容及び成果

核燃料物質を含む模擬燃料デブリペレットを合成し、それを事業所外へ輸送するためには、化学的な作業のみならず、核燃料物質計量管理に係る事務的手続きが不可欠であり、十分な時間が必要となる。原子力機構と東京工業大学との間では、模擬燃料デブリペレットを合成、分析及び輸送した実績がある（英知事業（研究人材育成型廃炉研究プログラム））ことから、東京工業大学と議論を行い、同様の焼結法を用いて、Zr と U とを含む組成の異なる模擬燃料デブリペレットを合成すると共に、既郵送の模擬燃料デブリペレットの一部は本研究にて利用することとした。

以下の作業手順により、U/Zr 比が 7:3 となる模擬燃料デブリペレットを 6 個合成した。

① U_3O_8 の分取と粉砕

原子力機構が所有する U_3O_8 原料粉末をフード内で所定量分取し、乳鉢にて粉砕した。粉砕後の粉末は、酸素濃度を 1 ppm 程度に管理した Ar 雰囲気グローブボックス内へ移動した。

② U_3O_8 から UO_2 への還元

グローブボックス内に設置された C/C コンポジット（Carbon Fiber Reinforced Carbon Composite：炭素繊維強化炭素複合材料）加熱炉を用いて、Mo 製のつぼに入れた U_3O_8 粉末を、Ar/20 % H_2 気流中、850 °C で 4 時間加熱し、 UO_2 粉末に転換した。

③ $(U_{0.7}, Zr_{0.3})O_2$ の混合

グローブボックス内で、 UO_2 と ZrO_2 （98 %、高純度化学）粉末をモル比で 70 : 30 になるように計量した後、メノウ乳鉢で 30 分程度混合した。その後、遊星ボールミルでさらに粉砕混合を行った。遊星ボールミルの運転条件は以下の通りとした。

- ・ ジルコニア容器、ボール
- ・ 200 rpm で 10 分間×1 回
- ・ 300 rpm で 10 分間×1 回
- ・ 400 rpm で 5 分間×8 回

④ $(U_{0.7}, Zr_{0.3})O_2$ の成型及び焼結

UO_2 と ZrO_2 の混合粉末を、タンガロイ製のダイスを用いて直径 10 mm×厚さ約 2.4 mm に圧縮成型した。圧縮時の圧力は約 150 MPa とし、同条件で 6 個のペレットを作製した。成型したペレットを Mo 製のつぼに装荷し、C/C コンポジット加熱炉を用いて Ar 雰囲気下にて、 1750 ± 10 °C で 6 時間保持し、固溶体化処理と焼結処理を同時に行った。

焼結後の $(U_{0.7}, Zr_{0.3})O_2$ ペレット（6 個）の寸法をマイクロメータで、重量を精密天秤で測定した。また、これらの寸法及び重量から相対密度を算出したところ、表 3.1-1 に示す結果が得られた。相対密度は 90 % を下回っているものの、試料間でのばらつきは少なく、比較的均質なペレット試料が合成されたと考えられる。

表 3.1-1 (U_{0.7}, Zr_{0.3})O₂ペレットの寸法、重量及び相対密度の評価結果

No.	直径	高さ	重量	相対密度
	mm	mm	g	%
1	8.67	2.22	1.126	88.9
2	8.65	2.21	1.125	89.4
3	8.66	2.22	1.125	89.3
4	8.66	2.22	1.124	88.9
5	8.76	2.24	1.128	86.7
6	8.75	2.23	1.129	87.1

U/Zr 比が 3 : 7 となる模擬燃料デブリペレットを、(U_{0.3}, Zr_{0.7})O₂ も (U_{0.7}, Zr_{0.3})O₂ ペレットと同様の手順で合成できる。Ar 雰囲気グローブボックス内にて、UO₂ と ZrO₂ 粉末をモル比で 30 : 70 になるよう秤量し、メノウ乳鉢で 30 分程度混合した後、遊星ボールミルでさらに粉碎混合した。UO₂ と ZrO₂ の混合粉末を約 150 MPa の圧力で圧縮成型した後、Mo 製るつばに装荷し、C/C コンポジット加熱炉を用いて高純度 Ar 気流中 1750 ± 10 °C で加熱・保持して固溶体化と焼結を同時に行った。

合成したペレットの結晶構造解析及び断面観察は、それぞれ XRD 測定及び SEM 測定にて行った。測定用サンプルは、同様の焼結法で厚さ 1.3 mm のペレット (U_{0.7}, Zr_{0.3})O₂ を合成した後、それを乳鉢で粉碎して調製した。この時、粉末は XRD 用、小片は SEM-EDS (Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : 走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法) 用とした。XRD 測定の結果を図 3.1-6 に示す。UO₂ の結晶構造に対応すると思われる (111) 面、(200) 面、(220) 面、(311) 面のピークが、28°、33°、47°、56° 付近にそれぞれ観測されており、さらに、ZrO₂ の結晶構造に対応すると思われる (-111) 面と (002) 面のピークも観測できる。これらのピークから U と O の割合を算出すると U_{1.78}O_{4.8} となり、(U_{0.7}, Zr_{0.3})O₂ の U と O の比率に極めて近いことから、(U_{0.7}, Zr_{0.3})O₂ が合成できているものと考えられる。

SEM-EDS 測定においては、(U_{0.7}, Zr_{0.3})O₂ の小片をそれぞれ光硬化樹脂にて固めた後、切断、鏡面研磨した上で、必要に応じて Au コート処理し、これらの断面を分析した。SEM-EDS 測定の結果を図 3.1-7 に示す。(U_{0.7}, Zr_{0.3})O₂ ペレット表面に存在する元素は U が支配的であるが、表面の一部に Zr が高濃度に存在している状態が観測された。各部位を EDS 測定したところ、U 支配及び Zr 支配のいずれの部位からも U と Zr 両方の信号が得られた。UO₂-ZrO₂ 擬二元系状態図 [11] に基づくと、本実験で採用した合成温度 1750 °C では、(U_{0.7}, Zr_{0.3})O₂ は立方晶として単相のまま保持されるはずである。しかし、SEM 画像では、U 酸化物相と Zr 酸化物相とが不均質な状態で存在している領域が一部存在していることから、合成した模擬燃料デブリペレットは、U と Zr の固溶体が支配的であるものの、一部分相した構造を有していると言える。これは、合成後のペレットを徐冷した場合に起こ

り得る U リッチの立方晶 $(U, Zr)O_2$ と Zr リッチの正方晶 $(Zr, U)O_2$ との相分離に起因するものと考えられる。

一方、 $(U_{0.3}, Zr_{0.7})O_2$ ペレットにおいては、Zr が U 量に比して多いため、図 3.1-8 に示すように、大きな凝集相は見られない。また、 $(U_{0.7}, Zr_{0.3})O_2$ 同様、いずれの部位を EDS 測定しても、U と Zr 両方の信号が得られる。したがって、 $(U_{0.3}, Zr_{0.7})O_2$ ペレットも U と Zr との固溶体が支配的であるが、一部分相した領域が共存していると考えられる。

合成した $(U_{0.7}, Zr_{0.3})O_2$ ペレットはグローブボックス内でパックした後、輸送物の健全性が損なわれないように梱包した。また、核燃料物質の計量管理及び輸送に係る所定の手続きを行った上で、L 型輸送容器 1 基を用いて原子力機構原子力科学研究所から東京工業大学（大岡山キャンパス）まで陸上輸送した。

また、東京工業大学で実施した「3.1.1 マイクロ限外ろ過による固液分離」の結果を踏まえ、令和 5 年度における模擬燃料デブリの微粒子化に向けた準備を行った。具体的には、遊星ボールミルを用いた微粒子化を実施する場合の課題として、ボールサイズ、ボール数、作業雰囲気等が挙げられる。

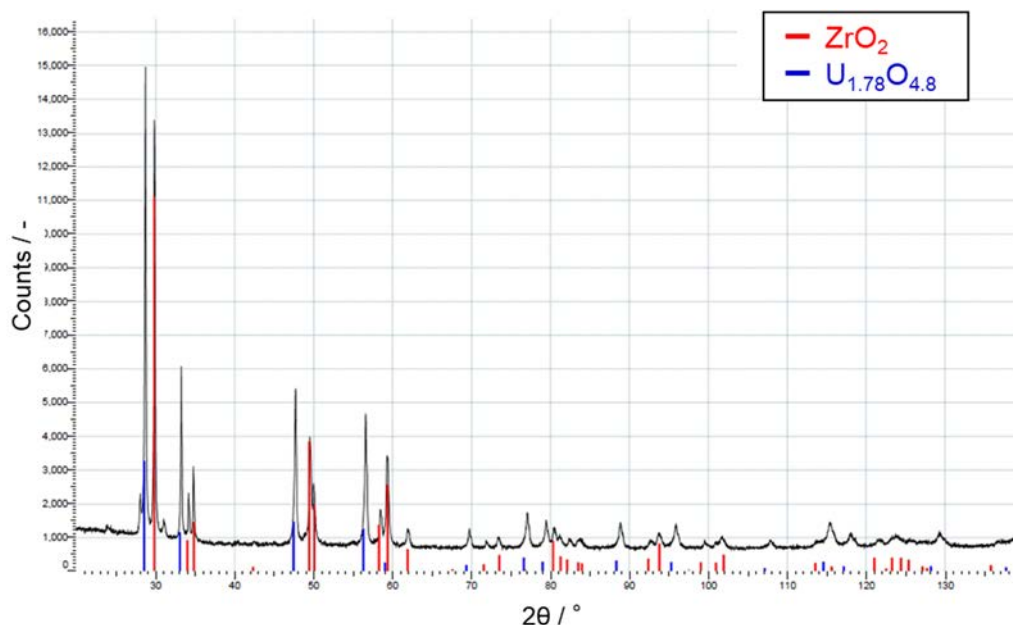


図 3.1-6 模擬燃料デブリペレット $(U_{0.7}, Zr_{0.3})O_2$ の XRD スペクトル

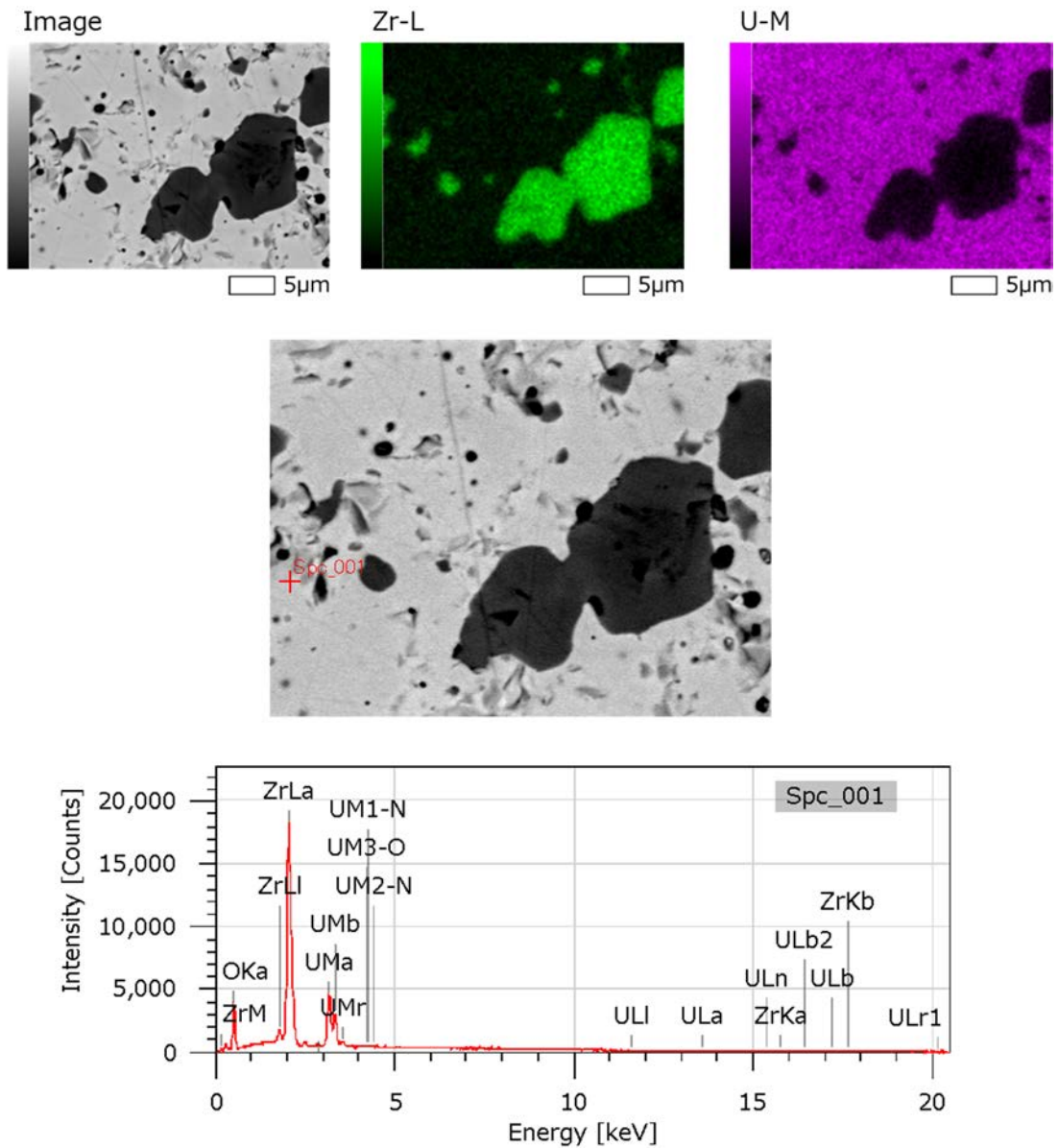


図 3.1-7 模擬燃料デブリペレット ($(U_{0.7}, Zr_{0.3})O_2$) の SEM 画像及び EDS スペクトル

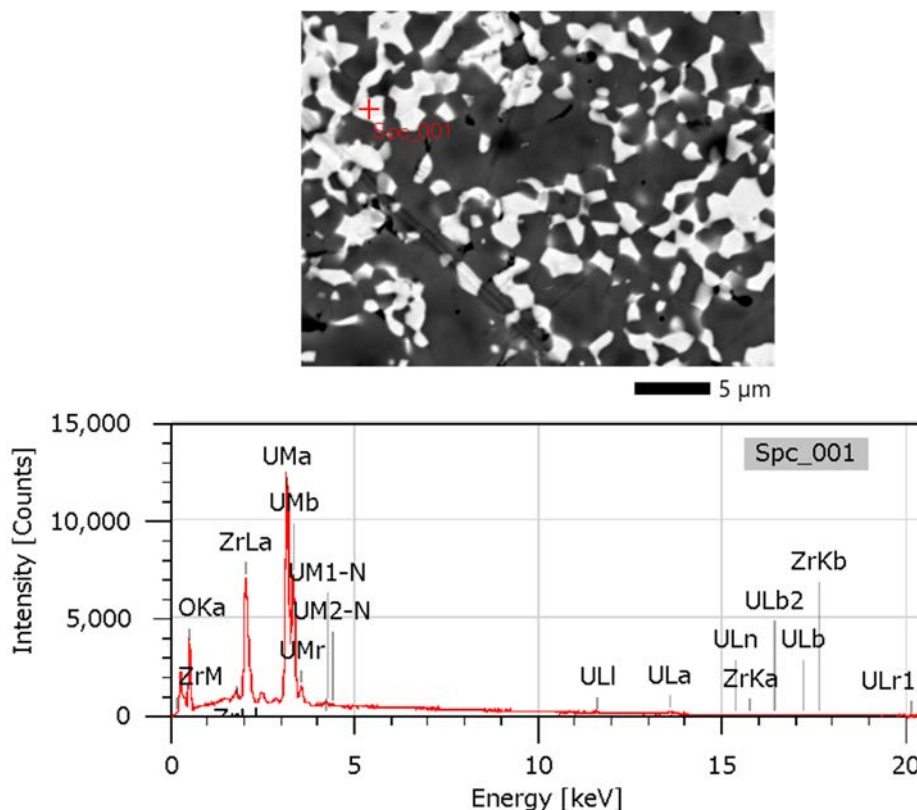


図 3.1-8 模擬燃料デブリペレット ($U_{0.3}, Zr_{0.7}O_2$) の SEM 画像及び EDS スペクトル

3.1.3 まとめ

限外ろ過法を利用し、金属酸化物ナノ粒子 (TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , ZnO) のコールド溶解試験を実施した。これらのナノ粒子の溶解挙動について解析すると共に、溶解に与える粒子サイズ、反応時間、反応溶媒 (水、 H_2O_2 、 HNO_3) の効果について評価することに成功した。その結果、金属酸化物ナノ粒子と反応溶媒との組み合わせによって、ナノ粒子の変性挙動は異なるが、特に、 H_2O_2 処理がナノ粒子の変性を強く引き起こす傾向にあることを見出した。

また、東京工業大学との議論に基づき、焼結法により、Zr と U とを含む模擬燃料デブリ ($U_{0.7}, Zr_{0.3}O_2$) ペレットを合成することに成功した。焼結後の ($U_{0.7}, Zr_{0.3}O_2$) ペレットの寸法と重量の測定及び相対密度の評価結果から、相対密度は 90 % を下回ったが、試料間でのばらつきは少なく、比較的均質な試料が得られたことが明らかとなった。また、それらの結晶構造解析及び断面観察を実施すると共に、合成物を東京工業大学へ輸送した。

3.2 凝集ダイナミクス分析（令和4年度）

3.2.1 凝集ダイナミクス分析（令和4年度）

(1) 令和4年度実施内容及び成果

凝集ダイナミクス用マイクロデバイスの加工は図 3.2-1 に示す通りフォトリソグラフィ及びウェットエッチングにて実施した。具体的には以下の手順で加工した。

- ① 石英基板（信越化学工業 VIOSIL-SX、30 mm × 70 mm、厚さ 0.7 mm）上に、ネガ型レジスト SU-8（東京応化工業製：光感光性のエポキシ樹脂ベース材料）を 2~3 mL スポイトで滴下した後、スピコート用を用いて、500 rpm で 5 秒、3000 rpm で 30 秒のステップでスピコートした。その後、ホットプレート上で 95 °C、45 分間ポストベイクした。これにより、ガラス基板上に膜厚 40 μm の SU-8 を固定化した。
- ② 正方形のチャンバー（1.5 cm 角）とそれを繋ぐ直線型流路（幅 5 mm、長さ 12 cm）から成るパターンをフォトマスクとして、①で作製した SU-8 固定化基板の上から、マスクライナーを用いて光照射を行った。波長は 365 nm、光強度は 50 W、照射時間は 75 秒とした。
- ③ 光照射後の SU-8 固定化基板をホットプレート上で 95 °C、3 分間ハードベイクした。露光部の SU-8 レジストは変質・重合しており、ハードベイクによりしっかりと固化される。
- ④ SU-8 固定化基板を現像液（SU-8 developer; Kayaku Advanced Materials, Inc.）に 15 分間浸漬した。露光されていない部位の SU-8 はエッチングされ、除去できた。
- ⑤ この SU-8 マイクロパターン基板周囲をセロハンフィルムテープで囲み、そこに PDMS の主剤と架橋剤を 10 : 1 の量比で投入し、上部に石英基板を置くことで、PDMS ゲル状溶液を挟み込んだ。その後、ホットプレート上で 80 °C、90 分間静置した。PDMS の熱硬化が進行し、ゲル状の溶液は硬化する。
- ⑥ PDMS 硬化後、上下の石英基板を剥離すると、SU-8 鋳型も石英ガラス基板と一緒に剥がれるため、凹型マイクロパターンを有する PDMS 基板が得られる。
- ⑦ 溶液の導入口を有する PDMS 基板も、同様の手順で作製した。石英ガラス基板周囲をセロハンフィルムテープで囲み、そこに PDMS の主剤と架橋剤を 10 : 1 の量比で投入した後、チューブユニットを挿し込み、ホットプレート上で 80 °C、90 分間静置して、溶液導入用 PDMS 基板とした。チューブユニットは、異なる径を持つテフロン（ソフト材）、PEEK（ハード材）及びシリカキャピラリーを段階的に組み合わせたチューブであり、シリンジポンプと接続することが可能である。
- ⑧ ⑥で作製したマイクロパターンを持つ PDMS 基板と、⑦で作製した溶液導入用 PDMS 基板とを 80 °C で熱融着させた。この時、2 つの PDMS 基板の間には少量の PDMS ゲル状溶液（主剤：架橋剤 = 10 : 1）を滴下しておくことで、均一かつ強固に基板同士を接合させることができた。これを凝集ダイナミクス用マイクロデバイスとして使用した。

このマイクロデバイス上にある 2 つのチューブユニットからキャピラリーチューブを介してそれぞれ別のシリンジに接続させた。これにより、2 つのシリンジ中の異なる 2 液を、シリンジポンプを用いて同時にマイクロ流路内に送液し、マイクロチャンバー内で衝突させることが可能となった。また、マイクロデバイスを顕微鏡下の設置することにより、マイクロチャンバー内で起こる現象を顕微鏡や高速度カメラにて観測することが可能となった。

そこで、項目 3.1.1「マイクロ限外ろ過による固液分離」の結果を踏まえ、2.5 wt%の4つの金属酸化物ナノ粒子分散液 (TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 ZnO) と反応溶媒 (H_2O_2) とを、左右のチューブユニットから流速 $10 \mu\text{L min}^{-1}$ にてマイクロ流路内に送液し、マイクロチャンバー内で衝突させる試験を実施した。また、衝突後の溶液の変化は顕微鏡等を用いて観察した。

均一分散溶液である金属酸化物ナノ粒子分散液を反応溶液と接触させると、ナノ粒子の変性や溶解と共に、凝集・沈殿も進行する。マイクロチャンバー内で取り扱う液量はおおよそ 1 mL の水溶液であるため、溶液の屈折率の関係で顕微鏡下ではほぼ透明となり、たとえ凝集体が形成されたとしても白色あるいは薄黄色であるため、観測に困難さが伴う。そこで、凝集の様子を顕微鏡及び高速度カメラ等で観測し、観測動画のキャプチャ画像の輝度変化から凝集度を解析する手法を考案した。

顕微鏡下に置いたマイクロチャンバー部に白色光を照射し、その様子を CCD カメラ及び高速度カメラで連続的に撮影した後、数秒ごとに画像を切り取った。画像ソフトを用いて、各画像の輝度をピクセルごとに数値化し、反応開始直後からの輝度差を相対凝集量として定義した。マイクロチャンバー内に 2 液が導入されて接触した時間が、反応時間 0 である。マイクロチャンバー画像及びピクセルの経過変化の結果から、反応直後はチャンバー内の輝度分布はほぼ均一であるのに対し、時刻 T 秒経過後にはチャンバー内の一部に輝度変化が生じており、透明な溶液ではなくなったことが分かった。この測定によって、各反応時刻における輝度差のヒストグラムが得られた。輝度差 0 はマイクロチャンバー内で凝集等による変化起こっておらず、反応直後の輝度と変化がないことを意味している。時間の経過に伴って、凝集等に伴う溶液の濁度変化が起こるため、回折光が変化して輝度が変わり、大きな輝度差の方向に進んでいる様子が確認できた。

すべての金属酸化物ナノ粒子 (TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 ZnO) に対して同様の測定を実施し、得られた輝度差のヒストグラムから算出した相対凝集量を反応時間に対してプロットした。その結果、 TiO_2 ナノ粒子は溶液接触後 1 分程度で輝度の変化が始まり、輝度差は急激に増加し、約 10 分には平衡に達する傾向を示した。溶解試験で示した通り、 H_2O_2 処理によって TiO_2 ナノ粒子は急激に架橋ゲル化し、黄色のペルオキシチタン水和物を形成する。すなわち、輝度差が増加する挙動は粒子同士の凝集ではなく、架橋ゲル化に起因するものと言える。

CeO_2 ナノ粒子と ZnO ナノ粒子においては、時間の経過と共に微粒子が出現し始め、輝度差は緩やかに増加した。25 分程でマイクロチャンバー内前面に析出した粒子が観測され、輝度差の変化が終了した。これらの結果から、いずれのナノ粒子も徐々に凝集が進行したと考えられる。しかし、 CeO_2 ナノ粒子の輝度差変化の方が ZrO ナノ粒子により高い直線性を有している。この要因として、 CeO_2 ナノ粒子は H_2O_2 との反応による表面電荷の変化に依存して進行するのに対し、 ZnO ナノ粒子は H_2O_2 との反応による ZnO_2 への酸化と溶解が進行することが挙げられる。そのため、 ZnO ナノ粒子の輝度差の変化は、反応後 10 分後から加速度的に進んでいる様子が確認できる。

一方、 ZrO_2 ナノ粒子は時間が経過しても輝度差が殆ど変化しなかったことから、凝集は起こっていないことが分かった。溶解試験においても、 ZrO_2 ナノ粒子と H_2O_2 との接触によ

る大量の気泡発生は起こるものの、溶解は殆ど起こっていなかったことから、ZrO₂ ナノ粒子の変質は起こりにくく、触媒として働くものと考えられる。

凝集に係る速度論的評価を行うため、輝度差の変化をすべて凝集によるものと仮定し、輝度差の対数と反応時間とのプロットを取り、そのフィッティングの傾きから単位時間当たりの凝集速度 $k(\text{sec}^{-1})$ を求めることとした。その結果、TiO₂ ナノ粒子と ZrO₂ ナノ粒子は反応初期のみ傾きを取ることができるが、CeO₂ ナノ粒子と ZnO ナノ粒子においては反応の初期から終期まで高い直線性が得られ、凝集は 1 次反応で進んでいることが示唆された。得られた TiO₂、CeO₂、ZrO₂、ZnO ナノ粒子の $k(\text{sec}^{-1})$ 値はそれぞれ、 $k = 18.7 \times 10^{-3}$ 、 2.67×10^{-3} 、 3.67×10^{-3} 、 4.28×10^{-3} であった。TiO₂ ナノ粒子の凝集（架橋ゲル化）の初速が突出して速いが、それ以外のナノ粒子が凝集する速度はミリ秒スケールであると推測される。

しかし、凝集速度は、ナノ粒子のサイズや濃度にも強く影響されると考えられ、より正確な速度論的議論を行うためには、評価するパラメータを増やした上で検討していく必要がある。また、反応中に発生する気泡が画像観察（輝度差）に悪影響を与え、計測精度を低下させることから、マイクロデバイスの高度化も併せて必要になる。

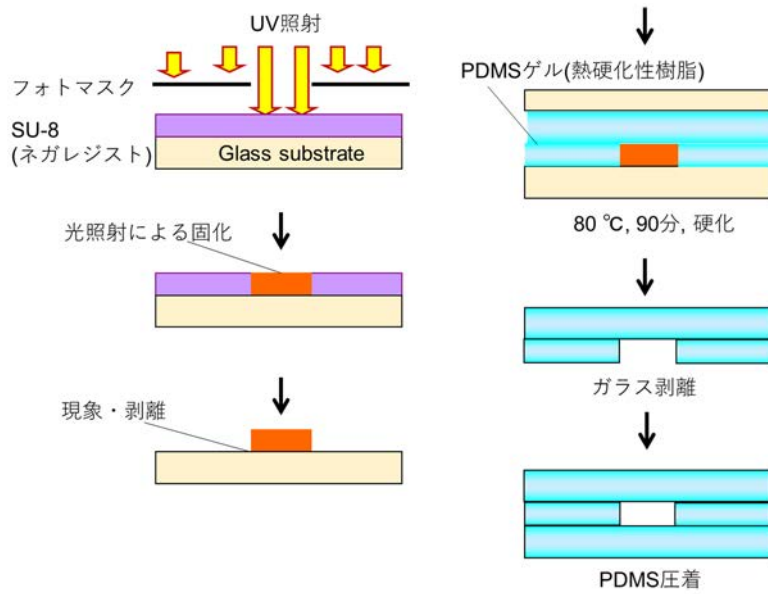


図 3.2-1 凝集ダイナミクス分析用マイクロチップ加工の概要図

3.2.2 まとめ

フォトリソグラフィとウェットエッチング法を利用して、PDMS 直線型のマイクロ流路を作製した。そのマイクロ流路内に金属酸化物ナノ粒子分散液 (TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 ZnO) と H_2O_2 水溶液とをそれぞれを導入し、流路内で衝突させると共に、その反応の様子を顕微鏡や CCD カメラあるいは高速度カメラで観測するシステムを構築した。また、各反応時間において得られた観察画像の輝度変化から、相対凝集量を解析する手法を考案し、各ナノ粒子の凝集速度を求めることに成功すると共に、粒子の種類に応じて反応速度が異なることを見出した。

3.3 ナノ表面微構造解析（再委託先：学校法人早稲田大学（以下、「早稲田大」という。）（令和4年度）

3.3.1 ナノ表面微構造解析（令和4年度）

(1) 令和4年度実施内容及び結果

東京工業大学との議論に基づき、金属酸化物ナノ粒子としてTiO₂、CeO₂、ZrO₂、ZnOを、反応溶媒として水、H₂O₂、HNO₃を選定した。これらの金属酸化物ナノ粒子分散液と反応溶媒とを遠心チューブ内でそれぞれ等量混和した後、30分反応させた。次に、遠心チューブを遠心分離装置に導入し、20℃、8000rpmにて1時間遠心分離した。なお、試料によっては、マイクロ限界ろ過フィルター付の遠心チューブを用いて分離した。遠心後、固体試料は遠心チューブ底に沈殿するので、上澄み溶液を除去した後、真空検体乾燥器を用いて終夜減圧乾燥することで、反応後の固相のみを回収した。これらの回収試料の表面性状及び微構造を調べるため、試料をメノウ乳鉢にて粉碎処理した後、SEM測定及びXRD測定を実施した。なお、水処理では白色のTiO₂は、H₂O₂処理によって黄色沈殿に変化した。CeO₂はH₂O₂処理により淡黄色から濃黄色に色変化するが反応中にゲル化や気泡発生は見られなかった。なお、CeO₂のみ回収量が少ないが、初期分散液中のCeO₂濃度が少なかったことが原因であると考えられる。

反応前後の金属酸化物ナノ粒子の表面性状を観察するためにSEM測定を行った。SEM装置はショットキー電界放出形SEM（JELO製、JSM-7001F）を用い、加速電圧は15kVとした。測定対象が金属酸化物ナノ粒子であるため、まずSEM分析の最適化を実施した。具体的には、①SEM測定用の試料前処理、②測定試料のチャージアップを防ぐためのスパッタ条件、③測定倍率を検討した。

①については、試料にH₂O₂が残存していると分解に伴って気泡が発生し、真空中でのSEM測定に悪影響を与えるリスクがある。特に、ZrO₂やZnOの場合は大量の気泡が発生する。そこで、反応後の試料は数日間の真空乾燥を行うことで、残存H₂O₂の分解反応を完了させ、かつ気泡を完全に除去することとした。

また、②については、AuあるいはPtが有効なスパッタターゲット材として考えられる。AuとPtのスパッタ時間と蒸着膜厚について調べたところ、Auの方がPtよりも数倍速く蒸着されることが分かった。本測定対象試料は10nmスケールのナノ粒子であることから、過剰な膜厚のスパッタは好ましくない。よって、より精緻な膜厚制御が可能なPtをターゲット材として選択した。スパッタ装置はJEOL製AJFC-1600を用い、試料ターゲット距離60mm、20mAで90秒スパッタすることにより、Ptを1.69nm蒸着できることを確認した。

さらに、③については、①及び②の条件で作製した金属酸化物ナノ粒子試料をSEM観察し、測定倍率は50,000から300,000の間で調整すれば、±1～3nmの精度で分析できることを確認した。最適化した分析条件で測定した各金属酸化物ナノ粒子のSEM画像結果を図3.3-1～図3.3-4に示す。

TiO₂ナノ粒子の場合、水処理及びHNO₃処理後に回収・乾燥すると10nm粒子が凝集した塊として観測されたが、H₂O₂処理後のナノ粒子には大きな凝集体は少なく、10～30nm程の微粒子が大量に分散した状態であった。東京工業大学での分析によれば、TiO₂ナノ粒子をH₂O₂と反応させると、TiO₂の架橋ゲル化に伴うペルオキシチタン水和物の生成が進行することから、TiO₂ナノ粒子表面状態は変化し、分散性が高まったことが要因と考えられる。

CeO₂ ナノ粒子の場合、いずれの反応溶液で処理しても、CeO₂ 特有の立方晶系螢石構造が観測され、その粒径は 10~50 nm 程であった。また、TiO₂ で見られたような H₂O₂ による明確な変化は観測されず、CeO₂ ナノ粒子の表面性状に大きな変化は生じないものと考えられる。

ZrO₂ ナノ粒子の場合、10 nm サイズの単斜晶系粒子が凝集した 100 nm 程の凝集体として観測された。反応溶媒に関わらず、凝集体の様子は類似しているものの、H₂O₂ 処理においては、凝集体同士がさらに近接した集合体状態を取っていることが分かった。

六方晶系ウルツ型構造を取る ZnO ナノ粒子の場合、水処理及び HNO₃ 処理においては、10 nm 程のナノ粒子が相互に変性・融解して繋がったような 100 nm サイズのプレート状の粒子を形成している様子が確認された。一方、H₂O₂ 処理においては、プレート上の粒子を形成することなく、10 nm 程の粒子同士が凝集している状態にあることが分かった。すなわち、ナノ粒子の表面性状が変化する反応溶媒の種類や組み合わせが存在していると考えられる。

そこで、これらの金属酸化物ナノ粒子の微構造に反応溶媒が与える影響について、XRD 測定により調べることにした。反応溶媒（水、H₂O₂、HNO₃）処理後の金属酸化物ナノ粒子（TiO₂、CeO₂、ZrO₂、ZnO）の XRD スペクトルは、デスクトップ XRD 装置 MiniFlex (Rigaku 製) を用いて測定した。ここで、X 線源は Cu K α 、角度 2 θ は 3°~90° (0.01° ステップ) を用いた。

TiO₂ ナノ粒子は、反応溶媒に関わらず 28°付近に(110)面、36°付近に(101)面、42°付近に(111)面、55°付近に(211)面、70°付近に(301)面に対応するピークが観測されており、アナターゼ型ではなく、ルチル型の結晶構造を有していることが確認できた。また、その結晶構造は、H₂O₂ 添加によっても破壊されていないことが分かった。先に述べた通り、H₂O₂ 添加によって TiO₂ ナノ粒子は架橋ゲル化してペルオキシチタン水和物に変化するものの、粒子表面での反応であり、結晶構造自体が変性する訳ではないと言える。

CeO₂ ナノ粒子も、反応溶媒に関わらず 28°付近に(111)面、33°付近に(200)面、48°付近に(220)面、56°付近に(311)面、70°付近に(400)面、76°付近に(331)面、79°付近に(420)面に対応するピークが観測されており、立方晶系螢石型の CeO₂ 特有の結晶構造は維持されていることが確認できた。H₂O₂ 添加によって CeO₂ ナノ粒子は色変化を起こすことから、表面状態の変化は進行しているが、TiO₂ 同様、粒子の結晶構造自体に影響を与えるものではない。

ZrO₂ ナノ粒子は、いずれの反応溶媒で処理しても、他のナノ粒子に比べてブロードなピークが得られており、また、30°付近に(-111)面と(111)面に帰属される 2 本のピークが出現していることから、初期サンプル自体のアモルファス性が強いものであることが示唆される。

以上の結果と、東京工業大学で実施した項目 3.1.1「マイクロ限外ろ過による固液分離」の結果を踏まえ、特に H₂O₂ が金属酸化物ナノ粒子の表面状態に影響を与えることから、H₂O₂ 処理に伴うナノ粒子の変質機構について、以下のように考察した。

- ① TiO₂ ナノ粒子が H₂O₂ と反応するとチタン酸アニオン [TiO₄]⁴⁻ を経て、水酸化チタン Ti(OH)₄ を形成する可能性があるが、Ti(OH)₄ は白色粉末であることから、黄色ゲルは別の化学形である。一方、本反応においては、[TiO₄]⁴⁻ の加水分解によりペルオキシチタ

ン水和物 $[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})_x]^{2-x}$ ($x = 1\sim 6$)を形成できる。ペルオキシチタン水和物は黄色を呈することが知られており、また、架橋及びゲル化することができる。 H_2O_2 濃度が高く TiO_2 量が多いほど架橋点が増え、ゲル硬度も増大することになる。また、時間経過に伴って H_2O_2 量が減少すると、ゲル強度も低下すると考えられ、実際に得られた現象と一致している。

② ZrO_2 ナノ粒子は H_2O_2 添加により触媒反応が進行し、 O_2 ガスを生成し、それに伴い変質が進む。まず、 H_2O_2 水溶液中で ZrO_2 表面の水酸化(OH 体) が起こり、その後、表面の ZrOH からOHは解離する。解離したOHと ZrOH が反応すると表面はアニオン化(ZrO^-)され、 ZrO^- と H_2O_2 がさらに反応することでペルオキシ化($\text{Zr}(\text{O}_2^{2-})$)することになる。 ZrO_2 ナノ粒子の表面が $\text{Zr}(\text{O}_2^{2-})$ になるが、結晶構造そのものは変化しないため、固相側を分析しても、明確な変化として検出されなかったと考えられる。

③ ZnO ナノ粒子は H_2O_2 添加により酸化反応が急激に進行し、 ZnO_2 ナノ粒子に転換する。酸化できる可能性がある金属元素では同様の現象が起こり得る。例えば、4価Uの UO_2 は H_2O_2 処理により容易に6価U(UO_2^{2+})に酸化されるため、 UO_2 ナノ粒子の場合は、急激な溶解・変質が生じる可能性がある。

④ CeO_2 ナノ粒子は H_2O_2 添加による結晶構造の変化は起こらない。このナノ粒子の変質が起こるには、Ce(IV)がCe(III)に還元される条件が必要と考えられ、表面の酸化還元挙動も金属酸化物ナノ粒子の変質機構の解明には重要な評価指標になり得ると考えられる。

3.3.2 まとめ

様々な反応溶媒(水、 H_2O_2 、硝酸)で処理した金属酸化物ナノ粒子(TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 ZnO)の表面性状や微構造の解析試験をSEMやXRDを用いて実施し、分析条件の最適化と分析精度の確認を実施すると共に、処理に伴うこれらの粒子の表面状態と変質機構について評価することに成功した。

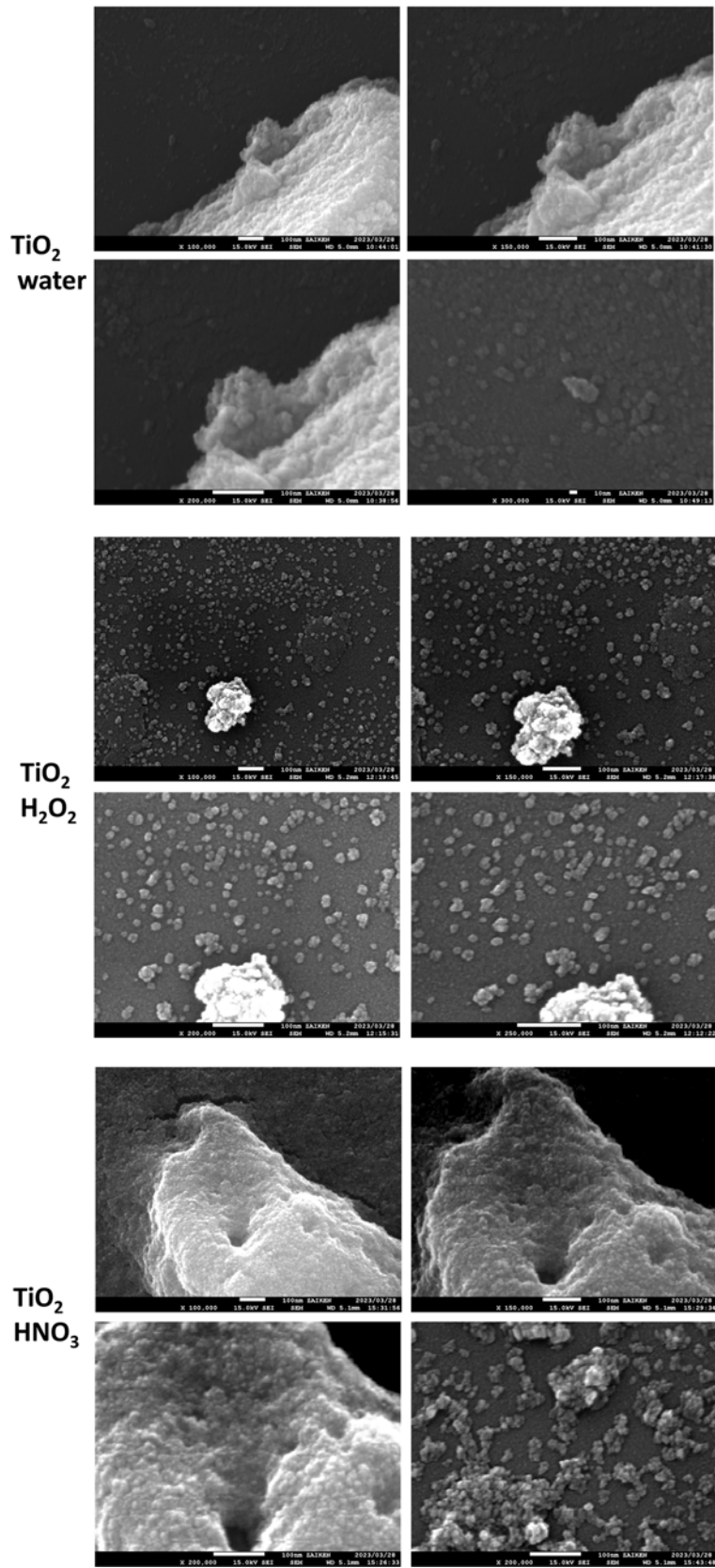


図 3.3-1 反応溶媒（水、 H_2O_2 、 HNO_3 ）処理後の TiO_2 ナノ粒子の SEM 画像

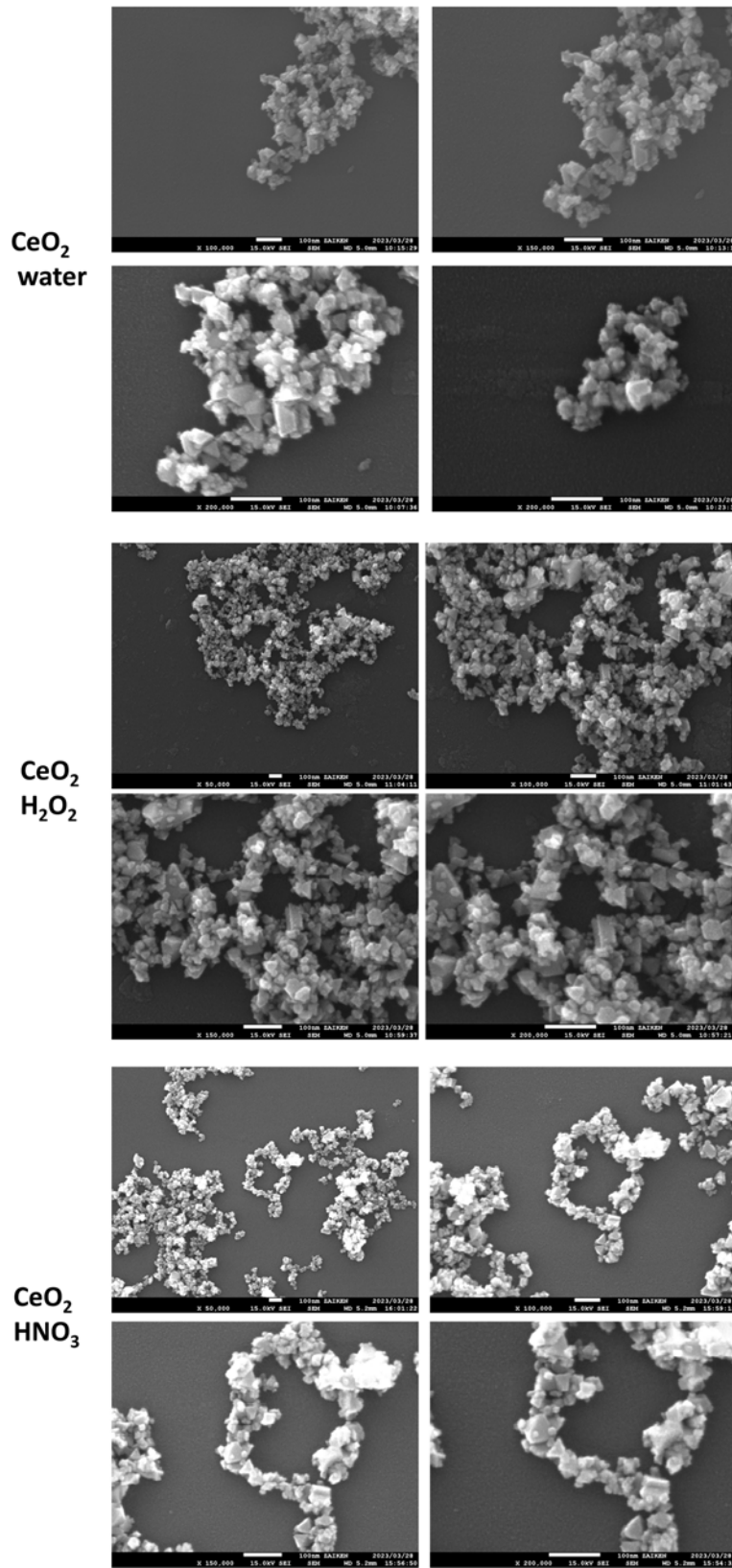


図 3.3-2 反応溶媒（水、 H_2O_2 、 HNO_3 ）処理後の CeO_2 ナノ粒子の SEM 画像

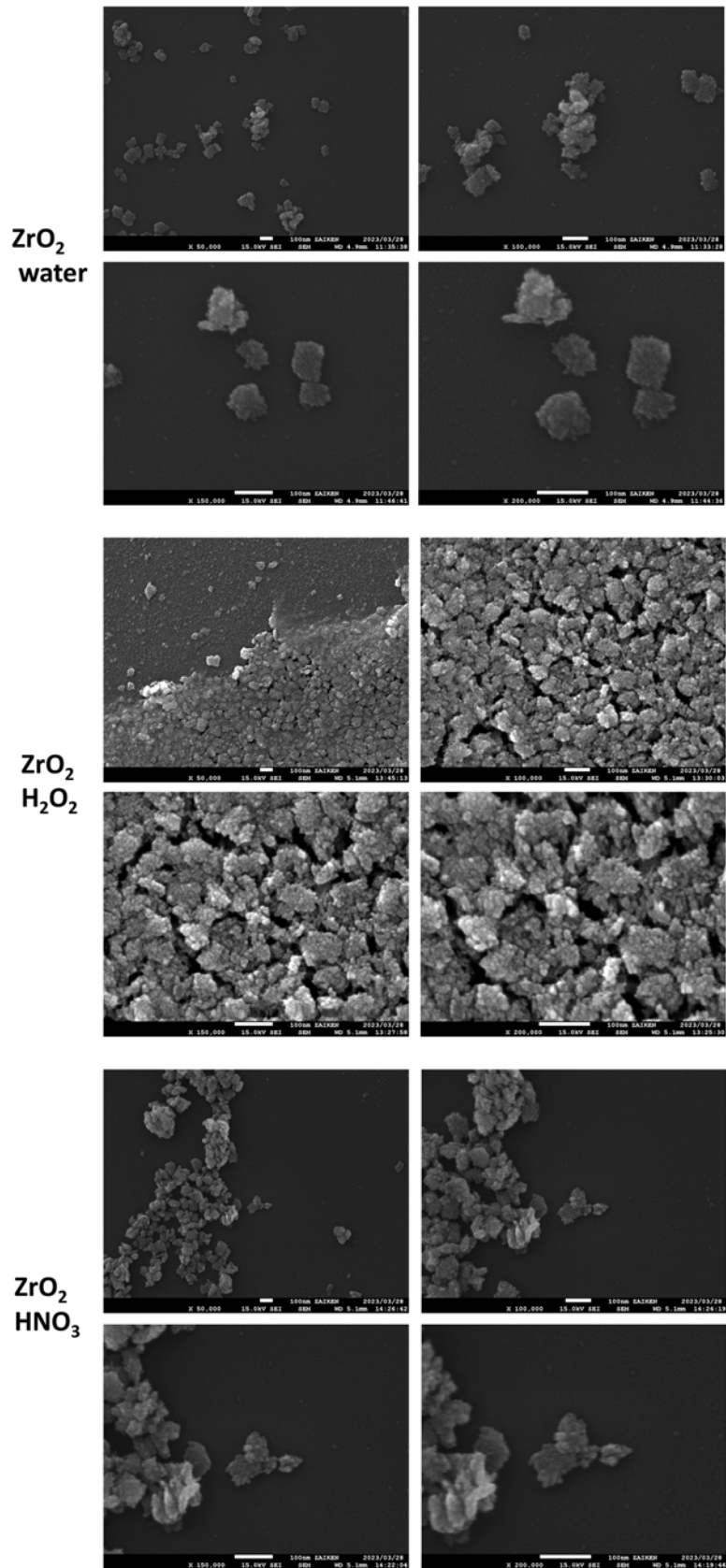


図 3.3-3 反応溶媒（水、H₂O₂、HNO₃）処理後の ZrO₂ ナノ粒子の SEM 画像

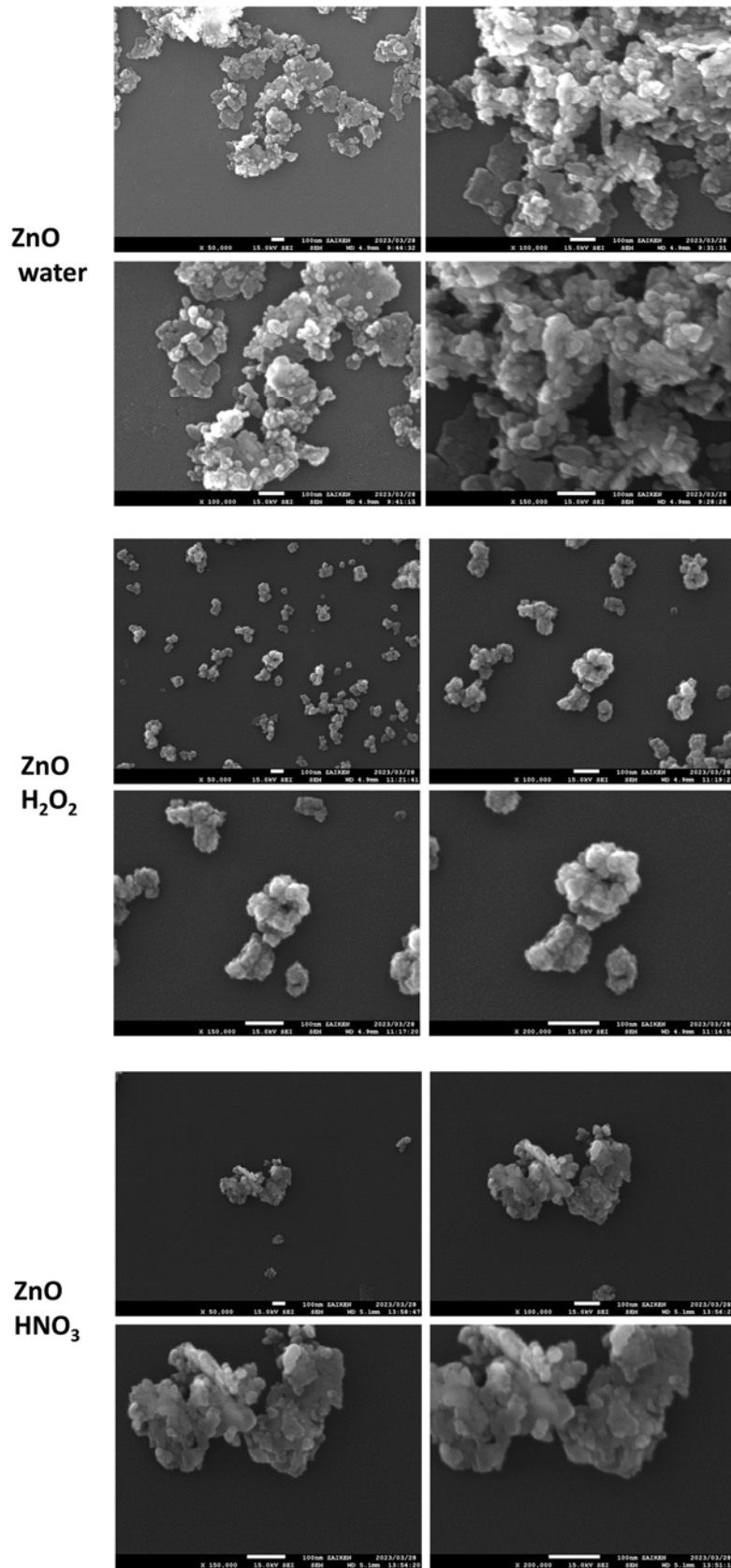


図 3.3-4 反応溶媒（水、H₂O₂、HNO₃）処理後の ZnO ナノ粒子の SEM 画像

3.4 英国側研究成果概要

英国側における研究実施項目は「溶解ダイナミクス分析」と「数理科学的モデリング」の2つがあり、化学工学を専門とする Panagiota Angeli 教授のグループと計算科学を専門とする Eric Fraga 教授のグループがそれぞれ実施している。

マイクロフロー下で反応溶液と金属酸化ナノ粒子分散液とを反応させた後、その回収溶液中に含まれる金属イオンの濃度を測ることにより、溶出した金属イオン濃度の変化をミリ秒レベルから解明し、ナノ微粒子溶解に係る速度論的評価を実現することを目標としている。令和4年度には、反応系の全体構成の検討を行った。金属酸化ナノ粒子分散液（主に CeO_2 ）と反応溶液（主に H_2O_2 ）をそれぞれシリンジポンプにてマイクロ流路内に導入し、T字型コネクタで混合させることで溶解反応を開始させる。反応開始後の溶液中には、溶解していないナノ粒子と、溶解した金属イオンを含む水溶液とが共存することになるため、マイクロ流路出口部で固相のナノ粒子と、液相を分離回収した後、液相中に含まれる金属イオンの濃度を測定することで、溶解挙動を評価できることになる。流速あるいはマイクロ流路長さを制御することで、反応時間は容易に制御することも可能である。

溶解していないナノ粒子と溶解した金属イオンとを分離するために、マイクロ流路出口部に PDMS スポンジを設置することとした。PDMS スポンジとは、シロキサン結合を骨格に持つ多孔性の高分子材料であり、表面機能を制御することで親水-疎水性や金属イオン吸着能を付与することができる東京工業大学が開発した吸着分離材である（図 3.4-1）。PDMS モノマー、架橋剤、クエン酸を含むシクロヘキサン溶液を 80°C で 8 時間反応させた後、エタノールに浸漬させることにより、細孔を有する PDMS スポンジを作製した。次に、3 価ランタノイドイオンに高い配位能を有する疎水性配位子 TODGA（N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide）を PDMS スポンジ内に導入した。IR 測定より、PDMS 骨格及び TODGA の各官能基に対応するピークが観測されたことから、PDMS と TODGA の疎水基との強い疎水性相互作用によって、PDMS 表面に TODGA が固定化できたことが分かった。

また、この TODGA 固定化 PDMS スポンジを、硝酸セリウムを含む水溶液に浸漬させ、溶液中のセリウムイオン (Ce^{3+}) 濃度を測定したところ、浸漬前の Ce^{3+} 濃度より十分低い値が得られたことから、TODGA 固定化 PDMS スポンジは Ce^{3+} を吸着できることが明らかとなった。そこで、TODGA 固定化 PDMS スポンジを組み込んだマイクロ流路において、 CeO_2 分散液と H_2O_2 水溶液との送液試験を実施したところ、流路出口部に多孔性の PDMS スポンジが存在していても、 CeO_2 ナノ粒子を分画回収することに成功した。

令和5年度には、PDMS スポンジ上に吸着した Ce^{3+} を溶離・回収できるプロセスを構築し、 Ce^{3+} の濃度定量を行う計画である。 Ce^{3+} 濃度の定量には、UV-Vis 分光光度計を利用する。PDMS スポンジから溶離・回収した水相に発色剤 Arsenazo III を含む水溶液を混合すると、 Ce^{3+} -Arsenazo III 水溶性錯体を形成し、フリーの Arsenazo III とは異なる色を呈す。これの UV-Vis スペクトルを測定し、その吸光度変化から濃度を定量する仕組みである。基礎検討では、 10^{-7} M レベルの定量が可能であることを確認した。

さらに、CFD 解析やサロゲートモデルの構築の準備を進めた。

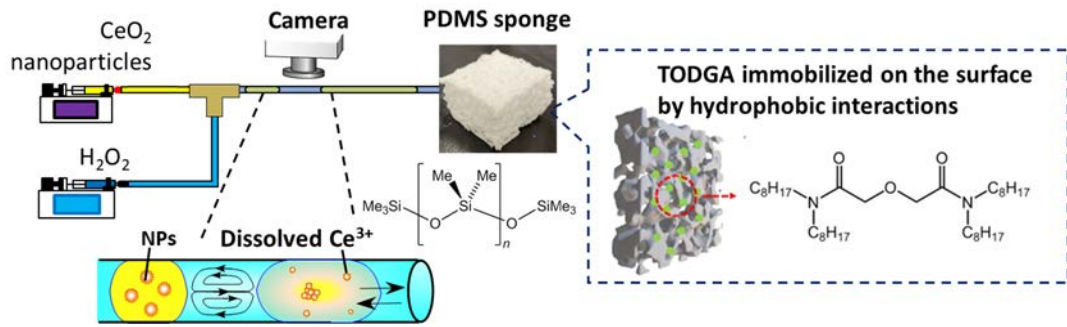


図 3. 4-1 溶解ダイナミクス分析システム の概念図

3.5 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして研究を進めた。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催した。

英国側研究者である英国ユニバーシティ・カレッジ・ロンドンの Panagiota Angeli 教授及び Eric Fraga 教授と定期的にメールやオンライン会議で研究の実施内容に関する打合せを行った。令和 5 年 3 月には Panagiota Angeli 教授が来日し、研究打合せを行うと共に、詳細な実験計画及び課題解決の方策について協議した。また、令和 5 年 5 月に、研究代表者である塚原の研究室に所属する博士学生 1 名（本研究の研究協力者）が英国ユニバーシティ・カレッジ・ロンドンの Panagiota Angeli 研究室にインターンシップ学生として留学することに合意し、相互に連携してその準備を進めた。日本側共同研究者である早稲田大・菅原教授や原子力機構—CLADS グループとはメール等で適宜報告することで、研究者間で情報を共有すると共に、本研究に係る連携を深めた。

研究成果の一部については、国際学会 International Symposium on Zero-Carbon Energy Systems (IZES) (2023/1/10-12、東京工業大学) において報告した。

【打合せ・会議】

- ・開催日：2023 年 1 月 11 日
- ・議題：早稲田大との研究実施内容に関する打合せ
- ・出席者：（東工大）塚原剛彦、井戸田直和、（早稲田大）菅原義之

- ・開催日：2023 年 1 月 12 日
- ・議題：原子力機構との模擬燃料ペレット作製に関する打合せ
- ・出席者：（東工大）塚原剛彦、（原子力機構）北垣徹

- ・開催日：2023 年 1 月 18 日
- ・議題：英国との研究実施内容に関する打合せ
- ・出席者：（日本側）塚原剛彦、（英国側）Panagiota Angeli、Eric Fraga

- ・開催日：2023 年 1 月 24 日
- ・議題：早稲田大との測定試料に関する打合せ
- ・出席者：（東工大）塚原剛彦、井戸田直和、（早稲田大）菅原義之

- ・開催日：2023 年 2 月 23 日
- ・議題：英国との研究実施内容及び留学に関する打合せ
- ・出席者：（日本側）塚原剛彦、Zhang Yiwei、（英国側）Panagiota Angeli、Eric Fraga

- ・開催日：2023 年 2 月 24 日
- ・議題：原子力機構とのウラン輸送に関する打合せ
- ・出席者：（東工大）塚原剛彦、（原子力機構）北垣徹

- ・開催日：2023 年 3 月 13 日
- ・議題：早稲田大との測定試料に関する打合せ
- ・出席者：（東工大）塚原剛彦、井戸田直和、（早稲田大）菅原義之

- ・開催日：2023年3月15日
 - ・議題：原子力機構との模擬燃料ペレット試験結果に関する打合せ
 - ・出席者：(東工大) 塚原剛彦、(原子力機構) 北垣徹
-
- ・開催日：2023年3月28日
 - ・議題：早稲田大との測定データに関する議論及びまとめ
 - ・出席者：(東工大) 塚原剛彦、井戸田直和、(早稲田大) 菅原義之
-
- ・開催日：2023年3月31日
 - ・議題：実験計画及び課題解決の方策に関する協議
 - ・出席者：(日本側) 塚原剛彦、Zhang Yiwei、(英国側) Panagiota Angeli

4. 結言

安全で合理的な燃料デブリ取出しを進めるためには、デブリ加工時に発生するアルファ微粒子の溶解や変性挙動の把握は不可欠である。本研究は、金属酸化物ナノ粒子の凝集、溶解、変性挙動を熱力学的・速度論的に解明し得るマイクロ・ナノデバイスを創出すると共に、数理科学と組み合わせることで、アルファ微粒子の溶解・凝集・変性プロセスのメカニズム解明と反応モデル化を実現することを目的としている。具体的には、(1)ナノ粒子溶解特性評価、(2)溶解ダイナミクス分析、(3)凝集ダイナミクス分析、(4)表面微構造解析、(5)数理科学的モデリングの5項目を日本側・英国側で分担し、互いに有機的に連携しながら推し進める。

令和4年度の研究成果を総合的に評価・分析して、下記のように結論付けた。

- ① 金属酸化物ナノ粒子の溶解試験及び固液分離回収が実現するためのマイクロ限外ろ過法を構築した。このマイクロ限外ろ過システムを用い、反応溶液（純水、 HNO_3 、 H_2O_2 ）に対する金属酸化物ナノ粒子（ TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 ZnO ）の溶解試験を実施し、様々な分析装置を用いて固相及び液相の分析を実施した。その結果、金属酸化物ナノ粒子と反応溶媒との組み合わせによって、ナノ粒子の変性挙動は異なることを見出した。特に、 H_2O_2 処理がナノ粒子の変性を強く引き起こし、 TiO_2 ナノ粒子は表面からの溶解と架橋ゲル化が進行することが明らかとなった。また、 CeO_2 ナノ粒子及び ZrO_2 ナノ粒子はそれぞれ色変化及び気泡の生成を生じるものの、溶解はあまり進行しないのに対し、 ZnO ナノ粒子は Zn(II) から Zn(IV) への酸化により溶解が劇的に進行することも確認した。
- ② マイクロ流路内で金属酸化物ナノ粒子と反応溶媒とを衝突させ、凝集ダイナミクスを解析できるマイクロデバイスを創出し、各反応時間において得られた観察画像の輝度変化から、各ナノ粒子の凝集速度を求める手法を開発した。これを用い、金属酸化物ナノ粒子（ TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 ZnO ）と H_2O_2 との衝突反応試験を実施した結果、 TiO_2 ナノ粒子の凝集（架橋ゲル化）の初速度が突出して速いが、それ以外のナノ粒子の凝集速度はミリ秒スケールであることを明らかにした。
- ③ マイクロフロー下で反応溶液と金属酸化物ナノ粒子分散液とを反応させ、凝集ダイナミクスを解析するためのシステム設計を行った。ナノ粒子と溶解した金属イオンとを分画回収する材料として、金属イオンに選択性を持つ配位子を固定化させた多孔性PDMSスポンジが有益であること、また、発色剤Arsenazo IIIを利用することで金属イオンを定量できることを確認できた。
- ④ 研究代表者の下で、英国側研究者や共同研究者と連携を密にして研究を進めると共に、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催した。

以上、3ヵ年計画の1年目である令和4年度の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

しかし、より正確な平衡論的及び速度論的議論を行うためには、評価するパラメータを増やした上で検討していく必要がある。また、令和4年度に開発した手法を、U酸化物ナノ粒子や模擬燃料デブリナノ粒子の溶解及び凝集試験へ適用する場合の、デバイス設計の高度化や分析方法の最適化を検討していく必要もある。

参考文献

- [1] 原子力損害賠償・廃炉等支援機構 (NDF), 東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃炉のための技術戦略プラン 2022 について, (2022).
- [2] 技術研究組合国際廃炉研究開発機構 (IRID) 廃炉・汚染水対策事業費補助金「安全システムの開発 (液体系・気体系システム、臨界管理技術)」2022 年度実施分成果, (2022).
- [3] JAEA/CLADS, 燃料デブリの経年変化プロセス等の解明中間報告, 廃炉基盤研究プラットフォーム第 6 回運営会議資料, (2017).
- [4] Y. Kumagai, R. Kusaka, M. Nakada, M. Watanabe, D. Akiyama, A. Kirishima, N. Sato, and T. Sasaki, Uranium dissolution and uranyl peroxide formation by immersion of simulated fuel debris in aqueous H₂O₂ solution, *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol.59, no.8, pp.961-971, (2022). <https://doi.org/10.1080/00223131.2021.2023055>
- [5] S.W. Frazier, R. Kretzschmar, S.M. Kraemer, Bacterial Siderophores Promote Dissolution of UO₂ under Reducing Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, vol.39, pp.5709-5715, (2005). <https://doi.org/10.1021/es050270n>
- [6] J. Hedberg, E. Blomberg, I. Odnevall Wallinder, In the Search for Nanospecific Effects of Dissolution of Metallic Nanoparticles at Freshwater-Like Conditions: A Critical Review, *Environ. Sci. Technol.*, vol.53, no.8, pp.4030-4044, (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05012>
- [7] P. Wu, P. Cui, H. Du, M. Eduardo Alves, D. Zhou, Y. Wang, Long-term dissolution and transformation of ZnO in soils: The roles of soil pH and ZnO particle size, *J. Hazardous Mater.*, vol.415, 125604, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125604>
- [8] S. Schymura, I. Rybkin, S. Simale, Su Uygan, S. Drev, R. Podlipec, T. Rijavec, A. Mansel, A. Lapanje, K. Frankea, M. Strok, Dissolution-based uptake of CeO₂ nanoparticles by freshwater shrimp - a dual-radiolabelling study of the fate of anthropogenic cerium in water organisms, *Environ. Sci.: Nano*, vol.8, pp.1934-1944, (2021). <https://doi.org/10.1039/D1EN00264c>
- [9] X. Li, J. J. Lenhart, H.W. Walker, Aggregation Kinetics and Dissolution of Coated Silver Nanoparticles, *Langmuir*, vol.28, no.2, pp.1095-1104, (2012). <https://doi.org/10.1021/la202328n>
- [10] W. Vogelsberger, J. Schmidt, F. Roelofs, Dissolution kinetics of oxidic nanoparticles: The observation of an unusual behavior, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol.324, nos.1-3, pp.51-57, (2008). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.03.032>
- [11] A. Quaini, C. Gueneau, S. Gosse, N. Dupin, B. Sundman, E. Brackx, R. Domenger, M. Kurata, F. Hodaj, Contribution to the thermodynamic description of the corium - The U-Zr-O system, *J. Nucl. Mater.*, vol.501, pp.104-131, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.01.023>

This is a blank page.

