

V および Mo 添加したホウケイ酸塩ガラスの構造

(共生 10) HOGE^{ホゲ} HUGAHUGA^{フガフガ}

[緒言] 放射性廃棄物ガラスに期待される性能は、核分裂生成物等をより多くかつ安定的に取り込むことである。最近のガラスマトリクス材料の開発で、ホウケイ酸ガラス中へ V を添加したガラスは高い Mo の溶解度と化学的耐久性を有することが報告されている。しかしながら、ガラスを構成するガラスネットワーク中での V の役割等、構造と特性の関係は明らかになっていない。今後、さらなる廃棄物成分を高濃度に充填可能な新しいガラスマトリクス材料の開発の指針を得るために、性能向上の指標となる原子レベルの構造の知見を拡充を目的とし、Mo および V を含むホウケイ酸ガラスの構造解析を行った。

[実験] 既存の放射性廃物ガラスの組成をベースに SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 および Li_2O のモル比を固定し、5mol% の V_2O_5 および 2mol% の MoO_3 を添加したガラスを調製した。ガラスの構造解析は、固体核磁気共鳴法 (NMR)、ラマン分光法、高エネルギー X 線回折法、X 線吸収微細構造法 (EXAFS) 利用して行った。固体 NMR 測定は、 ^{29}Si 、 ^{11}B および ^{27}Al 核の測定を行い EXAFS は Mo よび V の吸収を観測して解析を行った。

[結果] 単純化廃棄物ガラスの広域 X 線吸収微細構造解析により、ガラス中に存在する V と Mo の価数および配位数を評価した。その結果、Mo は 6 価で 4 配位構造 (MoO_4^{2-}) をもつ状態、V は主に 3 価および 4 価の状態を含みつつも主に 5 価の状態で存在し、4 配位構造で存在することがわかった。このような Mo および V の構造は、本研究で取り扱った組成範囲で安定に存在する。 ^{29}Si および ^{11}B 固体 NMR 測定より、Mo 添加量の増加により Si ガラスネットワークの重合度の向上 (架橋度の高い Q^4 の存在比が上昇) が確認された。この結果は、 MoO_4^{2-} 近傍に Li^+ が優先的に配位することで Li^+ によるガラスネットワークの解重合を抑制するためと考えられる。 ^{11}B NMR スペクトルを解析したところ、V を添加することによって、 $\text{BO}_3^{\text{ring}}$ 構造の存在比が上昇し、ガラスネットワークの重合度の向上していることを確認した (Figure 1 参照)。このような傾向は、V の多様な結合様式と Li^+ の電荷補償機構に関係すると考えられる。

顕微ラマンによる単純化廃棄物ガラスの解析より、V を添加していない 2mol% の MoO_3 を含むガラスのスペクトルは、明かに結晶に由来するピーク (Figure 2) を示した。一方、V を添加した 2mol% の MoO_3 を含むガラスは、分相したような外観に関わらず全ての相でガラスのようなブロードなピークを持つスペクトルを示した。分相した試料の高エネルギー X 線回折でも結晶由来の回折ピークを観測できなかったことから、 MoO_3 を 2mol% を含む V 添加の試料は、ガラス状態で分相していると考えられる。以上の研究より、V 添加による廃棄物の高い溶解度を示すガラスは、 MoO_4^{2-} 近傍の優先的な Li^+ の分配を抑制するためと考えられる。

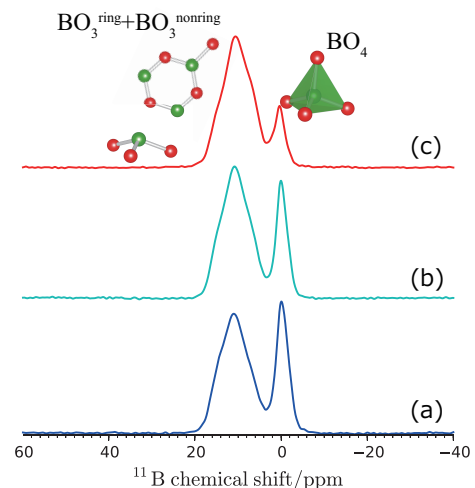


Figure 1: Experimental and simulated ^{11}B MAS NMR spectra of simplified nuclear waste glass. (a) without V and Mo, (b) with V (c) with V and Mo.

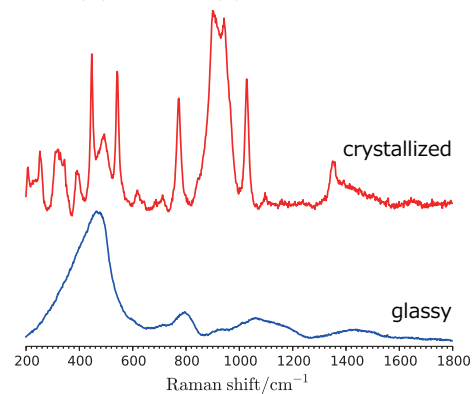


Figure 2: Raman spectra of simplified nuclear waste glass with Mo. top: crystallized region bottom: glassy region.