



ジルコニウム酸化物固相の溶解機構の解明のための表面分析

小林 大志

京都大学大学院工学研究科

キーワード：ジルコニウム酸化物, 溶解度, 小角散乱

1. 背景と研究目的

放射性廃棄物処分の安全評価では、放射性核種の処分環境下での移行挙動を長期に亘って予測する必要がある。放射性廃棄物に含まれる核種のうち、ウランやプルトニウムなどアクチノイド元素の一部は4価金属イオンとして振る舞い、処分環境である中性からアルカリ性 pH 条件では加水分解反応により難溶性の水酸化物沈殿固相を形成する。これら核種の地下水での移行挙動は、水酸化物沈殿固相の溶解度によって支配されるが、熱力学的には結晶性の酸化物固相が安定であり、pH や温度などの条件によって酸化物固相への変化が進むことが報告されている[1]。これまでの研究では、4価アクチノイドの化学アナログとされる4価ジルコニウムの結晶性酸化物 ($ZrO_2(\text{cr})$) 固相の溶解度を調べ、溶解沈殿反応の平衡定数である溶解度積の値を求めた[2]。本研究では、 $ZrO_2(\text{cr})$ を pH やイオン強度が異なる水溶液に浸漬させた際の固相表面の状態を調べるため、X線小角散乱 (SAXS) 測定を行った。

2. 実験内容

酸化ジルコニウム ($ZrO_2(\text{cr})$) を水素イオン濃度 ($\text{pH}_c = 3\sim 10$)、イオン強度 ($I_m = 0.01 \text{ mol/dm}^3 \text{ (M) NaCl}$) に調整した試料溶液に添加し、 25°C でおよそ1カ月間振とうした。添加した固相の量は、それぞれの固相が全溶解したときの濃度が 0.01 M となるようにした。試料溶液の pH_c を測定した後、固相を含む懸濁液を測定用セルに封入した。測定用セルは、厚さ 2 mm のステンレス板に $\phi 24 \text{ mm}$ の穴を開け、その両側を厚さ $20 \mu\text{m}$ の石英ガラスで挟むものを作成した。SAXS 測定は BL8S3 にて行い、入射 X 線波長 (λ) は 0.92 \AA 、カメラ長は 0.2 および 1 m 、測定時間は 60 秒とし、二次元半導体検出器 (PILATUS 100K) を用いて散乱強度を測定した。各カメラ長での測定結果を合わせることで得られる観測波数領域は $0.3 < q [\text{nm}^{-1}] < 10$ であった。

3. 結果および考察

Fig.1 に得られた $ZrO_2(\text{cr})$ 固相の SAXS プロファイルを示す。 $I_m = 0.01 \text{ M NaCl}$ 、 $\text{pH}_c 3.7\sim 9.8$ の試料溶液に浸漬した $ZrO_2(\text{cr})$ の散乱強度 $I(q)$ は、 $q < 4 [\text{nm}^{-1}]$ の領域においてべき乗散乱 ($q^{-\alpha}$) を示し、その傾き α はほぼ 4.0 となった。実験で用いた $ZrO_2(\text{cr})$ の結晶粒径はおよそ 70 nm 程度[3]であり、 pH_c の違いによる $ZrO_2(\text{cr})$ の表面粗さの違いは顕著には現れないことが示唆された。

4. 参考文献

1. T. Kobayashi, et al. J. Nucl. Sci. Technol., 53, 1787-1793 (2016).
2. T. Kobayashi, et al. J. Nucl. Sci. Technol., 44, 90-94 (2007).
3. T. Kobayashi, et al. Radiochim. Acta, 101, 645-651 (2013).

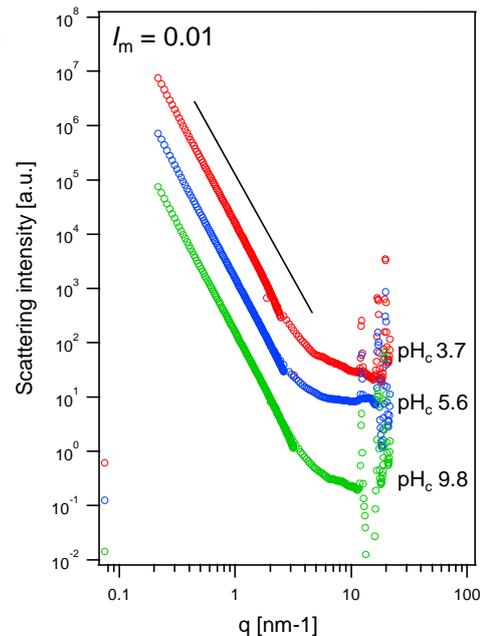


Fig. 1 $ZrO_2(\text{cr})$ 固相のの散乱強度分布