

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5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)

－ FY2023 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource
Development Project –

福島廃炉安全工学研究所 廃炉環境国際共同研究センター
東京科学大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Fukushima Research and Engineering Institute
Institute of Science Tokyo

November 2025

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)

ー令和 5 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業ー

日本原子力研究開発機構 福島廃炉安全工学研究所
廃炉環境国際共同研究センター

東京科学大学

(2025 年 5 月 13 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 5 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 5 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。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・速度論的に解明しうるマイクロ・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 5 年度には、模擬燃料デブリ微粒子（ UO_2 メカニカル微粒子、 UO_2 ケミカル微粒子及び $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ 微粒子）のバルク及びマイクロ溶解試験を実施し、これらナノ粒子の溶解挙動に与える粒子サイズ、反応時間、 H_2O_2 濃度の効果について解析することに成功した。特に、 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子では、 H_2O_2 濃度に応じて Zr の触媒反応の進行度合いが異なり、 H_2O_2 濃度に依存してガス発生量と U 溶解量が増加することを明らかにした。また、ナノ粒子分散液と反応溶液とを瞬時に反応させ、動的な凝集・溶解挙動の評価及び溶出した U を定量することができるマイクロ流体デバイスを構築し、マイクロ流路内での H_2O_2 処理による U の凝集・溶解速度を算出した。英国側研究者と連携を密にして研究を進め、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、東京科学大学（東京工業大学と東京医科歯科大学の統合により、令和 6 年 10 月に設立された。）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)
— FY2023 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

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

Institute of Science Tokyo

(Received May 13, 2025)

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 FY2023.

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 FY2023.

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 conducted bulk and micro dissolution tests of simulated fuel debris particles (UO_2 mechanical-treated nanoparticles, UO_2 chemical-treated nanoparticles, and $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ nanoparticles), and successfully clarified that the effects of particle sizes, reaction times, and H_2O_2 concentrations on the dissolution behavior of each nanoparticle. In particular, it was found that $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ nanoparticles have different degrees of Zr catalytic reactions depending on H_2O_2 concentrations, resulting in the generation of different amounts of gas and U. Moreover, we developed a new microfluidic device which enables to instantly react the nanoparticles with H_2O_2 solutions, and determined dynamic aggregation and dissolution rates of the nanoparticles. The research was carried out in close collaboration with UK researchers, and achieved the expected goal of this year.

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

This work was performed by Institute of Science Tokyo (It was established in October 2024 through the merger of Tokyo Institute of Technology and Tokyo Medical and Dental University.) 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
7. 令和 5 年度 採択課題	14
付録 成果報告書	17

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
7. Accepted Proposal in FY2023.....	14
Appendix Result Report	17

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）

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 2 課題、日露 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 康一郎	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DESTAL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・ エネルギー
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	慶應義塾大学

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ックスを融合したデブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育成	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）

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）

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
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

課題名	研究代表者	所属機関
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）

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 (～R5.3.31) 理化学研究所 (R5.4.1～)
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
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

7. 令和 5 年度 採択課題

令和 5 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 5 年 3 月 1 日～令和 5 年 4 月 14 日（課題解決型）

令和 5 年 4 月 12 日～令和 5 年 6 月 15 日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：9 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 7 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 5 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
遮蔽不要な耐放射線性ダイヤモンド中性子計測システムのプロトタイプ開発	金子 純一	北海道大学
簡易非破壊測定に向けた革新的な $n \cdot \gamma$ シンチレーション検出システムの開発	鎌田 圭	東北大学
ペデスタル部鉄筋コンクリート損傷挙動の把握に向けた構成材料の物理・化学的変質に関する研究	五十嵐 豪	名古屋大学
動画像からの特徴量抽出結果に基づいた高速 3 次元炉内環境モデリング	中村 啓太	札幌大学
放射性コンクリート廃棄物の減容を考慮した合理的処理・処分方法の検討	小崎 完	北海道大学

課題名	研究代表者	所属機関
高バックグラウンド放射線環境における配管内探査技術の開発	鳥居 建男	福井大学
PCV 気相漏洩位置及び漏洩量推定のための遠隔光計測技術の研究開発	椎名 達雄	千葉大学

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
革新的分光画像解析による燃料デブリの可視化への挑戦と LIBS による検証	牟田 浩明	大阪大学
燃料デブリ除去に向けた様々な特性をもつメタカオリンベースのジオポリマーの設計と特性評価	Yogarajah Elakneswaran	北海道大学

本報告書は、以下の課題の令和 5 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 5 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 R05I061)

成果報告書

令和 6 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粒微粒子の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求」の令和5年度分の研究成果を取りまとめたものである。

目次

概略	vii
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5年度の成果の目標及び業務の実施方法	2-3
2.3.1 日本側の実施項目	2-3
2.3.2 英国側の実施項目	2-4
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～令和5年度】	3-1
3.1.1 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～令和5年度】	3-1
3.1.2 マイクロ限外ろ過によるホット試験【令和5年度】	3-5
3.1.3 放射線影響評価【令和5年度】	3-10
3.2 凝集ダイナミクス分析【令和4年度～令和5年度】	3-20
3.3 ナノ表面微構造解析（再委託先：早稲田大学）【令和4年度～令和5年度】	3-29
3.4 英国側研究成果概要【令和5年度】	3-35
3.5 研究推進	3-36
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	UO ₂ ペレットの寸法及び重量の測定結果及び相対密度の評価結果		3-2

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	分析用 UO_2 ペレット断面の二次電子像		3-3
図 3. 1-2	分析用 $(\text{U}_{0.7}, \text{Zr}_{0.3})\text{O}_2$ ペレット断面の二次電子像		3-3
図 3. 1-3	分析用 $(\text{U}_{0.7}, \text{Zr}_{0.3})\text{O}_2$ ペレット断面の面分析結果		3-3
図 3. 1-4	分析用ペレットの結晶構造解析結果		3-4
図 3. 1-5	H_2O_2 添加による TiO_2 ナノ粒子分散液の変性の様子		3-11
図 3. 1-6	H_2O_2 添加による ZrO_2 ナノ粒子分散液の変性の様子		3-11
図 3. 1-7	H_2O_2 添加による CeO_2 ナノ粒子分散液の変性の様子		3-11
図 3. 1-8	遠心分離機を用いたマイクロ限外ろ過法の装置と概念図		3-12
図 3. 1-9	マイクロ限外ろ過後に分離回収した固体及び液体の様子		3-12
図 3. 1-10	H_2O_2 で処理した CeO_2 ナノ粒子のラマンスペクトル		3-13
図 3. 1-11	H_2O_2 添加による ThO_2 微粒子分散液の変性の様子		3-13
図 3. 1-12	UO_2 ケミカル微粒子の合成フロー		3-14
図 3. 1-13	UO_2 メカニカル微粒子と UO_2 ケミカル微粒子の XRD スペクトル		3-14
図 3. 1-14	UO_2 メカニカル微粒子と UO_2 ケミカル微粒子の水中での分散性と粒径分布		3-15
図 3. 1-15	$(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子分散液の画像及び DLS 測定結果		3-15
図 3. 1-16	H_2O_2 添加による UO_2 メカニカル微粒子及び UO_2 ケミカル微粒子分散水溶液の様子		3-16
図 3. 1-17	H_2O_2 添加による $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の変化の様子		3-16
図 3. 1-18	$(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の H_2O_2 反応におけるガス生成の時間依存性		3-17
図 3. 1-19	UO_2 メカニカル微粒子、 UO_2 ケミカル微粒子及び $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子に対する H_2O_2 添加効果 (8.5%)		3-17
図 3. 1-20	H_2O_2 処理前後の $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の XRD スペクトル		3-18
図 3. 1-21	H_2O_2 処理前後の $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子のラマンスペクトル		3-18
図 3. 1-22	照射後の CeO_2 ナノ粒子分散液の様子		3-19
図 3. 1-23	照射後の CeO_2 ナノ粒子の AFM 画像		3-19
図 3. 2-1	模擬燃料デブリ微粒子反応計測用マイクロ流体デバイス概念図		3-24
図 3. 2-2	マイクロ反応処理後の UO_2 メカニカル微粒子、 UO_2 ケミカル微粒子及び $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の AFM 画像		3-24
図 3. 2-3	マイクロ反応処理後の UO_2 メカニカル微粒子、 UO_2 ケミカル微粒子及び $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の SEM 画像		3-25
図 3. 2-4	マイクロ反応処理後の UO_2 メカニカル微粒子、 UO_2 ケミカル微粒子及び $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の EDS マッピング		3-26
図 3. 2-5	マイクロ反応処理後の UO_2 メカニカル微粒子、 UO_2 ケミカル微粒子及び $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の EDS スペクトル		3-27
図 3. 2-6	U 含有回収液に対する Arsenazo III 比色の様子		3-28
図 3. 3-1	TiO_2 ナノ粒子 (10 nm) の TEM 画像結果		3-32

図 3.3-2	TiO ₂ ナノ粒子 (100 nm) の TEM 画像結果		3-32
図 3.3-3	ZrO ₂ ナノ粒子 (25 nm) の TEM 画像結果		3-33
図 3.3-4	ZrO ₂ ナノ粒子 (100 nm) の TEM 画像結果		3-33
図 3.3-5	CeO ₂ ナノ粒子 (25 nm) の TEM 画像結果		3-34
図 3.3-6	CeO ₂ ナノ粒子 (100 nm) の TEM 画像結果		3-34

略語一覧

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	
AFM	: Atomic Force Microscopy	(原子間力顕微鏡)
CFD	: Computational Fluid Dynamics	(数値流体力学：流体解析)
CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science	(廃炉環境国際共同研究センター)
DLS	: Dynamic Light Scattering	(動的光散乱)
FT-IR	: Fourier Transform Infra-Red spectroscopy	(フーリエ変換赤外分光法)
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography	(高速液体クロマトグラフィー)
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry	(誘導結合プラズマ発光分光分析法)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	(誘導結合プラズマ質量分析法)
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance	(核磁気共鳴)
PDMS	: Polydimethylsiloxane	(ポリジメチルシロキサン)
PEEK	: Poly Ether Ether Keton	(ポリエーテルエーテルケトン)
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)
TEM	: Transmission Electron Microscope	(透過型電子顕微鏡)
TIMS	: Thermal Ionization Mass Spectrometry	(表面電離型質量分析)
TLM	: Thermal Lenz Microscopy	(熱レンズ顕微鏡)
XPS	: X-ray Photoelectron Spectroscopy	(X 線光電子分光法)
XRD	: X-Ray Diffraction	(X 線回折法)
XRF	: X-Ray Fluorescence	(蛍光 X 線分析法)
原子力機構	: 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構	
東電	: 東京電力ホールディングス株式会社	
東京工業大学	: 国立大学法人東京工業大学	
早稲田大学	: 学校法人早稲田大学	

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 と略記。）事故により生成した燃料デブリの取り出し・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・変性に関する様々な研究が行われているが、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・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と期待できる。

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、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 5 年度まで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、「②模擬燃料デブリ粒子の検討」と「③マイクロ限外ろ過によるホット試験」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」と項目「(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。

前年度までの成果報告書：

- ・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・人材育成事業 JAEA-Review 2024-022

<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2024-022>

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り出し・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][2][3][4][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、 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ 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、取り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、通常のバ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][7][8][9][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 年度～平成 31 年度 英知事業 (日英)、令和元年度～令和 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) 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 (H_2O_2 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) ナノ表面微構造解析：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)、FT-IR (Fourier Transform Infra-Red spectroscopy：フーリエ変換赤外分光法)、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。

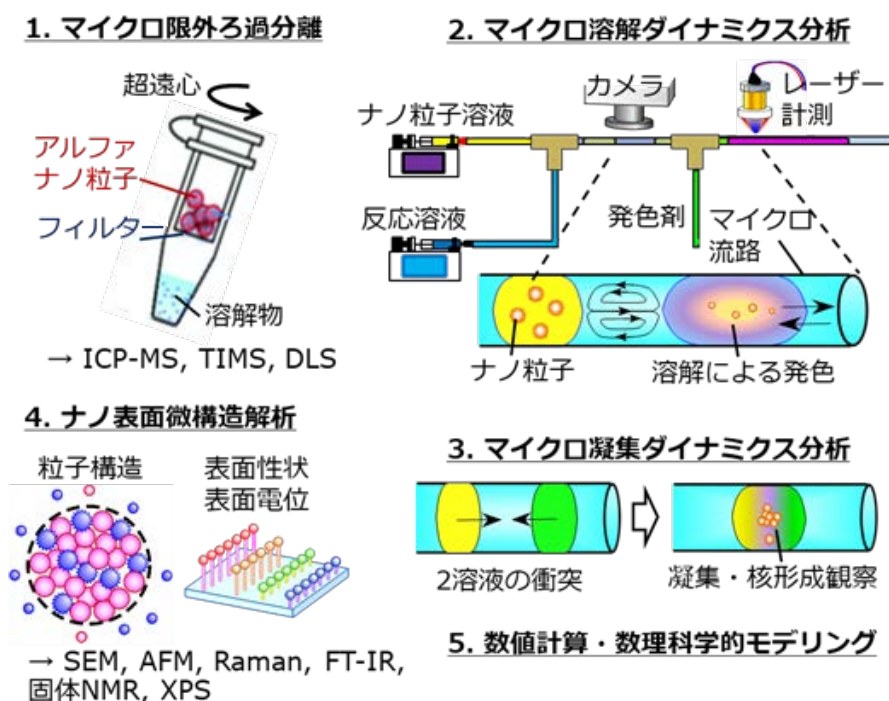


図 1.1-1 新規マイクロ・ナノデバイスを用いた本研究の概念図

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、国際協同研究を実施している。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 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・打ち合わせの開催 まとめ・評価	会議・打ち合わせの開催 まとめ・評価	会議・打ち合わせの開催 まとめ・評価
【英国側】				
(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。

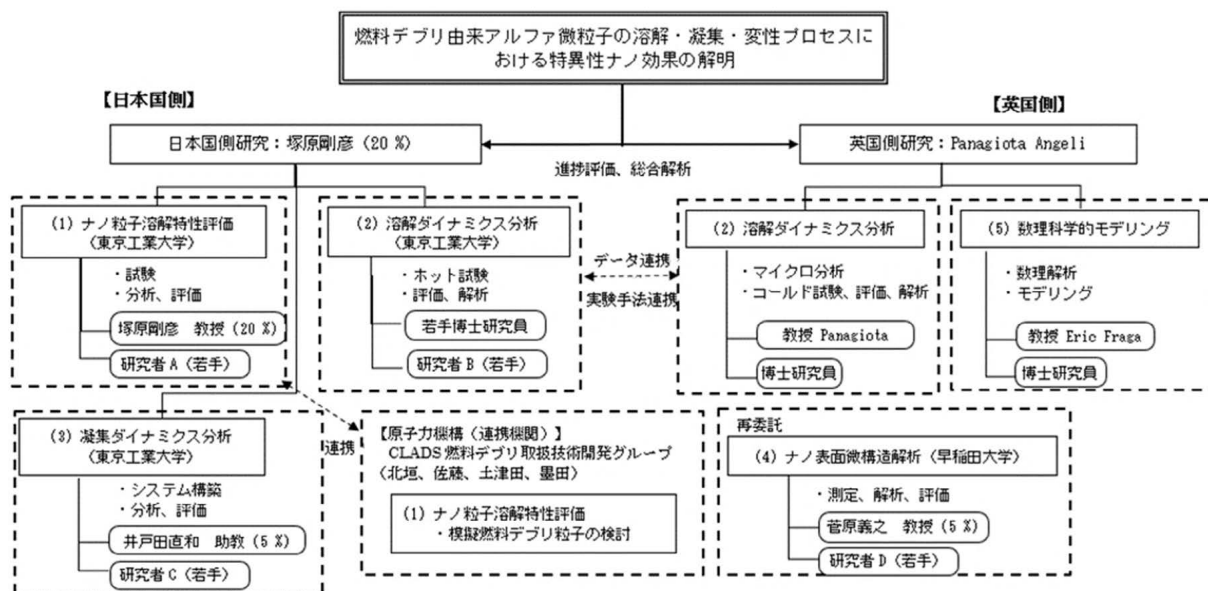


図 2.2-1 本研究の実施体制図

2.3 令和5年度の成果の目標及び業務の実施方法

2.3.1 日本側の実施項目

令和5年度の日本側の成果目標及び実施方法は次の通りである。

(1) ナノ粒子溶解特性評価

- ① 模擬燃料デブリ粒子の検討（連携先：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下、原子力機構と略記。））

組成の異なる Zr と U とを含む模擬燃料デブリペレットを合成した後、例えばボールミル等を用いてペレットを Ar 雰囲気下で粉碎することにより、模擬燃料デブリの微粒子化を実施する。微粒子化条件については、国立大学法人東京工業大学（以下、東京工業大学と略記。）と相談の上、決定した。また、作製した微粒子を密封し、酸化を避ける条件にて東京工業大学に輸送する。

- ② マイクロ限外ろ過によるホット試験

U 酸化物（例えば、 UO_2 、 U_3O_8 、 UO_3 等）や Pu の模擬として Th 酸化物（例えば、 ThO_2 ）をボールミル等により可能な限りナノ粒子化した後、限外ろ過法を用いたナノ粒子溶解のホット試験を実施する。また、原子力機構の協力の下、U と Zr を含有する模擬デブリ粒子に対する溶解試験を実施し、U 酸化物のみの結果と比較する。さらに、コールドナノ粒子（例えば、 TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 等）においては、学校法人早稲田大学（以下、早稲田大学と略記。）で実施するナノ表面微構造解析結果を踏まえ、金属酸化物ナノ粒子の微構造と溶解との関係について評価する。

- ③ 放射線影響評価

東京工業大学が有する ^{60}Co 照射施設を利用して、金属酸化物ナノ粒子（例えば、 TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 等）のガンマ線照射試験を実施する。照射線量・線量率と溶解との関係を調べ、ガンマ線がナノ粒子の溶解特性に与える影響を評価する。

(2) 凝集ダイナミクス分析

令和4年度に構築した手法を用い、U 酸化物（例えば、 UO_2 、 U_3O_8 、 UO_3 等）を用いたホットのコライダー反応試験を実施する。U 酸化物ナノ粒子を含む水溶液と反応溶媒（例えば、 H_2O_2 、酸、有機物等）とをマイクロ流路内で衝突させ、それに伴う凝集等の固体生成を顕微鏡や高速度カメラ等で観測する。これらの結果から、凝集に係る熱力学的・速度論的な知見を得る。また、各種計測装置（例えば、XRF（X-Ray Fluorescence：蛍光 X 線分析法）、FT-IR、Raman、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）、AFM 等）で測定し、反応生成物を解析する。さらに、生成物の一部は早稲田大学に引き渡し、微構造と凝集やゲル化反応との関係について評価する。

(3) ナノ表面微構造解析（連携先：早稲田大学）

東京工業大学での試験において得られた固体マトリクスの微構造解析試験を実施し、ナノ粒子の凝集過程における表面状態と変質機構について評価すると共に、溶解と凝集が表面特性に与えるナノ効果の類似性と相違性についても評価する。これら評価方法については、東京工業大学と相談の上、決定する。また、東京工業大学が実施するガンマ線照射試験についても同様な微構造解析を実施し、放射線が表面特性に与える影響を評価する。さらに、架橋・ゲル化反応が生じた系について、それらの微構造や高分子特性について解析し、コロイドナノ粒子のゲル化反応が起こるメカニズムに関する知見を得る。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉環境国際共同研究センター（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ち合わせや会議等を開催する。

2.3.2 英国側の実施項目

令和5年度の英国側の成果目標及び実施方法は次の通りである。

(1) 溶解ダイナミクス分析

マイクロ流路内において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 ）との溶解反応を進行させると共に、反応後の溶液を分離回収してナノ粒子の溶解ダイナミクスを評価する。

(2) 数理科学的モデリング

マイクロ流路内における金属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と共に、ナノ粒子の溶解プロセスについて評価する。

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～令和5年度】

3.1.1 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～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和4年度には、東京工業大学との議論に基づき、焼結法により、ZrとU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。

【令和5年度実施内容及び成果】

令和5年度には、東京工業大学で実施する試験に供する試料を提供することを目的とし、 UO_2 ペレット及び ($U_{0.7}, Zr_{0.3}$) O_2 粉末を作製し、輸送した。

(1) 試験方法

① U_3O_8 原料粉末から UO_2 への還元

U_3O_8 の原料粉末を分取し、乳鉢で粗粉碎後、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へ移動した。その後、 U_3O_8 を還元処理するため、グローブボックス内に設置されたC/Cコンポジット加熱炉を用いて、Mo製るつぼに入れた U_3O_8 粉末をAr/5% H_2 気流 (1.0 L/min)、890℃で5時間加熱し、 UO_2 粉末とした。

② UO_2 と ZrO_2 の混合、粉碎

グローブボックス内で UO_2 を遊星ボールミルでさらに混合、粉碎した。遊星ボールミルの運転条件を以下に示す。また、 UO_2 と ZrO_2 (98%、高純度化学) 粉末をモル比で70:30となるように計量した後、メノウ乳鉢で30分程度混合し、上記と同じ運転条件にて遊星ボールミルでさらに混合、粉碎した。

- ・ 200 rpm で 10 分間×1 回
- ・ 300 rpm で 10 分間×1 回
- ・ 400 rpm で 5 分間×8 回

③ ペレットの成型、焼結

UO_2 粉末をタンガロイ製のダイスを用いて直径10 mm×厚さ約3 mmに圧縮成型した。圧縮時の圧力は約150 MPaとし、同条件で4個、分析用に1個のペレットを作製した。また、 UO_2 と ZrO_2 の混合粉末約2.7 gを、同じタンガロイ製のダイスを用いて直径10 mm×厚さ2.5 mmに圧縮成型した。本条件においても分析用に1個のペレットを作製した。成型したペレットをMo製るつぼに装荷し、C/Cコンポジット加熱炉を用いてAr雰囲気下にて、 $1,750 \pm 10$ ℃で6時間保持し、固溶体化处理 (UO_2 と ZrO_2 の混合粉末のみ) と焼結処理を同時に行った。

④ UO_2 ペレットの寸法及び重量測定

焼結後の UO_2 ペレットの寸法をマイクロメータで、重量を精密天秤で測定した。

⑤ ($U_{0.7}, Zr_{0.3}$) O_2 ペレットの粉碎

焼結後の UO_2 と ZrO_2 の混合粉末ペレットをタングステン乳鉢で粗粉碎後、遊星ボールミルでさらに粉碎した。遊星ボールミルの運転条件は上述の粉末混合時と同条件とした。

⑥分析用ペレットの相状態分析

分析用に作製した薄型ペレットを光硬化樹脂を用いて固定した後、研磨紙を用いて表面を鏡面研磨した。その後、表面の SEM-EDS による観察及び元素組成分析、XRD による結晶構造解析を行った。

⑦UO₂ ペレット及び (U_{0.7}, Zr_{0.3})O₂ 粉末の輸送

UO₂ ペレット及び粉砕した (U_{0.7}, Zr_{0.3})O₂ ペレットをグローブボックス内でパックした後、梱包し、核燃料物質の輸送に係る所定の手続きに従い、東京工業大学に輸送した。

(2) 試験結果

①UO₂ ペレットの寸法及び重量測定

焼結後の UO₂ ペレットの寸法及び重量測定結果及び相対密度の評価結果を表 3.1-1 に示す。これより、相対密度は 94% 程度であり、かつ、試料間でのばらつきは少なく、均質な試料が得られたものと考えられる。

②分析用 UO₂ ペレット、(U_{0.7}, Zr_{0.3})O₂ ペレットの相状態分析

分析用に作製した UO₂ ペレット断面の二次電子像を図 3.1-1 に、(U_{0.7}, Zr_{0.3})O₂ ペレット断面の二次電子像を図 3.1-2 に、EDS による面分析の結果を図 3.1-3 にそれぞれ示す。これより、UO₂ ペレットは 10 μm 以下程度の気孔が多く確認できるが、均質であることが確認できる。また、(U_{0.7}, Zr_{0.3})O₂ ペレットは、色が濃い Zr リッチな (Zr, U)O₂ 相と、U リッチな (U, Zr)O₂ の 2 相に分離していることが確認された。図 3.1-4 に示す結晶構造解析の結果より、U リッチな (U, Zr)O₂ は (U_{0.7}, Zr_{0.3})O₂ に組成が近い立方晶であり、Zr リッチな (Zr, U)O₂ 相は単斜相であると思われる。一方で、観察結果からこれらの 2 相は比較的均質に生成しているものと思われる。

表 3.1-1 UO₂ ペレットの寸法及び重量の測定結果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	8.783	2.563	1.601	94.1
2	8.766	2.544	1.598	95.0
3	8.783	2.554	1.598	94.2
4	8.760	2.517	1.559	93.8

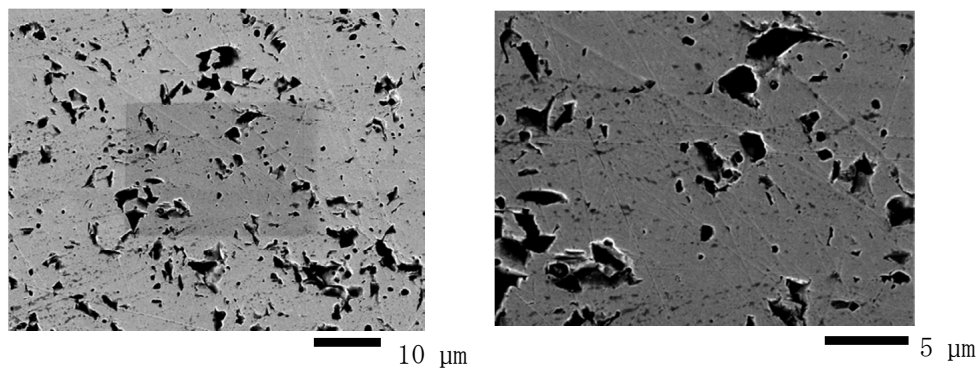


図 3.1-1 分析用 UO_2 ペレット断面の二次電子像

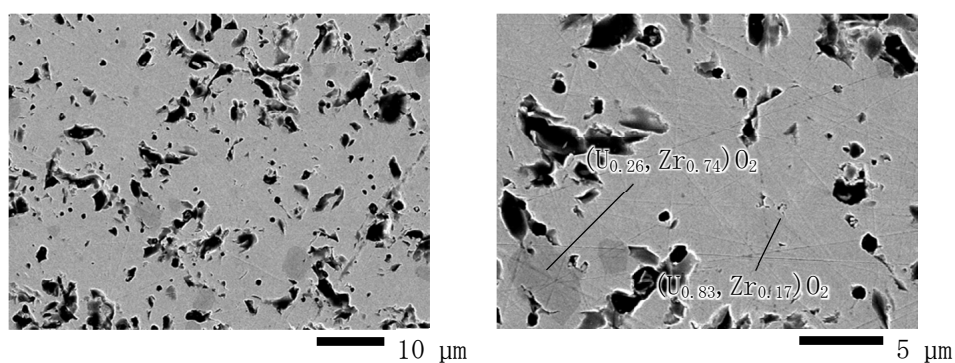


図 3.1-2 分析用 $(\text{U}_{0.7}, \text{Zr}_{0.3})\text{O}_2$ ペレット断面の二次電子像

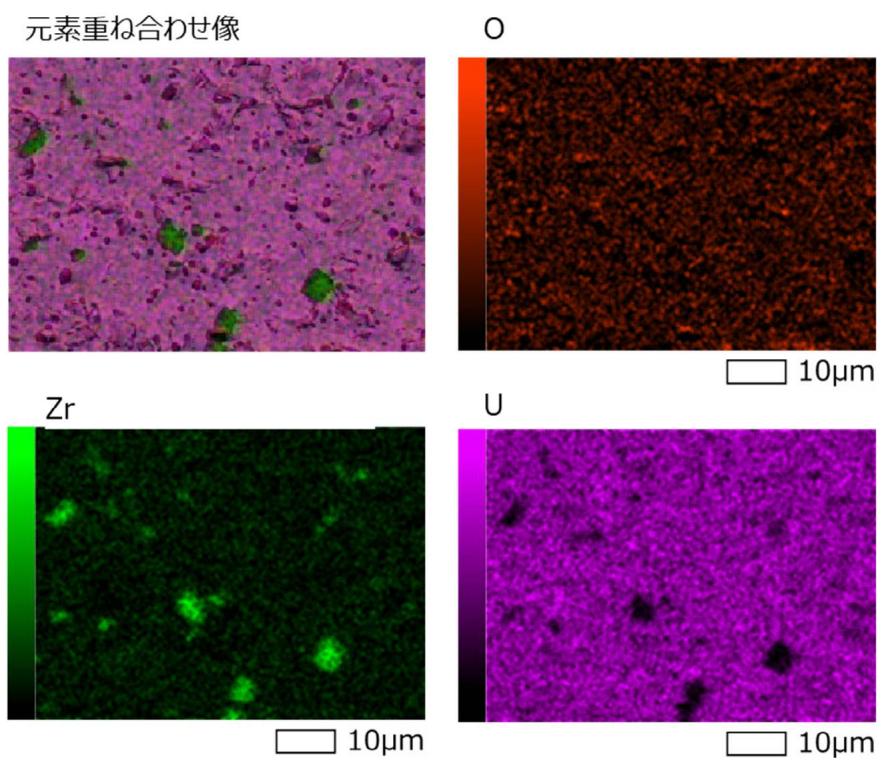


図 3.1-3 分析用 $(\text{U}_{0.7}, \text{Zr}_{0.3})\text{O}_2$ ペレット断面の面分析結果

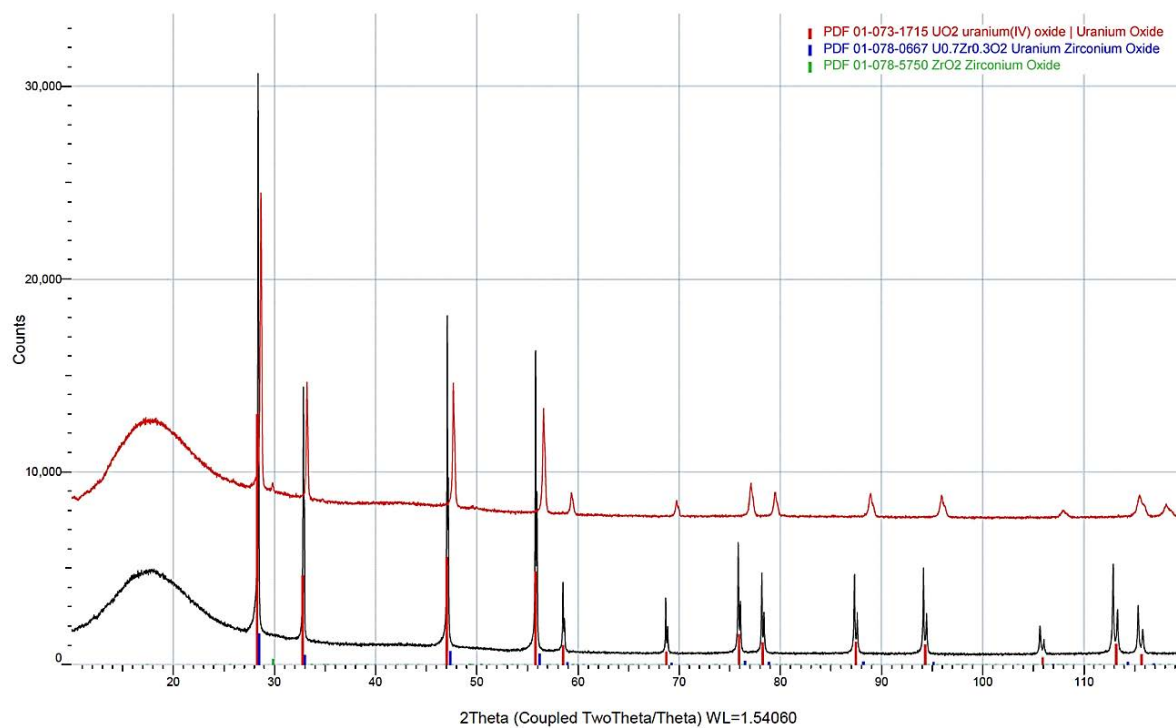


図 3.1-4 分析用ペレットの結晶構造解析結果

3.1.2 マイクロ限外ろ過によるホット試験【令和5年度】

異なるサイズの金属酸化物ナノ粒子 (TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 等) に対して、マイクロ限外ろ過法を用いたコールド溶解試験を実施し、早稲田大学で実施するナノ表面微構造解析と連携し、これら金属酸化物ナノ粒子の微構造と溶解との関係について評価することとした。また、原子力機構で作製する模擬燃料デブリ微粒子 (U 及び Zr 含有) と東京工業大学が有する U 酸化物 (例えば、 UO_2 、 U_3O_8 、 UO_3 等) 及び Pu の模擬として Th 酸化物 (例えば、 ThO_2) を用い、マイクロ限外ろ過法を用いた、これらナノ粒子のホット溶解試験も実施した。

コールド試験用の金属酸化物ナノ粒子として、 TiO_2 (平均粒径 10 nm、Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 25 wt%水溶液及び平均粒径 100 nm、固体粉末から調製)、 CeO_2 (平均粒径 25 nm、Sigma-Aldrich Co. LLC. 25 wt%水溶液及び平均粒径 100 nm、固体粉末から調製)、 ZrO_2 (平均粒径 25 nm、EM Japan. Co., Ltd. 25 wt%水溶液、平均粒径 100 nm、Sigma-Aldrich Co. LLC. 5 wt%水溶液) を選定し、これらのコールドでの溶解試験を実施した。いずれの金属酸化物ナノ粒子も安定に分散している状態にある。

これまでに行った研究の結果により、 H_2O_2 が最もナノ粒子へ影響を与えることが分かっている。1F 炉内の線量率 10 kGy/h を考慮すると H_2O_2 濃度は 4.0% であると考えられるが、溶解に対する H_2O_2 濃度の効果を明らかにする必要があることから、 H_2O_2 濃度を 0.0085%、0.85%、4.0%、8.5% まで変化させ、水処理の結果と比較することとした。個々の金属酸化物ナノ粒子分散液に反応溶媒 (水及び H_2O_2) を等量添加し、その溶液性状の変化を観察した。

ナノ粒子濃度はこれまでの研究で 1~7.5 wt% まで調べており、高濃度の方が硬化ゲルを形成することを見出している。ナノ粒子変性のメカニズムを評価する観点から、今回、ナノ粒子濃度を 12.5 wt% になるよう調整し、反応時間は 30 分で統一した。これら TiO_2 ナノ粒子の結果を図 3.1-5 に示す。 TiO_2 ナノ粒子分散液と反応溶媒は 1 mL ずつ等量混合している。また、17.0%、8.0%、1.7%、0.17% の H_2O_2 水溶液を用意し、酸化物ナノ粒子分散液と混合した時に、8.5%、4.0%、0.85%、0.085% になるよう調整している。反応溶媒が水の場合は色変化や分散状態の変化は何も起こらないが、 H_2O_2 と混合すると低濃度の H_2O_2 であっても添加直後から薄い黄色に変化を起こす様子が確認された。また、 H_2O_2 濃度を高めると黄色への変色が強くなると共に、 H_2O_2 濃度が 4.0% を超えると濃黄色の硬化ゲルを形成することが分かった。この色変化及びゲル化は、ナノ粒子濃度 1~7.5 wt% の時と同様の傾向である。しかし、形成した濃黄色の硬化ゲルは 1 日経過後でも軟化せず、容器を逆さにしても下に落下することにはなかった。ナノ粒子濃度が高いため、架橋度が非常に高く、 H_2O_2 が消費されて架橋が解かれるまで時間がかかっているものと考えられる。数日放置すると徐々に架橋状態が解かれて軟化し、最終的には黄色の溶液となった。元の透明色に戻ることはなかったことから、一度、 H_2O_2 によってペルオキシチタン水和物が形成されると H_2O_2 が消費されても表面構造が元に戻ることはないことが明らかとなった。

一方、ZrO₂ ナノ粒子の結果は図 3.1-6 に示す。ZrO₂ ナノ粒子分散液と反応溶媒は 1 mL ずつ等量混合している。25 nm の ZrO₂ ナノ粒子 (12.5 wt%) に H₂O₂ を混ぜると、低濃度の H₂O₂ であっても添加直後から気泡が発生する。H₂O₂ 濃度を増加させるに伴って、発生する気泡の量は増大し、バイアル瓶からあふれる程になる。この気泡発生は ZrO₂ ナノ粒子の触媒反応に起因しており、表面のペルオキシ化 (Zr(O₂²⁻)) が生じ、O₂ ガスが発生しているものである。しかし、この ZrO₂ の触媒反応には明確な粒子サイズ効果があることを見出した。100 nm の ZrO₂ ナノ粒子 (12.5 wt%) では、高濃度の H₂O₂ を添加しても気泡発生のような何の反応も生じなかった。この事実は、H₂O₂ とナノ粒子との反応には比界面積が重要なファクターの 1 つであることを明確に示しており、Zr を含む燃料デブリ微粒子の反応を議論するには、この ZrO₂ の表面反応の特異性を考慮する必要がある。

図 3.1-7 には CeO₂ ナノ粒子の結果を示す。CeO₂ ナノ粒子分散液と反応溶媒は 1 mL ずつ等量混合している。反応溶媒が水の場合、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。一方、H₂O₂ と混合した場合、低濃度の H₂O₂ であっても、25 nm と 100 nm の粒子サイズに関わらず、H₂O₂ 添加直後から CeO₂ ナノ粒子は色変化を起こす様子が確認できた。また、H₂O₂ 濃度の増加に伴って、黄色から黄土色へ変化した。この色変化は、表面のペルオキシ錯体形成量に起因するものと考えられる。

U 微粒子やデブリ微粒子の溶解挙動を模擬するため、CeO₂ ナノ粒子に注目し、これまでの研究で開発したマイクロ限外ろ過試験を実施した。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ズ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。遠心分離機とマイクロ限外ろ過プロセスは図 3.1-8 に示す通りである。

反応溶媒 (水及び H₂O₂) で処理した CeO₂ ナノ粒子溶液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。17.0%、8.0%、1.7%、0.17% の H₂O₂ 水溶液をナノ粒子分散液と等量混合するので、H₂O₂ 濃度は 8.5%、4.0%、0.85%、0.085% となる。また、フィルター内の最終濃縮容量は 200 µL である。これら溶液を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 °C、8,000 rpm にて 30 分間遠心分離した。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。図 3.1-9 に示すように、フィルター内には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、精緻に固液分離されたことを確認した。

分離後の固相側は、レーザーラマン測定によりナノ粒子の化学構造を分析すると共に、動的光散乱 (Dynamic Light Scattering: 以下、DLS と略記。) 測定によりナノ粒子の粒径を分析した。様々な濃度の H₂O₂ で処理した CeO₂ ナノ粒子のラマンスペクトルを図 3.1-10 に示す。すべての粒子において、アクティブ (ラマン活性) な振動モードである F_{2g} モードに帰属できる大きなピークが 460 cm⁻¹ 付近に出現した。このモードは、Ce-O 結合中における酸化物イオン (O²⁻) の伸縮振動に対応し、酸素の欠陥に敏感である。このモードに変化がないことから、H₂O₂ 処理は CeO₂ の結晶構造自体には影響を与えておらず、明確な色変化は、表面に特徴的な反応に起因するものと考えられる。実際、H₂O₂ 濃度が増加するにつれて、590 cm⁻¹ に CeO₂ の酸素欠損に帰属されるピークと、835 cm⁻¹ に η²-ペルオキシ錯

体形成による O_2^{2-} の伸縮振動に帰属できるピークが出現している。すなわち、 CeO_2 が H_2O_2 に接触すると、粒子表面に H_2O_2 が結合して、ペルオキシ錯体が形成され、これが色変化の要因であると結論付けられる。同じような反応が、U 微粒子やデブリ微粒子表面でも生じると推察される。

分離回収後の溶液側は、2% HNO_3 水溶液にて希釈し、ICP-MS 分析装置を用いて Ce イオン濃度を調べた。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 Ce イオンの濃度に相当することから、その濃度を Ce ナノ粒子の溶解濃度と定義した。また、比較のため、 CeO_2 ナノ粒子を直接 H_2O_2 と接触させず、透析膜 (membrane) で分画した系と、反応溶液を 2% HNO_3 にした系で実施した。Ce ナノ粒子を H_2O_2 に直接接触させた系においては、ペルオキシ錯体形成に伴う色変化と Ce イオン溶出が起こっていることが分かる。反応時間を延ばすと Ce イオン溶解量 (積算濃度) も増加しており、25 時間程度で飽和に到達している傾向が見られた。これは、 H_2O_2 が消費され、反応が停止したことが要因と考えられる。Ce の総溶解量としては ppm (mg/L) オーダーであり、Ce ナノ粒子のサイズ変化に影響を与える程の濃度ではない。

固体のレーザーマラン及び液体の ICP-MS 測定の結果から、 CeO_2 ナノ粒子分散液と H_2O_2 との反応により、表面変質及び溶解を引き起こすことが分かった。しかし、ナノ粒子の凝集や分散状態は、ナノ粒子の表面変質及び溶解に大きく影響する可能性がある。マイクロ限外ろ過フィルター内で粉末状態の CeO_2 ナノ粒子と H_2O_2 と反応させた後、マイクロ限外ろ過により分離回収した溶液側の ICP-MS 測定を実施し、Ce の溶解量を算出した。求めた Ce 溶解量を、 CeO_2 ナノ粒子分散液による Ce 溶解量と比較した。その結果、先に示した通り、 CeO_2 ナノ粒子分散液からは Ce が溶解している半面、固体粉末から調製した Ce ナノ粒子の溶解進行は殆ど進まなかった。これは、固体粉末の状態では粒子が大きく、分散性が低いことに起因する。また、比界面積が非常に小さくなっているため、溶解の進行も遅くなっているものと考えられる。

これら溶液の反応中の粒子状態を調べるため、DLS 測定を実施した。分散液に H_2O_2 を投入すると、色変化や溶解のみならず、粒子の凝集も急激に進行していることが分かる。元々の 100 nm サイズが 700 nm 程度まで増加し、その後安定している。これは、ペルオキシ錯体による架橋が原因の 1 つと考えられる。一方、興味深いことに、高濃度の H_2O_2 (30%) では、粒子サイズは 4.0% の時よりも小さいことが明らかとなった。これは、溶解が強く進行したことが要因であると考えられる。

なお、これらすべてのナノ粒子 (TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2) は H_2O_2 処理により何がしかの反応が進行したものの、 ThO_2 微粒子には何も変化が起こらなかった (図 3.1-11)。Th は 4 価の酸化物で安定であり、価数変化を起こす Ti、Zr、Ce とは異なることから、価数変化の可能性が表面変質、溶解、あるいは凝集を誘起する要因であると推察される。

そこで、U 酸化物微粒子及び U 含有デブリ微粒子の溶解変性挙動を調べた。U 酸化物には、既存の UO_2 酸化物粉末をボールミリングにより機械的に微粒子化したもの (メカニカル微粒子と呼ぶ。) とソルボサーマル法により水熱合成した UO_2 粉末 (ケミカル微粒子と呼ぶ。) を用い、U 含有デブリ微粒子には、原子力機構でペレットのボールミル破碎により合成した (U, Zr) O_2 粉末 (デブリ微粒子と呼ぶ。) を用いた。

各微粒子の調製は、以下の通り行った。

- ・メカニカル微粒子：東京工業大学が所有している UO_2 粉末を遊星ボールミルで混合、粉砕した。ボールミルは、500 rpm で 5 分間を 10 回実施した。
- ・ケミカル微粒子：合成フローを図 3.1-12 に示す。酢酸ウラニル (0.68 g) をエチレングリコールとジエチレングリコールの混合溶液 (50 mL) あるいは純水に投入し、激しく攪拌・溶解させた後、酢酸ナトリウム (6.5 g) とエチレンジアミン (20 mL) を投入してさらに攪拌した。完全に溶解したことを確認した後、スレンテス製の耐圧容器に投入し、300 °C で 10 時間反応させた。反応後、回収したところ、黄色溶液が黒色に変化し、黒い沈殿物が生成していることを確認した。これを水-エタノール溶液で複数回洗浄した後、遠心分離によって固体粉末を回収した。回収した粉末は減圧乾燥した後、Ar 雰囲気下のグローブボックス内に保管した。
- ・デブリ微粒子：原子力機構で合成した $(\text{U}_{0.7}, \text{Zr}_{0.3})\text{O}_2$ ペレットをタングステン乳鉢で粗粉砕後、遊星ボールミルでさらに粉砕した。ボールミル粉砕は、200 rpm で 10 分間を 1 回、300 rpm で 10 分間を 1 回、400 rpm で 5 分間を 8 回のステップで調製した。

作製した UO_2 メカニカル微粒子と UO_2 ケミカル微粒子の構造を確認するため、XRD 測定を実施した。それらの XRD スペクトルを図 3.1-13 に示す。 UO_2 メカニカル微粒子は UO_2 に帰属できるシャープなピークが観測されており、結晶性の高い酸化物微粒子であることが確認できる。一方、 UO_2 ケミカル微粒子は黒色粒子であるが、 UO_2 に帰属できるピークが弱くブロードであり、アモルファス性が高い粒子であることが分かった。結晶性が悪い状態であるものの、水溶液中に均一に分散することから、反応は進行し、酸化物ナノ粒子が形成されていると言える。そこで本研究では、この微粒子を溶解試験に使用することとした。

UO_2 メカニカル微粒子と UO_2 ケミカル微粒子の水中での分散性と粒径分布を調べるため、DLS 測定を実施した。その結果を図 3.1-14 に示す。メカニカル微粒子は平均粒径で 2 μm 、ケミカル微粒子は平均粒径 200 nm で 1 桁小さいことが分かる。そのため、メカニカル微粒子は水分散性が低く、ケミカル微粒子の方が水分散性は高い。一方、これら微粒子を H_2O_2 と接触させると、メカニカル微粒子で凝集が進行し、粒径が大きくなっている様子が観測された。ただし、ケミカル微粒子の場合は、高濃度 H_2O_2 では価数変化 (4 価から 6 価) が急激に進行し、黄色に変化することが確認できた。これは、前出の XRD 結果が示したように、アモルファス的な結晶状態が要因であると考えられる。したがって、 UO_2 ケミカル微粒子の H_2O_2 による変質・溶解を評価するには、低濃度の H_2O_2 を使用することが望ましい。

さらに、 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の水分散性と粒子径も DLS にて測定した。その結果を図 3.1-15 に示す。図中の写真に示すように、 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子は水中で均一に分散した。粒子径は $1,845 \pm 147.5$ nm と求まり、 UO_2 メカニカル微粒子と類似したサイズの 2 μm 程度であった。メカニカル処理の限界とも言える。

UO_2 メカニカル微粒子と UO_2 ケミカル微粒子を 10 wt% の界面活性剤を含む純水に投入し、超音波環境下に U 微粒子分散水溶液を調整した。この U 微粒子分散水溶液と 17.0%、8.0%、1.7%、0.17% の H_2O_2 水溶液及び水とを等量混合 (2 mL ずつ) させ、8.5%、4.0%、0.85%、0.085%、0% になるよう調整した。混合水溶液の様子を図 3.1-16 に示す。 UO_2 メカニカル微粒子では、 H_2O_2 濃度に関わらず見かけの変化は起こらない反面、 UO_2 ケミカル微粒子では H_2O_2 濃度増加に伴って、薄い黄色に変色する様子が見られた。この変色は、先に述べた通り、 UO_2 の酸化に伴う溶解が生じたことを示唆している。しかし、いずれの微粒子も沈殿物等は生成せず、 H_2O_2 環境下であっても、ある程度均一で安定な分散状態を保持していることが明らかとなった。

また、同様の反応条件にて、(U, Zr)O₂ デブリ微粒子に対する H₂O₂ 添加効果を調べた。(U, Zr)O₂ デブリ微粒子分散液は、U 微粒子分散水溶液と同様に、10 wt%の界面活性剤を添加して調製した。(U, Zr)O₂ デブリ微粒子の濃度は 2 wt%としている。デブリ混合水溶液の変化の様子を図 3.1-17 に示す。0.085%の H₂O₂ を添加するだけで、(U, Zr)O₂ デブリ微粒子分散液から泡が生成し、H₂O₂ 濃度増加に伴って、泡の生成量も増大した。そこで、8.5% H₂O₂ 反応における泡の生成の時間依存性を調べたところ、図 3.1-18 に示す結果が得られた。ZrO₂ ナノ粒子時に見られた高速のガス生成反応とは異なり、5 分程度の時間をかけて緩やかに泡が増大する様子が観測された。これらの結果から、(U, Zr)O₂ デブリ微粒子においても、H₂O₂ によって Zr 表面での触媒反応が劇的に進行し、O₂ ガスが発生したものと言える。また、ガス発生は、(U, Zr)O₂ デブリ微粒子中の ZrO₂ との反応によるため、剥き出しの ZrO₂ ナノ粒子のみに比べて、触媒反応速度は遅くなったものと考えられる。このような粒子表面上での大量のガス発生は、後述するデブリペレットでは見られないことから、微粒子化したことによる比表面積の増大が主要な要因の可能性が高い。なお、図 3.1-19 に UO₂ メカニカル微粒子、UO₂ ケミカル微粒子及び(U, Zr)O₂ デブリ微粒子に対する H₂O₂ 添加効果を比較した様子を示しており、デブリ微粒子の変化が突出している様子が伺える。

反応後の(U, Zr)O₂ デブリ微粒子分散水溶液を、マイクロ限外ろ過フィルター内に速やかに投入し、遠心分離を行った。回収した固体マトリクスは XRD 測定及びレーザーラマン測定を実施し、UO₂ メカニカル微粒子及び UO₂ ケミカル微粒子の結果と比較した。図 3.1-20 に H₂O₂ 処理前後の(U, Zr)O₂ デブリ微粒子の XRD スペクトルを示す。UO₂ に帰属されるピークのみが観測されており、H₂O₂ 処理によらず結晶構造は変化していない。また、図 3.1-13 に示した UO₂ メカニカル微粒子とも相違は確認できず、H₂O₂ による表面の特異的な反応のみが進行していることを示唆している。実際、H₂O₂ 処理前後の(U, Zr)O₂ デブリ微粒子のレーザーラマン測定も行ってみたものの、UO₂ の伸縮バンド以外に U に係るピークは観測されず、粒子全体の測定では表面状態の情報を選択的に抽出できないことが分かる(図 3.1-21)。

マイクロ限外ろ過フィルターにより分画した溶液側は、2% HNO₃ で希釈した後、ICP-MS 測定を実施した。その結果、UO₂ メカニカル微粒子では H₂O₂ 処理により U 溶解が進行するが、H₂O₂ 濃度依存性は見られなかった。検量線から U 濃度を算出すると、0.45～3.56 ppm となり、CeO₂ の溶解量と類似した ppm レンジであった。UO₂ ケミカル微粒子でも、H₂O₂ 処理による U 溶解は進行しており、H₂O₂ 濃度増加に伴って、U 溶解量も増加する傾向が見られた。この時の U 濃度は 0.34～1.25 ppm となり、U 溶解は ppm レンジで進んでいるものの、UO₂ ケミカル微粒子よりは僅かに低い溶解量であった。見かけの色変化は UO₂ ケミカル微粒子の方が強いものの、表面反応プロセスに違いがないことから、U 溶解量に大きな差は生じなかったと推察される。一方、興味深いことに、(U, Zr)O₂ デブリ微粒子では低 H₂O₂ 濃度では大きな U 溶解量を示すが、高 H₂O₂ 濃度では、U 溶解量が非常に低い傾向が観測された。H₂O₂ 濃度が 0.085%の時には、U 濃度は 10 ppm にも達し、H₂O₂ 濃度が 8.5%の時には、U 濃度は 0.53 ppm であった。高 H₂O₂ 濃度では ZrO₂ の触媒反応に伴う大量のガス生成が起こるにも拘わらず、U 溶解は抑制される方向に働いている。高 H₂O₂ 濃度では、(U, Zr)O₂ デブリ微粒子中の Zr の触媒反応が劇的に進行し、H₂O₂ が消費されてしまい、急激に H₂O₂ 濃度が下がって、U 溶解の進行が抑制される。反面、はじめから H₂O₂ 濃度が低い系においては、触媒反応ではなく、U の表面反応が支配的に進行し、結果として U の溶解が進行したと考えられる。

3.1.3 放射線影響評価【令和5年度】

東京工業大学が有する ^{60}Co 照射施設を利用して、金属酸化物ナノ粒子 (TiO_2 及び CeO_2) のガンマ線照射試験を実施した。照射距離と照射時間を変えることで、照射線量を調整した。照射距離を 10 cm と 30 cm とし、照射時間を 4 分、3 時間、30 時間とすることで、照射線量を 20 Gy、200 Gy、1 kGy、10 kGy、100 kGy とした。照射後の金属酸化物ナノ粒子分散液の様子を図 3.1-22 に示す。高線量のガンマ線照射後には、ガラスバイアル容器の構造欠陥に伴う退色が生じているものの、分散液自体には、 H_2O_2 添加時のような明確な色変化は生じていなかった。100 kGy の高線量下にて僅かな薄黄色の着色が見られるが、その変化は極めて小さい。そこで、回収した CeO_2 ナノ粒子分散液をガラス基板上に滴下・乾燥させ、AFM 測定を行った。その結果を図 3.1-23 に示す。照射強度に関わらず、ナノ粒子の凹凸形状が明確に観測されており、少なくとも現状の照射環境下では、これら金属酸化物ナノ粒子の構造や溶解特性に与える影響は小さいことが示唆される。しかし、ガンマ線照射量と H_2O_2 生成量との関係が不明であり、金属酸化物ナノ粒子の放射線影響を正確に評価するためには、ガンマ線照射による H_2O_2 生成濃度を把握する必要がある。

※ まとめ

東京工業大学で実施する試験に供する試料を提供するため、 UO_2 ペレット及び UO_2 と ZrO_2 の固溶体である $(\text{U}_{0.7}, \text{Zr}_{0.3})\text{O}_2$ ペレットを粉砕した粉末試料を作製し、東京工業大学へ輸送した。分析用に作製した同条件のペレットの寸法・重量測定、断面観察、元素組成分析、結晶構造解析の結果から、均質な試料を得ることができたことを確認した。

また、限外ろ過法を利用し、金属酸化物ナノ粒子 (TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2) のコールド溶解試験のみならず、 UO_2 メカニカル微粒子、 UO_2 ケミカル微粒子及び $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子のホット溶解試験を実施した。これら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、 H_2O_2 濃度の効果について解析することに成功した。その結果、特に、 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子では、 H_2O_2 濃度に応じて Zr の触媒反応の進行度合いが異なり、 H_2O_2 濃度に依存してガス発生量と U 溶解量に変化することを明らかにした。以上のことから、 H_2O_2 濃度の制御が U 溶解制御のポイントであるものと結論付けた。

さらに、金属酸化物ナノ粒子のガンマ線照射試験を実施した結果、照射線量が 20 Gy～100 kGy の範囲においては、金属酸化物ナノ粒子に明確な変化は生じないことを確認した。今後、照射量と H_2O_2 生成量との関係を正確に評価する必要があると言える。

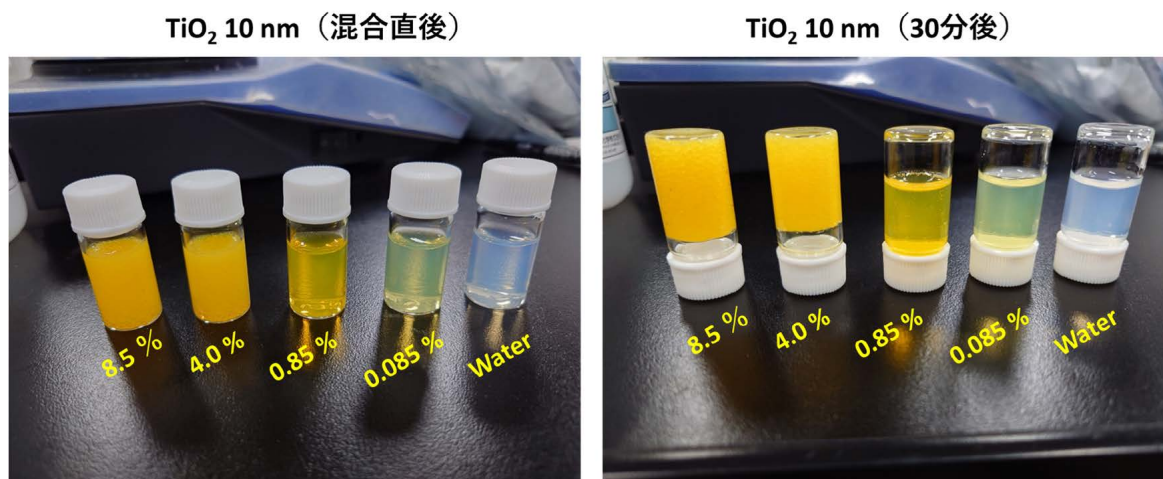


図 3.1-5 H₂O₂ 添加による TiO₂ ナノ粒子分散液の変性の様子

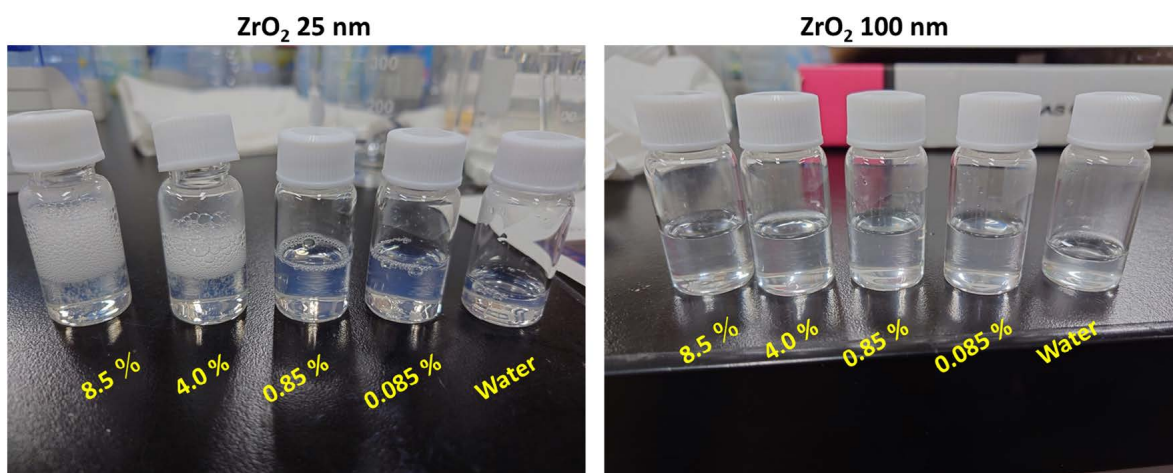


図 3.1-6 H₂O₂ 添加による ZrO₂ ナノ粒子分散液の変性の様子

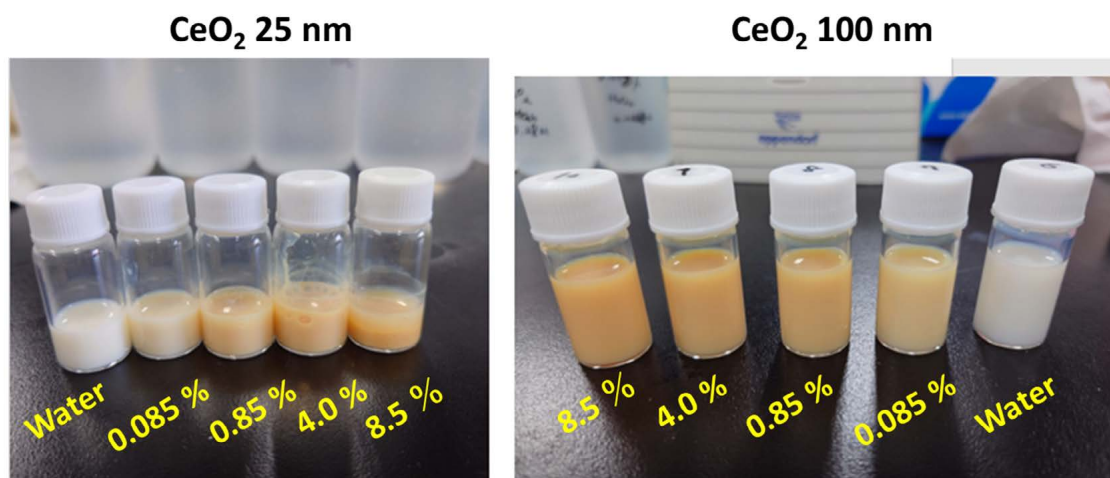
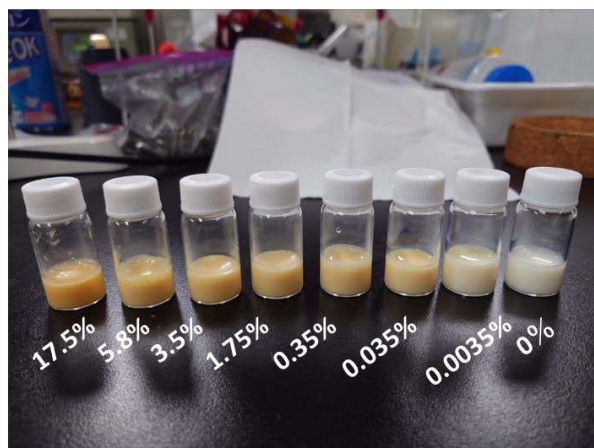


図 3.1-7 H₂O₂ 添加による CeO₂ ナノ粒子分散液の変性の様子



図 3.1-8 遠心分離機を用いたマイクロ限外ろ過法の装置と概念図

CeO_2 (25 nm) with H_2O_2 (Before filtration)



CeO_2 (25 nm) with H_2O_2 (After filtration)

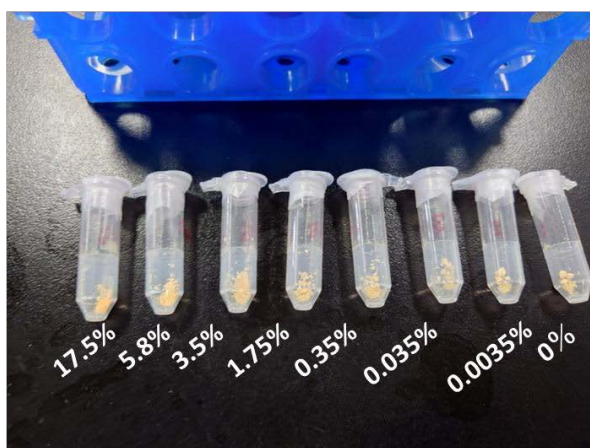


図 3.1-9 マイクロ限外ろ過後に分離回収した固体及び液体の様子

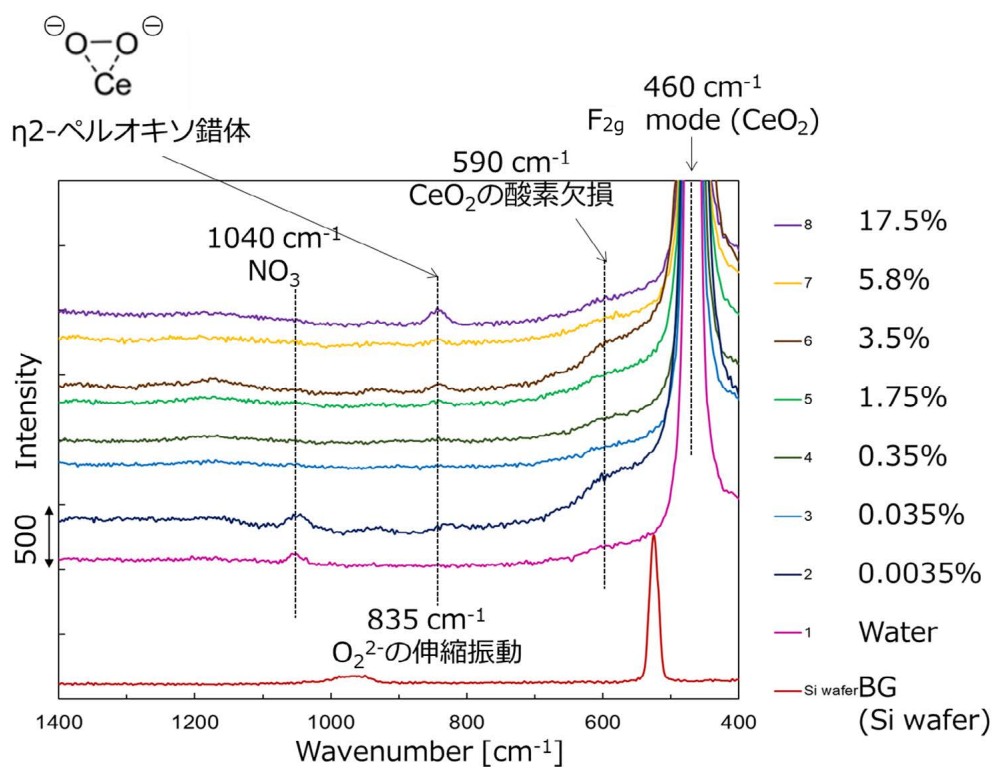


図 3.1-10 H₂O₂ で処理した CeO₂ ナノ粒子のラマンスペクトル

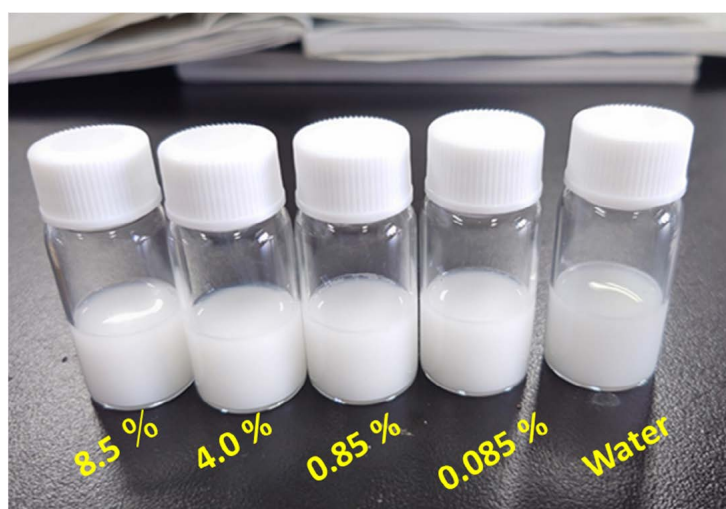
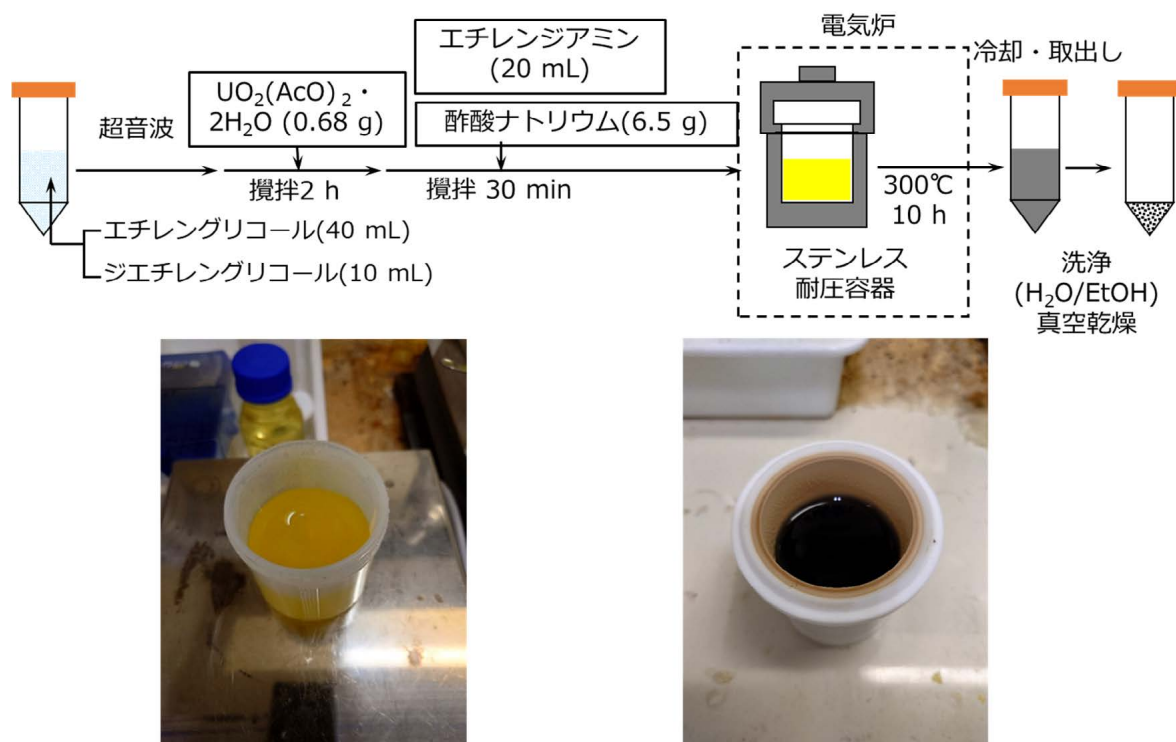
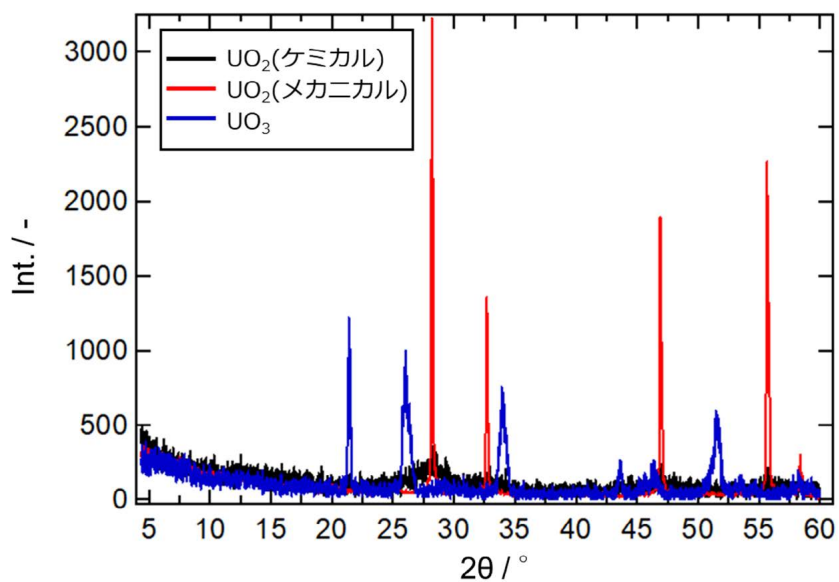
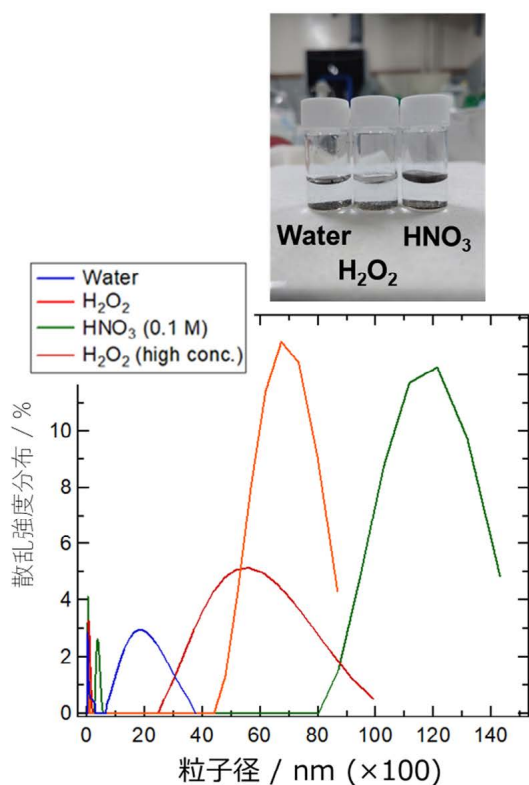
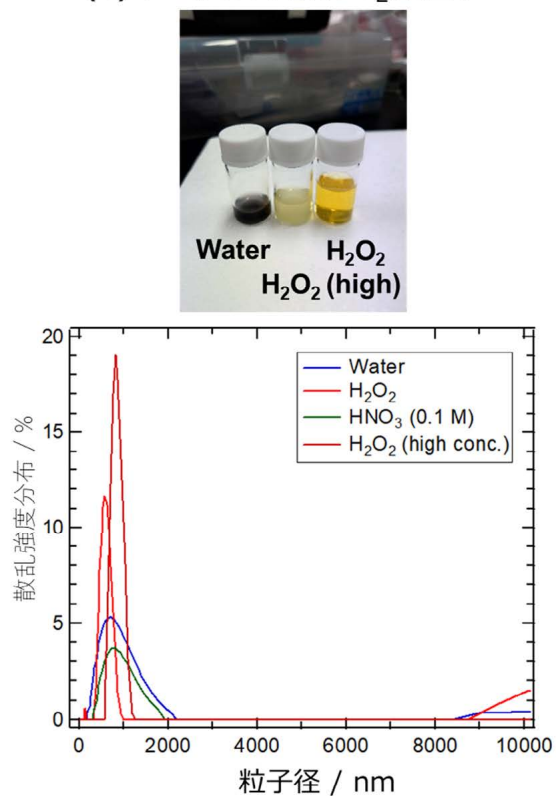
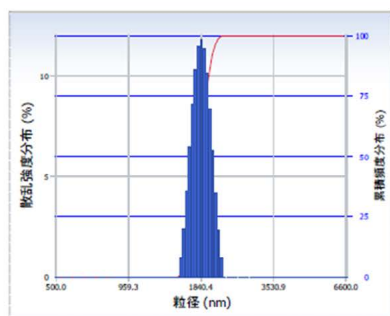


図 3.1-11 H₂O₂ 添加による ThO₂ 微粒子分散液の変性の様子

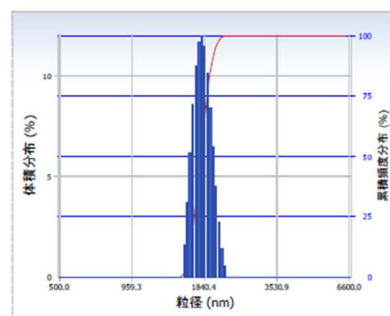
図 3.1-12 UO_2 ケミカル微粒子の合成フロー図 3.1-13 UO_2 メカニカル微粒子と UO_2 ケミカル微粒子の XRD スペクトル

(a) メカニカル調整 UO_2 微粒子(b) ケミカル合成 UO_2 微粒子図 3.1-14 UO_2 メカニカル微粒子と UO_2 ケミカル微粒子の水中での分散性と粒径分布(U,Zr) O_2 in water

散乱強度分布



体積分布

図 3.1-15 (U,Zr) O_2 デブリ微粒子分散液の画像及び DLS 測定結果

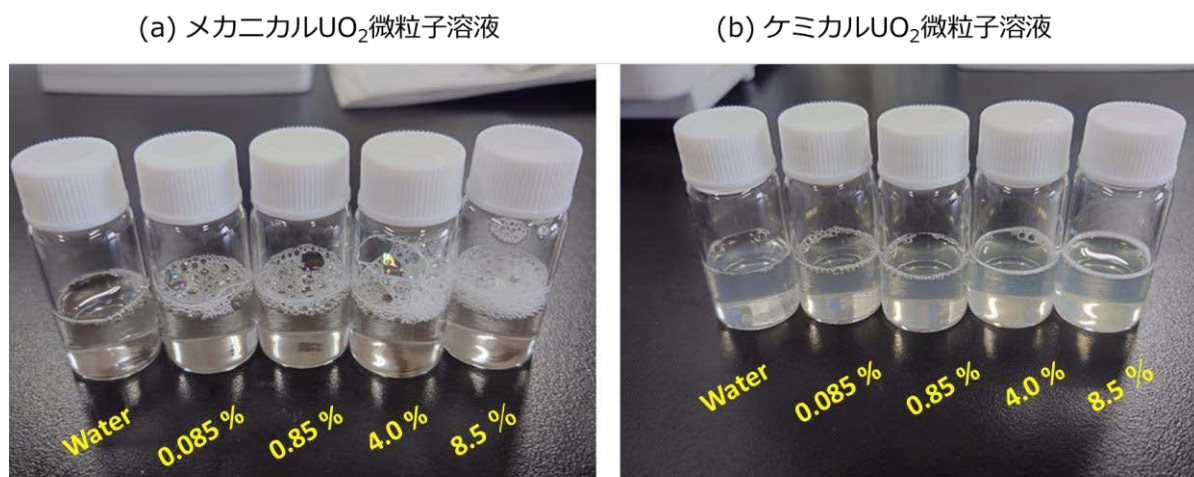


図 3.1-16 H_2O_2 添加による UO_2 メカニカル微粒子及び UO_2 ケミカル微粒子分散水溶液の様子

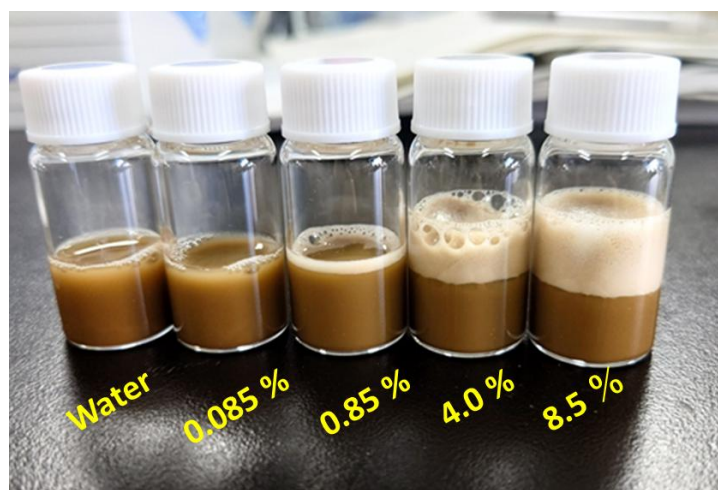


図 3.1-17 H_2O_2 添加による $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の変化の様子

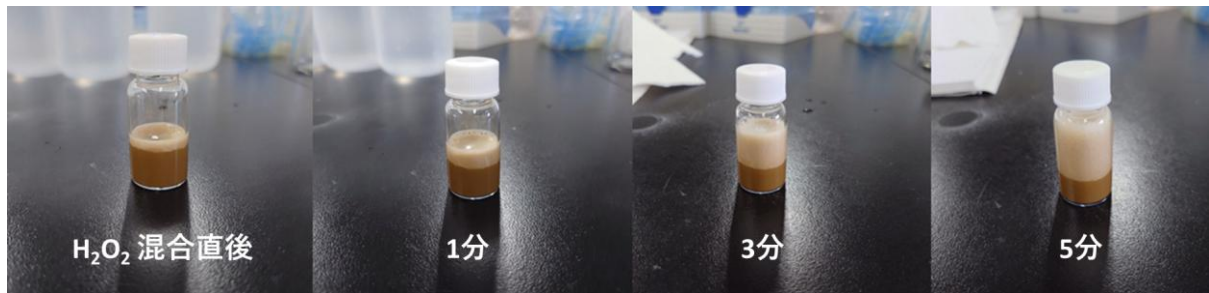


図 3.1-18 (U, Zr)O₂ デブリ微粒子の H₂O₂ 反応におけるガス生成の時間依存性



図 3.1-19 UO₂ メカニカル微粒子、UO₂ ケミカル微粒子及び(U, Zr)O₂ デブリ微粒子に対する H₂O₂ 添加効果 (8.5%)

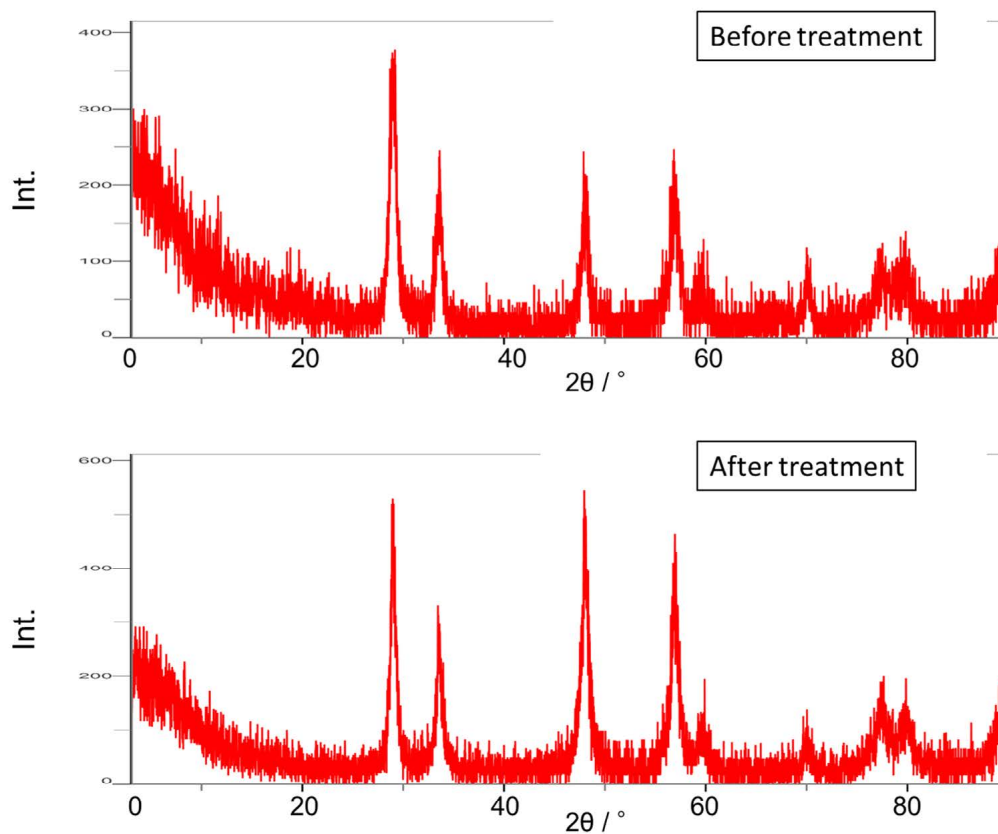


図 3.1-20 H_2O_2 処理前後の $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の XRD スペクトル

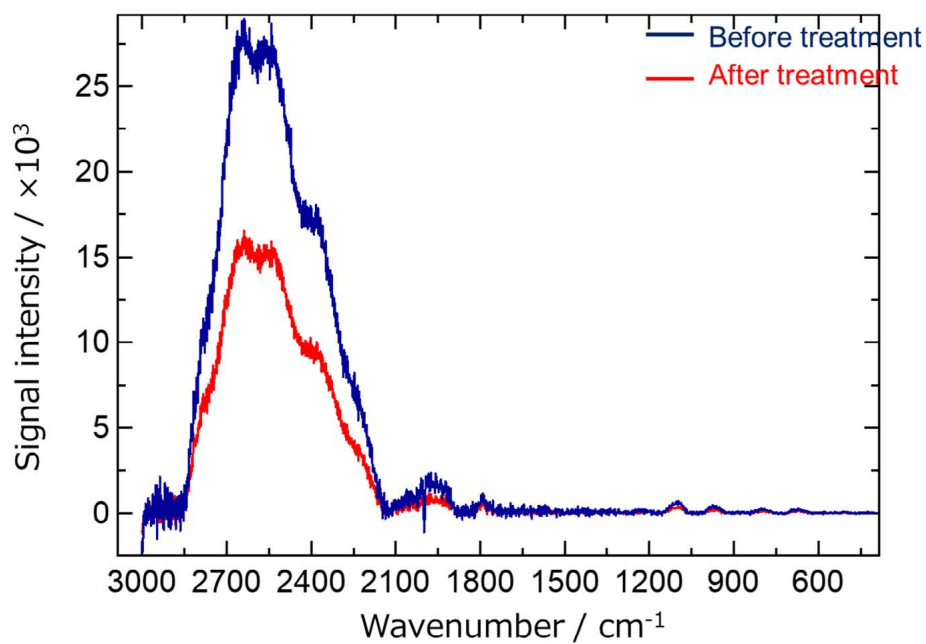
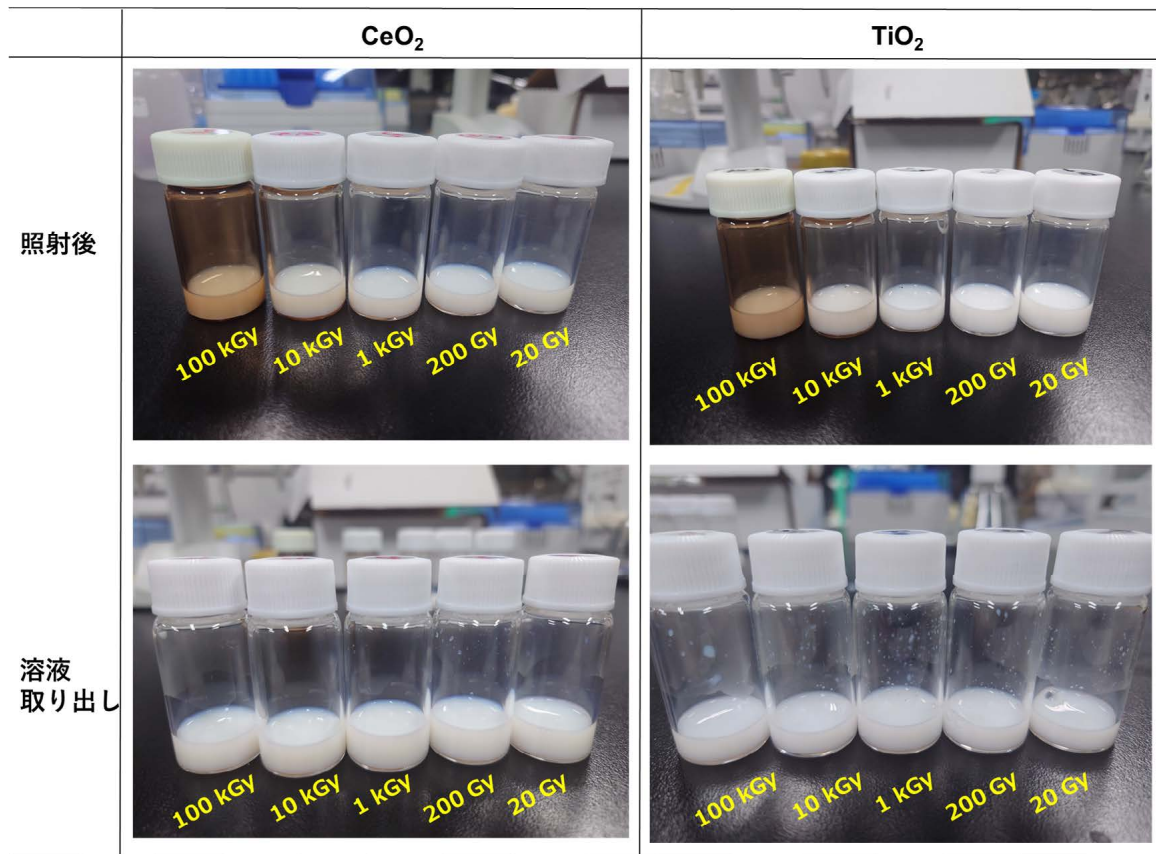
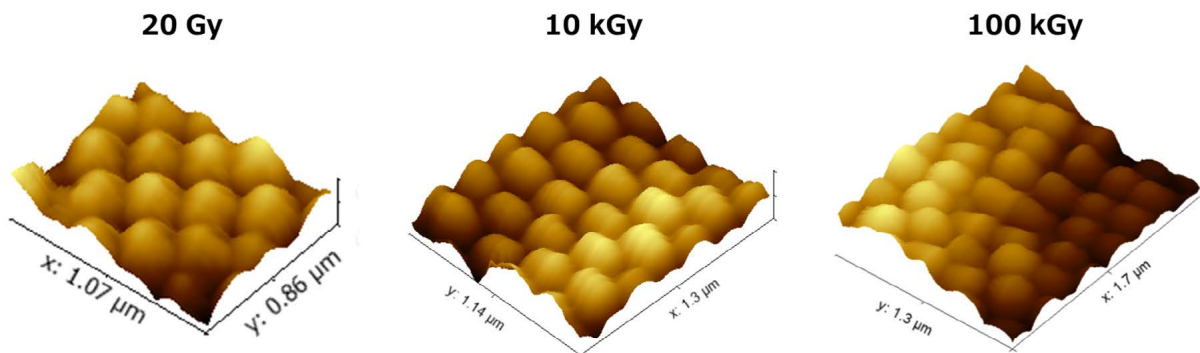


図 3.1-21 H_2O_2 処理前後の $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子のラマンスペクトル

図 3.1-22 照射後の CeO_2 ナノ粒子分散液の様子図 3.1-23 照射後の CeO_2 ナノ粒子の AFM 画像

3.2 凝集ダイナミクス分析【令和4年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和4年度には、フォトリソグラフィー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。

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。すべての金属酸化物ナノ粒子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ところ、 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 分後には平衡に達する傾向を示した。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。一方、 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。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結論付けた。ガスが発生する ZrO_2 ナノ粒子においては、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。

これら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を求めた、その結果、凝集は 1 次反応で進んでいることが示唆された。また、 TiO_2 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ことも明らかとなった。

【令和5年度実施内容及び成果】

バルクでは静的な凝集・溶解挙動しか評価できないが、マイクロ流体試験であればフレッシュな溶液を継続的に送液できるため、動的な凝集・溶解挙動を評価することができる。そこで、令和4年度の実績を踏まえ、模擬燃料デブリ微粒子分散液と反応溶液とを瞬時に反応させ、かつ、分離分析することができるマイクロ流体デバイスを構築した(図 3.2-1)。模擬燃料デブリ微粒子分散液と反応溶液 (水及び H_2O_2) とを、それぞれシリンジポンプでマイクロチューブ内に送液し、T 字コネクタを介して合流及び反応させることができる。シリンジポンプの流速と合流後のマイクロチューブ長さを変えることで、反応時間を制御することが可能になっている。また、出口側に膜を組み込んだ液セパレータを設置しており、固相と液相を分画回収できる。さらに、回収して水相側は Arsenazo III 比色水溶液と混合し、それを熱レンズ顕微鏡 (Thermal Lens Microscope : 以下、TLM と略記。) で計測できるようになっており、溶解 U 濃度をリアルタイム計測することも可能である。

UO_2 メカニカル微粒子、 UO_2 ケミカル微粒子及び 2 wt% に調整した (U, Zr) O_2 デブリ微粒子を含む分散水溶液 (10 wt% の界面活性剤含有) と、8.5% の H_2O_2 水溶液をそれぞれマイ

クロ流路内に導入し、T字流路を介して合流・混合させた。反応時間は5分になるように調整した。マイクロ流路出口のセパレータで回収した固体マトリクス側を回収した後、それら粉末のAFM、SEM及びEDS測定を実施した。AFM画像の結果を図3.2-2に示す。UO₂メカニカル微粒子とUO₂ケミカル微粒子においては、小さい粒子のままマイクロ流路内で反応し回収されているが、(U,Zr)O₂デブリ微粒子は凝集した状態で回収されていることが分かる。また、高濃度のH₂O₂で反応させると、その(U,Zr)O₂デブリ微粒子の凝集性は増加している様子が観測された。表面の触媒反応が進行した結果、表面の静電的特性が変化し、凝集したものと考えられる。図3.2-3に示すSEM測定結果からも類似した凝集挙動が観測された。さらに、この試料のSEM-EDSマッピング及びEDSスペクトル測定の結果をそれぞれ図3.2-4及び図3.2-5に示す。AFMで見られた結果と同様に、UO₂メカニカル微粒子やUO₂ケミカル微粒子よりも、(U,Zr)O₂デブリ微粒子の方が凝集性が明らかに高くなっている。また、EDSの元素マッピングでは、U及びZrの明確な分布も観測できた。マイクロ反応で観測されたことから、(U,Zr)O₂デブリ微粒子のH₂O₂による触媒反応及び表面変性反応は、令和4年度の金属酸化物ナノ粒子コールド試験で得られたマイクロ秒スケールで生じているものと考えられる。

マイクロ反応後に回収した溶液側には、溶解したUが存在していると推察される。この液量は微量であるためICP-MS測定などには向かず、また、U濃度をリアルタイムで測定するため、比色剤であるArsenazo III含有水溶液を混ぜ、色変化から計測することとした。図3.2-6には回収したウラン含有溶液にArsenazo III含有水溶液を添加した色変化の様子である。元々のArsenazo III水溶液はピンク色を呈しており、H₂O₂の添加により紫色に変化する。また、標準の硝酸ウラニル水溶液(10⁻⁷~10⁻³ M)の添加により、青緑色に変化している。それに対して、(U,Zr)O₂デブリ微粒子からの溶出液を混ぜると青緑色を呈した。すなわち、溶出液にはUが存在していることを示している。

そこで、これらArsenazo III比色した回収液をマイクロ流路内に導入し、パームトップ型TLMを利用した信号計測を行った。TLMにおいては、標的物質に吸収を持つ波長のレーザーを励起光源として、溶媒に吸収のない波長のレーザーをプローブ光として使用する。励起光はライトチョッパーによって変調し、かつ、ビームエキスパンダーによって拡張する。ダイクロイックミラーによって励起光とプローブ光を同軸化させた後、これらのレーザー光をキューブビームスプリッターにより対物レンズ内に通過させることで、マイクロ流路内に集光できる。そのため、励起波長645 nmに吸収を持つU-Arsenazo III錯体が存在すると、U錯体は光を吸収し、無放射緩和によって溶媒中に熱エネルギーを放出する。この時、熱レンズが形成されてプローブ光の光強度が変化するため、U錯体の濃度を定量することが可能となる。Arsenazo IIIそのものは540 nm付近に吸収波長を持つため、TLM計測を邪魔することはない。

回収したU-Arsenazo III水溶液をマイクロTLM計測した結果、U-Arsenazo III水溶液がTLM検出部に到達するまで信号が得られないが、到達後、速やかに信号強度が増加し、一定値に収束することが分かった。安定に到達した後の信号強度を濃度に対してプロットしたところ、高い直線性が得られた。すなわち、TLM信号の変化から、標的のU-Arsenazo III錯体の濃度を定量することが可能となり、U溶解濃度はppmオーダーであることが明らかとなった。また、溶解しているものの、凝集も同時に進行していることも分かった。

(U,Zr)O₂デブリ微粒子の特異な溶解・凝集過程が見出されたことから、この挙動を(U,Zr)O₂デブリペレットと比較することとした。令和4年度のPDMSによる凝集ダイナミ

クス用マイクロデバイスの加工に倣って、デブリペレット組み込み型マイクロデバイスを作製した。手順は以下の通りである。

- (1) ガラス基板 (30 mm × 70 mm、厚さ 0.7 mm) 上に、ポリイミドテープ (幅 5 mm、厚さ 60 μm、長さ 3 cm) を貼り付け、周囲をセロハンフィルムテープで囲んだ後、ポリイミドテープの中心に、原子力機構で作製した (U, Zr)O₂ デブリペレットを置く。
- (2) PDMS の主剤と架橋剤を 10 : 1 の量比で流し込み、ホットプレート上で 80 °C、90 分間静置する。これにより PDMS は熱硬化し、ペレット内包型の PDMS 基板が作製できる。
- (3) セロハンフィルムテープで囲んだ別のガラス基板上に溶液導入用のチューブユニット 2 本を押し当て、そこに PDMS の主剤と架橋剤を 10 : 1 の量比で投入し、ホットプレート上で硬化させる。このチューブユニットは、キャピラリーチューブを PEEK (Poly Ether Ether Keton : ポリエーテルエーテルケトン) 及びテフロン製のチューブで補強した構造を取っており、キャピラリーチューブの反対側を HPLC (High Performance Liquid Chromatography : 高速液体クロマトグラフィー) ポンプに接続できるようになっている。
- (4) デブリペレット内包型 PDMS 基板と溶液導入用 PDMS 基板のいずれもガラス基板から剥離した後、その表面に PDMS 溶液 (主剤と架橋剤) を滴下し、2 枚の PDMS 基板を貼り合わせる。貼り合わせ後、再度、80 °C、90 分間静置することで、2 枚の PDMS 基板を完全に接合し、ペレットを組み込んだマイクロデバイスとして利用できる。

このデブリペレット内包型マイクロ流路に、反応溶液として純水、H₂O₂、HNO₃ (0.01 M) 水溶液を HPLC ポンプにて流速 1 μL/min でそれぞれ導入した。HPLC ポンプとマイクロデバイスはキャピラリーチューブによって接続されているため、マイクロ流路を通る反応溶液はデブリペレット試料の表面に接触し続け、出口側に設置したバイアル瓶内に回収される。回収した溶液中の U 濃度を ICP-MS で測定した。測定した U の相対濃度変化を時間に対してプロットしたところ、純水及び HNO₃ 処理では、接触時間の経過に伴って U 濃度は緩やかに直線的に増加した。一方、H₂O₂ 処理では、送液開始後早々に U が溶出し始めて急激に濃度が増加し、10 日後には約 15 倍の濃度に到達するが、その後、U 濃度変化が一定になる傾向が観測された。

そこで、U 溶出速度に対する H₂O₂ 濃度依存性を調べた。いずれの H₂O₂ 濃度においても、反応時間の経過と共に U 溶出濃度は増加するが、高濃度になるほど U 溶出の初速度が加速する傾向が得られた。また、H₂O₂ 送液の流速を速くするほど、U 溶出は加速することも分かった。ペレット表面の接触時間と流速分布に伴うシェアストレスが、溶解過程の初速を加速させる原因であると考えられる。

そこで、マイクロ流路内の流速 (r)、比表面積 (S) 及び得られた U 濃度 (C) から $R = (r \times C) / S$ の関係に基づき、各濃度の H₂O₂ 処理による U 溶出速度 (R) の時間依存性を求めた。ここで、 S はマイクロ流路上のペレットの表面積 47.83 mm² を用いた。その結果、反応 1 日未満では、U 溶出量は最大 0.4 mg/L であるが、時間の経過に伴って急激に減少し、7 日程度で一定値に収束した。この収束値は、ペレットのバッチ溶解試験で得られる値と同じである。これらの事実は、デブリペレットからの U 溶出は反応の初期段階で急激に進行することを示しており、デブリ微粒子で得られた高速な反応に類似する。すなわち、デブリの溶解・凝集過程は、初期段階の反応を制御することが極めて重要であることを示唆している。

※ まとめ

模擬燃料デブリ微粒子分散液と反応溶液とを瞬時に反応させ、動的な凝集・溶解挙動を評価することのみならず、U を分離分析することができるマイクロ流体デバイスを構築した。このデバイスを用いて、マイクロ流路内での H_2O_2 による U 凝集・溶出の初速度を抽出することに成功した。 UO_2 メカニカル微粒子と UO_2 ケミカル微粒子においては、小さい粒子のままマイクロ流路内で反応するが、 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子は溶解反応後、凝集した状態で回収されることを見出した。高濃度の H_2O_2 で反応させると、 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の凝集性は増加することも確認した。デブリ表面の Zr による触媒反応が進行した結果、表面の静電的特性が変化し、凝集したものと考えられる。また、TLM 信号の変化から標的の U-Arsenazo III 錯体の濃度を定量することが可能となり、U 溶解濃度は ppm オーダーであることが明らかとなった。さらに、デブリペレットからの U 溶出をマイクロデバイスを用いて調べたところ、U 溶出は表面反応の初期段階で急激に進行することを示しており、デブリ微粒子と同様マイクロ秒スケールで表面反応が進行しているものと考えられる。

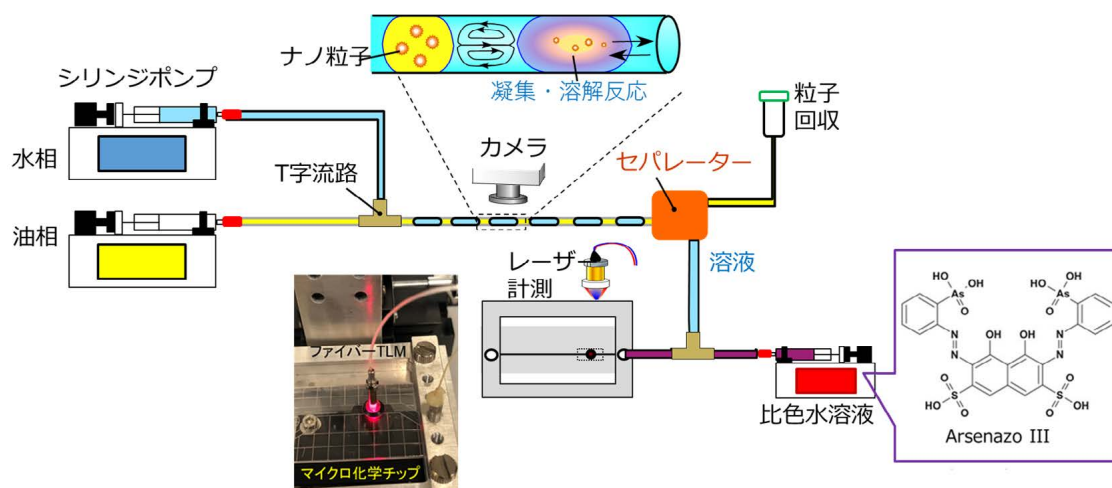
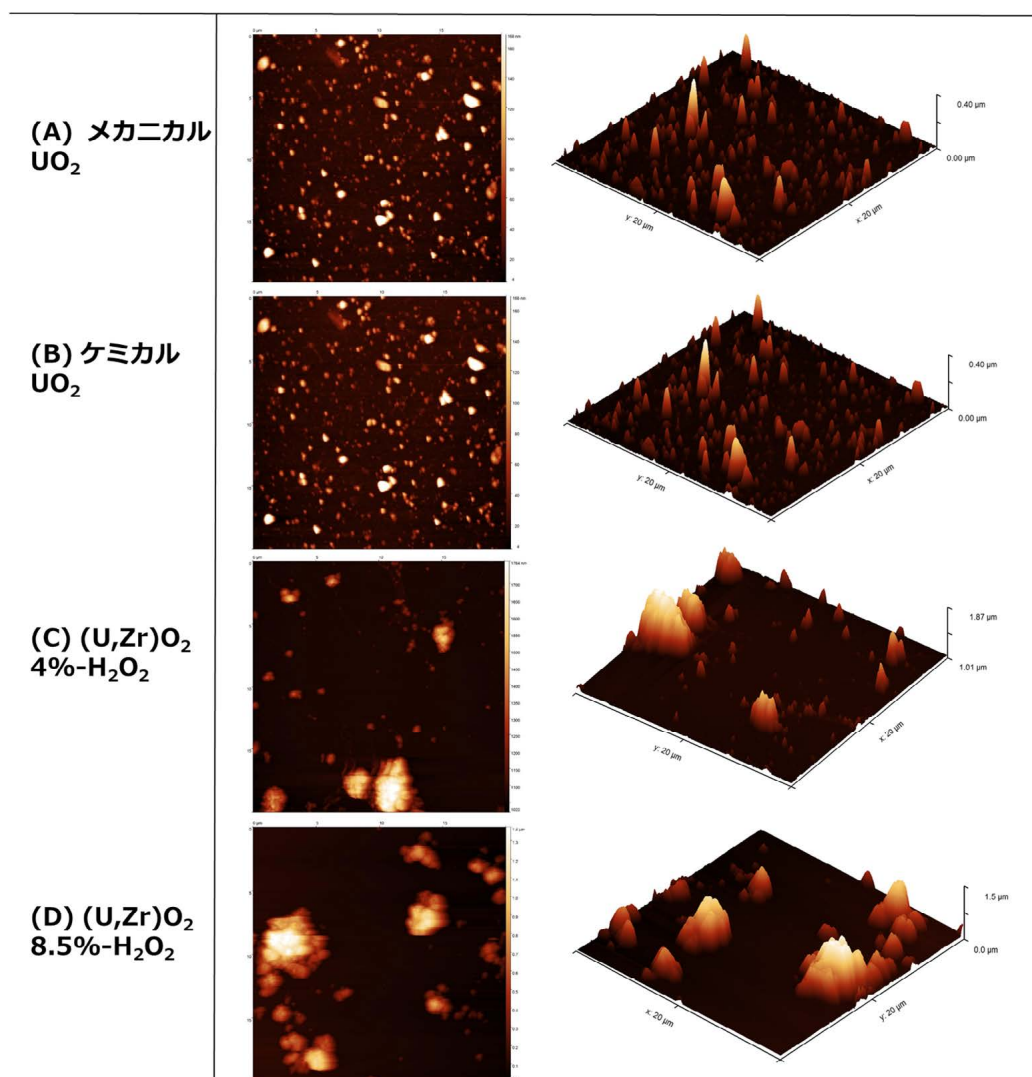


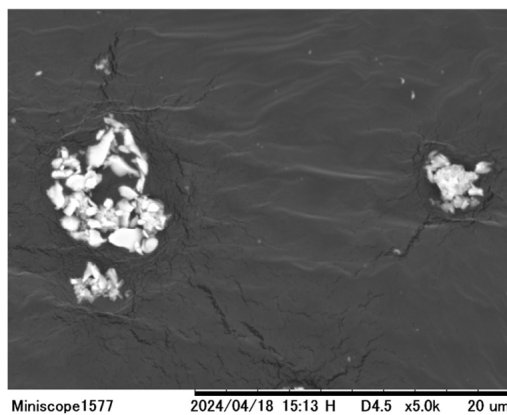
図 3. 2-1 模擬燃料デブリ微粒子反応計測用マイクロ流体デバイス概念図

図 3. 2-2 マイクロ反応処理後の UO_2 メカニカル微粒子、 UO_2 ケミカル微粒子及び $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の AFM 画像

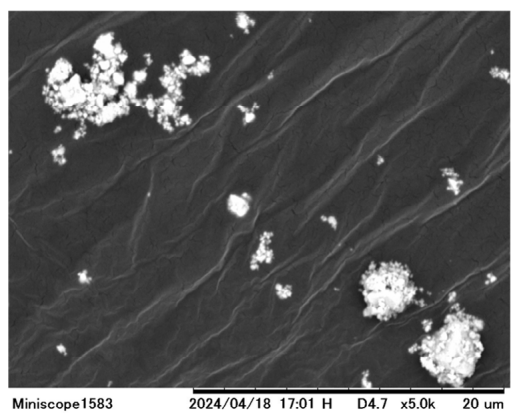
(A) メカニカル UO_2



(B) ケミカル UO_2



(C) $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ 4%- H_2O_2



(D) $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ 8.5%- H_2O_2

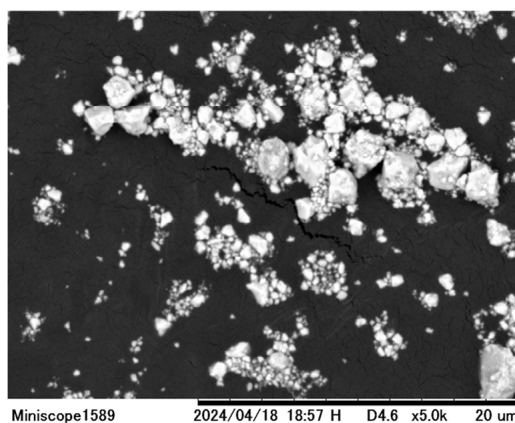


図 3.2-3 マイクロ反応処理後の UO_2 メカニカル微粒子、 UO_2 ケミカル微粒子及び $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の SEM 画像

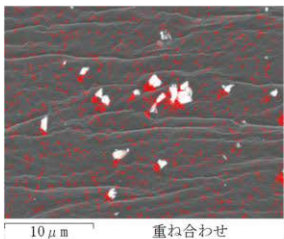
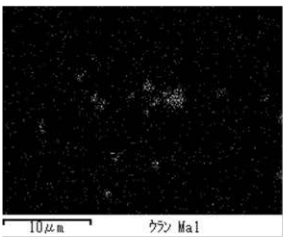
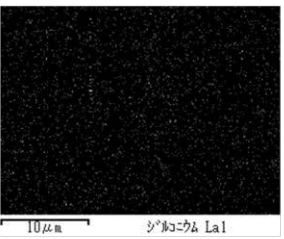
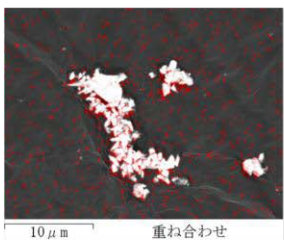
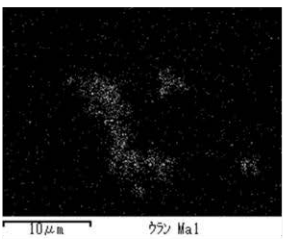
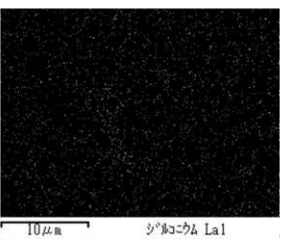
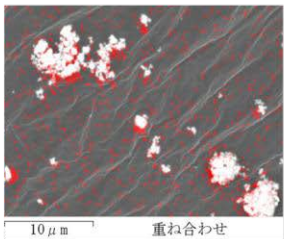
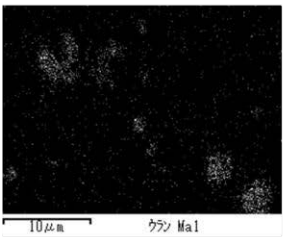
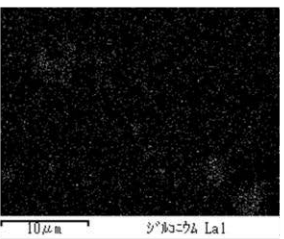
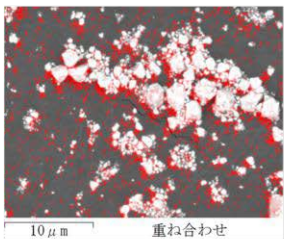
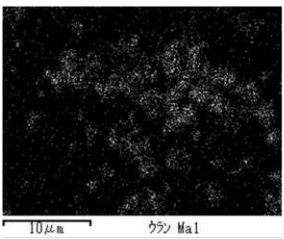
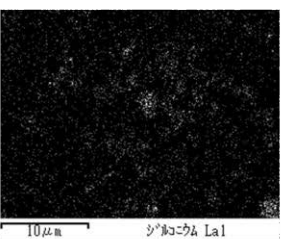
	SEM画像	Uマッピング	Zrマッピング
(A) メカニカル UO_2			
(B) ケミカル UO_2			
(C) $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ 4%- H_2O_2			
(D) $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ 8.5%- H_2O_2			

図 3.2-4 マイクロ反応処理後の UO_2 メカニカル微粒子、 UO_2 ケミカル微粒子及び $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の EDS マッピング

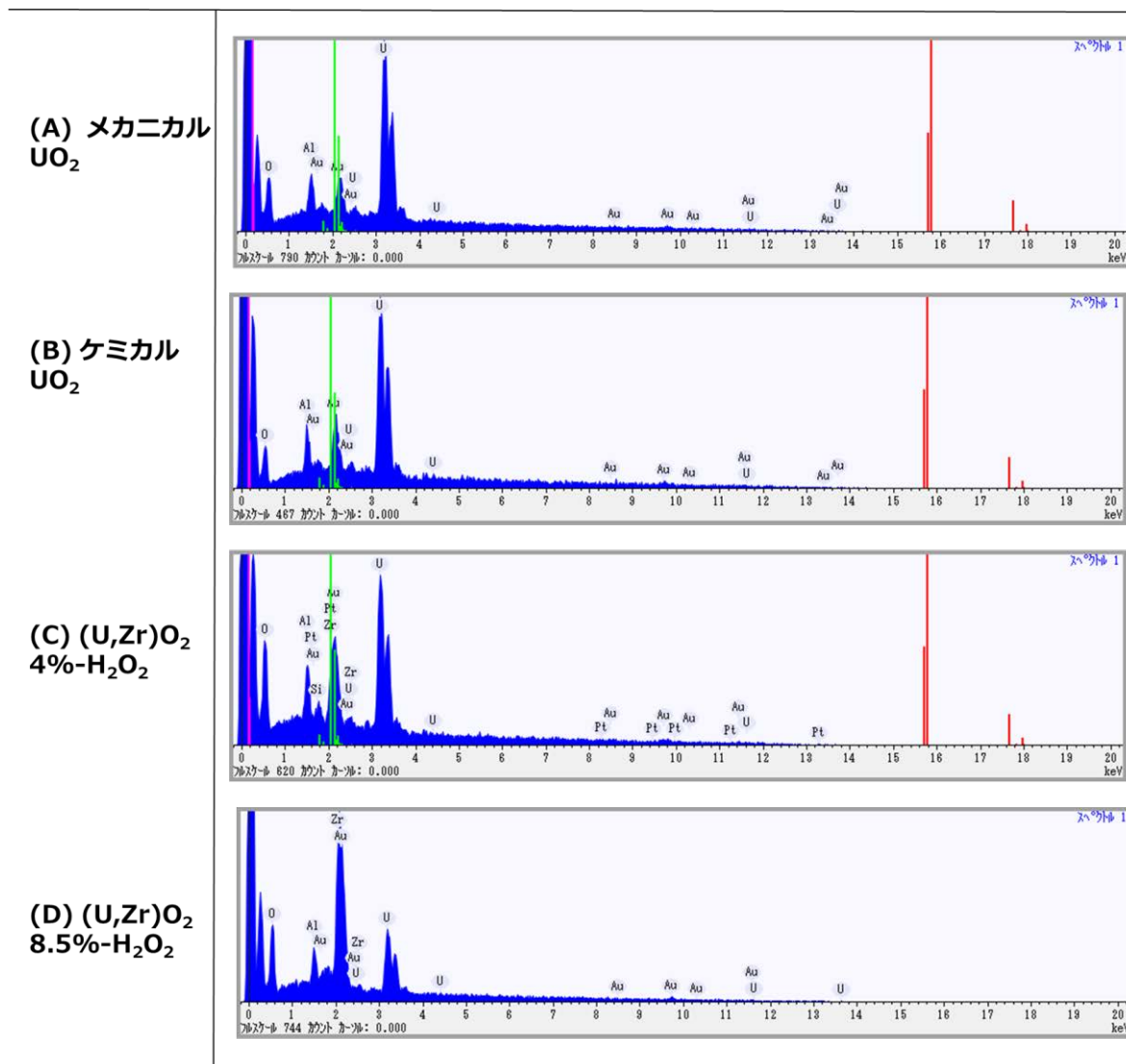


図 3.2-5 マイクロ反応処理後の UO_2 メカニカル微粒子、 UO_2 ケミカル微粒子及び $(\text{U,Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の EDS スペクトル

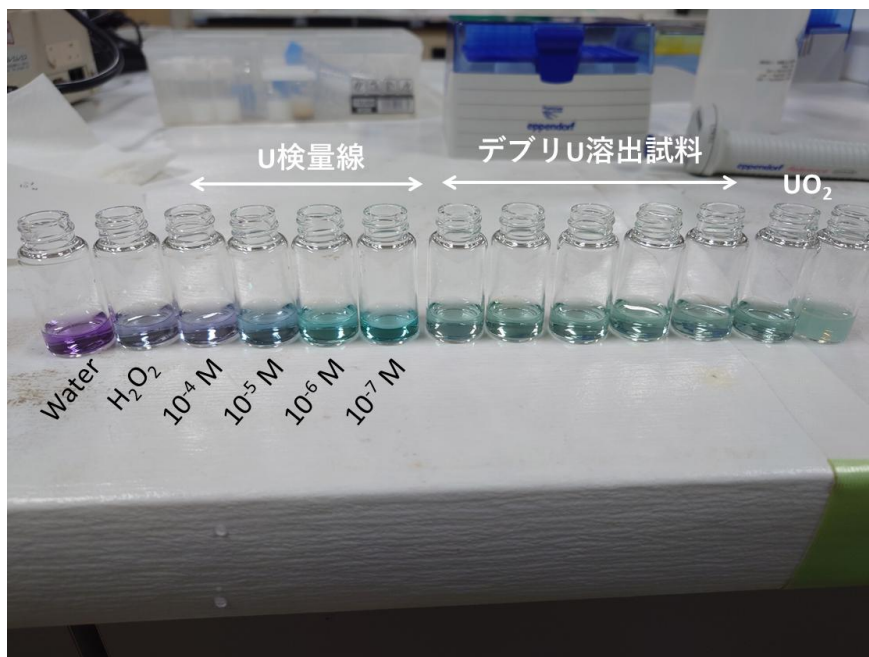


図 3.2-6 U 含有回収液に対する Arsenazo III 比色の様子

3.3 ナノ表面微構造解析（再委託先：早稲田大学）【令和4年度～令和5年度】

【令和4年度までの概要】

令和4年度に、様々な反応溶媒（水、 H_2O_2 、 HNO_3 ）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。具体的には以下の通りである。

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30分反応させた後、固液を遠心分離装置にて分離回収した。なお、試料によっては、マイクロ限界ろ過フィルター付きの遠心チューブを用いて分離した。その後、真空検体乾燥器を用いて減圧乾燥し、固体試料のみを回収した。これら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。

その結果、 TiO_2 ナノ粒子は H_2O_2 と反応するとチタン酸アニオン $[\text{TiO}_4]^{4-}$ を経て、ペルオキシチタン水和物 $[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})_x]^{2-x}$ ($x=1\sim6$) を形成することが分かった。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、 ZrO_2 ナノ粒子は H_2O_2 添加によって触媒反応が進行し、 O_2 ガスを生成することが分かった。 H_2O_2 水溶液中で ZrO_2 表面の水酸基化（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。さらに、 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。一方、 CeO_2 ナノ粒子は H_2O_2 添加により急激な色変化が起こるが、結晶構造の変化は起こらないことが分かった。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。

【令和5年度実施内容及び結果】

令和4年度までの結果と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 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 を反応溶媒として水と H_2O_2 （8%）を選定した。また、粒子サイズの効果을明らかにするため、 TiO_2 は 10 nm と 100 nm、 ZrO_2 は 25 nm と 100 nm、 CeO_2 は 25 nm と 100 nm の平均粒径を持つナノ粒子をそれぞれ使用した。また、水に 5 wt% の界面活性剤を加え、超音波発生装置にて均一分散溶液を調製した。

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、1時間反応させた。水処理では白色の TiO_2 は、 H_2O_2 処理によって黄色変化及びゲル化が進行した。 ZrO_2 は H_2O_2 処理により急激にガスが発生したため、ガス発生が終了するまで静置した。 CeO_2 は H_2O_2 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。次に、これら遠心チューブを遠心分離装置に導入し、20℃、8,000 rpm 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き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ため、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。

これらの反応前後の固体マトリクスの表面性状や凝集状態等の微構造を精緻に調べるため、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : 以下、TEM と略記。) 測定を実施した。TEM 装置は電界放出形走査透過電子顕微鏡 (JEOL 製、JEM-2100F) を用い、加速電圧は 200 kV とした。測定試料が金属酸化物ナノ粒子であるため、TEM 用試料調製には電解研磨等ではなく懸濁法を使用した。蒸留水に試料粉末を分散させ懸濁液を作製した後、超音波ホモジナイザーもしくは超音波洗浄機を用いて懸濁液の凝集を解き、分散・均一化させた、ろ紙上にマイクログリッドを置き、懸濁液をスポイトで滴下した。余分な液はろ紙で吸い取ると共に、真空デシケーターで十分に乾燥させた。電子顕微鏡用のマイクログリッドは数 μm の多孔性セルロース膜であり、これを金属製の支持帯に貼り付けて使用している。反応前後の各金属酸化物ナノ粒子の TEM 画像結果を図 3.3-1～図 3.3-6 に示す。

10 nm の TiO_2 ナノ粒子の場合、水処理及び H_2O_2 処理後に関わらず表面の滑らかさに違いは見られないが、 H_2O_2 処理の方が水処理よりもナノ粒子の凝集性が弱いように見える (図 3.3-1)。 TiO_2 の H_2O_2 処理では、ペルオキシチタン水和物の形成により TiO_2 が架橋・ゲル化するが、TEM 観測の結果では、ゲル化した方が粒子の凝集が低下している。これは、水中で TiO_2 粒子がそのまま凝集するよりも、表面が一度変性することによって、粒子間の化学的相互作用が誘起され、粒子同士の凝集度は弱まることを示唆している。100 nm の TiO_2 ナノ粒子でも類似した傾向を示しており、水処理後の TiO_2 粒子凝集性は H_2O_2 処理後よりも高い様子が観測できる (図 3.3-2)。なお、令和 4 年度の結果から、 TiO_2 ナノ粒子の結晶構造はルチル型であり、その結晶構造は H_2O_2 処理によっても破壊されていないことが確認されており、この TEM 観察の結果も結晶構造への影響がないことをサポートしている。

25 nm の ZrO_2 ナノ粒子の場合、 TiO_2 と同様、 H_2O_2 処理の方が水処理よりもナノ粒子の凝集性が弱い傾向が見られた (図 3.3-3)。この ZrO_2 ナノ粒子は、水処理では何も起こらないが、 H_2O_2 処理により触媒反応に伴う大量のガス発生が起こっている。そのため表面状態は変化し、凝集性が弱まったものと考えられる。一方、100 nm の ZrO_2 ナノ粒子においては、水処理及び H_2O_2 処理後に関わらず溶液の反応は何も起こらない。TEM 画像も、 H_2O_2 処理後であっても凝集状態や表面粗さに何も変化が起こっていないことが分かる (図 3.3-4)。

25 nm 及び 100 nm いずれの CeO_2 ナノ粒子も、 TiO_2 や ZrO_2 と全体的な傾向は類似している (図 3.3-5～図 3.3-6)。いずれの反応条件においても CeO_2 特有の立方晶系螢石構造は観測されており、 CeO_2 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。東京工業大学での分析によれば、 CeO_2 を H_2O_2 処理すると急激な色変化が起こることから、ペルオキシ錯体の形成が示唆されている。表面が電荷を持つことにより、元々の CeO_2 ナノ粒子に比べて凝集性が弱まったものと考えられる。

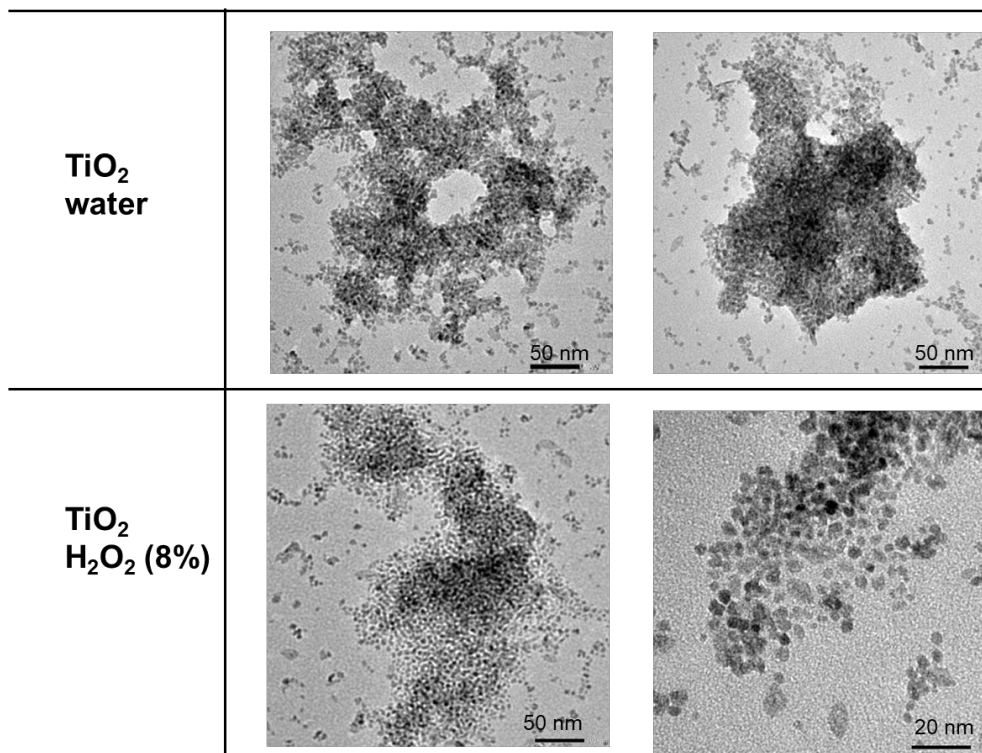
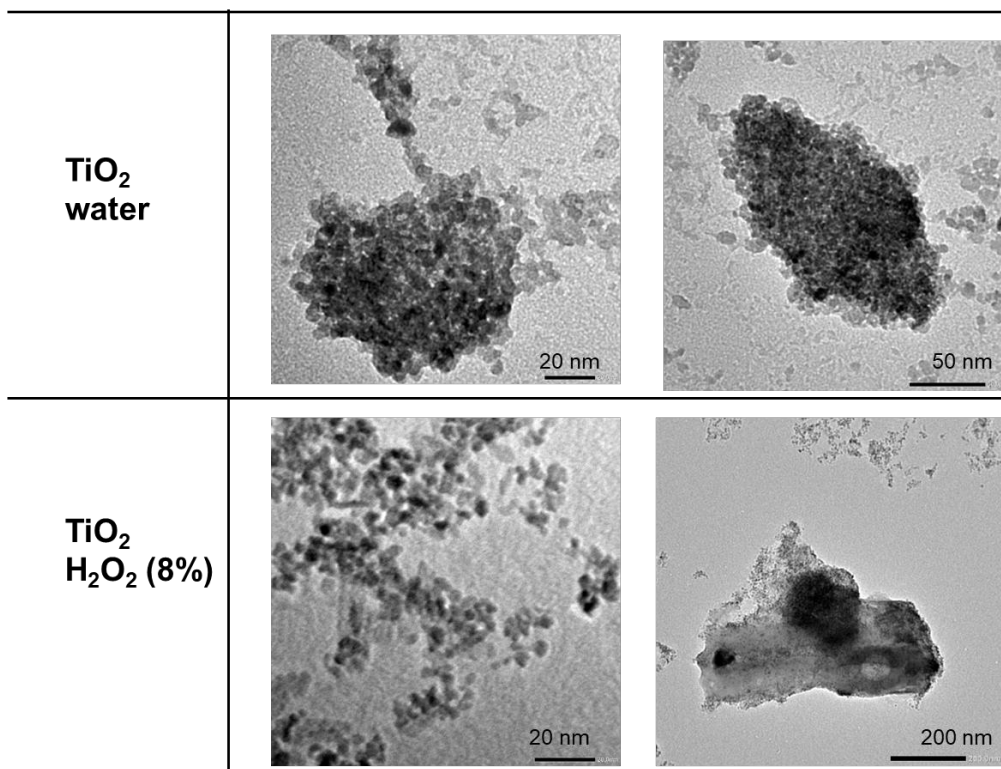
次に、東京工業大学が実施したガンマ線照射試料 (TiO_2 、 CeO_2) についても同様な微構造解析を実施した。しかし、ガンマ線照射試験による試料の変化は全く見られず、放射線影響について議論・評価することが困難であった。これは、実施したガンマ線の照射線量で生じた H_2O_2 量が極めて少なく、これらのナノ粒子の変質が生じなかったことが要因であると考えられる。照射線量と発生する H_2O_2 との関係を最適化し、適切な反応を進行させた上で、評価する必要があると考えられる。

以上の結果と東京工業大学での結果を踏まえ、 H_2O_2 処理に伴うナノ粒子の変質機構、特に、架橋・ゲル化反応が起こるメカニズムについて、以下のように考察した。

TiO_2 ナノ粒子が H_2O_2 と反応するとチタン酸アニオン $[\text{TiO}_4]^{4-}$ を経て、 $[\text{TiO}_4]^{4-}$ の加水分解により、黄色のペルオキシチタン水和物 $[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})_x]^{2-x}$ ($x=1\sim6$) を形成する。 H_2O_2 濃度が高く TiO_2 量が多い程架橋点が増えるため、高強度なゲル化が進行すると結論付けられる。実際、時間経過に伴って H_2O_2 量が減少すると、ゲル強度も低下した。一方、 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、それに伴い変質する。表面はペルオキシ化 ($\text{Zr}(\text{O}_2^{2-})$) が進行すると考えられるが、架橋・ゲル化は起こらない。 CeO_2 ナノ粒子も H_2O_2 処理により表面にペルオキシ錯体が形成されるものの、架橋点にはならないため、結晶構造変化や架橋・ゲル化は起こらない。

※ まとめ

東京工業大学での試験において得られた固体マトリクスの微構造解析試験を TEM を用いて実施し、金属酸化物ナノ粒子 (TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2) の凝集過程における表面状態について評価することに成功した。その結果、いずれのナノ粒子においても水処理及び H_2O_2 処理後に関わらず表面の滑らかさに違いは見られないが、 H_2O_2 処理の方が水処理よりもナノ粒子の凝集性が弱いことを見出した。 H_2O_2 処理により TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 ナノ粒子は、それぞれ水処理では見られないペルオキシチタン水和物形成による架橋・ゲル化、触媒反応によるガス生成、ペルオキシ錯体形成による色変化を生じるが、表面反応を生じる系の方が凝集性が低いという結果であった。すなわち、水中でナノ粒子がそのまま凝集するよりも、表面が一度変性することによって粒子間の化学的相互作用が誘起され、粒子同士の凝集度は弱まったものと考えられる。また、東京工業大学が実施したガンマ線照射試料についても同様な微構造解析を実施したところ、20 Gy～100 kGy の照射線量範囲では試料の変化は全く見られず、放射線がナノ粒子表面に影響する様子は確認できないことが分かった。

図 3.3-1 TiO₂ ナノ粒子 (10 nm) の TEM 画像結果図 3.3-2 TiO₂ ナノ粒子 (100 nm) の TEM 画像結果

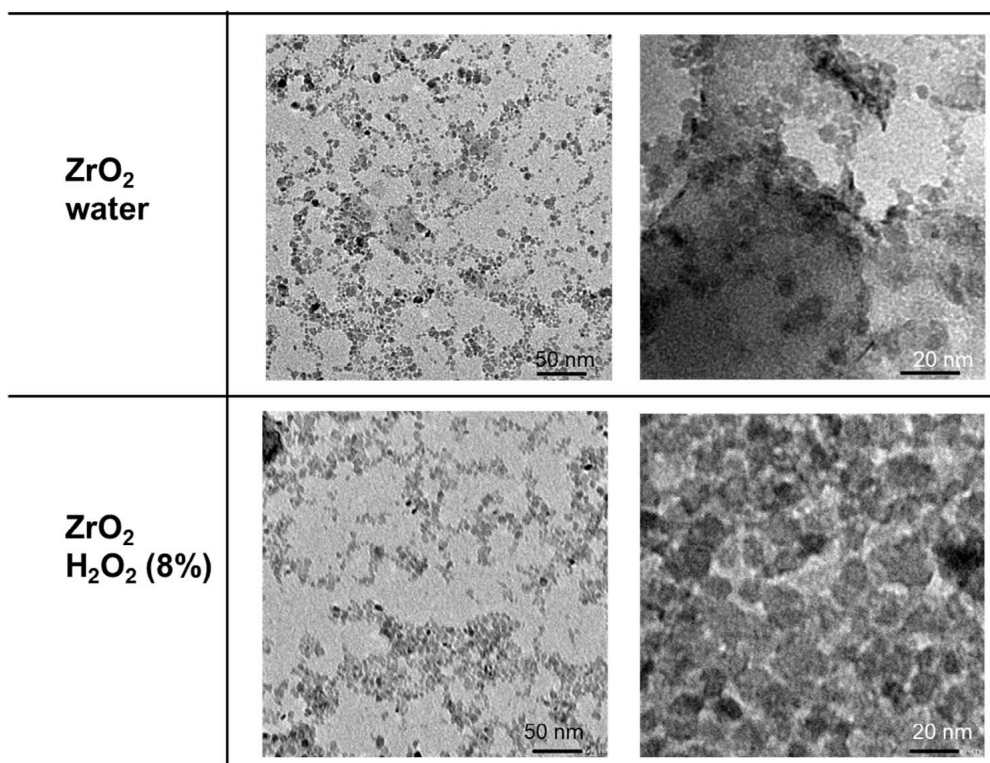


図 3. 3-3 ZrO_2 ナノ粒子 (25 nm) の TEM 画像結果

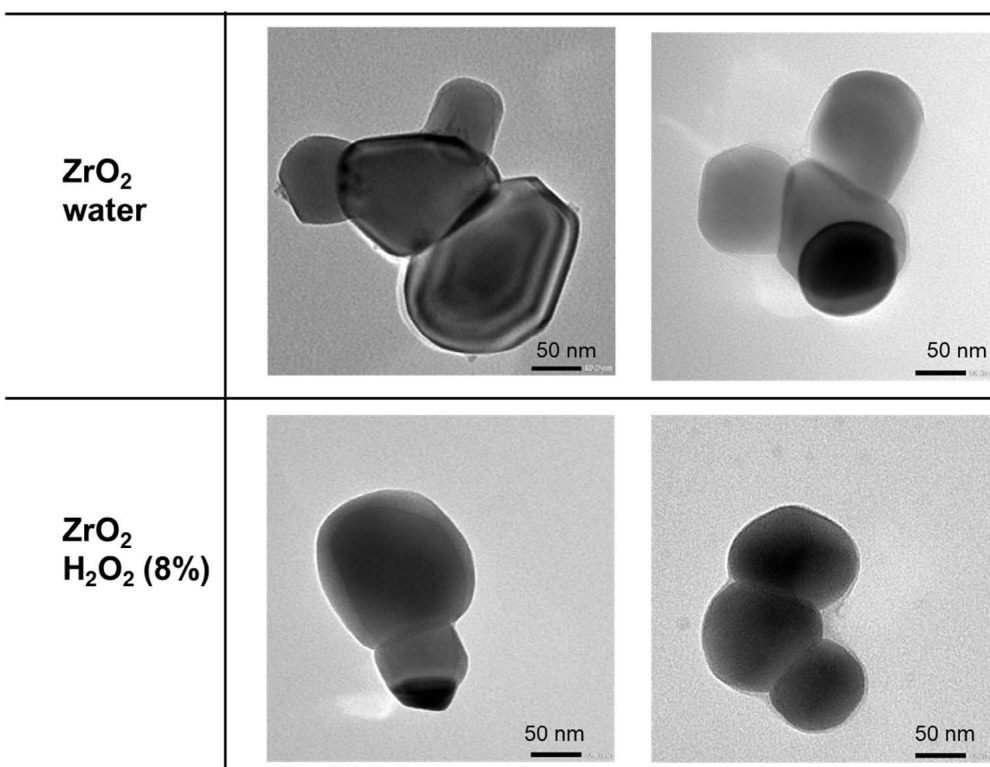
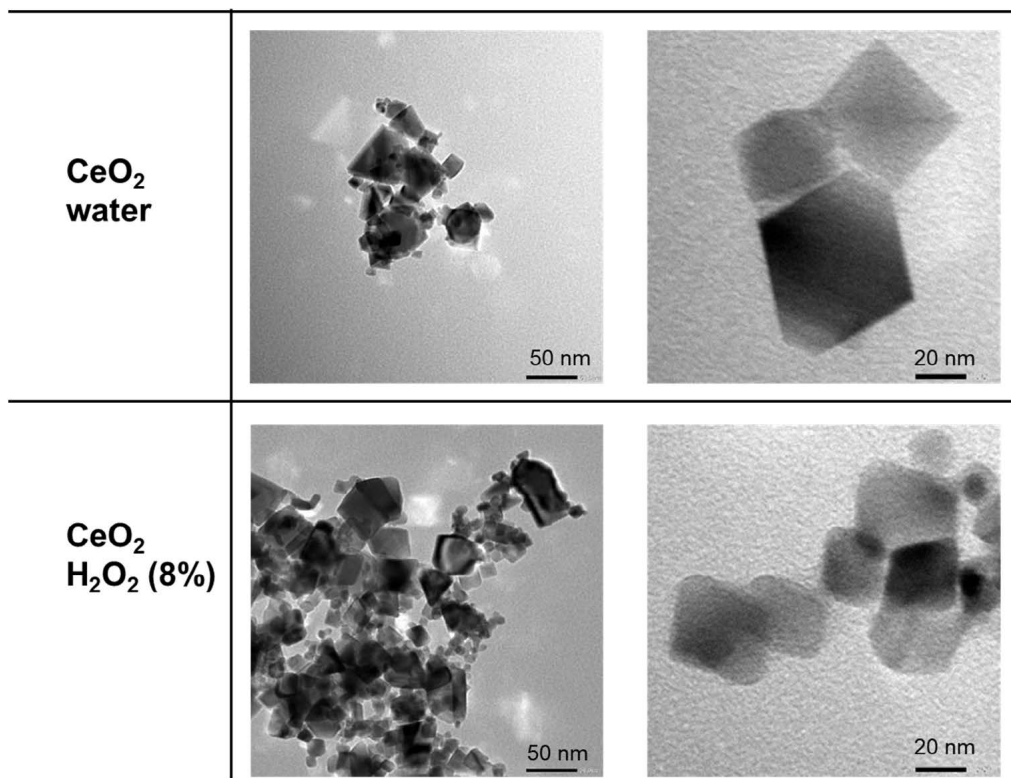
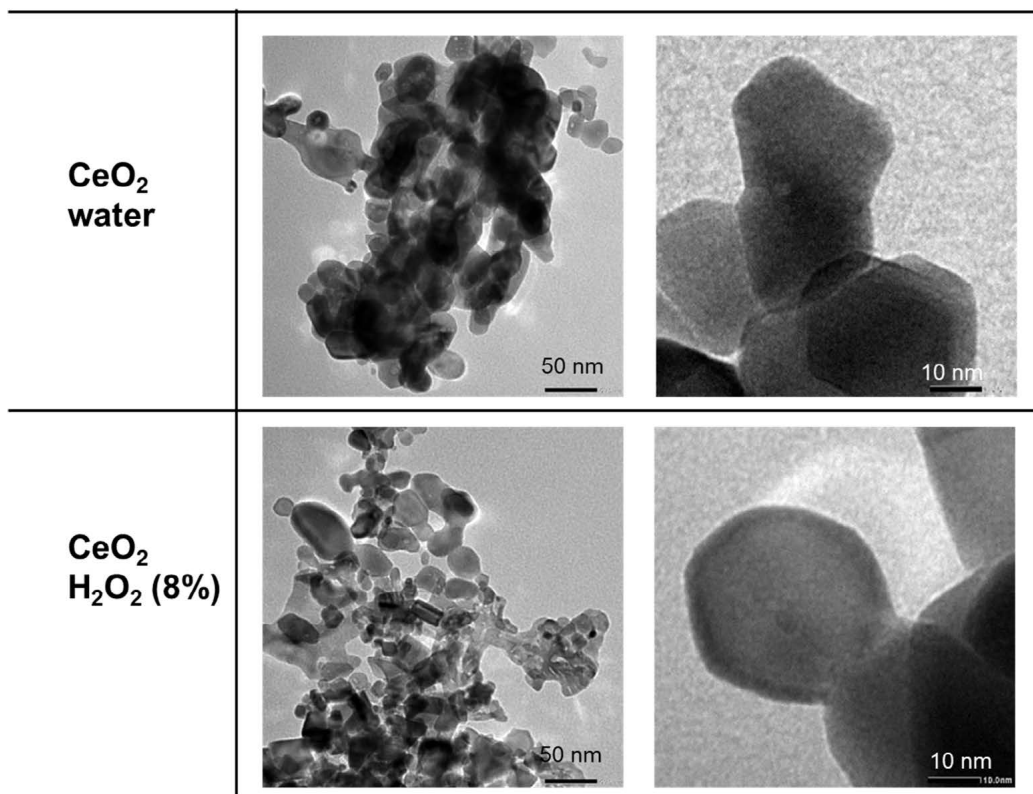


図 3. 3-4 ZrO_2 ナノ粒子 (100 nm) の TEM 画像結果

図 3.3-5 CeO₂ ナノ粒子 (25 nm) の TEM 画像結果図 3.3-6 CeO₂ ナノ粒子 (100 nm) の TEM 画像結果

3.4 英国側研究成果概要【令和5年度】

令和4年度に引き続き、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物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5年度には、金属酸化物ナノ粒子分散液（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字型コネクタ部で混合させることでナノ粒子の溶解試験を実施した。反応後の溶液を限外ろ過フィルターにて回収し、固液を分離回収した。流速を変えることにより、反応時間は1秒から30秒の範囲で制御した。回収した溶液は、液相中に含まれるCeイオンの濃度をICP-AES（Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry：誘導結合プラズマ発光分光分析法）にて測定することで、Ce溶解量を評価した。その結果、1～100 $\mu\text{g/L}$ の値が得られた。しかし、秒スケールの間では溶解量に明確な時間依存性は見られなかったことから、混合直後の表面反応のみが溶解に起因しているものと考えられる。

一方、マイクロ反応後の固体試料の顕微鏡観察を行い、平均粒径を算出したところ、低線流速ではナノ粒子の凝集は殆ど起こらないが、線流速が増加する程凝集する度合いも増加することが分かった。マイクロ流路内への送液に伴って溶解は進行するものの、粒子同士の衝突の機会も増してしまうため、固体は凝集した粒子として回収されたものと考えられる。

また、マイクロ流路内における CeO_2 ナノ粒子及び溶解したCeイオンの挙動のCFDシミュレーションを実施すると共に、ナノ粒子の溶解プロセスについて評価・検討を進めた。

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ち合わ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ち合わせを行った。また、令和 5 年 5 月から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した。日本側共同研究者である早稲田大学・菅原教授や原子力機構 CLADS グループとは対面や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。

【打ち合わせ・会議】

- ・開催日：令和 5 年 6 月 2 日
- ・議題：原子力機構との模擬燃料ペレット試験準備に関する打ち合わせ（対面）
- ・出席者：（東京工業大学）塚原 剛彦、（原子力機構）北垣 徹

- ・開催日：令和 5 年 6 月 6 日
- ・議題：英国との研究実施内容に関する打ち合わせ（オンライン）
- ・出席者：（日本側）塚原 剛彦、（英国側）Panagiota Angeli、Eric Fraga、Zhang Yiwei

- ・開催日：令和 5 年 7 月 4 日
- ・議題：早稲田大学との測定試料に関する打ち合わせ（対面）
- ・出席者：（東京工業大学）塚原 剛彦、井戸田 直和、（早稲田大学）菅原 義之

- ・開催日：令和 5 年 8 月 4 日
- ・議題：原子力機構との模擬燃料ペレット試験に関する打ち合わせ（対面）
- ・出席者：（東京工業大学）塚原 剛彦、（原子力機構）北垣 徹

- ・開催日：令和 5 年 9 月 29 日
- ・議題：原子力機構との模擬燃料ペレット試験に関する打ち合わせ（対面）
- ・出席者：（東京工業大学）塚原 剛彦、（原子力機構）北垣 徹

- ・開催日：令和 5 年 10 月 30 日
- ・議題：英国との研究結果に関する打ち合わせ（オンライン）
- ・出席者：（日本側）塚原 剛彦、（英国側）Panagiota Angeli、Eric Fraga、Zhang Yiwei、Chao Cong

- ・開催日：令和 5 年 11 月 27-28 日
- ・議題：原子力機構富岡での分析試験及び打ち合わせ（対面）
- ・出席者：（東京工業大学）塚原 剛彦、（原子力機構）佐藤 志彦

- ・開催日：令和5年12月8日
 - ・議題：英国との研究結果に関する打ち合わせ（オンライン）
 - ・出席者：（日本側）塚原 剛彦、（英国側）Panagiota Angeli、Eric Fraga、Zhang Yiwei、Chao Cong
-
- ・開催日：令和5年12月19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ち合わせ（対面）
 - ・出席者：（東京工業大学）塚原 剛彦、（原子力機構）北垣 徹
-
- ・開催日：令和6年1月13日
 - ・議題：英知事業 Japan-UK 報告会打ち合わせ（オンライン）
 - ・出席者：（日本側）塚原 剛彦、（英国側）Zhang Yiwei、Chao Cong
-
- ・開催日：令和6年1月24日
 - ・議題：早稲田大学との測定試料に関する打ち合わせ（対面）
 - ・出席者：（東京工業大学）塚原 剛彦、井戸田 直和、（早稲田大学）菅原 義之
-
- ・開催日：令和6年3月1日
 - ・議題：英国との研究結果に関する打ち合わせ（オンライン）
 - ・出席者：（日本側）塚原 剛彦、（英国側）Panagiota Angeli、Eric Fraga、Zhang Yiwei、Chao Cong
-
- ・開催日：令和6年3月11-12日
 - ・議題：原子力機構富岡での分析試験及び打ち合わせ（対面）
 - ・出席者：（東京工業大）塚原 剛彦、（原子力機構）佐藤 志彦

4. 結言

安全で合理的な燃料デブリ取り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)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ている。

令和5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。

金属酸化物ナノ粒子 (TiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2) 及び模擬燃料デブリ微粒子 (UO_2 メカニカル微粒子、 UO_2 ケミカル微粒子及び $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ 微粒子) のバルク溶解試験を実施し、これらナノ粒子の溶解挙動に与える粒子サイズ、反応時間、 H_2O_2 濃度の効果について解析することに成功した。その結果、特に、 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子では、 H_2O_2 濃度に応じて Zr の触媒反応の進行度合いが異なり、 H_2O_2 濃度に依存してガス発生量と U 溶解量が変化することを明らかにした。

また、これらナノ粒子分散液と反応溶液とを瞬時に反応させ、動的な凝集・溶解挙動を評価することのみならず、溶出した U を定量することができるマイクロ流体デバイスを構築した。このデバイスを用いて、日本側・英国側それぞれのアプローチで研究を実施し、マイクロ流路内での H_2O_2 処理による Ce 及び U の凝集・溶解速度を求めることに成功した。英国側で実施した CeO_2 ナノ粒子溶解ダイナミクス研究により、マイクロ流体中ではバルクに比べて高速に CeO_2 溶解が進行するが、流速に依存して CeO_2 ナノ粒子にかかるせん断応力が異なるため、 CeO_2 ナノ粒子の凝集状態が変化することが明らかになった。一方、日本側で実施した、 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子のマイクロ溶解試験において類似した挙動が見られ、 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子はマイクロ流路内での H_2O_2 処理により、凝集した状態で回収されることが分かった。高濃度の H_2O_2 で反応させると、 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子の凝集性は増加することも確認した。 UO_2 メカニカル微粒子と UO_2 ケミカル微粒子においては、 H_2O_2 処理を行っても凝集せずに回収されていることから、デブリ表面の Zr による触媒反応が進行した結果、表面の静電的特性が変化し、凝集したものと考えられる。さらに、TLM 信号の変化から、標的的 U-Arsenazo III 錯体の濃度を定量することが可能となり、U 溶解濃度は ppm オーダーであることを明らかにした。デブリペレットからの U 溶出量についても同様の手法で評価したところ、ペレット表面と H_2O_2 との反応初期段階で U 溶出が急激に進行することを示唆する結果を得た。 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ デブリ微粒子と同様、マイクロ秒スケールで表面反応が進行しているものと考察した。

日英の連携により、金属酸化物ナノ粒子及び模擬燃料デブリ微粒子の凝集・溶解には、 H_2O_2 が関与する特異な挙動が存在することが明らかになってきた。今後、これら粒子の凝集・溶解メカニズムに関する検討を進め、実際のデブリ取り出し作業時に想定される現象について考察していく予定である。

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ち合わせや会議等を開催した。

以上、3ヵ年計画の2年目である令和5年度の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

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 H_2O_2 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 UO_2 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. Franke, M. Strok, Dissolution-based uptake of CeO_2 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>

