

〈一般研究課題〉 使用済み核燃料からのエネルギー生産

助成研究者 中部大学 堤内 要



使用済み核燃料からのエネルギー生産

堤内 要
(中部大学)

Electricity generation from radioactive waste

Kaname Tsutsumiuchi
(Chubu University)

Abstract :

We have developed a new electricity generation technology by radiolysis of water in the presence of iron oxide particles and filed for a patent. Most of spent nuclear fuel is stored without reusing due to the high cost required for reprocessing. Especially, γ -rays of the radioactive waste are harmful and difficult to shield, but they have enormous energy. Therefore, we focused to develop electricity generation technology from γ -rays. In a previous study, Al_2O_3 particles were used to promote hydrogen production from water with ^{60}Co γ -rays. We expected that iron oxide particles (IOPs) also contributed to H_2 production; however, IOPs preferred reduction of Fe^{III} to Fe^{II} under high concentration of IOPs in water. We considered that the IOPs trapped some electrons produced from radiolysis of water. The γ -rays-irradiated IOPs were applied for electricity generation. We could confirm electromotive force (1V) when the IOPs were attracted to an electrode side by magnet in the dispersion with two electrodes.

1. はじめに

放射性物質を用いた発電方法としては原子力発電が一般的で、多くの国々で利用されている。発電に伴い二酸化炭素が発生しないこと、天候による影響を受けにくいことから、地球温暖化が懸念されつつある現代社会において、積極的に導入されつつあった。しかし、2011年3月の東日本大震災による福島第一原子力発電所事故により、そのリスクが改めて認識され、現在に至っている[1]。

原子力発電では放射性物質の核分裂時に発生する熱エネルギーで高圧の水蒸気を生成し、蒸気

タービンおよびこれと同軸接続された発電機を回転させて発電している。核分裂反応を伴うこの方法は反応前後の物質の質量変化を伴い $E = mc^2$ に相当するエネルギーを利用している。少量の燃料から非常に多くのエネルギーが得られる反面、加速しがちな核分裂反応を制御しなければ臨界状態という発電に利用できる状態を維持できず、何らかの原因によりこの制御が困難になると、反応が暴走しメルトダウンや水素爆発といった事故を引き起こしてしまう。そうすると放射性物質が拡散してしまい、人はおろか、機械ですら容易に近づけない状況となってしまう。

一方、使用済み核燃料は再処理に高度な科学技術と膨大なコストがかかるため、ほとんどが再利用されず貯蔵されている。それらは核分裂が緩慢になり、水蒸気を生み出す熱源としては利用しにくい。核燃料としては“使用済み”であるが、遮蔽が困難なガンマ線を発することから、厳重な管理が必要となっている[2]。ガンマ線は太陽光より5桁ほど高いエネルギーを持っており[3]、このガンマ線から安全に効率よく電気エネルギーを取り出すことができれば、使用済み核燃料は危険な「負の遺産」から貴重なエネルギー源に生まれ変わるはずである。しかし、そのようなデバイスはこれまでほとんど報告されていなかったのはご存じの通りである。

そこで我々は使用済み核燃料からエネルギーを取り出すべく、水の放射線分解を用いた水素生成を検討した。水素ガスは燃料電池で電気エネルギーに変換できるため、ガンマ線のエネルギーを電気に変換できることになる。興味深いことに、2007年の吉田らの報告では酸化アルミニウム微粒子を水に加えると水素ガスの生成が促進され、粒子径が小さいほどその効果は大きくなるとあった(3 μm まで検討済)[4]。その理由は、粒子表面でガンマ線が乱反射して水の放射線分解がより効率よく進むためであろうとされていた。

一方、我々の研究室では、がん温熱療法の発熱素子として酸化鉄粒子(IOPs)を調製しており、粒子径は5 nm程度まで小さくできていた[5]。アルミニウムと鉄の違いがあるが、ガンマ線が乱反射する挙動は同様と予想し、粒子径が小さくなったことによる効果を期待して実験を行った。ところが、IOPsの濃度を高くした実験では水素の生成が緩慢になるという、予想外の実験結果となった。原因を調べるべくIOPsの分析を行ったところ、2価の鉄が増え、3価の鉄が減少していることを見出した。このことから我々は、ガンマ線によって水分子から弾き出された電子がIOPsに取り込まれたと推測した。

そこで我々は、磁石によるIOPsの磁気分離を利用し、電子を受け取ったIONPsを磁石近傍に局在化させ『電子を受け取ったIOPsと電子を失った水の間には電極を挿入すれば電気が流れるのではないかと考え、この現象を利用して直接電気を取り出す研究に取り組んだ。水素を発生させて燃料電池で発電するより効率的に放射線のエネルギーを電気エネルギーに変換できるはずである。そこで我々はこの現象を詳しく調査するとともに、還元したIONPsから直接発電する検討を行った。

2. 試料および実験方法

2.1. 試薬

調製及び特性解析に用いた試薬は、塩化鉄(II)四水和物(特級)、塩化鉄(III)六水和物(特級)、硫酸鉄(II)七水和物(特級)、塩化ナトリウム(特級)、水酸化ナトリウム(特級)、*o*-フェナントロリン塩酸塩、酢酸(特級)、酢酸アンモニウム(特級)、硫酸(特級)、30%過酸化水素水、30%硫酸チタン(IV)溶液、5,5-ジメチル-1-ピロリン-*N*-オキシド(DMPO)は富士フィルム和光純薬株式会社から購入した。

tert-ブチルアルコール、塩酸(特級)はナカライテスク株式会社から購入した。テレフタル酸二ナトリウム、2-ヒドロキシテレフタル酸は東京化成株式会社から購入した。塩酸ヒドロキシルアミンは片山化学工業株式会社から購入した。ジルコニアボール($\phi 20$ mm および $\phi 1$ mm)はアズワン株式会社から購入した。アクリル板は株式会社クラレから購入した。金線($\phi 0.4$ mm)、金板($\phi 1.0$ cm, 厚さ 0.2 mm)は株式会社ニラコから購入した。誘導性カーボン両面テープ(5 mm \times 20 mm)は応研商事株式会社から購入した。

2.2. 機器

実験で用いた超純水はPURELAB flex3(ELGA)で精製した。粒子調製にはホモジナイザー ULTRA-TURRAX T25(IKA-Werke)、超音波破砕機 Ultra Sonic Homogenizer(SMT company)、高速遠心機 himac CR 20G(日立)、KUBOTA 3700(久保田商事)、エバポレーター Rotary evaporator N1000(EYELA)を用いた。pH測定にはpHメーター LAQUA act(HORIBA scientific)、粒子径測定には動的光散乱(DLS)装置 FPAR-700(大塚電子)、鉄定量における*o*-フェナントロリン発色法には紫外可視分光光度計UV/Vis Spectrometer V-550(JASCO)およびV-670(JASCO)を用いた。粒子の観察には走査型電子顕微鏡(SEM) JSM-6510LA(JEOL)を用いた。粒子の結晶構造解析にはX線回折装置(XRD) RINT-2100(リガク)を用いた。電圧測定にはポテンショスタット/ガルバノスタット HA-151(北斗電工)、エレクトロメータ HE-105(北斗電工)、電圧測定ロガー GL100(GRAPHTEC)を用いた。水素定量にはガスクロマトグラフィー(GC) GC-4000 Plus(ジーエルサイエンス)、カラムはTC-Molsieve 5A(ジーエルサイエンス)を用いた。ラジカルの定量には蛍光プレートリーダー SYNERGY H1 micro plate leader(Bio Tec)を用いた。ラジカルの観測には電子スピン共鳴装置(ESR) JES-RX2X(JEOL)を用いた。

2.3. IOPsの調製

4.0 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液 0.70 Lをホモジナイザーでホモジナイズしながら、 2.0 mol/L鉄水溶液を 0.30 L加えた。鉄水溶液は塩化鉄(II)(FeCl_2) : 塩化鉄(III)(FeCl_3) = $1 : 2$ の割合のものを用いた。遠心分離($6k$ rpm, 1 min)を行い、沈殿に脱イオン水 150 mLを加え、ホモジナイズし、遠心分離($6k$ rpm, 10 min)を行う操作を繰り返した。その後、ジルコニアボールを用いたボールミルを行い、遠心分離で沈降する画分と沈降しない画分に分けた。これらの粒子液の鉄濃度、二価鉄含有率、粒子径を測定した。またSEMによる粒子状態の観察やXRDによる結晶構造解析を行った。

2.4. 放射線照射実験

調製したサンプルを 20 mLセプタム付きバイアル瓶に入れ、大阪大学産業科学研究所のコバルト 60 (^{60}Co)線源から 5.0 cm, 10 cm, 15 cmの位置に同心円状に並べ、放射線照射を行った(図1)。その後、GCを用いた気相中の水素の定量、*o*-フェナントロリン法による二価鉄含有率の測定を行った。

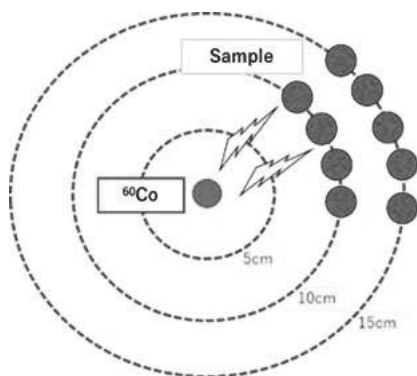


図1. ^{60}Co を用いたIOPs分散液の放射線照射実験の様子.

2.5. 放射線照射試料の起電力の評価

放射線照射を行った試料にネオジウム磁石をバイアル瓶の底に設置し、IOPsがバイアル瓶の底に集積したことを確認した後、電極を差し込んだ(図2)。その後、電圧測定ロガー、汎用性ポテンシオスタット/ガルバナスタット、エレクトロメータを用いて電圧測定を行った。なおこの測定のBlank試験として、IOPsを添加していない状態で放射線照射を行った試料の開回路電圧(OCV)測定を行った。

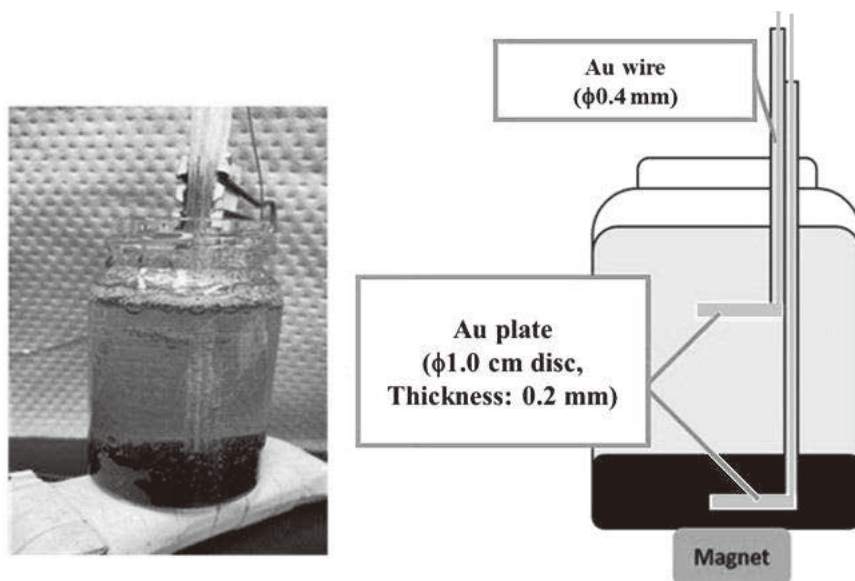


図2. 磁気分離した放射線照射試料に電極を挿入した様子.

2.6. 放射線照射試料の放電試験

放射線照射を行った試料にネオジウム磁石をバイアル瓶の底に設置し、IOPsがバイアル瓶の底に集積したことを確認した後、電極を差し込んだ。その後、汎用性ポテンシオスタット/ガルバナスタット、エレクトロメータを用いて、設定電流 $0.0\ \mu\text{A}$ ~ $200\ \mu\text{A}$ 条件下での放電試験を行った。

3. 実験結果

3.1. 放射線照射実験

水素発生を目的としたIOPs分散液への放射線照射実験結果を表1に示した。なお、本実験ではIOPsの平均粒子径は 68 ± 32 nmであった。IOP分散液における鉄濃度を0.780 mg/mLから122 mg/mLと変化させたところ、水素の発生は鉄濃度の上昇に伴い上昇したが、28.1 mg/mL以上では水素生成が緩慢になる傾向が認められた。さらに、IOPs粒子中の2価鉄の量を*o*-フェナントロリン法により定量したところ、鉄濃度が低い場合は2価鉄の量が減少する傾向がある、つまり酸化する傾向が認められるのに対し、鉄濃度が高い場合は2価鉄の量が増加する傾向、つまり還元する傾向が認められることが判明した。

表1. IOPs分散液への放射線照射実験結果

Material	Before irradiation		Dose, kGy	After irradiation	
	Fe conc. ^a , mg/mL	Fe ²⁺ ^a , wt%		G _{H₂} ^b , molec./100eV	Fe ²⁺ ^a , wt%
Fe ₃ O ₄ ^c	0.780	13.4	6.64	0.284	4.26
			0.744	0.507	11.2
	8.99	13.7	6.64	0.445	7.45
			0.744	0.515	10.4
	28.1	16.2	6.64	0.106	17.1
			0.744	0.126	11.4
122	14.5	6.64	0.145	15.2	
		0.744	0.215	15.3	

^a Determined by *o*-phenanthroline method.

^b Determined by GC.

^c Particle size, 68 ± 32 nm.

これはガンマ線によって水分子が電離した際に、水分子からはじき出された電子がIOPs中の鉄に取り込まれたと考えると合理的に説明できる。鉄濃度が低い場合は、水中のプロトンなどに取り込まれ、水素ラジカルを生成し、水素ラジカル同士が反応して水素分子が発生する。しかし、鉄濃度が上昇すると電離に伴い発生した電子はIOPsに取り込まれ、IOPs中の3価鉄を2価鉄に還元する確率が高まるため、水素分子の生成は減少し、IOPs中の2価鉄量が増加したと考えた。

本実験結果を見るまでは、水の放射線分解による水素ガスの生成を期待していたので、この結果は残念に思っていたが、水素を発生させて、それらをガス分離して精製し、さらに燃料電池で発電させるよりも、この電子を受け取ったIOPsを磁気分離すれば直接電気を取り出せるのではないかと考えた。

3.2. 放射線照射試料の起電力の評価

放射線照射を行った試料にネオジウム磁石をバイアル瓶の底に設置し、IOPsがバイアル瓶の底

に集積したことを確認した後、一方の取出電極をIOPs内に、他方の取出電極をその上方の水中に挿入した。二枚の金板の距離は2.0 cmとなるように配置し、電圧測定ロガー、汎用性ポテンシオスタット／ガルバノスタット、エレクトロメータを用いて⁶⁰Co線源から10 および 15 cmの位置で1時間放射線照射を行った試料(それぞれ吸収線量2.95および0.744 kGy)のOCV測定を行った結果を図3に示した。

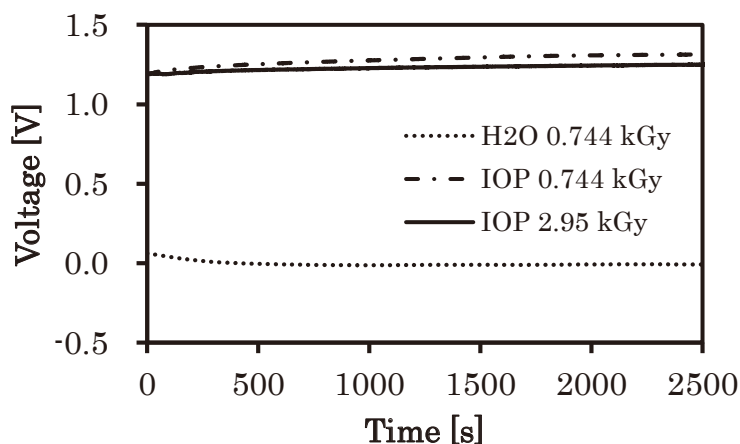


図3. 放射線照射を行ったIOPs分散液を用いたOCV測定結果.
吸収線量, 0.744 および2.95 kGy.

図3から、放射線照射を行ったIOPs試料はどちらも約1.3 Vの最高電圧を示した。電圧の持続時間は吸収線量が0.744 kGy、2.95kGyどちらの試料でも40分以上持続することが確認された。このような結果が得られたことから、IOPsに放射線を照射して磁気分離をすることで、起電力をもたらしことができると明らかになった。ゆえに、本研究ではIOPs存在下で水の放射線分解を行い、水素ガスを発生させ、燃料電池で電気エネルギーを得るのではなく、IOPs分散液に放射線を照射し、それを磁気分離して直接電気を取り出す方法で放射線のエネルギーを電気エネルギーに変換する方法の確立を目指すこととした。

3.3. 放射線照射試料の放電試験

起電力測定を実施した実験系(吸収線量0.744 kGy)にて、電流値を0-60 μ Aとした放電試験を行い、電流電圧曲線を作成した(図4)。図からわかるように、本実験条件では40 μ Aで最も高い出力約8 μ Wが得られることがわかった。また、放電試験が終わった後のIOPsの2価鉄量を測定した結果を表2に示した。放電試験後はいずれの実験でもIOPsの2価鉄量が減少していることがわかった。これは回路に電流を流したことにより、IOPsの鉄から電子が放出され、2価鉄が3価鉄に酸化したことを意味している。

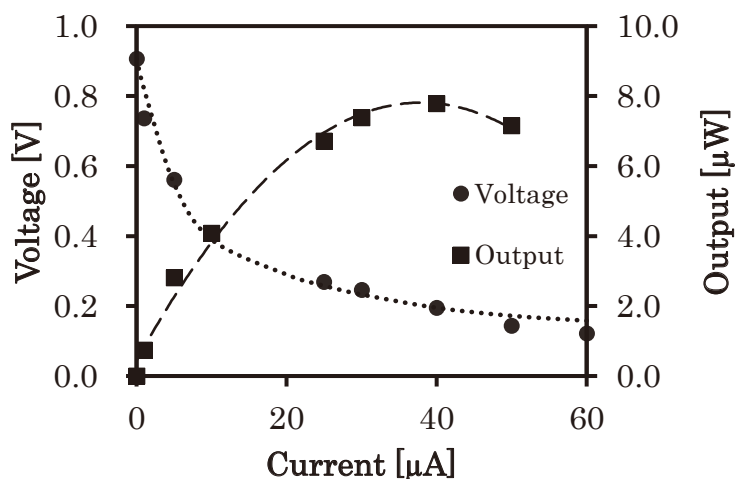


図4. 放射線照射後のIOPs分散液を用いた電気化学セルにおける電流電圧曲線. 吸収線量, 0.744 kGy.

表2. 放射線照射したIOPs分散液の放電試験前後の2価鉄定量結果

	Fe ²⁺ ^a , wt%		
	Original	0.744 kGy	2.95 kGy
Before discharge experiment	27.3	27.6	28.3
After discharge experiment	-	25.9	23.0

^a Determined by *o*-phenanthroline method.

3.4. 発電メカニズム

本研究では、これまで利用することが困難であった放射線のエネルギーを電気エネルギーに変換することができた数少ない例とみなすことができ、学術的、産業的、そして政策的に重要な知見を得ることができたと考えられる。ゆえに、そのメカニズムを明確にしておく必要がある。そこで我々は水相側の活物質を明らかにすべく、ラジカル種の定量や過酸化水素の定量実験を行った。その結果、放射線照射をした直後からラジカル種は速やかに減少し、放電試験を行う頃にはほぼ消失していることが判明した。一方、水中には過酸化水素が生成しており、放電試験時には過酸化水素が活物質として機能していることが示唆された。ゆえに、我々は以下のような発電メカニズムを考えた。

初めに、IOPs分散液に放射線が照射され、水分子の放射線分解が起こる。この時、水分子からはじき出された電子がIOPに取り込まれ、一部の3価鉄を2価鉄に還元する。一方、電子を失った水分子はラジカルカチオンの状態からヒドロキシラジカルを経て、過酸化水素へと変化する。この後、IOPsが磁気分離されることにより、電子を受け取ったIOPsが局在化し、起電力を生じる環境が作り出される。IOPsが集まった部分に電極を設置し、水相側にも電極を挿入すると電流が流れる。陰極側ではIOPsの2価鉄が3価鉄に酸化する反応が進行する。この反応は + 0.771 eV のエネルギー変化を伴う非自発的な好ましくない変化であるが、電極の反対側で進行する過酸化水素の還元反応の方がより大きなエネルギーで安定な方向へ進行するため、過酸化水素の還元反応が優先し、IOPsから電子が放出される酸化反応が進行するようになる(図5)。

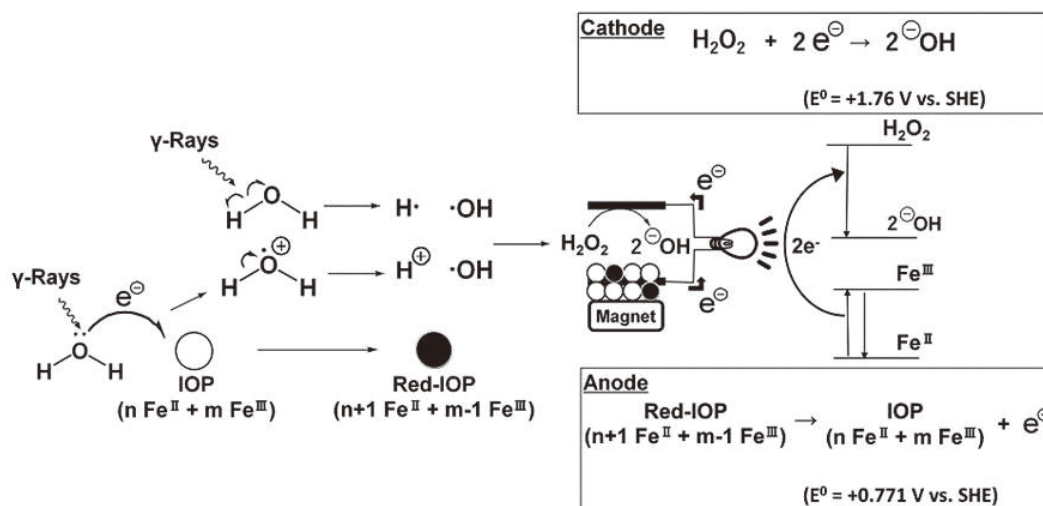


図5. IOPs分散液を用いた放射線からの発電メカニズム。

4. まとめ

本研究では使用済み核燃料からのエネルギー生産を目的として、ガンマ線からの発電技術の開発に取り組んだ。先行研究としてアルミナ微粒子分散液に⁶⁰Coのガンマ線を照射して水素ガスを発生させた例があったことから、我々は酸化鉄粒子(IOPs)でも同様の効果が期待できると考え、実験を試みた。その結果、高濃度のIOPs分散液では水素生成より3価鉄の還元反応が進行することを見出した。そこで我々はこの現象を水素生成ではなく、直接発電に利用することとした。IOPs分散液にガンマ線を照射した後、IOPsを磁気分離し、IOPs相と水相にそれぞれ電極を挿入することで約1 Vの起電力を確認することができ、放電試験の結果、μWレベルの出力を確認することができた。

本研究では、使用済み核燃料を用いた実験をするところまでは到達できなかったが、これまで利用できなかったガンマ線をエネルギー源として発電できる見通しを立てることはできた。今後さらなる研究を行い、使用済み核燃料や福島第一原子力発電所で使用される多核種除去設備(ALPS)で蓄積しつつある高濃度の放射性廃棄物などから電気エネルギーを生産できるようにしたい。

参考文献

- [1] T. Narabayasi *et. al.*, Fukushima 1 st NPPs Accidents and Disaster Caused by the Pacific Coast Tsunami of Tohoku Earthquake; Lessons from evaluation of the Fukushima 1 st NPPs accidents, *J. Atomic Energy Society of Japan*, **53**, 6 (2011).
- [2] 日本原子力研究開発機構, 使用済み燃料の放射能と対策, 資料集.
<https://www.jaea.go.jp/04/sefard/faq/files/material020108.pdf>
- [3] R. Virta, T. A. Bubba, M. Moring, S. Siltanen, T. Honkamaa, P. Dendooven, *Sci. Rep.*, **12**, 12473 (2022).
- [4] T. Yoshida, T. Tanabe, N. Sugie, A. Chen, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **272**, 471 (2007).
- [5] T. Nagai, N. Kawai, M. Gonda, K. Iida, T. Etani, D. Kobayashi, T. Naiki, A. Naiki-Ito, R. Ando, S. Yamaguchi, Y. Sugahara, S. Ueno, K. Tsutsumiuchi, T. Imae, T. Yasui, *Pharmaceutics*, **15**, 626 (2023).