



軟 X 線 Na XAFS 測定による、廃棄物固化ガラス中 Na イオン周辺構造に及ぼす添加成分の影響の調査

鈴木 賢紀、梅咲 則正

大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻

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、ホウ珪酸系ガラスへ溶解・固化され地層処分が計画されている。

廃液成分の溶解過程では、 Na_2MoO_4 等のモリブデン酸塩から成るイエローフェーズ結晶相の生成が問題となる。一方、バナジウム (V) を添加したホウ珪酸系酸ガラスにおいてはモリブデン酸塩の析出が抑制される。著者らは最近、ホウ珪酸系ガラスにおける V イオンが主に V^{5+}O_4 の形態で存在し、 MoO_4^{2-} 錯イオンへのアルカリ金属イオンの配位を抑制する効果があることを、ガラス構成元素である Si, B, V および Mo を対象とした構造解析によって明らかにした。しかし、 Na^+ 等のアルカリ金属イオンそのものの配位構造は明らかになっていない。本研究では、ガラス中 V イオンによるイエローフェーズ析出抑制機構を詳細に解明するために、ホウ珪酸系の模擬廃棄物固化ガラスに対して軟 X 線を用いた Na K 吸収端 XAFS 測定を行った。

2. 実験内容

実験に使用した模擬廃棄物固化ガラス試料は、 Al_2O_3 , B_2O_3 , Li_2O , Na_2O , SiO_2 を主成分とし、添加成分として V_2O_5 、廃棄物成分として MoO_3 をそれぞれ微量含む多成分系ガラスである。本研究では、ガラス中の Na イオンがガラス構造を形成する AlO_4 , BO_3 , SiO_4 , VO_4 構造または MoO_4^{2-} 錯イオンのいずれに優先配位しているか、を明らかにするため、XAFS 測定における参照物質として、Na イオンが配位したアルミン酸塩、ホウ酸塩、珪酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩の化合物結晶を使用した。これらの試料をいずれも粉末状態とし、さらに導電性付与のために、インジウム板へ試料を押さえつけることによって試料ホルダーへ固定した。また、これらの試料に対する Na K 吸収端 XANES 測定は全電子収量法および半導体検出器を用いた蛍光収量法を併用して行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 には V 成分を含まない場合 (V 非含有ガラス) と含む場合 (V 含有ガラス) の模擬廃棄物固化ガラスに対する、Na K 吸収端 XANES スペクトルを示す。また、比較のために Na_2O - SiO_2 系ガラス、 NaAlO_2 , NaVO_3 , Na_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶に対する Na XANES 結果も一緒に示した。これら標準試料の XANES スペクトルでは吸収ピークの X 線エネルギー値が種々異なるため、これらとの照合によって未知試料における Na イオンの配位構造を定性的に区別できる。Fig. 1 から、V 非含有ガラスの XANES に見られる a のショルダーと b, c の吸収ピークは BO_4 , AlO_4 構造に配位した Na イオンが支配的であることを示唆した。一方、V 含有ガラスの XANES では b' , c' の吸収ピークが b, c よりも高エネルギー側に見られ、 VO_4 構造に配位した Na イオンの存在比率が高いことを示唆している。したがって、V を含む廃棄物固化ガラスでは Na イオンが VO_4 構造へ優先的に配位することを示すことができた。

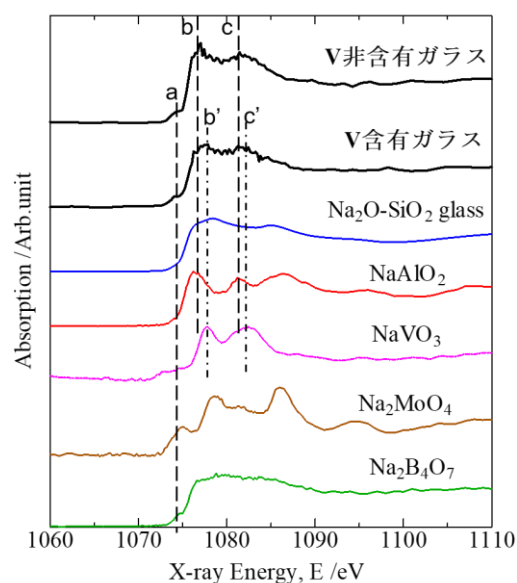


Fig. 1 模擬廃棄物固化ガラスに対する Na K 吸収端 XANES スペクトル。