

PbO 系および Bi₂O₃ 系ホウ酸塩ガラスの XAFS 構造解析 XAFS Analysis of PbO and Bi₂O₃-based Borate Glasses

紅野 安彦, 難波 徳郎, 銚 良治
Yasuhiko Benino, Tokuro Nanba, Yoshiharu Hoko

岡山大学大学院環境学研究科
Okayama University, Graduate School of Environmental Science

Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃ 系ガラスに対して Zn-K 端および Bi-L_{III} 端に関する XAFS 測定を行い、本系ガラスにおける Zn の配位状態は、ガラス組成に依存せず Bi₂ZnB₂O₇ 結晶に類似することが EXAFS 解析から確認された。化学的安定性を有する低融点ガラスの開発において、各種構造解析による重金属ホウ酸塩ガラスの構造理解が不可欠であり、SPRING-8 放射光利用の有効性が示された。

キーワード： 重金属ホウ酸塩ガラス、低融点ガラス、ガラス構造、EXAFS 解析

背景と研究目的：

放射性廃棄物の地層処分の安全性評価の観点から、近年、被ばく線量の低減化が期待できるヨウ素 129 の固定化に関する技術開発が進められている。ヨウ素 129 は、半減期が 1570 万年と非常に長いことから、固定化にはヨウ素を長期にわたって安定に保持する材料が求められており、以下に説明する鉛ホウ酸塩ガラスを用いたガラス固化技術はその有力な候補である。この方法 (BPI ガラス固化技術) では、ヨウ素を含む BPI 結晶 (BiPbO₂I) が PbO-ZnO-B₂O₃ 系ガラスに混合され、低温にて熔融後、冷却して得られるヨウ素含有ピスマス鉛垂鉛ホウ酸塩ガラスとしてヨウ素を固定化するものである [1]。BPI ガラス固化技術の確立と高度化には、ガラス組成および低温熔融固化プロセスの構築とその最適化が必要であり、加えて、得られたヨウ素含有ガラスの構造解明が急務となっている。BPI ガラス固化体においては、主要成分である Pb、含有量が少ない Bi および Zn、保持成分である I に関する局所構造がガラス固化体の化学的安定性と長期信頼性を評価するにあたり重要性が指摘され、ガラス構造の理解に基づいて構成イオンの溶出過程の解明を目的とした溶出モデル構築が不可欠である。本研究課題は、BPI ガラスおよびその関連ガラスに関するこれまでの研究 (BL04B2 を利用した高エネルギー X 線回折測定、J-PARC MLF を利用した中性子線回折測定および ¹¹B MAS NMR 測定) による成果と関連付けることにより、ガラス構造モデルの構築を目指すものである。

実験：

本研究課題では、ピスマス鉛垂鉛ホウ酸塩ガラスを対象として BL14B2 を利用した Zn-K 端および Bi-L_{III} 端に関する XAFS 測定を実施した。ガラス試料は、Bi₂O₃、ZnO、B₂O₃ を出発原料として表 1 に示した各ガラス組成となるように秤量、混合後、金坩堝中 30 分間の熔融後、冷却することで得た。標準試料 ZnO および Bi₂O₃ には原料試薬を使用し、Bi₃B₅O₁₂、Bi₂ZnB₂O₇ については化学

表 1. Zn-K 端および Bi-L_{III} 端で測定対象とした標準試料およびガラス試料

Zn-K 端 標準試料	Zn foil, ZnO, Bi ₂ ZnB ₂ O ₇
ガラス試料	$x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}y\text{ZnO}\text{-(}100\text{-}x\text{-}y\text{)B}_2\text{O}_3$ (x, y) = (40, 10), (60, 10), (10, 30), (20, 30), (40, 30), (50, 30), (40, 40), (0, 50), (10, 50), (20, 50), (33, 33)
Bi-L _{III} 端 標準試料	Bi ₂ O ₃ , Bi ₃ B ₅ O ₁₂ , Bi ₂ ZnB ₂ O ₇
ガラス試料	$x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}y\text{ZnO}\text{-(}100\text{-}x\text{-}y\text{)B}_2\text{O}_3$ (x, y) = (50, 0), (40, 10), (60, 10), (10, 30), (20, 30), (40, 30), (50, 40), (40, 40), (10, 50), (20, 50), (33, 33)

量論組成を有するガラスの熱処理により作製し、それぞれ単相結晶化を XRD 測定にて確認した。XAFS 測定用として各試料粉末を準備し、適切な吸収係数および吸収端変化量となるように BN 粉末で希釈して錠剤を成形した。XAFS 測定には、SPring-8 BL14B2 の標準的な透過法自動 XAFS 測定システム(Auto XAFS)を利用し、測定データファイルの変換と解析には、それぞれ XAFS Data Converter、Athena を利用した。

結果および考察：

標準試料および 4 種類のガラス試料について、Zn-K 吸収端の EXAFS 振動のフーリエ変換を図 1 に示した。ガラス試料では、 $R = 1.5 \text{ \AA}$ (位相因子による補正なし) にのみ明確なピークが認められ、動径分布解析が有効であるのは第 1 配位圈のみであった。これらの動径分布の比較から、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおける Zn の配位状態は、標準試料であるメリライト型 $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ 結晶[2]に類似し、ZnO 含有量や $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 比などのガラス組成に依存せず 4 配位であることが示唆された。ZnO 含有量が 10 mol%以下のガラス試料については EXAFS 振動の測定精度が不十分であり、Zn の配位数変化等の構造の詳細な解析を行うには測定条件の再検討が必要である。

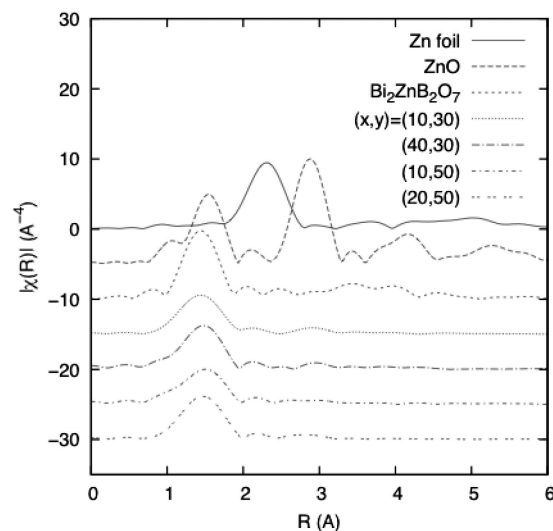


図 1. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの Zn-K 吸収端の EXAFS 振動のフーリエ変換.

一方、Bi-L_{III} 吸収端の EXAFS 振動の解析では、 Bi_2O_3 含有量が 10 mol%においても第 1 配位圈の動径分布解析が可能であることが確認された。ZnO 含有量が 10 mol%の系列では、他のガラス試料と比べて Bi-O 距離が長く Bi の配位状態が変化することが示唆されたが、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおける Bi の配位状態について、より詳細に定量的に取り扱うには XAFS 測定条件の最適化を含めて更なる調査が必要である。

今後の課題：

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスについては、BL04B2 を利用した高エネルギー X 線回折測定、J-PARC MLF を利用した中性子線回折測定および ^{11}B MAS NMR 測定によるガラス構造解析を実施している。これらの測定から得られる構成イオンの局所構造に関する情報を蓄積、総合的に解釈することが必要であり、BPI ガラス固化法で利用される多成分ガラスの構造解析から、そのガラス構造の理解と化学的安定性、溶出メカニズムの解明に寄与することが期待される。

参考文献：

- [1] A. Mukunoki, T. Chiba, Y. Suzuki, K. Yamaguchi, T. Sakuragi, T. Nanba, Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management (ICEM2009, Liverpool, UK), 16268 (2009).
- [2] J. Barbier, N. Penin, L.M. Cranswick, Chem. Mater. **17**, 3130 (2005).