

1 GPa 下における塩化マグネシウム、塩化カルシウム塩化ストロンチウム各水溶液の中性子回折と EPSR モデリング

Neutron diffraction combined with EPSR modeling of aqueous solutions of magnesium chloride, calcium chloride and strontium chloride at 1 GPa

西野雅晃¹、吉田亨次¹、服部高典²、山口敏男¹

1 福岡大学理学部、2 日本原子力研究開発機構

GPa 領域における電解質水溶液は、地球の上部マントルや大陸プレート境界付近に存在する。GPa 領域における電解質水溶液(水和イオンや溶媒水)の構造を分子レベルで明らかにすることは、マントルの流動性や反応過程を理解するのに重要である[1]。本研究では、海水に溶けている第2族元素塩である塩化マグネシウム、塩化カルシウム及び塩化ストロンチウムに着目した。2 mol/dm³各試料の重水溶液について、J-PARC MLF BL11 の PLANET 分光器を用いて、室温で 0.1 MPa および 1 GPa で中性子回折測定を行った。得られた構造因子を用いて Empirical Potential Structure Refinement (EPSR)モデリングにより、系の部分二体分布関数、配位数分布、空間密度関数(3 D 構造)を得た。圧力が上昇するとしても、各金属イオンの水和構造に顕著な違いは見られなかった。一方、塩化物イオンの水和数は常圧の値の約 2 倍に増加した。溶媒の水においても、第一近接配位数が約 2.5 倍に増加して、四面体構造から単純液体の構造への変化が観測された。塩化物イオンの大きな水和数変化は、1 GPa で水素結合が切れた(歪んだ)水分子が塩化物イオンの周りに配位することによると考えられる。各金属イオン周りの水和水分子の配向相関(Ca²⁺-O 軸に対する水分子双極子の配向角)と塩化物イオンの∠Cl...O-D を Table 1 に示す。空間密度関数による 3 次元構造は当日報告する。

Table1 Orientation of water molecule around metal (left) and chloride ions (right)

θ /deg.	0.1MPa	1.0 GPa	θ /deg.	0.1 MPa	1.0 GPa
Mg	16	16	MgCl ₂	0	0
Ca	12	23	CaCl ₂	0	8
Sr	22	29	SrCl ₂	0	11

[1] T. Takamuku, et al. BUNSEKI KAGAKU, 64, 203-210 (2015).

Mg添加非晶質炭酸カルシウムの構造評価

Structural study of Mg-stabilized amorphous calcium carbonate

脇本聡 有馬寛 杉山和正
東北大学金属材料研究所

【諸言】非晶質炭酸カルシウム (ACC) は化学式 $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される準安定物質である。ACC は炭酸カルシウム結晶相の前駆体であり、容易に結晶化する。その際に選択される多形は周囲の環境や、ACC に含まれる水の量 n によって変化することが知られており、また Mg の添加により非晶質構造が安定化することが報告されている。本研究では、合成条件を変えることで Mg/Ca の異なる ACC を合成し、XAFS 法および X 線回折構造解析法により Mg 添加 ACC の非晶質構造の違いや、結晶相との類似性を調べた。

【実験方法】0.1M 塩化カルシウム水溶液、0.1M 塩化マグネシウムおよび、0.1M 炭酸ナトリウム水溶液を 0°C に氷冷し、混合、ろ過を行った。その後、氷冷したアセトンですばやく洗浄し、得られた粉末を真空乾燥することで合成した。PF-BL7C にて Ca-K 吸収端での XANES 測定および、17 keV の入射 X 線を用いた X 線回折実験をおこなった。

【結果】図1は Ca—K 吸収端の XANES スペクトルである。Mg の添加によって Ca 周囲の環境構造に大きな差は出ない。図2は Ca 周囲の動径構造関数である。今後 X 線回折の測定も含めて解析していく。

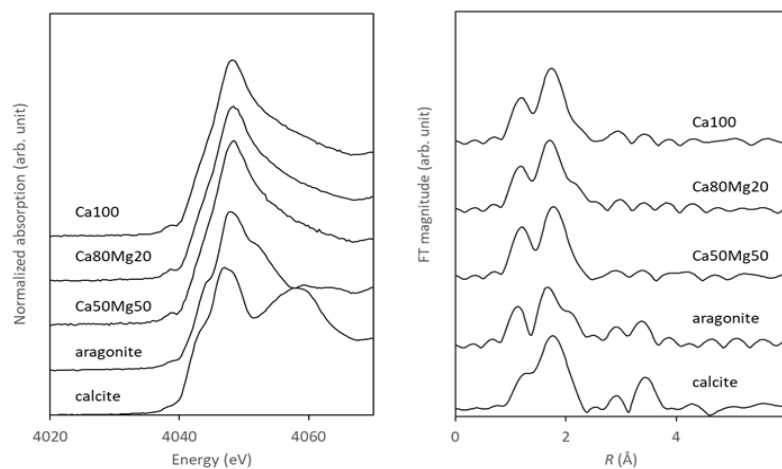


図1 Ca-K 吸収端の XANES スペクトル

図2 Ca 周囲の動径構造関数

メソ細孔物質 MCM-41 に閉じ込められたグリシン水溶液のダイナミクス

Dynamics of glycine solution confined mesoporous silica

井上拓也、○吉田亨次, 山口敏男 (福岡大理) 山田 武 (CROSS)
柴田 薫 (原子力機構)

【はじめに】 高速液体クロマトグラフィーを始めとする細孔特性を利用した分離精製技術は化学・工学・薬学等の分析分野で広く応用されている。カラム内の制限空間においては、閉じ込め効果や細孔壁との相互作用により溶液分子の挙動は複雑である。そこで、本研究では、メソ細孔物質 (MCM-41 C18) 中の溶液のダイナミクスを明らかにするためにグリシン水溶液を閉じ込め、中性子準弾性散乱 (QENS) を測定した。グリシンは最も単純な生体分子であるが、アミノ基とカルボキシル基を持ち、pH の違いにより異なる電荷の平衡状態が存在する。この電荷の違いが細孔水に及ぼす影響を明らかにすることは、各種生体分子の分離のメカニズムを理解するために非常に重要である。

【実験】 グリシンを重水に溶解した溶液、ならびに重水素化グリシンを軽水に溶解した溶液を調製した。(グリシン濃度は 18 wt%) それぞれの溶液は酸性条件 (pH=2) のものと未調整 (pH=5) のものを用意した。ターボ分子ポンプで一日間、乾燥させた MCM-41 (細孔径 32 Å) とグリシン水溶液をエッペンドルフチューブに入れ、ボルテックスミキサーで約 1 時間攪拌した。サンプルの水和率は $h=0.6$ に調製された。粉末サンプルを薄く広げてアルミホイルで包み、二重円筒状アルミニウムセルに挿入し、インジウムで密閉した。試料厚さは 2~4 mm であった。測定温度は 305, 290, 275, 260, 245 K であった。

【結果と考察】 QENS スペクトルから求められた拡散係数 D のアレニウスプロットを Fig.1 に示す。グリシン分子の拡散の活性化エネルギーは pH=5 の場合 (21.9 kJ/mol) が pH=2 の場合 (15.9 kJ/mol) よりも大きい。一方、水の結果では pH=2 の場合 (24.0 kJ/mol) が pH=5 の場合 (20.5 kJ/mol) より大きくなった。この結果から pH=5 の時のグリシン分子は細孔表面近傍に位置しており、シラノール基と相互作用していると考えられる。一方、pH=2 の時は、シラノール基はグリシン分子よりも水分子と結合しやすく、グリシン分子は細孔内に均一に存在すると考えられる。

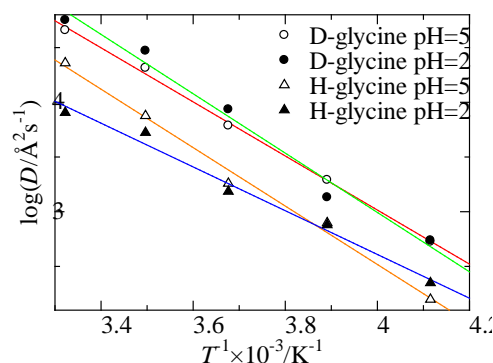


Fig. 1. 細孔内グリシン水溶液の拡散係数のアレニウスプロット

多重らせん多糖類の熱変性過程における形態変化 Conformational Transition of Multiple Helical Polysaccharide in Thermal Denaturation Process

友藤優¹、寺尾憲¹

1 阪大院理

<緒言>

ゼンサンは、二重らせん構造を持つ多糖類で、食品などの増粘剤として工業的に利用されている。ゼンサンの二重らせんは、イオン強度の低い水溶液中で加熱によって変性するが、温度低下やイオン強度の上昇によって再性する。この再性過程でミスフォールディングが起こり、分岐構造をもつ会合体や、ヘアピン構造をとる分子が出来ることが報告されている。しかし、過去の研究は、二重らせんが完全には解離しない 100 °C 以下への加熱がほとんどで、それ以上の温度での挙動を調べた例は少ない。また、ゼンサンの熱変性過程における構造変化の追跡は詳細には行われていない。本研究では、100 °C 以上の高温で変性したゼンサンの分子形態を、小角 X 線散乱 (SAXS) を用いて調べ、低温で変性した場合との構造を比較した。

<実験・結果>

ゼンサンの質量濃度 $c = 1 \text{ mg cm}^{-3}$ 純水溶液をマイクロ波によって 130 °C または 80 °C に加熱した。その後、室温で塩化ナトリウムを加え、塩濃度を 0.1 M にした。これらの試料を用いて SAXS を行い、ゼンサンによる X 線の散乱強度 ΔI の散乱角依存性を比較した。その結果、散乱プロファイルは、散乱ベクトルの絶対値 q が非常に小さい領域を除いて加熱前の試料と変化がなかった (Fig. 1)。したがって、いずれの再性後の試料も、再性前と同様の局所構造を持つことがわかった。また、これらの試料の重量平均モル質量 M_w を、多角度光散乱検出器を用いたサイズ排除クロマトグラフィーで調べたところ、80 °C で加熱した試料の非加熱の試料とほぼ同じであったのに対し、130 °C で加熱した試料の M_w は約半分であったことから、130 °C で加熱した場合のみ、二重鎖が完全な一本鎖に解離したことがわかった。当日は 10 mM 塩化ナトリウム水溶液中のゼンサンの、熱変性過程および冷却による再性過程における構造変化を、温度変化および時分割 SAXS 測定で調査した結果についても報告する予定である。

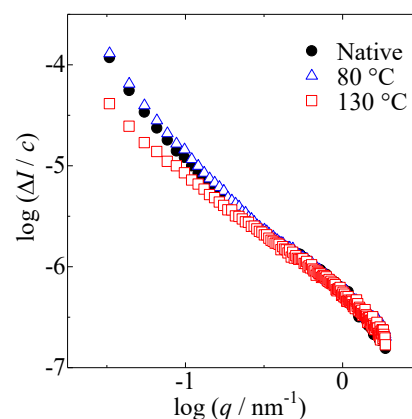


Fig. 1 SAXS profiles of native xanthan (circle), renatured after heated to 80 °C (triangle) and renatured after heated to 130 °C (square). Concentration of xanthan in each sample is 1 mg cm^{-3} .

CMPO-HDEHP 吸着材を用いた単サイクル MA 回収プロセスの開発のための錯体構造解析

Structural analysis of complex in single step MA recovery using CMPO-HDEHP/SiO₂-P adsorbent

片井 雄也¹, *松浦 治明¹, 安倍 諒治², 櫻井 智明², 新井 剛²,
渡部 創³, 佐野 雄一³, 竹内 正行³

¹東京都市大学, ²芝浦工業大学, ³日本原子力研究開発機構

使用済燃料に含まれるマイナーアクチノイド(MA)をリサイクルする、すなわち Am や Cm 等の MA を分離・回収する一つの方法として、多孔質シリカ粒子を担体とし、抽出剤を担持させた場を用いる抽出クロマトグラフィ法の開発が JAEA を中心として進められてきた。単サイクルで MA を分離可能な抽出剤として octyl-(phenyl)-N,N-diisobutyl carbamoyl methyl phosphine oxide (CMPO), Bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate (HDEHP) の協同効果に着目し含浸吸着剤の開発に着手した。本研究では、軽希土類である Eu に着目し、EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) を用いて、溶離過程における pH 及び硝酸濃度の違いにより、CMPO-HDEHP 吸着材中の Eu の構造や化学状態がどう変化するかを評価することを目的として実験を行った。Eu(III)の溶離挙動を評価するため、MA 分離用溶離液の役割として 50mM DTPA を pH1~pH3 の間から 10 種類を選定した。また Ln(III)分離用洗浄液の役割として 0.5M クエン酸を pH1~7 の 7 種類選定した。各溶離液と吸着材を 3 時間振とうさせ、固液分離した後、固体を乾燥して EXAFS 測定試料とした。EXAFS 測定は、Eu-LIII 吸収端を用い透過法により実施した。溶離液の DTPA を pH1~pH3 まで変化させバッチ試験を行った場合の Eu-O (最近接原子) の配位数の変化を図 1 に示す。pH の違いにより Eu まわりの局所構造が明確に変化していることが確認できた。フィッティング解析によると、pH1 付近においては配位数が大きく (9 付近)、pH が 2 に近づくにつれて徐々に配位数が下がり、それ以上では配位数が 6 になる傾向が見られた。これは pH1 付近では CMPO が主に配位に預かり、pH が大きくなるにつれ HDEHP と入れ替わり、pH2 以上では HDEHP に Eu が配位していることを示唆しているものである。溶離液がクエン酸の場合、局所構造の変化はより低い pH において変化がみられた。

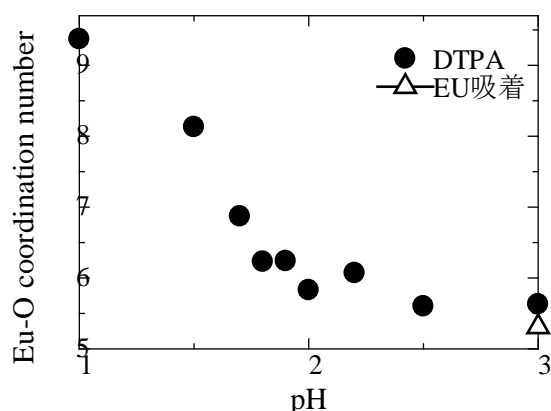


Fig.1 Coordination number variation of O around an Eu of adsorbent after elution treatment by DTPA at various pH 1 - 3.

鉄リン酸ガラス中における Zr 周りの局所構造に及ぼす Cs の添加効果

Effect of Cs on Local Structure around Zr in Iron Phosphate Glasses

*田治見祐里¹, 小藤博英², 渡部創², 矢野哲司³, 宮脇拓洋³, 岩永基志³,
松浦治明¹

¹ 東京都市大学, ² 日本原子力研究開発機構, ³ 東京工業大学

乾式再処理により生じる高レベル放射性廃棄物に対し, 鉄リン酸ガラスは溶媒塩成分を主要成分として含み, 廃棄物を高充填させることのできる固化媒体として注目されている. このガラスは, ホウケイ酸ガラスでは含有可能量の小さいモリブデン酸を高濃度で含有させることができ, 加水分解を起こしにくく, 高い化学的安定性を有するという利点がある. しかし, 核分裂生成物の内, Zr は鉄リン酸塩ガラスに元来なじみにくい元素とされている. 既往の研究で, 鉄リン酸のベースガラスに Zr と廃棄物の一つでもある Cs を添加することにより, 化学的安定性がどう変化するか浸漬試験を行ったところ, Cs の溶出は抑制され, 長期に安定したガラスが得られる見通しが得られた. これは, ガラスに Cs を添加することで Zr に対し何らかの構造的な影響をあたえているためと予想される.

本研究は, そのメカニズムを知るために Cs 含有量を変えた試料を対象とした EXAFS 構造解析を行い, ガラス中における Zr 原子周りの配位構造の評価を行うことを目的とした.

試料は $1\text{Cr}_2\text{O}_3-3(\text{CoO})_2-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-28\text{Fe}_2\text{O}_3-65\text{P}_2\text{O}_5$ (in mol%) をベースガラスに ZrO_2 4mass%, Cs_2O を 0, 2, 4, 8, 16, 25, 40mass% 外割添加したガラスを 1300°C , 2h 攪拌熔融し, 急冷・徐冷して得た.

得られた EXAFS 振動を Fig. 1 に示す. EXAFS 振動において, 特に k の大きな領域の振動 ($k > 9 \text{ \AA}^{-1}$) を観察すると, Cs 濃度が 8% までは Cs 含有量に依存性があるように見受けられ, 特に Cs 濃度 8% と 16% の間は振動の変化が大きい. 一方 Cs 濃度 16% を超えるとほとんど振動に変化がみられない. Fitting 解析による最近接 Zr-O 原子間距離の値からも, 同様の Cs 濃度依存性が確認され, Cs 添加の影響は Cs 濃度 16% にてほぼなくなったと考えられる.

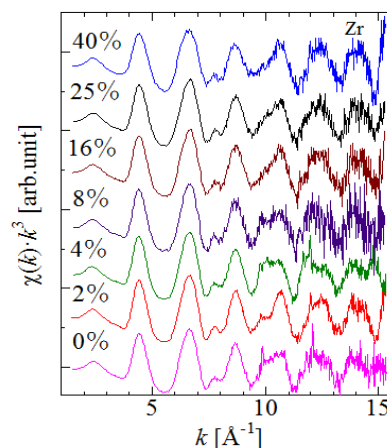


Fig.1 EXAFS oscillations of Zr in iron phosphate glasses with Cs_2O concentration (0, 2, 4, 8, 16, 25, 40 mass%)

Bi ナノ粒子における Bi シートの構造 Structure of Bi sheet in the nanoparticles

磯野颯人¹、前川仁志¹、池本弘之¹、宮永崇史²

1 富山大理、2 弘前大理工

V 族元素の Bi は、3 配位の共有結合により構成されるシートが積み重なった A7 構造が安定相である。同族の As と Sb は、Bi と同じく A7 構造が安定相である。一方、P は 2 種類の共有結合長で構成された A17 構造が安定相であり、加圧により A17 構造から A7 構造へ相転移する。Bi ナノ粒子の基本構造である Bi シートの構造に関して XAFS 解析の結果を報告する。

Bi ナノ粒子は島状蒸着法により作製した。サイズは膜厚によって制御し、その平均膜厚で Bi ナノ粒子を表記する。Bi と NaCl の多層膜から作ったペレットに対して、PF-BL12C で透過 XAFS 測定を行った。

Bi ナノ粒子の $\chi(k)$ のフーリエ変換 $FT(r)$ では、結晶 Bi(c-Bi) と比較して層内最近接に由来するピークは残存するが、層間最近接に由来するピークは大きく減少している。これは、Bi ナノ粒子において、シート構造は残存するが、層間相互作用が著しく減少していることを示唆する。 $FT(r)$ の最近接原子相関に相当する部分を、1 サイトで解析した結果を表に示す。Bi ナノ粒子(0.5nm、2nm) の原子間距離は、c-Bi とほぼ一致している。一方、配位数は 3 配位から 2 配位と大きく減少し、3 配位ネットワーク構造からリング状構造への変化を示唆する。しかしながら、構造が大きく変化したにも関わらず、原子間距離が変化しないことは考えにくい。そこで同族の P の構造を参考に、A17 構造での解析を行った。すなわち、1 配位と 2 配位の共有結合を考え、それぞれの共有結合長を r_1 、 r_2 とした。デバイ・ワラー因子は、c-Bi の解析結果を用いた。2 サイトでの解析結果を表に示す。Bi ナノ粒子の結合長として、3.17 Å と 3.03 Å が得られ、2 つの結合長には 0.14 Å の差がある。単層の Bi シートに関する第一原理計算⁽¹⁾によると、Bi シートは A17 構造のシート構造をしており、結合長の差は 0.12 Å である。この計算結果は、我々の得た結果と同程度である。Bi ではナノ粒子化に伴って、A7 構造から A17 構造へと相転移していると考えている。

参考文献:(1)M.Saito et al e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 7 (2009) 13-16

表 1 サイトと 2 サイトのフィッティング結果

		結晶	0.5nm	2nm			結晶	0.5nm	2nm
1site	r (Å)	3.052	3.053	3.050	2site	r_1 (Å)	3.066	3.169	3.165
	N	3.00	2.06	1.96		r_2 (Å)	3.063	3.032	3.034

V 添加ホウケイ酸ガラス中の模擬高レベル廃液成分周りの局所構造解析

Local Structural Analysis around Simulated High-Level Radioactive Liquid Wastes in Borosilicate Glasses Including Vanadium

椎名 慶¹, 田治見 祐里¹, 内山 孝文¹, 柿原 敏明², 田尻 康智¹,
松浦 治明¹

¹ 東京都市大学、² 株式会社 IHI

高レベル放射性廃液をガラス固化体として地層処分する際には、ホウケイ酸ガラスを主成分とするガラスが有力視されている。さらにガラス固化体中の廃棄物充填率を増加させる技術が望まれており、その場合には、Mo 酸塩がイエローフェーズ (YP) として晶出し、ガラスの均質性に影響を与える可能性がある。そこで、高充填化した場合の YP の発生を抑制する V 添加ホウケイ酸ガラス [1,2] の最適な組成比を調査する目的で、Si/B 比及びアルカリ含有量を変化させ EXAFS 解析により模擬廃棄物元素の局所的な構造の変化を評価した。全模擬廃液成分が含まれる Si/B 比またはアルカリ比含有量の異なる 2 種のガラス試料を粉砕したものを、アルミナセルに充填し加熱試料とした。EXAFS 測定は透過法による Mo-K 吸収端および Zr-K 吸収端を用いて行った。熔融状態での EXAFS 振動を測定するために、電気炉で 1200°C まで昇温、その後 800°C、室温に降温して測定した。熔融状態と固化状態を比較して Mo-O 間の距離の変化が小さいガラスは局所構造的には安定したガラスであると判断した。図 1 より、Si/B 比 2.0 のガラスは 800°C において Mo-O 間の距離が短距離側に大きく変化している。一方 Si/B 比 3.0 のガラスは Si/B 比 2.0 のガラスより高温熔融時から室温に至るまで局所的な構造の温度依存性が小さいことが確認できた。以上のような傾向は Mo-O 配位数を 4 に固定し得られた Mo-O 原子間距離の値にも表れていた。このことから熔融状態のガラスの局所的な構造を評価することで、最適なガラスを探索するための指針を導ける見通しが得られた。

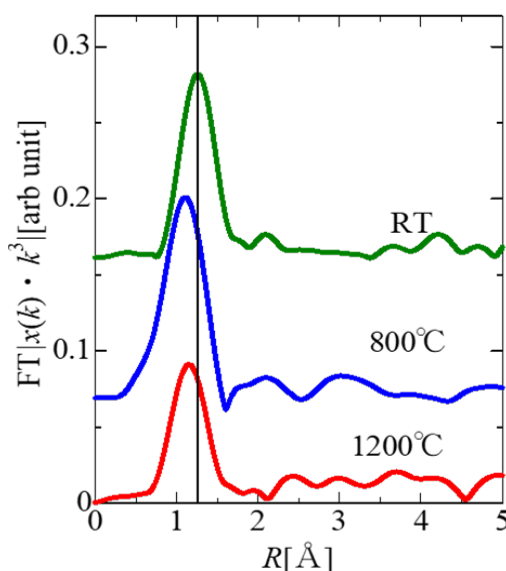


図 1 Si/B 比 2.0 のガラスの構造関数 (Mo-K edge)

1) 鍋本豊伸、鬼木俊郎、熔融塩および高温化学、59、20-24、2016

2) 川島英典、橋本拓、柿原敏明、福井寿樹、原子力学会秋の大会 2016, 1E03

Si 基板上の Te ナノ粒子の GISAXS 解析

GISAXS analysis of Te nanoparticles on Si substrate

中村将崇¹、南村亜登夢¹、池本弘之¹

¹ 富山大学

Te は階層性を持つ結晶構造をしている。基本構造は Te 原子同士が 2 配位共有結合してできた 3 回螺旋鎖であり、この 3 回螺旋鎖が平行に配置して二次構造を形成する。本研究では、階層性を持つ Te のナノ粒子の形状、分布を明らかにするために GISAXS(斜入射 X 線小角散乱)解析を行った。

島状蒸着法により、Si 基板上に Te ナノ粒子を作製した。ナノ粒子のサイズを平均膜厚により制御しているため、Te の平均膜厚を試料名とする。GISAXS 測定は、KEK の PF-BL10C にて波長 1.5 Å、カメラ長 2019mm で行った。試料劣化と空気散乱を防ぐために、真空容器内に試料を入れて測定した。

Te4.3nm の入射角 0.2° での GISAXS パターンを図 1 に示す。横軸 $q_y(\text{nm}^{-1})$ は Si 基板に対して平行方向、縦軸 $q_z(\text{nm}^{-1})$ は Si 基板に対して垂直方向である。 q_z 方向に対しておよそ 0.5nm^{-1} 間隔の周期性が見られる。様々なモデルや形状因子を用いた GISAXS パターンのシミュレーション結果から、Te ナノ粒子の形状を Hemispheroid(半楕円球状)とし、Decoupling approximation、Percus-Yevick 近似を用いて解析した。

GISAXS パターンでピークが見られる $q_z=1.0\text{nm}^{-1}$ での q_y 方向の 1 次元強度分布、 $q_y=0.22\text{nm}^{-1}$ での q_z 方向の 1 次元強度分布を抽出し、両者の同時フィッティングを行った(図 2)。 q_y 方向のフィッティング(図 2 上)では $q_y=0.15\text{nm}^{-1}$ 、 q_z 方向のフィッティング(図 2 下)では $q_z=1.0\text{nm}^{-1}$ 付近のピークを再現できた。しかし、 q_y フィッティングでの 0.55nm^{-1} 付近、 q_z フィッティングでの 1.6nm^{-1} 付近に見られるピークは再現できなかった。現在、対数フィッティングや、フィッティングするプロファイルを増やした解析を行って、GISAXS パターンを再現することを進めている。

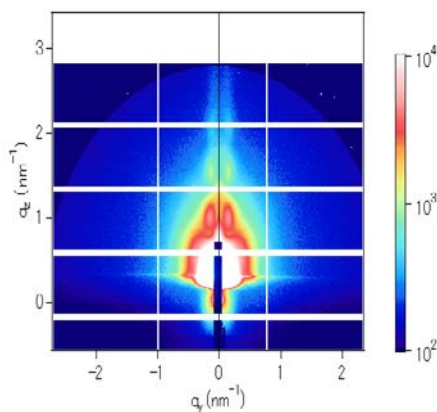


図 1: Te4.3nm GISAXS パターン

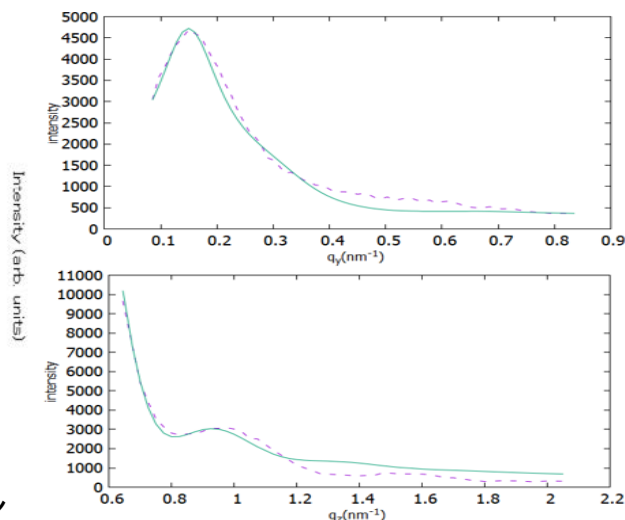


図 2: q_y 方向(上)、 q_z 方向(下)のフィッティング
破線が実験データ、実線が Fitting 結果