



XAFS 測定によるホウケイ酸塩およびリン酸塩ゲルの構造解析

梶並 昭彦¹、渡部 創²、栗飯原 はるか²

1 日本原子力開発機構, 2 神戸大学

キーワード : リン酸塩ガラス、ケイ酸塩ガラス、セリウムイオン

1. 背景と研究目的

ホウケイ酸塩水溶液およびリン酸塩水溶液の pH を調整し、減圧脱水することにより、非晶質のゲル粉体を合成できることが明らかとなった。そのゲル構造と物性との関係を知るため、Si K 吸収端、P K 吸収端の XAFS 測定を行った。

2. 実験内容

ホウケイ酸塩ゲルについては ケイ酸ナトリウム水溶液とホウ酸水溶液を所定の割合で混合し、セリウムイオン (Ce (IV)) 溶液を含む硝酸により pH を調整することによりゲル化し、減圧脱水することによりホウケイ酸塩ゲルを得た。リン酸塩ゲルについては、リン酸ナトリウム水溶液に鉄イオン、セシウムイオンを含む硝酸溶液を加えて、減圧脱水することによりリン酸塩ゲルを得た。

ホウケイ酸塩ゲルおよびリン酸塩ゲルの XAFS 測定は、CEY 法および PFY 法にて、He 雰囲気下でそれぞれ Si K 吸収端、P K 吸収端で行った。構造解析は ATHENA および REX2000 (リガク製) を用いた。

3. 結果および考察

Fig.1 には、シリカゲル、ボロシリケートゲル、Ce イオン含有シリカゲル、Ce イオン含有ボロシリケートゲルおよび α -石英 (参照試料) の SiK 吸収端の XANES スペクトルを示した。それぞれのスペクトルには 1840eV 付近にホワイトピークがみられたが、ピーク位置はほとんど変化せずケイ素の価数は大きく変化しないことが明らかとなった。 α -石英には、1850–1860eV に微小なピークがみられたが、ゲルについては明確なピークは見られなかった。

Fig.2 には EXAFS の動径構造関数 $\Phi(r)$ を示した。Ce イオンを含まないゲル試料については、 α -石英と同様な位置に Si-O 相関ピークがみられたが、Ce を添加すると、ピークが長距離側にシフトし、ブロード化することが明らかとなった。これは Ce イオンの添加により、Si-O 結合が切断され、Si-O⁻に変化したためではないかと思われる。

リン酸塩ゲルについては、紙面の都合上、図示できないが、2152 eV 付近にホワイトピークが見られた。Ce イオンを添加するとピークが高エネルギー側にシフトし、リンの電子状態が変化することがわかった。また、EXAFS 解析より、Ce イオンを含まないゲル試料の P-O 相関距離は 1.75 Å 程度であり、配位数は 4 程度であったが、Ce イオンを添加すると動径構造関数 $\Phi(r)$ が大きくなることが明らかとなった。

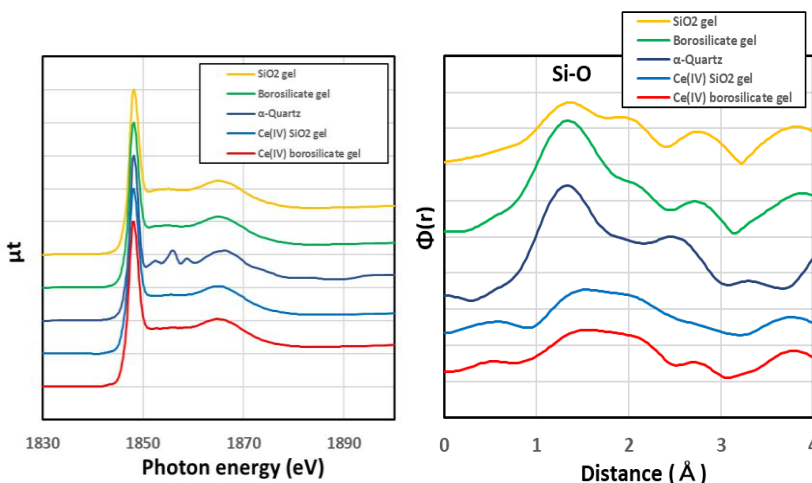


Fig.1 Si K-edge XANES spectra of borosilicate gel.

Fig.2 Radial structural function $\Phi(r)$ of borosilicate gel.