



水溶液下における金属酸化物ナノ粒子の階層構造の測定

小林大志
京大院・工

キーワード：ランタノイド水酸化物，ランタノイド酸化物，小角散乱，溶解度制限固相

1. 背景と研究目的

高レベル放射性廃棄物処分 (HLW) に含まれるアメリシウムやキュリウムは、地下水中で 3 価金属イオンとして振る舞い、その水酸化物や酸化物の溶解度の把握は、これら核種の処分環境中での移行挙動を予測する上で重要である。これまでの研究では、結晶性の酸化物 (An_2O_3) やアモルファス状の水酸化物 ($An(OH)_3$) ($An=Am, Cm$) が溶解度を支配する溶解度制限固相として報告されているが[1]、近年、水酸化物や酸化物の固相粒子の大きさによりその溶解度が大きく異なることが指摘されている[2]。溶解度の把握には、固相の結晶構造とともに、固相粒子の大きさなどより幅広いスケールでの構造情報が必要となる。本研究では、Am や Cm の化学アナログとして、3 価ランタノイドに着目し、X 線小角散乱 (SAXS) 測定により、それぞれの水酸化物や酸化物固相の階層構造について検討した。

2. 実験内容

各試料溶液を過飽和法および不飽和法により調製した。過飽和法では、それぞれの酸化物を硝酸で溶解し、Ln ($Ln=La, Eu, Tm$) 濃度を 0.01 M とした酸溶液に NaOH 溶液を滴下して水酸化物沈殿を含む試料溶液を調製した。不飽和法では、酸化物を予め pH を調整した試料溶液に添加した。約 1 カ月間、25°C および 90°C で静置した後、固相を含む懸濁液を測定用セルに封入した。SAXS 測定は BL8S3 にて行った。測定に用いた X 線波長は 0.92Å であり、3 つのカメラ長 (0.21 m、1.23 m および 3.97m) で試料によって散乱される X 線を、大面積型ピクセル検出器 (PILATUS 2M 検出器) を用いて検出した。

3. 結果および考察

図 1 に、X 軸を散乱ベクトル q ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$, θ は散乱角)、Y 軸を散乱強度 ($I(q)$) とした過飽和法により調製した La の固相沈殿の X 線強度のプロファイルを示す。散乱ベクトルが $q > 10$ (nm^{-1}) の範囲では、回折ピーク位置から固相沈殿はランタン水酸化物 ($La(OH)_3$) と同定された。先行研究[3]で示した通り、La は水溶液中で加水分解する傾向が強く、 H_2O と反応することにより $La(OH)_3$ が安定に存在するためと考えられる。また、このときの $0.06 < q < 4$ (nm^{-1}) の領域では、 q の減少とともに散乱強度 $I(q)$ は指数関数的に増加する傾向を示し、25°C で試料溶液を静置した場合 (LAO25-8, LAO25-12) は、 $q = 0.8$ (nm^{-1}) 付近、90°C で試料溶液を静置した場合 (LAO90-9, LAO90-12) は、 $q = 0.25$ (nm^{-1}) 付近に $I(q)$ の傾きが変化する箇所 (図中矢印) が存在することが分かった。このことから、25°C および 90°C で静置された $La(OH)_3$ 固相がそれぞれ 8 nm、25 nm 程度の大きさの 1 次粒子からなる階層構造を持つことが示唆された。

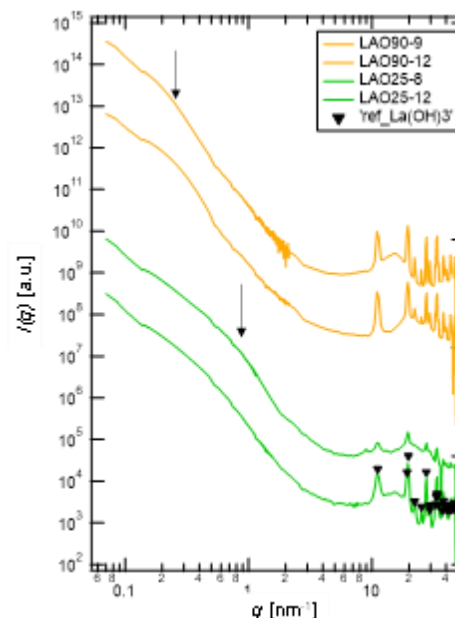


図 1 過飽和法による La 水酸化物固相の SAXS プロファイル (LAO90-9: pH 7.6, LAO90-12: pH 12.0, LAO25-8: pH 8.5, LAO25-12: pH 12.05)

4. 参考文献

- [1] I. Grenthe et al., Chemical Thermodynamics Vol. 14, OECD-NEA 7500 (2020). [2] T. Kobayashi et al., Langmuir, 35 (2019), 7995. [3] Md. Moniruzzaman, et al., J. Nucl. Radiochem. Sci., 20 (2020), 32.