論文

放射光 XAFS およびイメージング XAFS 法による模擬ガラス試料中のロジウム元素の化学状態分析

岡本 芳浩^{1,*}, 永井 崇之², 塩飽 秀啓¹, 猪瀬 毅彦³, 佐藤 誠一³

Chemical State Analysis of Rhodium in Simulated Waste Glass by Synchrotron-Radiation-based XAFS and Imaging XAFS Techniques

Yoshihiro OKAMOTO^{1,*}, Takayuki NAGAI², Hideaki SHIWAKU¹, Takehiko INOSE³ and Seiichi SATO³

¹Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

²Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, Japan Atomic Energy Agency, 4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1194, Japan

³Inspection Development Company Ltd., 3129-37 Muramatsu, Aza-Hibara, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1112, Japan

(Received August 31, 2016; accepted in revised form June 29, 2017; published online October 13, 2017)

X-ray absorption fine structure (XAFS) and imaging XAFS analyses were performed to elucidate the chemical state of rhodium in simulated waste glass. The chemical forms of Rh in the glass were evaluated to be 84% RhO₂ and 16% metal/alloy as the result of linear combination analysis of EXAFS data. According to the imaging XAFS analysis, the chemical form of Rh that was located together with Ru was mainly oxide (RhO₂). This suggests that a stable (Ru,Rh)O₂ solid solution exists in the simulated glass. On the other hand, that of Rh whose distribution did not coincide with Ru in the glass was mainly metallic. The metallic Rh in the glass tended to become an aggregate form. It can be concluded that the chemical state of Rh was strongly affected by the existence and distribution of Ru.

KEYWORDS: X-ray, glass waste form, high-level liquid waste, XAFS, imaging XAFS, synchrotron radiation

I. 緒 言

使用済み燃料の再処理で発生した高レベル放射性廃液は、ホウケイ酸ガラスと熔融混合して、ガラス固化体として処分される計画である^{1,2)}。製造されたガラス固化体中における廃棄対象元素の化学的な振る舞いは、固化体の健全性を評価する上で重要な情報である。ガラス固化体の中に閉じ込める対象元素は 30 種類以上にも及び、それらの中にはガラスネットワークに容易に入り込むものもあれば、ネットワークから分離するものもある。中でもルテニウム、ロジウムおよびパラジウムの白金族元素は、ケイ酸塩融体中に溶け難く、ホウケイ酸ガラスのネットワークから分離しやすい成分として知られている。例えば、ルテニ

ウムの溶解度は最大でも数千 ppm 程度であると報告されている^{3,4)}。これらは、ガラスマトリックスよりも重いことから、メルターの底部に沈降して堆積する⁵⁾。その堆積を放置すれば、やがてガラスの流下を阻害することになる。そのため、ガラス中の白金族元素の挙動について報告されており^{6,7)}、これらの元素は、ホウケイ酸ガラス中では、主として酸化物固溶体(Ru,Rh)O₂ および合金 Pd-Rh-Te として存在しているとみられる。また、廃液からあらかじめ白金族元素成分を取り除く研究^{8,9)}も進められている。

X 線吸収微細構造(XAFS)分析法は、高い元素選択性を有することが最大の特徴で、多成分系の中から、特定の元素に関する配位構造や原子価のような化学状態の情報を、選択的に抜き出すことができる。また、対象元素の濃度が低い場合(例えば蛍光法を使えば 0.2 wt% 程度)でも、比較的良質なデータを取得することができる。つまり、ガラス固化体のように、軽元素(Si, B, O など)からなるガラスマトリックスに、比較的重い分析対象元素(白金族元素、ランタノイドなど)が微量存在している状態は、XAFS 法

¹ (国研)日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門物質科学研究センター

² (国研)日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所再処理技術開発センター

³ (株)検査開発

* Corresponding author, E-mail: okamoto.yoshihiro@jaea.go.jp

が非常に得意とする分析対象である。そのため、ガラス固化試料中の元素を対象とした XAFS 分析結果が、多く報告されている^{10~14)}。我々は、放射光 XAFS 分析技術を利用して、ガラス固化試料中の主要な元素の分析を進めてきた¹⁵⁾。また、通常の XAFS 測定に加えて、空間分解能を備えたイメージング XAFS 分析技術を整備し¹⁶⁾、高温ガラス融体中におけるルテニウムの凝集や沈降の観察を実施した^{17,18)}。さらに、イメージング XAFS を 2 種類の元素に同時に適用して、異種元素間の化学的な相関関係を導出する試み¹⁹⁾を行っている。

廃液成分を閉じ込めたガラス固化体のホウケイ酸ガラス中において、ルテニウムは酸化物、パラジウムは合金(金属)の化学形を取るが、ロジウムは酸化物と合金の少なくとも 2 種類以上の化学形で混在しているとみられている²⁰⁾。菅原らは^{21~23)}、モックアップ(KMOC)試験で採取されたホウケイ酸ガラス試料の EPMA 分析や酸化還元平衡の熱力学計算から、固溶体(Ru,Rh) O_2 と合金相の関係、存在比などを推定した。その解析によれば、温度上昇とともに還元が進み、金属相のロジウム濃度が上昇し、固溶体(Ru,Rh) O_2 中のロジウム濃度が低下する。我々は、酸素分圧が制御された雰囲気下で調製した廃液成分含有ホウケイ酸ガラスの XAFS 分析を行い、ロジウムの化学形として金属と酸化物の存在割合が酸素分圧により変化すること、酸化物の場合は必ず RhO_2 の化学形を取ることを明らかにした¹⁵⁾。ホウケイ酸ガラス中で固溶体(Ru,Rh) O_2 が存在することについては、これまでもいくつかの報告例がある^{20,24,25)}。これらの報告すべてにおいて、ホウケイ酸ガラス中のロジウムの酸化物の化学形として、 Rh_2O_3 が観察されていない。ロジウム元素が、酸化還元状態に応じて、金属と酸化物の間で変化し、その割合を変えるのであれば、熱力学的には酸化数の低い Rh_2O_3 が、酸化数の高い RhO_2 よりも先に確認されるはずである。それが終始観察されないのは、 RuO_2 と RhO_2 が X 線回折測定などでは識別不可能なほどよく似た結晶構造を取ることから²⁴⁾、安定な固溶体(Ru,Rh) O_2 を形成しやすいためと考えられている。これは、ガラス中のルテニウムとロジウム元素の存在量とそれらの分布によって、ロジウムの化学状態が特徴付けられる可能性を示唆している。そこで、本研究では、ホウケイ酸ガラス中のルテニウムおよびロジウム元素の化学形を放射光 XAFS で調べるとともに、それらの分布の相関がロジウム元素の化学形に与える影響を調べることを目的として、両元素のイメージング XAFS 分析を実施した。

II. 実験

1. ガラス試料について

放射光分析に使用した模擬ガラス試料の調製では、ガラス原料として N10-798(組成は、57.3SiO₂-15.1B₂O₃-3.6Al₂O₃-3.9CaO-2.7ZnO-7.4Li₂O-9.9Na₂O)を用いた。

これに、廃液成分としてルテニウム(RuO_2 粉末)およびロジウム(Rh_2O_3 粉末)のみを、酸化物換算で合わせて 7.50 wt% 添加した。調製されたガラス試料中のルテニウムとロジウムの組成は、 RuO_2 換算で 6.68 wt%, Rh_2O_3 換算で 0.82 wt% である。これら両元素間の割合、Ru : Rh 比にして約 9 : 1 は、典型的な廃液における数値を踏襲している。一方で、両元素の濃度そのものは、典型的な廃液含有ホウケイ酸ガラス試料中の数値と比較して約 1 桁大きく、高充填化を目指した組成よりも 5 倍程度大きい。これほどの高濃度試料を調製した理由は、ロジウムの放射光分析において、十分な感度を得るためである。濃度を上げたことにより、ルテニウムとロジウムの挙動が本来の濃度の試料と異ならないことは、過去の EXAFS データ¹⁵⁾と比較することで確認することとした。

調製では、まず、ガラス原料に所定量の RuO_2 および Rh_2O_3 粉末を混ぜた混合体約 2 g を、大気雰囲気 1,150℃ で、アルミナるつぼ内において熔融状態を 2.5 時間加熱保持した。加熱処理温度は、実際のガラス固化熔融炉の温度が 1,100~1,200℃ の範囲に制御されることを考慮して、1,150℃ とした。加熱終了後、約 16 時間かけて室温まで徐冷したものを、本研究における模擬ガラス試料とした。試料は、放射光分析に供するために、厚さ 1 mm の板状に切り出した。その試料の様子を Fig. 1(a) に示す。るつぼ中で固化した試料を、るつぼごと縦方向に厚さ 1 mm の板状に切り出した。そのため、分析試料は、上部の幅約 30 mm、底部の幅約 20 mm、縦方向約 15 mm の、横方向から見たるつぼの形状をしている。この試料を、これ以降 N10-RuRh ガラス試料と記載する。このほか、EXAFS 分析結果の比較のために、標準物質として、 RuO_2 粉末、Rh 金属フォイル(厚み 15 μ m)および RhO_2 粉末を測定対象とした。

2. 放射光 XAFS とイメージング XAFS について

本研究では、通常の XAFS 分析とイメージング XAFS 分析 2 種類の分析測定を実施した。それらの測定時のレイアウトを、Fig. 2 に示す。放射光 XAFS 分析法のうち透過法では、試料の前後に検出器(電離箱)をおいて吸収係数を得る。試料中の対象元素の濃度が低い場合は、試料表面からの蛍光 X 線を測定することで XAFS データを得ることができる。本研究では、試料内部の情報が得られる透過法のレイアウトを使用した。また、透過法 XAFS の拡張版である、イメージング XAFS 法を使用した。これは、XAFS 法の特徴である元素選択性を維持しながら、空間的には 0 次元検出器である電離箱に換えて 2 次元検出器を使用することで、出力データに位置分解能を付加させる。本研究では、試料下流の検出器を、透過 X 線を画像として投影するビームモニタと、その画像を捉える高感度 CCD カメラに換えたシステムを使用した^{17,18)}。

放射光 XAFS 測定は、SPRING-8 の BL11XU ビームラ

Fig. 1 (a) Photo of the N10-RuRh sample, (b) measured area of the sample (white rectangle) and (c) X-ray transmission image taken at 22.3 keV

(a) 透過法および蛍光法によるXAFSレイアウト

(b) イメージングXAFSレイアウト

Fig. 2 Layout of (a) XAFS measurement and (b) imaging XAFS measurement

インにて、透過法のレイアウトを使用して実施した。BL11XUでは、液体窒素冷却分光結晶 Si(111) を使いたアンジュレーター光源の高輝度 XAFS 測定が可能である²⁶⁾。測定では、X 線のエネルギーで、ルテニウムの K 吸収端 ($E_0 = 22.117$ keV) に対して 21.80~23.15 keV の範囲を、ロジウムの K 吸収端 ($E_0 = 23.220$ keV) に対して 23.00~24.20 keV の範囲を連続スキャンして吸収スペクトル (XAFS) を取得した。取得した XAFS スペクトルのうち、吸収端以降の EXAFS 領域について解析を行った。

EXAFS 振動を抽出して EXAFS 関数を取得し、それをフーリエ変換することで動径構造関数を導出した。これらのデータ解析には、市販の解析ソフトウェア WinXAS バージョン 3.2²⁷⁾ および FEFF バージョン 8.4²⁸⁾ を使用した。

イメージング XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 放射光実験施設 (PF) の BL-27B ステーションにて実施した。ここでは、平板の Si(111) 分光結晶を使うことで、縦方向約 10 mm、横方向約 50 mm の大きなサイズのビームが得られる。透過 X 線を投影するビームモニターとして浜松ホトニクス (株) 製の AA40 を、その投影画像を記録する CCD カメラには浜松ホトニクス (株) 製の ORCAFlash4.0 を使用した。この組み合わせによる分解能は、X 線テストチャートを使用して調べたところ、22.5 keV において約 10 μm であった。カメラの画素数は 2048×2048 ピクセルで、グレースケールの深さは 16 ビットである。イメージング XAFS 測定では、X 線エネルギーをスキャンさせながら、X 線強度情報として、連続的に投影画像を記録する。取得した画像には透過 X 線の強度が、カメラの画素の分だけ濃淡 (グレースケール) 情報として現れる。この濃淡を数値化して透過 X 線強度とする。グレースケールを最大限利用できた場合、16 ビットなので 65,536 階調の X 線強度データが取得できる。また、カメラの画素数だけ、X 線強度データが得られるので、最大で約 420 万ピクセルに相当する XAFS スペクトルが導出できる。実際には、16 ビットの範囲をフルに使用できることは稀であり、X 線ビームの大きさに限りがあるので、カメラの画素すべてを利用できることもない。しかし、条件にもよるが、数千から 3 万階調の範囲で、100~200 万ピ

クセルのデータ取得が可能であり、十分な精度の分析に耐え得るイメージング XAFS データを取得可能である。

III. 結果と考察

1. EXAFS による評価

Figures 3 および 4 に、模擬ガラス試料の Ru および Rh の K 吸収端 EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ とそれらのフーリエ変換によって得られた動径構造関数 $|FT(k^3\chi(k))|$ を示す。得られたルテニウム元素の EXAFS 関数および動径構造関数は、標準物質である RuO_2 の関数とほぼ一致しており、N10-RuRh ガラス試料中におけるルテニウム元素の化学形が、 RuO_2 であることを示している。一方、ロジウム元素の EXAFS 関数および動径構造関数では、標準物質である Rh_2O_3 と細部において位相やピーク位置のずれが目立つなど、必ずしも一致はよくない。特に、動径構造関数の第 1 ピーク位置のずれは明白であり、カーブフィッティング解析から Rh-O 間距離は $1.95 \text{ \AA}$ と見積もられた。この値は、標準物質 Rh_2O_3 の Rh-O 間距離 $2.04 \text{ \AA}$ ²⁹⁾ よりも明らかに短く、より酸化数の高い RhO_2 の最近接 Rh-O 距離 $1.95 \text{ \AA}$ ³⁰⁾ と一致する。これは、これまでの多くの報告と同様に、 $(Ru,Rh)O_2$ 固溶体が存在していることを示唆している。

Figure 5 に、N10-RuRh ガラス試料のロジウム元素 K 吸収端による動径構造関数と、 RuO_2 、 Rh_2O_3 および Rh 金属のデータを比較して示す。ここで、 RhO_2 ではなく RuO_2 を使用したのは、純粋な RhO_2 を得ることが困難であったこと、 RhO_2 と RuO_2 が極めてよく似た結晶構造を取ることで、原子番号が隣接することから、XAFS スペクトルにおいても代替可能なほどよく似ていると考えられたためである。各関数を比較すると、図中の①、③、および④で示したピークの位置が、 RuO_2 の動径構造関数とよく一致していることがわかる。前述の Rh-O 間距離の符合(図中の①)と同様に、これは、N10-RuRh ガラス試料中の Rh が、 RuO_2 と同形の RhO_2 の化学形を取っていることを示している。 RhO_2 に割り当てられない残りのピーク、例えば第 2 ピーク(図中の②)は、Rh 金属によるものと考えられる。つまり、ガラス試料中の Rh は、 RhO_2 と Rh 金属の 2 種類の化学形で存在していると考えられる。これは、ホウケイ酸ガラス中でロジウムの化学形が、酸化物と金属に分かれるとした報告と一致する^{15,21~25)}。あわせて、本研究の試料調製においてルテニウムとロジウムの濃度を典型的な廃液成分よりも高くしたことにより、これらの元素が本来の試料中とは異なる化学状態へと変化した可能性は低いと考えられる。

Fig. 3 Ru K-edge EXAFS functions $k^3\chi(k)$ and radial structure functions $|FT(k^3\chi(k))|$ of the N10-RuRh sample (solid line) and RuO_2 (dashed line)

Fig. 4 Rh K-edge EXAFS functions $k^3\chi(k)$ and radial structure functions $|FT(k^3\chi(k))|$ of the N10-RuRh sample (solid line) and Rh_2O_3 (dashed line)

Fig. 5 The radial structure functions $|FT(k^3\chi(k))|$ of the N10-RuRh sample (solid line), RuO_2 , Rh_2O_3 and Rh metal (dashed lines). Numbers enclosed within a circle and lines with an arrow show the peak number and position, respectively.

次に、得られた N10-RuRh ガラス試料の EXAFS 関数を、 RuO_2 および Rh 金属の EXAFS 関数の線形結合¹⁵⁾により合成することで、それらの割合を評価してみた。最小自乗法によるカーブフィットの結果、酸化物が 83.7%、金属が 16.3% という割合値が得られた。標準物質の EXAFS データそのものの精度、標準物質として本来使用すべき RhO_2 の EXAFS 関数データを使用していない点などに注意しなくてはならないが、最小自乗計算そのものにおける誤差は約 0.9% であり、割合比を評価するに十分な精度と考えられる。**Fig. 6** に示すように、線形結合によって得られた関数と実験による関数との一致は極めて良好であり、Rh の化学形が RhO_2 と Rh 金属からなるとした前提条件を肯定するに十分である。以上の EXAFS 解析および線形結合解析の結果、N10-RuRh ガラス試料中のロジウムは、酸化物 (RhO_2) の割合が 8 割を超える酸化状態にあることがわかった。大気中で加熱処理した模擬廃液含有ホウケイ酸ガラス試料の EXAFS 分析¹⁵⁾では、1,000℃ 処理ではロジウムの化学形はほぼ RhO_2 であり、1,200℃ では RhO_2 に加えて金属相が出現するという結果が報告され

Fig. 6 Linear combination fitting result of the N10-RuRh sample using EXAFS functions of RuO_2 and Rh metal.

ている。本研究で得られた結果は、この報告と符合する。酸化還元条件から考えれば、Rh 金属と混在するべき酸化物は Rh_2O_3 だが、EXAFS 分析から酸化物は明らかに RhO_2 であり、安定な $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$ 固溶体の形成を示唆している。

2. イメージング XAFS による評価

EXAFS 分析の結果、N10-RuRh ガラス試料中の Rh の化学形が、 RhO_2 と Rh 金属であることが確認された。次に、それらの分布の特徴を調べるために、イメージング XAFS 分析を実施した。Fig. 1(b) に示す N10-RuRh ガラス試料の部位・領域を対象として、Ru と Rh のイメージング XAFS 測定を実施した。画像中から各ピクセルのイメージング XAFS スペクトルを取り出し、その吸収端ジャンプ量を元素の存在量とした。ここでいう吸収端ジャンプ量とは、吸収端前の吸収スペクトルの値と吸収端による立ち上がり後の吸収スペクトルの値の差である。試料中の吸収元素の存在量が多いほど、吸収端ジャンプ量が大きくなるので、これを画像中の各ピクセルについて算出すれば、吸収元素の存在量分布(マッピング)ができる。具体的には、吸収端前後でスペクトルのベースラインをそれぞれ決めて、その差を算出して使用する。イメージング XAFS

データは、最大 16 ビット階調のグレースケールを X 線強度として導出しているため、小数点以下 3 桁程度の精度になり、EXAFS 領域の解析や元素マッピングの作成が十分可能なレベルである。

これらの操作を Ru と Rh のイメージング XAFS データについて行い、両元素のマッピングを求めた。同時に、両元素の吸収端ジャンプ量を画像中の全ピクセル分について X-Y プロットすることで、両元素の間の相関関係を確認した。この X-Y プロット上の各点は、画像中の各ピクセルに 1 対 1 で対応しているため、相関の特徴にあわせて、自由にイメージング XAFS スペクトルを抜き出すことができる。これら解析操作¹⁹⁾を、Fig. 1(c) に示す 2 つの領域(領域その 1 と領域その 2)について実施した。

(1) 領域その 1

領域その 1 の CCD 画像、Ru および Rh の分布を Fig. 7(a) に示す。CCD 画像と分布図を比較すると、CCD 画像と Ru 分布図の濃淡がよく一致していることがわかる。一方、Ru に比べて Rh の量が少なく薄いのでわかり難いが、Rh の分布も、元素が存在しない空白領域が Ru と同じ場所にあるなど、似ている点がある。しかし、Rh が多く分布している、いわゆる凝集領域が、Ru が多く分布する領域とは、明らかに一致していない。換言すれば、最も

濃密に分布している領域は、Ru と Rh の間で必ずしも同じではない。この分布図の作成に使用した Ru と Rh の吸収端ジャンプ量の数値を、画像の全ピクセル分について Fig. 7(b) に X-Y プロットした。もし、Ru が多く分布している場所に Rh も相応に多く分布し、その存在量が比例するのであれば、このプロットは単純な右上がりの特徴を示すはずである。相関プロットの底部から明らかなように、緩やかな右上がりの集団に、そこから上方向に外れた分布があり、全体として三角形のような形状を示した。上方向に外れた分布は、縦軸が Rh の吸収端ジャンプ量なので、Rh の量が特に多い領域の存在を示している。このプロット上の各点は、画像中の各ピクセルに 1 対 1 で対応している。そのため、このプロット上の任意の領域について、対応する画像中のピクセルからイメージング XAFS シグナルを取り出すことが可能である。ここでは、分布の特徴を調べるため、吸収端ジャンプ量を目安に、

赤色：Ru の存在量が多く、Rh がある程度存在する領域(Ru : 1.20 以上, Rh : 0.15~0.22)

青色：Ru の存在量が少なく、Rh がある程度存在する領域(Ru : 0.50 以下, Rh : 0.15~0.22)

緑色：Rh の存在量が極めて多い領域(Rh : 0.28 以上)

桃色：Ru と Rh の存在量がともに平均的な領域(Ru :

Fig. 7(a) The CCD image of X-ray transmission and element maps of Ru and Rh obtained from imaging XAFS data of No. 1 area of the N10-RuRh sample

0.75~0.85, Rh : 0.15~0.22)

の4つに区分した。その区分に対応する CCD 画像中の領域と、そこから取得したイメージング XAFS スペクトルを **Fig. 7(c)** に示す。4つの区分をみると、緑色と赤色の分布の多くが塊状になっているのが特徴である。特に緑の領域は、直径にして 50~200 μm の塊になって分布している。XAFS スペクトルの形状および標準物質データとの比較から、赤色と桃色で示した領域は、酸化物(RhO_2)の特徴を示している。一方、Rh の量が極めて多い緑色の領域の XAFS スペクトルは、明らかに Rh 金属であることを示している。Fig. 7(c) の緑色の領域は、Fig. 7(a) の元素マッピングで認められた Rh 凝集領域の分布とほぼ符合している。青色の領域は、Rh 金属の XAFS スペクトルの特徴がみられるが、酸化物が混在しているようにもみえる。これらの結果から、

Fig. 7(b) Edge jump plot of Ru and Rh K-edges for the No. 1 area of the N10-RuRh sample

(a) Ru の存在量が多い領域では、Rh の化学形は酸化物になりやすい。

(b) Ru の存在量が少ない領域では、Rh の化学形は金属成分が多くなる。

(c) Rh の存在量が極端に多い領域の Rh の化学形は金属で、凝集して分布している。

という傾向が認められる。これらをまとめると、Ru と Rh の分布が一致している場合、Rh の化学形は酸化物(RhO_2)になりやすく、分布が一致していない場合、金属になりやすい傾向があることを示している。

(2) 領域その2

さらに調べるために、もう1つ領域その2を選び、同様な相関解析を実施した。その結果得られた、CCD 画像、Ru および Rh の分布を **Fig. 8(a)** に示す。領域その2では、Rh の分布図から明らかのように、長軸方向 1.0~1.1 mm、短軸方向 0.4~0.5 mm のかなり大きな台形状の凝集が認められた。この分布に使用した Ru と Rh の吸収端ジャンプ量を、各ピクセルについてプロットした相関を **Fig. 8(b)** に示す。領域その1では、Rh の吸収端ジャンプ量が最大で約 0.6 だったのに対し、領域その2では、それよりも大きな値を示すピクセルが多数あり、最大で 1.2 近くに達しているのが特徴である。つまり、Rh の濃度がより高い領域が存在することを示唆している。これを同じように4つの領域(赤色、青色、桃色、緑色)に分けて解析した結果を **Fig. 8(c)** に示す。相関プロット図で Rh の多かった領域(緑色)は、Fig. 8(a) でみられた Rh の大きな凝集体で、その化学形は XAFS スペクトルから明らかに金属である。4つの区分における Rh の化学形に関する特徴は、領域その1の結果と同じであった。すなわち、Rh が極端に多い緑色の領域の XAFS スペクトルは、明ら

Fig. 7(c) Imaging XAFS spectra of four selected regions corresponding to each color in the No. 1 area of the N10-RuRh sample

Fig. 8(a) The CCD image of X-ray transmission and element maps of Ru and Rh obtained from imaging XAFS data of No. 2 area of the N10-RuRh sample

Fig. 8(b) Edge jump plot of Ru and Rh K-edges for the No. 2 area of the N10-RuRh sample

かに Rh 金属のものである。一方, Ru が多く存在する赤色の領域の Rh の XAFS スペクトルは, 酸化物 (RhO_2) の特徴を示している。

この傾向をさらに詳しく調べるため, Fig. 8(b) の相関プロットを Fig. 9 に示すように, 20 の領域 (A~T) に分けて, それぞれの範囲内にあるプロット点に対応する画像

中のピクセルのイメージング XAFS データを平均化して, 計 20 の XAFS データにまとめた。それらの EXAFS 領域から EXAFS 関数を抽出し, Fig. 6 で実施した線形結合解析と同じ解析をして, Rh 金属と RhO_2 の割合を導出した。それらの中の, 図中の領域 “O” および領域 “J” から得られた EXAFS 関数の線形結合解析の結果を Fig. 10 に示す。得られた Rh 金属と RhO_2 の割合は, Fig. 9 の上段に金属の, 下段に酸化物の割合 (%) として記した。最小自乗フィッティングにおける誤差は, 通常の XAFS データのときと比較して若干大きくなり, 2~3% 程度であった。結果をみると, Ru の存在量が多い (グラフ横軸の右方向) ほど酸化物 (RhO_2) の割合が大きくなり, 逆に Ru の存在量が少ない (グラフ横軸の左方向) と Rh 金属の割合が多くなる傾向が鮮明に認められた。ガラス試料中の Ru の化学形は, ほぼ RuO_2 で占められているので, Rh の化学形が酸化物の場合には, RhO_2 として RuO_2 と固溶体 (Ru,Rh) O_2 を形成して共存していることを示唆している。ホウケイ酸ガラス中の Ru の分布は, RuO_2 がガラスに溶け込まず, また均一に分布せずに塊状あるいは針状に析出することが報告されているが¹⁹⁾, それと呼応するように RhO_2 も分布しているものとみられる。一方, Ru と共存していない

Fig. 8(c) Imaging XAFS spectra of four selected regions corresponding to each color in the No. 2 area of the N10-RuRh sample

Fig. 9 Partitioning of the edge jump plot of Ru and Rh K-edges for the No. 2 (from "A" to "T") and their existence rates of metal and oxide obtained from linear combination fitting analyses

Rh の化学形は金属で、しかも凝集して分布する傾向がある。本研究で扱った N10-RuRh ガラス試料中の Ru : Rh 比は 9 : 1 であり、ルテニウムの量はロジウムと比較して十分に多いので、ほとんどのロジウムは RuO_2 に捕獲されて固溶体 $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$ になったと考えられる。逆に、ロジウムがルテニウムよりも多い場合、あるいはガラス中にルテニウムがない場合は、Rh の化学形は金属が多くなり、酸化物となった場合でも Rh_2O_3 の化学形を取る可能性があることを示唆している。このように、ホウケイ酸ガラス中における Rh の化学形は、試料調製時の加熱温度や雰囲気によって変化するものの、それに加えて、Ru の存在とその分布の影響を強く受けながら、化学状態と分布の特徴を示しているものと考えられる。

Fig. 10 Linear combination fitting results of imaging XAFS results for the area "O" and the area "J" in the edge-jump plot

IV. 結 論

模擬ガラス試料の放射光 XAFS およびイメージング XAFS 分析から、Rh 元素の化学状態と、Ru 元素(化学形はほぼ RuO_2)との化学的な相関関係を明らかにした。ガラス中のロジウムは、標準物質のデータを利用した EXAFS 関数の線形結合解析から、全体の 83.7%が RhO_2 であり、残りの 16.3%が Rh 金属と見積もられた。酸化物の化学形は、Rh-O 間距離などの情報から、これまでの報告と同様に、 Rh_2O_3 ではなく RhO_2 であった。イメージング XAFS 分析から、Ru と分布が一致している領域の Rh の化学形は RhO_2 が主であり、逆に、分布が一致しない領域の化学形には Rh 金属が多く、凝集した形で観察された。これは、酸化物の状態では Rh は Ru のように振る舞い、安定な $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$ 固溶体を形成するため、その結果として Rh_2O_3 が観察されないと考えられる。これらの結果は、ホウケイ酸ガラス中におけるロジウムの化学形は、処理温度や雰囲気の影響もさることながら、ルテニウムの分布との相関によっても大きく変わることを示している。

本研究における放射光 XAFS 測定は、大型放射光施設 SPring-8 実験課題 2015B3504 において実施された。また、イメージング XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設共同利用実験課題 2016G064 において実施された。本研究において使用されたイメージング XAFS 分析技術は、科学研究費補助金基盤(C)15K04739 の下で開発された。

— 参考文献 —

- 1) G. Roth, S. Weisenburger, "Vitrification of high-level liquid waste: glass chemistry, process chemistry and process technology," *Nucl. Eng. Des.*, **202**, 197–207 (2000).
- 2) T. Kosaka, S. Tominaga, "Developments of the vitrification technology at TVF," *JNC Tech. Rev.*, **28**[5], 35–39 (2005), [in Japanese].
- 3) J. Mukerji, "Behavior of ruthenium in glass," *Ind. Eng. Chem. Prod. Develop.*, **11**[2], 178–183 (1972).
- 4) H. D. Schreiber, F. A. Settle, Jr., P. L. Jamison, J. P. Eckenrode, G. W. Headley, "Ruthenium in glass-forming borosilicate melts," *J. Less-Common Met.*, **115**, 145–154 (1986).
- 5) H. Ikeda, N. Endo, M. Yoshioka, I. Toyoshima, K. Shirato, "Cold test for improvement of the glass melter performance," *JNC Tech. Rev.*, **14**[3], 25–38 (2002), [in Japanese].
- 6) Ch. Krause, B. Luckscheiter, "Properties and behavior of the platinum group metals in the glass resulting from the vitrification of simulated nuclear fuel reprocessing waste," *J. Mater. Res.*, **6**[12], 2535–2546 (1991).
- 7) H. Boucetta, R. Podor, L. Stievano, J. Ravau, X. Carrier, S. Casale, S. Gossé, A. Monteiro, S. Schuller, "Mechanism of RuO_2 crystallization in borosilicate glass: An original in situ ESEM approach," *Inorg. Chem.*, **51**, 3478–3489 (2012).
- 8) R. P. Bush, "Recovery of platinum group metals from high level radioactive waste," *Platinum Metals Rev.*, **35**, 202–208 (1991).
- 9) K. Uruga, K. Sawada, Y. Arita, Y. Enokida, I. Yamamoto, "Removal of platinum group metals contained in molten glass using copper," *J. Nucl. Sci. Tech.*, **44**, 1024–1031 (2007).
- 10) A. Connelly, N. Hyatt, K. Travis, R. Hand, E. Maddrell, R. Short, "The structural role of Zr within alkali borosilicate glasses for nuclear waste immobilisation," *J. Non-Cryst. Sol.*, **357**, 1647–1656 (2011).
- 11) G. Calas, M. L. Grand, L. Galois, D. Ghaleb, "The structural role of molybdenum in nuclear glass: an EXAFS study," *J. Nucl. Mater.*, **322**, 15–20 (2003).
- 12) M. Sacchi, M. Antonini, M. Prudenziati, "Ru-metal segregation in borosilicate glasses," *Phys. Stat. Sol.*, **109**, K23–K26 (1988).
- 13) E. M. Larson, F. W. Lytle, P. G. Eller, R. B. Gregor, M. P. Eastman, "XAS study of lanthanide ion speciation in borosilicate glass," *J. Non-Cryst. Sol.*, **116**, 57–62 (1990).
- 14) G. Calas, L. Galois, L. Cormier, G. Ferlat, G. Lelong, "The structural properties of cations in nuclear glasses," *Proc. Mater. Sci.*, **7**, 23–31 (2014).
- 15) Y. Okamoto, H. Shiawaku, M. Nakada, S. Komamine, E. Ochi, M. Akabori, "REDOX state analysis of platinoid elements in simulated high-level radioactive waste glass by synchrotron radiation based EXAFS," *J. Nucl. Mater.*, **471**, 110–115 (2016).
- 16) Y. Okamoto, H. Shiawaku, S. Suzuki, T. Yaita, "Position sensitive XAFS analysis by using gray scale signals of CCD images," *Adv. X-Ray Chem. Anal.*, **42**, 183–195 (2011), [in Japanese].
- 17) Y. Okamoto, M. Nakada, M. Akabori, S. Komamine, T. Fukui, E. Ochi, H. Nitani, M. Nomura, "High-temperature X-ray imaging study of simulated high-level waste glass melt," *Electrochemistry*, **81**, 543–546 (2013).
- 18) Y. Okamoto, M. Nakada, M. Akabori, H. Shiawaku, S. Komamine, T. Fukui, E. Ochi, H. Nitani, M. Nomura, "Synchrotron radiation-based X-ray imaging study of ruthenium in simulated high-level waste glass," *Trans. Atom. Ener. Soc. Jpn.*, **11**, 127–132 (2012), [in Japanese].
- 19) Y. Okamoto, T. Yaita, "Utilization of synchrotron radiation in analytical chemistry: Analysis of environmental samples," *Bunseki*, **2015**[11], 478–485 (2015), [in Japanese].
- 20) H. Kleykamp, "The chemical state of fission products in oxide fuels at different stages of the nuclear fuel cycle," *Nucl. Tech.*, **80**, 412–422 (1988).
- 21) T. Sugawara, T. Ohira, S. Komamine, E. Ochi, "Partitioning of rhodium and ruthenium between Pd-Rh-Ru and $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$ solid solutions in high-level radioactive waste glass," *J. Nucl. Mater.*, **465**, 590–596 (2015).
- 22) T. Sugawara, T. Ohira, S. Komamine, E. Ochi, "Estimation of redox condition of simulated high-level waste glass based on the chemical composition of crystalline phase of

- platinum-group elements," *Trans. Atom. Ener. Soc. Jpn.*, **15**, 43-52 (2016), [in Japanese].
- 23) T. Sugawara, T. Ohira, K. Minami, S. Komamine, E. Ochi, "Phase equilibrium experiments on the simulated high-level waste glass containing platinum group elements," *J. Nucl. Sci. Tech.*, **53**[3], 380-390 (2016).
- 24) H. Mitamura, T. Murakami, T. Banba, Y. Kiriya, H. Kamizono, M. Kurata, S. Tashiro, "Segregation of the elements of the platinum group in a simulated high-level waste glass," *Nucl. Chem. Waste Manag.*, **4**, 245-251 (1983).
- 25) H. Mitamura, T. Murakami, T. Banba, "Crystalline phases in a devitrified simulated high-level waste glass containing the elements of the platinum group," *J. Nucl. Mater.*, **136**, 104-116 (1985).
- 26) H. Shiwa, T. Mitsui, K. Tozawa, K. Kiriya, T. Harami, T. Mochizuki, "Cryogenically cooled monochromator with multi-crystal switching system on BL11XU at SPring-8," *AIP Conf. Proc.*, **705**, 659-662 (2004).
- 27) T. Ressler, "WinXAS: A XAS data analysis program under MS windows," *J. Synch. Rad.*, **5**, 118-122 (1998).
- 28) A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, "Real space multiple scattering calculation of XANES," *Phys. Rev. B*, **58**, 7565-7576 (1998).
- 29) J. M. D. Coey, "The crystal structure of Rh_2O_3 ," *Acta Cryst.*, **B26**, 1876-1877 (1970).
- 30) G. Demazeau, A. Baranov, R. Pöttgen, L. Kienle, M. H. Möller, R.-D. Hoffmann, M. Valldor, "An anhydrous high-pressure synthesis route to rutile type RhO_2 ," *Z. Naturforsch.*, **61b**, 1500-1506 (2006).
-