

JAERI-Tech  
2002-016



JP0250155



原子力固液界面プロジェクト：不均質場吸着  
理論の体系化と放射性廃棄物処分への適用  
(原子力基礎研究 H10-032)  
(委託研究)

2002年3月

田中 知\*

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 2002

---

編集兼発行 日本原子力研究所

原子力固液界面プロジェクト：不均質場吸着理論の体系化と放射性廃棄物処分への適用  
(原子力基礎研究 H10-032)  
(委託研究)

日本原子力研究所東海研究所安全性試験研究センター  
燃料サイクル安全工学部  
東京大学大学院工学系研究科  
田中 知\*

(2002年1月18日受理)

本研究では、固相表面の構造や電子分布などマイクロ構造の不均質性に着目し、実験や量子化学計算などを組み合わせることで、以下の知見を得ることができた。

- (1) 鉄酸化物表面において酸化還元に敏感な核種 (Np) は、Fe(II)との相互作用により Np(V)から Np(IV)に還元される。
- (2) セメント構成成分であり Ca/Si 比により構造が変化する C-S-H ゲルと核種との相互作用機構には、Ca との置換、Si 基との結合、イオン交換などがある。
- (3) 炭酸型ハイドロタルサイトとヨウ素酸との相互作用では、ハイドロタルサイト外表面に 2 種類の結合サイトがあり、ヨウ素酸の構造と関連がある。
- (4) 固相表面構造のマイクロな凹凸や電荷分布の不均質性が、固相と微粒子との相互作用ポテンシャルのバリアを減少させる。これによって、吸着は促進される。
- (5) 酸化物表面の水分子の束縛状態について、いくつかの構造が明らかになった。

これらを総合すると、水分子レベルで見た固相表面のマイクロ構造の不均質性（構造自体や電子分布状態などの不均質性）が、固相と核種・微粒子との相互作用を促進すると結論付けることができた。既存の連続体媒体を前提とした吸着理論では実際の吸着現象は記述できず、原子・分子レベルでの相互作用を取り込む必要があることを指摘した。

---

本研究は、日本原子力研究所の平成 10 年度「原子力基礎研究推進制度」の支援により実施した研究の成果である。

東海研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

東京大学：〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

\* 東京大学大学院工学系研究科

Liquid-solid Interface Project in Nuclear Engineering :  
Systematization of Sorption Theory in Heterogeneous Surface and It's Application to  
Radioactive Waste Disposal  
(JAERI's Nuclear Research Promotion Program, H10-032)  
(Contract Research)

Satoru TANAKA \*

Department of Fuel Cycle Safety Research  
Nuclear Safety Research Center  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

Department of Quantum Engineering and Systems Science  
Graduate School of Engineering  
The University of Tokyo  
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

(Received January 18, 2002)

Combining of the In-Situ and Ex-situ experiments with quantum chemical calculation, we can draw the following conclusions on the sorption at heterogeneous interfaces, based on the structure of solid surfaces and the profile of charge/electron at surface:

- (1) Redox sensitive species Np(V) is reduced to Np(IV) by Fe(II) contained in iron oxides.
- (2) Interactions of ions with C-S-H gels, which is a main component of cementitious materials, consist of replacement of Ca, association with Si and ion exchange.
- (3) Iodate ions adsorb on the two kinds of sorption sites located on the outer surface of hydrotalcite.
- (4) Interaction potential between particles and solid surfaces decrease due to the microscopic roughness of solid surface and localized distribution of charge on the surface, leading to the increase in the deposition of particles.

---

This research was supported by the JAERI's Nuclear Research Promotion Program (JANP) in 1998.

\* The University of Tokyo

(5) Some information on the association situation of water molecules on the metal oxides are obtained. These results suggests that the microscopic heterogeneity of solid surfaces facilitates the interaction of ions and particles with solid surfaces. These phenomena can not be explained by the conventional sorption theory. We have to develop the sorption theory by considering the interactions from the microscopic point of view.

**Keywords:** Sorption at Heterogeneous Interface, Reduction of Np(V) to Np(IV), Cementitious Materials, Hydrotalcite, Particle Deposition, Hydrogen Bonding, XPS/UPS

**This is a blank page.**

## 目次

1. 緒言	1
2. 鉄酸化物表面における Np の吸着と酸化還元反応	3
2.1 はじめに	3
2.2 実験方法	3
2.2.1 吸着実験	3
2.2.2 脱離実験・TTA と硝酸を用いた抽出実験	4
2.2.3 液相での反応実験	4
2.2.4 吸着・脱離の温度依存特性	4
2.3 結果・考察	5
2.3.1 大気開放系、および低酸素雰囲気下での吸着・脱離実験	5
2.3.2 吸着実験後のマグネタイトにおける硝酸と TTA による抽出実験	9
2.3.3 液相での反応実験	12
2.3.4 吸着脱離の温度依存性実験	14
2.4 まとめ	20
参考文献	21
3. C-S-H ゲルの微細構造と核種吸着	22
3.1 はじめに	22
3.1.1 セメント	22
3.1.2 $C_3S$ , $C_2S$ の水和	23
3.1.3 カルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の構造	25
3.1.4 廃棄物処分システムでのセメント	28
3.1.5 既往のセメント溶解・変質モデル	29
3.1.6 セメントへの核種吸着モデル	30
3.1.7 本章での研究内容	32
3.2 C-S-H の調製	32
3.3 $\zeta$ 電位測定	33
3.4 アルカリ金属イオン吸着実験	34
3.4.1 実験方法	34
3.4.2 アルカリ金属イオンの吸着挙動	34
3.4.3 イオン吸着に伴う C-S-H 微細構造の変化	36
3.5 C-S-H への Sr 吸着／逐次脱離実験	39
3.5.1 実験方法	39
3.5.2 吸着実験の結果	40
3.5.3 逐次脱離実験結果	40
3.6 まとめ	44
参考文献	44

4. 粘土鉱物表面における吸着 .....	46
4.1 はじめに .....	46
4.1.1 ハイドロタルサイト .....	46
4.1.2 地層処分の対象となるヨウ素の化学種 .....	46
4.2 収着実験 .....	47
4.2.1 概要 .....	47
4.2.2 実験方法 .....	48
4.2.3 結果および考察 .....	49
4.3 固相分析 .....	53
4.3.1 概要 .....	53
4.3.2 実験方法 .....	53
4.3.3 結果および考察 .....	53
4.4 分光測定 .....	56
4.4.1 概要 .....	56
4.4.2 実験方法 .....	56
4.4.3 結果と考察 .....	57
4.5 量子化学計算 .....	59
4.5.1 概要 .....	59
4.5.2 計算方法 .....	59
4.5.3 計算結果と考察 .....	60
4.6 まとめ .....	63
参考文献 .....	64
5. コロイドの不均質固相表面への付着 .....	65
5.1 はじめに .....	65
5.2 カラム実験によるコロイドの破過挙動の観察 .....	66
5.2.1 試料 .....	66
5.2.2 実験方法 .....	67
5.2.3 実験結果および考察 .....	67
5.3 コロイドの固相表面への付着現象についての解析 .....	71
5.3.1 相互作用力境界層近似 .....	71
5.3.2 流れ場が付着挙動に与える影響を考慮したモデル .....	73
5.3.3 均質固相表面の場合の解析結果と考察 .....	75
5.3.4 不均質固相表面の相互作用ポテンシャルの評価 .....	76
5.3.5 不均質固相表面の場合の解析結果 .....	77
5.4 まとめ .....	86
参考文献 .....	86
6. 不均質な酸化物表面の水の吸着・束縛 .....	87
6.1 光電子分光法による酸化鉄で覆われた純鉄表面の電子状態観察 .....	87



6.1.1	試料	87
6.1.2	光電子分光スペクトル測定装置	87
6.1.3	UPS スペクトルのチャージアップによるピークシフト	88
6.1.4	光電子分光スペクトル測定手順	89
6.1.5	XPS スペクトル測定結果	90
6.1.6	XPS スペクトルの同定	93
6.1.7	UPS スペクトル測定結果	95
6.1.8	UPS スペクトルの同定	96
6.1.9	まとめ	101
6.2	光電子分光法による酸化リチウム表面の電子状態観察	101
6.2.1	はじめに	101
6.2.2	試料の調整と測定	101
6.2.3	結果と考察	101
6.2.4	まとめ	108
	参考文献	108
7.	結論	110

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Sorption and Redox Reaction of Np at Surface of Iron Oxide .....	3
2.1 Preface .....	3
2.2 Experimental .....	3
2.2.1 Sorption .....	3
2.2.2 Desorption and Extraction with TTA and Nitric Acid .....	4
2.2.3 Reaction in Liquid Phase .....	4
2.2.4 Temperature Dependence of Sorption and Desorption .....	4
2.3. Results and Discussion .....	5
2.3.1 Sorption and Desorption in Aerobic and Anaerobic Conditions .....	5
2.3.2 Extraction with TTA and Nitric Acid after Sorption .....	9
2.3.3 Reaction in Liquid Phase .....	12
2.3.4 Temperature Dependence of Sorption and Desorption .....	14
2.4 Summary .....	20
References .....	21
3. Fine Structure of C-S-H Gel and Sorption of Radionuclides on Them .....	22
3.1 Preface .....	22
3.1.1 Cement .....	22
3.1.2 Hydration of $C_3S$ , $C_2S$ .....	23
3.1.3 Structure of Ca-silicate Hydrates (C-S-H) .....	25
3.1.4 Cement in Waste Disposal System .....	28
3.1.5 Previous Dissolution and Alteration Model .....	29
3.1.6 Sorption Model on Cement .....	30
3.1.7 Details of Experiments .....	32
3.2 Preparation of C-S-H .....	32
3.3 $\zeta$ Potential Measurement .....	33
3.4 Sorption Experiment of Alkaline Metal Ions .....	34
3.4.1 Experimental .....	34
3.4.2 Sorption of Alkaline Metal Ions .....	34
3.4.3 Change in C-S-H Microstructure at Ion Sorption .....	36
3.5 Sorption/Desorption of Sr on C-S-H .....	39
3.5.1 Experimental .....	39
3.5.2 Results of Sorption .....	40
3.5.3 Results of Sequential Desorption .....	40
3.6 Summary .....	44
References .....	44

4. Sorption on Surface of Clay Minerals .....	46
4.1 Preface .....	46
4.1.1 Hydrotalcite .....	46
4.1.2 Speciation of I in Waste Disposal .....	46
4.2 Sorption Experiment .....	47
4.2.1 Outlines .....	47
4.2.2 Experimental .....	48
4.2.3 Results and Discussion .....	49
4.3 Analysis on Solid .....	53
4.3.1 Outlines .....	53
4.3.2 Experimental .....	53
4.3.3 Results and Discussion .....	53
4.4 Spectroscopy .....	56
4.4.1 Outlines .....	56
4.4.2 Experimental .....	56
4.4.3 Results and Discussion .....	57
4.5 Quantum Chemistry Calculation .....	59
4.5.1 Outlines .....	59
4.5.2 Calculation .....	59
4.5.3 Results and Discussion .....	60
4.6 Summary .....	63
References .....	64
5. Deposition of Colloid on Heterogeneous Solid Surface .....	65
5.1 Preface .....	65
5.2 Breakthrough of Colloids in Column Experiments .....	66
5.2.1 Outlines .....	66
5.2.2 Experimental .....	67
5.2.3 Results and Discussion .....	67
5.3 Analysis on Deposition on Colloid Surface .....	71
5.3.1 Boundary Layer Approximation of Interaction .....	71
5.3.2 Deposition Model Considering the Flow Field .....	73
5.3.3 Results and Discussion for Homogeneous Solid Surface .....	75
5.3.4 Interaction Potential at Heterogeneous Solid Surface .....	76
5.3.5 Analysis Results for Heterogeneous Solid Surface .....	77
5.4 Summary .....	86
References .....	86
6. Sorption and Binding of Water at Heterogeneous Surface of Oxide .....	87
6.1 Observation of Electron States at Pure Iron Covered by Iron Oxides by XPS and UPS .....	87

6.1.1	Samples .....	87
6.1.2	Experimental Apparatus .....	87
6.1.3	Peak Shift by Charge up in UPS Spectra .....	88
6.1.4	Experimental Procedure for XPS/UPS Spectra Measurement .....	89
6.1.5	XPS Spectra .....	90
6.1.6	XPS Spectra Identification .....	93
6.1.7	UPS Spectra .....	95
6.1.8	UPS Spectra Identification .....	96
6.1.9	Summary .....	101
6.2	Observation of Electron States at Li Oxides by XPS and UPS .....	101
6.2.1	Preface .....	101
6.2.2	Experimental .....	101
6.2.3	Results and Discussion .....	101
6.2.4	Summary .....	108
	References .....	108
7.	Conclusions .....	110

## 1. 緒言

現在の吸着理論は、1900～1920年にフロイドリッヒやラングミュアによって体系化され、その後、ファンデルワールス力や静電気力を考慮した DLVO 理論の確立により物理化学や電気化学と結びつけられることで確固たる理論となった。しかし、この吸着理論は例えば欠陥のない Si(001)面や清浄な電極表面といった理想表面に対して成立するものであり、一方、界面化学や物理化学の分野の研究者は、DLVO 理論が成立する体系以外への学術領域の拡大は行っていない。

単に放射性廃棄物地層処分の安全評価研究に限らず、今日その言葉を耳にしない日がない「地球環境問題」の解決のためには、実環境を研究対象としなければならない。例えば、実環境中には地層と地下水が構成する固液界面がある。この固液界面には、(1)固相表面の格子欠陥のほか、ステップやキック、レッジといった表面構造の不均質性、(2)例えば花崗岩を例にとれば、表面は大きな区分でも石英、長石、黒雲母の3鉱物から構成され、さらにそれぞれの鉱物は組成や構造などの違いからより細かく区分される。このような表面組成の不均質性、(3)固相表面が地下水と接触した場合、固相を構成する鉱物と水との相互作用によって固相表面が変化したり（アモルファス化など表面マイクロ構造自体の変化や、マイクロ構造内にある空隙構造の緻密性の変化など）、粘土系鉱物では例えば Na 型から K や Ca 型へ時間とともに変質し、またセメント類似鉱物では含有する  $\text{CaCO}_3$  の溶解・再沈殿や地下水組成に依存した新しい生成物が表面に形成されるといった、時間依存型の表面組成・構造の変質、(4)亀裂幅あるいは地下水経路幅が数 nm 以下の場合には、水分子やイオンの大きさが無視できず、媒体を連続体として取り扱うことはできない、などの特徴がある。既存の吸着理論、DLVO 理論、溶液化学、物理化学などは、その前提条件や理論の体系化の途中で考慮した仮定のため、これらの特徴を有する体系には適用できない。

このように、実環境における吸着現象などの固液界面現象を考える場合には、既存の理論とは違った新しい理論、すなわち表面の不均質性が考慮された吸着理論に基づかなければならないことは自明であるが、そのような理論は存在せず、また理論化しようという動きもない。

これがいかに危機的なものであるかは、学術的には要求される分野が未開拓のまま放置されたままになっているという状況と、応用的には内分泌攪乱物資や化学汚染物質の環境挙動解明が待ったなしの状況であることを見ても容易に想像される。また、原子力分野に注目しても、2000年を目処に動力炉・核燃料開発事業団によって高レベル放射性廃棄物や TRU 廃棄物の地層処分研究に関する技術報告書が提出され、また 2000年には高レベル放射性廃棄物処分の事業主体の設置が予定されている一方で、国民の多くが放射性廃棄物処分問題に多大の懸念を持っておりこれが原子力発電所の新規立地の障壁の1つにもなっていることから、安全評価結果の信頼性と確実性が技術的にも社会的にも認識されることが極めて重要な課題であることは言を待たないであろう。しかし、地層処分安全評価の現状では、吸着分配係数値の設定が、実験条件や誤差評価などについて国内・国外の専門家によってレビューされた結果に基づいているとはいえ、あくまでエキスパートジャッジメントに依存しており、「現象論的にこのようになりました、あるいはある実験条件のもとで正確な実験をした結果このような値を取ります」以上のことは言えない。確かにある部分は理論によって支持されてはいるが、DLVO 理論が適用できないベントナイト中の核種拡散に対して DLVO 理論を適用していたり、数式上のフィッティングでしかない表面錯体モデルに基づいたものが多い。

したがって、不均質場固液界面における吸着理論の体系化は、界面化学、溶液化学、電気化学、熱力学など理想系を対象とした既存の学術領域と対を成す新しい基礎的学問分野の確立の基盤となるばかりではなく、これらの学術領域に新しい風を吹き込み活性化されることが期待される。また、新しい学問分野の確立は、界面化学ほかに立脚した多くの応用研究にブレークスルーを与えることになる。原子力分野に対しては、吸着現象をメカニズムの観点から明らかにすることで、実験結果に対して必然性と普遍性の根拠を与え、使用する吸着分配係数値の信頼性を向上させることができることから、少なくとも技術的観点から地層処分の安全評価の信頼性を向上させるのに資することができる。

以上述べたように、不均質な固液界面における吸着現象をメカニズムの観点から定量的に解明し、新しい吸着理論を体系化することが今日学問的にも応用分野的にも緊急に要求されている。

本研究は、固液界面における吸着構造や電子状態などに敏感な実験と第一原理に基づいた理論的考察により、実環境中で観測される欠陥や地下水との相互作用による表面変化などを含み多成分系で時間とともに変質するような不均質表面に対して適用できる、新しい吸着理論の体系化に必要な不可欠な実験的知見ならびに理論的知見を取得することを目的とした。

## 2. 鉄酸化物表面における Np の吸着と酸化還元反応

### 2. 1 はじめに

現在、高レベル放射性廃棄物の処分方法として最も有力な地層処分においては<sup>[1]</sup>、地下水による移行シナリオが主要な安全評価対象と考えられている。天然に存在する鉱物は放射性核種を吸着しその移行を遅延させることが期待されているため、その吸着挙動を明らかにする事は地層処分の安全評価上不可欠である。

高レベル放射性廃棄物の中でもネプツニウム(Np-237)は、その長い半減期や化学的安定性から長期の放射線の毒性を支配する最も重要な核種の一つである<sup>[2]</sup>。また、鉄酸化物は地下環境中に多く存在し、その吸着容量も大きいことから核種の吸着に関して中心的な役割を果たすと考えられている<sup>[3]</sup>。このため、Np の鉄酸化物への吸着挙動の解明は重要な課題となる。これまで、鉄酸化物への Np の吸着挙動については、バルクでの分配係数や吸着の pH 依存性を評価するに留まっており、吸着メカニズムにまで言及された例はほとんどない。また、既往の研究においては<sup>[4]</sup>、5 価のネプツニウム(Np(V))が Fe(II)を含む鉄酸化物に吸着する際には、Fe(II)と Np(V)の間で酸化還元反応が起こる可能性が示唆されており、こういった吸着に付随する反応について知見を得ることや吸着構造を明らかにすることは、吸着メカニズムの解明に不可欠である。さらに、最近の研究においては<sup>[5]</sup>、バルク条件では予測できない現象も多く観察されており、長期的な化学挙動を理解するためには、原子、分子レベルでのよりミクロな観点から吸着メカニズムを解明する必要がある。

本研究では Np-鉄酸化物系をとりあげ、低酸素雰囲気と大気開放系における吸着・脱離特性、および吸着・脱離の温度依存特性から吸着メカニズムについての考察を行った。

低酸素雰囲気における実験においては溶存酸素の影響を低減することで、特に Np(V)と Fe(II)の間での酸化還元反応に注目することが可能である。溶存酸素の影響を低減するため、雰囲気制御グローブボックス中で吸着および脱離実験を行い、Fe(II)の影響を考慮するためマグネタイト(Fe(II)<sub>1</sub>Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)とヘマタイト(Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用いて吸着・脱離実験を行った。それらの結果を比較し、Np(V)の還元の可能性について検討した。また、液相における反応実験を行い、液相における還元反応と実際の吸着挙動を比較し、還元反応が固液界面で起こる可能性について検討した。さらには、吸着実験後の固相から TTA と硝酸溶液を用いて Np(IV)の抽出を行い、吸着後の固相における Np(IV)の存在についての確認を行った。

吸着・脱離の温度依存性や、そこから計算される標準エンタルピー変化は吸着メカニズムや吸着に付随する反応について様々な情報を含んでいる<sup>[6]</sup>。そこで本研究においては、マグネタイト-Np の系において 25°C、40°C、60°C で吸着・脱離実験を行い、そこから算出された標準エンタルピー変化などの情報からマグネタイト表面の吸着サイトについての考察を行った。

### 2. 2 実験方法

#### 2. 2. 1 吸着実験

吸着実験は吸着固相としてマグネタイト、ヘマタイトを用い、バッチ法によって行った。Np(IV)が生じた場合、吸着実験用容器壁への吸着量が増大することが予想されたため、低酸素雰囲気中の吸着実験での容器はテフロン製のものが用いられた。吸着固相はいずれもフィルターを用いて粒径 250 $\mu$ m 以下にふるい分けした試料を購入した状態のまま、前処理は行わずに使用した。マグネ

タイト、またはヘマタイト 3g に対して 0.1M 硝酸ナトリウム溶液 120ml を加たものをテフロン容器に封入し、水酸化ナトリウム溶液または硝酸溶液を用いて pH を 4-8 に調整した。Np(V)を液相濃度が  $6 \times 10^{-6}$  mol/l になるよう添加し、1 週間静置後、吸着実験前後の Np 濃度を測定することで吸着量を評価した。また、吸着実験と同時に同様の手法で固相を入れないブランク実験を行い、液相での沈殿や Np(IV)の存在の有無について調べた。さらに吸着実験後の液相については Np(IV)および沈殿の存在の有無を調べるため、TTA による抽出を行うとともに<sup>[7]</sup>、濾過前後の溶液によってサンプルを作成し、その濃度を測定した。Np 溶液の添加、その後の pH 調整、サンプリング等の作業はすべて酸素濃度 1ppm 以下の雰囲気制御グローブボックス内で行った。酸素濃度 1ppm 以下の雰囲気制御グローブボックス内に搬入する前に、試料には Ar ガスを 3 時間以上バブリングした。Np の濃度は全て、液体シンチレーションカウンターを用いて測定された。

空気中での吸着実験においては、固液比を 1g/40ml とし、吸着実験用容器としてポリエチレン製の容器を用いた他は、低酸素雰囲気と同様の条件で実験を行った。空気中での Np 濃度は Ge カウンターを用いて測定した。

### 2. 2. 2 脱離実験・TTA と硝酸を用いた抽出実験

吸着実験後の固相に対して 1M 塩化カリウム溶液、0.1M シュウ酸カリウム溶液による逐次脱離 [8,9]を行い、脱離液中の Np 濃度を測定することで脱離量を評価した。脱離実験もすべて酸素濃度 1ppm 以下の雰囲気制御グローブボックス内で行った。空気中での脱離実験も、同様の手法を用いて行った。

さらに、吸着実験後の固相を用いて、Np(IV)の抽出実験を行った。吸着実験時と同様に、初期液相の Np(V)濃度を  $6 \times 10^{-6}$  mol/l 固液比を 3g/120ml とし、I) 大気開放系、マグネタイト、pH=6.9 II) 大気開放系、ヘマタイト、pH=6.3 III) 低酸素雰囲気下、マグネタイト、pH=4.9 IV) 低酸素雰囲気下、マグネタイト pH=6.3 V) 低酸素雰囲気下、ヘマタイト pH=5.5 において Np とそれぞれの鉄酸化物を 1 週間接触させ、Np を鉄酸化物に吸着させた。Np が吸着した鉄酸化物と Np 溶液を分離し、液相からは吸着量の評価を行った。固相に対しては抽出実験を行うため、鉄酸化物約 3g に対して 2M の硝酸溶液 20ml と 0.5M TTA/キシレン溶液 20ml を添加した。二つの溶液を加えてすぐに 3 分間ハンドシェイクを行い、3 分後静置して水相とキシレン相が分離したのを目視で確認後、抽出を行った。抽出実験においては、空気中で鉄酸化物に Np を吸着させる作業を除く全ての作業が酸素濃度 1ppm 以下の雰囲気制御グローブボックス中で行われた。

### 2. 2. 3 液相での反応実験

0.1M の  $\text{NaNO}_3$  溶液中(10ml)で  $1 \times 10^{-4}$  M の Fe(II) ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  溶液) と  $1 \times 10^{-4}$  M の Np(V)を混合した後、溶液の pH を 4 または 6 に調整した。さらに Fe(II)を含まない  $1 \times 10^{-4}$  M Np(V)溶液 (同じく 10ml) を調整しブランクとした。1 週間後にそれぞれのサンプル中の Np(V)と Np(IV)の量を TTA/xylene 溶液による抽出実験で確認した。この実験においては沈殿の有無を調べるために濾過前後の溶液によってサンプルを作成し、シンチレーションカウンターにて測定した。

### 2. 2. 4 吸着・脱離の温度依存特性

吸着実験はバッチ法によって行った。マグネタイト 1g に対して 0.1M 硝酸ナトリウム溶液 40ml を加え、pH を 4~8 に調整した。Np を添加した後 25°C、40°C、60°C で 1 週間恒温振盪し、吸着実験前後の Np 濃度を測定することで吸着量を評価した。吸着実験後の固相に対しては、脱離実



験を行った。吸着実験後の固相に対して 1M 塩化カリウム溶液、0.1M シュウ酸カリウム溶液による逐次脱離を行い、脱離液中の Np 濃度を測定することで脱離量を評価した。脱離実験の際、サンプルの温度は吸着実験が行われた際の温度と同じになるように調整した。

## 2. 3 結果・考察

### 2. 3. 1 大気開放系、および低酸素雰囲気下での吸着・脱離実験

#### (1) ブランク試験の結果

低酸素雰囲気中に試料を持ち込むことで、液相の酸化還元電位は低下する。溶液の電位の低下によって液相中で Fe(II) とは無関係な還元反応が起きたり、沈殿が生じる可能性について検討するため、固相を入れないブランク試験を行った。

吸着実験と同様の条件で、低酸素雰囲気下における固相を入れないブランク試験を行ったブランク試験の結果を Table 2.1 にまとめる。Np 濃度  $6 \times 10^{-6}$  mol/l の条件の下では、大気開放系・低酸素雰囲気中ともに濾過前、濾過後でカウント数に変化はなく、沈殿ができていない可能性は低いと考えられる。また、ブランク試験の液相から Np(IV) を TTA 溶液によって抽出することを試みたが、Np(IV) を検出することはできなかった。このことから空气中・低酸素雰囲気中いずれの条件下においても固相なしの状態では沈殿や還元が起こることはないということが分かった。

Table 2.1 Results of blank experiments

	calculated	Before filtration	After filtration
count (cpm)	2610 ± 51	2682 ± 53	2706 ± 60

#### (2) 吸着試験の結果

大気開放系、および低酸素雰囲気下において Fe(II) を含む鉄酸化物であるマグネタイトと Fe(III) のみを含むヘマタイトでの吸着挙動を明らかにするためにパッチ法による吸着実験を行った。

吸着率 K(%) を以下の式で定義する。

ここで  $C_b$  : 吸着実験前の Np 濃度、 $C_f$  : 吸着実験後の Np 濃度を表している。

$$K = \frac{C_b - C_f}{C_b} \times 100$$

マグネタイト、ヘマタイトにおける空气中、および低酸素雰囲気下での吸着実験の結果をそれぞれ Figs. 2.1、2.2 に示す。

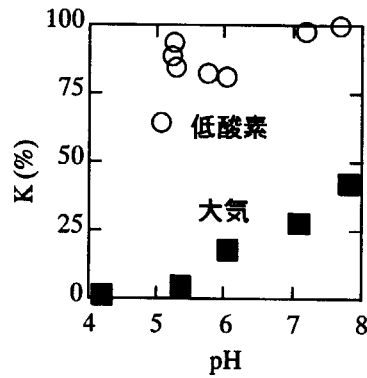


Fig. 2.1 pH dependence of sorption ratio for magnetite under aerobic and anaerobic conditions.

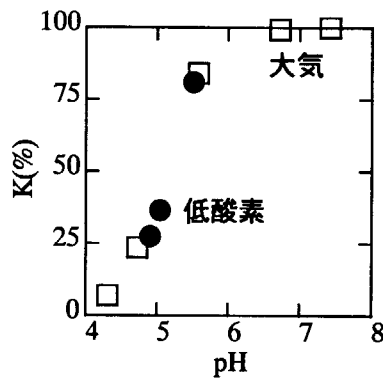


Fig. 2.2 pH dependence of sorption ratio for hematite under aerobic and anaerobic conditions.

Fig. 2.2から分かるように、ヘマタイトへの吸着においては低酸素雰囲気下における吸着率のpH依存性と大気開放系における吸着率のpH依存性には顕著な差異が見られなかった。一方、Fig. 2.1に示したように、マグネタイトへの吸着では低酸素雰囲気下での吸着率のpH依存性は大気開放系での吸着率のpH依存性とは全く異なることが分かった。低酸素雰囲気下における吸着率は、全てのpH領域において大気開放系での吸着率を大きく上回り、大気開放系においてはほとんど吸着率が0であるようなpH=5付近であっても低酸素雰囲気下での吸着率は大きな値であった。

### (3) 脱離実験の結果

大気開放系、および低酸素雰囲気下におけるマグネタイト、ヘマタイトそれぞれへの $N_p$ の吸着メカニズムについて明らかにするため、1M塩化カリウム溶液と0.1Mシュウ酸カリウム溶液を用いた逐次脱離実験を行った。

脱離率  $K'$  (%) を以下の式で定義する。

$$K' = \frac{A_b - A_f}{A_b}$$

ここで  $A_b$  : 吸着実験時の吸着量(mol)、 $A_f$  : 脱離された Np の量(mol) を表している。

本研究において行った脱離実験では 1M 塩化カリウム溶液、0.1M シュウ酸カリウム溶液の 2 種類の脱離液によって脱離実験を行い、Np の鉄酸化物への吸着を以下の 3 種類に大別した。塩化カリウムによって、イオン交換によって吸着した Np および表面に微弱な力で吸着している Np が脱離出来ると考えこれを「イオン交換による吸着」とした<sup>[8,9]</sup>。シュウ酸を用いることで鉄のアモルファス相のみを抽出できるという報告に従い<sup>[10]</sup>、シュウ酸によって脱離される Np を「非結晶相への吸着」した Np であるとした。いずれの脱離液でも脱離されない Np は「結晶相への吸着」した Np であると考えた。

マグネタイトにおける低酸素雰囲気下、大気開放系での脱離実験の結果をそれぞれ Tables 2.2、2.3 に示す。さらに、ヘマタイトにおける低酸素雰囲気下、大気開放系での脱離実験の結果をそれぞれ Tables 2.4、2.5 に示す。Table 2.4 および Table 2.5 に示されているように、ヘマタイトにおけるイオン交換・変質相への吸着・結晶相への吸着の割合はそれぞれの pH において、低酸素雰囲気下と大気開放系でほとんど同様であることが明らかである。一方、Table 2.2 および Table 2.3 に示されているようにマグネタイトにおいては、大気開放系では吸着した Np のうち約 60% がイオン交換による吸着であるのに対し、Ar 雰囲気下ではイオン交換によって吸着している Np は吸着した Np のうち 1% にも満たない結果となった。

Table 2.2 Desorption experiment for magnetite under anaerobic conditions

K' (%)	イオン交換による吸着	変質相への吸着	結晶相への吸着
pH=5.2	0.2	7.2	92.6
pH=5.7	0.3	9.1	90.6
pH=6.0	0.2	5.2	94.6
pH=6.5	0.4	7.2	92.4
pH=7.2	0.2	7.0	92.8
pH=7.7	0.1	0.0	99.9

Table 2.3 Desorption experiment for magnetite under aerobic conditions

K' (%)	イオン交換による吸着	変質相への収着	結晶相への収着
pH=5.4	45.1	34.8	20.1
pH=6.1	54.0	33.2	12.8
pH=7.1	54.0	32.2	13.8
pH=7.8	58.4	33.5	8.1

Table 2.4 Desorption experiment for hematite under anaerobic conditions

K' (%)	イオン交換による吸着	変質相への収着	結晶相への収着
pH=5.0	64.1	25.9	10.0
pH=4.9	79.6	15.1	5.3

Table 2.5 Desorption experiment for hematite under aerobic conditions

K' (%)	イオン交換による吸着	変質相への収着	結晶相への収着
pH=5.4	66.2	22.6	11.2
pH=6.1	68.1	23.3	8.6

以上に示した吸着・脱離実験の結果は、Fe(II)を含まないヘマタイトへの吸着については吸着挙動が低酸素雰囲気下と大気開放系でほとんど変化しないのに対して、Fe(II)を含むマグネタイト対する Np(V)の吸着挙動が低酸素雰囲気下と大気開放系とで大きく変化することを示唆している。一方、低酸素雰囲気下で存在する Np(IV)は Np(V)に比べて錯体の形成能力が高く<sup>[11]</sup>、溶解度については Np(V) >> Np(IV)であることが既往の研究から明らかにされている<sup>[12]</sup>。したがって、これら

実験で得られた結果と Np(IV)および Np(V)の性質から、Ar 雰囲気下でのマグネタイトへの吸着量が増大し、吸着メカニズムが大きく変化したのは、Np(V)がマグネタイト中の Fe(II)によって Np(IV)に還元されたためである可能性が高いと考えられる。

### 2. 3. 2 吸着実験後のマグネタイトにおける硝酸と TTA による抽出実験

2. 3. 1 で示されたように、特に低酸素雰囲気下においては Np は、Np(IV)として吸着している可能性が大きい。そこで、Np(IV)としてマグネタイト表面に吸着していることを確認するため、硝酸と TTA 溶液を用いて吸着後の鉄酸化物からの Np(IV)の抽出を試みた。

強酸性の溶液で鉄酸化物の表面を溶解させることで、鉄酸化物表面に吸着した Np を水溶液中へと溶解させることが可能である。しかし、酸性溶液で溶出させるだけでは、溶出した水溶液中で Np(IV)が酸化され、Np(V)になる可能性があり、これでは Np(IV)の抽出を行うことは困難である。そこで、2.0M の硝酸溶液と、0.5M の TTA/キシレン溶液を同時に加えることにより、硝酸溶液で鉄酸化物表面を溶解させつつ、Np(IV)をキシレン相に抽出できるものと考えた。

抽出においてはキシレン相に鉄イオンが抽出され、TTA が変色する現象が観察された。このため、変色および TTA によるクエンチングの効果を、抽出量の評価を行う前に確認した (Fig. 2.3)。

Fig. 2.3 の縦軸は本来得られるはずのカウント数を 100%とした場合のカウントの割合を、横軸はサンプル 1ml 中に占める TTA/キシレン溶液の量を示している。Fig. 2.3 に示されたように、サンプル 1ml あたりのキシレン相の量を 100 1とした場合、測定されたカウント数は元のカウント

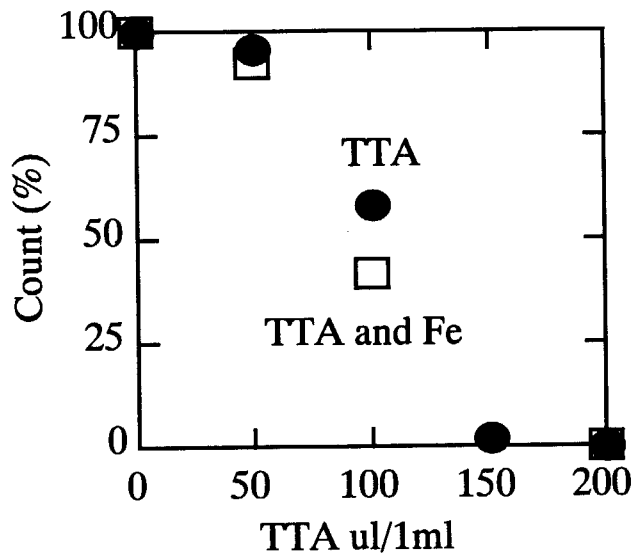


Fig. 2.3 Influence of TTA and Fe ions on measurement of liquid scintillation

数の 41%になることが分かった。よって、キシレン相に抽出された Np のカウントについては、0.41 で除した数字をもって真のカウント数とした。

抽出実験は 2.0M の硝酸を用いて行うため、水相中で Np(V)が付近化反応を起こし、Np(IV)と Np(VI)となって TTA/キシレン溶液に抽出される可能性が考えられた<sup>[13]</sup>。そこで、付近化反応

の有無を確認するため、Np(V)の溶液に2.0Mの硝酸を加え抽出実験と同様に3分間のハンドシェイクを行った後、キシレン相、水相それぞれに含まれるNp濃度を測定した。ブランク試験の結果をTable 2-6に示す。

3シリーズ行ったブランク試験の結果、いずれの場合においてもキシレン相からはNpが検出されることが分かった。この結果から、2.0Mの硝酸を用いた抽出においてNp(V)が不均化反応を起こさないことを確認できた。

Table 2.6 Blank experiment in desorption experiments

Sample No.	キシレン相のカウント(%)	水相のカウント(%)
1	0.0	100.0
2	0.0	100.0
3	0.0	100.0

I) 大気開放系、マグネタイト、pH=6.9 II) 大気開放系、ヘマタイト、pH=6.3 III) 低酸素雰囲気下、マグネタイト、pH=4.9 IV) 低酸素雰囲気下、マグネタイト pH=6.3 V) 低酸素雰囲気下、ヘマタイト pH=5.5 においてNpとそれぞれの鉄酸化物を1週間接触させた後、抽出実験を行った結果をTable 2.7に示す。Table 2.7には抽出実験によって抽出された全てのNpの量を100%とした場合のキシレン相、水相それぞれの割合および、吸着したNpの量を100%とした場合のキシレン相、水相それぞれの割合の両方を示してある。キシレン相に抽出されたNpをNp(IV)とし、水相に抽出されたNpはNp(V)として記述されている。Table 2.7に示したように大気開放系においても、低酸素雰囲気下においてもヘマタイトに吸着した。

Table 2.7 Results in desorption experiments

サンプル条件	規格化の基準	Np(IV) (%)	Np(V) (%)
大気開放系、マグネタイト pH=6.9	抽出量で規格化	10.0	90.0
	吸着量で規格化	5.2	46.2
大気開放系、ヘマタイト pH=6.3	抽出量で規格化	4.1	95.9
	吸着量で規格化	0.3	35.4
低酸素雰囲気、マグネタイト pH=4.9	抽出量で規格化	85.9	14.1
	吸着量で規格化	44.2	6.9
低酸素雰囲気、マグネタイト pH=6.3	抽出量で規格化	90.3	9.7
	吸着量で規格化	46.0	5.6
大気開放系、マグネタイト pH=5.5	抽出量で規格化	2.0	98.0
	吸着量で規格化	1.8	77.7

Npはそのほとんどが Np(V)として存在していることがわかる。さらにヘマタイトにおいては大気開放系と低酸素雰囲気下とで、大きな変化が見られないことが分かる。吸着・脱離実験においてもヘマタイトへの吸着については吸着量・吸着メカニズムとも大気開放系と低酸素雰囲気下とで大きな違いが見られないことを明らかにした。この吸着・脱離実験の結果と合わせて考えると、Np(V)がヘマタイトに吸着する場合には大気開放系であっても、低酸素雰囲気下であっても Np は Np(V)として吸着するため、その吸着メカニズムや吸着量が変化しないということが確認された。

一方、マグネタイトにおいては、低酸素雰囲気中では抽出された Np のうち約 90%もの Np が Np(IV)として吸着していることがわかった。また、大気開放系で吸着させた Np においては、抽出された Np のうち約 20%が Np(IV)として吸着しており、これは低酸素雰囲気中の約 90%を大きく下回った。マグネタイト、ヘマタイトにおける抽出実験の結果をあわせて考えると、マグネタイトにおいて低酸素雰囲気下で吸着量が増大し、吸着メカニズムが大きく変化したのは、マグネタイトに含まれる Fe(II)による Np(V)の還元反応が、実験を低酸素雰囲気で行い、溶存酸素の影響を低減することで、促進されたためであると考えられる。

しかし、Table 2.7に示したように吸着後の固相から抽出できたのは吸着した Np のうち 50 - 80%程度である。このため、この実験によって定量的にそれぞれの系における Np(IV)と Np(V)の割合を論じることは難しい。Np(IV)と Np(V)の定量的な評価については今後の課題であると考えている。

## 2. 3. 3 液相での反応実験

Fe(II)による Np(V)の還元反応が系のどの部分で起こっているかについては、大きく2つの可能性が考えられる。つまり、液相に溶けだした Fe(II)イオンと Np(V)イオンとの間で液相で起る可能性と、マグネタイトの固相中や、マグネタイトと水相の界面や Np が吸収される過程で起こっている可能性である。ここでは、液相でのイオン同士が反応し、その後 Np(IV)として吸着しているという過程についてその可能性を検討するため、Fe(II)イオンと Np(V)による液相での反応実験を行った。

液相中で Fe(II)による還元以外の過程で Np の還元、沈殿が起こっていない可能性を確認するために、Fe(II)を含まない溶液で液相での反応実験と同様の実験を行い、ブランク実験とした。液相での反応実験においては反応前後での Np の変化がよくわかるように初期の Np 濃度を  $1 \times 10^{-4}$  mol/l とした。ブランク実験の結果を Table 2.8 に示す。Table 2.8 においてはキシレン相と水相に存在する Np の全量を 100%としたときのキシレン相、水相それぞれの割合と、抽出前のサンプルについて濾過前の Np 濃度を 100%としたときの濾過後の Np 濃度の割合を示した。

Table 2.8 Results in blank experiments

pH	Np in xylene phase (%)	Np in water phase (%)	After/Before filtration (%)
pH=4	0.1	99.9	100.0
pH=6	0.0	100.0	99.8

Table 2.8 に示したように、pH=4, 6 とともに、Fe(II)を加えない状態では Np はほぼ 100%が Np(V)として存在していることが分かった。また、濾過前後で Np 濃度に変化がないことから、Fe(II)を加えない状態では Np は沈殿していないことも確認された。

反応実験においては比較的系に与える影響が少ないと考えられる塩化物の塩である FeCl<sub>2</sub> と、空気中で Fe(II)としてもっとも安定な化合物であるとされる硫酸アンモニウム鉄(II), Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の2つから作成された溶液が用いられた。pH=4, 6 における反応実験における Np(IV)の割合をそれぞれ Tables 2.9, 2.10 にまとめる。ただし、今回の実験では(濾過なしのカウント数) > {(濾過有りの Np(IV)+(濾過有りの Np(V))}という傾向が見られたので、濾過ありの成分だけでその割合をとったものと沈殿したものを全て Np(IV)とみなしたときの両方の割合を表にまとめた。



Table 2.9 Fraction of Np(IV) at pH 4

用いた Fe(II)溶液	Np(IV)(%)	沈殿を Np(IV)として計算した場合の Np(IV)(%)
FeCl <sub>2</sub>	0.5	6.2
Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.5	6.5

Table 2.10 Fraction of Np(IV) at pH 6

用いた Fe(II)溶液	Np(IV)(%)	沈殿を Np(IV)として計算した場合の Np(IV)(%)
FeCl <sub>2</sub>	0.4	5.9
Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.5	6.2

Tables 2.9、2.10 より表から明らかなように、塩化鉄を用いた場合とモール塩を用いた場合とで大きな差異は認められない。よって本実験において塩化鉄が空気中で酸化されていた影響や、他のイオンの影響が少なかったことが確認された。反応実験の結果、沈殿していた成分をすべて Np(IV)とした場合においても、液相で Fe(II)によって還元される Np(IV)の割合は6%程度である。よって量的な観点からいうと、マグネタイトへの吸着における吸着量の増大効果や、メカニズムの変化の割合を説明することができない。さらに液相での反応の可能性を検討するため、吸着実験後の液相から TTA/xylene 溶液を用いて Np(IV)を抽出する実験を行った。しかし、吸着実験後の液相からは、Np(IV)の存在を確認することができなかった。液相での反応実験の結果と、吸着実験後の液相には Np(IV)が存在していないことを合わせて考えると、Np(V)の還元反応はマグネタイトから溶出した Fe(II)イオンと Np(V)イオンとで液相で起こるのではなく、マグネタイト固相中あるいは固液界面での Fe(II)と水溶液中の Np(V)イオンの間で起こっている可能性が大きいと考えられる。

マグネタイトの固相中あるいは固液界面での還元反応では、大きく3つの可能性が考えられる。つまり I) マグネタイト表面の Fe(II) と液相 Np(V)イオンによる固液界面での還元反応 II) マグネタイト表面から吸収の過程における還元反応 である。

マグネタイトにおける吸着では、液相中の溶存酸素濃度の影響を受けて、マグネタイトへの吸着量や吸着メカニズムが変化していた。よってマグネタイト中の Fe(II)と Np(V)による酸化還元反応は液相の影響を受ける固液界面で起きている可能性が大きい。しかし、一方で、我々の既往の研究よりマグネタイトの表面は、実験を行った pH 領域において変質相に覆われている可能性が大きいことが示されているが、変質相への Np の吸着量自体は低酸素雰囲気下と大気開放系で顕著な違いが見られない。さらに、「表面への吸着」を脱離できると考えられる塩化カリウム溶液に

よる脱離量は低酸素雰囲気下では減少していた。また、マグネタイトにおいては大気開放系であっても抽出された Np のうち約 20% の Np が Np(IV) として存在していることがわかる。これは、大気開放系であっても Np(V) の還元がわずかであるが起る可能性を示している。つまり溶存酸素の影響を受けない部分で一部の還元反応は起こっている可能性があることを示している。以上の結果を還元反応が起こっている場所に着目して整理すると、I) 液相と接触する（液相の影響を受ける）部分で還元反応は起こっている II) 変質相表面（マグネタイトの外表面と考えられる）や変質相への吸収過程では還元反応は起こっていない可能性が大きい III) 溶存酸素の影響を受けない部分でも一部還元反応が起こっている という条件を全て満たす部位で、還元反応は起こっていると考えてよい。

我々の既往の研究から<sup>[14]</sup>、変質相はおそらく Fe(III) によって構成される FeOOH や Fe(OH)<sub>3</sub> 的な構造を持ったものが多いと考えられる。また White らによる鉄の溶解に関する研究<sup>[15]</sup>から鉄酸化物表面に形成される変質相は Fe(III) から構成されている可能性が大きい。従って表面の変質相は元々還元能力を有していない（Fe(II) を含んでいない）可能性が大きい。また変質相はアモルファス的な構造であるため結晶相に比べて密度が小さく、水の入り込みやすい構造であると考えられる。つまり変質相の内部や変質相-結晶相の界面は液相の溶存酸素の影響を受ける可能性があると考えられる。

以上から、Np(V) がマグネタイトによって還元されるのは変質相と結晶相の界面であり、一部の Np(V) は結晶相内の吸収の過程で還元されるものもあるという可能性が大きいと考えられる。

#### 2. 3. 4 吸着脱離の温度依存性実験

大気開放系での Np(V) のマグネタイトへの吸着の温度依存性を調べた結果を Fig. 2.4 に示す。Fig. 2.4 に示したようにマグネタイトへの Np(V) の吸着量は温度の上昇にともなって上昇することが分かった。Fig. 2.4 の縦軸の K(%) の定義は 2. 3. 1 で示したものと同様である。

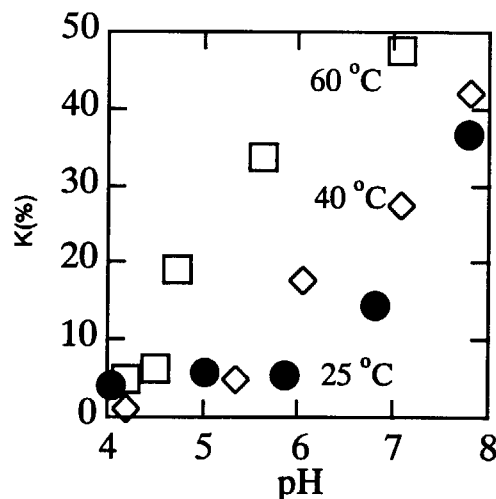


Fig. 2.4 Temperature dependence of sorption ratio for magnetite

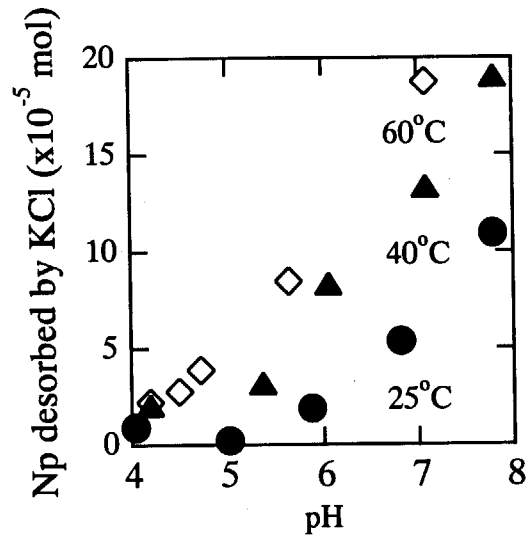


Fig. 2.5 pH dependence of Np desorbed by KCl

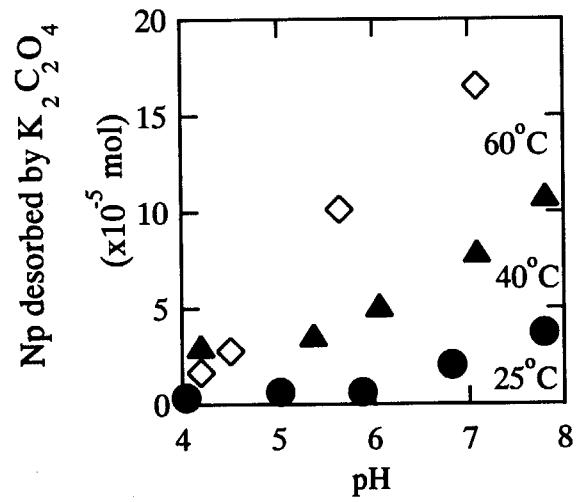


Fig. 2.6 pH dependence of Np desorbed by

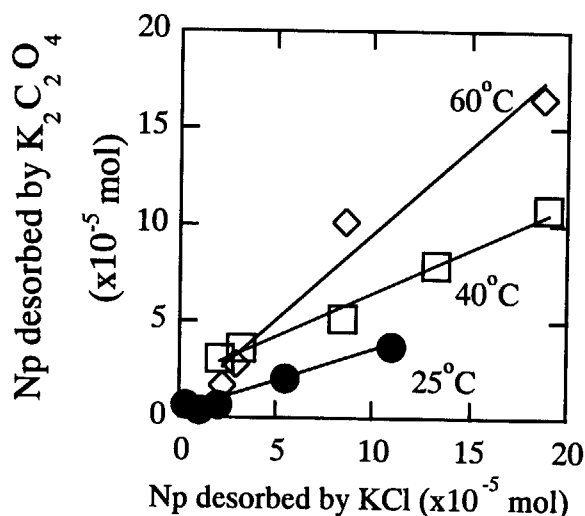


Fig. 2.7 Relationship between Np desorbed by KCl and that by  $K_2C_2O_4$

また、それぞれの温度における吸着メカニズムを明らかにするために、塩化カリウム、シュウ酸カリウムで脱離実験を行った。結果をそれぞれ Figs. 2.5、2.6 に示す。Figs. 2.5、2.6 に示したとおり、塩化カリウムで脱離される Np の量とシュウ酸カリウムで脱離される Np の量も温度の上昇に伴って増加する事がわかった。さらに、塩化カリウムで脱離された Np の量とシュウ酸カリウムで脱離された Np の量はの関係性を調べるためにそれぞれの pH における塩化カリウムでの Np の脱離量を横軸にシュウ酸カリウムでの脱離量を縦軸にプロットしたところ、塩化カリウムによる脱離量とシュウ酸カリウムによる脱離量は比例関係にあり、その比例定数は温度が上昇するほど大きくなる事が分かった (Fig. 2.7)。Fig. 2.5 から 2.7 に示した数字は脱離液 40ml 中に含まれる全 Np の mol 数である。

以上の結果から、マグネタイトの表面および変質相への Np の吸着は化学吸着であることが示唆される。また、塩化カリウムで脱離された Np の量とシュウ酸カリウムで脱離された Np の量は比例関係にあり、その比例定数は温度が上昇するほど大きくなることから以下の2つの仮説が考えられる。1つは、変質相に収着する Np とは、表面に吸着した Np が変質相に拡散していったものとする考えである。この場合、塩化カリウムで脱離された (表面に吸着した) Np がある拡散係数のもとに変質相に拡散してくるので、塩化カリウムで脱離された Np とシュウ酸カリウムで脱離された (変質相に収着した) Np の量が比例するという考えである。2つめは、マグネタイト表面には少なくとも2種類のサイトが存在し、そのうちイオン交換性のサイトに吸着した成分が塩化カリウムによって脱離され、その他の吸着サイトに吸着した成分が、変質相が溶かされることによってシュウ酸カリウムによって脱離されるという考えである。前者の場合、温度の上昇とともに傾きが上昇する要因として温度が上昇するに伴って、マグネタイトの変質相の量が增大することや、温度が上昇するに伴って拡散速度が増加するという二つの可能性が考えられる。後者に

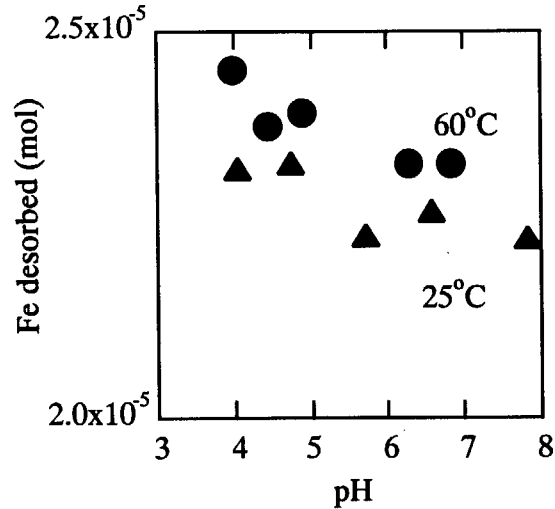


Fig. 2.8 Amount of magnetite dissolved by  $K_2C_2O_4$  at 25°C

については、吸着サイト間での吸着メカニズムが異なることで、標準エンタルピー変化に違いが生じるためであると考えられる。

そこで、前者の可能性についてより詳しく検討するため、拡散速度およびシュウ酸カリウムで溶出する鉄の量の温度依存性についての確認実験を行った。

まず、拡散速度の影響である可能性について検討するために、一週間で Np-マグネタイトでの吸着系が平衡に達しているかどうかを調べる必要がある。そのため 25°C において、吸着の温度依存性を調べたのと同様の、イオン強度=0.1M、pH=7 または 8、初期添加 Np 濃度= $6 \times 10^{-6}$  mol/l、固液比=1g/40ml という条件のもとで、一週間 Np 溶液に浸漬マグネタイトと、一ヶ月間浸漬したマグネタイトについてそれぞれ脱離実験を行った。脱離実験の結果を Table 2.11 に示す。Table 2.11 より明らかなように、浸漬一週間後と一ヶ月後の試料の脱離実験の結果に顕著な差は認められなかった。これは吸着の温度依存性を調べた一週間という期間で、マグネタイト-Np 吸着の系は平衡に達していたことを示している。よって、温度の上昇による拡散速度の増加が脱離の温度依存性に影響を与えている可能性は否定された。

Table 2.11 Desorption results for 1 week and 1 month periods

	Suspended time (d)	Desorbed with KCl (%)	Desorbed with K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (%)	Remaining (%)
PH=6.8	7	52	29	19
	30	56	23	21
pH=7.8	7	46	19	35
	30	50	19	31

次に、温度が上昇するに従って変質相の量が増大し、その効果で変質相への収着量が増加した可能性について検討するため、25℃および60℃でのシュウ酸カリウムによるマグネタイトの溶出量を調べた。吸着実験と同様にイオン強度=0.1M、固液比=1g/40mlとし25℃および60℃でマグネタイトを溶液中に一週間浸漬したのち、それぞれ25℃および60℃の温度条件下で0.1Mシュウ酸カリウムによって鉄の抽出実験を行った。溶出した鉄イオンの量はICPによって測定された。25℃および60℃でのシュウ酸カリウムによるマグネタイトの溶出量をFig. 2.8に示す。Fig. 2.8より、変質相の量に関しては、温度の上昇と共に若干増加するものの、シュウ酸カリウムによる脱離の量を説明できるほどには増加しないことが分かった。

これらの結果から、塩化カリウムで脱離されたNpの量とシュウ酸カリウムで脱離されたNpの量は比例関係にあり、その比例定数は温度が上昇するほど大きくなるという現象は、マグネタイトの表面に2種類以上のサイトが存在するために起こったものである可能性が大きいと考えられる。実際にこの可能性を検証するために、溶液中に存在するNp濃度、塩化カリウムによって脱離されるNpの量、シュウ酸カリウムによって脱離されるNpの量にたいしてファントホッフの式を適用し、塩化カリウムで脱離されるNp、シュウ酸カリウムで脱離されるNpそれぞれについて見かけの標準エンタルピー変化の算出を試みた。標準エンタルピー変化は以下のような手順に従って算出した。まずpH=6.5、7.0において、溶液中Np-塩化カリウムで脱離されるNp、溶液中Np-シュウ酸カリウムで脱離されるNpそれぞれの組について見かけ上の平衡定数を計算した。つまり $K_1 = (\text{塩化カリウムによる脱離量}) / (\text{溶液中のNp量})$ 、 $K_2 = (\text{シュウ酸カリウムによる脱離量}) / (\text{溶液中のNp量})$ を計算した。下記のようにファントホッフの式は $\Delta H$ が温度によって顕著に変化しないと見なせる場合、両辺を積分して変形することができる。

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow K = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

この式によれば、 $K_1$ 、 $K_2$ の値を縦軸でlogプロットし、横軸は $1/T$ をプロットし、得られた直線の傾きは $-\Delta H/R$ を表している。本来、平衡定数 $K$ は同様に規格化された量に対して定義されるべきであるが、 $\Delta H$ を求める目的の場合、その絶対値ではなく温度変化によって生じたプロットの傾きを求めることに意味がある。本研究においては固相から脱離された量と液相に存在する量からみかけの $K$ を算出しているため、 $K$ 自体に物理的意味合いを持たせることは難しいが、 $\Delta H$ の算出には支障がないと考えた。

塩化カリウムによる脱離量をプロットした結果をFig. 2.9に、シュウ酸カリウムによる脱離量をプロットした結果をFig. 2.10にそれぞれ示す。塩化カリウムによる脱離、シュウ酸カリウムによる脱離についてそれぞれ35 37、52 54(KJ/mol)という値が得られた。それぞれについて異なった値が得られたことは、マグネタイトの表面に2種類以上の吸着サイトが存在することを示唆するものであると考えられる。

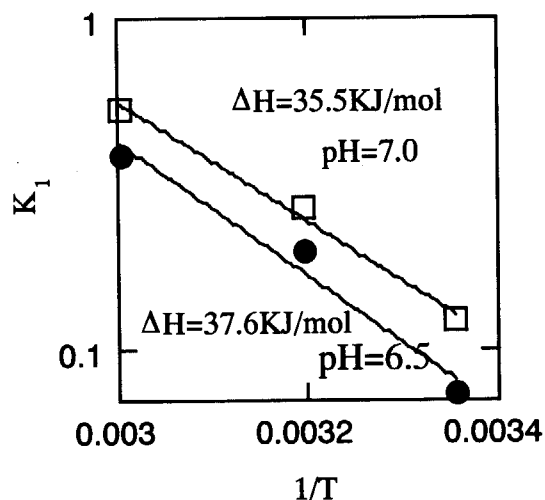
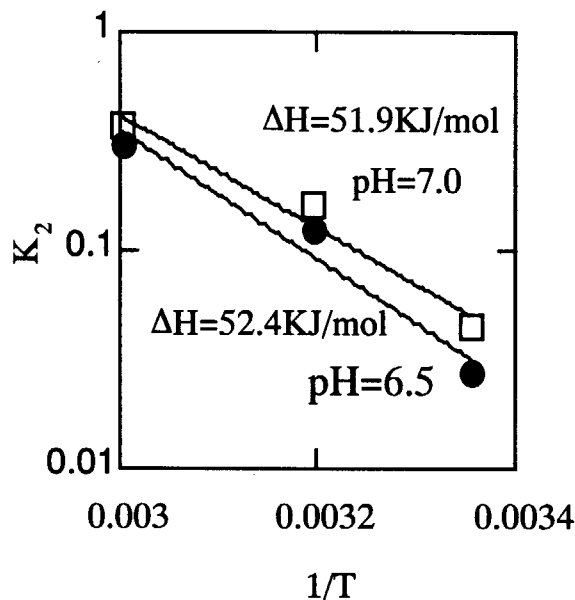


Fig. 2.9 Relationship between  $K_1$  and  $1/T$

Fig. 2.10 Relationship between  $K_2$  and  $1/T$ 

塩化カリウムによってイオン交換によって吸着した Np が脱離されることから、マグネタイト表面に存在するサイトの一つはイオン交換性のサイトであるといえる。それ以外の吸着サイトには表面錯体などでの吸着が考えられる。詳細な吸着サイトについての検討は今後の課題と考えている。

#### 2. 4 まとめ

1) マグネタイト、ヘマタイトを用いた空气中、および低酸素雰囲気下での吸着、脱離実験及び吸着実験後のマグネタイト、ヘマタイトを用いた TTA による抽出実験、低酸素雰囲気下での液相における Fe(II)イオンと Np(V)イオンの反応実験、2) マグネタイト、ヘマタイトを用いた吸着・脱離の温度依存特性実験を行い、以下のような知見を得た。

##### (1) 低酸素雰囲気での実験

低酸素雰囲気での実験においては、Fe(III)のみを含む、ヘマタイトへの吸着では Ar 雰囲気下と大気開放系で吸着率・吸着メカニズムに顕著な変化が見られなかったのに対し、マグネタイトへの吸着では Ar 雰囲気下での吸着率は大気開放系での吸着率を大きくし、さらに Np の吸着挙動が Ar 雰囲気下と大気開放系とで大きく変化することが分かった。これらの結果は、Np(V)がマグネ



タイト中の Fe(II)によって Np(IV)に還元されたためである可能性が高いと考えられる。さらに液相での反応実験の結果から、Fe(II)による Np(V)の還元はマグネタイト-液相の界面（特に変質相と結晶相における界面）で起こっている可能性が高い事を示した。

さらに、TTA と硝酸を用いた抽出実験では、低酸素雰囲気下において吸着実験終了後のマグネタイトから Np(IV)を抽出し、他の条件下で吸着した Np の抽出実験との比較から、定性的ではあるが、Np(V)還元の見証を示した。

## (2) 吸着・脱離の温度依存性実験

吸着の温度依存性を測定した結果、温度の上昇に伴って Np の吸着量が増加することがわかった。また、塩化カリウムで脱離される Np の量とシュウ酸カリウムで脱離される Np の量も温度の上昇に伴って増加することがわかった。さらに、塩化カリウムで脱離された Np の量とシュウ酸カリウムで脱離された Np の量は比例関係にあり、その比例定数は温度が上昇するほど大きくなることが分かった。これらの結果と、拡散速度及び変質相の量の温度依存性を検討し、マグネタイトの表面には2種類以上の吸着サイトがあることを示した。

## 参考文献

- [1] 原子力委員会：放射性廃棄物処理処分対策について。
- [2] Thompson R. C.: *Radiation Research* **90**, 1 (1982).
- [3] O. Tochiyama, S. Endo and Y. Inoue: *Radiochimica Acta* **68**, 105 (1995).
- [4] R.E.Meyer et al.: *US-DOE Report NUREG/CR-3389* (1984).
- [5] 嶋田 秀雄：修士論文 (1995).
- [6] G. Baston, J. A. Berry, M. Brownsword, T. G. Health, D. J. Iiett, C. J. Tweed and M. Yui : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **465**, 805 (1997).
- [7] F. L. Moore and J. E. Hudgens Jr, *Analytical Chemistry*, **29**, 1767 (1957).
- [8] K. Nakata, T. Fukuda, S. Nagasaki, S. Tanaka, A. Suzuki, T. Tanaka and S. Muraoka : *Czechoslovak J.Phys.*, **49**, 159(1999).
- [9] K. Idemitsu, K. Obata and Y. Inagaki : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **353** , 981(1995).
- [10] U. Schwertmann : *Can.J.Soil Sci.* **53**, 244 (1973).
- [11] C. Keller, *The chemistry of the Transuranium Elements*, Verlag Chemie, Weinheim, 1971.
- [12] S. Nakayama, T. Yamaguchi and K. Sekine: *Radiochimica Acta* **74**, 15 (1996).
- [13] S. Ahrland, J. O. Liljenzin and J. Rydberg : *Comprehensive Inorganic Chemistry .Soil Sci.* **5**, 465(1973).
- [14] K. Nakata, S. Nagasaki, S. Tanaka, Y. Sakamoto, T. Tanaka and H. Ogawa: *Studies in Surface Science and Catalysis*, **132**, 885(2001) .
- [15] A.F. White, M.L. Peterson, M.F. Hochella, Jr., *Geochemica et Cosmochimica Acta* **58**, 1875(1994).

### 3. C-S-H ゲルの微細構造と核種吸着

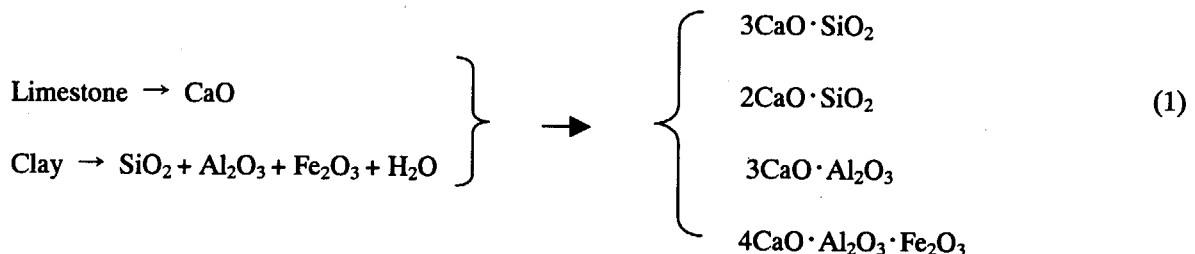
#### 3. 1 はじめに

人工バリア材の一つとしてセメント系材料が、廃棄物の固化媒体、処分場構造材等に使用されることが考えられている<sup>[1]</sup>。この際セメントには次の二つの放射性核種の隔離機能が期待されている。まずは物理的なバリア機能であり、廃棄物固化体や処分施設への地下水の浸透、含有する放射性核種の拡散を防止するというものである。

もうひとつは化学的なバリアとしての機能である。これは物理的バリアの機能が低下した場合においても、セメント成分が放射性核種を化学的に閉じ込め、環境への核種の放出を遅延させる効果をもつ。この効果は主に、セメント系材料への放射性核種の吸着、セメント空隙における保持、あるいはセメントが溶解する際の化学的環境に起因する。またセメントの溶解に伴う浸出液は、高 pH になることが予測される。このような高 pH 環境では、幾つかの放射性核種の溶解度の低下、といった放射性核種移行の抑止性能が生ずる<sup>[1]</sup>。そこでセメント系材料の溶解・核種吸着挙動を把握し、数千年以上の長期間にわたる経時変化を予測する必要がある。

#### 3. 1. 1 セメント

セメントとして一般的に用いられている普通ポルトランドセメント(OPC)について以下に示す<sup>[3]</sup>。OPC を製造するには、まず石灰石(Limestone)と粘土、ケイ砂、酸化鉄原料等を、適当な割合で配合、微粉碎する。そしてプレヒーターをへてロータリーキルンに送り、約 1450℃の高温で焼成した後クーラーで急冷する、という方法でセメントクリンカーを作成する。このクリンカーは、主に以下に示すような反応をへて生成された、4つのセメント化合物によりなる。



この4つのセメント化合物においては、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が alite とよばれ一般に  $\text{C}_3\text{S}$  と略記されており、同様に  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ は belite( $\text{C}_2\text{S}$ )、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は aluminate-phase( $\text{C}_3\text{A}$ )、 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は ferrite-phase( $\text{C}_4\text{AF}$ )とよばれている。実際のセメントクリンカー中の alite、belite、aluminate-phase、ferrite-phase は  $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{C}_4\text{AF}$ に Mg、K、Na 等の不純成分を微量固溶したものであり、セメントの水和、硬化はこの不純成分に大きく影響を受ける。なお略記号としては、C が CaO、A が  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、F が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、S が  $\text{SiO}_2$ に相当する。OPC はクリンカーにセッコウ(gypsum)を 3~5% 混入させ、さらに微粉碎することにより得られる。

OPC を使用する際には、ここに W/C 比 (水とセメントの質量比) 0.3~0.7 の水を加えかき混ぜる。そうすると、発熱しペースト状になるが次第に固まってきて硬化する。この硬化作用は、セメント化合物が水和することにより生じている。

このセメント硬化体中に生成する水和物は、代表的なものとして、 $C_3S$ 、 $C_2S$  の水和により生じる水酸化カルシウム( $Ca(OH)_2$ )、カルシウムシリケート水和物(C-S-H)、そして  $C_3A$  と  $C_4AF$  および gypsum( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )の水和により生じる ettringite( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ )、monosulfate ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ )、hydrogarnet( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ )の5種が考えられる。これらの様子を表わしたのが Fig. 3.1 である。

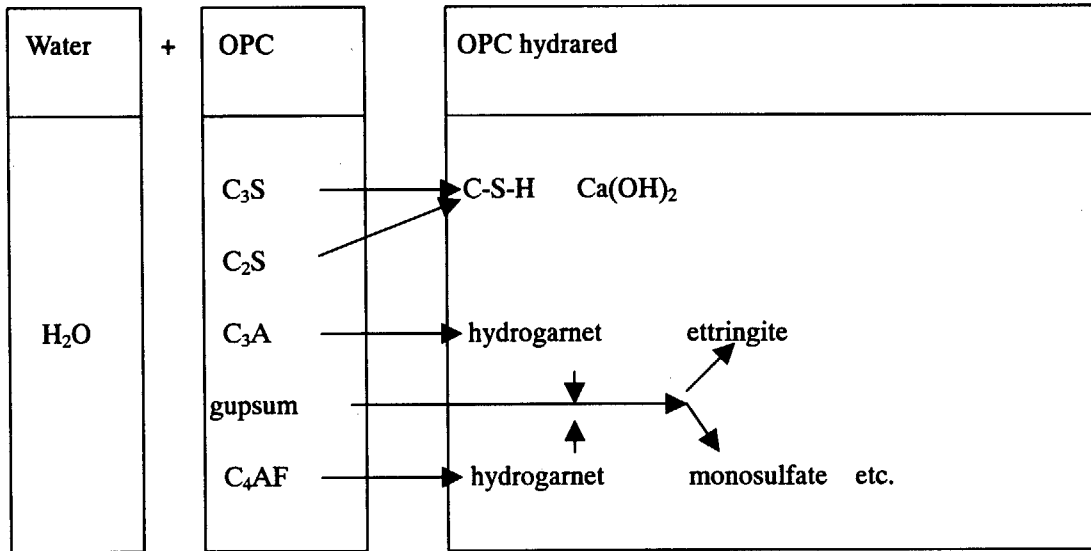


Fig. 3.1 Hydration of OPC

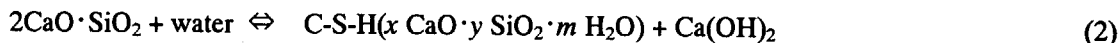
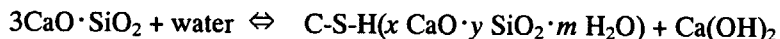
又その他に、 $Ca(OH)_2$  が空気中あるいは地下水中の  $CO_2$  と反応することにより生成する calcite( $CaCO_3$ )、Mg を含む hydrotalcite  $\{[Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2](CO_3)_{0.125}(H_2O)_{0.5}\}$  等が水和物として知られている。

このようにセメントは様々な固相より成り、実際の処分環境では溶解に伴いこれら固相の種類や化学組成の変化が生じることが考えられる。以下に主要なセメントの水和反応、水和物の構造について、詳細に述べる。

### 3. 1. 2 $C_3S$ 、 $C_2S$ の水和

セメントと骨材として砂、砂利、さらに水を適当な割合で混練し硬化させたものがコンクリートであり、この硬化はセメントが水和し、砂や砂利を固着させることにより発現される。骨材として砂だけを使用したものをモルタル、骨材なしの水のみで練ったものをセメントペーストと呼ぶ。以下にセメントの水和機構について記述する。なおここでは一般に広く用いられている OPC(普通ポルトランドセメント)を取り上げる。

前述の通り OPC は石灰石、粘土等を混合し高温で焼結し、石膏を混入して得る。この OPC は  $C_3S$ 、 $C_2S$ 、 $C_3A$ 、 $C_4AF$  により成り、これらの化合物が水と反応することで硬化するが、最も重要な反応として、セメントの 75%(重量比)を占める、 $C_3S$  と  $C_2S$  の下式の水和反応がある。



ここで生成される C-S-H の組成・形状・結晶度は、時間、セメント/水比等により異なり、C-S-H の Ca/Si 比により溶解度も異なってくる。C<sub>3</sub>S の水和は短期・中期のセメントの硬化強さの発現に寄与する。一方 C<sub>2</sub>S の水和は C<sub>3</sub>S より遅く、長期（28 日以後）の強さの発現に影響を与える。

C<sub>3</sub>S の水和機構のモデルを Fig. 3.2 に示す。水和初期には C<sub>3</sub>S の溶解に伴う過飽和溶液から不安定な C-S-H 相と Ca(OH)<sub>2</sub> が析出する。水和後期においては未水和 C<sub>3</sub>S 粒子を包んだ C-S-H 膜中で H<sub>2</sub>O が C<sub>3</sub>S 粒子方向に、Ca<sup>2+</sup> が水溶液方向に拡散していき、C-S-H 層は内部へその厚みを増しながら内部 C<sub>3</sub>S が消滅するまで水和反応を続ける。C<sub>2</sub>S の場合もこのような機構で水和が進行していくと考えられる。

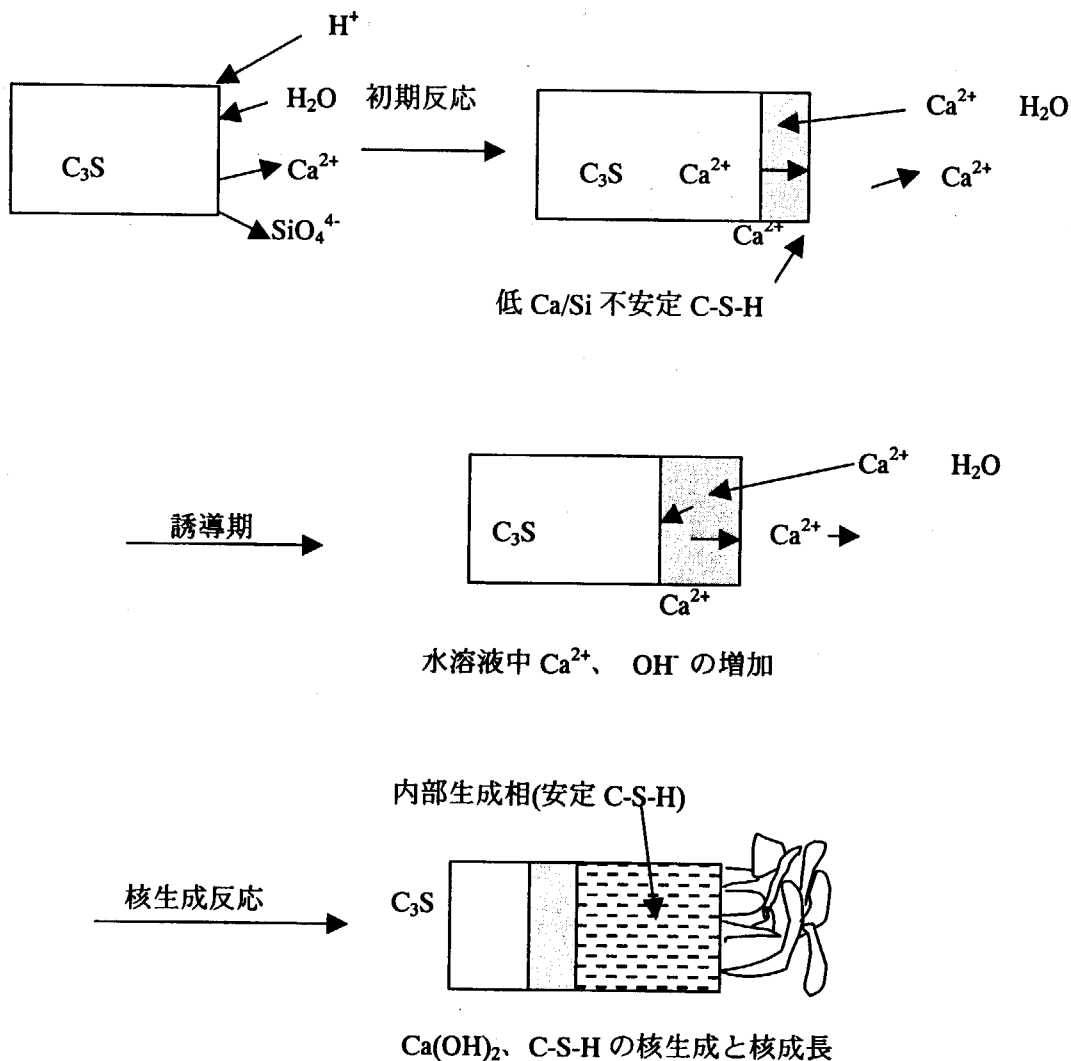


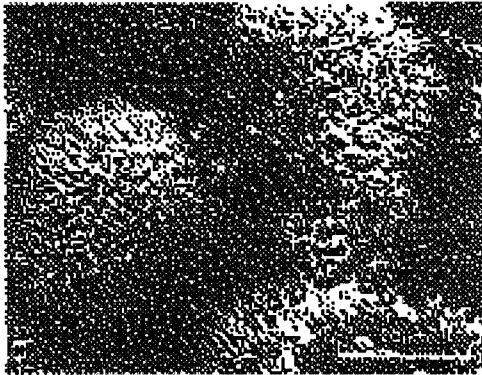
Fig. 3.2 Hydration of C<sub>3</sub>S [2]

### 3. 1. 3 カルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の構造

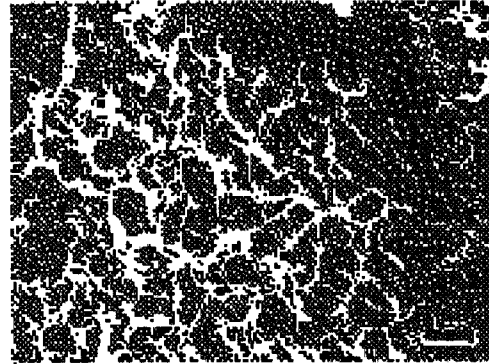
C-S-Hは $C_3S$ および $C_2S$ の水和により生成する低結晶性のカルシウムシリケート水和物の総称でその形態、化学組成、結晶性は生成条件により異なる。

繊維状の Type I (Fig. 3.3 (a))と分類される C-S-H は、水和開始後数時間の誘導期の終わり頃から注水後 20 数時間までの、 $C_3S$  が活発な水和を行なっている時期に特に顕著に観察される形態で、長さ数 $\mu\text{m}$  の繊維状に成長した水和物が放射状に集合した構造をとることが多い。繊維状に見えるのは箔状の水和物が、巻き込んだものと考えられている。

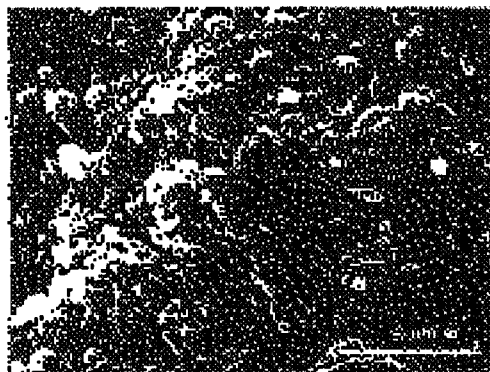
網目状または蜂の巣状の Type II (Fig. 3.3 (b))は $\text{CaCl}_2$ を添加した場合や高温養生の場合に特徴的に現れる形態である。 $C_3S$ の系では水和開始後数10分の時期にみられる。水和初期では Type I が大勢を占めるが、 $C_3S$ の水和が拡散律則期に移り、水和が進行するにつれて、徐々に三次元等粒状の Type III (Fig. 3.3 (c))が主体となり、数ヶ月後には Type III の C-S-H が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とともにセメントペースト全体を埋める。



(a) Type I



(b) Type II



(c) Type III

Fig. 3.3 Image of C-S-H [3]

100°C以下で生成する低結晶性の C-S-H では吸着水と結晶水との区別や、CaO と SiO<sub>2</sub> が結合状態にあるのか遊離状態にあるのかの区別など、いまだその構造には不明な点が多い。かつては天然結晶性鉱物の tobermorite や jennite に構造が似ていると考えられ、「トバモライトゲル」や「ジェナイトゲル」と呼ばれたことがあった。しかしゲルという言葉から想起される非晶質物質ではない。X 線回折による結晶解析を行なうと CaO 層や SiO<sub>2</sub> 鎖に起因するピークが観察されることより、層構造とシリケートチェーンからなる、短い周期での原子配列を持つ微結晶であると見なすことができる。

結晶性の構造を持つ tobermorite は 5CaO·6SiO<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O という組成を持つ。この構造を Fig. 3.4 に示す。この Fig. 3.4 においては黒丸で示されているのが Ca、白丸で示されているのが H<sub>2</sub>O 分子である。P や B で表されている三角は SiO<sub>2</sub> の 4 面体を示しており、P が pairing tetrahedra に B が bridging tetrahedra にそれぞれ対応している。

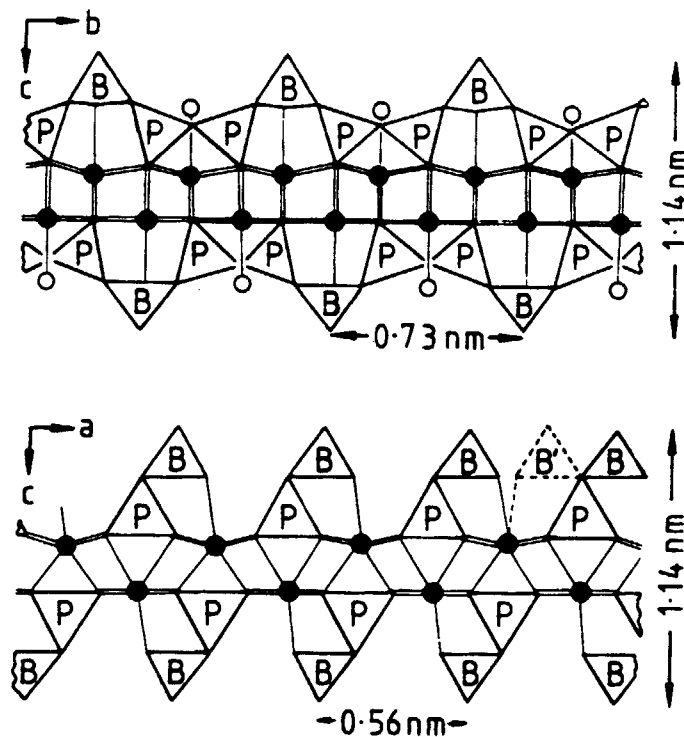


Fig. 3.4 Structure of tobermorite <sup>[4]</sup>

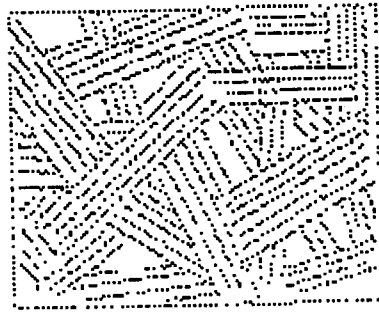


Fig. 3.5 Structure model of C-S-H [2]

tobermorite は繊維状水和物と呼ばれることもあり、層状の構造を持っている。この層は中心の CaO 層と CaO 層の両端に酸素を介して結合する SiO<sub>2</sub> 鎖により形成されている。さらにこの SiO<sub>2</sub> 鎖のよじれによってできた空洞に Ca<sup>2+</sup> と 4 つの水分子が充填されている。この層の厚さは 11.3 Å であることより、11 Å tobermorite と呼ばれることもある。5CaO·6SiO<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O となって H<sub>2</sub>O 分子が増えれば層間が広がり 14 Å tobermorite となり、5CaO·5SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O となって H<sub>2</sub>O 分子が減れば層間が狭くなり、9 Å tobermorite となる。

セメント水和物の C-S-H ではこの tobermorite 層が無秩序に入り乱れた構造になっているのではないかと推定されている (Fig. 3.5)。理想的な tobermorite の化学組成 Ca/Si 比 (モル比)  $5/6 = 0.83$  より Ca/Si 比が小さい場合にはこの層構造から CaO 層が減少し、SiO<sub>2</sub> が鎖状から環状につながり合うような構造になることが推察される。一方 Ca/Si 比が 0.83 より大きな場合には、bridging tetrahedra の SiO<sub>2</sub> がはがれていくことが考えられる。この bridging tetrahedra が全て取れた状態の化学組成は Ca/Si 比で 1.25 程度である。しかしセメント水和物中では Ca/Si 比が 2.0 近くの C-S-H も確認されており、このような高 Ca/Si 比の C-S-H の構造としては幾つかのモデルが提案されている。このうちの 3 つを以下に記述する。

(1) 層間に Ca を余剰に固溶する。ただし、高 Ca/Si 比の C-S-H の XRD 結果より、Ca/Si 比が大きくなるに従い層間が小さくなることが知られている。層間に余剰の Ca が固溶されたのであれば、Ca/Si 比が大きくなるに従い、層間が小さくならなければならないため、このモデルでは XRD の実験結果と矛盾が生じる。

(2) tobermorite より高 Ca/Si 比組成である、jennite (9CaO·6SiO<sub>2</sub>·11H<sub>2</sub>O) 構造と tobermorite 構造で固溶体を形成する。Fig. 3.6 に jennite の構造を示す。

(3) Fig. 3.7 のように、SiO<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> の 3 重層のうちどちらかの SiO<sub>2</sub> 層を OH 層と置き換える。このモデルは、Ca/Si 比が大きくなるに従い層間が小さくなることと矛盾しない。

また nm オーダーの Ca(OH)<sub>2</sub> 結晶層と SiO<sub>2</sub> 鎖が、ランダムに入り乱れているという構造も考えうる。

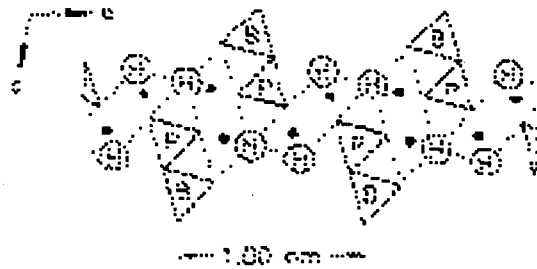


Fig. 3.6 Structure of jennite [4]

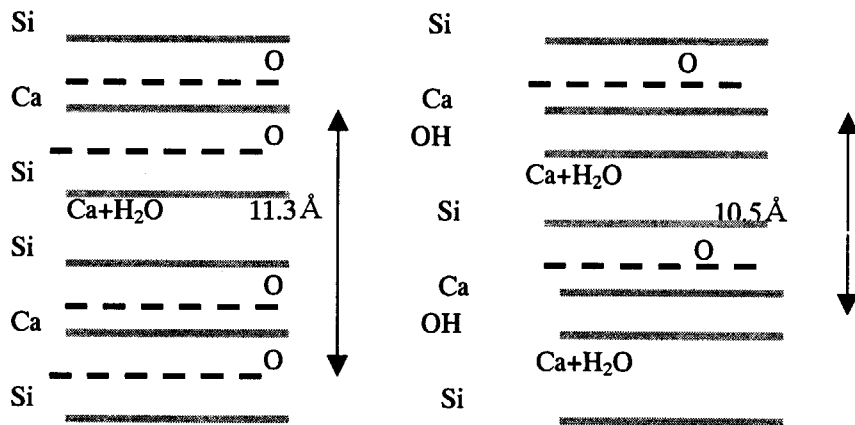


Fig. 3.7 Rearrangement of tobermorite layers [2]

### 3. 1. 4 廃棄物処分システムでのセメント

セメント系材料は固化媒体人工バリアとして用いるような処分システムの安全性を評価するためには、廃棄物から漏えいした有害物質を人間が摂取する量を推測し安全基準と比較する、あるいは線量および被曝する可能性を考慮したリスクを算出する、という手法が考えられる<sup>[3]</sup>。すなわち地下水により廃棄物を収納した容器が、腐食・溶解することで徐々に劣化し、閉じ込められていた放射性核種が溶出、その後地下水に溶出した放射性核種が人工バリアや天然バリアである岩盤を経て地表に運ばれ、生物圏での被曝が発生する、といった現象を数値モデル化し生物圏での被曝線量を算出する必要がある。

地下水に溶出した放射性核種は、地下水に接触する固相（セメントや岩盤）に収着・脱着されながら移行するため、その移行速度は地下水のみが存在する場合に比べて遅くなると考えられている。セメントや岩盤が有する放射性廃棄物のバリアとしての性能を評価する際には、核種の収脱着を水-固相間の分配と考えることで単純化し、その平衡を表す収着の分配係数  $K_d$ （固相中核種濃度/液相中核種濃度 =  $[\text{mol/kg}]/[\text{mol/m}^3] = \text{m}^3/\text{kg}$ ）を用いる事で、その保持性能を評価している。そこで核種の移行を予測する際には対象とする系における核種の分配係数が必要となり、様々な固相、核種、液相条件での分配係数がバッチ実験、拡散実験、カラム実験といった手法により求められている。

しかしセメント系材料のように、数千から数万年の間地下水に接し溶解する事で組成が変化し



また存在する水和物の種類が変化する固相に対しては、単一の分配係数で収着現象を評価することは不可能である。また各々の固相に対する分配係数が妥当であるかどうかを評価するために、実際の収着プロセスとしてどのような反応が起こっているかを明確にする必要があると考えられる。具体的には核種の収着化学種、収着の起こる固液界面の構造、収着反応の形態および収着サイトの数などを明らかにしていく必要がある。

過去にもセメントの溶解・変質、セメントへの核種収着挙動に関する研究が行なわれ、機構の検討やモデルの提案が行われている。以下にそれら既往の研究内容について報告する。

### 3. 1. 5 既往のセメント溶解・変質モデル

セメントの溶解は Atkinson<sup>[5]</sup>、Glasser<sup>[6]</sup>、Reardon<sup>[7]</sup>、Berner<sup>[8]</sup>らによりモデル化されている。彼らはセメントの溶解現象を C-S-H の溶解として評価を行なっている。以下に Berner のモデルについて記述する。

C-S-H はその Ca/Si モル比に応じた溶解度を持っている (Fig. 3.8)。セメントが地下水に接するとまず Ca(OH)<sub>2</sub> より Ca が溶出し、次に C-S-H から Ca が溶出する。

Berner はこのような溶解挙動を示す溶解度制限固相として、C-S-Hgel という固相を想定し、Ca/Si 比が 1 以上の領域では C-S-Hgel が Ca(OH)<sub>2</sub> と CaH<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> というモデル固相の、Ca/Si 比が 1 から 0 の領域では SiO<sub>2</sub> と CaH<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> というモデル固相の非理想固溶体であるとした。そして各々のモデル固相に対して C-S-H の溶解度実験データよりフィッティングを行い、溶解度積を Ca/Si 比に依存した関数として導きだした。

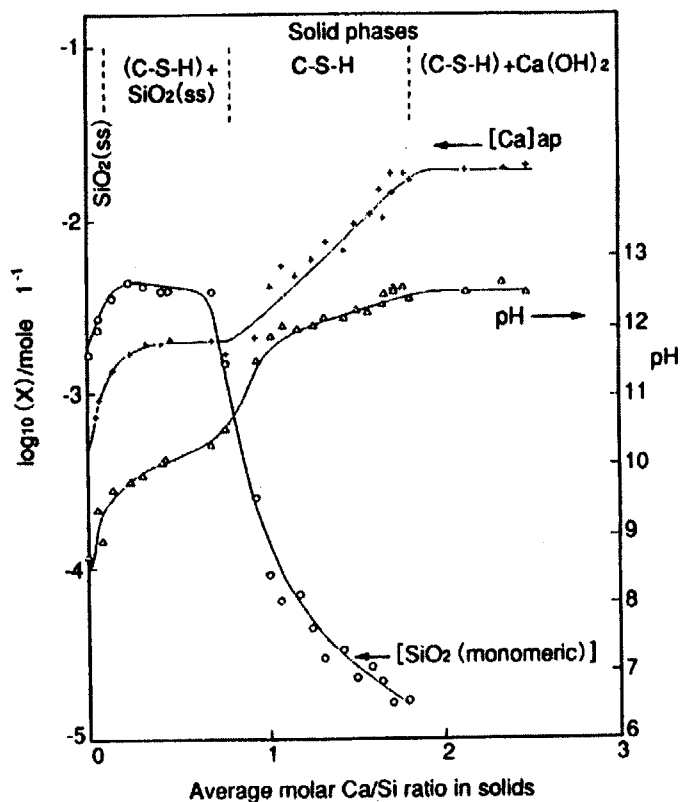


Fig. 3.8 Solubility of C-S-H<sup>[8]</sup>

この溶解度積を持った固溶体及び ettringite や monosulfate 等が地下水と接触し溶解平衡になった際の溶液濃度は、MINEQL<sup>[9]</sup>や PHREEQE<sup>[10]</sup>といった地球化学計算コードを用いることで容易に計算できる。そこで溶解平衡に達した溶液が、新たに流入してきた地下水と交換し溶解平衡に達する、その平衡達成後さらにまた新たに流入してきた地下水と交換され溶解平衡に達し、というプロセスを計算し地下水の流入に伴うセメント溶解の予測が行われた。その結果が Fig. 3.9 である。この計算より地下水の pH 変化は3つの段階に区別できると考えられる。まず第1段階では  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  により pH が約 13 に保たれる。第2段階は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解に伴い pH が 12.5 程度になる。最後には C-S-H が溶解度制限固相となり、pH が 12.5 から流入地下水の pH まで減少していく。

ただし実際のセメントの溶出試験においては、試料粒径により溶解速度は大きく異なり、溶解が進行するに従い固相内部の化学組成が時間的に変化することが確認された<sup>[1]</sup>。表面近傍では Ca の溶出が試料内部に比べ大きく、表面での Ca/Si 比は内部のそれに比較し小さくなった。このような現象をモデル化するには、固相の空間的な化学組成の変化を速度論的にとらえる必要があると考えられる。

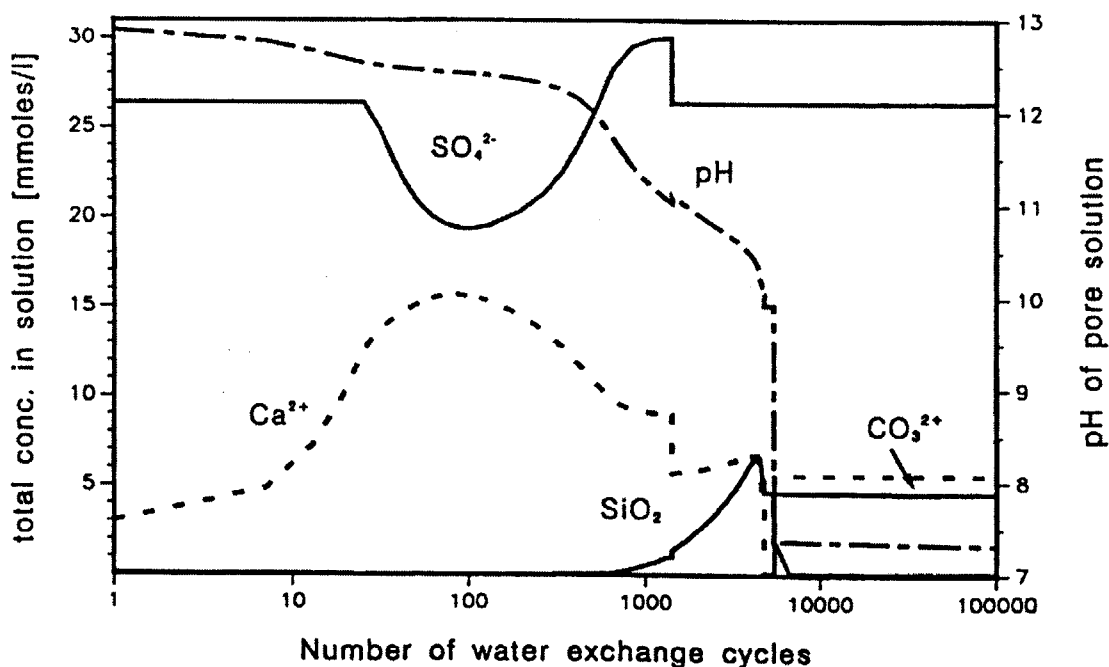
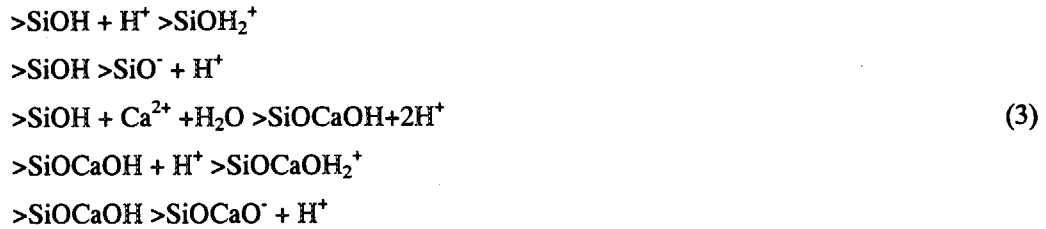


Fig. 3.9 Prediction of pH and ion concentrations in groundwater during cement dissolution<sup>[8]</sup>

### 3. 1. 6 セメントへの核種収着モデル

近年セメントに対し放射性核種やその他の有害核種の保持性能が期待されてきている。そこでセメントへの核種収着挙動に関する実験が行なわれ、その収着機構に関して考察が行われている。

Heath<sup>[11]</sup>らは C-S-H へ表面錯体モデルを適応させた、吸着モデルの研究を行なっている。彼らは C-S-H 表面で  $>\text{SiOH}$  と  $>\text{SiOCaOH}$  という2種類の官能基を想定し、(3)式に示す酸・塩基反応により表面電位が決定されると考えた。



このモデルにより算出された C-S-H の表面電位を Fig. 3.10 に示す。

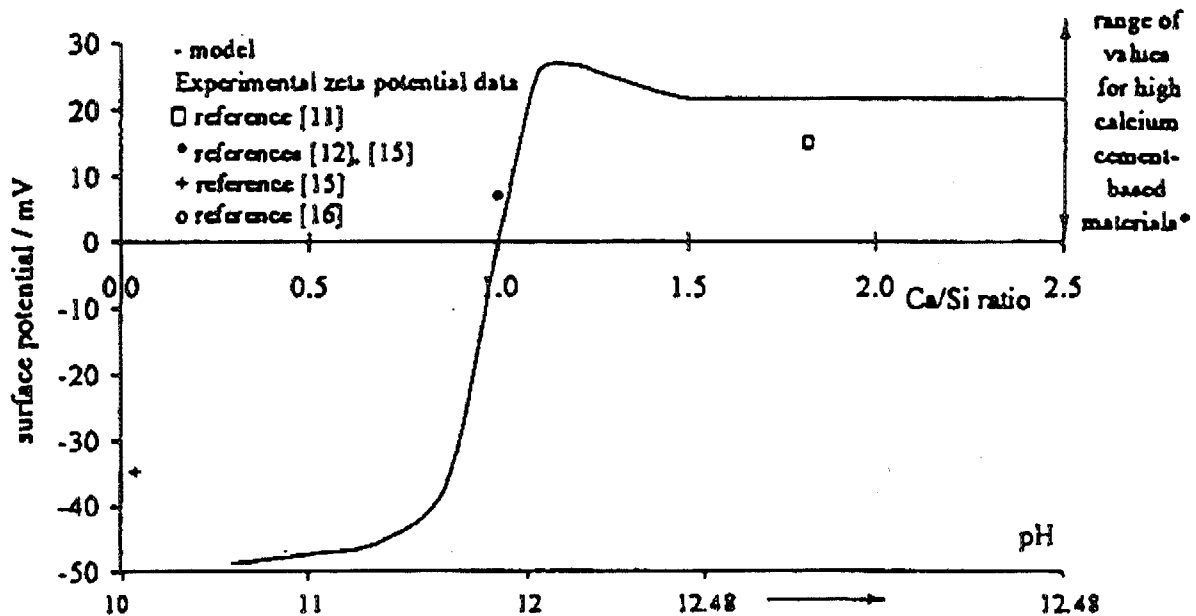


Fig. 3.10 Surface potential of C-S-H <sup>[11]</sup>

陽イオンのバルク溶液中での濃度を  $[M^{m+}]_b$ 、陰イオンのバルク溶液中での濃度を  $[A^n]_b$  とし、各々の帯電している固相表面での濃度を  $[M^{m+}]_s$  および  $[A^n]_s$  とすると、電気 2 重層モデルを用いることで、次式の関係が導かれる<sup>[12]</sup>。

$$\begin{aligned}
 [M^{m+}]_s &= [M^{m+}]_b \times \exp(-F\Psi/RT) \\
 [A^n]_s &= [A^n]_b \times \exp(F\Psi/RT)
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

ここで、 F : ファラデー定数  $(9.6485309 \pm 0.0000029) \times 10^4 \text{ [C} \cdot \text{mol}^{-1}]$

$\Psi$  : 固相の表面電位[V]

R : 気体定数  $(8.314510 \pm 0.000070 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$

T : 絶対温度

この表面電位の計算結果を用いて補正を行なうと、異なる Ca/Si 比の C-S-H への Cs、I の分配係数を（真の分配係数×表面電位による吸着量変化を補正した項）で表わすことができる。このような方法で算出した計算値と、実験値を比較したグラフが Fig. 3.11 である。このモデルの利点は単一の分配係数で、化学組成が経時変化する固相への核種の収着挙動を評価できることである。

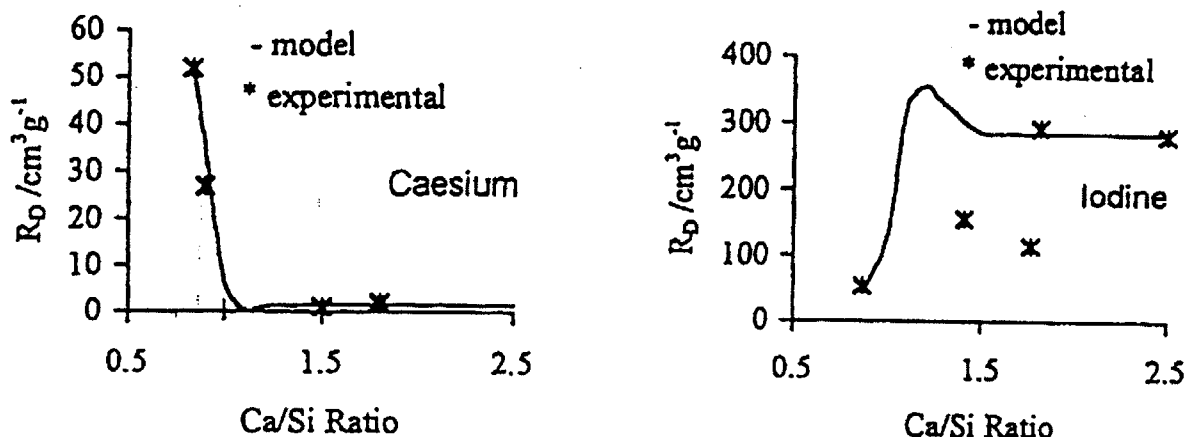


Fig. 3.11 Dependence of distribution ratios of Cs and I on Ca/Si<sup>[11]</sup>

### 3. 1. 7 本章での研究内容

今まで述べてきたように、しかしセメント水和物中の大部分を占める低結晶相の C-S-H においてはその微細構造や構造中の水分子の結合状態は未解明であり、核種が収着されるサイト・反応に関しては推察の域を出ていない。そこで本章では以下の実験を行ない、セメントへの核種収着挙動を調べた。

- (1) C-S-H の純薬合成
- (2) 溶液中に分散させた C-S-H の電位測定
- (3) C-S-H へのアルカリ金属イオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) の収着実験および  $\text{Cs}^+$  を収着させた C-S-H の NMR (核磁気共鳴) 分析
- (4) C-S-H への Sr 収着実験および逐次脱離実験

### 3. 2 C-S-H の調製

AEROSIL380(日本アエロジル株式会社)と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (特級:和光純薬)を窒素雰囲気グローブボックス中 ( $\text{N}_2$  純度 > 99.99%) でホットスターラーを用い、約  $60^\circ\text{C}$  で 1 週間加熱混合した。そして孔径  $0.45\mu\text{m}$  の親水性 PTFE フィルター(日本ミリポア株式会社)を用いたろ過により固液分離を行い、フィルター上の固相を真空乾燥させることで仕込みの Ca/Si モル比が 0.6、0.8、1.0、1.3、1.5、1.8 の C-S-H を調整した。

また作成した固相の同定を行なうため、調整した試料の XRD 分析を行なった。各々の試料は乳鉢で粉碎後、 $150\mu\text{m}$  以下に篩い分けを行い、測定に供した。X 線回折装置としてはマックスサイエンス社製の M03X 型を用いた。ターゲットには Cu を用い管電流は  $20\text{mA}$ 、管電圧は  $35\text{kV}$  とし

た。

C-S-H での測定の結果、Ca/Si 比 0.6、0.8、1.0、1.3、1.5、1.8 の全てで、C-S-H のピークが検出された。Ca/Si 比 1.5 と 1.8 の C-S-H には同時に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  のピークが観察された。これは C-S-H 合成時の未反応  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  であると思われる。また Ca/Si 比 1.5 と 1.8 の C-S-H では微弱ながら  $\text{CaCO}_3$  のピークも見られた。

### 3.3 ζ 電位測定

調製した Ca/Si モル比が 0.6、0.8、1.0、1.3、1.5、2.0 の C-S-H を純水に液固比 100mL/g で浸漬した。10 時間経過後浸漬液の上澄み液を用い、C-S-H の ζ 電位を測定した。表面電位は PEN KEM INC. の LAZER ZEE METER MODEL 501 を用いたレーザー・回転プリズム方式電気泳動法で行った。なお泳動セル中の溶液には 100mV の電圧をかけ、粒子を泳動させた。

横軸に C-S-H の Ca/Si 比を、縦軸に ζ 電位をプロットしたグラフが Fig. 3.12 である。ζ 電位は 3 回測定した平均値を、エラーバー(測定の標準偏差)と共に示した。Heath らの報告<sup>[11]</sup>と同様に C-S-H の ζ 電位は低 Ca/Si 比で負、高 Ca/Si 比で正であった。しかし Heath らの文献(引用実験データ)では等電位 Ca/Si 比が 1.0 付近であったのに対し、今回の結果では 1.3 付近であった。また ζ 電位測定中には、全体が電気泳動する方向とは逆に泳動していく粒子が確認され、本項で述べた表面電位状態はあくまで平均的な傾向であると考えられる。

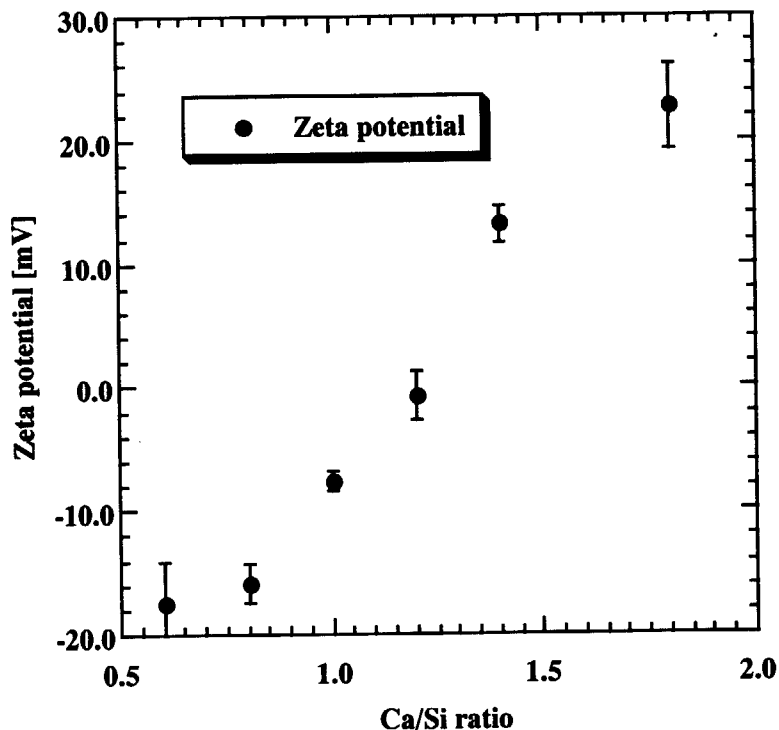


Fig. 3.12 ζ potential as a function of Ca/Si ratio

不定比に Ca、Si、H<sub>2</sub>O を含む C-S-H は低結晶性の水和物であり、その構造についてはいまだ定まったモデルがなく、幾つかの構造が提案されているのが現状である。低 Ca/Si 比の C-S-H (Ca/Si ≒ 0.85) では、CaO 層とその両側の SiO<sub>2</sub> 4 面体鎖が酸素を介して複合層を形成し、さらにその層間に Ca、H<sub>2</sub>O が存在している (tobermorite 構造)。そしてより高 Ca/Si 比の C-S-H には tobermorite 構造から SiO<sub>2</sub> 鎖がはがれたり、jennite が固溶するといった構造が提案されている。

前者の Ca/Si 比 0.85 以上の C-S-H が tobermorite 構造から表面の SiO<sub>2</sub> が減少していき Ca/Si 比が増加されるというモデルを考えた場合、bridging tetrahedra SiO<sub>2</sub> が全て取れた最終的な Ca/Si 比は 1.25 である。そこで Ca/Si 比が増加するに従い表面を覆うシリカがはがれ (0.85 < Ca/Si 比 < 1.25)、シリカの上に Ca が結合する、もしくは CaO 層がむき出しになることで余剰 Ca が増加する (Ca/Si 比 > 1.25)。その結果シリカが表面に出ているときには >SiO<sup>-</sup> で表面が負に帯電しているが、Ca/Si 比 > 1.25 では (>Si-O-Ca)<sup>+</sup> というような形で表面が正に帯電するのではないかと考えられる。ただし高 Ca/Si 比 C-S-H 表面が正に帯電することに関して、前述の Heath は C-S-H 表面の >SiOCaOH<sub>2</sub><sup>+</sup> というサイトを考えている。

加えて今回のような希薄溶液での表面電位の測定結果が、実際のセメントで想定される濃厚溶液での表面電位と異なっている可能性も考えられる。またセメントの表面電位は、マイクロには不均一な分布を持っており、静電力による核種のセメントへの吸着を考える際には平均的な表面電位を測定することだけでは不十分であることが考えられる。以上のような問題点は、今後の大きな課題のひとつであるといえる。

### 3. 4 アルカリ金属イオン収着実験

#### 3. 4. 1 実験方法

ポリプロピレン製遠沈管に C-S-H を 0.1g 計量後、窒素雰囲気グローブボックスに移しアルカリ金属イオン溶液 (水酸化物を溶解させることで調製、濃度: 10<sup>-2</sup>M、液個比: 0.1 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>) を 10mL 添加した。1 週間静置後、4000rpm で 20 分間遠心分離し、液相中の Li, Na, K に対しては ICP-OES (誘導結合型プラズマ発光分析: 島津製作所、ICPS-10004)、Cs に対しては LC (液体クロマトグラフィー、電気伝導度検出: 島津製作所、LC-VP) を用いて元素またはイオン濃度を測定した。

Cs 収着固相の NMR 分析を行なうため、ポリプロピレン製遠沈管に C-S-H を 0.1g 計量後、窒素雰囲気グローブボックスに移し純水および 0.1M CsOH 溶液、0.1M CsCl 溶液 (液個比: 0.1 m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>) を 10mL 添加した。1 週間静置後、ろ過により固液を分離した。その後フィルター上の固相をアセトンで洗浄し真空乾燥させ、<sup>29</sup>Si NMR 分析 (核磁気共鳴分析: バリアンジャパンリミテッド、Varian Unity Plus 400) を行なった。測定は核共鳴周波数 79.45 MHz で MAS-HD (マジック角回転-<sup>1</sup>H デカップル) 法により行なった。

#### 3. 4. 2 アルカリ金属イオンの収着挙動

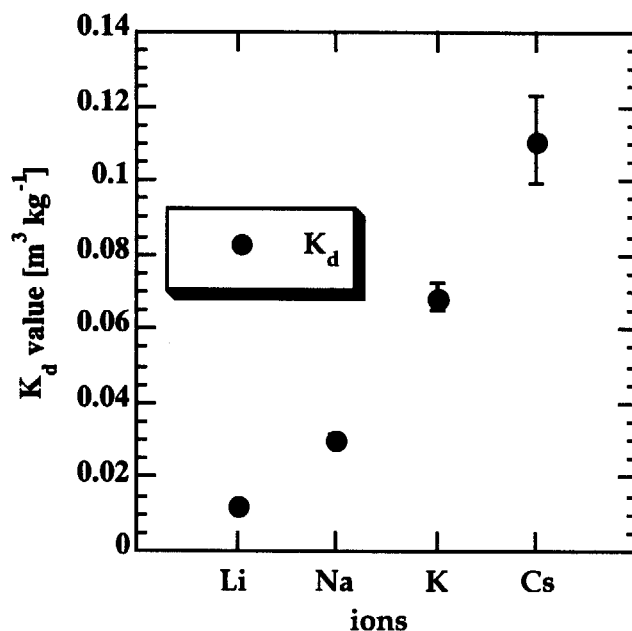
Fig. 3.13 に各々のイオンの次式により算出した K<sub>d</sub> 値を示す。

$$K_d = \frac{C_{\text{sol}}}{C_{\text{liq}}} = \frac{(C_{\text{init}} - C_{\text{liq}}) \times R}{C_{\text{liq}}}$$

ここで  $C_{\text{solid}}$  : 浸漬終了時の固相中のイオン濃度 [ $\text{mol kg}^{-1}$ ]、 $C_{\text{aq}}$  : 浸漬終了時の液相中イオン濃度 [ $\text{mol m}^{-3}$ ]、 $C_{\text{init}}$  : 浸漬開始時の液相中イオン濃度 [ $\text{mol m}^{-3}$ ]、 $R$  : 液固比  $0.1 [\text{m}^3 \text{kg}^{-1}]$ である。誤差は測定時に使用した検量線の標準偏差から評価した。

一般に粘土鉱物等でのアルカリ金属の吸着はイオン半径が大きくなるほど多くなる、すなわち  $K_d$  値が大きくなる事が知られており今回の結果は同様の傾向を示した。このような傾向を説明するにはイオンの水和半径の相違に基づく議論がしばしば行われている<sup>[13]</sup>。Table 3.1 にはアルカリ金属イオンの結晶イオン半径およびストークス半径を示した。ストークス半径とは水溶液中に存在する水和されたイオンが、ある一定の半径を持っていると考えたときの有効半径であり、イオンの移動度などの動的性質に流体力学モデルを適応して求められた値である。仮に吸着されたアルカリ金属イオンが C-S-H 表面に存在する  $\text{SiO}^-$  といった負電荷を持つサイトに対して静電的な作用で吸着すると考えると、その結合力は水溶液中のイオンの半径に反比例することが推測される。従って水溶液中のイオン半径が小さい程より多く吸着されることになる。Table 3.1 を見ると結晶イオン半径と反対に  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$  という順序でストークス半径は小さくなっており、このストークス半径が小さくなるほど  $K_d$  値が大きくなる、すなわち吸着能が上がるという今回の結果は以上の様な議論で定性的には良く説明できる。

ただし  $\text{K}^+$  や  $\text{Cs}^+$  といった結晶イオン半径の大きなイオンでは、本来結晶イオン半径  $r_c$  に水和水の大きさを加えた数値に相当するストークス半径  $r_s$  が、結晶イオン半径  $r_c$  を下回るといった事が知られている。このことは、結晶イオン半径の小さな  $\text{Li}^+$  や  $\text{Na}^+$  では水和水がイオンと強固な結合を有しイオン周辺に強固な構造を形成するのに対し、結晶イオン半径が大きな  $\text{K}^+$  や  $\text{Cs}^+$  では、イオン周辺の水和水がよりルーズに結合し、結果としてバルクの溶液よりも乱れた構造を持つ事に起因している事が知られている。このようなマイクロなイオン水和構造の相違が、イオンの C-S-H への吸着構造にどのように反映されるかといった事は今後の研究課題だと考えられる。

Fig. 3.13 Distribution ratio  $K_d$  of alkali metal ions on C-S-HTable 3.1 Crystal radius ( $r_c$ ) and Stokes radius ( $r_s$ ) of alkaline metal ions<sup>[13]</sup>

イオン	$r_c$ [pm]	$r_s$ [pm]
Li <sup>+</sup>	73	240
Na <sup>+</sup>	116	180
K <sup>+</sup>	152	130
Cs <sup>+</sup>	181	120

### 3. 4. 3 イオン収着に伴う C-S-H 微細構造の変化

C-S-H 中に存在すると考えられる Si-O 結合様式の模式図を Fig. 3.14 に示す。不定比に Ca、Si、H<sub>2</sub>O を含む C-S-H は低結晶性の水和物であり、その構造については未だ定まったモデルがなく、幾つかの構造が提案されているのが現状である。一般的には CaO 層とシリカ鎖およびその層間に存在する Ca<sup>2+</sup>イオン、水分子から成る tobermorite 構造を基本構造とし、このような層とシリカ鎖が短い周期で無秩序に入り組んで形成しているのではないかと考えられている。このようなアモルファスに近い C-S-H の構造を調べるためには <sup>29</sup>Si NMR 分析が有効であり、数多くの研究がな



されている。

Fig. 3.15 は純水および 0.1M CsOH 溶液、0.1M CsCl 溶液に浸漬した C-S-H の  $^{29}\text{Si}$  NMR 分析結果である。また Table 3.2 では観察された化学シフトのピーク位置、および全ピークでの総和に対する各ピークの面積比を記載した。スペクトルを見ると  $Q^2_L$  および  $Q^1$  は非常にブロードなピークとなっていた。これらのピークに関しては前者では例えば  $Q^3$ 、後者では  $Q^0$  といったピークをも含めて評価している可能性も考えられ、具体的な構造の変化に対して議論を進めるには、今後さらにピーク分離について検討が必要だと考えられる。

各ピークの面積比に関しては純水に浸漬したものに比べ CsOH 溶液、CsCl 溶液に浸漬した C-S-H の  $Q^2$  が減少し、 $Q^2_H$  が増加するという結果となった。このことより  $\text{Cs}^+$  が吸着することにより、C-S-H になんらかの構造変化が生じている可能性が示唆された。C-S-H への陽イオン吸着挙動に関しては、C-S-H 固相表面での Si-O 官能基でのイオンの吸脱着として議論される事が多いが、 $^{29}\text{Si}$  に異なった化学シフトを持つ物が存在すると言うことは、それらの Si 原子核周辺の電荷密度が異なっていることを意味し Si-O という官能基が持つ結合力も同様に異なっている事が予想される。従って今後は、このように異なった結合エネルギーを持った官能基が不均一に分布している固相表面への核種吸着挙動を明らかにする必要があると考えられる。

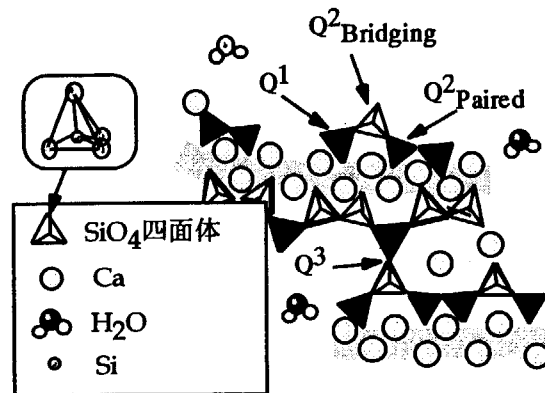
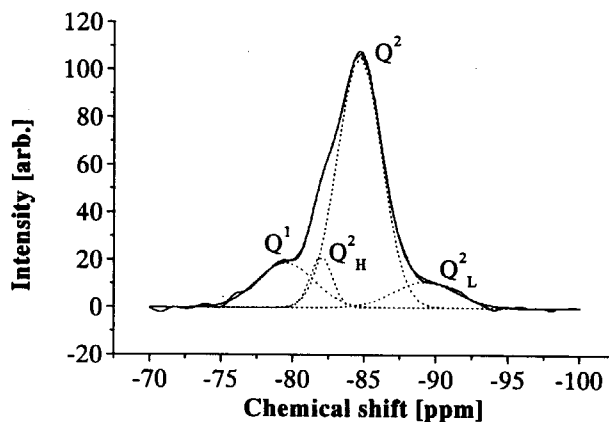
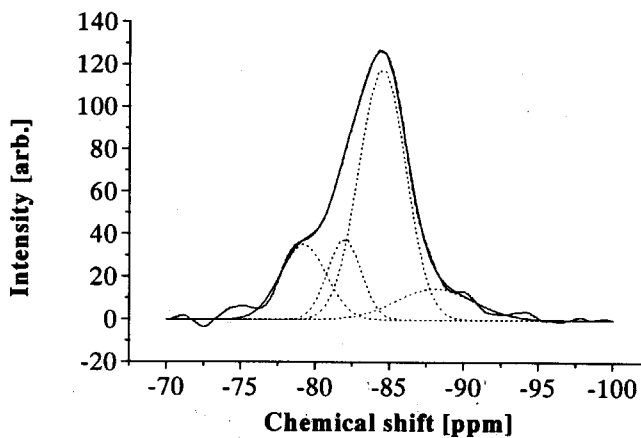


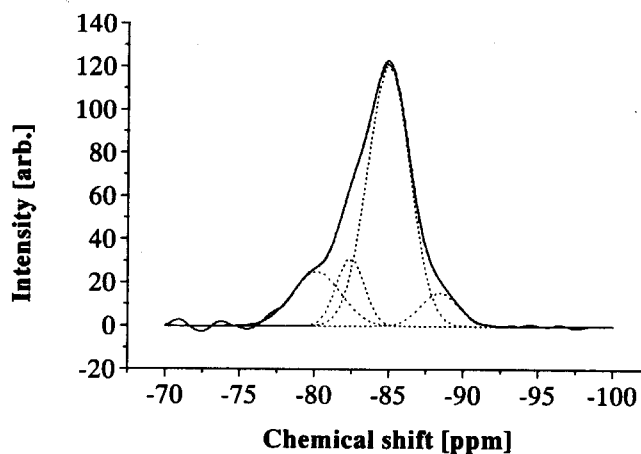
Fig. 3.14 Bonding style of Si-O in C-S-H



a) Sample immersed in pure water



b) Sample in 0.1M CsOH solution



c) Sample in 0.1M CsCl solution

Fig. 3.15  $^{29}\text{Si}$  NMR results of C-S-H in various solutions

Table 3.2 Chemical shift and peak area in  $^{29}\text{Si}$  NMR

サンプル	$Q_1$		$Q_H^2$		$Q^2$		$Q_L^2$	
	$\delta$	A	$\delta$	A	$\delta$	A	$\delta$	A
	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]
純水	-79.5	15.5	-82.0	6.8	-84.6	67.9	-89.2	9.8
CsOH溶液	-79.2	16.9	-82.0	13.2	-84.5	57.9	-88.1	11.9
CsCl溶液	-80.1	15.7	-82.4	11.2	-85.0	65.6	-88.4	7.5

### 3. 5 C-S-H への Sr 収着 / 逐次脱離実験

#### 3. 5. 1 実験方法

Ca/Si 比 0.8、1.0、1.3、1.5、1.8 の C-S-H を、粒径 75~150 $\mu\text{m}$  に篩い分けした。そして液固比 100[mL g $^{-1}$ ] で  $1.00 \times 10^{-3}$  [mol L $^{-1}$ ] の Sr 溶液 ( $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を純水に溶解することにより調整) に浸漬した。20 日後、孔径 0.45 $\mu\text{m}$  の PTFE フィルターでろ過することにより、固液分離を行った。これらの操作はすべて室温の窒素雰囲気グローブボックス ( $\text{N}_2$  純度 > 99.99%) の中で行なった。なお 20 日で収着が平衡に達する事は、別途確認を行なった。

逐次脱離実験は、固液分離した固相に対し以下の手順で行った。

- ① フィルター上の固相を 20mL の純水を通すことで洗浄した。
- ② 純水洗浄後の固相を 20mL の 0.01M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  溶液を通すことで洗浄した。
- ③ 0.01M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  溶液で洗浄後の固相を 20mL の 0.1M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  溶液を通すことで洗浄した。
- ④ 容器に 10mL の 0.1M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  溶液を入れ、フィルターユニットから取り出したフィルターを洗浄した。さらにフィルター上に固相が残らないように、10mL の 0.1M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  でフィルターを洗浄した。そしてこの溶液と固相の入った容器を 1 分間振とう後、孔径 0.45 $\mu\text{m}$  の PTFE フィルターでろ過した。
- ⑤ フィルター上の固相を 20mL の 0.05M EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid) 溶液を通すことで洗浄した。
- ⑥ EDTA 溶液洗浄後の固相を 20mL の 1N  $\text{HNO}_3$  を通すことで洗浄した。そして脱離液に対し、ICP (島津製作所: ICPS-10004) による Sr 濃度測定を行った。

## 3. 5. 2 収着実験の結果

各々の固相での収着性能を評価する為、分配係数  $K_d$  [ $\text{mL g}^{-1}$ ] を求め Fig. 3.16 にプロットした。

C-S-H に対する Sr の分配係数  $K_d$  は、Ca/Si 比が 1.8 の際に  $25.5[\text{mL g}^{-1}]$  と最小の値をとり、Ca/Si 比 0.8 の際に  $676[\text{mL g}^{-1}]$  と最大の値をとった。このように Ca/Si 比が減少するに従い、Sr の分配係数  $K_d$  は増加した。すなわち Ca/Si 比が小さくなるに従い収着性能が大きくなるという結果になった。

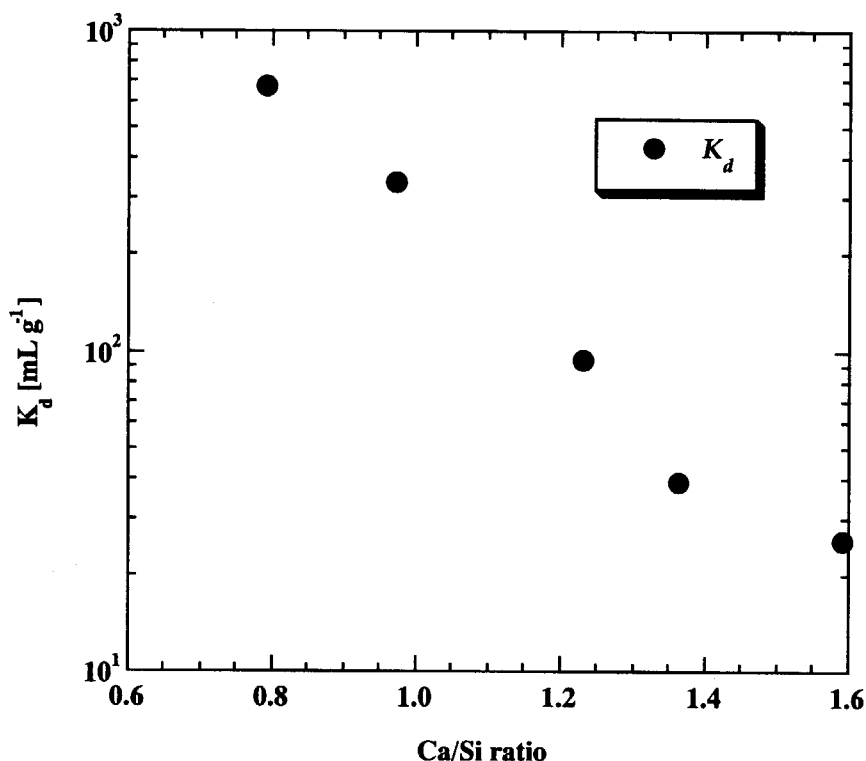


Fig. 3.16 Distribution ratio of Sr for C-S-H

## 3. 5. 3 逐次脱離実験結果

逐次脱離実験の測定結果を Fig. 3.17 に示す。カラムのキャプションに示した数字は、実験方法中の脱離実験手順で割り振った数字と対応している。Fig. 3.17 には収着した Sr の総量に対する各々の脱離手順での脱離比を、C-S-H の Ca/Si 比に対してプロットしたグラフを示した。Fig. 3.18 の中には総脱離率が 1 を超えるものもあった。そこで、Sr 濃度測定時における検量線の標準偏差 ( $5 \times 10^{-6} \text{mol L}^{-1}$ ) より、総脱離率の算出過程 (脱離液の測定、各々の液での脱離率の計算、これら脱離率の足し合わせ) で生ずる誤差を評価した。すると Ca/Si 比 1 の C-S-H 以外では誤差範囲内であり、C-S-H1.0 でも誤差  $\pm 0.05$  に対し総脱離率が 1.08 であるため、総脱離率が 1 を超えるのは計測誤差によるものと考えられる。

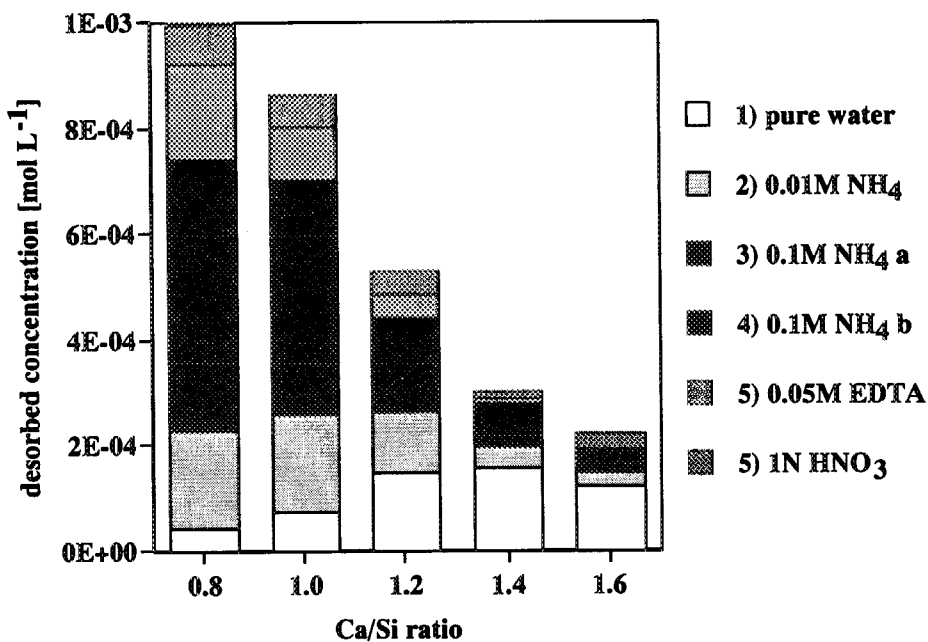


Fig. 3.17 Amount of Sr desorbed from C-S-H in sequential desorption experiment

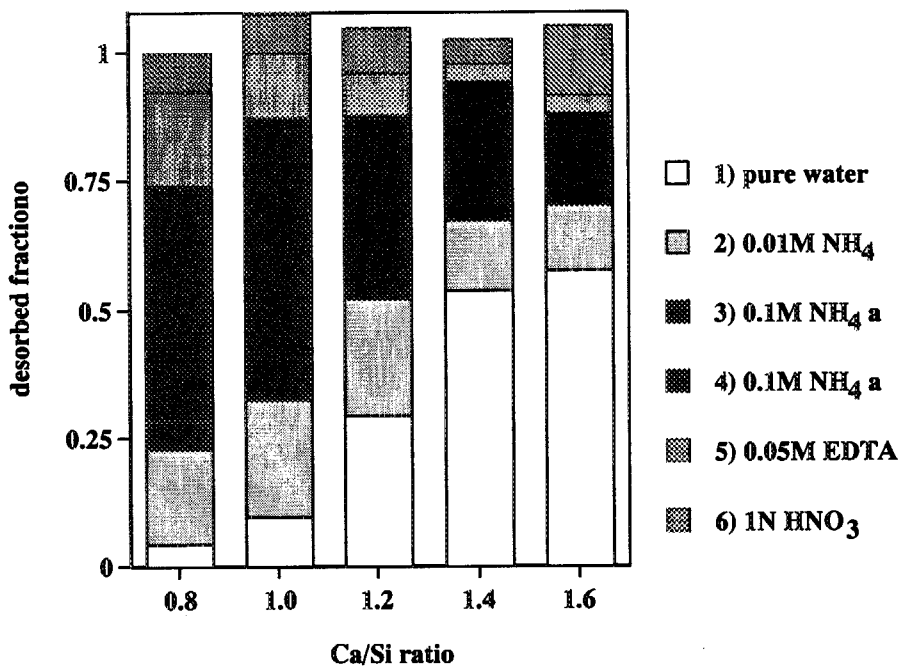


Fig. 3.18 Ratio of desorbed amount of Sr in sequential desorption experiment

C-S-H の構造を考えると陽イオンの収着機構として次の3つのプロセスが想定される。

- ① C-S-H 表面への水素結合や van der waals 吸着といった弱い吸着。
- ② C-S-H 表面に存在する $\equiv\text{SiO}^-$ サイトへの静電吸着。
- ③ CaO 層中 Ca との交換反応。

そこで本研究では様々な脱離実験を行った結果、弱い吸着に対しては純水での脱離、表面の $\equiv\text{SiO}^-$ サイトへの静電的吸着に対しては $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液での脱離、CaO 層中 Ca との交換反応に対しては EDTA 溶液、 $\text{HNO}_3$ での脱離が相当すると考え、これらの脱離試薬を用いた逐次脱離実験を提案した。

今回の脱離実験(Fig. 3.18)では、高 Ca/Si 比 C-S-H では純水による脱離の割合が多く、Ca/Si 比が 1.4 や 1.6 の C-S-H では 50%以上の Sr が純水により脱離された。一方低 Ca/Si 比 C-S-H では $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液での脱離が大半を占め、その脱離比は Ca/Si 比 0.8 では約 70%であった。従って C-S-H への Sr の収着は高 Ca/Si 比では弱い吸着が主で、低 Ca/Si 比では静電的な吸着が主要になることが考えられた。またいずれの C-S-H においても EDTA 溶液や $\text{HNO}_3$ 溶液での脱離が 10~20%見られ、Sr が CaO 層中に取り込まれる可能性が指摘された。

Sr の化学種を地球科学計算コード PHREEQE を用いて計算した結果を Fig. 3.19 に示す。Ca/Si 比が 0.6 や 0.8 の C-S-H の溶解液で見られる 10 程度の pH では、 $\text{Sr}^{2+}$ が 99.9%以上を占めている。しかし Ca/Si 比が 1.5 程度で見られる 12.5 付近の pH では $\text{Sr}^{2+}$ 以外に $\text{SrOH}^+$ という化学種が約 10%存在する。この $\text{SrOH}^+$ の増加により表面への弱い吸着量が増加し、Fig. 3.18に見られた Ca/Si 比が大きくなるに従い純水での脱離量が増加することにつながったのではないかと思われる。

金属イオンはアクア錯体であるよりも、ヒドロキソ錯体であるほうが、固液界面での吸着量が多いことが知られている<sup>[12]</sup>。ヒドロキソ錯体では、中心原子と水和水の相互作用が弱く、より親水性が高くなることが原因の一つと考えられている。高 Ca/Si 比 C-S-H において、弱い吸着が主要な役割を果たすのには、このような Sr の化学種の変化が影響を及ぼしている可能性が考えられる。

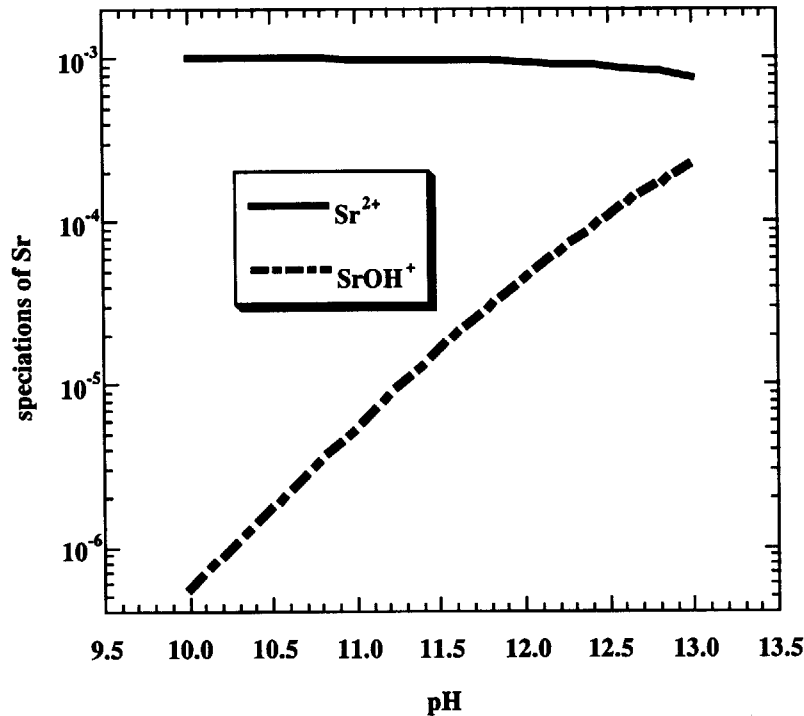


Fig. 3.19 Sr speciation as a function of pH

さらに高 Ca/Si 比 C-S-H において表面への弱い吸着が増加する理由としては、次に述べる C-S-H の構造変化があげられる。低 Ca/Si 比の C-S-H では  $\text{SiO}_2$  鎖が表面に存在していると考えられるが、高 Ca/Si 比の C-S-H では CaO 層が表面にむき出しになるもしくは  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の微結晶が形成されることが考えられる。この CaO 層の表面は Ca-OH という水酸基を表面に出した形態を取ると考えられ、この Ca-OH サイトと Sr イオンとの間で水素結合や物理吸着が生じるのではないかと推察される。

本実験に供した C-S-H のと電位測定の結果は低 Ca/Si 比で負の値をとり、高 Ca/Si 比で正であった。本節の逐次脱離実験において、低 Ca/Si 比 C-S-H では  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  溶液での脱離が 70% 程度となり、高 Ca/Si 比では 20% 程度となったのは、このような表面電位の違いに起因しているものと思われる。但しと電位測定の結果表面が正に帯電している高 Ca/Si 比においても、わずかではあるものの静電吸着に対応していると思われる  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  溶液での脱離が見られたことは、高 Ca/Si 比 C-S-H 表面が不均一に帯電しており、平均的な電位が正であっても負の電位を持つサイトを持つことを表していると考えられる。

C-S-H 表面で負の電位を形成するのが  $>\text{SiO}^-$  基であることは、C-S-H の構造から見ても妥当であると考えられるが、一方正の電位を生じさせる機構として  $>\text{SiOH}_2^+$  や  $>\text{SiOCaOH}_2^+$  のような表面に  $\text{H}^+$  を過剰に有した官能基が形成されるという考えは、強アルカリ性であり溶液中  $[\text{H}^+]$  濃度が低い C-S-H 溶解溶液では可能性が低い。むしろ  $>\text{SiO}^-$  が存在する固液界面で  $\text{Ca}^{2+}$  イオンが Stern 面<sup>[4, 5]</sup> に濃縮し、結果として生じる  $>\text{SiOCa}^+$  とした表面サイトにより電位が決定されている、という

表面状態の方が妥当性が高いと思われる。Ca<sup>2+</sup>イオンの Stern 面での濃縮は、時間あるいは空間で平均をとれば滑り面<sup>[12]</sup>が正に帯電するように作用するが、おそらく局所的、瞬間的には Ca<sup>2+</sup>イオンの濃縮が十分ではなく、負の電位をもった滑り面を形成することがあると推察される。すなわち C-S-H 表面が不均一に帯電することが考えられる。

本研究によりこのような表面での帯電の不均一性といった観点での研究が必要であることが示唆された。今後は実際の C-S-H やセメント表面構造を明らかにできる実験手法を用いて、表面での電位生成メカニズムを解明する必要がある。

CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 溶液での脱離機構は、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンと置換することで Sr<sup>2+</sup>イオンが放出されることであると考えられる。表面>SiO<sup>-</sup>への陽イオンの収着には、水和イオンの形で C-S-H 表面の拡散層（帯電した固相の周囲に形成される、表面とは逆の電荷をもったイオン濃度が高くなる層）に存在している形態、表面>SiO<sup>-</sup>へ水和イオンの形態で結合する外圏錯体の形態、および表面の O<sup>-</sup>と Sr<sup>2+</sup>がイオン結合や共有結合を生成する内圏錯体が考えられる。今回の逐次脱離実験だけでは、このような収着の形態までは明らかにできない。そこで今後分光法等の手段で、実際の収着形態を明らかにする実験を行なう必要がある。

既往の研究<sup>[11]</sup>では、Fig. 3.16 で見られた C-S-H への Sr 分配係数の Ca/Si 比依存性が、C-S-H 表面電位に起因する静電的吸着のみにより説明されている。しかし本研究の結果より、C-S-H の収着には静電的吸着以外にも表面への弱い吸着および固相への取り込みの寄与が大きいことが示された。

### 3. 6 まとめ

セメント構成成分であり Ca/Si 比により構造が変化する C-S-H への核種収着機構を調べた結果、

1. Ca との置換、SiO<sub>2</sub> 基との結合、イオン交換などの機構が競合している可能性があること、
2. C-S-H 表面の官能基分布や帯電の不均一性の存在が示唆され、収着現象の定量評価を行なう際、このような不均一性を取り入れる事が重要であること、が明らかとなった。

### 参考文献

- [1] 田中 知, 他: “放射性廃棄物処分システムにおいてセメントに期待される役割”, 日本原子力学会誌 39, 1008 (1997).
- [2] 荒井 康夫: “セメントの材料化学”, (改訂 2 版), 大日本図書 (1991).
- [3] 岡村 隆吉: “セメント水和物の形態” セメント・コンクリート, 520, 50(1990).
- [4] H. F. W. Taylor, : “CEMENT CHEMISTRY “, 2<sup>nd</sup> edition, Thomas Telford Services Ltd (1997).
- [5] A. Atkinson, and R. M. Guppy, : “Evolution of pH in a Radwaste Repository : Leaching of Modified Cements and Reactions with Groundwater”, AERE R 12961 (1989).
- [6] F. P. Glasser, D. E. Macphee, and E. E. Lachowski, : “Solubility Modelling of Cements : Implications for Radioactive Waste Immobilisation”, *Mat. Res. Soc. Symp.*, 84, 331(1987).
- [7] E. J. Reardon, : “Problems and Approaches to the Prediction of the Chemical Composition in Cement/Water Systems”, *Waste Management*, 12, 221 (1992).
- [8] U. S. Berner, : “Evolution of Pore Water Chemistry during Degradation of Cement in a Radioactive



- Waste Repository Environment”, *Waste Management*, 12, 201(1992).
- [9] J. C. Westall, J. L. Zachary, and F. M. M. Morel : “MINEQL : a computer program for the calculation of the chemical equilibrium composition of aqueous systems”, Ralph M Parsons Lab., Tech. Rep. No. 18, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA (1976).
- [10] D. L. Parkhurst, D. C. Thorstenson, and L. N. Plummer : “PHREEQE - A computer program for geochemical calculations”, U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report 80-96 (1990).
- [11] T. G. Heath, D. J. Ilett, C. J. Tweed.; "Thermodynamic Modeling of the Sorption of Radioelements onto Cementitious materials," *Mat. Res. Soc. Proc.*, 412, 443(1996).
- [12] Werner Stumm, J. J. Morgan 著, 安部善也, 半谷高久訳 : “一般水質化学”, 共立出版株式会社 (1974).
- [13] 大瀧 仁志 著 : “イオンの水和”, 共立出版株式会社(1990).

#### 4. 粘土鉱物表面における吸着

##### 4. 1 はじめに

##### 4. 1. 1 ハイドロタルサイト

地層処分システムの安全性向上という観点においては、陰イオンの保持、遅延がもっとも大きな課題となっており、積極的に人工バリアシステムに陰イオン保持能を持たせることが必要であることがわかる。しかしながら、現在までのところまだ陰イオン保持という観点から妥当と考えられる人工バリア材が少ないのが現状である。このような背景から、本研究では人工バリア材の一つの可能性として、その高い陰イオン保持能から高い注目を集めている機能性粘土鉱物“ハイドロタルサイト(以下 HT)”に着目した。

HT は  $CdI_2$  型結晶の水酸化物からなる層状水酸化物(Layered Double Hydroxides: LDH)であり、一般的に  $Mg_6Al_2(OH)_{16}X \cdot 4H_2O$  (X は陰イオン)という組成を持っていることが知られている。HT の層状構造は brucite-layer と呼ばれる  $Mg(OH)_2$  の単一層の重ね合わせから構成されており、結晶構造中の  $Mg(II)$ の一部が  $Al(III)$ に異原子置換することにより、層に正の電荷が発現する。この電荷により HT は層間に陰イオンを保持することが可能となるため、 $Fe_2O_3$  や  $Al_2O_3$  等の一般的な酸化物にくらべ、より高い陰イオン保持能を持つものと考えられる<sup>[1]</sup>。また、層間陰イオンには選択性があることが既往の研究からわかっており<sup>[2]</sup>、天然に存在する HT は通常  $CO_3^{2-}$ を層間に保持していることが知られているが、さまざまな層間陰イオンを層間にもつ HT を合成することが可能であることがわかっているため、HT に対する陰イオンの吸着特性を積極的に変化させることが可能となる。

##### 4. 1. 2 地層処分の対象となるヨウ素の化学種

放射性廃棄物処分においては陰イオン、とくに  $^{129}I$  の挙動が重要な問題となる。地層処分システムを考慮した場合、たとえば高レベル放射性廃棄物(HLW)のような深部地層中での地層処分システムにおいては、周辺雰囲気は還元性であることが考えられる。しかしながら、 $^{129}I$  が最も多く含まれると考えられる TRU 廃棄物の処分は、HLW よりも浅い地層中において行われる可能性が高く、深部地層に比べ周辺雰囲気の酸化性がより高くなることが推測される。また、TRU 廃棄物の処分システムでは、システムの構造材に吸着能の高さや、溶解してアルカリ性となる特性を利用して放射性廃棄物の溶解度を下げるといふねらいがあることから、セメント系材料が用いられることが検討されており、長期にわたる処分の中に施設周辺の pH は高くなることが予想される。これを踏まえると、ヨウ素の pH-Eh 線図から、地層中において I は、還元性雰囲気においては  $I^-$ 、酸化性が高くなると  $I^-$ に加えて  $IO_3^-$ という化学形態をとることが予想される。

現在までに  $I^-$ の保持を目的として、ハイドロタルサイトを地層処分システムに利用することを検討した研究が行なわれている。また、 $I^-$ は 1 価の単原子ハロゲンイオンであるため、 $I^-$ と HT の相互作用を考えた場合、現在までに数多く行われている HT と  $Cl^-$ 、 $Br^-$ などのハロゲンイオンと HT との相互作用に関する研究より、系統的に吸着機構を検討することが可能となる。しかしながら、先述したように処分場の酸化還元電位は様々な値をとることが考えられるため、 $I^-$ のみをターゲットとした安全評価では不十分であり、 $IO_3^-$ をターゲットとした安全評価が必要不可欠であると考えられる。

さらに、HTと陰イオンの相互作用においては $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ のようなオキソ酸イオンの挙動は通常考えられるイオン半径や実効電荷などによる系列的に評価では不十分であることが示唆されていることから<sup>[2]</sup>、HTを陰イオン保持材として用いることを考えた場合、 $\text{IO}_3^-$ とHTの間の収着機構を解明することは必要不可欠であるといえる。

以上の理由から、本研究では陰イオンとしてIの化学種のなかでもとくに $\text{IO}_3^-$ をとりあげて研究を行うこととした。

## 4. 2 収着実験

### 4. 2. 1 概要

#### (1) 収着の時間依存性

一般的に、収着反応に関する知見は平衡論的な観点からの評価がなされている。しかしながら、実際の地下水中では地下水が流水であり、収着反応が平衡に達していない場合も考えられる。そのため、地層処分の安全評価という観点から、収着の動的過程を定量的に評価することが重要となる。また、界面活性剤と無機鉱物表面の吸着のように表面での静電的な吸着により瞬時平衡に達する反応や、層状粘土鉱物の一種であるモンモリロナイトに対する陽イオンの交換反応のようにその層状構造から平衡に達するまでに1週間以上の時間を要する反応まで様々であり、収着速度から得られる反応機構に関する情報は多い。そこで本研究では、 $\text{HTCO}_3$ および $\text{HTNO}_3$ に対して $\text{IO}_3^-$ 収着速度を評価し、収着機構に関する知見を得ることを目的とした。

#### (2) 収着等温線

固相-液相での収着系において、一般に収着量は液相中の吸着質の濃度および温度に依存し、それらの量的関係から吸着質-吸着媒相互作用の基本的な特性を知ることができる。とくに等温条件下において、液相における吸着質の平衡濃度に対し収着媒に対する収着量をプロットしたものは収着等温線(sorption isotherm)と呼ばれ、曲線の形状から吸着質-吸着媒間の物理的、化学的性質を知ることができる<sup>[3]</sup>。本研究では、 $\text{HTCO}_3$ 、 $\text{HTNO}_3$ 双方の固相に対しての収着等温線を取得し、収着機構に関する検討を行った。

#### (3) 逐次脱離実験

収着機構を明らかにするには、 $\text{IO}_3^-$ がHTのどのサイトにどれくらい収着しているかを知る必要がある。収着形態を知る方法として、固相表面に対する核種の収着を知るために、収着後の固相を直接SEMやTEM等で見する方法<sup>[4]</sup>や、固相表面をXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)などで見する方法が現在までに報告されている。しかしながらHTのような粘土鉱物における収着では、固相表面に対する収着のみならず、固相内部の層間に対する収着が生じる可能性が高く、上記のような直接観察を行うことは不可能である。固相内部の収着メカニズムを直接的に観察する方法として、EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)やNMR(Nuclear Magnetic Resonance)による測定が行われることが多いが、これらの方法にも多くの困難が存在する。たとえばEXAFSに関しては高エネルギーのX線源を必要とすることや、低濃度での測定が困難であること、得られる結果がスペクトル解析コードに多少なりとも依存することなどの問題がある。また、NMRに関しては特定の原子番号をもつ原子のみの測定しか行えないことから、放射性同位元素の使用など様々な工夫が必要となる。

このような固相分析機器を用いる方法とは別に、核種を収着させた収着固相に数種類の試験溶液を逐次加えていくことで試薬と脱離される核種の関係から核種の収着形態に関する知見を得る方法が、おもにナチュラルアナログの分野で用いられている。本研究では、その層状構造から複雑な収着機構が想定されるハイドロタルサイトに対し、 $\text{IO}_3^-$ とは収着の優先性が異なると考えられる数種の陰イオンを含む脱離試薬をもちいた逐次脱離実験をおこない、どのような収着機構によって収着しているかを明らかにしていく。

#### 4. 2. 2 実験方法

##### (1) ハイドロタルサイトの合成

収着媒となるハイドロタルサイト(HT)の準備を行なった。既往の研究から、層間に保持している陰イオンの種類により収着の挙動が異なることがわかっているため、本研究では、HT に対する  $\text{IO}_3^-$  に対するより詳細な収着機構を検討するために、層間に存在する陰イオンの異なる2種類のHTを用いることとした。既往の研究から、HT層間に対する優先性をもっとも高いとされる陰イオンは  $\text{CO}_3^{2-}$  である<sup>[1]</sup>。また、炭酸イオン共存下における実用を考慮した場合、収着反応において  $\text{CO}_3^{2-}$  が  $\text{IO}_3^-$  と競合することが考えられる。このため、固相の1種類として層間に  $\text{CO}_3^{2-}$  を保持したHT(以下  $\text{HTCO}_3$ )を用いた。 $\text{HTCO}_3$  に関しては、協和化学工業製、粒系  $1\mu\text{m}$  のものを購入、XRDにより  $\text{HTCO}_3$  であることを確認の後使用した。

既往の研究から、HT層間に対する陰イオンの優先性は  $\text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$  となっていることが知られている。このため、もう1種類の固相として、層間に  $\text{NO}_3^-$  を保持したHT(以下  $\text{HTNO}_3$ )を用いた。 $\text{HTNO}_3$  に関しては、宮田らの研究に基づき、以下の手法で合成した。

先述したように、HT層間に対する陰イオンの優先性は  $\text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^-$  であるため、合成する  $\text{HTNO}_3$  に対する  $\text{CO}_3^{2-}$  の混入を防ぐことを目的に、実験は全てグローブボックス中、 $\text{N}_2$  雰囲気の下で行なった。まず、 $\text{N}_2$  ガスで3時間バブリングを行なうことにより脱炭酸処理をした超純水 1l 中で、液中での濃度が  $0.75\text{M Mg}(\text{NO}_3)_2$  および  $0.25\text{M Al}(\text{NO}_3)_2$  となるよう  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_2$  を溶解した。その後、 $\text{pH}=10$  に保った  $200\text{ml}$  の  $\text{NaOH}$  溶液中に上記の溶液を滴下した。滴下はマグネティックスターラによる攪拌の下で行い、滴下による  $\text{pH}$  の変化を逐次  $\text{NaOH}$  および  $\text{HNO}_3$  による調整によって  $\text{pH}=10$  になるよう調整した。以上の過程によりゲル状の  $\text{HTNO}_3$  を得た。その後、濾紙によってゲルを溶液と分離し、脱炭酸処理を行なった超純水で複数回洗浄した。

洗浄後、 $75\pm 2^\circ\text{C}$  に保った恒温槽中で24時間の乾燥を行い、 $\text{HTNO}_3$  の結晶を得た。XRDにより固相の分析を行ない、 $\text{HTNO}_3$  であることを確認した。

##### (2) 収着の時間依存性評価

実験はバッチ法によって行なった。 $\text{N}_2$  雰囲気グローブボックス中、室温条件下において以下の手順で実験を行なった。 $\text{HTCO}_3$  粉末および  $\text{HTNO}_3$  粉末  $0.10\text{g}$  と  $\text{N}_2$  ガスバブリングにより脱炭酸処理を行った  $\text{KIO}_3$  溶液 ( $5\times 10^{-2}\text{M}$  および  $1\times 10^{-1}\text{M}$  の2種類)  $10.0\text{ml}$  とを  $15\text{ml}$  ポリプロピレンチューブ中にて混合した。適切な浸漬時間ののち、メンブランフィルタを用いて固液を分離し、液相中の I 濃度を ICP で測定することによって、液相平衡濃度を評価した。また、 $\text{KIO}_3$  溶液のみを加えたブランク試料についても同様の測定を行い、両者の液相平衡濃度の差を取ることで収着量を評価した。なお、収着の間、すべての試料には1日1回のハンドシェイクを加えた。また、 $\text{HTCO}_3$ 、 $\text{HTNO}_3$  それぞれの試料のうち、浸漬濃度  $0.10\text{M}$  の試料に関しては ICP による濃度測

定に加え、イオンクロマトグラフィーによる  $\text{IO}_3^-$  化学種変化の確認実験を行い、収着前後において液相中の  $\text{IO}_3^-$  化学種の変化が生じていないことを確認した。なお、実験はすべての試料について3サンプルづつ準備し、実験誤差の評価をおこなった。

### (3) 収着等温線の取得

収着等温線の取得に関しても、時間依存性評価と同様の手法を用い、以下の手順で実験を行なった。 $\text{N}_2$  雰囲気グローブボックス中において  $\text{HTCO}_3$  粉末および  $\text{HTNO}_3$  粉末 0.10g と  $\text{N}_2$  ガスバブリングにより脱炭酸処理を行った  $\text{KIO}_3$  溶液 ( $1 \times 10^{-5} \text{ M} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ M}$ ) 10.0ml と混合し、後述する時間依存性評価の結果を踏まえ、 $\text{HTCO}_3$  に関しては1週間後、 $\text{HTNO}_3$  に関しては40日後に固液を分離し、液相平衡  $\text{IO}_3^-$  濃度をブランク試料と比較することにより室温での収着等温線を取得した。

### (4) 逐次脱離実験

収着の時間依存性評価および収着等温線の取得と同様、逐次脱離実験に関しても、実験はすべて  $\text{N}_2$  雰囲気のグローブボックス中において、以下の手順で実験を行なった。 $\text{HTCO}_3$  粉末および  $\text{HTNO}_3$  粉末 0.10g と  $\text{N}_2$  ガスバブリングにより脱炭酸処理を行った  $\text{KIO}_3$  溶液 ( $5 \times 10^{-2} \text{ M}$  および  $1 \times 10^{-1} \text{ M}$  の2種類) 10.0ml とをポリプロピレン製の遠沈管中で混合した。 $\text{HTCO}_3$ - $\text{IO}_3^-$  収着系の試料に関しては7日間、 $\text{HTNO}_3$ - $\text{IO}_3^-$  収着系の試料に関しては20日間の浸漬ののち、4000rpm, 30min の遠心分離を行い、上澄みを除去することにより固液を分離した。

分離後、まず  $\text{N}_2$  によって3時間バブリングを加えた超純水 10ml を加え1時間浸漬後、4000rpm, 30min の遠心分離を行い、固液を分離した。分離した液相中の  $\text{I}$  濃度を ICP によって測定し、純水による脱離量を評価した。その後、0.1M  $\text{NaNO}_3$  溶液、0.1M  $\text{KCl}$  溶液の順序でそれぞれ脱離実験を行い、脱離量を評価した。

HT に対する陰イオン収着の選択性に関する既往の研究から、陰イオンの選択性が  $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{CO}_3^{2-}$  となっていることが明らかになっている。また、既往の研究から、表面に対してクーロン力などで弱く収着しているものが純水によって脱離してくることがわかっている。純水によって脱離される  $\text{IO}_3^-$  には純水浸漬による液相平衡  $\text{IO}_3^-$  濃度変化により脱離してくる弱い収着ではない  $\text{IO}_3^-$  が含まれている可能性があるが、本研究では脱離時間を1時間に設定しており、 $\text{HTCO}_3$  および  $\text{HTNO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  収着の平衡到達時間に比べて短いことから、影響は小さいものと考えられる。ただし、現在のところこれを区別する方法はないため、本研究では純水によって脱離される  $\text{IO}_3^-$  を弱い収着によるものと考えて実験結果を評価することにした。

以上のような考えに基づいて、本研究ではそれぞれの脱離試薬によって脱離されてくる  $\text{IO}_3^-$  の割合を求めることにより、収着している  $\text{IO}_3^-$  の収着機構に関する知見を得ることを目的とした。

## 4. 2. 3 結果および考察

### (1) 収着の時間依存性評価

初期  $\text{IO}_3^-$  濃度 0.10M の試料における、 $\text{HTCO}_3$  および  $\text{HTNO}_3$  収着の時間依存性評価の結果を Fig. 4.1 に示す。この結果、 $\text{HTCO}_3$  収着系では平衡到達時間は3時間程度であった。一方、 $\text{HTNO}_3$  収着系では平衡到達時間は168時間~480時間程度であり、 $\text{HTCO}_3$  に比べ2桁程度大きいことがわかった。

このことから、 $\text{HTCO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着機構と  $\text{HTNO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着は異なる機構であると考えられた。

## (2) 収着等温線

室温における  $\text{HTCO}_3$  および  $\text{HTNO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着等温線を Fig. 4.2, Fig. 4.3 に示す。 $\text{HTNO}_3$ - $\text{IO}_3^-$  収着系に対して Langmuir 式を適応した結果、Langmuir 式に対して誤差 5%以内で一致している事がわかった。また、Langmuir 式における飽和収着量  $W_s$  は  $3.47\text{mmol/g}$  と評価され、この値は層間の  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{IO}_3^-$  の交換のみで収着が起こっていると仮定し、 $\text{HTNO}_3$  の組成から評価される陰イオン交換容量(AEC:Anion Exchange Capacity)である  $3.4\text{mmol/g}$  と同程度であると評価された。この結果から、 $\text{HTNO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着は大部分が層間  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{IO}_3^-$  の交換により生じていると考えられた。

一方、 $\text{HTCO}_3$ - $\text{IO}_3^-$  収着系における収着等温線において、 $0.01\text{M}\sim 0.05\text{M}$  の領域を境に 2 箇所の凸部が観察された。この結果は、 $\text{HTCO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着機構が、2 種類以上の機構からなっていることを示すものである。また、 $\text{HTNO}_3$  の結果と同様に、Langmuir 式を適応した結果から、初期浸漬  $\text{IO}_3^-$  濃度  $1\times 10^{-2}\text{M}$  以下の領域においては直線からの偏差が 5%以内で直線に乗ることがわかった。また、初期浸漬  $\text{IO}_3^-$  濃度  $5\times 10^{-2}\text{M}$  以上の領域においても同様に直線関係が成立していること、初期浸漬  $\text{IO}_3^-$  濃度  $1\times 10^{-2}\text{M}$  以下の領域における直線とは勾配が異なる直線によって表されることがわかった。この結果から、液相中  $\text{IO}_3^-$  平衡濃度が  $1\times 10^{-2}\text{M}$  以下の領域と  $5\times 10^{-2}\text{M}$  以上の領域において 2 種類の収着機構が存在し、それぞれの収着機構は Langmuir の提唱する収着反応に近い収着反応である可能性が高いことが示唆された。また、液相濃度が高くなると固相粒子表面に沈殿が生じる可能性があるが、沈殿が生じた場合、一般的にある一定の濃度以上液相平衡濃度が上昇しないことが知られている。今回求めた収着等温線においては、高濃度側で見られる収着は収着量の増加とともに液相平衡濃度が増加していることが評価されていることから、高濃度側での反応は沈殿の生成反応ではなく、低濃度側と異なる収着サイトへの収着反応であるということが考えられた。また、 $\text{HTNO}_3$  と  $\text{HTCO}_3$  の収着等温線に対して適用した Langmuir 式の定数を比較した場合、 $W_s$  値が異なっていることがわかる。先に述べた議論から、 $\text{HTNO}_3$  の  $W_s$  は、 $\text{HTNO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着が  $\text{HTNO}_3$  層間  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{IO}_3^-$  との交換によって起こる収着であることを示していると考えられるが、 $\text{HTCO}_3$  では、理論的な収着飽和量の 3 割程度しか収着していないことがわかる。 $\text{HTNO}_3$  と  $\text{HTCO}_3$  において、収着反応における平衡到達時間が 2 桁程度異なることとあわせて考えると、 $\text{HTCO}_3$  で確認された 2 種類の収着機構の双方とも  $\text{HTNO}_3$  における収着機構、つまり層間陰イオンとの交換反応とは異なる機構であると考えられた。しかし現在までの結果からは断定することはできない。そのため、次にのべる熱分析や XRD、FT-IR などの結果から詳しい考察を加えていく。

## (3) 脱離実験

$\text{HTCO}_3$ ,  $\text{HTNO}_3$  に関してそれぞれ初期浸漬  $\text{IO}_3^-$  濃度  $1.0\times 10^{-1}\text{M}$ ,  $5.0\times 10^{-2}\text{M}$  の収着試料に対して行った純水、 $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  による逐次脱離実験の結果を Fig. 4.4 に示す。

この結果から、 $\text{HTNO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着では純水では 10%程度しか脱離されず、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  によって残存  $\text{IO}_3^-$  のほぼ全量が脱離されることがわかった。この結果から、 $\text{HTNO}_3$  に対して収着した  $\text{IO}_3^-$  のうち、粒子表面に対する弱い収着の割合は小さく、大部分が層間  $\text{NO}_3^-$  との交換反応であると考えられる。

しかしながら脱離時間が収着における平衡到達時間に対して短いため、おのおのの脱離試薬の

$\text{IO}_3^-$ に対してどの程度の優先性を持っているかを与える結果とはなっていない。この点に関しては今後、脱離の可逆性の評価などを加えた後に適切な脱離時間を検討した脱離実験によりさらに検討をしていく必要がある。

一方、 $\text{HTCO}_3$ に対する $\text{IO}_3^-$ の収着に関しては、純水のみでの脱離によって収着 $\text{IO}_3^-$ の77~78%程度が脱離されることがわかった。したがって $\text{HTCO}_3$ に対する $\text{IO}_3^-$ の収着の大部分が $\text{HTCO}_3$ 固相、とくに表面に対する弱い収着であると考えられる。また、純水に対して脱離されずに固相に残存した $\text{IO}_3^-$ に関しては、 $\text{IO}_3^-$ の脱離による液相平衡 $\text{IO}_3^-$ 濃度の上昇によって、液相中に脱離されきれずに固相に残った $\text{IO}_3^-$ であると考えられる。収着等温線や脱離実験の結果から $\text{HTCO}_3$ 表面に対する弱い収着であると考え、収着にヒステリシスがない可能性が高い。したがって脱離時に関しても液相中における平衡 $\text{IO}_3^-$ 濃度と固相中の $\text{IO}_3^-$ 濃度の関係は収着実験から取得した収着等温線に一致すると考えられる。たとえば初期浸漬 $\text{IO}_3^-$ 濃度が0.1Mの試料に関しては、収着実験から収着量が0.62mmol/gであることがわかっている。10mlの純水によって1時間脱離したのちの脱離量が78.7%であることから、液相平衡 $\text{IO}_3^-$ 濃度は $4.9 \times 10^{-3}\text{M}$ になっていると考えられた。また、固相に残っていると考えられる $\text{IO}_3^-$ は収着量の21.3%、つまり0.13mmol/gであると考えられた。一方、実験的にもとめた収着等温線から概算される液相平衡濃度 $4.9 \times 10^{-3}\text{M}$ における $\text{IO}_3^-$ の収着量は約0.1mmol/g程度と考えられた。25%程度の違いに関しては1時間の脱離時間の間に平衡に達していないためであると考えられるため、この結果から、純水により完全に脱離されない $\text{IO}_3^-$ は脱離による液相平衡 $\text{IO}_3^-$ の上昇のために液相中に脱離されきれずに固相に残った $\text{IO}_3^-$ であると考えられた。

さらに、上述した逐次脱離実験の結果は、 $\text{HTNO}_3$ に対する $\text{IO}_3^-$ の収着における平衡到達時間が $\text{HTCO}_3$ に対する収着での平衡到達時間に比べ2桁程度大きい理由が、固相表面に対する収着と層間陰イオンとの交換による収着という異なる収着機構が原因であることを裏付ける結果であるといえる。

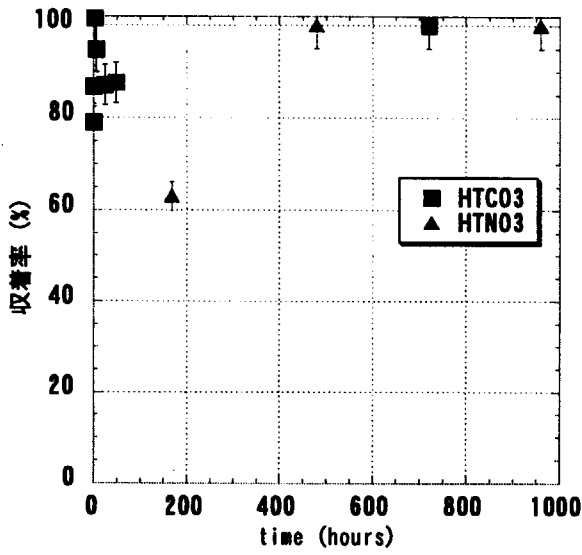


Fig. 4.1 Time dependence of sorption

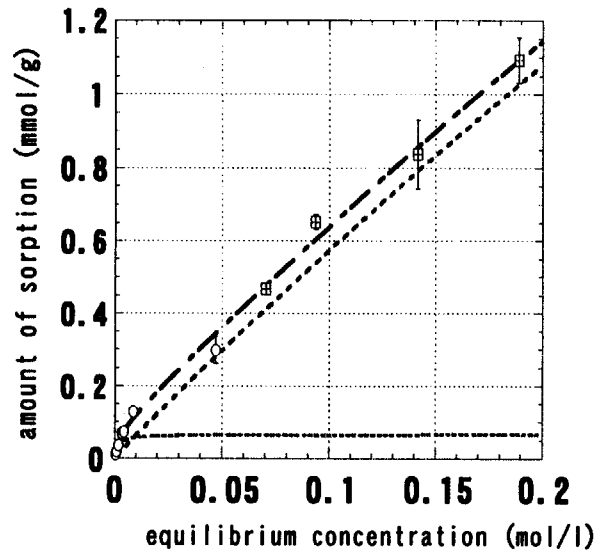


Fig. 4.2 Isotherm of  $\text{HTCO}_3\text{-IO}_3^-$

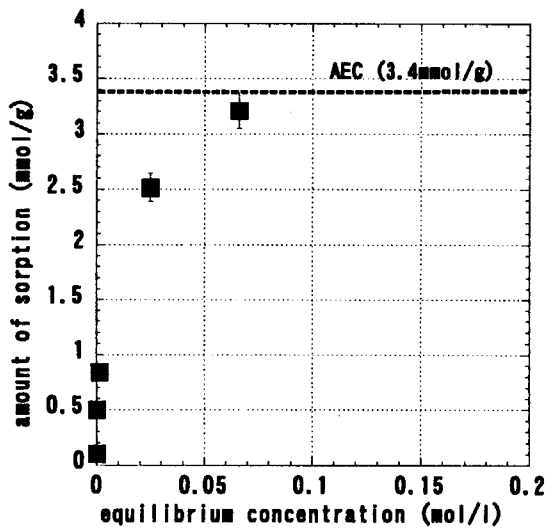


Fig. 4.3 Isotherm of  $\text{HTNO}_3\text{-IO}_3^-$

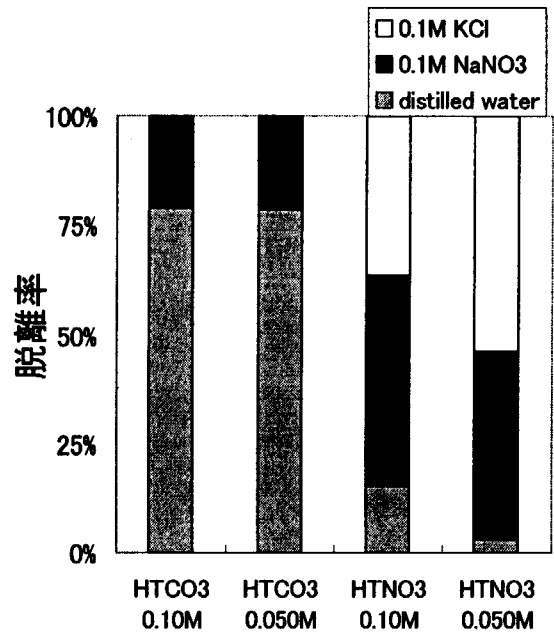


Fig. 4.4 Fractionation in desorption experiment



### 4. 3 固相分析

#### 4. 3. 1 概要

収着実験、脱離実験で得られた結果から、HTCO<sub>3</sub>に対するIO<sub>3</sub><sup>-</sup>の収着機構とHTNO<sub>3</sub>に対するIO<sub>3</sub><sup>-</sup>の収着機構に違いがあるということがわかった。一般的に、粘土鉱物の層間に対する様々なイオンの収着においては、層間に存在するイオンの交換反応により、その層間距離や組成が変化するとされており、様々な報告がなされている<sup>[5]</sup>。このため、本研究においても収着前後におけるそれぞれの固相の変化を調べることで収着機構の違いを明らかにすることを目的とする。本研究では、具体的に Powder-XRD による結晶構造の分析と DTA/TG による固相の組成分析という2つの手法を用いて固相分析を行った。

#### 4. 3. 2 実験方法

##### (1) Powder-XRD

Powder-XRD に使用した測定試料も DTA/TG に用いた試料と同様の手法により作成した。試料としては、純水中で浸漬した試料と、0.1M KIO<sub>3</sub> 溶液中で浸漬させた試料の2種類を準備し、アセトンで洗浄、風乾をおこなった。

以上の過程で作成した試料を用いて、以下の装置、および測定条件のもとで Powder-XRD 測定を行った。

##### (2) DTA/TG

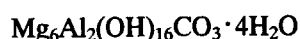
収着実験の場合と同様、収着後の IO<sub>3</sub><sup>-</sup>と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>との再交換反応を抑制するため、実験はすべて N<sub>2</sub> 雰囲気グローブボックス中、室温条件下で行った。HTCO<sub>3</sub> 粉末および HTNO<sub>3</sub> 粉末 0.10g と N<sub>2</sub> ガスバブリングにより脱炭酸処理を行った KIO<sub>3</sub> 溶液(1.0×10<sup>-4</sup> ~ 2.0×10<sup>-1</sup>M)10.0ml とを 15ml ポリプロピレンチューブ中にて混合した。HTCO<sub>3</sub> に関しては7日間、HTNO<sub>3</sub> に関しては20日間浸漬のち、孔径0.1μmの親水性 PTFE フィルタを用いて濾過し、固液を分離した。固液の分離後、固相に残存する KIO<sub>3</sub> 溶液による影響を防ぐために、固相をアセトンで洗浄し、風乾させた後に白金製測定容器を用いて測定した。

一般的に、DTA に関しては、熱収支の感度を高くするために昇温速度をできるだけ高くするのが望ましいとされている。一方、TG に関しては、ある温度での脱離が完全に終了してからより高温での脱離が開始することが望ましいため、できるだけ昇温速度を小さくしたほうが誤差は小さくなる。このような相反するそれぞれの特性から、本研究では昇温速度 15°C/min の測定によって DTA の評価をおこない、5°C/min の測定によって TG の評価を行うことで、より精度の高い測定を行うことを試みた。

#### 4. 3. 3 結果および考察

##### (1) DTA/TG

既往の研究から、HTCO<sub>3</sub> は昇温によって、



という過程で層間水や層間 OH 基、層間 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の脱離が生じること、HTNO<sub>3</sub> においても同様の過

程によって 235℃付近で層間水の脱離、400℃～455℃で層間 OH 基の一部と層間 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の脱離、455℃～900℃の間で残存 OH 基の脱離が生じることがわかっており、本研究における DTA 測定から脱離による示差熱変化が確認された。また IO<sub>3</sub><sup>-</sup>を含むイオン性結晶の DTA/TG に関する既往の研究から、収着した IO<sub>3</sub><sup>-</sup>は 530℃～620℃の間で脱離すると考えられる。

上述のように、400℃～450℃で CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>と層間 OH 基由来の水分子が同時に、400℃～455℃で NO<sub>3</sub><sup>-</sup>と層間 OH 基由来の水分子が同時に脱離してくるため、脱離してくる CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>および NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を定量することは困難である。しかしながら、収着前後で結晶中の Mg および Al の全量は変化しないことから、固相、特に brucite-layer は収着前後で電荷の総量を変化させていないと考えられる。したがって、収着前後で brucite-layer の OH 基の数に変化は無いと考えることができるため、400℃～450℃間で同時に脱離してくる層間 OH 基由来の H<sub>2</sub>O と層間 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>由来の CO<sub>2</sub>のうち、OH 基由来の H<sub>2</sub>O の量に変化は無いと考えられる。

以上から、本研究では 400℃～450℃で脱離される層間陰イオン(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>および NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)の脱離量の評価方法として、試料の全質量から DTA/TG によって評価された収着 IO<sub>3</sub><sup>-</sup>を差し引いた質量を固相の質量とし、固相の質量に対する 200℃～450℃の領域で脱離してくる層間陰イオンと水分子から成る総脱離量の割合を評価することにした。この評価方法より得られた質量変化の割合を Table.4.1 に示す。

この結果、HTCO<sub>3</sub> では収着前後において層間に存在する CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>量に変化が無いこと、HTNO<sub>3</sub> では、収着によって層間 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>量が減少することによって層間 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>と OH 基の総量が減少することがわかった。したがって、HTCO<sub>3</sub> では IO<sub>3</sub><sup>-</sup>の収着は層間 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の脱離を伴うものではないこと、HTNO<sub>3</sub> に対する IO<sub>3</sub><sup>-</sup>の収着においては層間 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の脱着を伴う収着機構であることがわかった。

HTNO<sub>3</sub> に対する IO<sub>3</sub><sup>-</sup>の収着において、層間 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の脱着を伴う収着機構として脱着する NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の負電荷を補う形での IO<sub>3</sub><sup>-</sup>の収着が考えられる。収着等温線の結果からも IO<sub>3</sub><sup>-</sup>の収着量が HTNO<sub>3</sub> の AEC と同等の収着量であることが評価されていることから、HTNO<sub>3</sub> に対する IO<sub>3</sub><sup>-</sup>の収着は、層間 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>との交換によるものである可能性が高いといえる。

ただし、今回の実験では組成が完全に決定できないため結論を断定することはできない。今後ガスクロマトグラフィーや沈殿生成法による固相中の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>および NO<sub>3</sub><sup>-</sup>量の定量的な測定により正確な組成分析を行い、交換反応を確認する必要があるといえる。

## (2) Powder-XRD

(001)および(003)面による回折から算出した *c* 軸距離の変化を Fig. 4.5 に示す。

この結果、まず、収着前の HTNO<sub>3</sub> の *d* が 8.3Å であることが評価された。[NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>の HTNO<sub>3</sub> に対する収着に関する研究等を通じ、イオン半径が層間距離より大きいイオンは層間イオンと交換しない可能性が高いという報告が存在する<sup>[6]</sup>。ここでの *d* は層と層との繰り返しの距離であり、層間距離に brucite-layer 自身の *c* 軸方向の距離を加えたものである。brucite-layer の *c* 軸方向距離は 2.9Å 程度であり、brucite-layer 表面の OH 基における O-H 間距離が 0.9-1.0Å であると考え、実質的な層間距離は 3.3～3.7Å と考えられる。また、既往の研究からも 3.3Å 程度であるとされている<sup>[7]</sup>。層間距離とイオン半径の比較から考えると、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>のイオン半径は 3Å 以内であると考えられるため、交換反応が生じる可能性は高い。2 章での収着等温線による結果や、DTA/TG での結果を考えると、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>は HTNO<sub>3</sub> 層間の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>と交換することにより収着していると考えられた。

また、HTNO<sub>3</sub>においては収着量の増加とともに *c* 軸距離が小さくなっていくことがわかった。既往の研究から、HT 層間に入っている陰イオンは水和していないとされているため、層間に存在する陰イオンの大きさが直接層間距離を決定していると考えられる。しかしながら、一般的に球体を仮定した水溶液中でのイオン半径は NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < IO<sub>3</sub><sup>-</sup> であると考えられている。したがって、収着によって *c* 軸距離が HT 層間の層間距離は一般的に考えられている球体を仮定したイオン半径ではなく、よりミクロな観点で見た層間でのイオンの構造によって決定されていると考えられる。既往の研究から、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は平板型構造であり IO<sub>3</sub><sup>-</sup> は四面体型構造であること、および HTNO<sub>3</sub> 層間に存在する NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は単座配位であることや層間における NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は brucite-layer に対して垂直方向に配位していることがわかっている。したがって交換によって *d* が減少する収着の機構として、交換した IO<sub>3</sub><sup>-</sup> の *c* 軸方向に対する大きさが NO<sub>3</sub><sup>-</sup> が brucite-layer に対し垂直方向に配位した時の *c* 軸方向に対する大きさ、つまり 1.89 Å よりも小さくなる構造で層間に配位していると考えられる。上述のような層間での構造を考えた場合、IO<sub>3</sub><sup>-</sup> のもつ四面体構造の底面を brucite-layer に対して垂直な方向に配位させる構造をとることは考えにくい。したがって層間における IO<sub>3</sub><sup>-</sup> は、底面を brucite-layer に対して垂直でない方向に向けた構造で収着していると考えられる。さらに、HTNO<sub>3</sub> に対する IO<sub>3</sub><sup>-</sup> の収着においては、収着量の増大とともに powder-XRD のピーク面積の減少が見られた。この結果は収着量の増大による HTNO<sub>3</sub> の結晶度の低下が原因であると考えられる。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> と IO<sub>3</sub><sup>-</sup> の交換は電荷の中性条件から 1:1 で起こると考えられる。したがって IO<sub>3</sub><sup>-</sup> が収着した場合、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> に対して IO<sub>3</sub><sup>-</sup> の方がイオンの体積が大きいことから、収着量の増大に伴い、HTNO<sub>3</sub> 層間の容積に占める陰イオンの体積の割合が大きくなると考えられる。しかしながら *d* の減少により層間の容積は収着前と比較して小さくなるため、層間に NO<sub>3</sub><sup>-</sup> と等量の IO<sub>3</sub><sup>-</sup> を保持することが不可能となる。そのため、HTNO<sub>3</sub> の結晶構造を変化させることで IO<sub>3</sub><sup>-</sup> を保持していると考えられる。一方、HTCO<sub>3</sub> では収着量の変化に対して *d* の変化は無く、同程度 IO<sub>3</sub><sup>-</sup> が収着した HTNO<sub>3</sub> と比較して *d* が 0.1~0.2 Å 小さいことがわかった。この結果から、HTCO<sub>3</sub> に対する IO<sub>3</sub><sup>-</sup> の収着機構は層間 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> との交換反応によって生じている可能性が低いことがわかった。この結果は、収着実験、脱離実験および DTA/TG の結果から考えられているように、HTCO<sub>3</sub> に対する IO<sub>3</sub><sup>-</sup> の収着が層間 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> との交換ではなく、固相表面に対する吸着であるという結果と合致するものである。また、層間イオンに対して *d* が NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > IO<sub>3</sub><sup>-</sup> > CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> となっていることから、HTCO<sub>3</sub> における層間 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> は HTCO<sub>3</sub> の brucite-layer に対して水平に近い方向に配向した構造をとっていることが示唆された。

Table 4.1 固相の質量に対する層間陰イオン+OH 基の割合

	収着前	0.1M KIO <sub>3</sub> 収着後
HTCO <sub>3</sub>	24.1%	25.2%
HTNO <sub>3</sub>	34.4%	17.7%

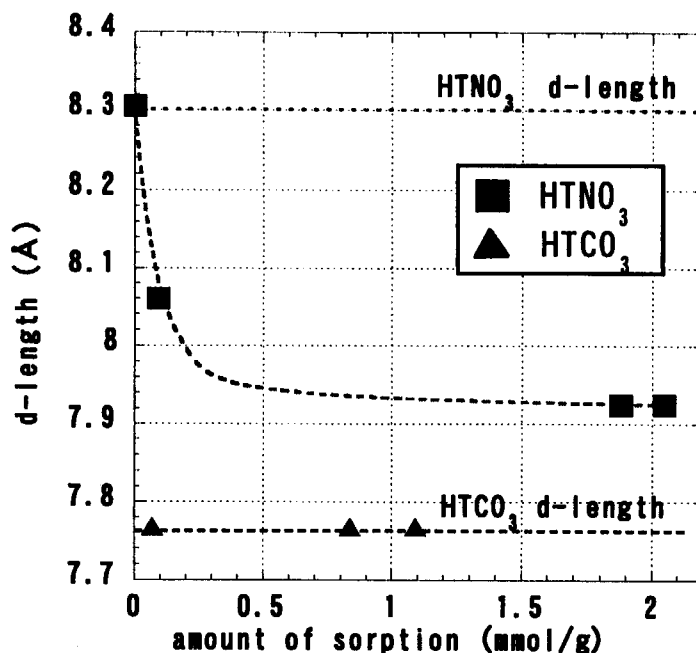


Fig. 4.5 Change in interlayer width with amount of sorption

#### 4. 4 分光測定

##### 4. 4. 1 概要

HTCO<sub>3</sub>に対してIO<sub>3</sub><sup>-</sup>は固相表面に対して吸着し、その機構には2種類の機構が存在する可能性があること、HTNO<sub>3</sub>に対してIO<sub>3</sub><sup>-</sup>はHT層間にNO<sub>3</sub><sup>-</sup>と交換することによって吸着している可能性が高いことがわかった。HTに対する陰イオンの吸着に対して、吸着機構の検討方法として分光学的手法を用い、吸着サイトや吸着した陰イオンの構造に関する検討を行っている研究も多く存在する。そこで、本章では分光実験による吸着したIO<sub>3</sub><sup>-</sup>の振動状態観察を通じて示唆された機構を吸着したIO<sub>3</sub><sup>-</sup>の構造に着目することによって検討するとともに、エネルギー的な観点からの知見を得ることを目的とする。

本研究で対象としているIO<sub>3</sub><sup>-</sup>は赤外、ラマン双方において活性であるため、どちらの手法によっても振動スペクトルを得ることが可能である。本研究では、ラマン分光法によるスペクトルの精度や、レーザー入射による試料の変質などの影響を考慮したうえで、赤外分光法を用いて振動スペクトル測定をおこなった。

##### 4. 4. 2 実験方法

フーリエ変換赤外分光測定は、KBr錠剤法による透過測定によって行った。Powder-XRDによる実験時と同様に、吸着後のIO<sub>3</sub><sup>-</sup>とCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>との再交換反応を抑制するため、実験はすべてN<sub>2</sub>雰囲気グローブボックス中、室温条件下で行った。HTCO<sub>3</sub>粉末およびHTNO<sub>3</sub>粉末0.10gとN<sub>2</sub>ガスバブリングにより脱炭酸処理を行ったKIO<sub>3</sub>溶液(1.0×10<sup>-4</sup> ~ 2.0×10<sup>-1</sup>M)10.0mlとを15mlポリプロピレンチューブ中にて混合した。HTCO<sub>3</sub>に関しては7日間、HTNO<sub>3</sub>に関しては20日間浸漬のち、孔径0.1μmの親水性PTFEフィルタを用いて濾過し、固液を分離した。固液の分離後、固

相に残存する  $\text{KIO}_3$  溶液の乾燥による結晶化の影響を防ぐために、固相をアセトンで洗浄しグローブボックス内において1日間風乾することにより、測定試料を準備した。それぞれの測定試料 0.01g と 1.00g 赤外分光用高純度  $\text{KBr}$  粉末を乳鉢で混合し、 $4\text{t/cm}^2$  の加圧により、直径 2cm の錠剤を成型した。測定はエネルギー分解能  $1\text{cm}^{-1}$ 、積算回数 200 回で行った。スペクトルはそれぞれの試料に関して得られたスペクトルと、純水で膨潤させたのみの  $\text{HTCO}_3$  および  $\text{HTNO}_3$  を同様の方法で測定することにより得た吸光度スペクトルとの差スペクトルを用いて評価した。また、収着による  $\text{IO}_3^-$  の構造変化の比較対象として  $\text{C}_{3v}$  対称構造をとることが現在までにわかっている  $\text{KIO}_3$  結晶に関しても同様の手法で  $\text{KBr}$  錠剤を作成し、測定を行った。

#### 4. 4. 3 結果と考察

$\text{HTCO}_3, \text{HTNO}_3$  に  $\text{IO}_3^-$  が収着した系に対して FT-IR を適用した結果を Fig. 4.6, Fig. 4.7 に示す。 $\text{HTCO}_3$  に対して  $\text{IO}_3^-$  を収着させた系では、液相平衡  $\text{IO}_3^-$  濃度が  $8.70 \times 10^{-3} \text{ M}$  より低い領域では  $780\text{cm}^{-1}$  にブロードなピークが確認され、液相平衡濃度が  $4.70 \times 10^{-2} \text{ M}$  よりも高い領域では  $780\text{cm}^{-1}$  のピークに加えて、 $740\text{cm}^{-1}, 760\text{cm}^{-1}, 798\text{cm}^{-1}$  に3つのピークが観察された。 $\text{IO}_3^-$  が四面体型対称構造を維持していると考えられる  $\text{KIO}_3$  結晶に関する測定結果では、 $500\text{cm}^{-1}$  から  $900\text{cm}^{-1}$  にブロードなピークが確認されている。既往の研究から、このブロードなピークは  $\text{C}_{3v}$  対称構造をもつ  $\text{IO}_3^-$  の  $\nu_1$  (対称伸縮振動:  $795\text{cm}^{-1}$ ) と  $\nu_3$  (縮重伸縮振動:  $745\text{cm}^{-1}$ ) 由来の2本のピークが重なったものであることがわかっている<sup>[1]</sup>。したがって、液相  $\text{IO}_3^-$  平衡濃度が  $8.70 \times 10^{-3} \text{ M}$  より低い領域において、 $\text{HTCO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着は  $\text{IO}_3^-$  が  $\text{C}_{3v}$  対称構造を維持した構造で収着していることを示すものである。一方、液相平衡濃度が  $4.70 \times 10^{-2} \text{ M}$  よりも高い領域において3本のピークが出現するという結果は、 $\nu_3$  振動モード (縮重伸縮振動) の縮重が開放されて2本のピークにスプリットしている結果であると考えられる。縮重振動モードをもつ様々なイオン種および分子の固相に対する収着機構に関する既往の研究から、固相に対する収着の際に、単座もしくは2座配位など中心原子とすべての酸素原子との結合が等価にならないような構造をとる場合に、縮重の開放が観察されることが確認されている。このような報告から、 $\text{HTCO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着系のうち、 $4.70 \times 10^{-2} \text{ M}$  よりも液相  $\text{IO}_3^-$  濃度が高い領域においては、 $\text{C}_{3v}$  群に属する対称構造が収着によって変化していると考えられる。以上の結果から、 $\text{HTCO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着機構には液相平衡  $\text{IO}_3^-$  濃度の変化に伴い2種類の収着機構が存在すること、高濃度側では単座配位もしくは2座配位で収着していることが考えられた。上記のように液相平衡  $\text{IO}_3^-$  濃度の変化によって収着機構に変化が生じるという結果は、 $\text{HTCO}_3$  に対して  $\text{IO}_3^-$  を収着させた系での収着等温線から考えられる複数の収着機構と合致するものである。収着等温線から考えられた  $\text{HTCO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着機構は固相表面に対する収着であるという結果と赤外分光の測定結果を踏まえた場合、 $\text{HTCO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着機構のひとつとして、液相平衡  $\text{IO}_3^-$  濃度が低い領域では  $\text{HTCO}_3$  表面に対して  $\text{IO}_3^-$  が対称構造を維持する機構で収着しており、収着量の増加とともに表面で収着  $\text{IO}_3^-$  の構造変化が生じ、単座もしくは2座配位で収着する  $\text{IO}_3^-$  が増加してくるという機構が考えられる。この機構をより深く検討するために、今後量子化学計算などによるより詳しい検討を加えていくことが必要となる。一方、 $\text{HTNO}_3$  に対して  $\text{IO}_3^-$  を収着させた系においては、収着量の増加とともに  $\text{NO}_3^-$  由来の  $830\text{cm}^{-1}, 840\text{cm}^{-1}$  のピークが消失するとともに、 $735\text{cm}^{-1}, 755\text{cm}^{-1}, 786\text{cm}^{-1}$  に3本のピークが確認された。 $\text{NO}_3^-$  由来ピークの減少に関しては XRD および DTA/TG から考えられた  $\text{IO}_3^-$  の収着が層間

に存在している  $\text{NO}_3^-$  との交換によって生じるという結果を示していると考えられる。また、ピーク本数の増加は  $\text{HTNO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着機構が単座配位もしくは2座配位であることを示していると考えられた。XRD による評価によって層に対して水平でない方向に配位する  $\text{NO}_3^-$  と交換する  $\text{IO}_3^-$  は層間距離を小さくするような方向に配位していることがわかったが、実際の機構についての知見を FT-IR 測定から得ることはできなかった。収着量の増加とともに出現する3つのピークは  $\text{HTCO}_3$  に  $\text{IO}_3^-$  が収着した系のうち、高濃度側で観察された3本のピークと比較して、それぞれがより低波数側に存在していることがわかる。この結果から、 $\text{HTNO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着が、 $\text{HTCO}_3$  への収着とは異なる収着機構であり、より相互作用の強い収着であることが考えられた。

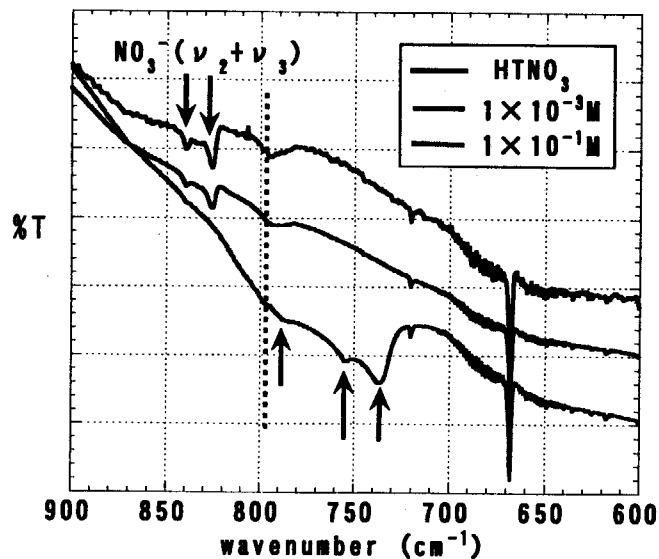


Fig. 4.6 FTIR spectra for  $\text{HTNO}_3\text{-IO}_3^-$  associated with  $\text{IO}_3^-$

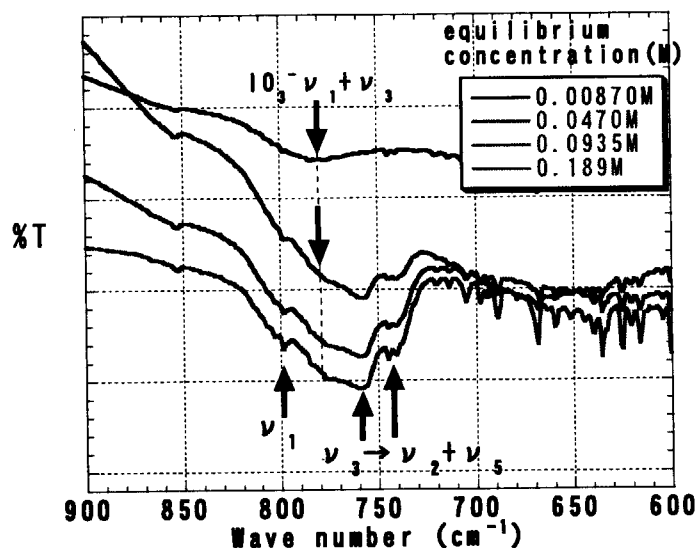


Fig. 4.7 FTIR spectra for  $\text{HCO}_3^- \text{IO}_3^-$  associated with  $\text{IO}_3^-$

#### 4. 5 量子化学計算

##### 4. 5. 1 概要

4. 4では、赤外吸収分光により収着前後での  $\text{IO}_3^-$  の振動スペクトルの変化を確認し、その結果対称構造の変化が存在する可能性がわかった。

しかしながら、赤外分光測定によって得られるピーク位置の変化する方向やピークのスプリットする方向などの情報から、固相との相互作用がどのようなものであるかという知見や、収着時の詳細な構造に関する知見を得ることは難しい。たとえば、Fig.4.2 に示す対称性の変化のうち、どちらがより生じやすいのかという情報を分光的に評価することは不可能である。このため、本章では量子化学計算を用いて、 $\text{IO}_3^-$  の構造と振動状態の間にある関係を調べ、より詳細な収着時における  $\text{IO}_3^-$  の構造を評価することを目的とした。

##### 4. 5. 2 計算方法

本章では、単独の  $\text{IO}_3^-$  における振動状態計算により FT-IR から得られた振動状態および XRD から得られた層間収着時における  $\text{IO}_3^-$  の構造に対する考察を加えることを目的としている。このため、 $\text{IO}_3^-$  の構造変化に対する振動状態変化を計算することとなる。

*Hartree-Fock* 法および *Moller-Plesset* 摂動法による計算では、基本的に系に存在するすべての電子に関する計算を行う。そのため多電子の原子、とくに本研究の系においては I 原子の取り扱いが問題となる。多電子原子を扱うことのできる基底関数として、原子価殻 2 倍基底関数系(1s のみ 1 つの基底関数を与え、その他の軌道にはすべて 2 つずつの基底関数を与える方法。これに対して 1s 軌道から含めすべての軌道に対し 2 つずつの基底関数を与える方法を 2 倍基底関数系と呼ぶ)のうち、*Pople* らによって作られたもっとも簡略な基底関数の一つである 3-21G 基底関数系が

知られている。しかし、精度や計算時間の問題などから、一般的に、多電子原子を取り扱う場合、最外殻の電子以外の内殻電子をポテンシャル近似して計算する方法 (ECP: Effective Core Potential) が用いられることが多い。そこで本研究では I に対する基底関数として、3-21G 基底関数系および、I を対象とした既往の研究においても用いられている *Dunning* と *Hay* による 2 倍基底関数系に対して、内殻ポテンシャル近似を適用することにより、多電子原子を取り扱うことを可能にした基底関数系である Lan12DZ による計算を、HF レベルおよび MP2 レベルで行い、両者の結果を比較し、振動状態計算に最適な計算方法を検討した。

次に決定した計算手法により  $\text{IO}_3^-$  の構造最適化を行い、得られた  $\text{IO}_3^-$  の構造を固相との相互作用の無い  $\text{IO}_3^-$  のモデルとして振動状態を計算した。構造最適化における  $\text{IO}_3^-$  の初期構造として、同一平面状 I および O が存在し、すべての I-O 間距離を 1.8 Å、I-O-I 間角度を  $120^\circ$  とした構造を設定し、構造最適化計算を行った。

続いて固相と相互作用を生じている  $\text{IO}_3^-$  のモデルとして、原子間の角度は固定したまま、I-O 間の距離のみを変化させたモデルを数種類設定し、それぞれのモデルに対し振動状態の計算をおこない、変化前のモデルより得られた振動状態との比較および FT-IR 測定の結果との比較および検討をおこなった。収着した  $\text{IO}_3^-$  が固相とどのような相互作用をしているかを検討するために、数種の構造を設定した。設定した構造を、Table 4.2 に示す。Table 4.2 に示す構造のうち、構造 I, III, V として設定したそれぞれの構造は、3 本の I-O 結合のうち、1 本もしくは 2 本、3 本の I-O 間距離を大きくした構造になっており、HT の収着サイトに対して単座もしくは 2 座、3 座配位で収着した  $\text{IO}_3^-$  を模擬した構造である。また、構造 I, III, V として設定したそれぞれの構造は、3 本の I-O 結合のうち、1 本もしくは 2 本、3 本の I-O 間距離を小さくした構造になっており、HT 層間の物理的な圧力によって変形した  $\text{IO}_3^-$  を模擬した構造である。

また、上述した計算の結果から、収着した  $\text{IO}_3^-$  の対称性が減少しているという結果が得られた。しかし、 $C_{3v}$  群に含まれる四面体構造から減少する機構としては、I, II, III, IV (Table 4.2) のように  $C_s$  群に含まれる鏡映面のみをもつ構造のほかに、 $C_{2v}$  群に含まれるような、平面型構造でかつ 2 本の I-O 間距離が等しくなる構造が存在する。

そこで、固相と相互作用している  $\text{IO}_3^-$  が  $C_{3v}$  と  $C_s$  のどちらの構造をとっているかを評価するために、さらに  $C_{2v}$  に含まれる対称構造をもつ  $\text{IO}_3^-$  のモデルを作り、同様の計算を行った。計算方法としては、構造最適化計算に用いた構造を初期構造とし、I および O が同一平面上に存在するという束縛条件の下での最も安定な構造を求めた。その結果、I-O 間距離が 1.95 Å となる構造が最も安定であることがわかった。この構造をもとに、先ほどの計算と同様に  $C_{2v}$  群に含まれる構造を 3 本の I-O 結合のうち、1 本のみの I-O 距離を変化させることにより模擬し、振動状態計算を行った。

#### 4. 5. 3 計算結果と考察

$\text{IO}_3^-$  の構造最適化に対して、用いた計算方法とその結果得られた最適化された  $\text{IO}_3^-$  の I-O 間結合距離、および I-O-I 間角度を Table 4.3 に示す。

この結果、MP2 レベルおよび HF レベルの計算双方において、3-21G 基底関数系を用いた計算に関しては計算が収束しないことがわかった。また、計算が収束しない箇所は構造最適化ルーチンではなく SCF サイクルであった。この理由としては、3-21G 基底関数系による計算では I 原子



の軌道計算に対して全ての電子の計算を行っており、系の全エネルギーの安定点を求めることが困難であることが原因であると考えられる。

一方、ECPを用いた Lanl2DZ 基底関数系を用いた計算においては、HF レベルおよび MP2 レベルの計算双方において、SCF サイクルおよび構造最適化ルーチンは設定した束縛条件のもとで収束した。HF レベルでの計算と MP2 レベルでの計算を比較すると、系全体でのエネルギーは 0.1eV 程度 HF レベルでの計算のほうが小さくなることがわかった。一般的に計算の精度が高くなるほど系全体のエネルギーは小さく計算されるといわれている。しかしながら、0.1eV の差は系全体のエネルギーにたいし 0.001% 程度であり、有意な差であると評価することは困難であると考えられる。さらに、構造最適化によって得られた  $\text{IO}_3^-$  の構造を実験的に得られている  $\text{HIO}_3$  結晶中における  $\text{IO}_3^-$  の構造と比較すると、I-O 間距離および I-O-I 間角度ともに MP2 レベルでの計算のほうがより実験値に近いことがわかる。このため、本研究では  $\text{IO}_3^-$  の振動状態計算に対し、Lanl2DZ を基底関数として用いた MP2 レベルの計算を用いることとした。MP2 レベルの計算結果における  $\text{IO}_3^-$  の構造においても  $\text{HIO}_3$  結晶中における  $\text{IO}_3^-$  の構造との違いがあることがわかるが、この違いは実験的に求めた結果では周辺に水和した水分子や対イオンである  $\text{H}^+$  が存在するのに対し、本研究での計算では周辺は真空状態とした計算を行っており、対イオンや水分子が存在しないことによる違いが反映されているものと考えられる。

つづいて、MP2 レベル、Lanl2DZ によって構造最適化された  $\text{IO}_3^-$  に対し、Table 4.3 に示すように結合距離を変化させた構造の下で計算を行なった結果を Table 4.4 に示す。

この結果、構造 I,II,III,IV にみられるように、3 本の I-O が等価でない構造においては振動モードが 6 つ出現することがわかった。このうち FT-IR で観察される領域においては構造 I,II,III,IV では 3 本、構造 V,VI では 2 本の振動ピークが観察されることになる。これは上述したように、構造変化によって  $C_{3v}$  群の対称構造をもつ  $\text{IO}_3^-$  の対称性が減少することに起因することが原因である。この結果から、FT-IR により得られた振動ピーク数の増加が、液相平衡  $\text{IO}_3^-$  濃度が  $5 \times 10^{-2} \text{M}$  より高い領域での  $\text{HTCO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着機構および  $\text{HTNO}_3$  に対する  $\text{IO}_3^-$  の収着機構が  $\text{IO}_3^-$  の対称性を減少させる構造、つまり収着した  $\text{IO}_3^-$  が構造 I,II,III,IV のような構造を取ることで生じていることがわかった。

さらに構造 I,II,III,IV のうち、I-O 間距離が小さくなる形で対称構造を変化させている構造 II,IV に関しては、構造最適化した構造に比べ、 $\nu_1$ ,  $\nu_3$  振動モードとも、高エネルギー側にシフトするという結果が得られた。一方、I-O 間距離が大きくなる形で対称構造を変化させている構造 I,III,V に関しては、 $\nu_1$ ,  $\nu_3$  振動モードが低エネルギー側にシフトするという結果が得られた。FT-IR による実験結果では、収着前後で全てのピークが低エネルギー側にシフトするという結果が得られている。今回計算に用いたモデルのうち、I-O 間距離が小さくなる構造というのは HT 層間の物理的な圧力により  $\text{IO}_3^-$  の構造が圧縮され変形される現象を模擬している。一方、I-O 間距離が大きくなる構造は O が HT 層間に存在するサイト、たとえば OH 基などと結合することで O が束縛される現象を模擬している。したがって、この結果から、 $\text{IO}_3^-$  は層間にあるサイトと結合することが原因となってその構造を変化させているということがわかった。

また、 $C_{2v}$  に含まれる対称構造をもつ  $\text{IO}_3^-$  のモデルを作り、同様の計算を行った結果、Table 4.5 に示すように、 $C_{2v}$  群に含まれる構造では Table 4.3 に示した  $C_3$  群に含まれる構造と比較して、よ

り低波数側ピークが観察されることがわかった。 $C_s$ 群の場合と同様  $0.1\text{\AA}$  変化させた場合やそれ以上の変化があった場合、高エネルギー側の3つの振動モードのうち1つ以上が FT-IR では観察できない領域に存在することがわかる。実験的には FT-IR で観測できる領域に3つのピークが観測されていることから、HT 層間に収着する  $\text{IO}_3$  の構造は、 $C_{2v}$  よりも  $C_s$  群に含まれる構造である可能性が高いと考えることができる。

以上の計算結果から、FT-IR で観察されたピーク位置および本数の変化は、固相に存在する収着サイトとの結合により生じていることがわかった。さらに、収着時の構造は、 $C_{2v}$  群に含まれる平面型構造に比べ、 $C_s$  群に含まれる構造をとる可能性が高いことが分かった。しかし、本章で用いている計算は溶媒和などを考慮していないため、絶対値に対する誤差は大きいと考えられる。また、固相を含めた計算をおこなっていないため、実際の相互作用に対する情報は得られていない。今後収着する固相も含めた系を検討していくことが不可欠であるといえる。

Table 4.2 Cluster in the present study

	構造 最適化後	I	II	III	IV	V	VI
I-O ①	1.87	1.97	1.77	1.97	1.77	1.97	1.77
I-O ②	1.87	1.87	1.87	1.97	1.77	1.97	1.77
I-O ③	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.97	1.77

\*1: 結合距離はすべて( $\text{\AA}$ )

\*2: I-O ①, I-O ②, I-O ③ はそれぞれ Fig.5.1 を参照

Table 4.3 Calculation assumption and results

計算レベル	HF	HF	MP2	MP2	実験値
基底関数系	3-21G	Lanl2DZ	3-21G	Lanl2DZ	
I-O 間距離 ( $\text{\AA}$ )	*	1.94	*	1.87	1.80
I-O-I 角度(deg)	*	108.43	*	107.97	$98 \pm 3$
2 面角 † (deg)	*	117.55	*	116.43	
系の energy(a.u.)	*	-235.450	*	-234.446	

\* : 計算収束せず

† : Fig.5.1 参照

Table 4.4 Vibration modes for each cluster

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$		$\nu_4$	
構造最適化後	744.7	306.4	762.4		253.3	
I	577.0	307.1	741.9	758.0	251.7	264.4
II	953.1	292.0	760.6	767.3	215.8	254.3
III	743.9	308.1	547.9	589.0	255.2	270.0
IV	770.5	276.7	956.1	957.7	191.7	231.6
V	514.6	195.7	584.4		195.	
VI	959.4	262.5	960.3		195.7	
実験値(KIO <sub>3</sub> )	796	348	745		306	

[数値はすべて波数(cm<sup>-1</sup>)]Table 4.5 Vibration modes for the model in C<sub>2v</sub>

I-O 間距離	$\nu_1$	$\nu_3$	
1.96×3 本	596cm <sup>-1</sup>	628.3cm <sup>-1</sup>	
2.1Å×1 本 1.96Å×2 本	392.5cm <sup>-1</sup>	604.8cm <sup>-1</sup>	620.7cm <sup>-1</sup>
2.2Å×1 本 1.96Å×2 本	286.5cm <sup>-1</sup>	602.9cm <sup>-1</sup>	618.0cm <sup>-1</sup>

## 4. 6 まとめ

本研究を通して、ハイドロタルサイトに対する IO<sub>3</sub><sup>-</sup>の収着機構に関する以下の知見を得ることができた。

- (1) HTNO<sub>3</sub> に対して IO<sub>3</sub><sup>-</sup>は NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の脱着を伴い層間に収着することが明らかになった。HTNO<sub>3</sub> 層間に収着する IO<sub>3</sub><sup>-</sup>は 4 面体構造を変化させる機構で収着していること、および brucite-layer に対して垂直な方向の大きさが 1.89Å より小さくなる構造をとっていることが分かった。
- (2) HTCO<sub>3</sub> に対する IO<sub>3</sub><sup>-</sup>の収着においては、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>は CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>と交換せず、固相表面に対して弱く収着することが明らかになった。さらに HTCO<sub>3</sub> の固相表面に対する IO<sub>3</sub><sup>-</sup>の収着機構は 2 種類の機構からなっており、収着液相平衡 IO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度が 1×10<sup>-2</sup>M より低い領域では、収着する IO<sub>3</sub><sup>-</sup>は 4 面体構造を保っていること、液相平衡 IO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度が 5×10<sup>-2</sup>M より高い領域では、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>は 4 面体構造を変化させる機構で収着していることが明らかになった。
- (3) FT-IR の結果より、HTNO<sub>3</sub> 層間に対する収着機構は HTCO<sub>3</sub> に対する収着機構に比べより相互作用の強い収着機構であることが評価された。

(4)  $\text{HTNO}_3$  への収着、および  $\text{HTCO}_3$  への収着のうち液相平衡  $\text{IO}_3^-$  濃度が  $5 \times 10^{-2} \text{M}$  より高い領域での収着における  $\text{IO}_3^-$  の構造は  $C_{2v}$  群に属する構造よりも  $C_s$  群に属する対称構造をとっている可能性が高いことがわかった。

参考文献

- [1] R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G. Bhattacharyya and D. K. Dutta, *Applied Clay Science* **13** (1998), 21-34.
- [2] C. Altenhein-Haese, H. Bischoff, L. Fu, J. Mao and G. Marx, *Journal of Alloys and Compounds* **213** (1994), 554-556.
- [3] D. Tichit, M. N. Bennani, F. Figueras and J. R. Ruiz, *Langmuir* **14** (1998), 2086-2091.
- [4] S. D. Balsley, P. V. Brady, J. L. Krumhansl and H. L. Anderson, *Journal of Soil Contamination* **7** (1998), 125-141.
- [5] J. Olanrewaju, B.L. Newalkar, C. Mancino and S. Komarneri, *Material Letters* **45** (2000), 307-310.
- [6] M. A. Ulibarri, I. Pavlovic, C. Barriga, M. C. Hermosín and J. Cornejo, *Applied Clay Science* **18** (2001), 17-27.
- [7] M. C. Hermosin, I. Pavlovic, M. A. Ulibarri and J. Cornejo, *Water Research* **30** (1996), 171-177.

## 5. コロイドの不均質固相表面への付着

## 5. 1 はじめに

放射性核種の地層中での移行挙動は、地下水中に存在するコロイドの影響を受けることが指摘されている。核種はコロイドに吸着することによって、熱力学的平衡から予測される濃度以上に液相中に存在し、その移行が促進される可能性がある一方、コロイドが固相表面に捕えらるるフィルトレーション効果によって、その移行は遅延することも考えられる。これまでに行われている核種移行評価では、移流拡散式にフィルトレーション係数を導入することで、この効果を考慮する必要があるが、液相中を移行するコロイドと固相表面の相互作用のメカニズムに基づいたこの効果の評価は十分ではない。

流れ場中のコロイドが固相表面に捕捉される場合は、コロイドが固相表面近傍まで輸送された後、固相表面近傍のコロイド-固相間の相互作用を受けて捕捉に至る。このようなメカニズムにより、液相中の粒子が固相表面に捕捉される現象は付着現象と呼ばれる。コロイド-固相間の相互作用は、電気二重層力とファンデルワールス引力の和である DLVO 相互作用として記述される。一般に地下水環境下では固相、コロイド共に表面は負に帯電していることから、コロイドは固相表面に捕捉されにくいと考えられる。しかし、DLVO 相互作用にはポテンシャル障壁が存在するものの、この障壁を超えるのに十分な大きさの運動エネルギーを持つコロイドは固相表面に捕捉される。

付着現象は理論、実験の両面から研究されており、主に液相中を移行する粒子全体に対する付着する粒子の割合である付着率の概念を導入した議論が行われている。付着率を求めるための理論的手法としては、移流拡散式を解くことにより、時間的、空間的な液相中の粒子の濃度分布を求め、この結果とその粒子の拡散係数から固相表面への付着率を求める。移流拡散式を解く際には固相表面上での境界条件が必要となるが、これを決めるために必要な固相表面近傍の物理的、化学的条件については十分に理解されていないため、付着現象は不可逆的で、液相中の粒子が固相表面に捕捉されると系から消滅するという仮定に基づいた境界条件が用いられる。液相中の粒子と固相表面の表面電位の値が異符号の場合は、固相表面上での液相中の粒子濃度を 0 であると仮定する境界条件を用いて、移流拡散式の外力項を無視することにより解析解を得る Smoluchowski-Levich 近似<sup>[1-3]</sup>による解析が行われている。一方、障壁が存在する場合については、移流拡散式の外力項を無視できないため、解析解は得られない。また、移流拡散式の数値解は計算上の複雑さや一般解が得られない難点があることから、近似解を用いることが有用とされている。近似解としては、相互作用の及ぶ固相表面近傍の領域で移流を無視し、付着現象を固相表面上での一次反応と仮定した場合の速度定数にこの障壁の効果を加え、固相表面上における液相中の粒子濃度を用いて境界条件を表す、相互作用力境界層近似(interaction-force boundary-layer (IFBL) approximation)<sup>[4,5]</sup>を適用した解析が行われることが多い。

地下水環境下では、粒子-固相間相互作用ポテンシャルに障壁が存在する場合は重要となる。この障壁の存在が与える付着現象への影響については、Smoluchowski-Levich 近似から得られる付着率と、相互作用力境界層近似から得られる付着率の流速依存性が異なることから議論している解析結果<sup>[6]</sup>があるが、実験的には付着率の流速依存性は十分に調べられていない。

Smoluchowski-Levich 近似および相互作用力境界層近似による解析結果は実験結果と比較され

ており、相互作用ポテンシャルに障壁が存在しない場合は両者がほぼ一致するものの、障壁のある場合は解析から求めた付着率が実験から求めた値より極端に小さいという結果が示されている。この差異については十分理解されていないが、表面の形状的不均質性や、表面電位の不均質性による影響が特に重要と考えられる。

本章では、地下水環境下で一般的な、固相とコロイドの表面電位が共に負である場合に着目し、コロイドが固相に付着する際の付着率の流速依存性と固相表面の不均質性が与える付着現象への影響について、実験的および理論的に調べることで、付着現象のメカニズムに関する知見を得ることを目的とする。

実験的には、カラム実験を行うことにより、固相媒体中を移行するコロイドの破過挙動を測定する。固相媒体としては、理論的考察との比較が容易なことから広く研究されている、固相粒子充填カラムで構成される多孔質媒体を用い、単一固相粒子当たりの付着効率の流速依存性を調べる。理論的には、単一固相粒子当たりの付着効率について、固相粒子充填カラムを用いた実験における結果と、相互作用力境界層近似を用いた解析結果との相違について検討し、これを改善するための新たなモデルを考える。このモデルにおいては、固相表面近傍でのコロイドの拡散過程に与える流れ場の効果を考慮するとともに、コロイド-固相間の相互作用エネルギーに与える固相表面の不均質性の効果も考慮し、単一固相粒子当たりの付着効率に与えるこれらの効果について検討する。

## 5. 2 カラム実験によるコロイドの破過挙動の観察

流れ場中を移行するコロイドのフィルトレーション過程における、固相表面への付着現象のメカニズムに関する知見を得るため、カラム実験を行うことにより、コロイドの破過挙動を調べた。実験では固相媒体を充填したカラムにコロイド溶液を流入させ、流出液中のコロイド濃度を測定することにより、コロイドの破過挙動を測定した。カラムにはガラスビーズを充填したカラムを使用した。コロイドとしては、付着現象に関する基礎的な知見を得るという観点から、重合反応により合成された標準ラテックス球形粒子を用いた。

実験結果は、コロイドの流入濃度に対する流出濃度の比  $C/C_0$  の送液量についての変化で示される破過曲線で表した。この破過曲線を、異なる液相のイオン強度と流速の条件の下で得ることにより、コロイドの破過挙動を検討し、コロイドの流入濃度に対する流出濃度の比より単一固相粒子の当たりの付着効率を求めた。これを既往のモデル<sup>[3,4]</sup>による解析結果と比較することで、これまでに十分な知見が得られていない、単一固相粒子の当たりの付着効率の流速依存性に関する実験的な検討を行った。

### 5. 2. 1 試料

カラムに充填する固相粒子には、ソーダ石灰ガラスが主成分のガラスビーズ（直径：0.35-0.40 mm）を用いた。カラムには内径が 10 mm、長さが 100 mm のガラス製のものを用い、これに、乾燥質量で 11.98 g のガラスビーズを純水とともに飽和充填した。ガラスビーズの密度が  $2.5 \text{ g/cm}^3$  であることから、カラム内の空隙率は 0.39 となった。コロイドには、ポリスチレンラテックスの球形粒子（直径：102 nm）を用いた。この粒子の表面基は  $\text{-SO}_4^-$  であり、密度は  $1.05 \text{ g/cm}^3$  である。このコロイドは、塩化カリウム濃度を  $10^{-4} \text{ M}$  または  $10^{-3} \text{ M}$  としてイオン強度を調整した水溶液に

それぞれ、コロイド濃度が 5 mg/L、0.5 mg/L となるように分散させた。破過挙動についてコロイドとバルク溶液の比較を行うために、コバルトイオン ( $\text{Co}^{2+}$ ) を、0.3 M 塩化コバルト水溶液として、または、 $10^6$  M ウラニン (フルオレセインナトリウム;  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Na}_2\text{O}_5$ ) 水溶液をトレーサーに用いた。これらはバッチ実験により固相表面への吸着が無視できることが確認されている。

### 5. 2. 2 実験方法

実験装置は、低流量プランジャーポンプ、ガラスカラム、フラクションコレクター、分光光度計、データ取得用コンピューターから成る。低流量ローラーポンプにより供試溶液を下方から上方へカラムに流入させ、流出液中のコロイド濃度を、分光光度計により測定することでコロイドの破過挙動を調べた。コロイド濃度の測定波長は 228 nm とした。トレーサーの破過挙動についても以上と同様な方法により、塩化コバルト水溶液のコバルトイオン ( $\text{Co}^{2+}$ ) については 510 nm、ウラニンについては 481 nm の波長において測定した。

### 5. 2. 3 実験結果および考察

#### (1) 破過曲線

Fig. 5.1, 5.2 は、カラム実験により得られた破過曲線である。Fig. 5.1 は、イオン強度 (塩化カリウム濃度) が  $10^4$  M の場合の破過曲線であり、Fig. 5.2 は、イオン強度が  $10^3$  M の場合の破過曲線である。これらの結果より、全てのコロイドの破過曲線は、流入濃度に対する流出濃度の比  $C/C_0$  の単位送液量当たりの増加量により、Fig. 5.1, 5.2 に示すような三段階に分けられることが分かる。Fig. 5.1 に示した流速 0.051 cm/s の場合には、これらの三段階は次のように分けられる。まず、 $C/C_0$  が 0.32 に増加するまではコロイドの破過曲線はトレーサーの破過曲線と同様の挙動を示した (第一段階)。続いて、コロイドの破過曲線はトレーサーの破過曲線から離れ、送液量が約 40mL で  $C/C_0$  が 0.96 程度まで増加した (第二段階)。送液量が約 40mL 以降では、 $C/C_0$  の値の単位送液量当たりの増加量が、第二段階における最も大きな値の十分の一程度となった (第三段階)。第二段階と第三段階との境界については明確ではないが、全ての実験条件における結果について同様の区分ができる。

このコロイドの付着挙動は、固相表面には付着性の強いサイトと弱いサイトが存在しているものと仮定し、コロイドがまず付着性の強いサイトに選択的に付着し、その後に残りの付着性の弱いサイトに付着すると考えることで説明できる。固相表面の付着性の違いは、表面電位の不均質性や固相表面の形状的不均質性による影響が考えられる。固相、コロイドの全体に対する表面電位の値によると、DLVO 理論から予測されるように、コロイド-固相間相互作用ポテンシャルには障壁が存在し、固相表面の大部分は付着性の弱いサイトであると考えられる。しかし、以上に述べた固相表面の不均質性のために、局所的には付着性の強いサイトも存在し得ると考えられる。以下では、この固相表面の不均質性を考慮して、三段階の破過の過程について述べる。

第一段階では、実験開始前にバルブ以降の流路内を満たしていた溶媒が流出し始めてから、固相表面に付着しなかったコロイドがバルクの溶液と同様に流出してくる様子が観察される過程と考えられる。しかしある割合のコロイドは、主に付着性の強いサイトへ付着することでカラム内に保持されるため、全てのコロイドの破過曲線はトレーサーの破過曲線から離れる屈曲点を持つ。第二段階での  $C/C_0$  の上昇は、付着性の強いサイトがコロイドに占有されていく過程に帰着される。第三段階は、固相表面の大部分を占める付着性の弱いサイトがコロイドに占有されていく過程と

解釈できる。付着性の弱いサイトへの付着においては付着率が小さいため、 $C/C_0$ は1に近い値を示すが、このサイトが固相表面の大部分を占めていると考えられるため、送液量に対する  $C/C_0$  の値の単位送液量当たりの増加量が第二段階より小さくなったと説明できる。

コロイドのイオン強度と流速の影響については、単一固相粒子当たりの付着効率の概念を導入した解析結果との定量的な比較を以下に述べる。

## (2) 単一固相粒子当たりの付着効率

単位時間当たり単一固相粒子に付着するコロイド数（付着流束： $I[s^{-1}]$ ）を、その粒子の投影面積中を通過するコロイドの流束で割った値は、単一固相粒子当たりの付着効率  $\eta$  [-]（Single Collector Efficiency）と定義される。カラム実験結果によりこの値を求めるには、カラム中の微小厚さを有する円柱におけるコロイドの質量保存式を、カラム長さ方向に積分することで導かれる、 $\eta$  と  $C/C_0$  との関係を表す次式を用いる。

$$\eta = -\frac{4}{3} \frac{a_c}{(1-f)L} \ln(C/C_0) \quad (5.1)$$

ここで、 $a_c$  は固相粒子半径 [m]、 $f$  はカラムの空隙率 [-]、 $L$  はカラム長さ [m] である。

Fig. 5.3 に、式 (5.1) を用いてカラム実験結果から求めた単一固相粒子当たりの付着効率  $\eta$  の値と流速の関係を示す。それぞれの実験条件について、第一段階と第二段階の境界である屈曲点における  $C/C_0$  と、第三段階の最後に測定した  $C/C_0$  を用いて求めた  $\eta$  の値が示されている。屈曲点では、固相表面に付着したコロイドの数が少ないことから、これらを与える後続のコロイドの付着への影響が無視でき、コロイドの付着は固相表面の付着性の強いサイトで起きていると考えられる。第三段階では、付着性の強いサイトがコロイドで占有された後に、残された付着性の弱いサイトでの付着が起きていると考えられる。

どちらのイオン強度の場合についても、同一流速においては屈曲点での  $\eta$  より第三段階での  $\eta$  の方が大きいことが分かる。これは、送液量の増加に伴い、第二段階において固相表面の付着性の強いサイトが占有されていくことにより、第三段階ではコロイドの付着が主に付着性の弱いサイトで起きることから、 $C/C_0$  は単調増加する破過挙動となることから導かれる結果である。

イオン強度の違いによる影響については、同一流速においてはイオン強度が大きい方が  $\eta$  が大きいことが分かる。これは DLVO 理論から予測されるように、コロイド-固相間の電気二重層相互作用による両者間の反発力の大きさとその及ぶ範囲が、イオン強度の増加によって大きくなることで説明される。

$\eta$  の流速依存性については、Fig. 5.3 に示した実験結果を最小二乗法により繋いだ直線の勾配の値を検討することにより議論する。既往の研究で報告されている相互作用力境界層近似による解析結果では、 $\eta$  はコロイドの運動エネルギーに比べてコロイド-固相間相互作用ポテンシャルの障壁が大きい場合、流速の-1 乗に、障壁が無視できる程小さい場合、流速の-2/3 乗に比例するとされている。Fig. 5.3 の「屈曲点」における実験結果は、この段階での付着が強付着性サイトでの付着であると考えられるため、相互作用ポテンシャルの障壁がコロイドの運動エネルギーに対し十分に小さい場合の解析結果に比べて、流速依存性が小さいことが分かる。また、第三段階における実験結果は、この段階における付着が弱付着性サイトでの付着であると考えられることから、相互作用ポテンシャルの障壁の大きさがコロイドの運動エネルギーに比べて大きい場合の解析結



果と比べると、イオン強度が  $10^{-3}$  M の場合は  $\eta$  の流速依存性が小さいことが分かる。これは、相互作用力境界層近似においては、コロイドのブラウン運動に与える流れ場の影響は考慮されていないため、流速の増加にともなう  $\eta$  の減少の程度が過大評価されている結果と考えられる。この実験と解析の相違を説明するため、流れ場がコロイドの付着挙動に与える影響を考慮したモデルを用いて後に議論する。

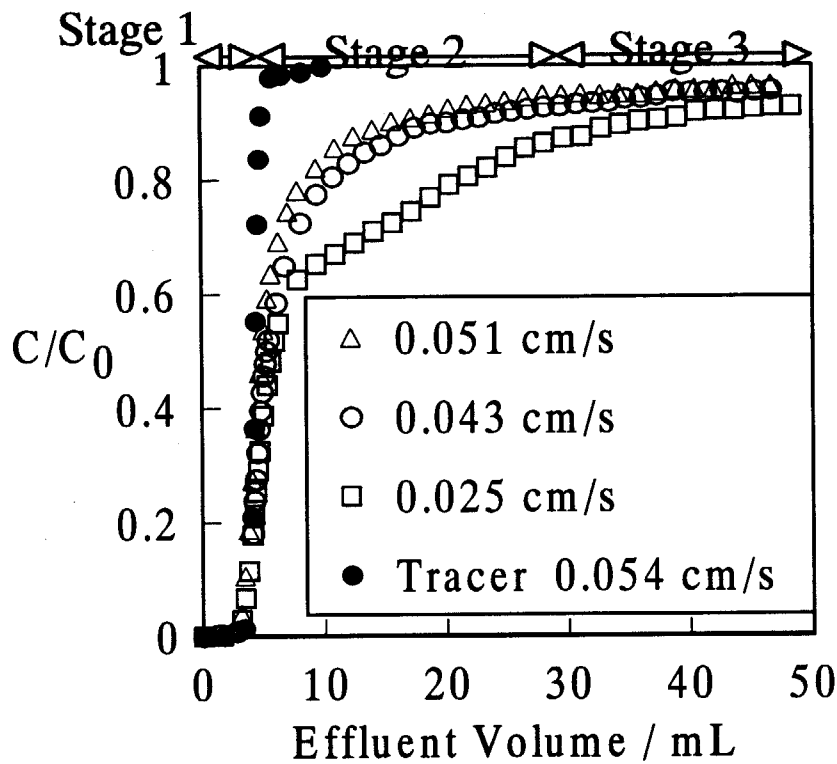


Fig. 5.1 Breakthrough curves at  $I = 10^{-4}$  M

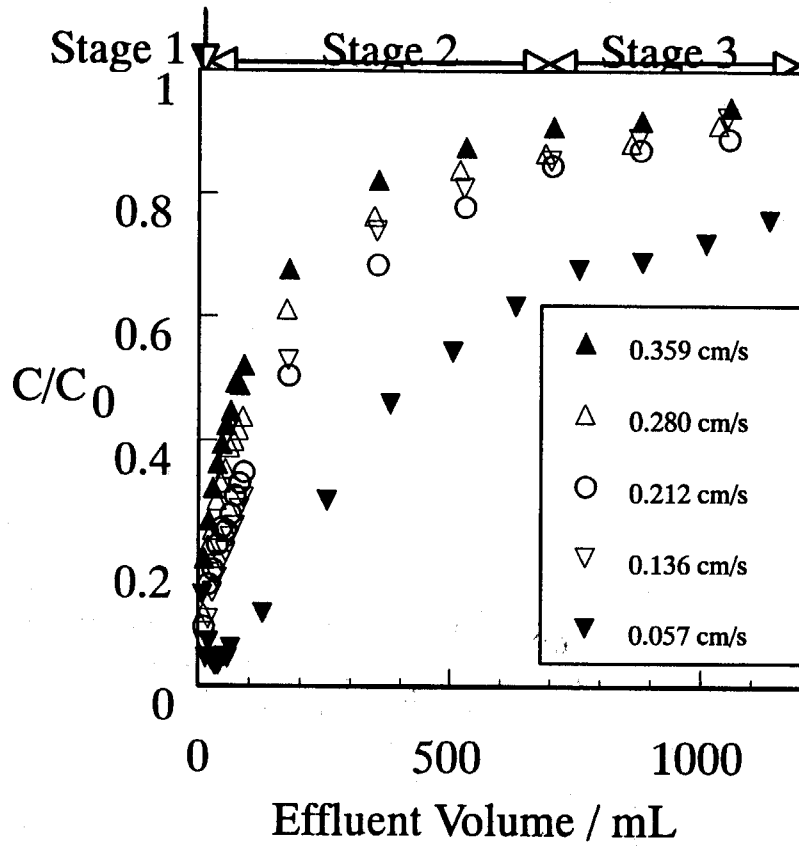


Fig. 5.2 Breakthrough curves at  $I = 10^{-3}$  M

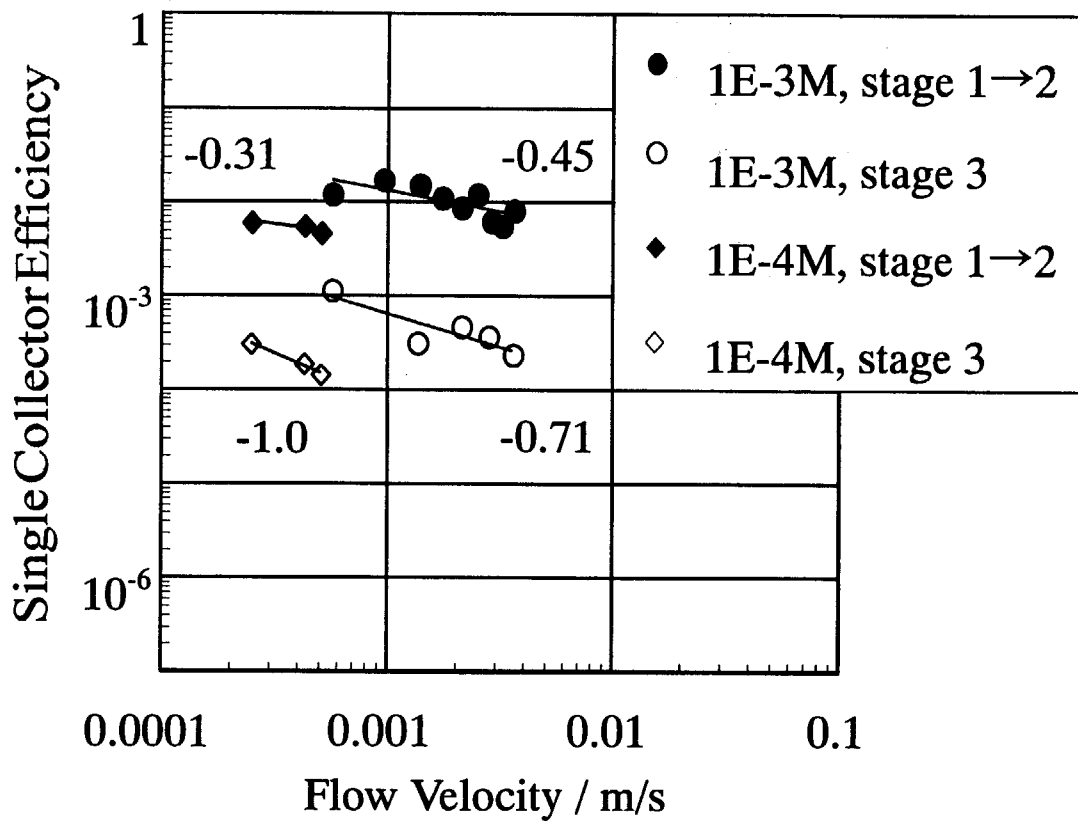


Fig. 5.3 Deposition coefficient from column experiment

## 5.3 コロイドの固相表面への付着現象についての解析

## 5.3.1 相互作用力境界層近似

Fig. 5.4 は、単一固相粒子への付着現象についての、相互作用力境界層近似による解析の概念図である。

液体中のコロイド濃度分布は、コロイドに働く外力を考慮した非圧縮性液体の移流拡散式

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla C = \nabla \cdot \left( D \nabla C - \frac{DC}{kT} \mathbf{F} \right) \quad (5.2)$$

を解くことで求められる。ここで、

$C$ : 粒子濃度 [ $\text{m}^{-3}$ ]     $t$ : 時間 [s]     $\mathbf{v}$ : コロイドの速度ベクトル [ $\text{m s}^{-1}$ ]

$D$ : 粒子の拡散係数 [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]     $k$ : ボルツマン定数  $1.381 \times 10^{-23}$  [J K $^{-1}$ ]

$T$ : 絶対温度 [K]     $\mathbf{F}$ : 粒子に働く外力ベクトル [N]

であり、粒子に働く外力ベクトル  $\mathbf{F}$  は、コロイド-固相間相互作用ポテンシャル  $\phi_T$  を用いて、

$$\mathbf{F} = -\nabla \phi_T \quad (5.3)$$

と表される。 $\phi_T$  は DLVO 理論<sup>[1]</sup>に基づき、次式に示すように両者間のファンデルワールス相互作用ポテンシャル  $\phi_V$  と、電気二重層相互作用ポテンシャル  $\phi_E$  の和として評価する。

$$\phi_T = \phi_V + \phi_E \quad (5.4)$$

コロイドの付着現象を記述する移流拡散式を解くため、相互作用力境界層近似を適用する場合、固相粒子表面へのコロイドの移行について、Fig. 5.4 の斜線部内の二つの領域を考える。これらの領域の内、固相表面側の内側領域では、コロイド-固相間相互作用による移行が支配的であり、この領域においては、移流による移行は近似的に無視する。外側領域ではコロイド-固相間相互作用が存在せず、移流による移行が支配的となる。

ここで対称性から、Fig. 5.4 の  $\theta$  と  $r$  についての二次元系を考える。内側領域において式(5.2)は、移流項を無視し、定常状態を仮定すると、

$$\nabla \cdot \left( D \nabla C + \frac{DC}{kT} \nabla \phi_T \right) = 0 \quad (5.5)$$

となる。コロイド-固相間相互作用については、ここではコロイド、固相粒子の形状は共に球としているため対称性から、固相表面に垂直な  $y$  軸座標のみの関数と仮定できる。また固相粒子の大きさに比べて、内側領域および外側領域の厚さは十分に小さいため、境界層近似の考え方と同様に、 $y$  軸方向の濃度勾配に対して、 $y$  軸に垂直な方向の濃度勾配が無視できる。したがって式(5.5)は、

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{DC}{kT} \frac{\partial \phi_T}{\partial y} \right) = 0 \quad (5.6)$$

となる。これを、 $y = 0$ で $C = 0$ の境界条件の下で解くことにより、

$$C = -\frac{J(x)}{D} \cdot e^{-\frac{\phi_T}{kT}} \left[ y \left( \frac{\phi_T}{kT} - 1 \right) \int_0^y dy' + y \right] \quad (5.7)$$

が得られる。ここで、 $J(x)$ は局所のコロイド流束である。 $y$ 座標が電気二重層の厚さ $\kappa^{-1}$ と比べて十分に大きい場合には $\phi_T$ が0となるので、

$$C = -\frac{J(x)}{D} \left[ \int_0^{\delta_D} \left( \frac{\phi_T}{kT} - 1 \right) dy + y \right] \quad (5.8)$$

のように、コロイド濃度分布は一次式で表される。

一方、定常状態の外側領域において移流拡散式は、コロイド-固相間相互作用を無視し、移流の効果を考慮して、

$$v \cdot \nabla C = D \nabla^2 C \quad (5.9)$$

と表される。次に、式(5.8)を $y=0$ の場合に適用する近似により導かれる、固相表面上のコロイド濃度 $C_0$ を境界条件として式(5.9)を解く。 $C_0$ は式(5.8)より、

$$C_0 = -\frac{J(x)}{D} \left[ \int_0^{\delta_D} \left( \frac{\phi_T}{kT} - 1 \right) dy \right] \quad (5.10)$$

と求められる。式(5.10)は、

$$K = \frac{D}{\int_0^{\delta_D} \left[ \frac{\phi_T}{kT} - 1 \right] dy} \quad (5.11)$$

とおくと、

$$J(x) = -KC_0 \quad (5.12)$$

と表される。

固相粒子への付着率は単一固相粒子の付着効率 $\eta$ として評価する。 $\eta$ は、単一の固相粒子の投影面積を通過するコロイドの流束に対する、単位時間あたりの単一の固相粒子表面に付着するコ

ロイド数の比で表される。コロイド-固相間相互作用を考慮した  $\eta$  の解析的近似解は、

$$\eta = 4.0A_s^{1/3} \left( \frac{D}{2a_c U} \right)^{2/3} \left( \frac{\beta}{1+\beta} \right) S(\beta) \quad (5.13)$$

$$\beta = \frac{(2)^{1/3}}{3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) A_s^{-1/3} \left( \frac{D}{U a_c} \right)^{1/3} \left( \frac{K a_c}{D} \right) \quad (5.14)$$

と表される。ここで、

$A_s$  : 固相粒子の充填効果を考慮するためのパラメーター<sup>[7]</sup>

$S(\beta)$  : 1 から約 1.42 までの範囲で変化するパラメーター<sup>[5]</sup>

であり、 $A_s$  はカラム中の空隙率に依存したパラメーターで、本研究の系においては、約 40 という値となる。

コロイド-固相間相互作用のエネルギー障壁の大きさが、コロイドの運動エネルギーより十分に大きい場合は、 $\eta$  は流速の-1 乗に比例する。その一方で、コロイド-固相間相互作用のエネルギー障壁の大きさが、コロイドの運動エネルギーに比べて十分に小さい場合は、 $\eta$  は流速の-2/3 乗に比例する。

### 5. 3. 2 流れ場が付着挙動に与える影響を考慮したモデル

コロイドの付着過程において、固相粒子表面に垂直な方向のブラウン運動を考える。ここでは、固相粒子に付着するコロイドに着目しており、「拡散」の過程により固相表面に到達するコロイドの入射する角度は様々であると考えられるが、これらの平均的な場合として、コロイドが固相表面に垂直に入射する場合について考える。固相粒子表面近傍の流れ場は、表面に平行であるとみなせて、その速度成分は、Fig. 5.4 中のある  $\theta$  で表される位置において、

$$v_\theta = \frac{3}{2} A_s U \frac{y}{a_c} \sin \theta \quad (5.15)$$

と近似できる。

次に、固相粒子近傍で  $\theta$  が、 $\theta = \pi/2$  である位置に存在するコロイドについて、ブラウン運動の起源である、水分子のコロイドへの衝突を考える。Fig. 5.5(a) に示すように、流れ場の上流側に面したコロイドの半表面を水分子が覆い尽くす形で同時に衝突することを考える。水分子との衝突後のコロイドの運動を、運動量保存則によって評価する際には Fig. 5.5(b) に示すように、中心からの仰角が  $\theta_a$  であるコロイド表面での衝突について考える。ここで考えている水分子数は、中心からの仰角が  $\theta_a$  の位置での断面の半周の長さを、水分子の直径で割った値として評価する。さらに、これらの水分子が全て方位角  $\theta_\beta$  が 0 の位置で衝突するものと仮定する。衝突前後についての運動量保存則は対称性により、 $y$  座標と、これに垂直な  $x$  座標についての二次元で

Fig. 5.5(c)に示すように考える。ここでは、コロイドの固相表面に向かう運動について考えているので、 $y$ 座標に平行で逆向きの $y'$ 座標を用いて、衝突後のコロイドの運動を表す。コロイドの衝突後の速度の $y'$ 成分 $V_{c,y'}$ は、

$$V_{c,y'} = \frac{2m_w'}{m_c + m_w'} v_w \sin\theta_\alpha \cos\theta_\alpha \quad (5.16)$$

と表される。ここで、

$m_c$  : コロイドの質量 [kg]      $m_w'$  : 衝突する水分子の全質量 [kg]

$v_w$  : 衝突前の水分子の速度 [ $\text{m s}^{-1}$ ]

であり、衝突する水分子の全質量と衝突前の水分子の速度はそれぞれ、

$$m_w' = \frac{\pi a_p \sin\theta_\alpha}{2a_w} m_w \quad (5.17)$$

$$v_w = \frac{3A_s U}{2a_c} (y + \cos\theta_\alpha) \quad (5.18)$$

と表せる。

ここでは、コロイドが固相表面に垂直に入射する場合について考えているため、衝突後のコロイドの速度についても、 $y$ 成分のみを考える。固相粒子近傍での流速およびコロイドに衝突する水分子の速度は式(5.15)に示したように、固相粒子表面からの距離が大きい程大きいため、 $V_{c,y'}$ を $\theta_\alpha$ について0から $\pi$ まで積分することによって得られるコロイドの衝突後の速度の $y$ 成分 $v_{y'}$ は正の値となる。コロイドのブラウン運動について、単位時間当たりの平均変位を $\sigma$ とすると、

$$\sigma = \sqrt{2D} \quad (5.19)$$

と表されるが、 $v_{y'}$ は水分子の衝突によりコロイドが受ける単位時間当たりの変位であるので、ここで $v_{y'}$ を、この単位時間当たりの平均変位についての流れ場の効果による付加的な増分とみなし、新たに

$$\sigma' = \sigma + v_{y'} \quad (5.20)$$

と置き換えることによってこの効果を考慮する。この $\sigma'$ を用いると、コロイドの拡散係数を

$$D' = \frac{\sigma'^2}{2} \quad (5.21)$$

と表すことができる。以上の考察から得られた流れ場の効果を考慮したコロイドの拡散係数  $D'$  は  $v_p$  が正の値であるため、この効果を考慮しない拡散係数  $D'$  より大きい。この  $D'$  を用いて式 (5.11) により  $K$  を評価し、流れ場の効果を考慮した  $\eta$  の値を式 (5.13) により求める。

### 5.3.3 均質固相表面の場合の解析結果と考察

単一固相粒子当たりの付着効率  $\eta$  の値を、既往の相互作用力境界層近似による解析と、本研究で考案した流れ場が付着挙動に与える影響を考慮したモデルにより求めた。解析において必要となるコロイド-固相間相互作用ポテンシャルの評価結果と、 $\eta$  の解析結果を最小二乗法により繋いだ直線とともに、カラム実験結果とあわせて、Fig. 5.6 に示す。相互作用ポテンシャルは、球-平板間の場合について、イオン強度を  $10^{-3}$  M として評価した。ハマカー定数は、ガラス-水-ポリスチレンの系における値である、 $5.8 \times 10^{-20}$  J を用いた。表面電位については便宜的に、コロイド、固相粒子共に、-20, -23, -25 mV の三種類の値を用いて  $\eta$  を評価した。

Fig. 5.6 に示した  $\eta$  の解析結果は、イオン強度が  $10^{-3}$  M で、固相表面の形状が均質な場合についてのものであることから、カラム実験結果の内の、イオン強度が同じく  $10^{-3}$  M で、付着性の弱いサイトでの付着が起きている第三段階における  $\eta$  に相当することになる。しかし、表面電位の値については、局所的な固相表面の表面電位の不均質性による影響を想定し、既往の研究で報告されている表面電位の値より、絶対値の小さな値を用いて解析を行っていることから、固相表面の付着性の大きいサイトでの付着を考えていることになり、これは、屈曲点での  $\eta$  に相当することになってしまう。解析結果からは、表面電位について、絶対値の小さな値を用いた場合に、第三段階でのカラム実験結果から求めた  $\eta$  の値と同等の値になっていることから、付着性の弱いサイトでの付着が起きていると考えていた第三段階においても、形状的にも表面電位に関しても全く均質な場合では、このモデルによる説明がつかなくなる。しかし、固相表面に表面電位の不均質な個所があるとしても、それは固相表面全体に対しては小さな割合に過ぎず、この段階においてそのような個所は付着コロイドにより埋め尽くされているといえることから、形状的不均質性により、全く平坦な形状の個所よりは付着性の大きい個所での付着が起きている可能性が考えられる。ここでいう形状的不均質性とは、固相表面そのものについてのものではなく、固相表面に既に付着しているコロイドにより生じる不均質性のことである。これは、固相表面そのものについての、形状的、あるいは表面電位に関する不均質性による影響と共に、その密集の外周に位置する付着コロイドと固相表面との境界、または、わずかに離れている付着コロイド同士とその下にある固相表面により形成される形状的不均質性のために、このような個所におけるコロイド-固相間相互作用ポテンシャルの障壁が小さくなり、全く均質な固相表面の場合に比べて付着率が大きくなっていることが原因であるとも考えられるのである。以上のように、第三段階においてもこのような形状的不均質性を想定した上での  $\eta$  についての解析が必要になるといえる。

$\eta$  の流速依存性については、解析結果を繋いだ直線の傾きが、既往の相互作用力境界層近似によるモデルでは-1程度であるのに対し、新たに考案したモデルでは-0.25から-0.3程度であり、このモデルによる解析結果の方がカラム実験結果に近いことが分かる。このことから、相互作用力境界層近似で示されていた、巨視的な観点からの単一固相粒子当たりの付着効率と流速の関係に加えて、本研究で着目した、流れ場が与えるコロイドのブラウン運動への影響と単一固相粒子当たりの付着効率の間には関係があり、この影響により単一固相粒子当たりの付着効率が増大す

る傾向があると考えられる。

#### 5. 3. 4 不均質固相表面の相互作用ポテンシャルの評価

$\eta$ の実験結果と解析結果との相違の原因の一つとして、固相表面の不均質性の影響が考えられる。ここでは、固相表面の形状的不均質性と、表面電位の不均質性を考慮して $\eta$ を評価することにより、これらの影響について議論する。ここで考慮した不均質固相表面の概略をFig. 5.7に示し、以下にそれぞれの場合についてのコロイド-固相間相互作用ポテンシャルの評価方法について述べる。

##### (1) 半球状の突起を有する固相表面 (Fig. 5.7(a))

球状コロイドと半径が $a_2$ の半球状の突起を有する固相間相互作用について、球状コロイド-半球状突起間相互作用と球状コロイド-平板間相互作用の和として評価した。

##### (2) 段差を有する固相表面 (Fig. 5.7(b))

球状コロイドと表面間距離が $g$ の段差を有する固相間相互作用について、以下に示す方法により評価した。ファンデルワールス相互作用については、次のように二段階に分けて求めた。まず、コロイド中の一分子と固相内の微小半円環中の分子間に働く力 $F_{VDW}$ を求め、これを領域IとIIのそれぞれについて積分することにより、コロイド中の一分子と固相間の相互作用力を求めた。また、これらの間の相互作用エネルギーは、この相互作用力を両者間の距離について積分することにより求めた。続いて、この結果を用いて、コロイドおよび固相内の微小厚さを有する円板間の相互作用を両者の全体について積分することにより、コロイド-固相間ファンデルワールス相互作用 $\phi_v$ を求めた。電気二重層相互作用については、コロイドの半分と領域Iの半平面間の相互作用と、コロイドの半分と領域IIの半平面間の相互作用の和として求めた。この際、それぞれの相互作用は、コロイド内の微小厚さを有する半円板間の相互作用を、コロイドの半分全体について積分することにより求めた。

##### (3) 円柱状の窪みを有する固相表面 (Fig. 5.7(c))

球状コロイドと底面が半径 $l$ の円で深さが $g$ の円柱状の窪みを有する固相間の相互作用について、以下に示す方法により評価した。ファンデルワールス相互作用については、次のように二段階に分けて求めた。まず、コロイド中の一分子と固相内の微小円環中の分子間に働く力 $F_{VDW}$ を求め、これを領域IとIIのそれぞれについて積分することにより、コロイド中の一分子と固相間の相互作用力を求めた。また、これらの間の相互作用エネルギーは、この相互作用力を両者間の距離について積分することにより求めた。続いて、この結果を用いて、コロイドおよび固相内の微小厚さを有する円板間の相互作用を両者の全体について積分することにより、コロイド-固相間ファンデルワールス相互作用 $\phi_v$ を求めた。電気二重層相互作用については、コロイドと窪みの底面間の相互作用として評価した。この際、コロイド内の微小厚さを有する円板間の相互作用を、コロイドの全体について積分することにより求めた。

##### (4) 不均質な表面電位を有する固相表面 (Fig. 5.7(d))

固相表面の表面電位が、コロイドに面した領域IIの部分だけ残りの領域Iの部分と異なる場合を仮定した。球状コロイドとこの固相間のファンデルワールス相互作用については、球-平板間の場合として評価した。電気二重層相互作用については、コロイドと固相表面上の微小な幅を有する円環間の相互作用を積分することにより求めた。



### 5. 3. 5 不均質固相表面の場合の解析結果

単一固相粒子当たりの付着効率 $\eta$ の値を、既往の相互作用力境界層近似による解析と、本研究で考案した、流れ場が付着挙動に与える影響を考慮したモデルにより求めた。解析において必要となるコロイド-固相間相互作用ポテンシャルの評価結果とカラム実験結果とともに、解析結果をFig. 5.8-5.11に示す。考慮した不均質性の範囲の大きさは、コロイドと同程度と仮定した。

円柱状の窪みを有する固相表面の場合については、相互作用ポテンシャルに第二極小が存在したことから、 $\eta$ を評価するモデルには適用できないと考えられるため、この評価を行わなかった。この場合については、表面間距離が比較的大きな領域に、相互作用ポテンシャルの第二極大点が存在しており、これが付着挙動にどの程度影響を与えるかは不明であるが、不均質の程度の増大による、相互作用ポテンシャルの第一極大点の大きさの減少が顕著であるため、不均質性の影響により付着が促進されると考えられる。

円柱状の窪みを有する固相表面の場合を除くいずれの場合も、 $\eta$ の流速依存性については、前節の均質な固相表面を仮定した解析結果と同様に、流れ場の効果を考慮したモデルによる解析結果の方がカラム実験結果に近く、また、解析結果を繋いだ直線の傾きは、相互作用ポテンシャルが異なっても顕著な相違がないことが分かる。

半球状の突起を有する固相表面と段差を有する固相表面の場合、 $\eta$ は不均質の程度が増大する程増加していることが分かる。これは、固相表面が均質な場合と比べて、一部の固相表面の領域については、コロイドとの間の表面間距離が大きくなるために、電気二重層相互作用の影響が小さくなることによると考えられる。不均質な表面電位を有する固相表面の場合、表面電位の絶対値が小さい領域の面積が増大することにより $\eta$ が増大していることが分かる。これは、電気二重層相互作用による反発力の影響が小さくなることから説明される。

以上に述べたように、コロイド-固相間相互作用ポテンシャルの障壁は、コロイドと同程度の大きさの不均質性を有する固相表面の場合の方が、均質な固相表面の場合より小さく、またそのために、 $\eta$ は不均質性を有する固相表面の場合の方が大きいことが解析結果から示された。このことは、均質な固相表面を仮定して評価した $\eta$ が実験から求めた値より小さいという結果の説明になると考えられる。

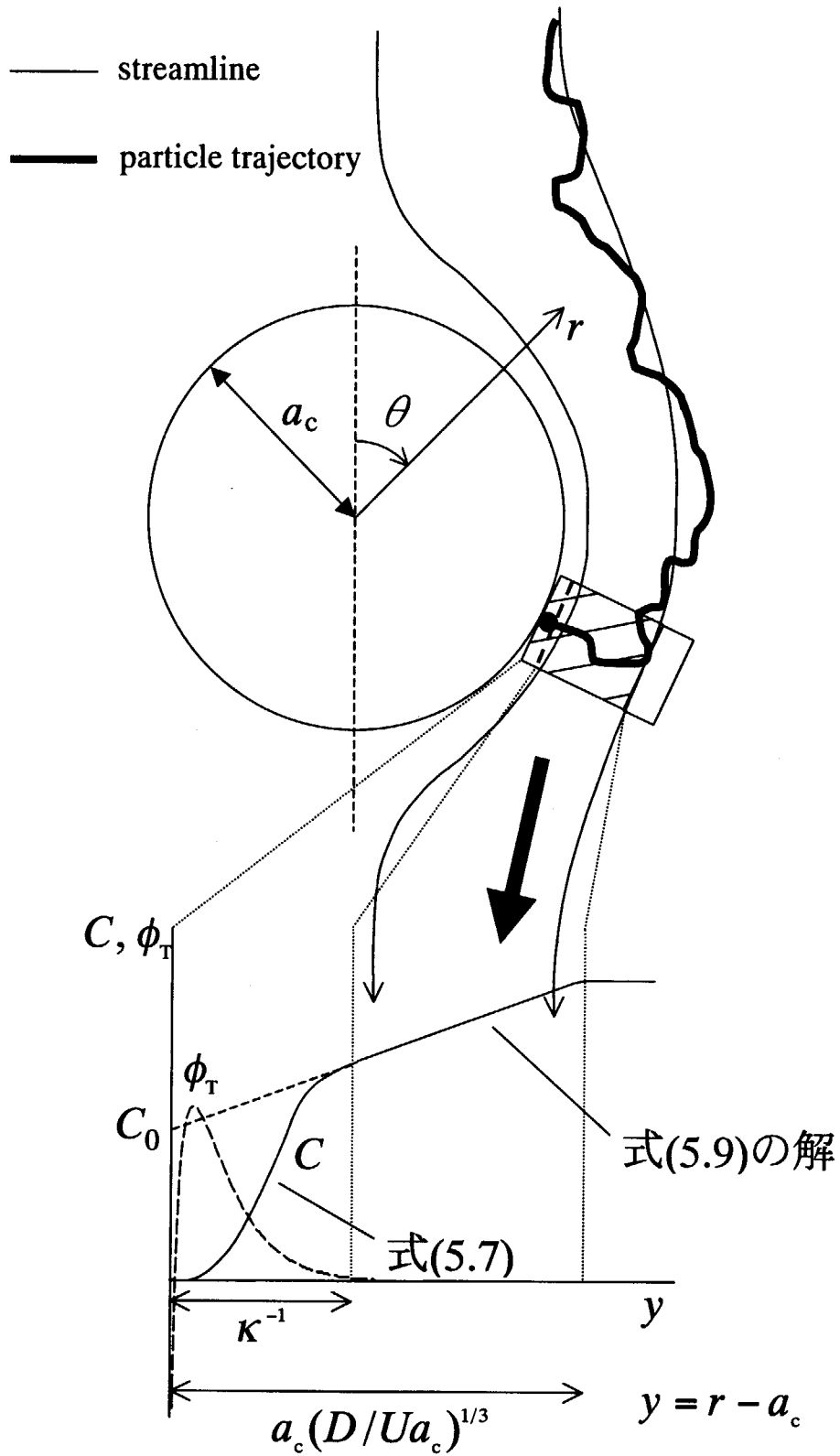


Fig. 5.4 Concept of boundary regions in interaction between solid and particle

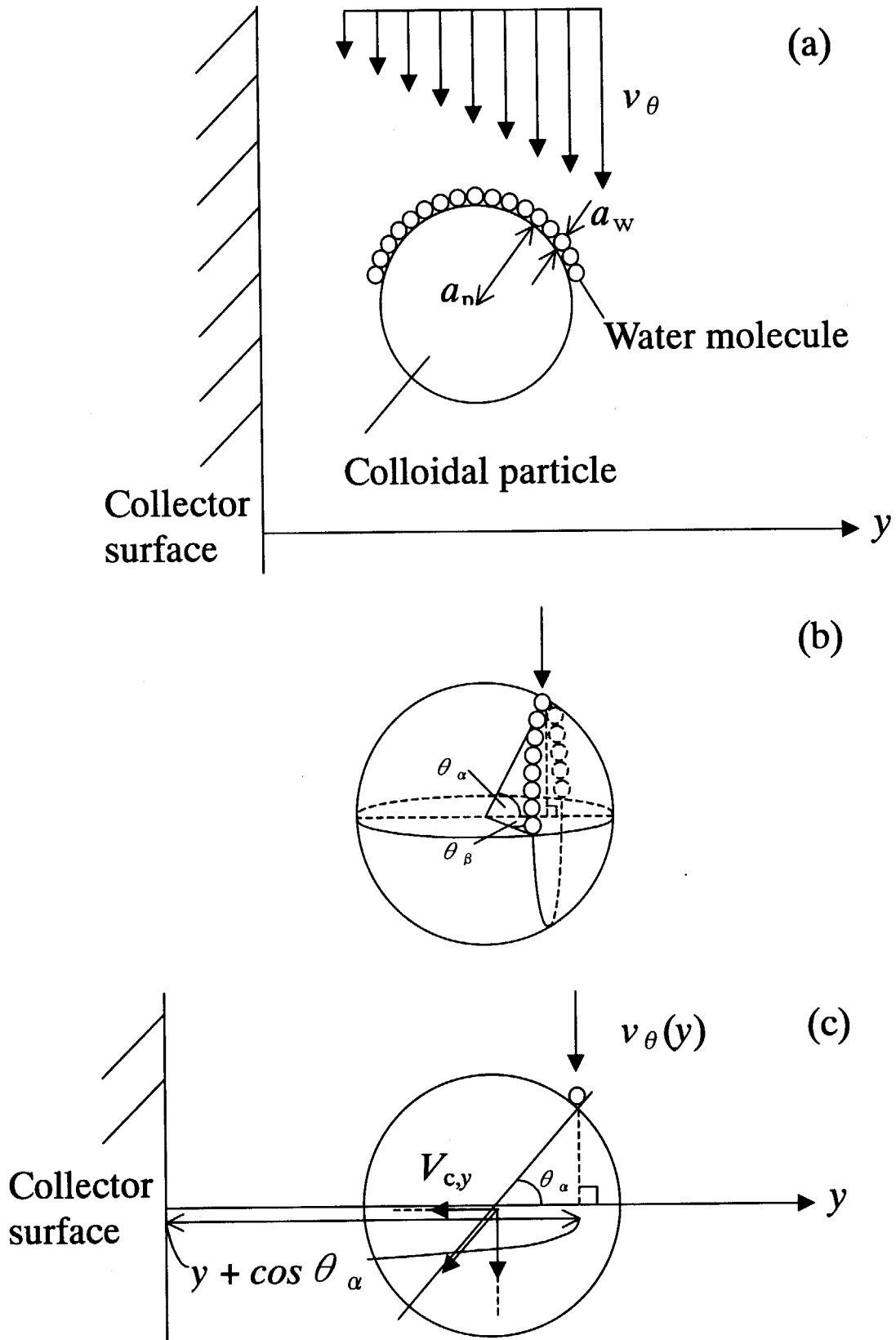


Fig. 5.5 Collision of water molecules with particle

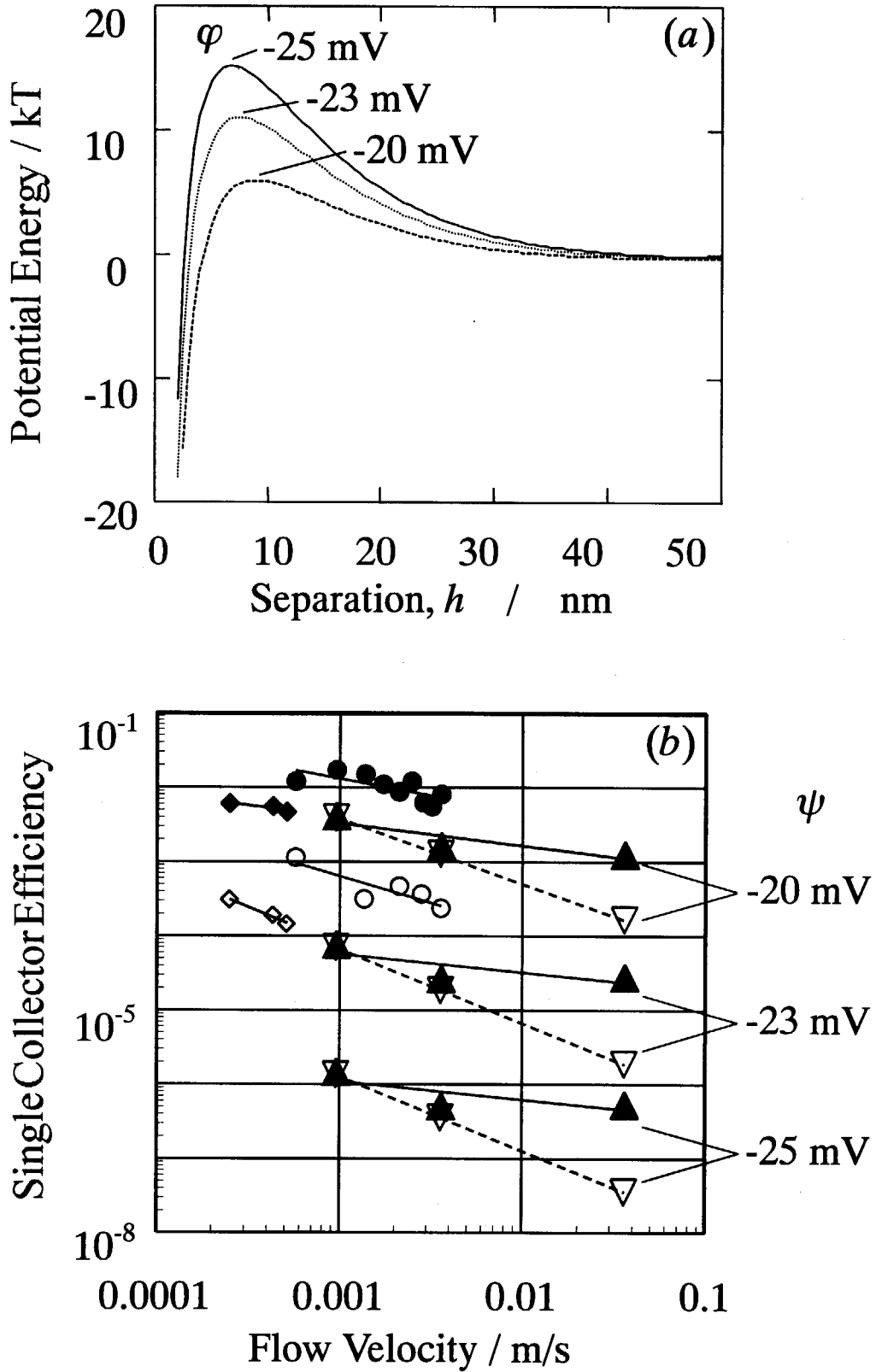


Fig. 5.6  $\phi_T$  and  $\eta$  at homogeneous surface

( $\blacktriangle$  : Flow field  $\nabla$  : No flow field  $\bullet$ ,  $\circ$ ,  $\blacklozenge$ ,  $\diamond$  : experimental results)

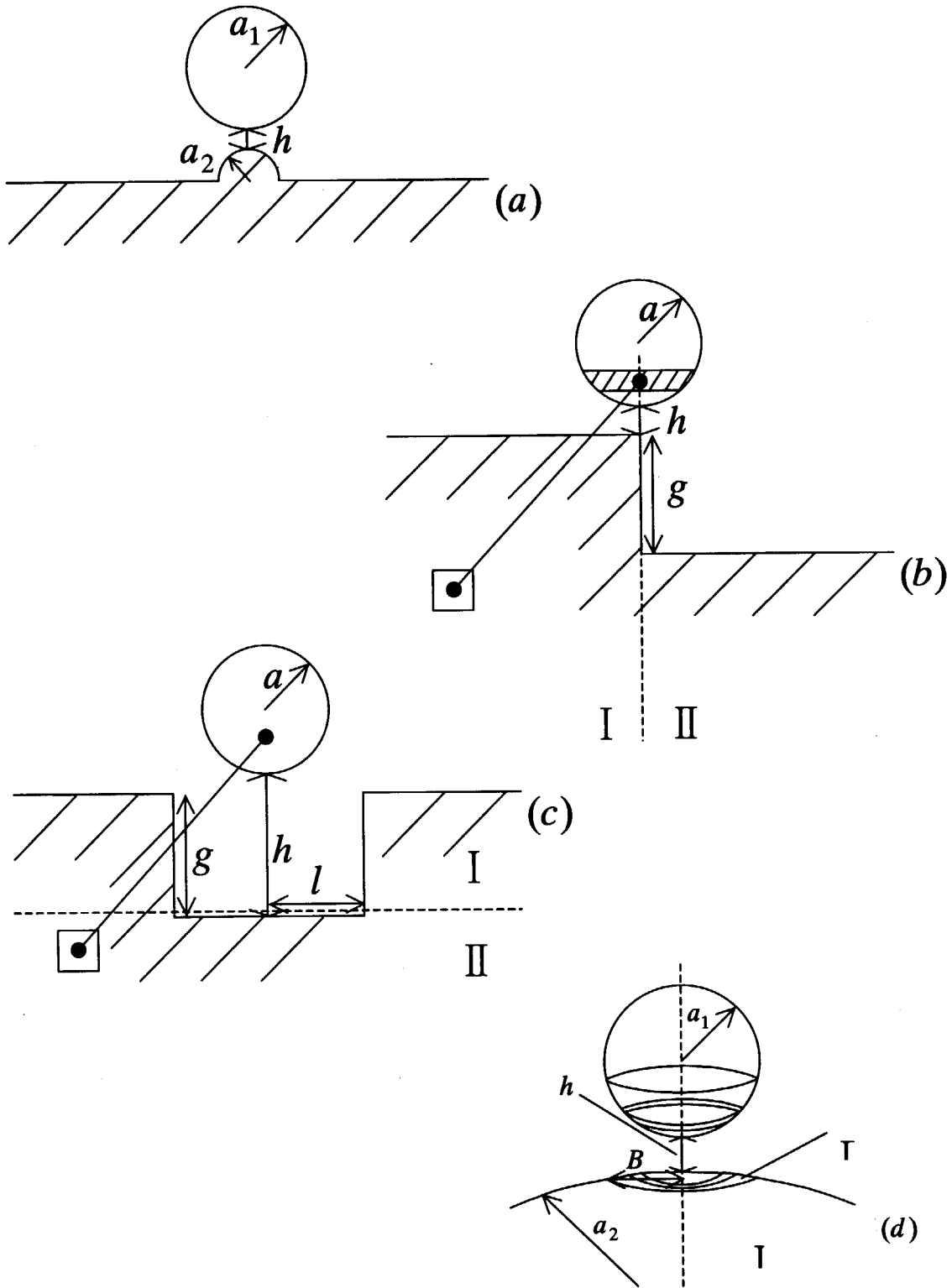


Fig. 5.7 Heterogeneous solid surface

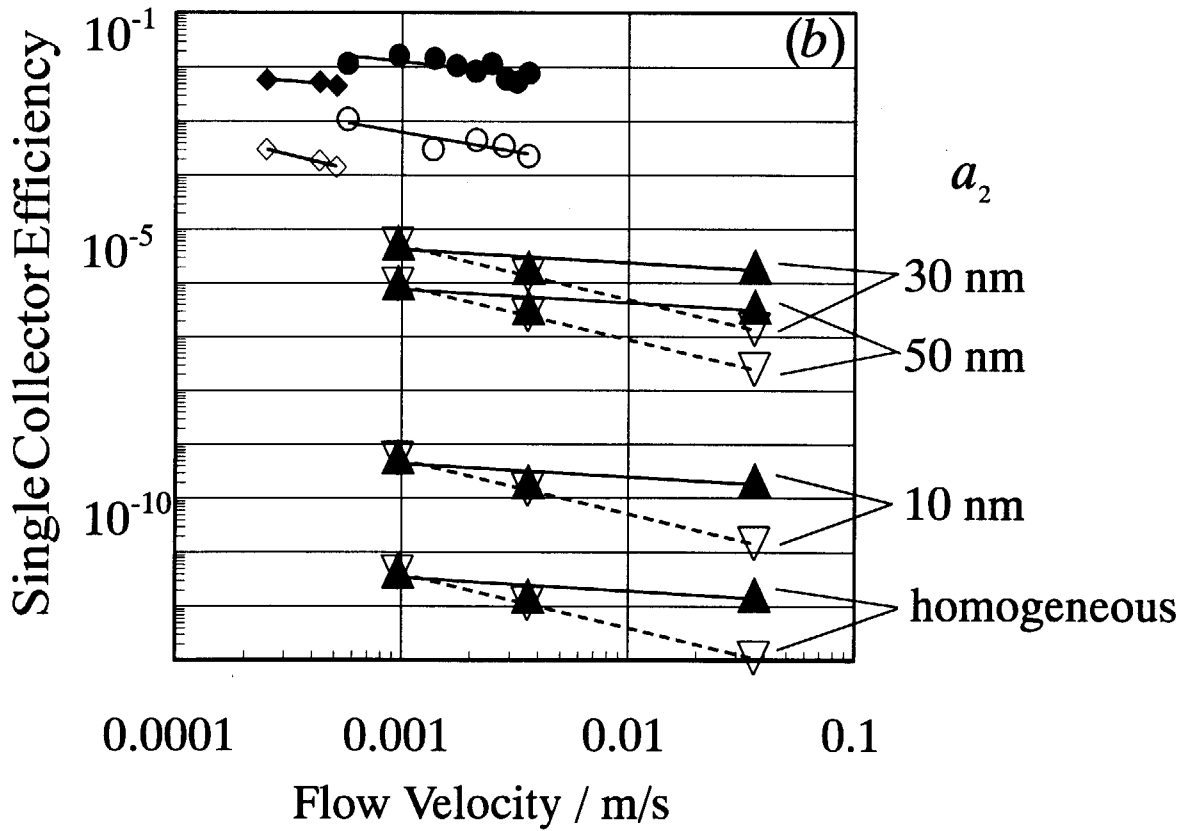
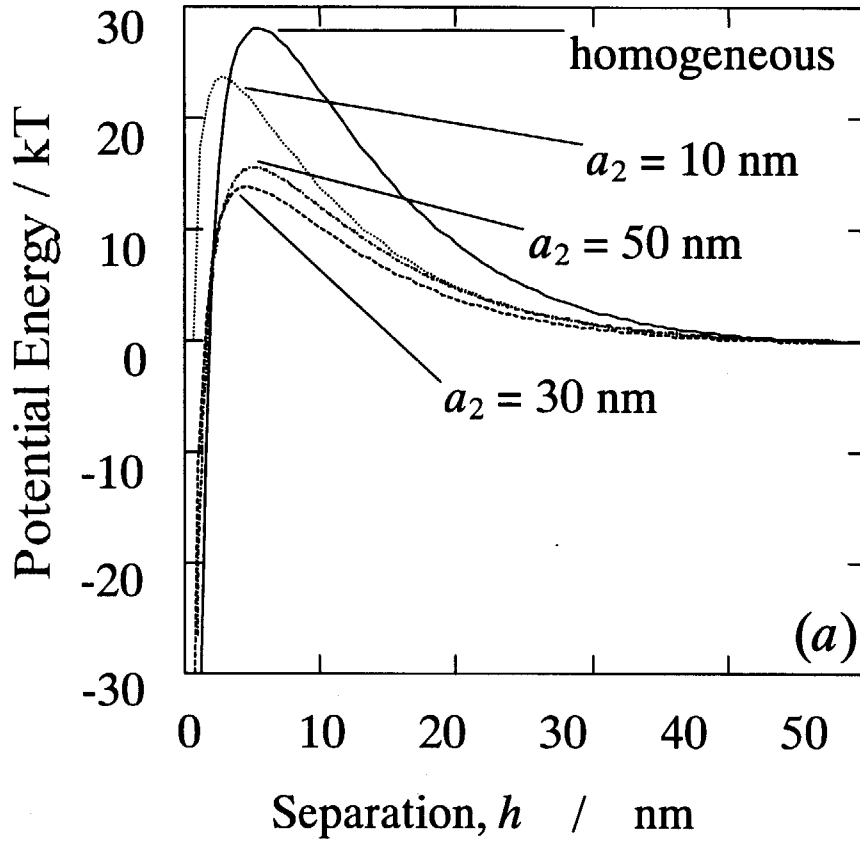


Fig. 5.8  $\phi_r$  and  $\eta$  for Fig.5.7(a)

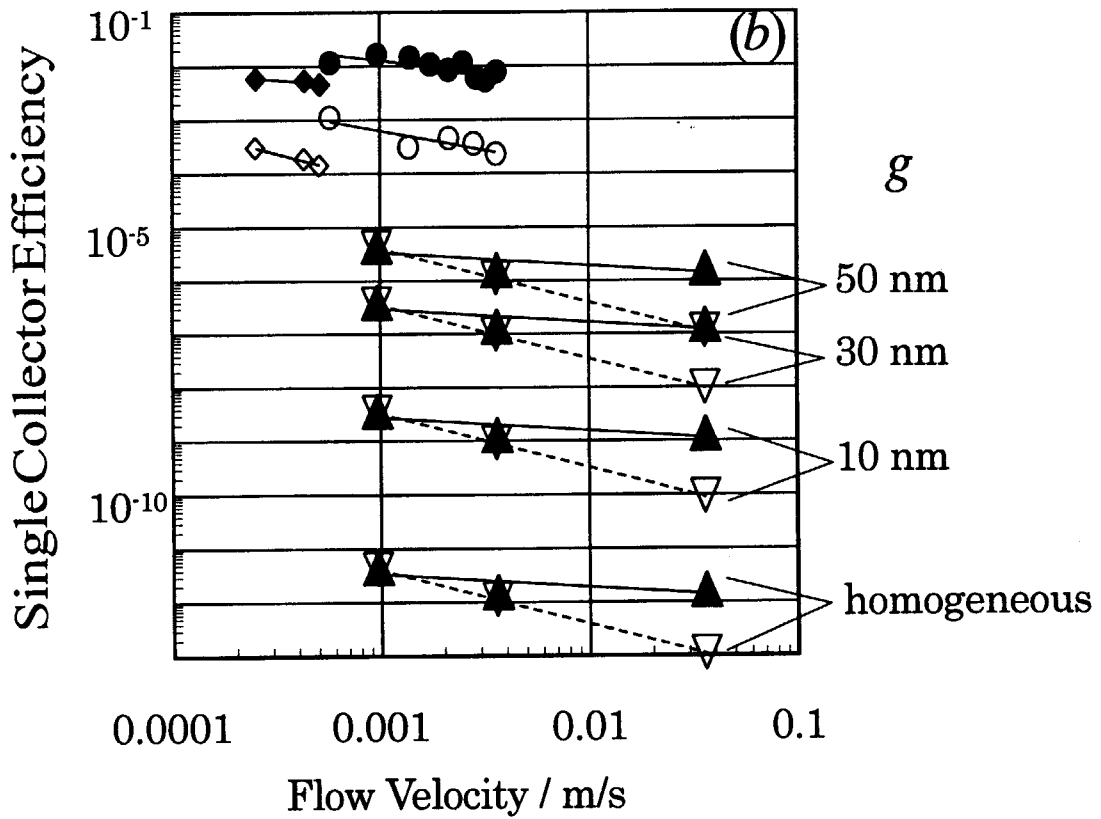
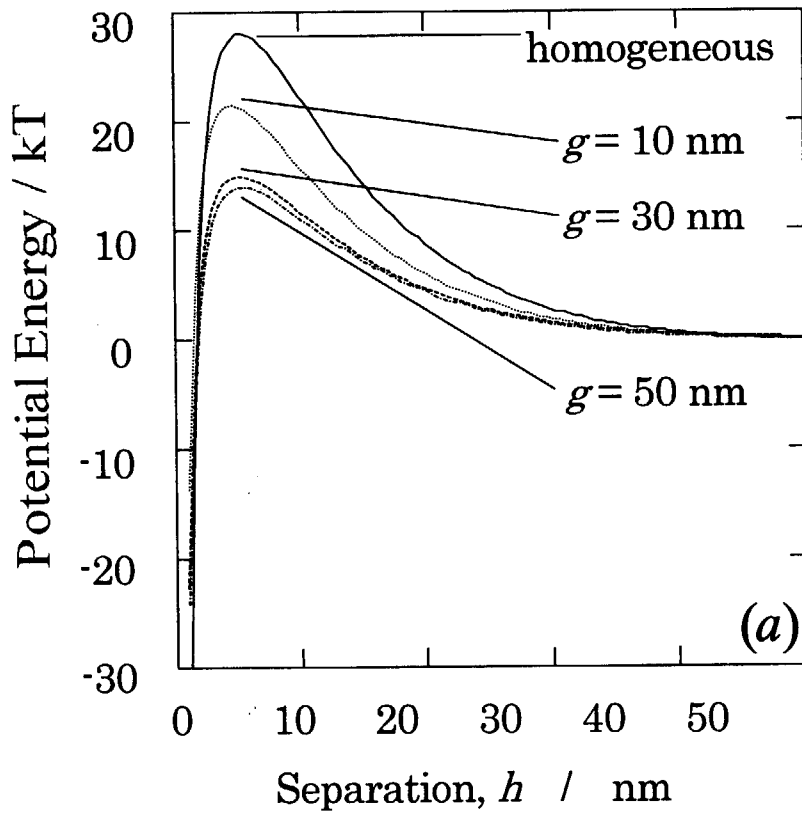


Fig. 5.9  $\phi$  and  $\eta$  for Fig. 5.7(b)

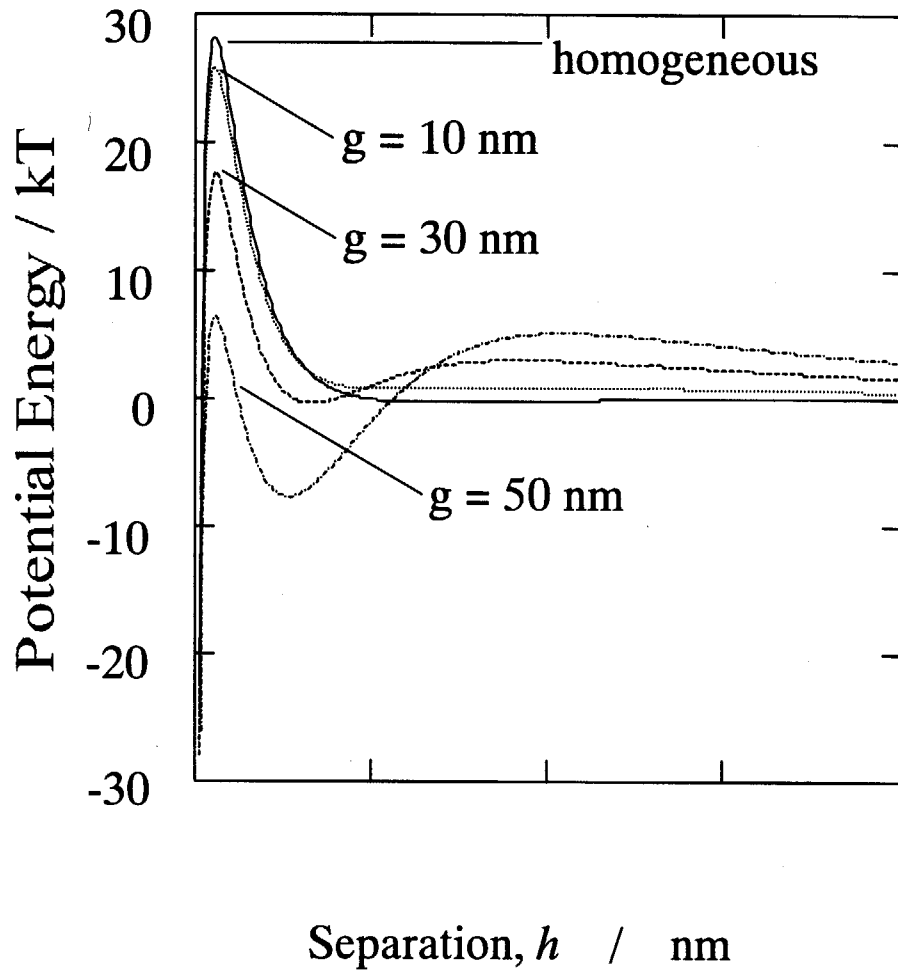


Fig. 5.10  $\phi_T$  for Fig. 5.7(c)



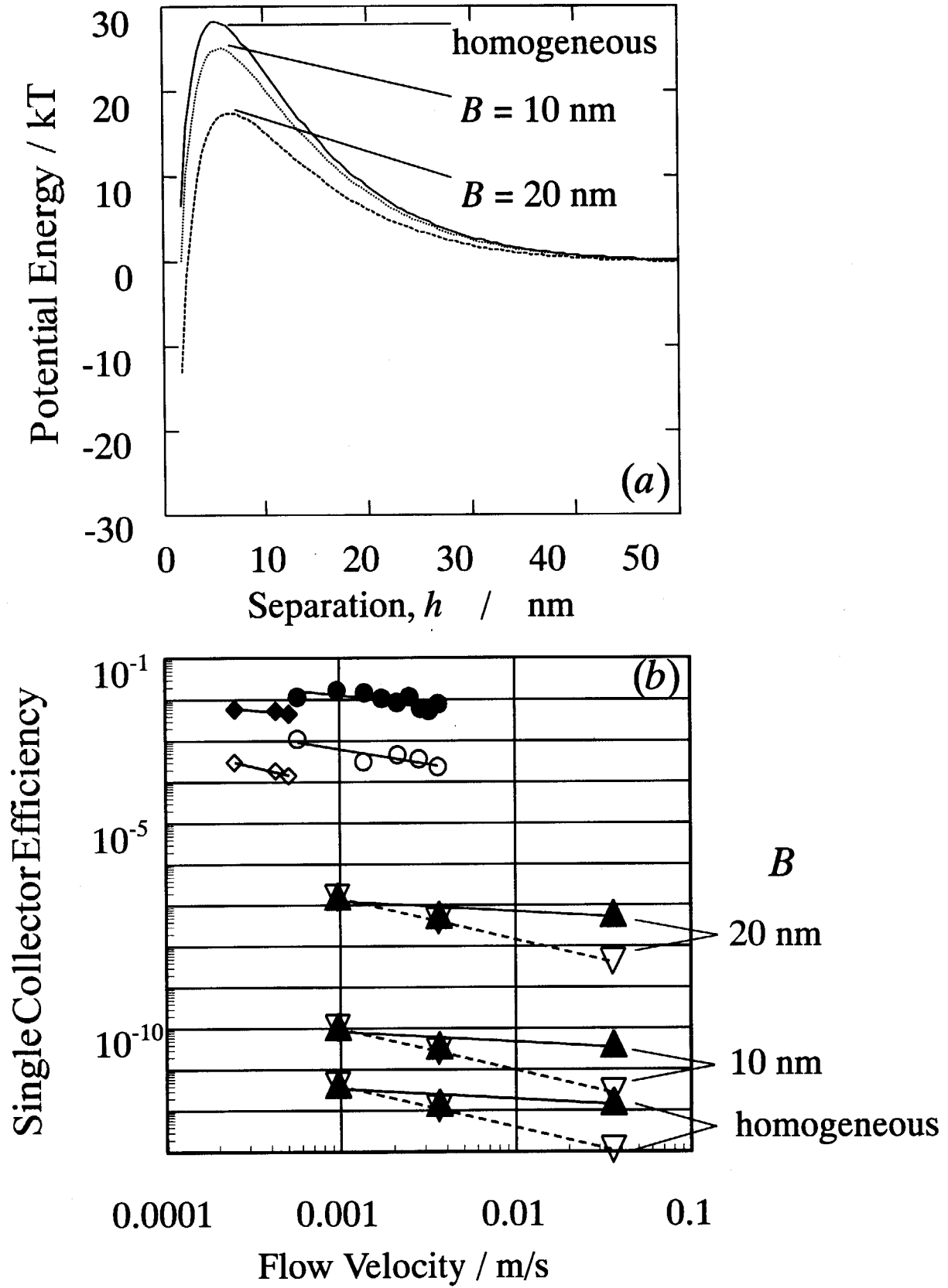


Fig. 5.11  $\phi_r$  and  $\eta$  for Fig. 5.7(d)

## 5. 4 まとめ

本章では、地下水環境下で一般的である、固相とコロイドの表面電位が共に負である場合における、コロイドが固相に付着する際の付着率の流速依存性と固相表面の不均質性が与える付着現象への影響について、実験的および理論的に調べた結果、以下のことが明らかとなった。

・ガラスビーズ充填カラムを用いたカラム実験により、コロイドの破過挙動は三段階に分けられ、これは、固相表面の局所の付着性が不均質性により異なることを考慮して説明されることが明らかとなった。また、単一固相粒子当たりの付着効率の流速依存性は、既往のモデルから予測されるよりも小さいことが分かった。

・流れ場がコロイドのブラウン運動に与える影響を考慮したモデルを考え、このモデルによる解析を行った結果、流れ場の効果により、単一固相粒子当たりの付着効率の流速依存性が減少することが分かった。このことから、付着現象において、流れ場がコロイドのブラウン運動に影響を与えている可能性が示された。

・固相表面の不均質性を考慮したコロイド-固相間相互作用ポテンシャルを評価した結果、この不均質性は、単一固相粒子当たりの付着効率を増大させる効果をもたらすことが分かった。

## 参考文献

- [1] Smoluchowski, M. V.: Z. Phys. Chem., 92, 129 (1917).
- [2] Levich, V. G.: "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall (1962).
- [3] Adamczyk, Z., Dabros, T., Czarnecki, J., van de Ven, T. G. M.: Adv. Colloid Interface Sci., 19, 183 (1983).
- [4] Ruckenstein, E., Prieve, D. C.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 69, 1522 (1973).
- [5] Spielman, L. A., Friedlander, S. K.: J. Colloid Interface Sci., 46, 22 (1974).
- [6] Song L., Elimelech. M.: J. Chem. Soc. Faraday Soc. 89, 3443 (1993).
- [7] Happel, J.: Am. Inst. Chem. Eng. J., 4, 197 (1958).

## 6. 不均質な酸化物表面の水の吸着・束縛

## 6. 1 光電子分光法による酸化鉄で覆われた純鉄表面の電子状態観察

## 6. 1. 1 試料

純鉄の板(99.9%、長さ：100mm、幅：5あるいは10mm、厚さ：0.1mm)を用意し、リン酸を用いて電解研磨を行った。研磨後、純鉄を673Kのもと酸素雰囲気中(20Pa)で1時間、加熱することにより、表面を薄く酸化させた。このように表面を薄く酸化させた純鉄を試料として研究を進めた。

試料表面のXRD分析を行った。そのときの結果をFig. 6.1に示す。Fig. 6.1より、表面には $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が主に形成されていることがわかった。酸化物層の厚さは数100nmであると推定される。

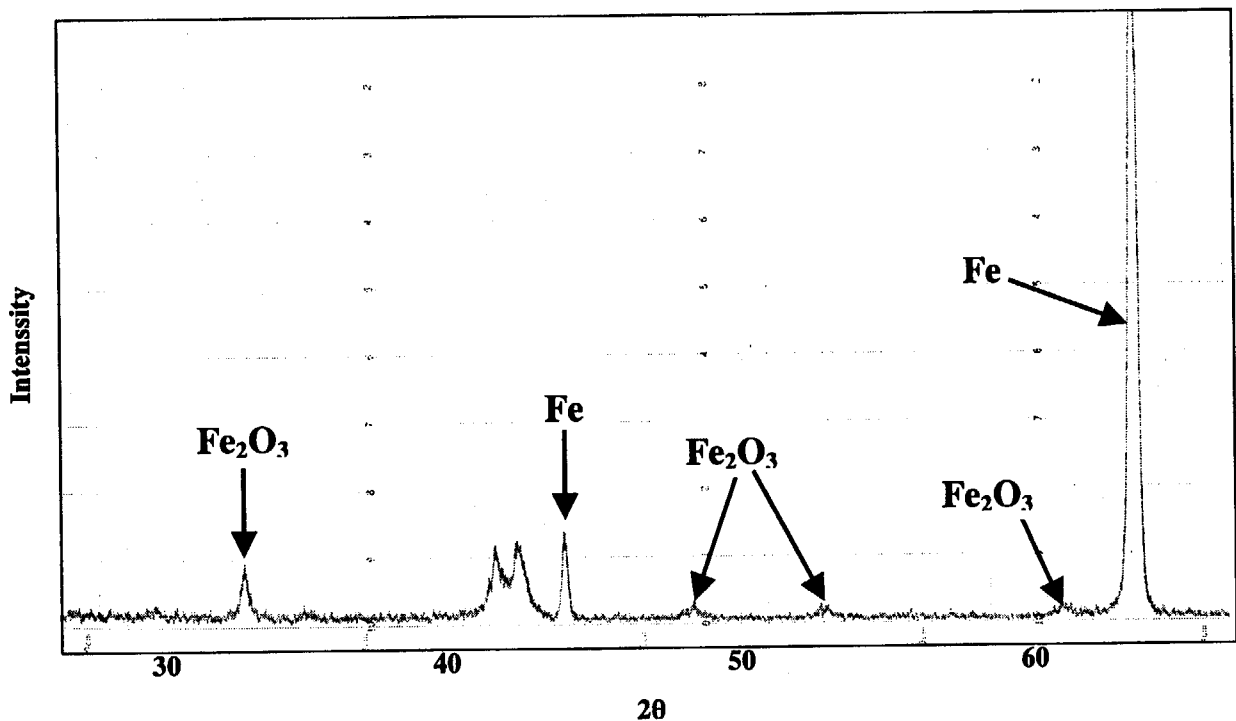


Fig. 6.1 XRD pattern of surface of iron oxides

## 6. 1. 2 光電子分光スペクトル測定装置

XPS、UPS スペクトル測定には、日本電子製 JPS-9800 分析装置を用いた。Fig. 6.2 に分析装置の略図を示す。この分析装置は試料観測室と試料準備室から構成され、この2つの真空チャンバはゲートバルブで仕切られている。試料の導入は試料準備室で行い、試料観測室は常に超高真空に保たれている。試料測定室には、試料ステージ、X線源、試料加熱用のヒーターとフラットガンが装備されている。試料は、室温から873Kまで試料測定室で加熱でき、高温でのスペクトル測定が可能となっている。また、絶縁体の測定時に問題となる、帯電によるピークのシフトをフラットガンで中和させることができる。試料準備室には、試料加熱用のヒーター、高速イオンエッチング銃とバリアブルリークバルブが装備されている。試料は、準備室で室温から873Kまで加熱でき、試料のアニールなどが行える。高速イオンエッチング銃を使って、Arイオンにより

表面をスパッタリングすることもできる。このときの Ar イオンの加速電圧は、400V から 1000V まで可変可能である。Ar ガス圧 0.03Pa、加速電圧 500V、8mA のとき、スパッタリング率は、SiO<sub>2</sub> に換算して約 30nm/min である。また、バリアブルリークバルブを用いて、試料準備室内の雰囲気制御が可能である。

XPS スペクトルの測定は、励起源として MgK $\alpha$  (1253.6eV) を用い、UPS スペクトルの測定は、励起源として He II (40.8eV) を用いた。XPS スペクトル測定時の試料観測室の真空度は、約 10<sup>-7</sup>Pa であり、UPS スペクトルの測定時は、約 10<sup>-6</sup>Pa であった。スペクトル測定は、分解能 0.1eV で行った。

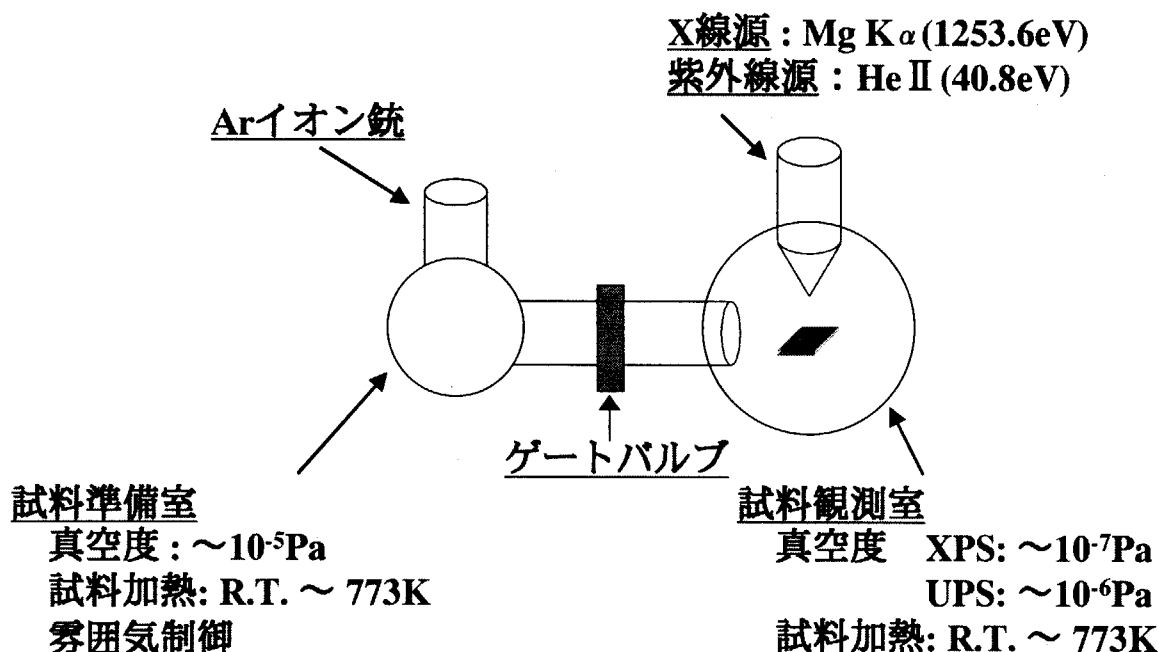


Fig. 6.2 Experimental apparatus of XPS

### 6. 1. 3 UPS スペクトルのチャージアップによるピークシフト

絶縁体の UPS スペクトル測定では、チャージアップによるピーク位置のシフトが問題となる。UPS スペクトル測定で用いた純鉄試料は、表面が薄い酸化物で覆われているため、チャージアップによるピーク位置のシフトが起きる可能性がある。そこで、予備実験として、チャージアップによるピーク位置のシフトの確認を行った。

試料準備室において、Ar<sup>+</sup>イオンスパッタリングを行い、試料表面の酸化物を徐々に削っていった。Ar<sup>+</sup>イオンの加速電圧は 500V で行った。スパッタリングを 10 秒、60 秒、180 秒、540 秒行った後に、UPS スペクトルを測定し、スパッタリング前のスペクトルと比較した。そのときの UPS スペクトルを Fig. 6.3 に示す。横軸は、光電子の運動エネルギーで示してある。チャージアップによってピークがシフトしている場合、スパッタリングによって表面酸化物層を削ることにより、ピークシフトが緩和していくはずである。30.5eV 付近のピークに注目してみると、スパッタリングによるピーク位置の移動は観測できない。チャージアップによるピークシフトは問題と

ならないほど小さいことが確認できた。したがって、真空紫外線のエネルギーである、40.8eV から運動エネルギーを引けば、電子の結合エネルギーが求めることができる。

スパッタリングを540秒行った後のスペクトルを見ると、純鉄のフェルミレベルが観測されている。さらに、35eV付近にFe3d電子のピークが観測された。540秒のスパッタリングにより、表面酸化物が除去されたことがわかる。

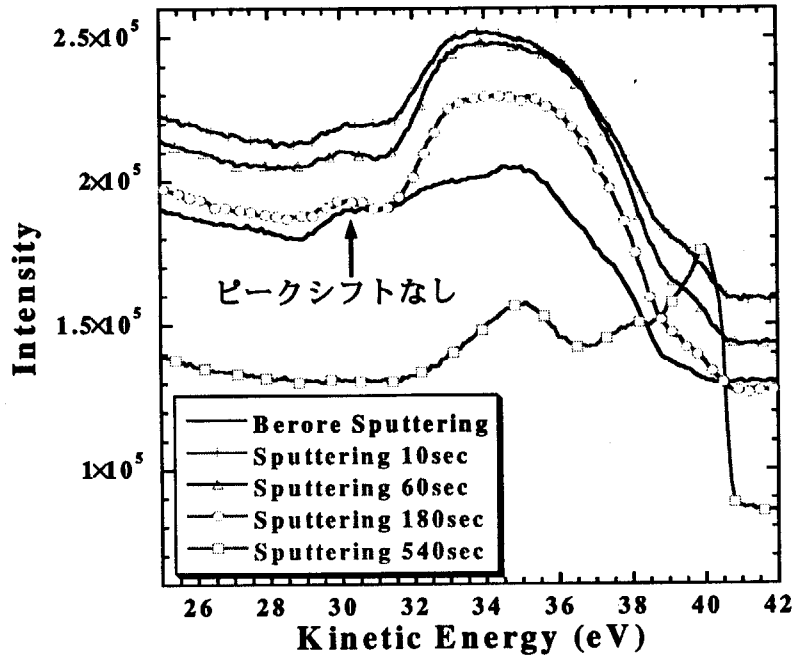


Fig. 6.3 Change of UPS spectra of pure iron covered with iron oxide by  $\text{Ar}^+$  sputtering

#### 6. 1. 4 光電子分光スペクトル測定手順

0-1000eVの結合エネルギー領域でのXPSのワイドスペクトルを測定し、表面近傍の原子種の同定を行った。

その後、試料表面上の水の吸着状態を解明するために、以下に挙げるような試料と水との接触、真空加熱などの処理を行った後に、O1sとFe2p領域の詳細なXPSスペクトル、UPSスペクトルの測定を行った。

- (1) 前処理なし。
- (2) 室温、大気中で液体の $\text{H}_2\text{O}$ に30分間さらし、自然乾燥した後、試料準備室に導入。
- (3) 試料観測室内で、試料を473Kに加熱。
- (4) 試料観測室内で、試料を773Kに加熱。
- (5) 2~4の処理を同一試料に対して繰り返す(XPSスペクトル測定時のみ)。

スペクトルの測定は、1と2の処理後は試料温度を室温で行い、3と4の真空加熱後は、それぞれ473K、773Kで行った。

### 6. 1. 5 XPS スペクトル測定結果

Fig. 6.4 に試料の XPS ワイドスペクトルを示す。鉄、酸素のピークの他に、不純物である炭素のピークも観測された。

1~4 の処理後に測定した O1s 領域の XPS スペクトルを Fig. 6.5 に示す。水と接触させる前のスペクトルは、530eV 付近に一番大きいピークが観測され、このピークの高結合エネルギー側に肩が観測された。文献値<sup>[1]</sup>との比較から、530eV 付近のピークは、鉄酸化物中の酸素に由来するピークであることがわかった。XPS スペクトルは、すべて 530eV 付近のピークを基準に規格化を行った。水との接触後、スペクトルは、531-533eV 付近の強度が増加した。試料を加熱後のスペクトルは、531-533eV 付近の強度が減少していた。以上の結果より、531-533eV 付近には試料表面に吸着した水によるピークがあると考えられる。また、531-533eV と広い範囲でスペクトル強度の増減が観測できたことから、複数のピークが存在することがわかる。これは、水の吸着状態が一樣でないことを示唆している。2~4 までの処理をもう一度繰り返した時のスペクトルを Fig. 6.6 に示す。Fig. 6.5 と同様に、531-533eV 付近の強度の増減が観測された。Fig. 6.5 と比較すると、水との接触後のスペクトルにおける 531-533eV 付近の強度の増加が、大きいことがわかる。これは、試料表面に吸着した水が、1 回目の水との接触時より、2 回目の水との接触時の方が増加したためであると考えられる。さらにもう 1 回、2~4 の処理を行い、スペクトルを測定した。1 回目から 3 回目の水との接触後のスペクトルを Fig. 6.7 に示す。Fig. 6.7 が示すように、水との接触回数の増加と共に、531-533eV 付近の強度が増加した。これは、水の吸着量の増加を示している。また、Fig. 6.5 と Fig. 6.6 からわかるように、773K までの真空加熱による 531-533eV 付近の強度の減少が観測されたが、水を接触させる前のスペクトルには戻らず、真空加熱後も試料表面には水が吸着していることがわかった。

1~4 の処理後に測定した Fe2p 領域の XPS スペクトルを Fig. 6.8 に示す。711eV 付近と 724eV 付近にはっきりとしたピークが観測され、718eV 付近にブロードなピークが観測された。711eV 付近と 724eV 付近のピークは、水との接触、真空加熱による変化はほとんどみられなかった。718eV のブロードなピークは、真空加熱後に消滅した。詳細な議論は、考察で行った。

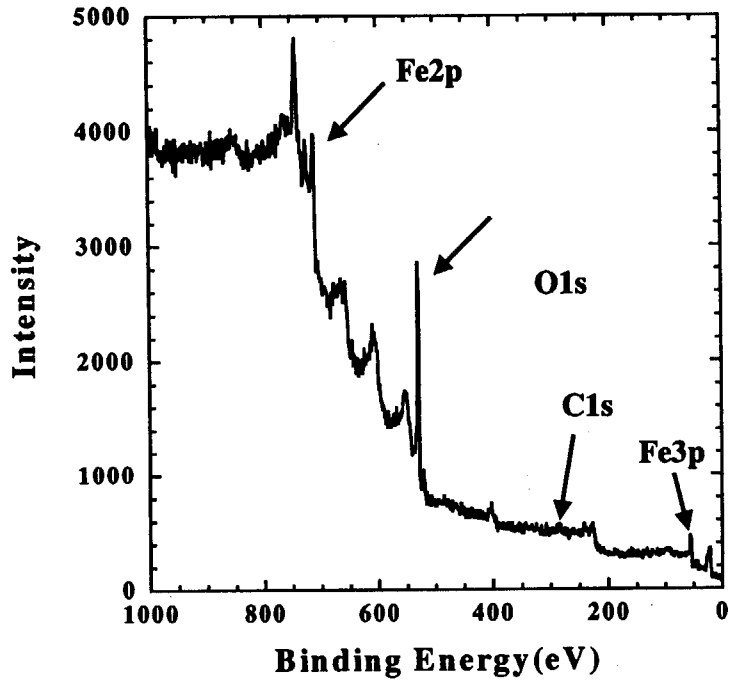


Fig. 6.4 XPS wide spectrum of pure iron covered with thin iron oxide

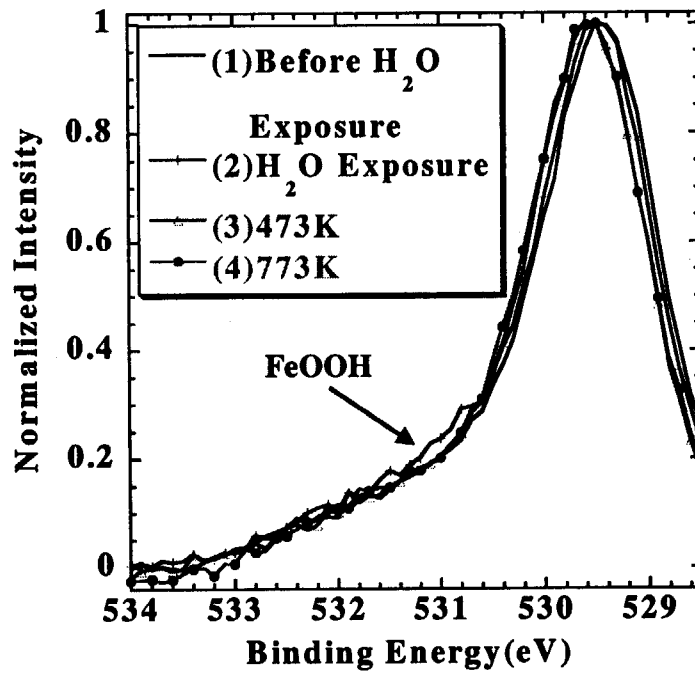


Fig. 6.5 XPS spectra of O1S after water exposure and at heating in vacuum

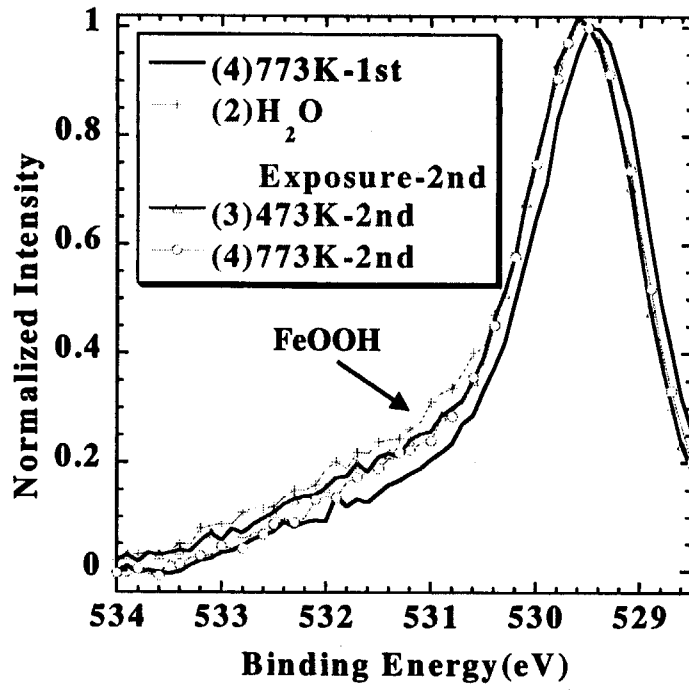


Fig. 6.6 XPS spectra of O1S after water exposure (2nd) and at heating in vacuum

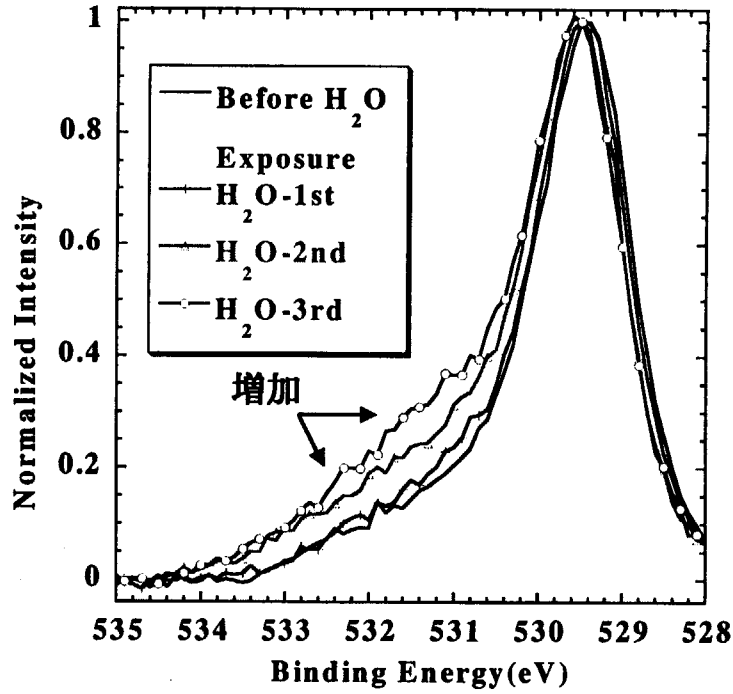


Fig. 6.7 Change in XPS spectra of O1S with water exposure time



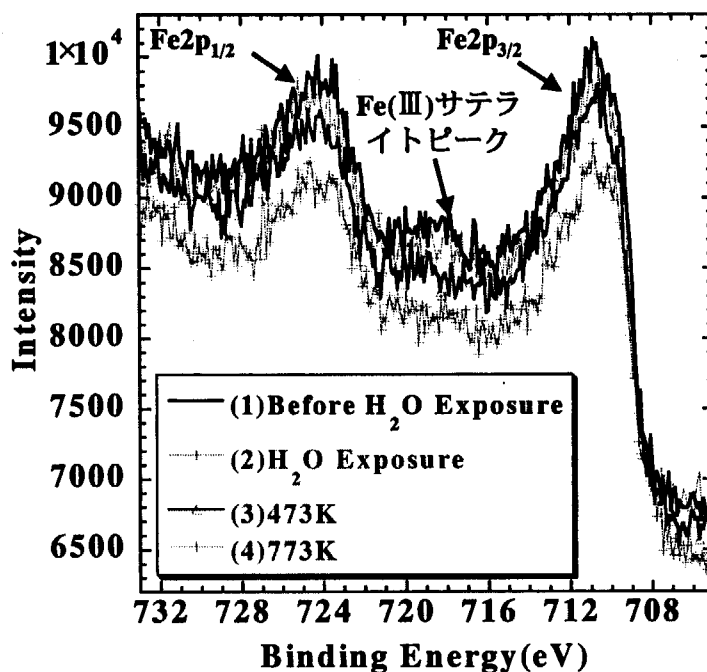


Fig. 6.8 XPS spectra of Fe2P after water exposure and at heating in vacuum

### 6. 1. 6 XPS スペクトルの同定

スペクトル測定結果より、O1s 領域には、酸化物中の酸素に由来する 530eV 付近のピークと、それより数 eV 高結合エネルギー側の 531-533eV 付近に、吸着水に由来する複数のピークの存在が明らかになった。試料表面での吸着水の存在状態を解明するために、文献値[1]や過去の研究例との比較を行った。Table 6.1 に鉄と酸素の化合物中の O1s と Fe2p に由来するピーク位置をまとめた。

Table 6.1 Peak positions of Fe2p<sub>3/2</sub> and O1s electrons (\*: no data)

化合物	Fe2p <sub>3/2</sub> (eV)	O1s(eV)
Fe	706.9	*
FeO	709.6	529.8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	710.8	*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	710.9	530.1
Fe(OH) <sub>3</sub>	*	531.3
FeOOH	711.25 711.8(alpha) 711.3(gamma)	530.1(水酸基ではない酸素) 531.2(水酸基中の酸素)
H <sub>2</sub> O	*	533.1

他の酸化物においても、水蒸気下で酸化物に由来するピークより数 eV 高結合エネルギー側に吸着水によるピークが観測されている。Wang 等<sup>[2]</sup>は、酸化チタン表面を水蒸気にさらした際の O1s 領域の XPS スペクトル測定を行い、酸化物のピークより高結合エネルギー側にピークを観測している。このピークを表面水酸基に由来するピークであると同一している。また、Hungenschmidt 等<sup>[3]</sup>は、同様の測定を 185K~室温にて行い、酸化物のピークから 3eV 程度離れた位置にブロードなピークを観測した。このピークを表面に分子状に吸着した水であると同一している。Liu 等<sup>[4]</sup>は、単結晶の  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面に圧力を変化させて水蒸気をさらした。表面には水酸基が吸着し、表面水酸基のピークは、酸化物のピークより水蒸気圧に依存して 1.5-2.2eV 高結合エネルギー側に現れると報告している。他の酸化物や金属の系でも、表面水酸基や分子状に吸着した水についての O1s スペクトルが測定され、バルクの酸化物や、吸着酸素によるピークよりも 1-2eV 高結合エネルギー側に表面水酸基によるピーク、1.5-3.5eV 高結合エネルギー側に分子状に吸着した水のピークが観測されている<sup>[5]</sup>。

今回の実験で測定された 531-533eV 付近には、複数ピークが存在すると考えられる。そのうちの 531eV 付近には、文献値や過去の測定例との比較から、Fe(OH)<sub>3</sub>、あるいは FeOOH 中の水酸基によるピークであると考えられる。しかし、本実験条件では Fe(OH)<sub>3</sub> は、熱力学的に生成することは不可能であるので、531eV 付近のピークは、FeOOH 中の水酸基によるものであると帰属できる<sup>[9-11]</sup>。さらに、広範囲でピークの増減が観測されたことから、531eV より高結合エネルギー側の 532eV 付近にもピークが存在すると考えられる。このピークは、表面水酸基、あるいは分子状に吸着した水によるものである可能性があるが、XPS スペクトルの測定からだけでは、同一は行うことができなかった。

Fig. 6.7 より、水との接触回数と共に、531-533 付近の強度が徐々に増加していくことが明らかになった。これは、試料表面に吸着する水の量が増加していることを示している。これは、水との接触による水の吸着、その後の真空加熱による吸着水の脱離により、表面状態が変化していることを示唆している。表面状態が変化し、表面積が増大することによって、吸着水の量が増加したと考えられる<sup>[10,11]</sup>。

Fe2p のスペクトルの 711eV 付近と 724eV 付近のピークは、Fe2p<sub>3/2</sub> と Fe2p<sub>1/2</sub> のピークである。Fe2p<sub>3/2</sub> のピークは、文献値の鉄酸化物のピーク位置とほぼ一致している。718eV は、Fe(III)のサテライトピークで、真空加熱前はブロードなピークが観測できる。これは、試料表面が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で覆われていることと一致する。真空加熱後に、このサテライトピークが観測できなくなったのは、表面酸化物の状態が変化したからだと考えられる。XPS スペクトル測定後の試料を XRD で分析したところ、表面酸化物である Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の一部が Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変化していることが明らかになった。その時の結果を Fig. 6.9 に示す。表面酸化物は、真空加熱の際に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変化することがわかった。

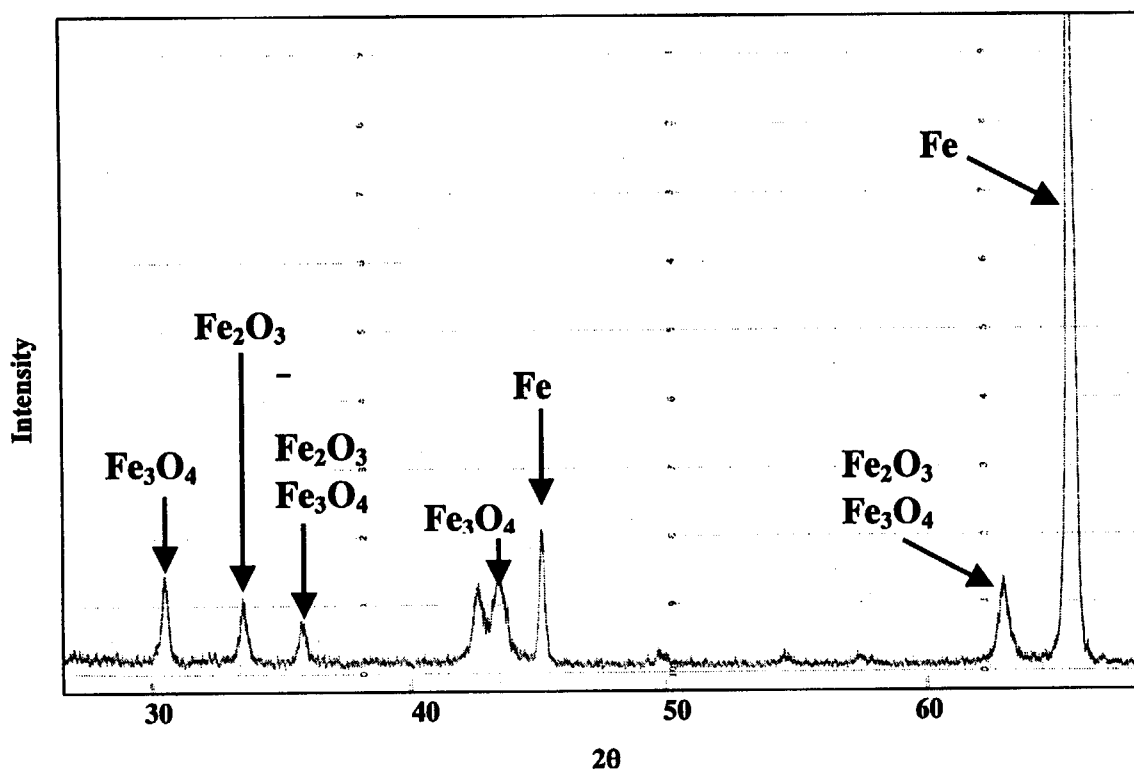


Fig. 6.9 XRD pattern after measurement of XPS

### 6. 1. 7 UPS スペクトル測定結果

1~4の処理(2.3.4 光電子分光スペクトル測定手順参照)後に測定したUPSスペクトルをFig. 6.10に示す。横軸は、光電子の運動エネルギーで示した。H<sub>2</sub>Oとの接触前のスペクトルは、30.5eV付近と34eV付近に複数、さらに38eV付近にピークが存在すると考えられる。水との接触後、30.5eV付近と34eV付近のピークがシャープになり、38eV付近は強度が減少し、ほとんど確認できなくなった。その後の真空加熱により、30.5eVと34eV付近のピークの強度が減少した。したがって、30.5eV付近と34eV付近のピークは、吸着水によるものと考えられる。Fig. 6.10より、30.5eV付近と34eV付近のピークは、773Kまでの真空加熱により完全に除去されないことがわかった。

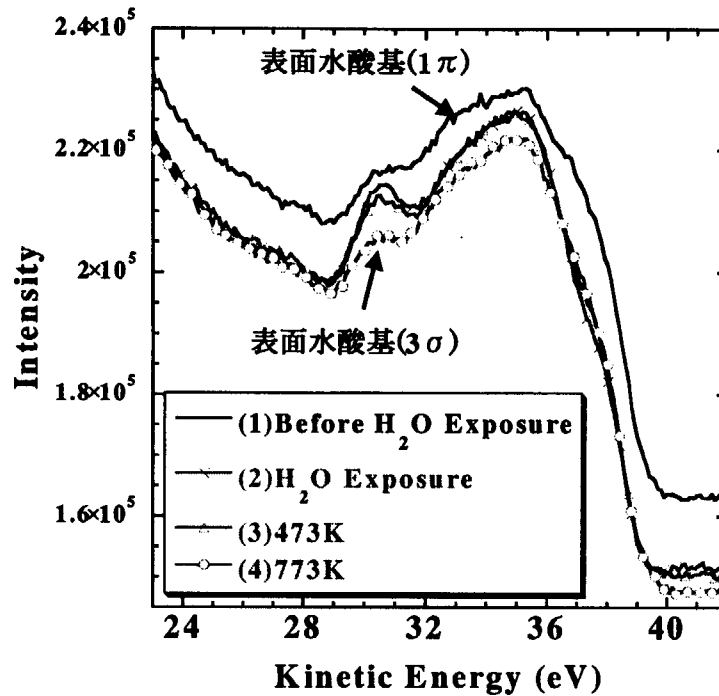


Fig. 6.10 UPS spectra after water exposure and at heating in vacuum

#### 6. 1. 8 UPS スペクトルの同定

今回測定された UPS スペクトルと、 $H_2O$  や  $OH$  の電子状態、既往研究例と比較することにより、ピークの同定を行った。

$H_2O$  分子は、酸素の  $2s$ ,  $2p$  電子と水素の  $1s$  電子の相互作用によって、 $OH$  結合を形成する。Levine 等<sup>[5]</sup>によって求められた自由な  $H_2O$  の分子オービタルのダイアグラムを Fig. 6.11 に示す。酸素  $2s$  電子 2 つ、 $2p$  電子 4 つと水素の  $1s$  電子の 2 つが、 $1b_1$ ,  $3a_1$ ,  $1b_2$ ,  $2a_1$  のオービタルを占める。一番エネルギーの高い  $1b_1$  は、 $OH$  結合には関与しない電子で、孤立電子対を形成する。 $3a_1$ ,  $1b_2$ ,  $2a_1$  が  $OH$  結合に関与する。また、 $OH^-$  イオンになったときのダイアグラムを Fig. 6.12 に示す<sup>[6]</sup>。 $OH$  結合に関与しない  $\pi$  電子と、結合に関与する  $3\sigma$  電子がある。

水のシンクロトロン放射光を使った光電子スペクトルの測定例<sup>[5]</sup>を Fig. 6.13 に示す。 $1b_1$ ,  $3a_1$ ,  $1b_2$ ,  $2a_1$  の電子のピークが観測されている。UPS スペクトルで観測できるのは、エネルギーの高い  $1b_1$ ,  $3a_1$ ,  $1b_2$  の電子である。Joseph 等<sup>[7]</sup>は、 $Fe_3O_4(111)$  面上の吸着水の UPS スペクトル測定を行った (Fig. 6.14)。 $Fe_3O_4(111)$  面上で、水の吸着は温度に依存する。235K では解離吸着して水酸基が形成され、 $OH$  基の  $1\pi$  と  $3\sigma$  のピークが観測されている。160K では、1 層の物理吸着層を形成し、 $1b_1$ ,  $3a_1$ ,  $1b_2$  の電子のピークが観測されている。140K では、水は水素結合を形成して物理吸着し、 $1b_1$ ,  $3a_1$ ,  $1b_2$  の電子のピークが観測されている。単分子層のときと、水素結合を形成して吸着するときでは、 $3a_1$  のピーク位置が大きく異なっている。 $Fe_3O_4(111)$  のピークは、水の吸着によりピーク強度が減少していることがわかる。Ti や  $Fe_3O_4(111)$  以外の表面上における吸着水の UPS スペクトルが測定されている。一般的に、表面に水が分子状に吸着した場合は  $1b_1$ ,  $3a_1$ ,

$1b_2$ の3本のピークが現れる。また、表面に水酸基として吸着すると、 $1\pi$ と $3\sigma$ の2本のピークが現れる。表面水酸基の $1\pi$ と $3\sigma$ の結合エネルギーは、それぞれ5-7eVと9-11eVで、2本のピークは3-4eV離れている<sup>[5]</sup>。

USP スペクトル測定で観測された、水との接触でシャープなピークになり、真空加熱により減少する30.5eV付近と34eV付近のピークは、結合エネルギーにするとそれぞれ約10eVと約7eVである。この2本のピークは、間隔が約3eVであり、既往研究例の表面水酸基の結合エネルギーと一致している。したがって、30.5eV付近と34eV付近の2本のピークは、表面水酸基によるものであると帰属できる。つまり、試料表面上では、ほとんどの水は解離吸着して表面水酸基を形成することが明らかになった。また、34eV付近のピークは非常にブロードなので、表面水酸基の存在状態は一様ではないと考えられる。この表面水酸基に由来する2本のピークは、773Kまでの真空加熱によって完全に除去することができない。つまり、773Kまでの加熱では表面水酸基をすべて脱離することはできず、真空加熱後も表面には水酸基が存在することがわかった。これは、XPS スペクトル測定の結果と一致している。XPS スペクトル測定において、同定が行えなかった532eV付近のピークは、UPS スペクトル測定結果との比較から、表面水酸基によるピークである可能性が高い。

表面水酸基によるピークの他に、基板である鉄酸化物によるピークも存在すると考えられる。水との接触によって減少した38eV付近は、基板に由来するピークの1つであると考えられる。試料の表面酸化物は、 $Fe_3O_4$ 、あるいは $Fe_2O_3$ である。 $Fe_3O_4$ はFig. 6.14に示したように、結合エネルギーで3.5eVと5.5eV、さらに非常に小さいが1eV付近にもピークが存在する。 $\alpha-Fe_2O_3(0001)$ は、結合エネルギーで3eVと4.4eVにFe3d電子によるピーク、5.8eVにO2p電子によるピークが観測されるという報告がある(Fig. 6.15)<sup>[8]</sup>。さらに、1eVにも表面の $Fe^{2+}$ 陽イオンに由来するピークが観測されている(Fig. 6.15)。したがって、38eV付近(結合エネルギーで約3eV)と、34-36eV付近(結合エネルギーで5-7eV)に鉄酸化物中のFe3d電子とO2p電子によるピークが複数存在すると考えられる。Fig. 6.3に示したように、スパッタリングにより、39.5eV付近(結合エネルギーで約1eV)と33-38eV付近(結合エネルギーで約3-8eV)のスペクトル強度が増加し、最終的に純鉄のフェルミレベルが観測された。したがって、39.5eV付近と33-38eV付近は、基板である鉄酸化物によるピークであると考えられる。39.5eV付近のピークは、 $\alpha-Fe_2O_3(0001)$ で観測された表面の $Fe^{2+}$ 陽イオンによるピークと同じものであると考えられる。つまり、結合エネルギー1eV付近にも基板である鉄酸化物に由来するピークがあると考えられる。

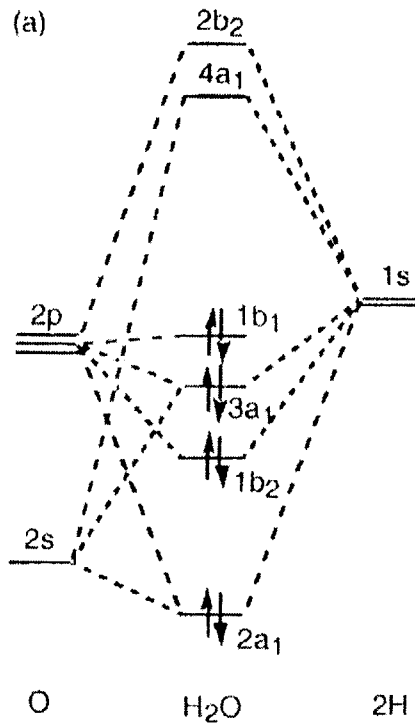


Fig. 6.11 Molecular orbital diagram of water molecule [6]

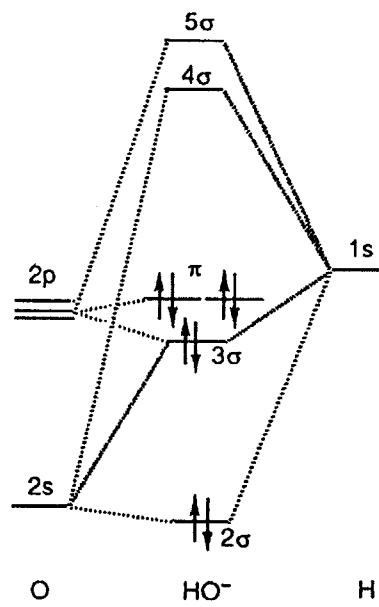


Fig. 6.12 Orbital diagram of OH<sup>-</sup> [6]

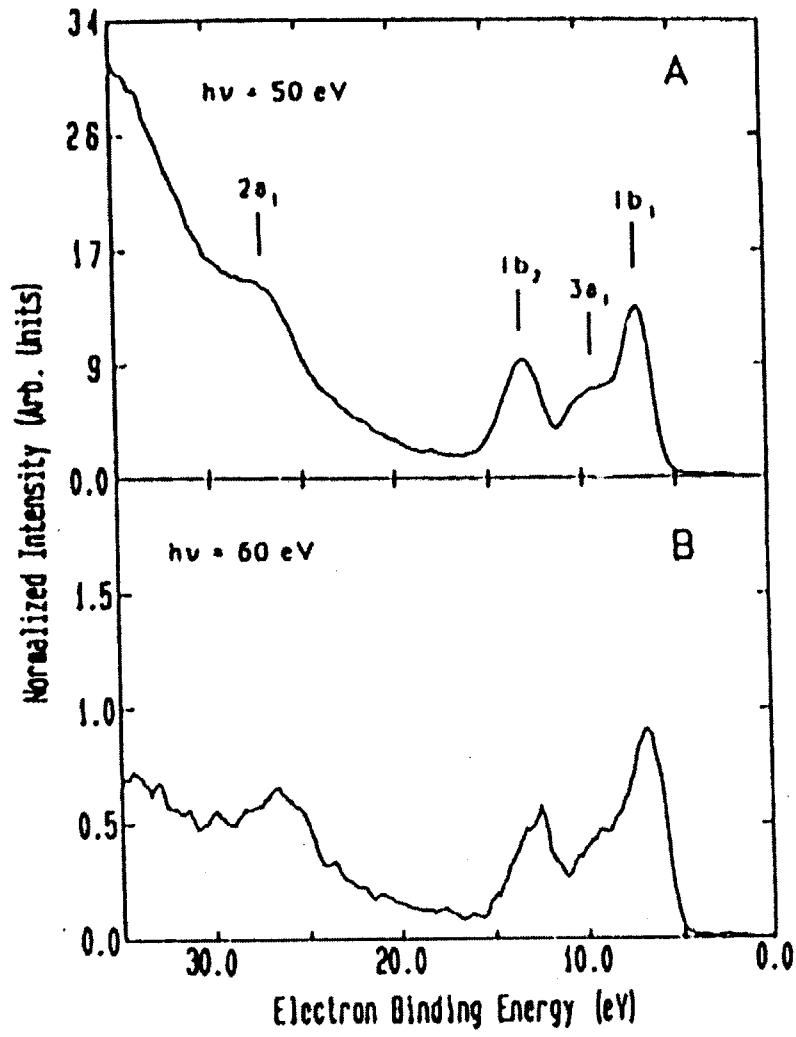


Fig. 6.13 UPS spectra of ice <sup>[5]</sup>

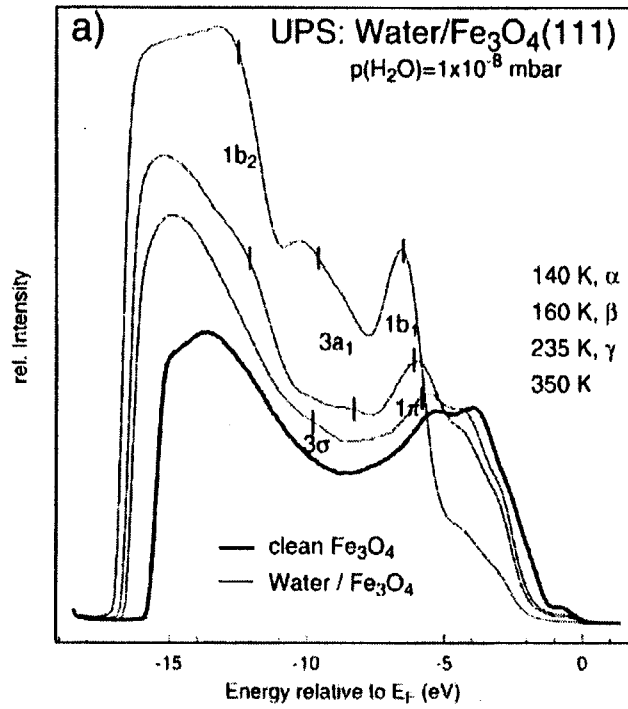


Fig. 6.14 UPS spectra at Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) where water adsorbs [7]

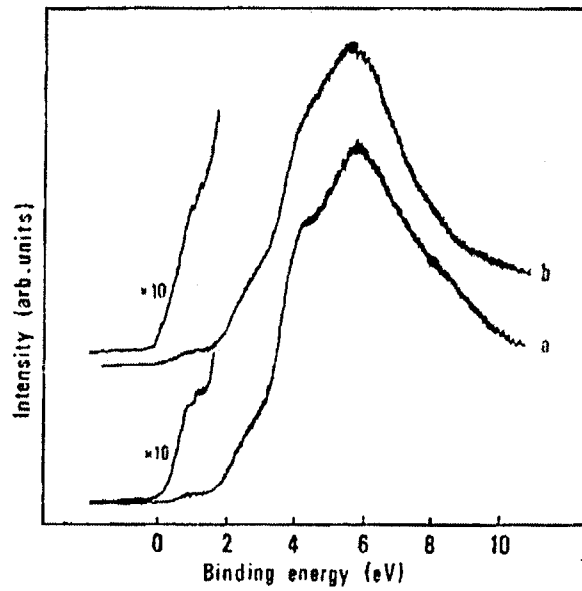


Fig. 6.15 UPS spectra at Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) [8]



### 6. 1. 9 まとめ

薄い酸化物で覆われた純鉄表面での  $\text{H}_2\text{O}$  の吸着状態解明のために、光電子分光法による表面電子状態の観測を行った。その結果以下の結論を得た。

- (1) XPS スペクトル測定により、 $\text{O}1s$  電子領域において、鉄酸化物のピーク(530eV)より数 eV 高結合エネルギー側(531-533eV)にブロードなピークが複数観測された。この領域のピークは、表面吸着水によるピークで、吸着水の存在状態が一様でないことがわかった。水との接触により、表面には  $\text{FeOOH}$  が形成されることがわかった。
- (2) UPS スペクトル測定により、表面水酸基の  $1\pi$ 、 $3\sigma$  分子オービタルのピークが観測された。水は、解離吸着して表面水酸基を形成することがわかった。
- (3) 水との接触後、773K までの真空加熱を行った結果、XPS スペクトルの 531-533eV 付近のブロードなピーク、UPS スペクトルにおける表面水酸基の  $1\pi$ 、 $3\sigma$  のピークの減少が観測された。しかし、これらのピークは完全には除去されず、真空加熱後の試料表面にも、吸着水が存在する。真空加熱により、脱離する吸着水と脱離しない吸着水が存在することがわかった。

## 6. 2 光電子分光法による酸化リチウム表面の電子状態観察

### 6. 2. 1 はじめに

一般に水蒸気下で酸化物表面は水酸基に覆われていると考えられるが、過去の研究からは水酸基の存在状態は一様ではなく、欠陥などの表面状態の影響を受けた複数の吸着サイトがあることが指摘されている。水酸基が吸着した表面では、吸着子との相互作用により電子状態が大きく変化すると考えられる。そこで、表面と  $\text{H}_2\text{O}$  との相互作用に関する知見を得ることを目的とし、紫外線光電子分光法(UPS)によって  $\text{Li}_2\text{O}$  表面の電子状態を観察する。

### 6. 2. 2 試料の調整と測定

試料には、フローティングゾーン法で作製された単結晶  $\text{Li}_2\text{O}$  を直径約 8mm、厚さ約 1mm に切り出し用いた。不純物を除去するため、装置に導入する前に真空加熱炉で 973K, 3day のアニールを行った。最終到達真空度は約  $2 \times 10^{-5}$  Pa である。

光電子スペクトルの測定には日本電子製 JPS-9800 を用いた。本装置は測定室とゲートバルブで隔離された試料準備室を持ち、測定室には X 線源と紫外光源を備える。準備室は Ar イオン銃、水蒸気導入系を持ち、ここで試料の加熱、スパッタリング、雰囲気制御などが行なえる。試料の加熱は室温から 973K の範囲で行うことができ、昇温時に in-situ でスペクトルを測定することも可能である。Ar イオンの加速電圧は 400~1000V で、試料表面の清浄化処理に用いる。500V、8mA のスパッタリングでは、 $\text{SiO}_2$  の場合で 30nm/1min のスパッタリング率が得られる。準備室に備えられた水蒸気導入系からは、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2$  ガスを添加した Ar ガスをバリアブルリークバルブにより導入することができ、 $\text{H}_2\text{O}$  圧  $1.0 \times 10^{-6}$  Pa から  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa の範囲で制御可能である。測定には He I(21.2eV)、He II(40.8eV)の紫外光源を用いた。測定室は He ガス(純度 99.9999 以上)で約  $10^{-6}$  Pa に保った。測定は 0.1eV の分解能で行った。

### 6. 2. 3 結果と考察

#### (1) 試料表面における帯電の中和

帯電の効果のために、室温においては  $\text{Li}_2\text{O}$  の価電子スペクトルを測定できなかった。そこで

試料を昇温して測定を行った。He Iモードでの結果を Fig. 6.16 に示す。573K 以上でピークが観測されるようになったが、これは昇温によって電気伝導性が向上し試料表面の帯電が緩和したためだと考えられる。He IIモードでの測定では強度は小さいものの、対応する位置に He II 線によるピークも確認された。

水酸基が吸着した  $\text{Li}_2\text{O}$  表面の価電子スペクトルを測定するためには、室温でスペクトルを観測する必要がある。そこで今回は金板を試料近傍に設置する方法で、帯電効果の緩和を試みた<sup>[12]</sup>。この方法では金から放出される 20eV 以下の光電子が試料表面に達し、帯電の効果が緩和されると報告されている。実際には Fig. 6.17 に示すように試料と金板を設置し、測定を行った。

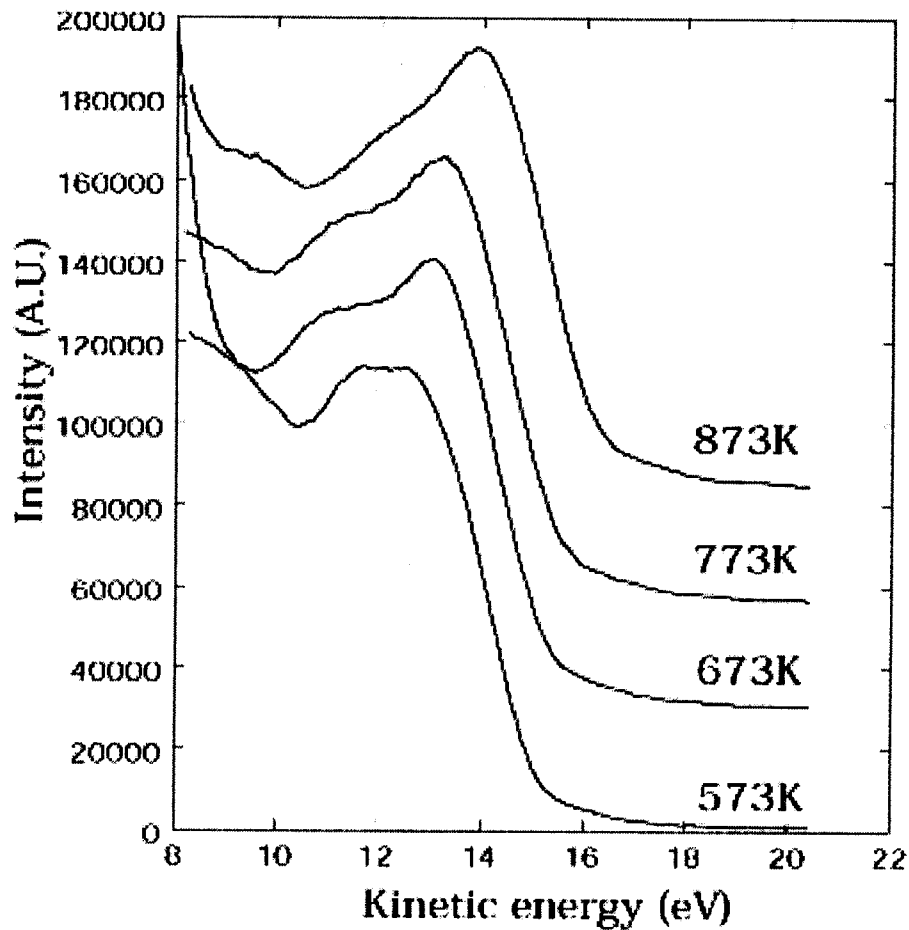


Fig. 6.16 Change in UPS spectra of  $\text{Li}_2\text{O}$  with temperature

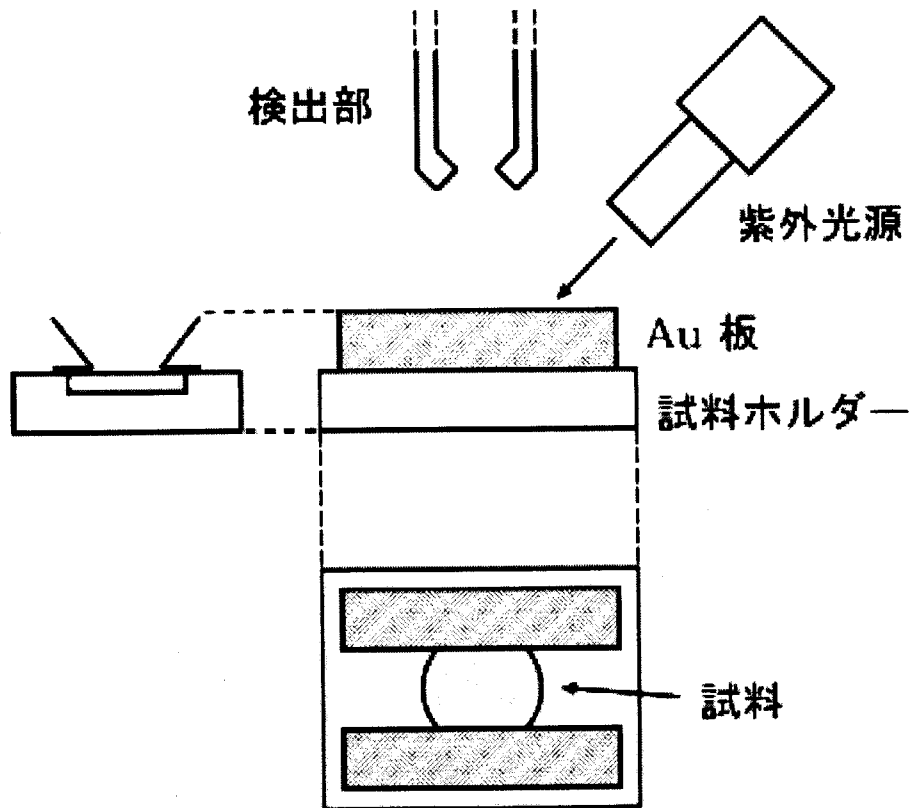


Fig. 6.17 Sample holder installed with Au plate

金板を設置して測定した  $\text{Li}_2\text{O}$  の価電子スペクトルを Fig. 6.18 に示す。準備室で 973K、1day アニールした後、室温において He II モードで測定を行った。運動エネルギーで 30eV 付近にピークが観測される。このピークを結合エネルギーに換算すると 10eV であり、これは  $\text{Li}_2\text{O}$  の価電子スペクトルに観測されたピークの報告値である 5.7eV より大きい<sup>[13]</sup>。二次電子のバックグラウンドに埋もれているが、He I 線によるピークも対応する位置 11eV に観測されており、観測されたピークは  $\text{Li}_2\text{O}$  の価電子スペクトルであると考えられる。金板の設置によって室温でも  $\text{Li}_2\text{O}$  の価電子スペクトルが測定できたが、報告値と大きな差があることから、まだ帯電の効果が残っていると考えられる。したがって観測されたピークは結合エネルギーに換算せず、運動エネルギーのままですることとする。

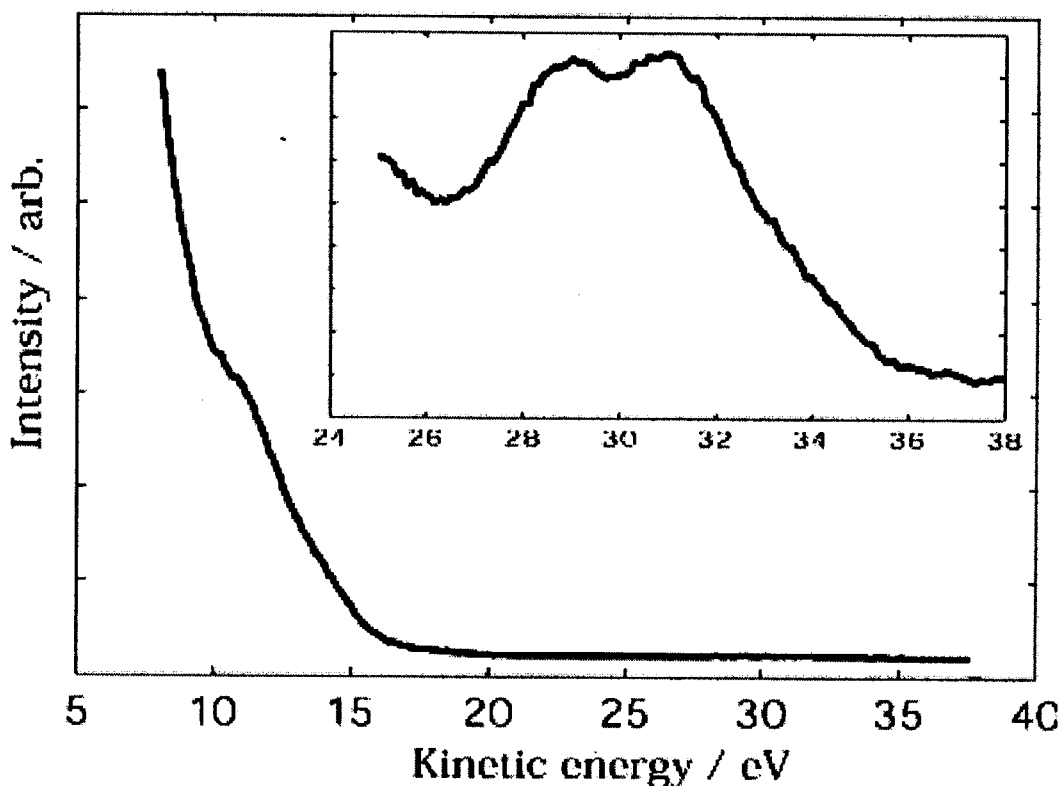


Fig. 6.18 UPS spectra of  $\text{Li}_2\text{O}$  in sample holder with Au plate

(2) 水蒸気に曝した  $\text{Li}_2\text{O}$  表面の価電子スペクトル

先に述べた金箔設置する方法を用い、水蒸気に曝した時の  $\text{Li}_2\text{O}$  表面の価電子スペクトルの変化を測定した。測定は He II モードで行い、主に He II によるピークに注目して行った。Fig. 6.19 に、予備室で 973K、1day のアニールを行った試料を室温に冷却後、異なる水蒸気圧の雰囲気中に曝した時の価電子スペクトルを示す。ただしアニール後  $10^{-6}\text{Pa}$  に保たれた予備室で 2day 放置したので、実験開始時すでに完全に清浄な表面ではないと考えられる。水蒸気に曝す前の試料には 29eV と 32eV 付近に二つのピークが観測される。高水蒸気圧の雰囲気中に曝すことにより、低運動エネルギー側、すなわち高結合エネルギー側のピーク強度が増す様子が観測された。

次に  $10^{-2}\text{Pa}$  の水蒸気に曝したこの試料を測定室で加熱し、873K までの各温度でスペクトルを測定した。加熱は室温から 473K、その後は 100K づつ 873K まで昇温した。Fig. 6.20 に昇温による変化を示す。昇温によってスペクトルが全体に高運動エネルギー側へとシフトするが、これは電気伝導性の増加によって表面の帯電がさらに緩和しているためだと考えられる。水蒸気に曝すことによって強度が増加した低運動エネルギー側のピークが減少し、873K では消滅する様子が観測される。

このように水蒸気に曝した  $\text{Li}_2\text{O}$  の価電子領域のスペクトルには、二つのピークが観測され、このうち低運動エネルギー(高結合エネルギー)側のピークは水蒸気に曝すことによって強度を増し、加熱によって消滅した。次に述べる状態密度分布の計算結果と比較するために、ここでは高運動エネルギーのピークを(A)、低運動エネルギーのピークを(B)とする。

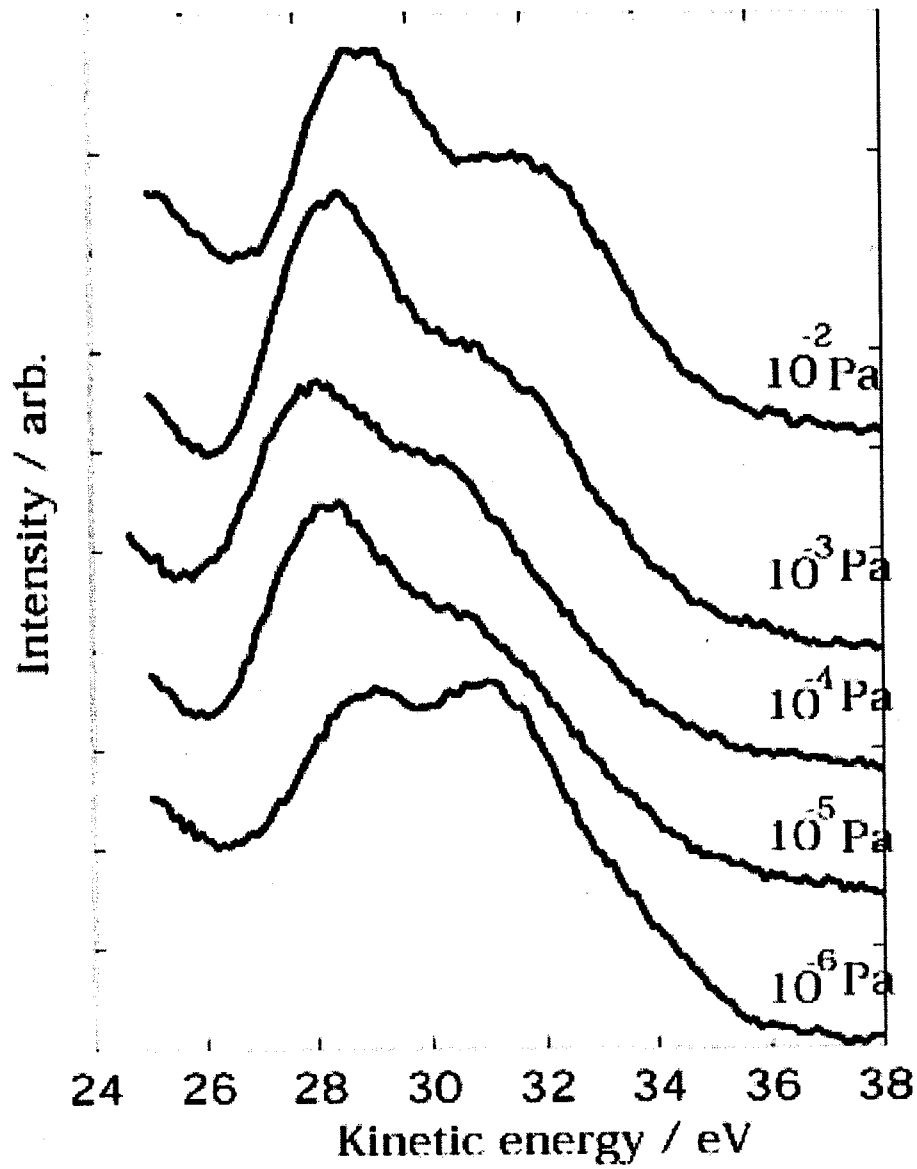


Fig. 6.19 UPS spectra of  $\text{Li}_2\text{O}$  exposed by water

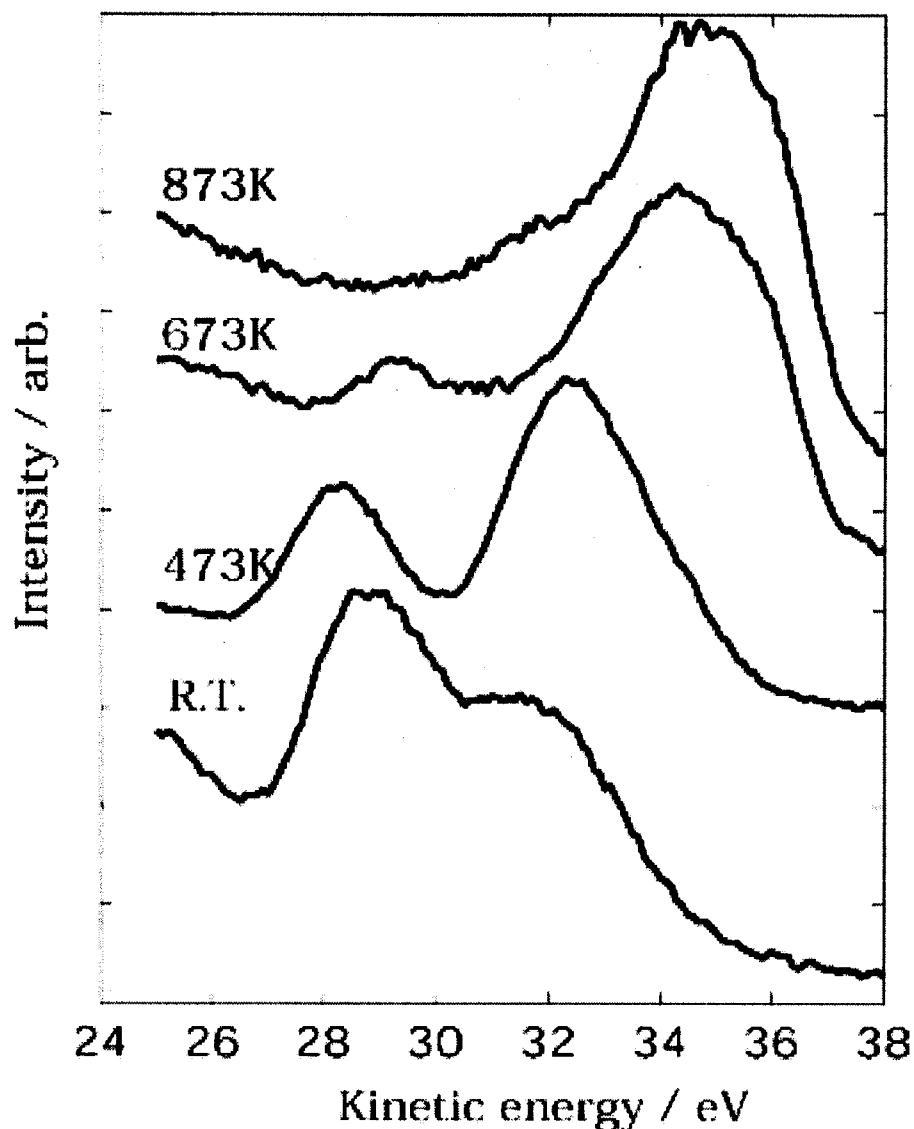


Fig. 6.20 Change of UPS spectra at annealing after water exposure

### (3) 量子化学計算による状態密度分布の評価と価電子スペクトルの帰属

UPS によって測定された  $\text{Li}_2\text{O}$  の価電子スペクトルと比較するために、量子化学計算によって  $\text{Li}_2\text{O}$  表面の状態密度分布を計算した。CRYSTAL95 コード<sup>[14]</sup>を用い、3層と4層のスラブ模型で  $\text{Li}_2\text{O}$  の(110)面を模擬した。 $\text{Li}_2\text{O}$  表面としては(110)、(111)、(100)面が考えられるが、(110)面と(111)面は(100)面よりはるかに安定であることが報告されている<sup>[15]</sup>。スラブ模型としては(110)面の方が(111)面よりも取扱いが容易であるので、今回は(110)面を計算に用いた。スラブ模型を用い、完全表面と表面の25%が水酸基に覆われたものについて計算を行った。Fig. 6.21 に3層のスラブ模型、図 6.22 に4層のスラブ模型を用いて計算した状態密度分布を示す。 $\text{Li}_2\text{O}$  の価電子領域は主に  $\text{O}(2p)$ の成分で構成されているので、計算結果にはこの領域を示す。

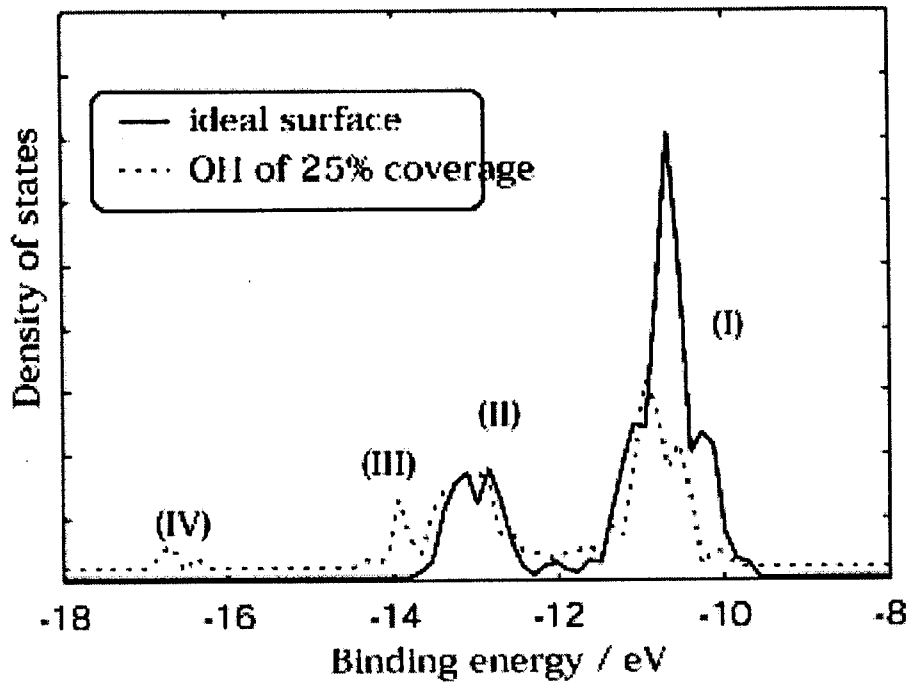


Fig. 6.21 Density of states of  $\text{Li}_2\text{O}$  surface at 3-layers slab model

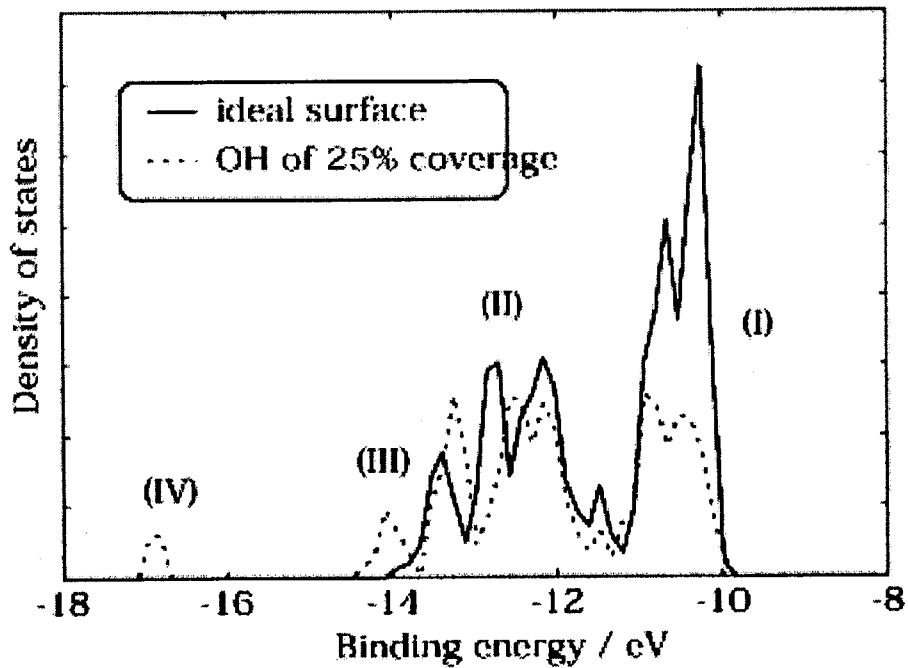


Fig. 6.22 Density of state of  $\text{Li}_2\text{O}$  surface at 4-layers slab model

Fig. 6.21 の理想表面における状態密度分布には二つのピークが見られる。これはそれぞれ最表

面の酸素イオンによるものと、内側に存在する酸素イオンの O(2p)成分によるものであると考えられる。3層のスラブ模型では、最表面にある酸素イオンの数は内側に存在する酸素イオンの2倍であり、したがってピークの強度比から低結合エネルギー側のピーク(I)が最表面の酸素イオンによるもの、ピーク(II)が内側に存在する酸素イオンによるものであると考えられる。表面に水酸基が吸着すると最表面の酸素イオンの数が減る一方で、内側にある酸素イオンの数は変わらないが、これは水酸基を吸着させた結果におけるピーク(I)、(II)の挙動と一致している。また水酸基が存在する表面にはピーク(II)の高束縛エネルギー側に新たなピーク(III)、(IV)が現れているが、これは水酸基の存在によって表面に新たな電子状態が生じたことを示している。

状態密度分布においてピーク(II)はピーク(I)から 2eV 程度高結合エネルギー側に見られるが、図 6.22 の 4層のスラブ模型を用いた計算ではよりブロードになり、ピーク(I)から 1eV 程度高結合エネルギー側に現れる。したがって UPS 測定で観測された二つのピークのうち、高運動エネルギー側のピーク(A)には(I)と(II)の両方が含まれ、低運動エネルギー側が主に(II)を成分とすると考えられる。高温では水酸基が脱離していくが、昇温によって強度が小さくなるピーク(B)はピーク(III)、もしくは(IV)に対応すると考えられる。また昇温時のピーク(A)の増加も計算結果と一致する。室温と 473K との実験結果を比べると、ピーク(B)が昇温によって低エネルギー側にシフトしているが、水酸基の存在によって帯電の効果が変ることなどが原因として考えられる。

実際には深さ方向に半無限的である表面を、3層もしくは4層のスラブ模型で近似しているために、計算で求めたピークの間隔などは必ずしも実験結果と一対一の対応を示すわけではない。しかし量子化学計算で求めた状態密度分布から、水酸基が存在する表面において、理想表面における O(2p)ピークよりも高結合エネルギー側に新しいピークが現れることを示すことができた。

#### 6. 2. 4 まとめ

Li<sub>2</sub>O 表面における水酸基の吸脱着挙動に関する知見を得るため、UPS を用いて Li<sub>2</sub>O 表面の電子状態を観察した。異なる水蒸気圧の雰囲気中に曝した Li<sub>2</sub>O 単結晶の価電子領域のスペクトルを測定し、以下の結論を得た。

1. 水蒸気に曝した Li<sub>2</sub>O の価電子領域に二つのピークを観測し、これらを Li<sub>2</sub>O 表面の O イオンによる O(2p)ピーク、水酸基による O(2p)ピークにそれぞれ帰属した。
2. 実験で観測した価電子スペクトルは、量子化学計算で求めた状態密度分布との比較でよく説明できた。

#### 参考文献

- [1] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, JOEL, 1991.
- [2] Li-Qiong Wang, D. R. Baer, M. H. Engelhard and A. N. Shultz, "The adsorption of liquid and vapor water on TiO<sub>2</sub>(110) surfaces: the role of defects," Surface Science, **344**, 1995, 237-250.
- [3] Markus B. Hugenschmidt, Lara Gamble and Charles T. Campbell, "The interaction of H<sub>2</sub>O with a TiO<sub>2</sub>(100) surface," Surface Science, **302**, 1994, 329-340.
- [4] Ping Liu, Tom Kendelewicz, Gordon E. Brown, Jr, Erik J. Nelson and Scott A. Chambers, "Reaction of water vapor with a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) and a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surfaces: synchrotron X-ray photoemission studied and thermodynamic calculations," Surface Science, **417**, 1998, 53-65.



- [5] P. A. Thiel and T. E. Madey, "The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects," *Surface Science Report*, 7, 1987, 211-385.
- [6] Jean-Pierre Jolivet, Marc Henry, Jacques Livage and Eric Bescher, "Metal Oxide Chemistry and Synthesis, From Solution to Solid State," John Willy & Sons Ltd, 2000.
- [7] Y. Joseph, C. Kuhrs, W. Ranke and W. Weiss, "Adsorption of water on  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  studied by photoelectron and thermal desorption spectroscopy," *Surface Science*, 433-435, 1999, 114-118.
- [8] Preben J. Moller, Qinlin Guo and Linlin Gui, "Ultrathin film of Cu on  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ ", *Thin Solid Films*, 281-282, 1996, 76-79.
- [9] K. Chiba, R. Ohmori, H. Tanigawa, T. Yoneoka, S. Tanaka, "H<sub>2</sub>O trapping on various materials studied by AFM and XPS," *Fusion Engineering and design*, 49-50, 791-797, 2000.
- [10] K. Chiba, T. Yoneoka, S. Tanaka, "Trapping behavior of water on metal oxide and active desorption," *Studies in Surface Science and Catalysis* (in press).
- [11] K. Chiba, T. Yoneoka, S. Tanaka, "Desorption of tritium from metal oxide surface," *Fusion Technology* (in press).
- [12] 尾山貴司 他, *表面科学*, 20 (1999) 530.
- [13] R. Dovesi et al., *CRYSTAL95 code* (1996).
- [14] Lihong Liu et al., *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 2236.
- [15] A. Sutjianto et al., *J. Nucl. Mater.*, 219 (1995) 250.

## 7. 結 論

この研究によって、表面不均質性が吸着現象に及ぼす効果が、酸化還元反応の可能性、吸着速度の多様性、吸着等温線の多峰性、脱離挙動の多段階性などの様々な様相で表れることが分かった。これらの不均質性を統一的に議論するには、マクロ的ないしミクロ的構造の不均質性、表面欠陥、鉄などの酸化還元活性物質の存在、および液相のミクロ構造などの観点で整理されることが分かった。

本研究では XPS などの最新の表面分析装置を利用した。これらの有効性が示されたが、今後、液体／固体界面を直接観察する装置の開発が望まれる。また、量子化学的計算手法を界面に適用する際の問題点の多くの点がこの研究によって解決されたのも重要な成果である。

# 国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>
放射能	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10<sup>-19</sup> J  
1 u = 1.66054 × 10<sup>-27</sup> kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バ - ン	b
バ - ル	bar
ガ - ル	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラ - ド	rad
レ - ム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10<sup>-10</sup> m  
1 b = 100 fm = 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup>  
1 bar = 0.1 MPa = 10<sup>5</sup> Pa  
1 Gal = 1 cm/s<sup>2</sup> = 10<sup>-2</sup> m/s<sup>2</sup>  
1 Ci = 3.7 × 10<sup>10</sup> Bq  
1 R = 2.58 × 10<sup>-4</sup> C/kg  
1 rad = 1 cGy = 10<sup>-2</sup> Gy  
1 rem = 1 cSv = 10<sup>-2</sup> Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 <sup>18</sup>	エクサ	E
10 <sup>15</sup>	ペタ	P
10 <sup>12</sup>	テラ	T
10 <sup>9</sup>	ギガ	G
10 <sup>6</sup>	メガ	M
10 <sup>3</sup>	キロ	k
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h
10 <sup>1</sup>	デカ	da
10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>-18</sup>	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値は CODATA の1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令では bar, barn および「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

## 換算表

力	N (=10 <sup>5</sup> dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s (N·s/m<sup>2</sup>) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))

動粘度 1 m<sup>2</sup>/s = 10<sup>4</sup> St (ストークス) (cm<sup>2</sup>/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm <sup>2</sup>	atm	mmHg (Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 <sup>3</sup>	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 <sup>-4</sup>	1.35951 × 10 <sup>-3</sup>	1.31579 × 10 <sup>-3</sup>	1	1.93368 × 10 <sup>-2</sup>
	6.89476 × 10 <sup>-3</sup>	7.03070 × 10 <sup>-2</sup>	6.80460 × 10 <sup>-2</sup>	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>18</sup>
	9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>
	3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>25</sup>
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>
	1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1

1 cal = 4.18605 J (計量法)  
= 4.184 J (熱化学)  
= 4.1855 J (15 °C)  
= 4.1868 J (国際蒸気表)  
仕事率 1 PS (仏馬力)  
= 75 kgf·m/s  
= 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>
	3.7 × 10 <sup>10</sup>	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 <sup>-4</sup>	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

原子力固液界面プロジェクト：不均質場吸着理論の体系化と放射性廃棄物処分への適用（原子力基礎研究 H10-032）（委託研究）

**R100**

古紙配合率100%  
白熱度70%再生紙を使用しています。