



XAFS 測定による含セリウム複合材料の構造解析

渡部 創¹、齋藤まどか¹ 梶並 昭彦²、姚 智超²、

1 日本原子力開発機構, 2 神戸大学

キーワード：アミドポリマー、セリウムイオン、熱変化

1. 背景と研究目的

イオンを選択的に吸蔵することができるアミドポリマーを利用して、溶液中の所定のイオンを除去し、ポリマー内に蓄積する研究を行っている。また、そのポリマーを加熱し、その分解過程について検討をおこなっている。今回は、セリウムイオンを吸蔵したポリマーを所定温度で加熱し、ポリマーの分解によるセリウムの周辺構造、価数の変化について、セリウム L 吸収端の XAFS 測定によって調べた。これにより、ポリマーの分解挙動について検討を行っている。

2. 実験内容

所定濃度のセリウム含有する試料ポリマーを電気炉で大気下で 250℃と 500℃で 2 時間加熱した。加熱試料を h-BN（六方晶窒化ホウ素）で希釈し、加圧錠剤化したものを XAFS 測定試料とした。XAFS 測定は透過法にて Ce L 吸収端で測定を行った。構造解析は ATHENA および REX2000 (Rigaku)を用いた。

3. 結果および考察

Fig.1 には、Ce 含有ポリマーA の加熱温度による CeL 端 XANES 変化を示した。また比較のため、セリウムの価数が 4 価の CeO₂ の XANES を示した。Fig.1 から明らかなように、未加熱または 250℃加熱した試料の吸収端は CeO₂ よりも低エネルギーにシフトしており、3 価の Ce が多く含まれていると考えられる。一方、500℃加熱試料の XANES は CeO₂ に類似しており、4 価の Ce が支配的であると思われる。Fig.2 には EXAFS から計算された動径構造関数 $\Phi(r)$ を示した。いずれの試料も 1-2 Å の範囲に Ce-O 相関に帰属されるピークが見られた。250℃に加熱した試料は、そのピークは CeO₂ より短距離側にピークがシフトし、振幅が小さく、ブロードになり、ランダムな構造に変化することが考えられる。一方、500℃に加熱した試料は、CeO₂ と同様なパターンが見られた。XRD 回折では、250℃加熱試料には、結晶ピークは得られず、非晶質であるが、500℃加熱試料は、CeO₂ に同定された。500℃加熱試料については、XANES、EXAFS と対応した結果が得られた。250℃加熱試料は、黒色の粉体であり、ポリマーが分解し、非晶質の炭化物が生成したと考えられる。さらに 500℃まで加熱すると、炭化物が CO₂ となり、含有されていた Ce 成分が CeO₂ に変化したと思われる。

4. 謝辞

本報告は、経済産業省資源エネルギー庁「令和 2 年度放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究事業（JPJ010599）」の成果の一部である。

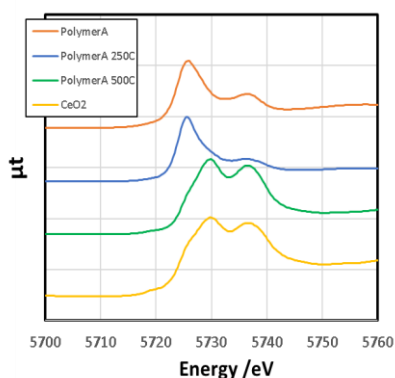


Fig.1 XANES spectra of cerium containing polymer A.

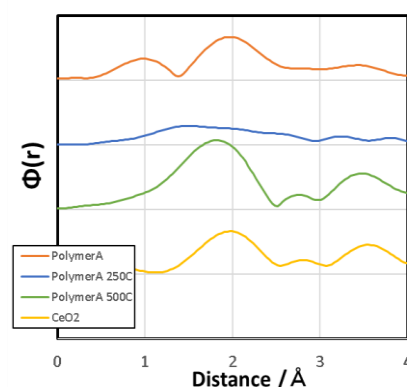


Fig.2 Radial structural function of cerium containing polymer A.