



XAFS による Fe、Cu、Ni、Zn 含有酸化ガラスの構造解析

梶並 昭彦¹、渡部 創²

1 神戸大学、2 日本原子力研究開発機構

キーワード：ケイ酸塩ガラス、フリーズドライ法、遷移金属イオン

1. 背景と研究目的

放射性廃棄物の処理において、種々の材料に固定化する方法が検討されている。廃棄物処理模擬元素イオンを 酸化ガラスから構成されるガラスを用いて固定化する方法として、ケイ酸ナトリウム、リン酸溶液に Cu、Ni、Zn、Fe を含有する水溶液を混合し、加水分解し、真空凍結乾燥（FD）させることにより、ゲル状粉末（ガラス状物質）を合成した。そのゲル内の Cu、Ni、Zn、Fe の周辺構造について XAFS 測定により検討をおこなった。上記金属イオンの存在状態を検討するために、今回は、金属イオン吸着試料との比較をおこなった。

2. 実験内容

メタケイ酸ナトリウム（ Na_2SiO_3 ）水溶液に Cu、Ni、Zn の硝酸塩水溶液とを所定の割合で混合し、pH を調整することによりゲル化した。それを FD により脱水縮合し、洗浄後 ゲル状粉末を得た。以降本試料を「含有試料」または「M-Si gel」（M=Cu、Ni または Zn）と示す。また Na_2SiO_3 水溶液から合成したシリカゲルと対応する量の金属イオン溶液を FD し、ゲルに金属イオンを吸着した試料を合成した。以降「吸着試料」または「M-Si ad」と示す。上記粉末試料を六方晶窒化ホウ素（h-BN）で希釈し、加圧成型して、錠剤試料を得た。透過法により各イオンの吸収端スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

図 1 には、含有試料、吸着試料の Cu、Ni または Zn の EXAFS 測定による動径構造関数 $\Phi(r)$ を示した。含有試料(M-Si gel)に見られる 1.5–2.0 Å のピークは、それぞれ Cu-O、Ni-O、Zn-O 相関に帰属される。また、2.5–3.0 Å のピークは、それぞれ Cu-Cu、Ni-Ni、Zn-Zn 相関に対応すると思われる。

Cu-Si ad の Cu-O ピークは Cu-Si gel より短距離側にシフトすることがわかった。Ni-Si ad については、1–2 Å 領域において、Ni-O ピークが 2 つにスプリットすることがわかった。Zn-Si ad の Zn-O ピークは Zn-Si gel より短距離側にシフトすることがわかった。試料中の金属イオンは含有試料と吸着試料とでは存在状態が異なることが明らかとなった。また XANES スペクトルを比較すると、試料内のすべての金属イオンの価数は 2 価であり、含有、吸着により明確な電子状態変化は確認できなかった。吸着試料を水に浸漬すると対応する金属イオンが大量の溶出したが、含有試料の場合ほとんど溶出せず、大量のイオンが内部に残存することが明らかとなった。以上の結果より、FD 法で合成した試料の金属イオンは、ゲルネットワーク内に包埋されていることが明らかとなった。本測定は 中部電力との共同研究「フリーズドライ法を用いた放射性廃液の低温ガラス固化プロセスの創生」の資金提供を受けて行われた。

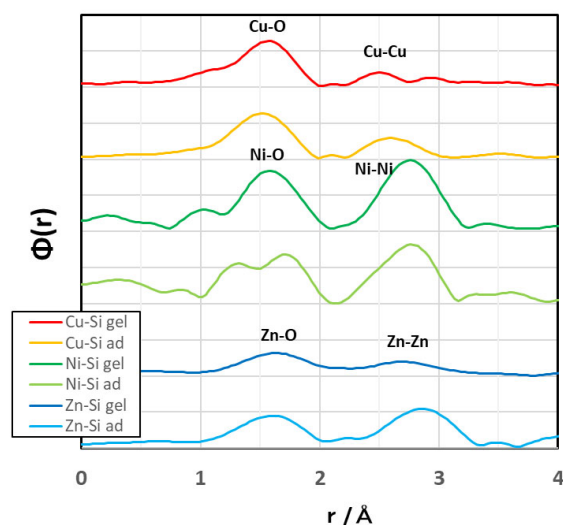


図 1 遷移金属イオン含有または吸着シリカゲル試料の遷移金属イオンの動径構造関数 $\Phi(r)$