

X線小角散乱法によるジルコニウム水酸化物沈殿の評価

SAXS observation of Zirconium(IV) hydrous oxides precipitated

*中嶋 翔梧¹, 小林 大志¹, 元川 竜平², 佐々木 隆之¹¹京都大学大学院工学研究科, ²日本原子力研究開発機構物質科学研究センター

25℃, 40℃, 60℃および90℃の温度条件で熟成した4価ジルコニウム水酸化物沈殿をX線小角散乱(SAXS)法で測定した。得られた散乱データから粒径や表面形状など水酸化物沈殿の固相状態を明らかにし、見かけの溶解度の解釈を試みた。

キーワード: X線小角散乱(SAXS), ジルコニウム水酸化物, 沈殿, 粒径

1. 緒言 高レベル放射性廃棄物の地層処分環境下では、アクチノイドは4価イオンとして振る舞い、その移行挙動は水酸化物沈殿固相の溶解度により支配される。このとき、溶解度制限固相はアモルファス状の水酸化物($M(OH)_4(am)$)とされているが、粒径や表面形状など固相界面の状態が見かけの溶解度に及ぼす影響は明らかになっていない。さらに廃棄体の発熱や地温勾配により、25℃より高い温度条件が想定される処分環境下では、アモルファス水酸化物沈殿固相が変化し、見かけの溶解度が変化する可能性が指摘されている[1]。本研究では4価アクチノイドのアナログであるジルコニウムのアモルファス水酸化物沈殿を25℃から90℃で熟成し、X線小角散乱(SAXS)法により、沈殿固相の粒径や表面形状を定量的に評価し、溶解度変化の解釈を試みた。

2. 実験 試料溶液は過飽和法により調製した。pH = 1の $HClO_4$ 水溶液に、予め沈殿させた $Zr(OH)_4$ 固相を全溶解し、母溶液とした($[Zr] = 0.01 \text{ mol/dm}^3$)。母溶液に $NaClO_4$ および $NaOH$ 水溶液を加えて、所定のpH(3, 8, 12)およびイオン強度(0.5)に調整した。試料溶液は、25℃, 40℃, 60℃および90℃の恒温器内でおおよそ1ヶ月間熟成した。熟成後、試料溶液を室温に冷却し上澄み液のpHを測定した。次に試料溶液を遠心沈降させ、沈殿を含む懸濁液およそ30 μL を内径1.5 mmのガラスキャピラリーに封入し、SAXS法により測定した。測定はいちシンクロトロン光センターのBL8S3で行った。入射X線波長(λ)は0.92 Å, 観測波数領域は $0.006 < q [\text{\AA}^{-1}] < 1.0$ とした。 $q (= 4\pi\sin\theta/\lambda)$ は散乱ベクトルの絶対値, 2θ は散乱角に相当する。

3. 結果と考察 図1にpH = 3, 25℃で熟成した試料のSAXSプロファイルを示す。X線の散乱強度 $I(q)$ の波数依存性はベキ乗散乱($q^{-\alpha}$)を示し、その指数 α は $q < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ (領域I)で約2.5, $q > 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ (領域II)では約3.1となった。領域IおよびIIの境界値 q_c は懸濁液中に存在する粒子の大きさ $d_c (= 2\pi/q_c)$ に相当し、本結果から15 Åと見積もられた。また領域Iでのベキ乗散乱の傾向から、粒子が互いに凝集してより大きな構造体を形成していることが示唆された。一方、領域IIのそれは粒子表面の状態を反映している。一般に粒子表面が平滑な場合、 $\alpha = 4$ になるが、本結果は $3 < \alpha < 4$ であり、表面が複雑に入りこんだ構造をしていると推察された。発表では、異なる温度で熟成した固相の微視的構造について報告し、見かけの溶解度との相関について考察する。

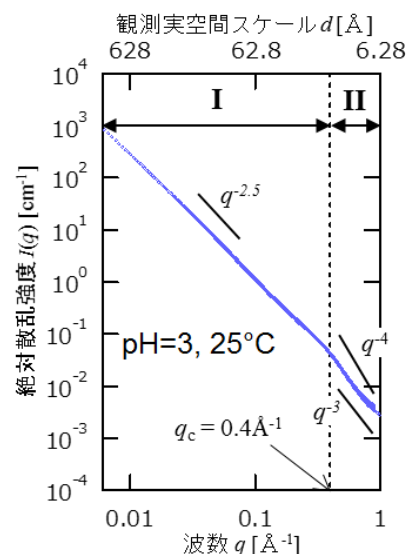


図1 pH = 3, 25℃で熟成した試料のSAXSプロファイル

参考文献

[1] D. Rai *et al.*, Radiochim. Acta **88**, 297 (2000).

*Shogo Nakajima¹, Taishi Kobayashi¹, Ryuhei Motokawa² and Takayuki Sasaki¹

¹Kyoto Univ., ²Japan Atomic Energy Agency