



軟 X 線 XAFS 測定による放射性廃棄物用ガラス中での Na イオン周囲の局所構造の調査

鈴木 賢紀¹、梅咲 則正²

1 大阪大学、2 兵庫県立大学

1. 背景と研究目的

我が国の原子力発電から発生する高レベル使用済核燃料は、再処理工程を経て高レベル廃液となり、ホウケイ酸ガラスに溶解・固化され地層処分が計画されている。ガラスマトリックスへの廃棄物充填の際、廃液中に含まれるモリブデン (Mo) 成分が Na 等のアルカリ金属成分を付随して Na_2MoO_4 等の結晶相から成るイエローフェーズを生じることが問題となる。一方、バナジウム (V) を添加したホウケイ酸ガラスについてはモリブデン酸塩の析出抑制効果が報告されているが、その機構の詳細は明らかでなく、機構解明のためにはモリブデン酸塩化合物の主成分である、Na 等のアルカリ金属イオンの配位状態を把握する必要がある。本研究では、廃棄物固化ガラスマトリックス中の Na イオンの配位状態を直接的に把握可能な分析手法を探索し、次に同手法を用いてガラス中 Na イオンの配位状態を調査することを目的としており、そのための分析手法として軟 X 線を用いた Na K 吸収端 XAFS 測定を行った。

2. 実験内容

現行の廃棄物固定ガラスマトリックスの基本組成に倣い、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 SiO_2 を主成分とし、微量の MoO_3 と V_2O_5 を含む多成分系ガラス試料を被測定試料として準備した。あいちシンクロトロン光センターBL1N2における軟 X 線 XAFS 分析施設を利用し、上記で準備したガラス試料、ならびに参照物質である Na_2MoO_4 、 NaVO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等の化合物結晶に対して、Na K 吸収端 XANES 測定を全電子収量法と蛍光収量法の両方にて行った。ガラス試料に対する吸収端位置およびスペクトル形状を参照物質の結果と比較することによって、ガラス中 Na イオンの主たる配位状態に対する解析を行った。

3. 結果および考察

図 1 には、本研究で作製した模擬廃棄物固定ガラス、および Na_2MoO_4 、 NaVO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 化合物結晶に対する Na K 吸収端 XANES の測定結果を示す。上記の化合物結晶は、Na イオンがガラス中において、 MoO_4^{2-} あるいは VO_4 、 BO_3 構造中の酸素イオンへ配位した状態にそれぞれ対応する参照物質として用いた。これらの化合物に対する Na K 吸収端 XANES の吸収端位置およびスペクトル形状は互いに異なり、このことから異なる構造ユニット中の酸素イオンへ配位した Na イオンの構造状態を Na K 吸収端 XAFS 測定によって明確に区別できることがわかった。

一方、模擬廃棄物固化ガラス試料に対する Na K 吸収端 XANES スペクトルの形状について、 Na_2MoO_4 に対する XANES とはスペクトル形状が異なるが、 NaVO_3 および

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に対する XANES と形状が類似しており、これら 2 者の化合物に対するスペクトル形状の重ね合わせによって、ガラス試料の XANES スペクトル形状を概ね表現できることがわかった。したがって、ガラス中 Na イオンは MoO_4^{2-} よりも、むしろ VO_4 ユニットの酸素イオンへ優先配位していることを、Na イオンを対象とした構造解析手法によって直接的に示すことができた。

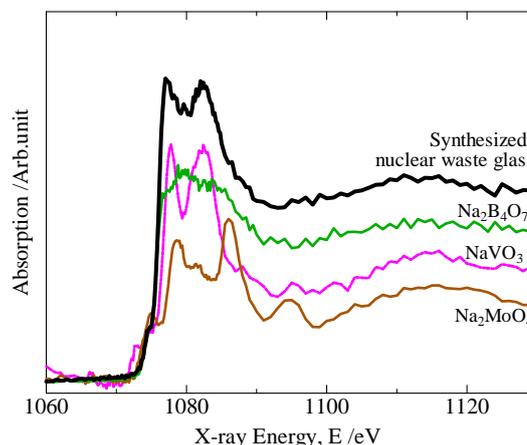


図 1 模擬廃棄物固定ガラスおよび Na 系複合酸化物結晶に対する Na K 吸収端 XANES スペクトル。