

高磁場 NMR を用いたガラス材料の 0-17NMR 局所構造解析

○安東真理子

東北大学 工学研究科・工学部

1. はじめに

東日本大震災により発生した福島第一原発事故から 14 年近くが経とうとしているが、原発事故に関連した汚染水の発生の処理は未だ続いている。この汚染水を浄化するために使われているのが主成分を TiO_2 とした吸着剤である。汚染された TiO_2 は放射性廃棄物となり、ガラス固化体として処理される。ガラス固化体として使われるのはソジウムシリケートガラスであり、「放射性物質を長期間にわたり安定して閉じ込める」という目的がある。そのため、ガラス固化体には TiO_2 を溶融した時の結晶の晶出や分相の無い均一なガラスが求められている。

2. ガラス固化体とは

ガラス固化体とは、高レベル放射性廃棄物とガラス原料を混ぜて一体化して固めたものである。ガラス固化体をつくるには、再処理の工程で使用済燃料から分離される高レベルの放射能をもつ廃棄物をガラス溶融炉の中で溶かしたガラスと混ぜ合わせ、キャニスターと呼ばれるステンレス製容器に注入して、冷やして固める。

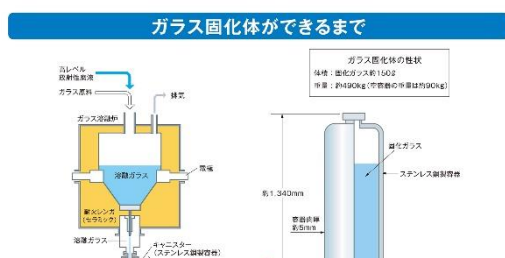


図1 ガラス固化体の製造方法（日本原燃 HP より引用）

ガラス固化体は、最初、強い放射線を出し、製造直後の表面温度は 200°C を超える。冷却のため、専用の貯蔵施設で 30~50 年間冷却しながら貯蔵され、

その後、搬出して 300 メートル以深の深い地層中に処分される。ガラスは水に溶けにくく、化学的に安定しているため、放射性物質を長期間にわたり安定して閉じ込めるのに優れており、また、地下水がしみ込みにくく、地層処分に適している。

3. 目的

以上のような背景から本研究の目的はガラス固化体として使われるソジウムシリケートガラスにおける Ti 周辺の局所構造について調べることにある。具体的には、放射性固化体として使われるガラスに添加する元素が物性向上に寄与するメカニズムを明らかにすることが重要である。現状の課題としては、他成分系シリケートガラス等のガラス原料に対する TiO_2 の含有限界濃度と Ti イオンの存在形態の相関は不明であり、ガラス原料組成の探索が困難であることが挙げられる。そのため、ガラス原料中の TiO_2 濃度が低い条件と高い条件における Ti の存在状態が明らかに出来ればガラスの原料開発に有効である。

4. 試料作製

試料は東北大学多元物質研究所の柴田研究室において、溶融法を用いて大気中で作製されたものである。

坩堝は 5 重量%の Au を含んだ Pt りつぽを用い、使用試薬は炭酸ナトリウム、シリカ、チタニアを用いた。 NS_2 を母組成としており、これにチタニアを添加して試料作製した。含有限界濃度の決定は目視による外観観察および X 線回折測定により失透のない非晶質試料が得られる最大の TiO_2 濃度を含有限界濃度として評価した。作製した試料は、試料の TiO_2 含有限界濃度を調べるために各 TiO_2 濃度における X 線分析を行った。 TiO_2 が 27mol% まではアモルファス構造を示すハローピークがでていたが、それよりも TiO_2 濃度が上がると、 TiO_2 が晶出しているのが確認された。

4. 測定

測定は理化学研究所が所有する 900MHz 固体用 NMR を用いて行った。本研究課題は NMR プラットフォームの「先端研究課題」に採択されており、この枠組みを利用して測定を行っている。

4.1 測定条件

装置：Varian900MHz マグネット+ECZ900 (JEOL)

Probe：1 重共鳴 3.2mm Φ Probe

観測核：O-17

共鳴周波数：121.92 [MHz]

MAS 回転速度：18 [kHz]



図 2 理化学研究所 900MHzNMR 装置

4.2 測定結果

900MHz O-17 NMR の結果を図に示す。NMR 測定試料は O-17 置換したものをを用いている。

TiO₂ の添加量が増加すると、Si-O-Na の信号が減少していているのが確認された。これは、5 配位の Ti の電荷補償に Na が消費されているためと推測される。また、Na が不足すると電化補償を必要としない 4 配位 Ti が増加するものと考えている。低磁場側に観測されている幅広い信号は Si-O-Ti か Ti-O-Ti であると推測しており、Ti 量の増加に伴い存在比が大きくなっていくのが確認された。

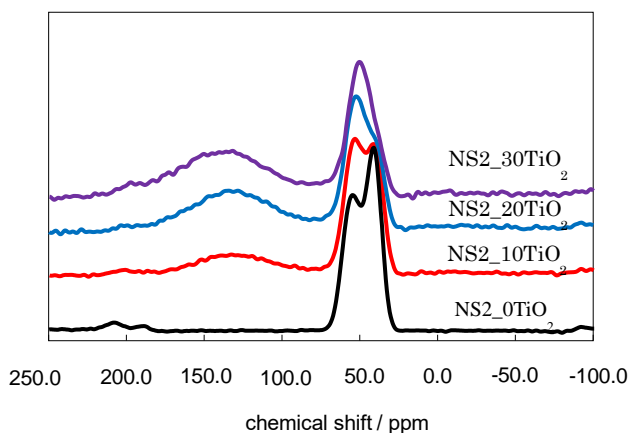


図 3 O-17NMR スペクトル

4.2 結言

TiO₂ 量が少ない場合は Ti は 5 配位をとり、Na が電化補償に使われること、Na が不足する組成域では 4 配位の Ti の割合が増えることが明らかになった。また、TiO₂ 濃度が増加し、4 配位 Ti で置換できる Si サイトが減少すると含有限界濃度に達し TiO₂ が晶出することが分かった。NMR 測定結果から TiO₂ 量の変化に伴う各配位数の O-17 スペクトル変化が明瞭に得られ、詳細な分析を行うことが出来た。

謝辞

本研究は文部科学省「先端研究基盤共用促進事業・先端研究課題」の支援を受けて行われた。試料提供は多元物質研究所助永壮平准教授から行われた。ここに謝意を表します。