

Zr 水酸化物コロイドのゼータ電位の測定と熱力学的解釈

Measurement and thermodynamic interpretation of zeta potential of Zr hydroxide colloid

*伏見 朋和¹, 小林 大志¹, 佐々木 隆之¹

¹ 京都大学大学院工学研究科

Zr 水酸化物コロイドおよび Zr 酸化物のゼータ電位を pH、イオン強度および電解質の溶液条件を変えて測定し、コロイドおよび酸化物表面でのプロトン解離反応をもとに、ゼータ電位の熱力学的解釈を行った。

キーワード：ジルコニウム, 水酸化物コロイド, 酸化物, ゼータ電位, プロトン解離反応

1. 緒言 高レベル放射性廃棄物の地層処分環境下では、いくつかのアクチノイド核種は 4 価イオンとして振る舞い、加水分解反応により地下水中で真性コロイド(水酸化物コロイド)を形成する。コロイドは、凝集・分散によって様々な粒径をとり、その粒径が核種の移行挙動に影響する可能性がある。そのため、凝集・分散挙動の基礎的理解には、コロイド表面の状態評価が重要である。本研究では、コロイドの表面状態を表す一つの指標として、コロイドのすべり面での電位であるゼータ電位に着目した。4 価アクチノイドのアナログとしてジルコニウム(Zr)を用い、Zr 水酸化物コロイド $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{coll})$ および Zr 酸化物 $\text{ZrO}_2(\text{cr})$ のゼータ電位を pH やイオン強度(I)、電解質の溶液条件を変えて測定し、それぞれの依存性を調べた。解析では、まず、 $\text{ZrO}_2(\text{cr})$ 表面におけるプロトン解離反応および拡散電気二重層を考え、 $\text{ZrO}_2(\text{cr})$ のゼータ電位の再現を試みた。次に、 $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{coll})$ のゼータ電位に対して、加水分解によるコロイドの平均電荷[1]、コロイド表面におけるプロトン解離反応および拡散電気二重層を考慮したモデルによる実験値の解釈を行った。

2. 実験 $\text{ZrO}_2(\text{cr})$ を含む試料溶液は、pH を 2.0~12.0、NaCl または CaCl_2 を用いて $I=0.01$ 、0.1 および 0.5 に調整し、 $\text{ZrO}_2(\text{cr})$ 懸濁液を加えることで得た。 $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{coll})$ を含む試料溶液は、過飽和法により pH を 3.0~12.0、NaCl を用いて $I=0.01$ 、0.1 および 0.5 と調整することで得た。それぞれの試料溶液を所定の時間、静置した後、上澄み液 1ml を分取し、ゼータサイザーナノ ZS (Malvern) を用いて、電気泳動度から Smoluchowski の式によりゼータ電位を求めた。

3. 結果と考察 実験結果の一例として、図 1 に $I=0.01$ の $\text{ZrO}_2(\text{cr})$ 試料のゼータ電位の測定結果を示す。いずれの電解質溶液でも、ゼータ電位の値は、pH の増加に伴い減少したが、NaCl 試料のアルカリ性 pH でのゼータ電位は、 CaCl_2 のそれに比べて、80mV 程度低い値が得られた。また、NaCl 試料のアルカリ性 pH におけるゼータ電位の絶対値は、酸性 pH でのそれに比べて約 50mV 大きくなった。さらに、 $I=0.1$ および 0.5 においても同様の傾向がみられた。 $\text{ZrO}_2(\text{cr})$ 表面のプロトン解離反応を K_{a1} 、 K_{a2} を平衡定数として以下の式で表す。

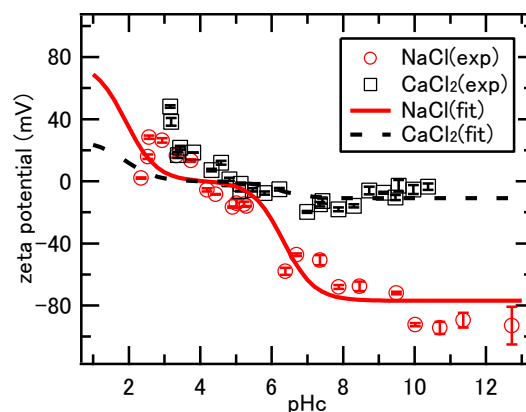
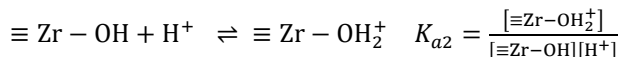
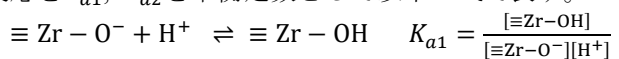


図 1 $\text{ZrO}_2(\text{cr})$ のゼータ電位の実験値(exp) および計算値(fit) ($I=0.01$)

上記のプロトン解離反応に加えて、 CaCl_2 試料では、 Ca^{2+} の収着反応を加味した表面の平均電荷を求めた。さらに、拡散電気二重層の効果を考慮し、実験値を解析、 K_{a1} や K_{a2} などの値をモデルパラメータとして求めた。得られた結果を図 1 に示す。発表では、 $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{coll})$ のゼータ電位について考察した結果も併せて示す。

参考文献

[1] 小林ら、日本原子力学会 2016 年春の年会 1E15(2016).

*Tomokazu Fushimi¹, Taishi Kobayashi¹ and Takayuki Sasaki¹

¹Dept of Nuclear Engineering, Kyoto Univ.