# 固体ー水相互作用の下での金属含水酸化物の 沈殿・結晶化の速度機構

(公募型研究に関する共同研究報告書)

## 2002年5月

東 北 大 学 核燃料サイクル開発機構 東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

(A)

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
 核燃料サイクル開発機構
 技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Cooperation Section, Technology Management Division, Japan Nuclear Cycle Development Institute 4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute) 2002

## 固体 - 水相互作用の下での金属含水酸化物の

## 沈殿・結晶化の速度機構

(公募型研究に関する共同研究報告書)

杤山 修<sup>1)</sup>, 新堀雄一<sup>1)</sup>, 田中紘一<sup>1)</sup>, 守屋由介<sup>1)</sup>, 油井三和<sup>2)</sup>, 柴田雅博<sup>2)</sup>, 鐵 剛志<sup>2)</sup>

#### 要旨

高レベル放射性廃棄物(HLW)の地層処分の安全評価においては,天然バリア中の地下水 に放射性核種が漏出することを想定して,核種が生態圏へ移行する過程を検討しなければ ならない。地下水中で核種の濃度を支配するのは,難溶性の含水酸化物の溶解度である。 含水酸化物は多くの場合,熱力学的に不安定な非晶質の固体が生成し,時間とともにオキ シ水酸化物や酸化物に変化(結晶化)していくことが知られているが,この変化速度につ いては未解明な部分が多い。研究が少なく未解明な部分が多い理由のひとつは,固相がど の程度結晶質であるか非晶質であるかを定量化する方法が確立されていないことや,沈殿 物がバルクや雰囲気に敏感であるためその系統的な実験的研究が難しいなどにある。本研 究では,(1) 非晶質水酸化鉄からゲータイトへの変化および(2) セリウム()()の沈殿生 成とその熟成時の化学形の変化,について検討し,結晶化分率の定量化手法開発および Fe(),Ce()および Ce()の各条件下での沈殿物について熟成条件による結晶化速度の 違いを評価した。いずれの元素も,非晶質沈殿物から結晶化する場合は,バルクを経由す ることが示唆され,特に Ce()では沈殿生成時での状態が結晶化に影響することを示した。 これら知見はいずれも溶解度制限固相を整理する上で基礎となる。

1) 東北大学

2) 核燃料サイクル開発機構 東海事業所環境保全・研究開発センター処分研究部処分バリア性能研究グループ

本報告書は、「核燃料サイクル公募型研究推進制度」のもと、東北大学大学院工学研究科(量子エネルギー工学専 攻)と共同で実施した研究成果を取りまとめたものである。

## Crystallization processes of hydrous metal oxides in the presence of aqueous-phase (Document on collaborative study)

## Osamu TOCHIYAMA<sup>1</sup>), Yuichi NIIBORI<sup>1</sup>), Kouichi TANAKA<sup>1</sup>), Yusuke MORIYA<sup>1</sup>), Mikazu YUI<sup>2</sup>), Masahiro SHIBATA<sup>2</sup>) and Takeshi TETSU<sup>2</sup>)

Evaluation of solubility-limiting solid is a central theme for predicting the rate of radionuclide release from HLW repository to the accessible environment. Such solids which control the concentration of radionuclide in subsurface water are considered to be sparingly soluble hydrous oxides. However, most of the hydrous oxides are thermodynamically unstable and alter from the amorphous form into crystal (oxyhydroxide or oxide), which, in turn, changes the solubility of radionuclide drastically. So far, such crystallization rates have been hardly clarified. This co-operative research focused on (1) the crystallization process from amorphous Fe(OH)<sub>3</sub> to goethite, i.e.,  $\alpha$ -FeO(OH), and (2) the precipitation of Ce() or Ce() and the chemical change in ageing.

To begin with, the method to determine the crystallization fraction has been developed for the study. This method using TG(thermogravimetry)-curve quantifies the mole fraction of crystalline hydrous oxides, e.g., (Fe in goethite) / (total Fe in hydrous iron oxides precipitated). Using this method, the crystallization process of  $Fe(OH)_3$  was examined. The experimental parameters were the ageing time, pH-value, temperature, and dehydration methods. The results suggested that the aqueous phase plays an important role in changing the chemical structure into the crystal form. This tendency was observed also in the hydrous oxides of Ce() and Ce(). Further, the crystallization rate of  $Ce(OH)_4$  to  $CeO_2$  depended on the initial amount of  $CeO_2$  in ageing (although its amount of  $CeO_2$  was relatively small as compared to  $Ce(OH)_4$ ). These information will contribute to predicting the solubility-limiting solid in the performance assessment of HLW repository system.

This work was performed by Tohoku University under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Barrier Performance Group, Tokai Works

<sup>1)</sup> Tohoku University

<sup>2)</sup> Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works, JNC

1. 緒 論	1
1.1 研究の背景及び目的	1
1.2 酸化物および水酸化物の熱力学的安定性の比較	1
1.3 沈殿生成時の化学形	8
1.4 本研究における検討事項	12
9 北見每水酸化处内结晶化	10
	10
2.1 網日 2.9 既往の研究	13
	14
2.3 天 委 2.3 1 宝融奖署	10
	10
2.3.2 品来 2.3.3 非晶質水酸化鉄の調制	20
	20
	22 24
	26
2.4.1X線回折	26
2. 4. 2 BET 比表面積	28
2.4.3 熱重量曲線と示差熱曲線	29
2.4.4 熟成過程の定性的観察	36
2.4.5 熟成過程の含水酸化鉄のX線回折	39
2.4.6 熟成過程の含水酸化鉄の熱重量曲線	41
2.5 熱重量分析による定量化	45
2.5.1 結晶化度と結晶化分率	45
2.5.2 結晶化分率の定式化	46
2.5.3 組成式の決定	48
2.5.4 検量線の作成	50
2.5.5 他の方法との比較	56
2.6 非晶質水酸化鉄の結晶化速度	59
2.6.1 標準的な条件での結晶化挙動	59
2.6.2 乾燥および洗浄方法の影響	61
2.6.3 攪拌の影響	65
2.6.4 温度の影響とみかけの活性化エネルギー	67
2.6.5 pHの影響	69
2.6.6 固液比の影響	73

2.6.7 速度機構に関する考察	75
2.7 結 言	78
2章の参考文献	80
3. セリウム水酸化物沈殿の生成と結晶化	83
3.1 緒言	83
3.2 セリウム( )試験	83
3.2.1 実験	83
3.2.2 結果	88
3.3 セリウム ( )試験	102
3.3.1 実験	102
3.2.2 結果	107
3章の参考文献	116
4. 結 論	117

## 図目次

図 1-1	元素の周期表	2
図 1-2	典型元素の酸化物の酸塩基性	3
🛛 1-3	遷移元素の酸化物の酸塩基性	3
図 1-4	非金属元素のつくるオキソ酸とその第1酸解離定数	4
図 1-5	イオンの第一加水分解定数とイオンパラメータの関係	5
図 1-6	核生成におけるギブス自由エネルギー変化	10
図 2-1-1	一般的な鉄鉱物の生成経路	14
図 2-3-1	非晶質水酸化鉄の合成装置	21
図 2-3-2	合成時の pH の変化と NH₄OH 溶液の滴加量	22
図 2-3-3	熟成装置	23
図 2-3-4	試料の恒量の確認	25
図 2-4-1	各試料のX線回折図	27
図 2-4-2	3回洗浄した非晶質水酸化鉄試料の TG/DTA 曲線	30
図 2-4-3	25 ,pH 13 の NaOH 溶液中で 141h 熟成したゲータイト型	
	オキシ水酸化鉄試料の TG/DTA 曲線	32
図 2-4-4	市販のゲータイト型オキシ水酸化鉄試薬の TG/DTA 曲線	33
図 2-4-5	洗浄方法を変えた非晶質水酸化鉄試料の TG 曲線	34
図 2-4-6	洗浄方法を変えた非晶質水酸化鉄試料の DTG 曲線	36
図 2-4-7	25 ,pH 11 NaOH 溶液中で熟成した場合の各時間での共存	
	溶液の様相	37
図 2-4-8	25 ,pH 11 NaOH 溶液中で 213.5h 熟成した試料のコロイド	
	溶液を種々のフィルターで濾過した結果	38
図 2-4-9	25 ,pH 11 の NaOH 溶液中で熟成した試料の熟成時間ごとの	
	X線回折図	40
図 2-4-1	0 25   , pH 11 の NaOH 溶液中で熟成した試料の熟成時間ごとの	
	TG 曲線	42
図 2-4-1	1 25  , pH 11 の NaOH 溶液中で熟成した試料の熟成時間ごとの	
	DTG 曲線	43
🗷 2-5-1	非晶質水酸化ゲータイト型オキシ水酸化鉄への変化の模式図	46
図 2-5-2	熟成の中間状態における TG 曲線と DTG 曲線の例	48
図 2-5-3	各混合比に対する X 線回折ピーク積分強度	52

図 2-5-4 検量線	53
図 2-5-5 近似直線が原点を通過しない原因	54
図 2-5-6 25 ,pH 11 の NaOH 溶液中で熟成した試料の各時間の TG に	
よる fer と XRD による結晶化度	58
図 2-6-1 25  , pH 11 の NaOH 溶液中で熟成した試料の fcr と fam の一次	
に比例する速度式による近似曲線	60
図 2-6-2 25  , pH 11 の NaOH 溶液中で熟成した試料の log fam と fam の	
一次に比例する速度式による近似直線	61
図 2-6-3 25  , pH 13 の NaOH 溶液中の熟成試料を凍結乾燥した試料と	
風乾した試料の結晶化速度	63
図 2-6-4 25   , pH 13 の NaOH 溶液中で 3 時間熟成した試料の遠心洗浄	
による pH の低下と f <sub>cr</sub> の低下	65
図 2-6-5 25  , pH 13 の NaOH 溶液中での熟成に対しての攪拌の影響	66
図 2-6-6 pH 11 の NaOH 溶液中で熟成した場合の温度依存性	67
図 2-6-7 pH 11 の NaOH 溶液中で温度を変化させた場合の変化と速度定数	68
図 2-6-8 アレニウスプロット	69
図 2-6-9 25 における pH に対する依存性	70
図 2-6-10 各 pH における速度定数	71
図 2-6-11 速度定数の水酸化物イオン濃度に対する依存性	72
図 2-6-12 結晶化挙動の固液比に対する依存性	74
図 2-6-13 高 pH 環境での結晶化で想定される経路	76
図 3-2-1 雰囲気制御グローブボックス(Geo-Front)	84
図 3-2-2 雰囲気制御セル	86
図 3-2-3 試験工程フローチャート	87
図 3-2-4 X 線回折プロファイルの熟成による変化(pH 8)	91
図 3-2-5 X 線回折プロファイルの乾燥による変化(pH 8)	92
図 3-2-6 SEM 観察による写真(pH 8,熟成 0 日間)	93
図 3-2-7 SEM 観察による写真(pH 8,熟成 25 日間)	94
図 3-2-8 X 線回折プロファイルの熟成による変化(pH 10)	<b>98</b>
図 3-2-9 X 線回折プロファイルの乾燥による変化(pH 10)	99
図 3-2-10 EPMA 写真(pH 10,熟成 1 日間)	100
図 3-2-11 X 線回折プロファイル(pH 13)	101

図 3-3-1	沈殿熟成の様子		104
🕱 3-3-2	三角形の点の取り方		107
🗷 3-3-3	X 線回折プロファイルの熟成による変化(pH 8)		109
図 3-3-4	X 線回折プロファイルの熟成による変化(pH 10)		110
🕱 3-3-5	X 線回折プロファイルの熟成による変化(pH 13)		111
🛛 3-3-6	X 線回折プロファイルの熟成による変化(pH 10-60	)	112
図 3-3-7	X 線回折プロファイルの熟成による変化(pH 10-90	)	113
図 3-3-8	熟成による結晶化度指標値の変化		114

## 表目次

7

表 1-1 酸化物から水酸化物への転移に伴うエネルギー変化

表 2-3-1	熟成を行った条件の一覧	23
表 2-4-1	BET 比表面積	28
表 2-4-2	各時間の X 線回折ピーク強度	41
表 2-5-1	検量線作成に使用した混合試料の混合比と fer と積分強度	51
表 2-5-2	結晶の成長度に違いがある試料の ${ m f}_{ m cr}$	55
表 2-5-3	結晶の成長度に違いがある試料の far とピーク積分強度	56
表 2-6-1	実験を行った固液比	74
表 3-2-1	Ce( )沈殿生成および熟成試験条件	84
表 3-2-2	各パラメータにおける X 線回折結果と大気中での試料の色(pH 8)	88
表 3-2-3	推定される Ce 含有固相の三強線	89
表 3-2-4	各パラメータにおける X 線回折結果と大気中での試料の色(pH 10)	95
表 3-2-5	Ce( )沈殿固相の pH,熟成,乾燥の影響	97
表 3-3-1	試験条件	103
表 3-3-2	Excel 計算により求めた結晶化度指標値	108
表 3-3-3	手計算により求めた結晶化度指標値	108

#### 1.緒論

#### 1.1 研究の背景及び目的

放射性廃棄物の地層処分の安全評価では,長半減期の放射性核種が地 下水中に溶出し,生態圏へ移行する過程を十分に検討する必要がある。 この過程で最も確からしいと考えられているシナリオは,遠い将来にガ ラス固化体がその健全性を失った場合には,固化体に含まれていた放射 性核種の多くは,水酸化物あるいは酸化物としてその場で沈殿し,それ らの固体の溶解度により地下水中に浸出するフラクションが,地下水を 介して移行するであろうというものである。したがって,放射性核種を 含む元素が地下水条件で形成する溶解度制限固相の特定およびその固 相の溶解度は,地層処分の安全評価解析における重要な入力データとし てその整備が求められている。

一方,種々の元素が沈殿する場合には,多くの場合,まず非晶質の含 水酸化物を形成し,これが時間とともに徐々に結晶性の酸化物に変わっ ていくことが知られている。しかし,非晶質含水酸化物の形成されやす さおよびその結晶性酸化物への転移の速度は,元素の種類や沈殿時,沈 殿熟成時の溶液条件によって大きく異なっており,直ちに結晶性酸化物 が形成されるものから,半永久的に非晶質含水酸化物として存在するも のまで様々あり,研究は遅れている。このため現状では,固相の変遷に 関する知見が乏しいことから,安全評価では,保守的観点から,より高 い溶解度を示す非晶質の含水酸化物を溶解度制限固相と仮定する場合 が多い。本研究では,長期予測の信頼性向上に資するため,いくつかの 金属含水酸化物の沈殿の生成/評価,および非晶質含水酸化物の安定性 とその結晶性酸化物への変化の速度について,系統的理解を得ることを 目的とした。

#### 1.2 酸化物および水酸化物の熱力学的安定性の比較

溶解度制限固相として,水酸化物または酸化物を考える場合にはまず, 水の存在下で最終的にいずれがより安定であるかを考える必要がある。 一般に,水の存在下では陽イオンはそのイオンの電荷密度にしたがって 水分子中の酸素を引き付け,水和イオン M(H<sub>2</sub>0)<sub>n</sub>,水酸化物 M(OH)<sub>n</sub>,オ キソイオン MO<sub>n</sub> (電荷は省略)として存在するが,そのいずれが安定とな るかは周期表における塩基性酸化物,両性酸化物,酸性酸化物の分布と してよく知られている。図 1-1 は元素の周期表であり,図 1-2 は典型元 素の酸化物,図 1-3 は遷移元素の酸化物の酸塩基性の分布を示したもの である。これは,酸化物が水に溶解する際に,水和イオン,水酸化物, オキソイオンのうちの最も安定な形態になろうとして酸性,塩基性ある いは条件によりその両方を示す傾向を周期表中の位置に対して示した ものである。これらの傾向より明らかなように,これらの安定性は,中 心陽イオンの電荷密度により支配されている。すなわち,陽イオンは, その電荷が大きくサイズが小さいほど酸素原子中の不対電子をより強 く引き付けるが,同時に,水分子あるいは水酸化物イオン中の水素原子 核と陽イオンとの電荷反発はより大きくなり,水素はプロトンとして解 離しやすくなる。

1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Н		_																He
Li	Be												В	С	Ν	0	F	Ne
Na	Мg												ΑI	Si	Ρ	S	CI	Ar
К	Ca		Sc	Тi	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Ρd	Ag	Cd	١n	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Lu	Ηf	Та	W	Re	0s	١r	Ρt	Au	Нg	ΤI	Ρb	Вi	Po	A t	Rn
Fr	Ra	* *	Lr	R f	Db	Sg	Bh	Hs	Мt									

* lanthanoids	La	Ce	Ρr	Nd	Ρm	Sm	Eu	Gd	Тb	Dy	Ho	Er	Τm	Yb
** actinoids	Ac	Th	Ра	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

図 1-1 元素の周期表

1	2	13	14	15	16	17
	Be					
		Al				
		Ga	Ge	As		
		In	Sn	Sb		
			Pb	Bi		
塩基性酸化物			両性酸	き化物	酸性酮	设化物

Be, Al, Ga In, Ge, Sn, Pb: 最高原子価でも両性

As, Sb, Bi: 最高原子価で酸性,より低い原子価で両性

図 1-2 典型元素の酸化物の酸塩基性 (D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, Inorganic Chemistry, 2nd edition, Oxford Univ. Press, 1994)

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$Sc_2O_3$	Ti0 <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> 0 <sub>5</sub>	Cr0 <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> 0 <sub>7</sub>	Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	Zn0
Y <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	$ZrO_{2}$	$Nb_2O_5$	Mo0 <sub>3</sub>	$Tc_2O_7$	$RuO_4$	$Rh_2O_3$	PdO	Ag <sub>2</sub> 0	CdO
$Ln_20_3$	Hf0 <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> 0 <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	$Re_2O_7$	$0s0_4$	<b>Ir</b> 0 <sub>2</sub>	Pt0	Au <sub>2</sub> 0	HgO
$Ac_2O_3$									
塩基性	酸化物		酸性酮	<b>炎化物</b>			塩基性	酸化物	

酸化数が一般に見られる最高のものについて示してある。

低酸化数のものは一般に塩基性酸化物である。

図 1-3 遷移元素の酸化物の酸塩基性

このことはさらに,図 1-4 に示す非金属元素のオキソ酸の酸解離特性に も現れている。

14	15	16	17	
$H_2CO_3$	HNO3			
6.35(*)	強			
Si(OH) <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$H_2SO_4$	HClO <sub>4</sub>	
9.84	2.15	強	強	
	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$H_2SeO_4$		
	2.22	強		
	H <sub>3</sub> SbO <sub>4</sub>	Te(OH) <sub>6</sub>	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>	
	2.72	7.65	1.58	

図 1-4 非金属元素のつくるオキソ酸とその第1酸解離定数

(\*) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は水中で CO<sub>2</sub>と H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の混合物として存在し、 その比は約 650:1 であるので、これを考慮すると H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のみの酸解離定数は約 3.5 となる。

Pauling の経験則によれば、これらのオキソ酸の酸解離定数は、オキ ソ酸を 0<sub>0</sub>X(OH)。の形式で表すと概ね

pKa = 8 - 5p

で表される。図 1-4 をみると分かるように,これらの元素の最高原子価 が大きくなるとともに,配位する酸素の数は増加してオキソ酸の酸とし ての強さも増大している。また,同族で比べるとイオンの半径が増大す るとともに酸素を引き付ける力は減少していることが分かる。

図 1-5 は,金属イオンの第一加水分解定数

 $\beta = \frac{[\text{MOH}^{(z-1)+}]}{[\text{M}^{z+}][\text{OH}^{-}]} = \frac{[\text{MOH}^{(z-1)+}][\text{H}^{+}]}{K_w[\text{M}^{z+}]}$ 

の電荷密度依存性を示したもので,横軸は金属イオンの電荷を金属と酸素の結合距離(金属イオンの半径+酸化物イオンの半径 140 pm)で割ったもの,すなわち金属と酸素の間に働く安定化エネルギーに比例する値である。直線は目安として示したものであるが,いわゆる硬い酸は最も右の直線上にあり,電荷密度が大きくなるほど(横軸で右へいくほど)加水分解しやすい(酸解離しやすい)ことが明瞭に現れている。また,この直線よりも上方に位置する金属イオンは,電荷密度で予測されるよりも,より加水分解しやすいことを示しているが,これらのイオンは,軟らかい金属イオンに属するものや結晶場エネルギーによる安定化を

うける遷移元素金ななどで,これらの性質により金属-酸素結合がより 安定化されていることが分かる。



図 1-5 イオンの第一加水分解定数と有効イオンパラメータの関係 (C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer, The Hydrolysis of Cations, John Wiley & Sons, 1976)

これらの一般的情報をもとに考えると,金属イオンが加水分解して沈 殿する際に,最終的に安定なのは水酸化物であるか酸化物であるかを決 めるのもまた,金属イオンの電荷密度であると予測できる。水酸化物と 酸化物における金属 - 酸素の結合距離に大きな違いはないと考えられ るので,金属の周りに2個の-1の負電荷を配置する場合と,1個の-2 の負電荷を配置する場合についてクーロンの安定化エネルギーに大き な差はない。これに対して,水溶液中の水酸化物イオンおよび酸化物イ オンの存在を考えてみると,これらは

 $H_2O\ \cap\ H^+\ +\ OH^-$ 

 $OH^- \cap H^+ + O^{2^-}$ 

の平衡により生成するので,溶液がアルカリ性になるほど 0H<sup>-</sup>イオンに 対する O<sup>2-</sup>イオンの相対濃度は増加するが,水の存在する通常の pH 条件 では圧倒的に 0H<sup>-</sup>イオンが多いので,最初に加水分解で金属イオンの正 電荷を中和するのは水酸化物であろう。しかし,これにより生成する M-0-H という組み合わせで,金属の電荷密度が大きい場合には,M と H の間の反発が寄与するようになり,0-H の結合を切るほどになると考え られる。

表 1-1 は種々の金属イオンの酸化物および水酸化物について,入手 しうる標準生成ギブズエネルギーを示したもので,最も右の欄には酸化 物から水酸化物への転移に伴うギブズエネルギー変化を水酸化物 1 mol あたりについて示している。

 $MO_{z/2}(s) + (z/2)H_2O \cap M(OH)_z(s)$ 

 $\Delta G_r^{\circ} = \Delta G_f^{\circ} (\mathrm{M(OH)}_z) - \Delta G_f^{\circ} (\mathrm{MO}_{z/2}) - (z/2) \Delta G_f^{\circ} (\mathrm{H}_2 \mathrm{O})$ 

この平衡は水の活量に依存し、水の活量が下がる(すなわち固体を取り 出して乾燥するなどの操作をする)と,酸化物がより安定となる。酸化 物 および水酸化物の両者が固体であるので , △G゚の値は , 水の活量が 1 であるときに反応がどちらに進むかを表している。すなわち,∆G゚が正 のときは酸化物がより安定となり、負のときは水酸化物がより安定とな る。表 1-1 の傾向は,酸化物の酸塩基性,オキソ酸の酸性度,金属イオ ンの加水分解の起こりやすさなどとよい一致を示しており,金属イオン の電荷密度に応じて安定な固相の化学形が決まっていることを示唆し ている。特に金属イオンの第一加水分解定数の傾向との一致は、この比 較が水溶液中の反応と固相間の反応の比較であり,固相については結晶 格子の安定化エネルギーに差があることを考えると興味深い。硬い酸す なわちアルカリ土類,B、AI、Ga,希土類,4価アクチノイドにおいて は,電荷が大きくなるに従って ∆G°,の値がより負側から正の側へと変化 しており,安定性が水酸化物から酸化物へと変化していることが分かる。 また(Be, Mg, Ca), (Sc, Y, ランタノイド)の電荷の等しいそれぞれ のグループを比較すると,イオン半径の増加にしたがって水酸化物がよ り安定になる傾向が見られる。遷移金属では結晶場の安定化やd電子の 数が多い場合に起こる軟らかい酸としての結合安定化などがあるため 事情はより複雑であるが,第一加水分解定数(図 1-5)の大きいものほ ど表1-1における酸化物の安定性が増していることが見て取れる。

## 表 1-1 酸化物から水酸化物への転移に伴うエネルギー変化(A.J. BArd, R.

Be BeO(	c) -580.3			
		$Be(OH)_2(c)$	-815.6	1.9
		Be(OH) <sub>2</sub> (am)	-897.9	-80.4
Mg MgO(peri	clase) -569.2	$Mg(OH)_2(c)$	-833.2	-26.8
Ca CaO(	c) -604.0	$Ca(OH)_2(c)$	-898.6	-57.4
Mn MnO(	c) -362.9	Mn(OH) <sub>2</sub> (am)	-615.0	-14.9
Fe $Fe_{0.942}O(w$	vustite) -245.2	Fe(OH) <sub>2</sub> (ppt)	-486.6	-4.2
Cu CuO(	c) -134	$Cu(OH)_2(c)$	-359.5	11.7
Zn ZnO(	c) -318.3	$Zn(OH)_2(\beta)$	-553.6	1.9
Cd CdO(	c) -228.4	Cd(OH) <sub>2</sub> (ppt)	-442.6	23
B $B_2O_3(am)$	orph) –1182.4	$H_3BO_3(c)$	-969.0	-22
Al $Al_2O_3(\alpha$ -cos	rundum) -1582.3	Al(OH) <sub>3</sub> (am)	-1137.6	9.3
$Ga \qquad Ga_2O_3$	(c) -998.3	$Ga(OH)_3(c)$	-831.3	23.6
Fe $Fe_2O_3(hen$	matite) -742.2	$Fe(OH)_3(c)$	-705.5	21.4
FeOOH(go	oethite) -488.6	Fe(OH) <sub>3</sub> (ppt)	-696.6	29.2
				<b>2 2 4</b>
$Sc$ $Sc_2O_3$	(c) $-1819.2$	$Sc(OH)_3(am)$	-1226	39.4
$Y   Y_2O_3($	(c) -1817.0	$Y(OH)_3(c)$	-1291	-26.7
La $La_2O_3(he$	exag.) -1706.5	$La(OH)_3(c)$	-1278	-69.0
$\Pr$ $\Pr_2O_3(he$	xag.) (-1734)	$Pr(OH)_3(c)$	-1286	-63.2
Eu $Eu_2O_3(cu)$	ubic) (-1565)	$Eu(OH)_3(c)$	-1195	-56.7
Am Am <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1613.2	$Am(OH)_3(c)$	-1223.4	-61.0
Ti TiO <sub>2</sub> (	c) (-888.4	) TiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	(-1058.5)	67.1
Si SiO <sub>2</sub> (qu	artz) -825.1	Si(OH)4	-1276	23.5
Np NpO <sub>2</sub> (	(c) -1021.7	NpO <sub>2</sub> (am,hyd	) -957.3	64.4
Pu PuO <sub>2</sub> (	(c) -998.1	PuO <sub>2</sub> (hyd,aged	l) -963.7	34.4

Parsons, J. Jordan, Standard Potentials in Aqueous Solution, Marcel Dekker, INC., 1985)

 $\Delta G_f^0(\mathbf{H}_2\mathbf{O}) = -237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  / \* 酸化物(またはオキシ水酸化物)と水から 1 mol の水酸化物を生成する際のギブズ自由エネルギー

これらのことから,一般に,水の存在下では,遷移元素を除くイオン については,3価陽イオンまでは水酸化物がより安定となり,4価陽イ オンは酸化物がより安定となることが予測できる。また遷移金属は結晶 場の安定化エネルギーやd電子の分極による安定化エネルギーなどの 寄与を受けるため,その電荷密度から予想されるよりも酸化物の相対的 安定性が増す傾向にある。さらに,地下環境中において,何らかの原因 (粘土緩衝材の作用や温度の上昇,地下水からの隔離など)により水の 活量が下がる場合や,実験室で意図的に試料を水溶液から取り出して水 の活量が下がる場合には,酸化物の安定性が相対的に増すことにも留意 する必要がある。

#### 1.3 沈殿生成時の化学形

以上のように熱力学的に安定となる化学形についてはある程度系統 的予想が可能となったが,溶液中で沈殿ができる場合には,必ずしもそ の条件で最も安定な固相が形成されるわけではない。水酸化物と酸化物 が関係する場合には,たとえ酸化物の方が熱力学的に安定であったとし ても,水酸化物(特に非晶質水酸化物)がまず形成されて,これが徐々 に酸化物に変化していくという例が数多く見られる。

古典的理論によれば(W. Stumm, J. J. Morgan, Aquatic Chemistry, 3rd ed., John Wiley & Sons, 1996),溶液中から固体が生成する場合 には,固体を形成することになるイオンまたは分子がいくつか重合して 臨界クラスター(それ以上の成長が自発的に起こるサイズの重合種)を 形成し,これが核となって固体が生成すると考えられている。n 個のモ ノマー単位から成る核の生成の自由エネルギー $\Delta G_n$ は,結合生成により 得られるエネルギー $\Delta G_{bulk}$ と核の表面を形成するのに必要な余分のエネ ルギー $\Delta G_{surf}$ から成る。

 $\Delta G_n = \Delta G_{\text{bulk}} + \Delta G_{\text{surf}}$ 

ここで $\Delta G_{\text{bulk}}$ は

$$\Delta G_{\text{bulk}} = -nkT\ln\frac{a}{a_0} = -nkT\ln S$$

で表される。nは核に含まれるモノマー単位の数で Vをモノマー単位の体積とすると

 $n=4\pi r^3/3V$ 

で表される。aは溶液中に過飽和で存在する溶質の濃度(活量)で, $a_0$ は溶解平衡によって決まる飽和溶解濃度である。 $S = a/a_0$ は過飽和度である。

$$S = \frac{a}{a_0} = \left(\frac{\text{IAP}}{K_{s0}}\right)^{1/\eta}$$

IAP は過飽和で存在するイオンの活量積, $K_{so}$ は溶解度積であり, $\eta$ は固体の組成が $A_{\alpha}B_{\beta}$ であるとき, $\eta = \alpha + \beta$ である。一方, $\Delta G_{surf}$ は球状の核については

 $\Delta G_{\rm surf} = 4\pi r^2 \overline{\gamma}$ 

で表され, γ は単位面積あたりの表面エネルギー(核と水との界面エネ ルギー)である。したがってΔ*G*,は,

$$\Delta G_n = -\frac{4\pi r^3}{3V} kT \ln S + 4\pi r^2 \overline{\gamma}$$

と表される。右辺第1項は核のサイズの3乗に比例する安定化エネルギ - であり,第2項は2乗に比例する不安定化エネルギーであるので,こ れをサイズの関数として描くと,図 1-6のようになり,A+Bで示されて いる△G。は核の大きさに対して極大値を持つ関数となる。核が成長して 固体となるためにはこの極大値を活性化エネルギーとして必要とする ので,核生成の速度はこの値により律速される。この図より,界面エネ ルギー $\overline{\gamma}$ が小さい方が,あるいは過飽和度 InSが大きい方が,より小さ い核で臨界となれ沈殿が生成しやすいことが分かる。また過飽和度が小 さいと臨界核の生成のための活性化エネルギーは大きくなりかつより 大きな核を生成する必要があり,よりゆっくりと大きい微粒子が生成す ることが分かる。酸化物の生成に対して水酸化物の生成を考えてみると、 水酸化物の方が親水性が高く界面エネルギーは小さくなり,溶解度が高 いので(熱力学的安定性が酸化物の方が高い場合)過飽和度は小さくな る。図中の破線は,表面形成エネルギー∆G<sub>surf</sub>がもとの 0.5 倍,過飽和 度に基づく安定化エネルギー∆G<sub>bulk</sub>がもとの 0.6 倍であると考えた場合 の核生成のエネルギーである。極大値は元に比べて小さくなるので,熱 力学的にはより不安定な水酸化物の方がより速く生成することが理解 できる。また,ΔG<sub>surf</sub>とΔG<sub>bulk</sub>のバランスにより,生成する微粒子が小さ い場合には,界面エネルギーの寄与により,水酸化物の方が安定となる 場合もあることが分かる。

沈殿生成時に固体が共存する場合には,溶液中で核が生成する代わり

-9-

に固体表面で核が生成することもある。これらの場合の界面エネルギー は

(1) 均一溶液からの生成 :  $\Delta G_{\text{surf}} = \overline{\gamma}_{\text{CW}} A$ 

(2) 固体表面での生成:  $\Delta G_{\text{surf}} = \overline{\gamma}_{\text{CW}} A_{\text{CW}} + (\overline{\gamma}_{\text{CS}} - \overline{\gamma}_{\text{SW}}) A_{\text{CS}}$ 

となっている。ここで

 $\overline{\gamma}_{cw}, A_{cw}:$ 核と水との界面エネルギーと界面面積  $\overline{\gamma}_{cs}, A_{cs}:$ 核と固体との界面エネルギーと接触面積  $\overline{\gamma}_{sw}, A_{sw}:$ 固体と水との界面エネルギーと界面面積

である。



 $\Delta G = -nkT \ln S + 4\pi r^2 \gamma$ 

図 1-6 核生成におけるギブズ自由エネルギー変化

核と固体の親和性が高い場合には,その間の界面エネルギーは,核と水の間の界面エネルギーに比べて小さくなる。理想的な場合(核と固体が同じ結晶構造)には $\overline{\gamma}_{cs} \rightarrow 0$ となり,核 - 水と固体 - 水の界面エネルギーはほぼ等しくなる( $\overline{\gamma}_{sw} = \overline{\gamma}_{cw}$ )。このような場合には

 $\Delta G_{\rm surf} = \overline{\gamma}_{\rm CW} (A_{\rm CW} - A_{\rm CS})$ 

となり,生成すべき界面面積が減少して界面形成エネルギーは小さくなり,固相形成は容易となる。

これらの考察は、"最も溶解度の高い沈殿が最初に沈殿する"という Ostwald step rule として知られている経験則をよく説明している。

このように沈殿生成時の固相の化学形に関する熱力学と速度論につ いては,界面エネルギー,生成微粒子のサイズ,過飽和度が最も重要で ある。しかしながら,これらの因子はいずれも実験的に極めて測定が難 しく,これ以上の議論をするのに十分なデータが得られていないのが現 状である。

本研究は,最初に沈殿した水酸化物が,より安定な酸化物に変化する (熟成する)際の速度を支配している因子を明らかにすることを目標と しているが,このためには次のような課題を克服することが必要である。 (1)固相の化学形の同定

まず,生成し変化している水酸化物,酸化物の化学形とその分率を 確認する必要があるが,沈殿時,熟成時にはこれらは水溶液と接し ながら,結晶形(非晶質も含めて)および粒子サイズを変化させて いる。また,両者の割合は試料を水溶液から取り出すことにより(水 の活量が変化するために)変化する。現状ではこれらの情報を得る ためのよい手段は知られていない。

- (2) 沈殿時の固相および熱力学的に安定な固相の確認
  - 中心金属の電荷密度との関連による考察によれば,電荷密度の小さ い金属イオンでは酸化物よりも水酸化物のほうが熱力学的に安定 となる。Ostwald の経験則によれば,最も溶解度の高い沈殿が最初 に沈殿することになるので,このような場合には酸化物が先に沈殿 することになる。しかし,溶液中では,水分子および水酸化物イオ ンに比べて酸化物イオンはほとんど存在しておらず,水和金属イオ ンからまず生成するのは水酸化物であると考えるのが普通である。 沈殿時の固相および熱力学的に安定な固相を支配している因子を 整理し理解することは,熟成による固相の変化を知るための出発点 となる。
- (3) 固相の変化速度を支配する因子の抽出

熱力学的により不安定な固相として水酸化物がまず生成する場合 には,この固相の溶解度による物質の濃度は,熱力学的により安定 な固相である酸化物に対しては過飽和である。このため水酸化物は 徐々により安定な酸化物に変化していくが,これが溶液中の酸化物 の核生成により起こるのか,固相表面での核生成によるのかにより, 速度および溶液条件依存性は異なる。また,この変化が金属イオン に配位している 2 個の水酸化物からの水分子の離脱により起こる のか,1 個の水酸化物からのプロトンの解離により起こるのかによ り,速度の pH 依存性は異なる。

#### 1.4 本研究における検討事項

これらのことを考え合わせて,本研究では次の検討を行った。

- (1) 非晶質水酸化鉄からゲータイトへの変化 Fe()イオンは天然に広く存在しており,非晶質水酸化鉄やゲータ イトの沈殿が生成する条件も経験的によく知られている。またそれ ぞれの固相に対するキャラクタリゼーションに関するデータも比 較的多い(X線回折,赤外スペクトルなど)。そこでこの系を用い て,熟成時の両者の割合を決定する方法を確立することを目指した。
  - また,この方法を用いて熟成速度を調べ,その溶液条件依存性を検討した。
- (2) セリウム()()の沈殿生成とその熟成時の化学形の変化 セリウムはランタノイドの中でも3価および4価の両者が溶液中 で存在できる唯一の元素である。熱力学的に安定な化学形に関する 考察によれば,Ce()は水酸化物がより安定で,Ce()は酸化物が より安定になると予測できる。そこでこれらの両者を比較すること により,沈殿時に生成する固相の化学形およびこれが熟成により変 化するかどうかを調べた。さらに試料を水溶液から取り出して水の 活量を減らした場合にどのような変化が起こるかを観察した。空気 中ではCe()は容易に酸化されてCe()になるという複雑さはあ るが,基本的にこの系を調べることにより,より安定となる化学形 を支配している因子,沈殿時の化学形を支配している因子について の知見が得られるものと考えた。

## 2. 非晶質水酸化鉄の結晶化

#### 2.1 緒言

アクチノイド等放射性核種の結晶化の研究を行うためには,その結晶 化の挙動を定量的に取り扱う方法が必要である[1-3]。しかし,その方 法は未だに確立されておらず,それがこのような研究が少ない理由の一 つにもなっている。よって,最初の段階として,結晶化の挙動の定量化 法を開発する必要があるが,定量化法開発の初期段階からアクチノイド を用いることはアクチノイドそのものの取り扱いの難しさもあり困難 であることが予想される。

本研究では原子価が多様で,制御の必要性があるアクチノイドに比べ て,取り扱いが容易であり,その溶液,および含水酸化物の挙動が比較 的良く知られている鉄()に着目した。鉄()の化合物には非常に多く の種類があり,代表的なものの生成経路を図 2-1-1 に模式的に示した。 これらの含水酸化鉄は環境に応じて,安定性の高い形態が異なっている ために、熱処理や溶液中での熟成等で相互に変化をする。中でも、ヘマ タイト型酸化鉄 (α-Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)やマグへマイト型酸化鉄 (γ-Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>) あるいは, レピドクロサイト型オキシ水酸化鉄(β-Fe0(OH))などの化合物は磁性体 材料や、その原料物質などとして、工業的に多く利用されている。本研 究では特に,図 2-1-1の中でもアルカリ溶液中で鉄()の過飽和な溶液 から非晶質水酸化鉄(Fe(OH)<sub>3</sub>(am))として析出した固相が,時間ととも に結晶性を持つゲータイト型オキシ水酸化鉄(α-Fe0(0H))に変化する過 程を取り上げて、その結晶化速度の定量化法を開発し、結晶化速度機構 の研究をすることにした。この反応を選択したのは、ある程度地下水中 の環境に近く,実験室で実現可能な溶液条件,時間で十分に変化が進む 反応なためである。非晶質水酸化鉄からヘマタイト型酸化鉄(α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に結晶化する反応は研究例が多く,研究を行う選択肢があるが,非晶質 水酸化鉄からヘマタイト型酸化鉄へ変化する結晶化過程の実験を実験 室内における現実的な時間内に行うためには高温条件が必要であり、そ のような高温条件は地下水中ではマグマ近傍などにしか存在しないと 考えられるので適当ではない。また,非晶質水酸化鉄には沈殿生成時に 溶液中に共存していた放射性核種を構造中に取り込むことで共沈させ る性質や、その平滑でない表面に放射性核種を収着させやすい性質があ り,地下水流速よりも放射性核種の移行を遅らせるという面でも重要な 物質である。他方,結晶化によって共沈した放射性核種が結晶構造から 出されることや,収着しやすい性質が失われるなどの影響も考えられ, このような検討もいくつかなされている[4-6]。



図2-1-1 一般的な鉄鉱物の生成経路 [7]

#### 2.2 既往の研究

非 晶 質 水 酸 化 鉄 (Fe(OH)<sub>3</sub>(am)) と ゲータイト 型 オキシ 水 酸 化 鉄 (α-FeO(OH))を取り扱った研究は過去に多く行われているが,前者から 後者へ結晶化する際の速度に着目した研究は少ない。このような研究が 少ないのは,前に述べたように,固相がどの程度結晶質,あるいは非晶質であるかを定量化する方法が確立されていないためであり,非晶質水酸化鉄の結晶化の定量化法の研究には意義がある。既存の研究で提案されている定量化法としては以下に挙げたものがある。

X線回折のピーク強度,面積を利用する方法 [8]

非晶質水酸化鉄には観測されず,ゲータイト型オキシ水酸化鉄の みに現れる,ゲータイト構造の 110 面に対応する *d* = 0.42 nm 付近 の回折ピークの強度,あるいは積分強度を利用している。非晶質水 酸化鉄試料とゲータイト型オキシ水酸化鉄試料を混合した場合にピ ークの大きさがゲータイト型オキシ水酸化鉄の割合に比例するとの 仮定に基づいている。

赤外吸光分析のピーク面積を利用する方法 [5,8]

ゲータイト型オキシ水酸化鉄試料に対して顕著に観測される,赤 外線吸収拡散反射スペクトル 890 cm<sup>-1</sup>の吸収帯面積を利用している。 この吸収帯はゲータイト構造中の Fe-0 結合の伸縮振動に起因するも のであるとされている[9]。他に,KBr ペレット法を用い,そのスペ クトルの 680 cm<sup>-1</sup>のピーク強度に対する 890 cm<sup>-1</sup>のピークの比が, ゲータイト型オキシ水酸化鉄の質量分率に相関があるという報告も ある[10]。

特有の色を利用する方法 [11]

ゲータイト型非晶質水酸化鉄に対しては黄色,ヘマタイト型酸化 鉄に対しては赤色が特徴的な色であり,比色計を用いて,これらの 割合を同時に測定が可能な方法である。この方法を用いて,結晶化 挙動が非晶質の割合に対して1次の速度式で表され,その速度定数*k* を用いて pH 11.7 と 12.2 のときのみかけ活性化エネルギーをそれぞ れ,56.1,48.2 kJ mol<sup>-1</sup>と得ている。

非晶質を選択的に溶解する溶液を利用する方法 [7,12]

シュウ酸塩溶液は非晶質水酸化鉄とそれ以外の結晶性含水酸化鉄 の混合物から非晶質部分だけを溶解させる性質があり,シュウ酸塩 に溶解した鉄の濃度と,濃塩酸に全て溶かした鉄濃度の比は試料中 の非晶質部分に属していた鉄原子の個数と結晶質部分に属していた 鉄原子の個数の比に対応している。古くから簡易な方法として用い られている。

これらの方法には,それぞれ後で詳しく述べるが,いくつかの問題点がある。まず, と の X線回折と赤外線吸光を利用する方法には,非 晶質水酸化鉄とゲータイト型オキシ水酸化鉄の比率の情報と,ゲータイ ト型オキシ水酸化鉄の結晶性の情報が重畳して表れている可能性があ り,その区別をする方法がない。 の特有の色を用いる方法は,上の問 題に加えて,鉄に特化した方法のために,含水酸化鉄に関する研究には 適用ができるが,他の色の付いていない含水酸化物を作る元素には直接 的には適用できず,アクチノイドの含水酸化物の結晶化に対する研究を 見据えた定量化法としては採用できない。 の非晶質のみを選択するシ ュウ酸塩溶液を使う方法は,TAO 溶液[4]と呼ばれる溶液を使用するこ とが多いが,主に鉱物のような結晶性の高い試料に対して適用された方 法なので,非晶質から転移してまもない極めて結晶性の悪い固相を取り 扱うには不完全な方法である。またアクチノイド元素への適応という面 からも新たに抽出溶液を考える必要があるので採用できない。そこで, 本研究では従来の研究では定性分析に用いられることの多かった熱重 量分析を用いた方法(TG 法)を新たに提案する。上記の方法との違いは 主に 2.5 節で述べる。

#### 2.3 実験

2.3.1 実験装置

本研究で行った実験で使用した実験装置を以下に示す。

pH 測定, pH スタット 滴定

東亜電波工業株式会社製の AUT-501 型自動滴定装置と,ABT-511 型自動ビュレットと,GST-53110 型ガラス電極を組み合わせて pH スタット滴定を行った。また滴定装置本体とガラス電極のみで溶液の pH 測定を行った。pH の校正は和光純薬工業製標準緩衝液フタル酸塩 pH 標準液(pH 4.01 at 25 ),中性りん酸塩 pH 標準液(pH 6.86 at 25 ),ホウ酸塩 pH標準液(pH 9.18 at 25 )を用いて実験を開始する前に3点校正した。またスタット滴定は 20 ml のシリンジを用い,目標 pH を 9.0,制御 pH 幅を 0.02,最小滴下量を 0.05 ml の条件で行った。

2) 定量送液ポンプ

東京理化機器株式会社製 MP-3N 型マイクロチューブポンプに,同社製 内径 1.15 mm 外径 3.2 mm のタイゴンチューブを 30 cm 程度に切って送 液に利用した。流量は,メスシリンダを用いて流出量が 1.0 ml min<sup>-1</sup> になるように調節した。送液量は送液をメスシリンダに入れ,そこに吸 い上げ側のチューブを入れてメスシリンダの目盛りで目安をつけた。

3) 遠心分離

久保田製作所製 KN-70型オートバランス遠心分離装置に同社製のガラス製 50ml 遠沈管を装着して行った。

4) 恒温水槽

ヤマト科学株式会社製CTR42AS型サーキュレータに井内盛栄堂社製ア クリル水槽を接続して恒温水槽として利用した。

5) 熟成時の攪拌

井内盛栄堂社製 MSR-12 型多連式マグネティックスターラを上記のア クリル製水槽の下に直接置いた。

6) 凍結乾燥

東京理化機器株式会社製 FDU-810 型凍結乾燥機に同社製 DRC-2 型真空 チャンバーとアルバック機工株式会社製 G-100D 型真空ポンプを組み合 わせて行った。試料が 50 ml 遠沈管に入ったままの状態で-35 の冷凍 庫で 24 時間凍結し,一回で最大 4 本の遠沈管を約 3 Pa まで減圧して 24 時間かけて凍結乾燥した。

7) ふるい分け

飯田製作所製ステンレスふるいのふるい目の開きが 53,75,212 μm のものを利用した。

8) 熱分析(熱重量分析,示差熱分析)

理学電気株式会社製 TG8120 型差動型示差熱天秤に赤外炉を装着した ものを使用した。試料は約 10 mg とし,昇温速度 5 min<sup>-1</sup>で室温から 400 まで測定を行った。試料を入れる容器にはアルミニウム製試料パ ンを用いた。またリファレンスサンプルにはアルミナ(α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を 10 mg 程度用いた。これらの試料は極力試料容器中の底面に均一に広げ,蓋は つけなかった。測定中は常にパージガスとして純窒素を 200 ml min<sup>-1</sup> にて流した。また DTA 測定に使用した熱電対は白金-白金ロジウム 13% (Rタイプ)熱電対である。

9) X 線回折

日本電子製 JDX-3530型 X線回折システムを利用した。対陰極には Cu を用い,管電圧は 40 kV,管電流は 40 mA に設定して,0.02°ごとに 1 s のステップ計測を 10°から 80°まで行った。回折角度の校正には標準 Si 粉末試料を用いて測定開始前に装置に問題が無いかを確認した。ま た絶対強度を比較する試料は1日のうちに全ての試料を測定した。

10) BET 比表面積測定

Quantachrome 社製 NOVA-2000 型 HIGH SPEED GAS SORPTION ANALAYZER にアルバック機工株式会社製 GVD-100A 型真空ポンプを組み合わせて行 った。吸着ガスには窒素ガスを用いた。試料はあらかじめシリカゲルデ シケータ中に数日保管したものを使用し,測定前に 40 で 60 分間真空 脱気をした。また測定値は 3 点 BET のものを用い,同一の試料を連続で 3 回測定し,その相加平均を測定値として用いた。ただし,一部の試料 で連続測定時に測定値が一定しない現象が現れたので,測定毎に試料を 変えて 2 回測定を行い,その相加平均を測定値とした。

#### 2.3.2 試薬

本研究で使用した試薬を以下に示す。

1) 0.2 M 硝酸鉄水溶液

和光純薬工業製特級試薬「硝酸鉄()九水和物」を特に精製せずに用 い,必要量を秤量し,純水を加え溶解させ,希釈して調製した。

2) 水酸化ナトリウム水溶液

和光純薬工業製特級試薬「水酸化ナトリウム」を必要量+5%程度でお およそに秤量し,一度純水をかけて潮解により表面に生成した炭酸塩を 洗い流した後,再び純水を加えて溶解希釈したのちに,アミド硫酸溶液 を 1 次標準に用いて中和滴定することにより濃度を決定したものを必 要に応じて希釈して用いた。 3) 1 M アンモニア水溶液

和光純薬工業製特級試薬「25%アンモニア水」を特に精製せずに用い, 純水で13倍に希釈して調製した。

4) ゲータイト型オキシ水酸化鉄(α-Fe00H)

株式会社高純度化学研究所製 1μm 微粉末α-オキシ水酸化鉄を特に精 製せずに使用した。

5) ヘマタイト型酸化鉄()(α-Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)

和光純薬工業製特級試薬「α-酸化鉄()99.9%」を特に精製せずにふるいで 53 から 75 μm に粒径を揃えてから使用した。

6) 鉱物ゲータイト

日本地科学社製モロッコ産「ゲータイト」を鋼鉄製乳鉢で粉砕し,ふるいで 53 から 75 μm に粒径を揃えてから用いた。

7) 純水

試薬の希釈に用いた水は,水道水をヤマト科学株式会社製 WL-100 型カートリッジ純水器用原水用フィルタ(孔径 10 µm プレフィルタと活性炭 フィルタ)を通した後,WL-100 型カートリッジ純水器(イオン交換樹脂)に 通し,WL-100型カートリッジ純水器用純水用フィルタ(孔径 0.2 µm メンブ レンフィルタ)を通して得た水を,ヤマト科学株式会社製 WG-220 型純水 製造装置で蒸留し,最後に日本ミリポア株式会社製ミリ-Q SP 超純水精 製装置によって処理した水を用いた。

#### 2.3.3 非晶質水酸化鉄の調製

非晶質から結晶質へと変化する含水酸化鉄の出発物質となる非晶質 水酸化鉄の調製法について検討した。一般に非晶質水酸化鉄を生成させ る方法としては硝酸鉄()水溶液にアルカリ水溶液を短時間に加える という方法が取られることが多い[8,11,13-15]。しかし,この方法は簡 便な作り方である反面,1)沈殿生成時の共存溶液の pH が短時間で大き く変化する,2)鉄イオンの過飽和度(溶解度に対する溶液中の濃度の比) が,この方法では制御不可能なため,沈殿のバッチ毎の再現性を保証で きず,バッチ毎に粒径などの差が現れる可能性がある,3)pH が高いな どの局所的な溶液の条件が発生することによりオキシ水酸化鉄などの 非晶質水酸化鉄以外の化学種が生成してしまう可能性があることなど いくつかの問題点がある。

これらの問題点を回避するために以下のような調製方法を用いた。図 2-3-1 に合成装置の概要を示す。まず 1000 ml ビーカ中に純水 800 ml を用意し、少量の 1 M アンモニア水溶液を加えてあらかじめ pH を 9.0 ~10.0 程度に整える。次に 0.2 M 硝酸鉄水溶液を、あらかじめ流量を 調節したチューブポンプを用いて 1.0 ml min<sup>-1</sup>の流量で 80 分間,総計 80 ml を滴下する。このときマグネティックスターラと攪拌子を用いて、 ビーカ中の液面が僅かに窪む程度の攪拌をした。このまま硝酸鉄() 溶液を滴下していくと、0.2 M 硝酸鉄水溶液の pH は 1.4 程度であるの で、ビーカ中の溶液は酸性になり短時間では沈殿は生成しない。そこで、 硝酸鉄()溶液を加えるのと並行して自動滴定装置を用いて 1 M アンモ ニア水溶液を滴加することで、調製中の溶液の pH を 9.0±0.1 にした。 また沈殿合成中は純窒素ガスを溶液中でバブリングすることによって、 溶存する二酸化炭素と鉄が錯体を形成することや、炭酸塩の沈殿を形成 することを防いでいる。

-20-



図2-3-1 非晶質水酸化鉄の合成装置

図 2-3-2 に沈殿合成中の pH と 1 M アンモニア溶液の滴加量を示す。 この方法では溶液の初期の pH は変動する。これは,最初の 10 分間にお いては溶液中のアンモニア濃度が小さいために緩衝能力が不十分なた めである。しかし,その部分を除いて pH は,ほぼ 9.0 に固定されてい るので,pHの高い溶液に鉄()イオンまたは沈殿が接触することを避 けることができる。また本操作では硝酸鉄())水溶液をできる限りゆっ くりと一定の速度で加えているので,対応するアンモニア溶液の加え方 も直線的となり,過飽和度の変動が大きくなる要素は少ない。なお,本 操作1回で得られる沈殿物の量を1バッチとする。生成した沈殿は特に 遠心分離などの操作をしなくても,30分程度静置すると,固体の沈殿 物と上澄みの液体がほぼ完全に分離するので,静かにビーカを傾けて上 澄み液を捨てることを数回繰り返し,体積を 400 ml 弱程度まで減らし た。この懸濁液を 50 mlのガラス製遠心沈殿管 8 本に分けて 2500 rpm で5分間遠心分離した。熟成実験を行う際には,遠心分離して得られる 沈殿の洗浄を行わず,湿った状態を出発物質である非晶質水酸化鉄とし て用いた。洗浄を行わなかったのは洗浄操作をすることによって沈殿の 性質が生成時と変わることを懸念したためである。この問題については 次節 2.4 で詳しく述べる。この段階で洗浄をしなくとも,続いて熟成を 行う場合は沈殿に混じると考えられるアンモニアは熟成時に水酸化ナ トリウム溶液を加えた段階で希釈、あるいは弱塩基の遊離によって気体

となって抜けると考えられるので,実質洗浄と同様の操作が行われ問題 がない。



図2-3-2合成時のpHの変化とNH<sub>4</sub>OH溶液の滴加量

#### 2.3.4 非晶質水酸化鉄の熟成

次に,2.3.3 項で得られる非晶質水酸化鉄を,pH,温度などの条件を 変えて熟成させた。表 2-3-1 は本研究で行った pH,温度条件をまとめ たものである。この中で特に 25 ,pH 11 の条件を本研究での標準的な 条件として表中で で表した。熟成時間は熟成時の条件により結晶化速 度が異なるので,短いもので 50 時間,長いもので 250 時間程度である。 2.3.3 項の操作により遠心沈殿管に得られるゲル状沈殿物 2 バッチ分を 1 つのビーカにまとめ,目的の pH より 0.2 程度高めに調製した水酸化 ナトリウム溶液を良く攪拌しながら加え全量を 840 ml にそろえた。本 研究では水酸化ナトリウム溶液を加えた時間を熟成の開始時間とした。 その後,素早く十分に攪拌し均一にすると pH が最大で2程度低下する ので,pH 電極で測りながら4M 水酸化ナトリウム水溶液を数滴加えて 所定の pH に整えた。次に個々の熟成バッチで固液比をできる限り均等 にするために懸濁液を攪拌しながら70 ml ずつ12等分して,容積100 ml の密閉可能なネジロ瓶に移し,図2-3-3に示した恒温水槽中で所定の時 間,スターラで攪拌しながら保持した。熟成時の攪拌の強さは攪拌子の 回転が止まらない程度の強さで行った。またこの操作で得られる固液比 では熟成中の共存溶液の pH 変化は目標 pH が11の場合で+0.1 から-0.2 程度であり,目標 pH が13の場合は+0.05 から-0.1 程度であった。よっ て,特に緩衝液等は使わずに pH 一定の条件で実験が行われているとみ なせる。

	温度 /				
		11	25	40	
	11	0		0	
рH	12		0		
	13		0		

表 2-3-1 熟成を行った条件の一覧



図2-3-3 熟成装置

#### 2.3.5 熟成後の試料の処理

所定時間熟成させた試料は,3000 rpm にて5分間かけて遠心分離を行 った。pH が低い場合には試料がコロイド状微粒子化して分散し,沈降 が遅くなるので,さらに5分間遠心分離した。熟成が進んだ試料では, 回転数を上げても完全に分離できないが,長時間遠心分離すると分離中 に熟成が進んでしまうので,最大で10分間の遠心分離に留め,多少の 試料のロスは無視した。遠心分離が終わった試料は遠沈管に入れたまま -35 の冷凍庫で 24 時間凍結し ,十分凍結したことを確認した後に凍結 乾燥した。2.6.2項で詳しく述べるが,試料を水で洗浄すると,結晶性 成分が選択的にコロイド状微粒子化して分散することで失われたり,再 溶解,再沈殿の可能性があるために洗浄は行わなかった。乾燥した試料 は、遠沈管から取り出し乳鉢に移して、丁寧に乳棒で粉砕し、ふるいわ けをして粒度を 75 μm 以下にしたものを熱重量分析用の試料とし, さら に 75 µm 以下 53 µm 以上のものを X 線回折用と, BET 比表面積測定用の 試料とした。熱重量分析用の試料は容積 9 mlのネジロ瓶に入れ蓋を緩 めた状態で, 飽和塩化アンモニウムデシケータ(25 における湿度 79.3 % 水蒸気圧 18.7 mmHg) 中で数日保管し恒量とした。図 2-3-4 は 非晶質水酸化鉄と種々の条件で熟成した試料を飽和塩化アンモニウム デシケータに保管したときの重量変化を示す。24時間から50時間の間 に全ての試料が恒量時の 99%に到達している。よって,試料の恒量は 特に量の多い試料を除いて,試料ごとに確認せず,2日以上保管すれば 恒量とみなした。これらの試料は測定の直前まで飽和塩化アンモニウム デシケータ中に保存し,取り出した後はすばやく測定を行った。X線回 折の試料はデシケータには入れず,蓋を閉めた状態で保管した。BET比 表面積測定用試料は測定の前に数日間シリカゲルデシケータに保管し 乾燥させた。



図2-3-4 試料の恒量の確認

以上,本節では,本研究で行った実験の具体的な方法と,そのような 方法を選択した理由を述べた。非晶質水酸化鉄の調製方法として,従来 からある硝酸鉄溶液にアルカリ溶液を短時間に加える方法では問題が あることを示した。そのため,本研究では pH を固定したアンモニア溶 液に硝酸鉄溶液をゆっくりと加えて調製する方法をとった。また,本研 究の固液比条件においては,熟成の間に pH が大きく変動しないことを 示し,pH 一定条件の熟成とみなせることを示した。

#### 2.4 試料のキャラクタリゼーション

#### 2.4.1 X 線回折

図 2-4-1(a)は 2.3.3 項で得た非晶質水酸化鉄試料に対して純水を約 50 ml 加える遠心洗浄を 3 回行い,24 時間凍結乾燥して得られたゲル状 の沈殿物の X 線回折パターンである。この試料は 2 $\theta$  = 34.6°および 62.7°(それぞれに対応する d値は d = 0.260, 0.149 nm である)に非常 に弱くて幅の広い回折ピークを示す極めて低結晶性の水酸化鉄であり、 ピークの位置はいわゆる 2-line ferrihydrite として知られる物質[7] と一致している。他に,遠心洗浄を行わなかった試料と,1回だけ行っ た試料,そして凍結乾燥ではなく,室温で風乾によって乾燥した試料に ついても同条件で測定を行ったが,これらのX線回折図はほぼ完全に重 なり合い,相互に差は見られなかった。また,2.3.3項で採用した合成 方法ではなく,同比率の硝酸鉄()溶液と水酸化ナトリウム溶液を急激 に混合して沈殿を生成させる方法で得た試料の X 線回折図もほぼ同じ となった。したがって,ここで行った洗浄法や合成法の違いはX線回折 図に現れるような構造的な違いをもたらすものではないことがわかる。 次に,図 2-4-1(b)は 25, pH 13の水酸化ナトリウム水溶液中で 141 時間熟成した試料のX線回折図である。図2-4-1(c) に示したゲータイ ト型オキシ水酸化鉄試薬のX線回折図と比較すると,強度は d = 4.18 nm の最大の回折ピークで約 30%小さくなっているが,ピークの出現位置 が全ての観測領域でよく一致している。すなわち,熟成による生成物が ゲータイト型オキシ水酸化鉄であることが確認できる。また、ピーク位 置のシフトは現れず,相対強度も近いことから,構造については両者が ほぼ同じであると言える。強度の違いはその構造の成長度,すなわち, ゲ ー タ イ ト 構 造 の 微 結 晶 が 成 長 し 長 距 離 の 規 則 性 が 増 加 す る 程 度 の 違 いに原因がある。また図 2-4-1(d) に示したヘマタイト型酸化鉄試薬の X 線回折図と比較すると,熟成による試料にはヘマタイト型酸化鉄に由来 するピークは全く確認できなかった。ヘマタイト型酸化鉄は、本研究の 条件よりもさらに高温,低 pH で生成すると考えられる[11]。本研究の 熟成条件では,ほぼヘマタイト型酸化鉄の生成は無視できるとした。


図2-4-1 各試料のX線回折図 ((c)、(d)は強度を半分にして示している)

# 2.4.2 BET 比表面積

表 2-4-1 に各試料の BET 比表面積の値の一覧を示す。まず,熟成を行っていない試料について述べると,遠心洗浄操作を行ってから凍結乾燥した試料と,風乾した試料は双方ともに 400 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>弱の近い値となった。 この値は Eggleton ら [16]の得た 340 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> に近い。比表面積 400 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 弱という値は非常に大きく,得られた非晶質水酸化鉄が秩序ある構造を 持つのではなく,多孔質で表面が平滑になっていないことを反映してい ると考えられる。

一方で,熟成を行った試料は 141 時間での 69 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>から熟成時間が長 くなるのに従って,小さくなる傾向が現れている。BET 比表面積が非晶 質水酸化鉄の 400 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>から一週間弱で 5 分の 1 になったのは,非晶質 水酸化鉄の起伏の激しい表面が熟成により平滑化されたためであると 考えられる。

この差は含水酸化鉄表面の収着現象を議論する場合には顕著な差に なって現れると考えられる。また 141 時間までの BET 比表面積の減り方 と,そこから 240 時間に至るまで BET 比表面積は減り方に違いがあるの は,141 時間までの期間には,非晶質水酸化鉄のゲータイト型オキシ水 酸化鉄の転移が起きた期間が含まれているのに対して,141 時間以降は, ほぼゲータイト型オキシ水酸化鉄への転移が終わっており,ゲータイト 型オキシ水酸化鉄の構造そのものが成長する期間であることが原因と 考えられる。熟成しない試料のうちで,洗浄を行わずに凍結乾燥を行っ たものは,BET 比表面積の値がその他の非晶質水酸化鉄試料の半分程度 になっている。これは,洗浄をしなかったことで,固相中にアンモニア 等が残存したことが影響を与えているのではないかと考えられる。

試 料	$m^2 g^{-1}$
熟成しない試料(3回洗浄+凍結乾燥)	384
熟成しない試料(風乾)	370
熟成しない試料(洗浄なし+凍結乾燥)	157
141 h 熟成 ( 凍 結 乾 燥 )	69
196 h 熟成(凍結乾燥)	63
240 h 熟成(凍結乾燥)	55

表 2-4-1 BET 比表面積

# 2.4.3 熱重量曲線と示差熱曲線

図 2-4-2 に 熟成を行っていない 非 晶質水酸化鉄 試料を 3回 遠心洗浄し た試料の熱重量曲線と示差熱曲線(以降,それぞれ TG曲線と DTA曲線, まとめて TG/DTA 曲線と呼ぶ)を示す。TG 曲線に着目すると, 室温付近 で 1~2 %程度の質量減少が見られる。これは,測定の初期段階で赤外 炉の加熱がスムーズに行われる前の段階で試料表面にパージガスが吹 き付けられることにより極めて弱い物理吸着をしていた付着水が飛ば されたことに起因する。赤外炉の加熱によって線形に温度上昇が始まる と,最初はなだらかな質量減少を見せるが,30 付近から全温度領域中 で最も急激な質量減少が見られ,50 まで続く。この領域は加熱とパー ジガスの吹き付けにより表面付着水が大量に蒸発している過程である。 DTA曲線の 30 から 50 の間には,蒸発熱に対応する吸熱ピークが見 られる。また,50 まで質量減少率は約6%であり,この試料を飽和塩 化アンモニウムデシケータ中で恒量にした場合とシリカゲルデシケー タ中で恒量した場合の質量減少率差 6.5%に対応していることからも, シリカゲル乾燥剤による表面水の脱水と同レベルの表面水の脱水効果 が現れていると考えられる。非晶質水酸化鉄を便宜的に Fe(OH)<sub>3</sub>(am)と して表せば,50 までの反応は式(2-4-1)で表される。

 $Fe(OH)_3 \cdot p H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + p H_2O \uparrow (2-4-1)$ 

50 以上の加熱では,以降350 までなだらかに質量減少が続く。この温度領域では,非晶質のランダムな構造によって脱水に必要な活性化 エネルギーが広範囲に広がっているとすれば,なだらかな TG 曲線を説 明ができる。この部分の質量減少率から推定して,生成物の化学組成を Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>であるとすると,350 までの反応は式(2-4-2)で表される。

 $2 \operatorname{Fe}(OH)_3 \to \operatorname{Fe}_2O_3 + 3 \operatorname{H}_2O \uparrow \qquad (2-4-2)$ 

さらに加熱を続けると,380 に鋭い発熱のピークが現れる。 Tochiyama ら[17]によれば,非晶質水酸化鉄を 200 以上で恒量になる まで熱処理した場合には熱処理温度が高くなる程,ヘマタイト型酸化鉄 (α-Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)が成長している。一方本実験の TG 曲線に鋭い発熱ピークが 現れるのは,熱分析が直線的な温度上昇を伴い,静的な加熱条件ではな いことに原因がある。つまり,より低温側で時間をかけて熱処理をすれ ばヘマタイト型酸化鉄に転移可能な非晶質部分も存在する。しかし,そ の転移速度は熱分析の温度上昇に比べて遅い。そのために,この温度ま で非晶質に由来する構造を残していた Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> が 380 に達して熱転移を 起こし,整列したα-Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>に変化したことに対応していると考えられる。 最終的な試料がヘマタイト構造をとっていることは,試料のX線回折図 をとって確かめた。発熱ピークの大きさは不安定な非晶質構造から安定 なヘマタイト構造に移るときの両者のエネルギー差に対応するもので ある。



図2-4-2 3回洗浄した非晶質水酸化鉄試料のTG/DTA曲線

図 2-4-3 に 25 , pH 13 の水酸化ナトリウム溶液中で 141 時間の熟成 を行った試料の TG/DTA 曲線を示す。この試料は,X線回折の結果から, 熟成によってゲータイト型オキシ水酸化鉄に変化していると考えられ る。図 2-4-2 と対応させて考えると,まず,30 以下での質量減少は非 常に小さい。また 50 付近までの表面の付着水の蒸発に伴うと考えら れる質量減少も僅かである。50 以降は,130 程度までなだらかな質 量減少が続く。この領域では,50 までに速度的に放出されなかった付 着水の蒸発が起きていると考えられる。これらの付着水蒸発の反応は式 (2-4-3)で表される。

 $\alpha$ -FeOOH · q H<sub>2</sub>O  $\rightarrow \alpha$ -FeOOH + q H<sub>2</sub>O  $\uparrow$  (2-4-3)

さらに加熱すると 150~240 の領域に顕著な質量減少を示す領域が 現れ,その減量率は約 11 %である。これは,ゲータイト型オキシ水酸 化鉄の構造中に含まれるヒドロキシル基が縮合して水を放出すること に対応している。また,非晶質水酸化鉄は 380 付近でヘマタイト型酸 化鉄への転移に対応する鋭い発熱ピークが見られたが,ゲータイト型オ キシ水酸化鉄試料の場合は鋭い発熱ピークは見られない。これは,非晶 質水酸化鉄の場合は高温まで非晶質構造が残存するのに対して,ゲータ イト型オキシ水酸化鉄の場合は脱水と同時にヘマタイト型酸化鉄への 転移が起きるためであると考えられる。よって,この反応は式(2-4-4) で表される。

 $2 \alpha - \text{FeO(OH)} \rightarrow \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \uparrow \qquad (2 - 4 - 4)$ 



図2-4-3 25℃、pH13のNaOH溶液中で141h熟成したゲータイト型オキシ水酸化鉄試料のTG/DTA曲線

図 2-4-4 に市販のゲータイト型オキシ水酸化鉄試料の TG/DTA 曲線を 示す。熟成によって合成した試料と異なる点は,付着水の蒸発による質 量減少が僅かであり,200 以下では殆ど質量減少が起きていない。さ らに 400 での質量減少量は 10.86 %になっている。付着水が無いと仮 定して,式(2-4-4)に従って脱水反応が起きるとすると,求められる質 量減少率は次式より,

$$\frac{M_{\rm H_{2}O}}{2\,M_{\alpha-\rm FeO(OH)}} = \frac{18.02}{2\times88.86} = 10.14\,\% \tag{2-4-5}$$

となるはずである。熱重量分析から求められた質量減少量 10.86 %は式 (2-4-4)から求められる質量減少量にほぼ一致している。やや大きいの

はわずかに存在する付着水の影響であると考えられる。



図2-4-4 市販のゲータイト型オキシ水酸化鉄試薬のTG/DTA曲線

また DTA 曲線を見ると 200 から 275 の吸熱ピークが 2 つのピーク に分かれている。これは,熟成により得た試料には見られなかった。 Schwertmannら[18]によれば,極めて結晶性の高いゲータイト型オキシ 水酸化鉄には,ヘマタイト構造への転移の直前に a 方向の格子間隔が僅 かに小さくなる現象が X 線回折によって観測されている。そのために転 移直前のゲータイト構造には二種類の格子間隔が混在し,それぞれに対 応する 2 つのピークを持つ DTA が観測されるとしている。また,一方で 結晶性の悪いゲータイト型オキシ水酸化鉄は格子間隔が変化する前に 転移が始まってしまうので,ピークが二つに分かれない。このことから も、この市販の試薬の結晶性が非常に高いことがわかる。

次に,非晶質水酸化鉄試料の洗浄法,乾燥法を変えた場合の TG 曲線 がどのように変化するのかを図 2-4-5 に示す。洗浄を行わないで,25 の室内で風乾した場合は乾燥時の条件が最も穏やかなので,試料中に残 る水やアンモニアの割合が大きく 400 での質量減少率が 30 %に迫る。 次に,洗浄を行わずに凍結乾燥を行った場合は,非晶質水酸化鉄に特有 のなだらかな質量減少を示すのではなく,3段の質量減少を示している。



図2-4-5 洗浄方法を変えた非晶質水酸化鉄試料のTG曲線

この質量変化の様子を分かりやすくするために、TG曲線の微分をとっ

た微分熱重量曲線(以後 DTG 曲線と呼ぶ。単位に% min<sup>-1</sup>を使用してい るが,本実験では昇温速度 5 min<sup>-1</sup>で一定なので,単位に% <sup>-1</sup>を使 用した場合と変化傾向に違いは無い。)を図 2-4-6 に示す。洗浄せずに 凍結乾燥した試料は,50 ,220 ,280 に顕著な質量減少が見られる。 50 の質量減少は,3回洗浄を行ったものや,風乾によるものにも見ら れる表面付着水の蒸発によるものである。220 の質量減少は熟成した 試料の構造水の脱水による質量減少と同じ温度領域で起きているが,洗 浄をせずに凍結乾燥した試料の熱処理前の X線回折図にはゲータイト 型オキシ水酸化鉄の回折ピークは得られておらず,3回洗浄した試料と 同じ 2-line ferrihydrite のパターンであった。また,280 の質量減 少は洗浄しないで凍結乾燥した試料に特有のものである。このような3 段の質量減少は試料を洗浄することによりなだらかな 1 段の質量減少 に変わる。さらに,X線回折とBET比表面積の情報も合わせて考察する と,洗浄をしないで凍結乾燥した試料は洗浄が不十分なために,沈殿生 成のために用いたアルカリであるアンモニアが非晶質水酸化鉄に残存 し、そのアンモニアも含んだなんらかの構造を取っている可能性がある。 あるいは,加熱により非晶質構造から,ヘマタイト構造に変化する途中 でアンモニアが関与して別の構造変化,反応を起こしている可能性があ る。さらに,風乾させた試料の場合は,付着水等の低温で脱水する水が 多い。これは,この温度領域での質量減少にアンモニアの蒸発も含まれ ていると考えられる。また,340 付近で,洗浄を行った試料にはみら れない質量減少が見られる。試料の風乾には最低でも2日程度必要とす るので、その間に濡れた試料の表面で僅かながら熟成が進み、ゲータイ ト構造が生成した可能性がある。その他の原因としては、ゲータイト構 造の熱分解によるものにしては,分解温度が高いので,洗浄せずに凍結 乾燥した試料と同じように加熱中に何らかの反応が起こった可能性も ある。



図2-4-6 洗浄方法を変えた非晶質水酸化鉄試料のDTG曲線

このように,非晶質水酸化鉄に対しては洗浄操作と乾燥が試料に対し て大きな影響与えるので,その取り扱いに注意する必要がある。本研究 では,非晶質水酸化鉄として扱う場合は,3回の遠心洗浄を行い凍結乾 燥した。熟成の出発物質として取り扱う試料は共存溶液の置換が実質上 の洗浄操作に対応するので,洗浄操作を行わないことにした。

# 2.4.4 熟成過程の定性的観察

非晶質水酸化鉄の試料を 25 , pH 11 の水酸化ナトリウム水溶液中で スターラで攪拌しながら熟成したところ,時間経過に伴って,固相部分 と,液相部分にそれぞれ変化が現れた。まず,固相部分では,熟成開始 時には黒褐色であったが,徐々に明るい黄土色へと変化していった。こ の黄土色はゲータイト型オキシ水酸化鉄に特有の色である。

次に,液相部分の変化について述べる。まず,非晶質水酸化物の生成 に共存するアンモニア溶液は透明である。そして,その共存溶液を水酸 化ナトリウム水溶液に置換した場合も当初は透明になる。しかし,特に pH が低い場合に,攪拌しながら熟成を行うと,時間とともに液相が濁 り始める。図 2-4-7 はある時間経過後に熟成装置から試料の入った瓶を 取り出し,3000 rpm で 5 分間遠心分離した液相部分のみを取り出した ものである。まず,5時間の液相は僅かに色がついているがまだ透明で ある。29 時間の液相は5時間の液相より色が濃くなり,65時間の液相 ではそれがさらに濃くなる。しかし,まだ透明度は失われていない。そ して,213.5時間の液相になると完全に透明度が失われ,赤褐色のコロ イド溶液となる。



図2-4-7 25℃, pH11 NaOH溶液中で熟成した場合の各時間での共存溶液の様相

熟成が進むにつれて共存溶液はコロイド状の濁りが濃くなる。このコ ロイド溶液の一部は沈殿したが,1週間後にもコロイドは残存しており, 沈殿により固液が明瞭に分離することはなかった。このような傾向は pH が低く,温度が高い条件で顕著であった。pH が高い場合はコロイド

が塩析を起こして溶液中に存在しにくく、温度が低い場合は溶液中に留 まるだけの熱運動のエネルギーが得られないためであると考えられる。 また,攪拌をできるだけ少なくして熟成を行った場合は,コロイド状の 濁りをあまり見せない。これは、常に攪拌を行っているとコロイドに適 した大きさの粒子が多くできる確率が高まるためであると考えられる。 次に,このコロイド粒子がどの程度の大きさを持っているのかを調べる ために,図 2-4-7 で示した,213.5 時間熟成した場合の液相部分を孔径 の大きさが異なるフィルタで濾過をした。その結果が図 2-4-8 である。 図 2-4-8 の最も左が元のコロイド溶液である。一般的にコロイドの分別 に用いられる孔径 0.45 µm のフィルタや, 0.20 µm のフィルタでは, わ ずかに粒子がフィルタ上に残るものの,多くの粒子がフィルタを通過し て殆ど分別されていない。分画分子量 200,000 Da のフィルタでようや く透明度が戻り,分画分子量 50,000 Daのフィルタを通した溶液には色 がついていない。分画分子量 50,000 Daのフィルタを通した溶液を 4 M 塩酸で2倍希釈し,検出下限濃度が10-5M程度である原子吸光分析装置 で測定した結果,検出はできなかった。よって,このコロイドは最も小 さいもので,分画分子量 50,000 Da 以上の大きさを持っていることがわ かった。



図 2-4-8 25 , pH 11 NaOH 溶液中で 213.5h 熟成した試料のコロイド溶液を種々のフィルターで濾過した結果

## 2.4.5 熟成過程の含水酸化鉄のX線回折

2.4.1項において出発物質の非晶質水酸化鉄と,熟成後のゲータイト 型オキシ水酸化鉄のX線回折図について述べた。ここでは,熟成により どのようにピークが成長していくかについて述べる。図 2-4-9 に 25 pH 11 の水酸化ナトリウム溶液中で熟成した試料の X 線回折図を示す。 熟成の初期段階である2時間の試料には,2-line ferrihydriteの幅広 な 2 つのピークは見られるが、ゲータイト型オキシ水酸化鉄に特有な 2θ = 21°の回折ピークは見られない。よって,この条件では少なくと も2時間程度は見かけ上,熟成の進まない時間帯が存在していると言え る。時間が経過すると, 2-line ferrihydriteの回折パターン上に  $2\theta$  = 21°の回折ピークが顕著に現れ始め,それが成長していくのが確かめら れる。表 2-4-2 にそれぞれの熟成時間の 2θ = 21°の回折ピークの高さ と積分強度を示す。ピークが時間とともに成長しているのがわかる。ま た,それに伴って,2-line Ferrihydriteの回折パターンは目立たなく なっていく。これは,非晶質水酸化鉄がゲータイト型オキシ水酸化鉄に 変化していることを表している。つまり,X線回折では物質中で長距離 秩 序 に 従 う 鉄 原 子 の 数 ( 密 度 ) を 検 出 し て い る の で , 2-line Ferrihydrite の幅広い回折帯が失われるまでの変化は,非晶質水酸化 鉄がゲータイト構造に整列するまでの過程に対応し,その後のゲータイ ト構造に由来するピーク強度の増加は,ゲータイト構造の微結晶が成長 し長距離の規則性が増している過程に対応していると考えられる。この 観察によれば,熟成により非晶質から結晶性へと変化する過程では,物 質中の各原子の結合が一斉に中間的な状態になっているのではなく、長 距離秩序に伴う結晶性の部分と、これに従わない非晶質な部分とが均一 に混合されたものに近い状態になっていると考えられる。本研究では, 非晶質水酸化鉄から,ゲータイト型オキシ水酸化鉄への熟成の過渡的状 態にある試料を,両者の擬似的な混合状態にあるとみなす。



図2-4-9 25℃, pH 11のNaOH溶液中で熟成した試料の熟成時間ごとのX線回折図

表 4-2-2 の右の列に示したのは,2θ = 21°(110 面)に対応するピーク 強度 *I*<sub>110</sub> と,2θ = 36.7°(111 面)に対応するピーク強度 *I*<sub>111</sub> の比を取っ たものである。ゲータイト型オキシ水酸化鉄には a,b 軸方向に比べて, c 軸方向に顕著に成長する性質があるが,その c 軸方向の成長に対応す るのが,110 面の成長である [18]。111 面は 3 軸に対して均等な面なの で,特定の方向への成長を調べる場合の基準となる。表 2-4-2 にから, ピーク強度比が,熟成時間が長くなるにつれて大きくなることがわかる。 つまりゲータイト構造の c 軸方向への顕著な成長が見られる。よって, 熟成過程では,ゲータイト構造を持つ微結晶の発生と同時に,ゲータイト構造微結晶の成長も発生することが確かめられた。

熟成時間 / 時	ピーク強度	ピーク積分強度	ピーク強度比
間	/ カウント	/ カウント	I <sub>110</sub> / I <sub>111</sub>
2	0	0	-
21.5	66	1549	0.81
41.5	109	2717	0.87
69.5	140	3645	0.98
117.5	192	5068	1.01

表 2-4-2 各時間の X 線回折ピーク強度

# 2.4.6 熟成過程の含水酸化鉄の熱重量曲線

2.4.3 項で出発物質の非晶質水酸化鉄と,熟成後のゲータイト型オキ シ水酸化鉄のTG曲線について述べた。ここでは熟成過程の試料のTG曲 線がどのような特徴を持ち、それを定量化に応用するための基礎的な検 討を行う。図 2-4-10 に 25 , pH 11 の水酸化ナトリウム溶液中で熟成 した試料の熟成時間ごとの TG 曲線を重ねて示す。まず,2 時間熟成を した試料は図 2-4-2 に示した非晶質水酸化鉄の TG 曲線にほぼ一致して おり, 熟成が進んでいないことがわかる。これは, 図 2-4-9の X 線回折 の結果に一致する。質量減少率が非晶質水酸化鉄よりも2時間熟成した 試料の方がやや大きいのは,洗浄操作の違いによるものである。次に, 21.5 時間熟成した試料は 200 から 275 の TG 曲線に僅かに膨らみが 見られる。これは、2時間熟成した試料には見られない。熟成時間が長 くなると,この膨らみは大きくなっていく。この膨らみが成長する様子 は図 2-4-11 に示した DTG 曲線を見ると分かりやすい。200 から 275 の間に質量減少に伴うピークが現れて、時間とともに成長する。これは、 熟成により生成したゲータイト型オキシ水酸化鉄の熱分解に対応して いる。そして,反対に,付着水の放出や非晶質の熱分解に対応すると考 えられる,150 以下での質量減少に起因するピークは小さく細くなっ ている。



図2-4-10 25℃, pH 11のNaOH溶液中で熟成した試料の熟成時間ごとのTG曲線



図2-4-11 25℃, pH 11のNaOH溶液中で熟成した試料の熟成時間ごとのDTG曲線

以上,本節では,前節2.3で述べた方法で生成した沈殿物はX線回折 により結晶性が小さい非晶質水酸化鉄であることが確かめられ、いわゆ る 2-line ferrihydrite と同一であることがわかった。また,この非晶 質水酸化鉄は,洗浄方法や乾燥方法に敏感であり,それらの方法の違い によって比表面積や TG曲線が変化するため,その取り扱いには注意が 必要である。実験を行ううえでは、適切な方法を選択し常に同じ条件で 試料を扱う必要がある。非晶質水酸化鉄を水酸化ナトリウム溶液中で熟 成すると,X線回折の結果から非晶質水酸化鉄が失われ,それに代わっ てゲータイト型オキシ水酸化鉄が生成することがわかった。熟成過程で は、試料を含んだ溶液は時間が経過すると顕著にコロイドを生成するこ とがわかった。また,ゲータイト型オキシ水酸化鉄の生成に伴って,BET 比表面積は減少し,TG曲線には,200 から 275 に非晶質水酸化鉄に 見られない,質量減少が見られた。X線回折の回折ピーク強度は従来か らいわゆる「結晶化度」の定量化法として利用されてきたが,熟成過程 の試料のピーク積分強度には,熟成時間に対して確かに正の相関があっ た。またピーク強度比からゲータイト構造の発生と成長が同時に起きて いることも分かった。さらに,TG曲線の200 から275 における質量 減少量には熟成時間との正の相関関係が認められ,これが,非晶質水酸 化鉄からゲータイト型オキシ水酸化鉄に変化する過程の定量化に利用 できる可能性があることがわかった。

# 2.5 熱重量分析による定量化

# 2.5.1 結晶化度と結晶化分率

一般に用いられている「結晶化度: Crystallinity」という言葉には 厳密な定義が存在していない。ある分野では,結晶性の悪い鉱物が,よ り結晶性の良い鉱物に成長する過程の指標として用いられ,また一方で は非晶質の物質が結晶性を持つ過程の指標としても用いられている。多 くの場面で、この二つの過程は区別することなく取り扱われ、二つの意 味での結晶化度が混在してしまっている。また,結晶化度の定量化手段 として用いられている,X線回折図のピーク強度を評価する方法や,赤 外吸光スペクトルの吸収帯面積を評価する方法は,これらの違いを意識 的に区別して提案された方法ではない。これらの手法では,非晶質の試 料と、熟成によって、ピーク強度や吸収帯面積が飽和した試料を混合す ることによって検量線を作成している。ピーク強度や吸収帯面積が飽和 した試料というのは、限りなく理想的な結晶構造に近づいた試料を想定 している。すなわち,これらの定量化方法は図 2-5-1のの矢印に示し た非晶質の組織のなかに、結晶性を持つ微結晶ができるという過程より も,図 2-5-1のの矢印で示した,その結晶性を持つ微結晶が成長して 大きくなっていく過程に着目している方法であると考えられる。このよ うな方法は結晶の成長に着眼点がある場合には,簡素で分かりやすい方 法である。しかし、ピーク強度や吸収帯面積の増大がどの程度、微結晶 の成長に依存しているのか、あるいは非晶質から結晶質への変化に依存 しているのかを分離することが難しいので、非晶質が結晶質に変化する 過程に着眼点がある本研究のような場合では,適用が難しい。本研究で は、「微結晶の成長」と「非晶質と結晶質の割合」という2つの側面を もつ「結晶化度」という言葉の内から,図2-5-1で示したように熟成の 途中の試料が非晶質水酸化鉄とゲータイト型オキシ水酸化鉄の擬似混 合状態にあるとみなして「非晶質と結晶質の割合」のみを分離して「結 晶化分率」として定義する。この結晶化分率を測定するためには,図 2-5-1の , の矢印で示した過程における結晶質部分の成長には鈍感 で,割合変化にのみ敏感に追従する測定法が必要である。本研究では熱 重量分析を用いた方法を提案する。



図2-5-1 非晶質水酸化のゲータイト型オキシ水酸化鉄への変化の模式図

# 2.5.2 結晶化分率の定式化

2.4.3 項に示したように,非晶質水酸化鉄とゲータイト型オキシ水酸 化鉄では,式(2-4-2)と式(2-4-4)の脱水反応に要する活性化エネルギー 違いにより,その TG 曲線が大きく異なる。具体的には,ゲータイト型 オキシ水酸化鉄の TG 曲線にのみ,200 から 275 の間に顕著な質量減 少が見られる。そこで本研究では図 2-4-2 と図 2-4-3 あるいは図 2-4-4 の TG 曲線の差に着目して,結晶化分率を具体的に定量化する。熟成が 進行中の試料は試料中の非晶質水酸化鉄である部分とゲータイト型オ キシ水酸化鉄である部分の割合を反映して図 2-4-10 に示したように, 図 2-4-2 と図 2-4-3 の 2 つの TG 曲線の中間的な TG 曲線が得られる。

この曲線において,200 から 275 付近の脱水が全てゲータイト型オ キシ水酸化鉄の熱分解に起因すると仮定すると,式(2-4-4)よりこの温 度範囲で脱水,蒸発する水のモル数の2倍のゲータイト型オキシ水酸化 鉄が熱処理をする前に存在していたことがわかる。さらに,式(2-4-2), および式(2-4-4)より熱処理後に残る試料中のヘマタイト型酸化鉄のモ ル数の2倍が,初期に存在していた非晶質水酸化鉄とゲータイト型オキ シ水酸化鉄のモル数の合計に等しいことがわかる。いま,結晶化分率 f<sub>cr</sub>を,  $f_{\rm cr} = \frac{$ 試料中に含まれる $\alpha$ -FeOOH化したFeのモル数 (2-5-1) 試料中に含まれる全てのFeモル数

のように定義すると, f<sub>cr</sub> は次式により求めることができる。

 $f_{\rm cr} = \frac{200-275 \quad 付近で蒸発する水のモル数×2}{$ 最終的に残った $Fe_2O_3$ のモル数×2 (2-5-2)

ここで,200 から 275 付近で蒸発した水のモル数を定量化するため に,付着水の蒸発や非晶質水酸化鉄の熱分解に起因する蒸発による質量 減少と,ゲータイト型オキシ水酸化鉄の熱分解に起因する質量減少を分 離する必要がある。図 2-4-2,および図 2-4-3 を見ると,非晶質水酸化 鉄の熱分解による脱水反応はゲータイト型オキシ水酸化鉄が顕著に質 量減少し始める 200 以下の温度で,その質量減少の殆どを完了してい る。よって,中間的な TG 曲線である図 2-4-10 においては,200 付近 までの1段目の質量減少を付着水の蒸発に伴う式(2-4-1),および式 (2-4-3)に起因するものと,非晶質水酸化鉄の熱分解に伴う式(2-4-2) に起因するものであるとし,200 付近以降の2段目の質量減少をゲー タイト型オキシ水酸化鉄の熱分解に伴う式(2-4-4)に起因するものであ ると考えることができる。

しかし,図 2-4-10 を見ると分かるように,中間的な試料の TG 曲線は 常になだらかな質量を続けており,広い温度範囲に渡って質量が一定値 をとる領域は 200 付近には見られず,400 以上の領域でのみ一定値 をとる。このような原因でそれぞれの反応が終わる温度を明確に決定す ることは難しい。

そこで,本研究ではTG曲線の微分であるDTG曲線を利用する。図2-5-2 に中間的な試料のTG曲線とDTG曲線の例を示す。図2-5-2において低 温側から見たときの最初にDTG曲線が極小となる点,つまりTG曲線の 変曲点をA点とする。さらにゲータイト型オキシ水酸化鉄の熱分解に伴 う質量減少が終了し,DTGの値が0.1 % min<sup>-1</sup>になる点をB点とする。 またA点までの質量減少を x %とし,これを付着水の蒸発と非晶質水酸 化鉄の熱分解による質量減少と仮定する。さらにA点からB点の間の質 量減少を y %とし,ゲータイト型オキシ水酸化鉄の分解によるものであ ると仮定する。これらの仮定を用いると,結晶化分率 f<sub>cr</sub>は式(2-5-3) のように表すことができる。

$$f_{\rm cr} = \frac{y}{M_{\rm H_2O}} m \left/ \frac{100 - (x + y)}{M_{\rm Fe_2O_3}} m \right.$$
(2-5-3)

ここで,mは初期の試料質量[g]であり,Mは添え字に示した化学種の分子量である。式(2-5-3)を整理すると,式(2-5-4)が得られる。

$$f_{\rm cr} = \frac{y}{100 - (x + y)} \frac{M_{\rm Fe_2O_3}}{M_{\rm H_2O}}$$
(2-5-4)

この式 (2-5-4) が結晶化分率を熱重量分析から求めるときの基本的な式 である。また,非晶質分率 fam を式 (2-5-5) によって定義する。

$$f_{\rm am} = 1 - f_{\rm cr}$$
 (2-5-5)



図2-5-2 熟成の中間状態におけるTG曲線とDTG曲線の例

# 2.5.3 組成式の決定

熱重量分析によって結晶化分率 f<sub>cr</sub>を求める方法を 2.5.2 項で示したが,この方法を実際の試料に適用して妥当な結果が得られるかどうかを

検討するために,検量線を作成することが望ましい。ここでは,非晶質 水酸化鉄試料と市販のゲータイト型オキシ水酸化鉄試薬を混合し,熟成 途中の試料を再現する。このとき,2.5.2 項で定義した結晶化分率 f<sub>cr</sub> はモル数の比になっているので,試料の混合も重量比ではなく,モル比 で行うことが望ましい。しかし,モル比はそれぞれの試料を量り取り分 子量で割ることで求められるが,現時点でそれぞれの試料の組成式は明 らかになっていないためにモル比を求めることができない。そこで,本 項 2.5.3 ではそれぞれの試料の組成式を求める。

まず,ゲータイト型オキシ水酸化鉄試薬について述べる。求めるもの はゲータイトオキシ水酸化鉄試薬の組成式を FeO(OH)・qH<sub>2</sub>O と仮定した ときの qの値である。400 での質量減少率を *s* [%]とすると,式(2-4-3), 式(2-4-4)から次式により qを求めることができる。

$$\frac{(1+2q)M_{\rm H_{2O}}}{2M_{\rm FeO(OH)}+2qM_{\rm H_{2O}}} = \frac{s}{100}$$
(2-5-6)

式(2-5-6)を展開すると, qは次式で与えられる。

$$q = \frac{100 M_{\rm H_{2O}} - 2s M_{\rm FeO(OH)}}{2s M_{\rm H_{2O}} - 200 M_{\rm H_{2O}}}$$
(2-5-7)

2.4.3 項で示した 400 での質量減少率 10.86 %と,分子量を代入する と, q = 0.040 となった。よって,ゲータイト型オキシ水酸化鉄試薬の 分子量は 88.58 となった。

次に,非晶質水酸化鉄試料について述べる。検量線作成に用いる試料 は前節2.4での議論から3回の遠心洗浄を行った後に凍結乾燥した試料 にした。非晶質水酸化鉄の場合は,まず仮定する組成式の議論から始め なければならない。非晶質水酸化鉄は一般的に Fe(OH)<sub>3</sub>(am)と記述され ることが多いが,この式は組成を表しているわけではない。まず,非晶 質水酸化鉄の試料が Fe(OH)<sub>3</sub>・*p*H<sub>2</sub>O の形で表すことができないことを示 す。400 の質量減少率を上記と同様に*s* [%]とすると,式(2-4-1),式 (2-4-2)から次式により*p*を求めることができる。

$$\frac{(3+2p)M_{\rm H_{2O}}}{2M_{\rm Fe(OH)_2}+2pM_{\rm H_{2O}}} = \frac{s}{100}$$
(2-5-8)

式(2-5-8)を展開すると, pは次式で与えられる。

$$p = \frac{300 M_{\rm H_2O} - 2s M_{\rm Fe(OH)_3}}{2s M_{\rm H_2O} - 200 M_{\rm H_2O}}$$
(2-5-9)

2.4.3 項で示した 400 での質量減少率 19.66 %と,分子量を代入する と, *p*= -0.42 となった。これは,非晶質水酸化鉄 2 分子から水が 3 分 子以下しか放出されていないことを示している。よって, Fe(OH)<sub>3</sub>・*p*H<sub>2</sub>O の組成を仮定することには問題がある。沈殿生成直後は電荷のバランス から Fe(OH)<sub>3</sub>・*p*H<sub>2</sub>O の組成をとっていることは予想されるが,乾燥するこ とによって Fe(OH)<sub>3</sub>の部分からも脱水が起きることが原因であると考え られる。

そこで,熱処理後の試料がヘマタイト型酸化鉄であることに着目し, 非晶質構造中の水分子と付着水を特に区別しないで非晶質水酸化鉄の 組成を Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>・*p*H<sub>2</sub>0 と仮定する。その場合は次式より *p* を求めることがで きる。

$$\frac{p M_{\rm H_{20}}}{M_{\rm Fe_{0}} + p M_{\rm H_{0}}} = \frac{s}{100}$$
(2-5-10)

式(2-5-10)を展開するとpは次式で与えられる。

$$p = \frac{s M_{\rm Fe_2O_3}}{100 M_{\rm H_2O} - s M_{\rm H_2O}}$$
(2-5-11)

質量減少率 19.66 %と,分子量を代入すると, *p* = 2.17 となった。よって Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>・2.17H<sub>2</sub>0 の分子量は 198.85 となった。また,ゲータイト型オキシ水酸化鉄には鉄原子が 1 つ含まれていることに対応させるために, Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>・2.17H<sub>2</sub>0 の分子量を半分にして,非晶質水酸化鉄の分子量を 99.43 と仮定する。

以上で,検量線の作成に必要な,ゲータイト型オキシ水酸化鉄試料と 非晶質水酸化鉄試料の分子量が得られた。次節では,この分子量を使用 して試料の質量比からモル混合比を求めて検量線を作成する。

#### 2.5.4 検量線の作成

非晶質水酸化鉄試料と市販のゲータイト型オキシ水酸化鉄試薬の分 子量が前項 2.5.3 で明らかになったので,それぞれ試料の質量から含ま れる鉄原子数が分かる。表 2-5-1 に検量線の作成のために,混合したそ れぞれの試料の質量と,質量比,そして 2.5.3 項で求めた分子量を使用 して求めたモル比を示す。さらに,混合試料を熱重量分析して 2.5.2 項 で述べた方法で求めた f<sub>cr</sub>と,混合試料の X 線回折ピーク積分強度を示 す。

Fe(OH) <sub>3</sub> (am)	$\alpha$ -FeO(OH)	混合	混合	£	積分強度
/mg	/mg	重量比	モル比	I <sub>cr</sub>	/カウント
100	0.0	0.00	0.00	0.00	0
93.9	7.4	0.0073	0.080	0.15	1671
89.7	11.6	0.115	0.126	0.203	2625
75.9	25.8	0.253	0.274	0.333	6187
55.4	47.1	0.460	0.486	0.520	10687
28.7	69.2	0.707	0.728	0.712	16131
18.4	78.6	0.810	0.826	0.806	-
0.0	100	1.00	1.00	0.947	21892

表 2-5-1 検量線作成に使用した混合試料の混合比と f<sub>cr</sub>と積分強度

試料の混合は以下の方法で行った。まず,シリカゲルデシケータ中に 保管していた容積 9 ml のネジロ瓶を用意し秤量して風袋をとった。そ の容器に飽和塩化非晶質水酸化鉄試料とゲータイト型オキシ水酸化鉄 試料を入れ秤量した。そして秤量値の差からそれぞれの質量を求めた。 試料は瓶に入れたまま,軽く振って攪拌し,目で見てムラが目立たなく なったら,スパチュラを入れさらにかき混ぜた。混合試料はまず X 線回 折の測定を先に行った。このときガラス製試料板上でナイフを使いさら に入念に混ぜた。測定が終わった試料は瓶に戻し,飽和塩化アンモニウ ムデシケータに保管した。恒量になった試料は再びスパチュラで攪拌し て,その後,熱分析測定を行った。

図 2-5-3 に横軸に混合モル比,縦軸に 2θ = 21°のピークの積分強度 をとった図を示す。図中の直線は近似直線である。非常に良い直線性が 得られ,切片は,ほぼ原点である。X線回折のピーク強度はゲータイト 構造を構成している鉄原子の数に比例していると考えられるので,この 事実から試料の混合のモル比が妥当な値であるということがわかり,モ ル比を求めるのに利用した分子量の妥当性を示している。



図2-5-3 各混合比に対するX線回折ピーク積分強度

図 2-5-4 に横軸に混合モル比,縦軸に f<sub>cr</sub>をとった検量線の図を示す。 原点付近を除いて良好な直線性が得られ,妥当性が確認できた。原点上 の点を除いて直線近似すると,傾きが 0.86,切片が 0.090 となった。 理想的な傾きと切片は1と0になるが,この図の近似直線は双方ともず れている。以下で,これらがずれた原因を議論する。



図2-5-4検量線

最初に,近似直線が原点を通過しない原因について議論する。図 2-5-5 に熟成時間の異なる試料の DTG 曲線を示す。 f<sub>or</sub> は 2.5.2 項で述べたように DTG 曲線の極小点 A と DTG の値が 0.1 % min<sup>-1</sup>になる点 B を用いて 求めている。近似直線が大きくずれる原点付近は非晶質水酸化鉄試料に 対応しているが,この試料に対しては図 2-5-5 に示したように B 点は定 義可能であるが, A 点は定義することができないので, A 点と B 点が重 なっていると考えて A-B 点間の質量減少を 0 %としている。ところが, f<sub>or</sub> の大きい試料の A 点をその傾向から非晶質水酸化鉄試料の DTG 曲線 側に外挿してみると, A-B 点は重ならないことが分かる。つまり, 外挿 によって得る仮想的な A<sub>am</sub>-B 点間の質量減少は 0 %にならない。これが, 原点付近で近似直線がずれる理由である。同様な理由で,図 2-5-4 の混 合モル比が 8 %の点が近似直線よりもやや下側にずれていることのもわ かる。つまり,2.5.2 項で述べた f<sub>or</sub>の求め方に従うと,f<sub>or</sub>はその値の 小さい領域で,図 2-5-4 中の細線で表した曲線を描くと考えられる。f<sub>or</sub> の大きい試料では,非晶質水酸化鉄の分率が少ないために,非晶質水酸 化鉄の仮想的な A<sub>am</sub>-B 点間の質量減少の寄与も小さくなるので,直線性 が良くなり点線と実線の差は小さくなる。



図2-5-5近似直線が原点を通過しない原因

次に,近似直線がモル混合比1のときに f<sub>cr</sub> = 1の点を通過しない原

因について議論する。まず,図 2-5-4の検量線を作成するのに使用した ゲータイト型オキシ水酸化鉄試薬は B 点を仮に 400 にとれば質量減少 は 2.4.3 項で述べた理想の大きさに近づくことから f<sub>cr</sub> も 1 に近づくこ とが予想される。しかし,2.5.2 項で述べた方法では B 点を 400 より も低温側にとることになるので, f<sub>cr</sub> は実際よりもやや小さく計算され る。このことが近似直線がモル混合比が 1 のときに f<sub>cr</sub> = 1 の点を通過 しない原因である。

一方で図 2-4-3 に示した,実験室で熟成によって合成した試料は,ゲ ータイト構造の成長があまり進んでいない。そのため,脱水の活性化エ ネルギーの幅が相対的に大きく,低温度側でも質量減少を起こしている。 そのために A 点が付着水の質量減少に重なる低温側に現れる。よって, その影響を受けて 2 段目の質量減少を大きく見積もる傾向がある。

このような理由から,2.5.2 項で述べた方法で f<sub>cr</sub>を求めて検量線を 作成すると,混合した試料の結晶の成長度の違いによって,傾きが変化 すると考えられる。しかし表 2-5-2 に示した。結晶の成長度の違いがあ ると考えられる試料の f<sub>cr</sub>は 1 付近で最大 5%程度の違いしかない。一方 で切片は,非晶質水酸化鉄にのみ依存するので,ゲータイト型オキシ水 酸化鉄の試料がどの程度の結晶の成長度を持っているかは影響を与え ない。

試 料	f <sub>cr</sub>	
25 の pH 13 NaOH 溶液中で 142 時間熟成	0.97	
同条件で 196 時間熟成	1.00	
同条件で 240 時間熟成	0.98	
ゲ ー タ イ ト 型 オ キ シ 水 酸 化 鉄 試 薬	0.95	
天然ゲータイト	0.96	

表 2-5-2 結晶の成長度に違いがある試料の f<sub>cr</sub>

よって,以後 *f*<sub>cr</sub>は図 2-5-4 中の一点鎖線で示した,切片 0.0907 とモ ル混合比が 1 のときに *f*<sub>cr</sub> = 1 の点を通る次式で補正した *f*<sub>cr</sub>で改めて定 義し直して使う。ここで,*f*'<sub>cr</sub>は式(2-5-4)で定義した *f*<sub>cr</sub>である。

$$f_{\rm cr} = \frac{f_{\rm cr}' - 0.0907}{0.909} \tag{2-5-12}$$

なお,式(4-12)を用いた結果 f<sub>cr</sub>の値が負となったものは,すべて f<sub>cr</sub> = 0 として扱った。

#### 2.5.5 他の方法との比較

ここでは,前項までに議論した熱重量分析を用いた結晶化分率の定量 化法と,他の定量化法(特に X線回折の回折ピークを利用する方法)を 比較し,TG法の利点と欠点を述べる。

表 2-5-3 に熟成度の異なる試料の f<sub>cr</sub>と,X線回折図の 2θ = 21°のピ ークの積分強度を示す。f<sub>cr</sub> はほぼ一定なのに対し,X線回折ピークの 積分強度は熟成が短いものでは小さく,長いものでは大きくなっている。 また,試薬や,鉱物など結晶の成長度が高いものは非常に大きい値にな っている。このように差が生じるのは積分強度に非晶質と結晶質の割合 の情報に加えて,長距離規則性の成長度の情報が重畳して表れるのが原 因である。つまり,X線回折のピークの強度は完全な単結晶のときに最 大になり,結晶の成長度が悪くなると小さくなっていく一方で,結晶化 分率が大きくなっても積分強度は大きくなる。よって,X線回折のピー クによる定量化法では,結晶の成長度を評価するのには適しているが, 結晶化分率を求める用途には適さない。このようなことは赤外吸光や色 を利用する方法も非晶質と結晶質の割合の情報に加えて,長距離規則性 の成長度の情報を反映してしまうので同様であると言える。

一方で TG 法では長距離規則性の成長度差がある試料でも,全てが結 晶質に転移していれば f<sub>cr</sub> はほぼ一定を示し,長距離規則性の成長に依 存せず非晶質と結晶質の割合を知ることができる。この性質が TG 法の 最大の利点である。

試 料	f <sub>cr</sub>	ピーク強度 / カウ ント	
25 の pH 13 NaOH 溶液中で 142 時間熟成	0.96	12632	
同条件で 196 時間熟成	1.00	12141	
同条件で 240時間熟成	0.98	14241	
ゲータイト型オキシ水酸化鉄試薬	0.95	21892	
天然ゲータイト	0.95	36671	

表 2-5-3 結晶の成長度に違いがある試料の f<sub>cr</sub>とピーク積分強度

図 2-5-6 に図 2-4-9 と,表 2-4-3 で使用した試料の f<sub>cr</sub>と,図 2-5-3 を検量線として利用した場合のX線回折による結晶化度を示す。結晶化 度は f<sub>cr</sub>に比べてかなり低い値になっている。これは,TG 法で得た f<sub>cr</sub> をみるとわかるように,まだかなりの量の非晶質水酸化鉄が残っている 試料であり,結晶の成長が進んでいないからである。また,図 2-5-6 で は市販のゲータイト型オキシ水酸化鉄試薬を用いた X 線回折の検量線 を利用したが,用いる試料の結晶の成長度が異なれば検量線は大きく異 なることが,表 2-5-3 からも予想できる。このように,X線回折のピー クによる定量化法は,結晶化分率を求める用途には適さず,用いる場合 は何らかの配慮が必要である。赤外線吸収スペクトルの吸収帯の面積や 強度を用いる方法でも,本研究で測定しなければならない,極めて結晶 性の低い物質を対象とすれば,X線回折と同様の問題が存在すると考え られる。他の定量化法として,非晶質のみを溶解させるシュウ酸塩によ る抽出法がある。しかし,他の金属元素の結晶化機構研究に対して適用 することを考慮すると,個々の元素に対して異なる抽出溶液を考える必 要があり汎用性という意味から本研究の目的を十分に達成していると は言えない。また、シュウ酸塩による抽出法は、比較的結晶性の高いゲ ータイト型オキシ水酸化鉄に対して適用されていることが多く,本研究 のように極めて結晶性の悪いゲータイト型オキシ水酸化鉄にそのまま 適用できるかどうかは分からない。

他に,TG 法の操作状の利点として,測定に要する試料の量が最低で 10 mg 程度と,比較的小さいことが上げられる。一方でTG 法の欠点は, X 線回折等に比べて,測定毎の値のばらつきが±2.5%程度とやや大きい 点と,結晶化分率が 10 %未満での精度に問題がある点,そして試料を 熱処理してしまうので,再利用ができない点である。

-57-



図2-5-6 25℃、pH 11のNaOH溶液中で熟成した試料の各時間のTGによるf\_とXRDによる結晶化度

以上,本節では,従来用いられていた「結晶化度」に「非晶質と結晶 質の分率」の意味と、「結晶質に変化した部分の結晶性の程度」の意味 の二つの異なる現象が包含されていることに対して問題を提起し、これ らを分離して取り扱う必要性を示した。そして本研究においては,非晶 質と結晶質の分率の情報を「結晶化分率」として定義した。「結晶化分 率」を求める方法として,TG法を提案し,ゲータイト型オキシ水酸化 鉄の熱分解に伴う脱水に起因する TG 曲線の 200 から 275 の質量減少 を,DTG曲線を利用して付着水,非晶質の質量減少分から分離して具体 的な結晶化分率 f<sub>cr</sub>を求める方法を示した。2.5.2 項で示した定量化法 の妥当性を検証するために、基準試料の組成を決定した。そして、非晶 質が単純に Fe(OH)。の組成をとっていないことを示した。その組成式を 使って検量線を作成した。検量線には良好な直線性が見られ、妥当性が 示された。しかし,検量線は原点付近で曲線を描いた。これは非晶質水 酸化鉄の 200 から 275 付近の質量減少分が原因であり,f<sub>cr</sub>が 10 % 以下での TG 法の限界を示した。主に X 線回折法との比較から, TG 法が 結晶質に変化した部分の結晶性の程度にあまり依存しない方法である ことを示した。

# 2.6 非晶質水酸化鉄の結晶化速度

# 2.6.1 標準的な条件での結晶化挙動

図 2-6-1 に本研究で標準的な条件として設定した,pH 11,25 の水酸化ナトリウム溶液中で熟成した試料を TG 法によって定量化して求めた結晶化分率 f<sub>cr</sub>の熟成時間に対する推移を示す。熟成時間の短い試料の点からみると,最初の熟成時間が 2 時間の点は f<sub>cr</sub>がゼロであり,まったく結晶質が生成していないことを示している。このことは,前出 2.4.5 項のX線回折の結果と一致している。この期間は,Cornellら[7]や Naganoら[11]によっても観測されている。熟成時間が 5 時間を超えた付近から結晶化が始まり,47 時間の点までは急激に結晶化が進む。そしてそれ以降はなだらかに結晶化分率が上昇していく。このなだらかな上昇を見せる 47 時間の点以降の部分が指数関数的な上昇に見えるので,これを確認するために図 2-6-2 に縦軸に非晶質分率 f<sub>am</sub>の対数をとり,横軸に熟成時間をとってデータを整理した。47 時間以降の点には直線性が認められ,この部分の結晶化速度が非晶質分率の1次に比例する速度式で近似可能なことを示している。この速度式を式(2-6-1)に示す。

$$-\frac{df_{\rm am}}{dt} = \frac{df_{\rm cr}}{dt} = k f_{\rm am}$$
(2-6-1)

式(2-6-1)に従って,図 2-6-2の47時間以降の点を直線近似したものが,図 2-6-2中の直線である。そして図 2-6-1中の曲線は図 2-6-2の直線を図 2-6-1に移したものである。双方とも47時間以降の点を良く近似していることがわから。しかし,初期の50時間の誘導期に関しては。この速度式では説明できない。



図2-6-1 25°C、pH 11のNaOH溶液中で熟成した試料の $f_{cr} \geq f_{am}$ の一次に比例する速度式による近似曲線



図2-6-2 25℃、pH 11のNaOH溶液中で熟成した試料のlog famとfamの一次に比例する速度式による近似直線

# 2.6.2 乾燥および洗浄方法の影響

2.3 節および 2.4 節で述べたように,試料の乾燥や洗浄はその方法に よって試料の性質を大きく変化させてしまう可能性がある。そこで,試 料を凍結乾燥させたものと,風乾させたものが結晶化分率に対してどの ような違いを生じるのかを調べた。さらに,熟成した試料を洗浄するこ とで,結晶化分率 f<sub>cr</sub>にどのような影響が出るのかを調べた。

本研究では非晶質水酸化鉄にアルカリ溶液を加えた時間を熟成開始 時間とし,遠心分離した時間を熟成終了時間としているが,その後,試 料は乾燥された後に測定に供せられるので,乾燥過程での結晶化の進行 の有無が問題となる。図 2-6-3 に 25 , pH 13 の水酸化ナトリウム溶液 中で熟成した試料をそれぞれ,凍結乾燥した場合と風乾した場合の log famを示す。pH 13 では,pH 11 の場合に比較して,結晶化が非常に迅速 に進む。20時間を超えると対数をとった場合の誤差が大きくなるので, 20時間以前の log f<sub>am</sub> が - 1 以上の部分で近似直線を引いた。凍結乾燥と 風乾で,絶対値の差はあるが速度定数を示す傾きには大差が無い。絶対 値の差が見られるのは,風乾中にもなお熟成が進むからである。傾きに 大差が無いのは,熟成の進行度によらず同じ速度機構で反応が進んでい ることを示唆している。また,いずれの場合でも,熟成時間ゼロへの外 挿値は、この時点である程度は非晶質からゲータイト型オキシ水酸化鉄 に変化していたことを示している。これは,pH 13の条件では,熟成に よる結晶化が早く進むので遠心分離から乾燥にかけての間に,試料表面 や内部に残る水を介して反応が進行するためだと考えられる。熟成直後 に-35 で凍結乾燥した場合は速やかに反応が停止されるので,風乾に 比較してその分の熟成が抑えられる。つまり,二つの近似直線の横軸方 向における差が凍結に要する時間に対応していると考えられる。図 2-6-3の横方向へのずれは2時間から3時間程度であり妥当な時間であ る。熟成による結晶化が早く進む条件では、上記のように遠心分離した 後の乾燥時における反応の進行が無視できないが,凍結乾燥を用いて影 響を小さくすることができる。また,この反応の進行は各試料に対して 並列的に等しく加算されるので速度的な解析には影響が少ない。


図2-6-3 25℃、pH 13のNaOH溶液中の熟成試料を凍結乾燥した試料と風乾した試料の結晶化速度

次に熟成後の試料の洗浄操作についての実験を行った。既に,2.4.3 項で非晶質水酸化鉄が洗浄によって変化することを確かめたが,熟成後 の試料が洗浄によってどのような影響を受けるのかも調べる必要があ る。図 2-6-4 に,25 ,pH 13の水酸化ナトリウム中で 3 時間熟成した 試料を遠心洗浄したときに,洗浄によって低下した pH と,試料の f<sub>cr</sub> を示す。プロットの横の数字は固体沈殿量 1/8 バッチに対して遠心洗浄 に使った純水の積算量である。なお,遠心分離は 10 分間 2500 rpm で 行った。25 の pH 13 水酸化ナトリウム中で 3 時間の熟成をしたあと速 やかに凍結乾燥した場合は図 2-6-3 の直線にほぼ一致する。その後 50ml ずつ加えて遠心洗浄をすると,一回目では,pH は 1 程度下がるが,f<sub>cr</sub> は4%程度上昇する。これは,洗浄中といえども,pHがまだ高いのでそ の間に熟成が進むためであると考えられる。遠沈管の本数が多い一回目 の遠心洗浄には 25 分を要している。図 2-6-3 の凍結乾燥時の近似曲線 のデータでは,3時間から5時間の間に,6.5%上昇しているので単純 に4等分した値と比較すると、洗浄中の4%程度上昇は異常な値である。 しかし TG 法による定量化法に ± 2.5 % 程度の幅があることから,少なく とも,洗浄中に熟成が進むことは確かである。2回目以降の洗浄からは pH が結晶化の進行が緩やかな領域にまで下がるので洗浄中の熟成は影 響が少なくなる。反対に ƒ<sub>cr</sub> は低下し始める。そして,6 回目の洗浄で は, pH は 10 にまで下がり, f<sub>cr</sub>は洗浄しない試料から見て, TG 法によ る定量化法に±2.5 %程度の幅があるとしても,顕著な低下を示してい る。これは,結晶質が再溶解をしていることに他ならない。特に結晶質 の試料は 2.4.4 項に示したようにコロイド状の微粒子が形成しやすい 性質があり,洗浄時に結晶質の部分が選択的に失われていると考えられ る。



図2-6-4 25℃、pH 13のNaOH溶液中で3時間熟成した試料の遠心洗浄によるpHの低下とferの低下

### 2.6.3 攪拌の影響

図 2-6-5 に 25 の pH 11 の水酸化ナトリウム溶液中での熟成時に攪拌 を通常通りに,マグネティックスターラで連続的に行った場合と,1日 に 2 回,適宜手で振った場合の log f<sub>am</sub>を示す。2.6.1 項で示した標準 的な条件の近似直線の傾きと,手で振った場合の近似直線の傾きはほぼ 一致した。よって,攪拌の条件は速度的解析においては影響を受けない。 唯一異なるのは,初期の誘導期の中で全く結晶化が進まない期間の長さ である。手で振った場合が 10 時間程度,スターラで攪拌した場合は 5 時間程度の長さがあり,手で振った場合が 2 倍程度長くなっている。こ れは,以下の理由で説明できる。熟成開始直後の溶液は鉄()イオンが 不飽和になっていると考えられる。そのために,非晶質の固相が溶解し て飽和になるまでの時間を要する。ゲータイト型オキシ水酸化鉄への変 化が非晶質の溶解,そして結晶質での再析出という過程を辿っていると 仮定すると,溶液の鉄()イオンがゲータイト型オキシ水酸化鉄の溶解 度に達するまでは結晶質は析出しない。よって,攪拌の違いによって鉄 イオン()の飽和の様相に差があるとすれば,結晶化の進まない時間の 差を説明できる。固相内で液相と関係なく非晶質の再構成が行われると 考えると,この現象は説明できない。よって,この現象は結晶化が溶解 再沈殿の過程を辿って起きている1つの証拠となる。



図2-6-5 25℃、pH 13のNaOH溶液中での熟成に対しての攪拌の影響

2.6.4 温度の影響とみかけの活性化エネルギー

ここでは,熟成時の温度の条件を変化させることで,結晶化反応のみかけの活性化エネルギーを求めた。図 2-6-6 に,pH 11の水酸化ナトリウム溶液中で温度を 11 ,25 ,40 の場合における f<sub>cr</sub>の変化を示した。また図 2-6-7 に log f<sub>am</sub>をとった図を示す。図 2-6-7 より,温度が高くなると結晶化速度が大きくなることがわかる。また図 2-6-6 より,温度によって誘導期に差があることもわかる。11 の結晶が進まない時間は 14 時間程度で,25 や 40 の場合の 5 時間程度に比べるとかなり長い。これは,低温側での反応の初期の機構が室温以上の条件とは異なる可能性があることを示唆している。



図2-6-6 pH 11のNaOH溶液中で熟成した場合の温度依存性



図2-6-7 pH11のNaOH溶液中で温度を変化させた場合の変化と速度定数

また,初期の1次の挙動から離れる部分を除いて,良好な直線性が得られる部分を近似した直線の傾きから求めたみかけ速度定数 k を図 2-6-7中に示した。この速度定数 kを温度の逆数に対してプロットすれ ば式(2-6-2)より,みかけの活性化エネルギーが得られる。

$$k = A \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$
(2-6-2)

図 2-6-8 にそのアレニウスプロットを示す。In k と 1/T の関係は良好

な直線性を持つことがわかる。その近似直線の傾きから,室温付近にお けるみかけの活性化エネルギーΔE を求めると,48 kJ mol<sup>-1</sup>となった。 この値は一般的な反応の活性化エネルギーである 100~200 kJmol<sup>-1</sup>[19] に比較するとかなり小さい。また,Nagano ら[11]も,結晶化度を利用 して pH 11.7 における活性化エネルギーを 48.2 kJ mol<sup>-1</sup>と報告してお り,この値は本研究の結果と近いものである。



図2-6-8 アレニウスプロット

### 2.6.5 pHの影響

図 2-6-9 に 25 における,水酸化ナトリウム溶液の pH を変化させた 場合の結晶化挙動を示す。pH 11 が最も結晶化の進行が遅く, pH 上昇に 伴って進行が早まる。図 2-6-10 に示した近似直線の傾きから求めたみかけの速度定数 kを示した。速度も pH上昇に伴って上昇している[20]。 また, pH が高いほどに 1 次の速度式に従う時間が早まっているのがわかる。



図2-6-9 25℃におけるpHに対する依存性



図2-6-10各pHにおける速度定数

みかけの速度定数 kが水酸化物イオン濃度の n 乗に対して比例すると 仮定すると,式(2-6-3)より,横軸に水酸化物イオン濃度の常用対数を とり,縦軸に速度定数 kの対数をとると水酸化物イオンに対する定量的 な依存性がわかる。図 2-6-11 にその図を示す。

$$k = k'[OH^{-}]^{n}$$
  
 $\log k = \ln k' + n \log[OH^{-}]$ 
(2-6-3)



図2-6-11 速度定数の水酸化物イオン濃度に対する依存性

図 2-6-11の直線は、3点の近似直線であり、その傾きは約0.5である。 しかし、その直線性は図 2-6-8 に比べると低い。すなわち、この pH 領 域において、みかけの速度定数が水酸化物イオン濃度のべき乗に比例す る関係ではない可能性を示唆している。つまり、低 pH においては、0 次であり、高 pH では 1 次と変化する領域を直線近似したために、その 間の 0.5 次となる結果が見かけ上、得られたとも考えられる。また、本 実験では、pH を変化させた場合に、イオン強度の調整を行っていない ので、その影響も考えられる。

### 2.6.6 固液比の影響

温度,pHに対する依存性に対する研究は比較的よく行われているが, 熟成中の試料と共存する溶液の比率を変えた場合の影響に対する研究 は少ない。本研究で採用した 2.3 節で述べた方法は,非晶質水酸化鉄を 調製した後に熟成中に共存する溶液に置換して熟成を行うので,固液比 を変化させるのには適した方法である。ここでは,2.3節で述べた熟成 方法の固液比(2バッチの固相に対して,固体と液体を合わせて一本あ たり 70 mlの試料を 12 本作った場合の固液比,ここで単位「バッチ」 は 2.3 節で示した方法を一回行って得られる非晶質水酸化鉄の量であ る)を標準と考え,そこから全体量を変えずに固相量を変化させた試料 や全体量を変えた系などに対して実験を行った。通常固液比は固体質量 と液体体積の比で表すことが多いが,非晶質水酸化鉄を乾燥させていな いために、質量を測定することができないので、固体質量と液体体積の 比では表すことができない。よって,標準からどの条件を変化させたの かという方法で固液比の変化を表す。表 2-6-1 に実験を行った系を示し た。1/12 バッチとは,操作一回で得られた試料を12本に分けたことを 示す。

図 2-6-12 に各試料について log fam をとった場合の図を示す。固液比 を変えると,結晶化速度は著しく変化することがわかる。図中で で示 した試料 A を基準に考えると,図中 は B の試料は固相の量を半分にし た場合であり,速度にして約半分になっている。次に,C の試料は固相 量を変化させずに液量のみを減らし,総体積 70 ml から 50 ml にしたも のである。図中では で表している。この場合は,標準の場合とあまり 変わりがない。図中 で表した D の試料は固相量は標準と同じだが,総 体積を倍に希釈した場合である。これは B の場合を系の大きさを 2 倍し た場合である。括弧で示した点を除くと,B の の点から得た傾きと近 い。図中 で示したのは,試料 E の系列であるが,固体量を半分にして, 全体の体積も倍にした場合である。最も結晶化が遅れている。さらに, 長時間熟成すると,1 次の挙動から外れてくる。これらをまとめると, A と C はほぼ同じであるが,それ以外は W/V の値が小さくなると結晶化 が遅くなる傾向が現れている。また系の大きさをそのまま拡大縮小する 場合は結晶化速度に変化は無い。



図2-6-12 結晶化挙動の固液比に対する依存性

試 料	固相量 ₩ / バッチ	全体の体積 Ⅴ / mⅠ	W/V / 10 <sup>-3</sup>
A(標準)	2/12	70	2.38
В	1/12	70	1.19
С	2/12	50	3.33
D	2/12	140	1.19
E	1/12	140	0.60

表 2-6-1 実験を行った固液比

# 2.6.7 速度機構に関する考察

2.6.1項では結晶化速度が非晶質分率 famの1次に比例する式(2-6-1) に従うことを示した。これは,単位時間あたりに固相中における非晶質 の部分の決まった割合が結晶質に変化するということを表している。非 晶質から結晶質に変化する過程は二つ考えられる。模式的に図 2-6-13 に示した。1つは非晶質水酸化鉄が液相とは関係なく,固相内で結晶再 配列を起こしてゲータイト構造の結晶質に変化する場合である。もう 1 つの考えられる過程は,非晶質水酸化鉄の一部分が溶液中に溶解し,そ の溶液中の鉄()イオンや水酸化物イオンを材料にゲータイト構造の 結晶質が再構築される場合である。前述のように Tochiyama ら [17] によ れば,非晶質水酸化鉄を熱処理するとヘマタイト構造が生成する。そし て、どの温度で処理してもゲータイト構造は成長しない。またへマタイ トに転移する途中の中間体としてゲータイト構造が生成する可能性も、 昇温速度を1 min<sup>-1</sup>にした場合のTG曲線に何の変化も見られないこと から考えにくい[21]。このことから,非晶質水酸化鉄から結晶再配列に よって生成しやすいのはヘマタイト構造であり,熱処理よりも遥かに低 温の本研究の条件で、結晶再配列によるゲータイト構造の生成は起きな いと考えられる。よって,高pH下の本研究の条件においては,ゲータ イト構造の生成は溶解,再沈殿の経路をたどっていると考えることがで きる[22-24]。この過程をまとめると次式で表される。

 $Fe(OH)_3(am) + OH^- \rightarrow Fe(OH)_4^- \rightarrow \alpha - FeO(OH) + OH^- + H_2O$  (2-6-4)



図2-6-13 高pH環境での結晶化で想定される経路

熟成初期の結晶化が進まない期間の長さに攪拌の条件や,固液比の違いにより差が現れることは,溶解,再沈殿の過程の最初の溶解段階が拡 散律速であることを示している。

一方で,1次の速度式に従う期間は攪拌による影響が見られない。一般にみかけの活性化エネルギーが低く算出される例として,吸着反応等 を含む複合反応が考えられる[25]。すなわち,上述の1次の速度式に従 う期間が拡散律速であると断言はできない。

固液比に対する依存性では,固液比が小さい場合と,標準の条件以上 の場合で依存性に違いが出ている。固液比が小さい場合は律速が溶解, 再沈殿のどちらであったとしても,反応に関与する表面積が小さくなっ ていると考えられるので,この表面積の大小に反応速度が依存している 可能性がある。しかし,固液比が大きい場合には,ほぼ一定の速度を示 しているので,固液比の違いで反応の律速段階が変わっている可能性が あると言える。しかし,地層処分の安全評価を考える上では,地下水中 は固相がはるかに多く,固液比は高いと考えられるので固液比が小さい 場合に結晶化速度が遅くなることは考慮に入れなくてもよいことがわ かる。

以上,本節では,前節2.5 で定義した fcrを指標にして,様々な熟成条件

を変えた試料を TG 法で定量化をし,非晶質水酸化鉄がゲータイト型オキ シ水酸化鉄に変化するときの「結晶化速度」を求めた。25 ,pH 11 の水 酸化ナトリウム水溶液中の環境を,本研究での標準的な条件として実験を 行い,熟成の初期に結晶化が進まない期間が現れ,その後は急速に結晶化 分率が上昇する傾向があり,50 時間以降は非晶質分率の 1 次に比例する速 度式に従うことがわかった。また,乾燥法の違いによって,速度解析をす る場合に限っては影響が少ないことを示し,攪拌が初期の溶解挙動には影 響を与えるが,熟成途中には影響を与えないことを示した。温度依存性を 調べることにより,pH 11 におけるみかけの活性化エネルギーが 48 kJ mol<sup>-1</sup>と求めた。これは,既存の研究による値と近い。pH に対する依存性 は,みかけで約 0.5 次の依存性を持つが,その直線性は悪く,低 pH 側で は傾きが小さく,高 pH 側では傾きが大きくなる傾向があった。さらに, 実験条件によっては固液比によっても結晶化速度が変化することを示した。 2.7 結言

本研究では,非晶質水酸化鉄が結晶質のゲータイト型オキシ水酸化鉄 に結晶化する過程を,結晶化分率を定義して TG 法により定量化する方 法を提案した。そして,TG 法を用いて,結晶化速度の解析を行い,従 来の研究で得られたみかけの活性化エネルギーに近い値を得た。TG 法 は構造中に水に由来する成分を含むあらゆる物質の結晶化挙動に適用 できる可能性があり,今後,他の金属の結晶化挙動の研究を行うときに 用いることができるであろう。以下に,本章で得られたことをまとめて 箇条書きにして示す。

- アンモニアで pH を 9.0 に固定した溶液に硝酸鉄溶液を滴下する ことで得られた沈殿は,X線回折によって,弱く幅広い回折ピー クを示す 2-line ferrihydrite であることがわかった。本研究で はこれを非晶質水酸化鉄と考えた。
- 2) 水酸化ナトリウム溶液中で非晶質水酸化鉄を熟成して得られるのはX線回折により、ゲータイト型オキシ水酸化鉄であることが確認されたが、本研究で行った温度、時間、pH では、市販の試薬や鉱物と比較して極めて結晶性の悪い試料であることがわかった。
- 3) 非晶質水酸化鉄と、ゲータイト型オキシ水酸化鉄の TG/DTA 曲線 は大きく異なっており、特に 200 から 275 の質量減少がゲー タイト型オキシ水酸化鉄には顕著に現れ、熟成によって増大した。
- 4) これらの含水酸化鉄試料を取り扱うときは,乾燥方法や洗浄方法 により物性が大きく変化するので,その取扱法には十分に注意を する必要がある。
- 5) 非晶質水酸化鉄からゲータイト型オキシ水酸化鉄への変化の間 には、非晶質部分が結晶化する段階と結晶質部分が長距離的規則 性を増していく段階の二つが同時に進行していると考えられ、こ れらが同じ機構で進んでいる保証はない。そこで本研究では、

従来の定義の曖昧な結晶化度という言葉と区別して,結晶化分率 を定義した。

- 6) TG曲線を用いて,結晶化分率を求める方法を開発した。非晶質水酸化鉄の組成を考慮に入れて検量線を作成すると直線性が得られた。しかし,結晶化分率が 10%以下の領域では,直線性が損なわれ TG法の限界を示した。
- 7) TG法はX線回折法に比較して,結晶質の成長に対して鈍感であり,結晶質分率のみを反映した方法であることが確かめられた。
- 8) 結晶化分率を指標にして,非晶質水酸化鉄がゲータイト型オキシ 水酸化鉄に変化するときの「結晶化速度」を求めたところ,熟成 の初期に結晶化が進まない期間が現れ,その後は急速に結晶化分 率が上昇する傾向があり,そのあとは非晶質分率の1次に比例す る速度式に従うことがわかった。
- 9) 攪拌は結晶化速度に影響を与えないことがわかった。ただし,初期の誘導期の長さに差が現れた。これは,溶液に接する固相表面が慣らされる時間と,溶液が溶解度に達する時間に対応していると考えられる。
- 10) pH 11 における,結晶化のみかけの活性化エネルギーを 48 kJ mol<sup>-1</sup> と求めた。この値は既存の研究による値に近い。一方で, この値は通常の化学反応より小さいが,攪拌法を変えた実験では, 結晶化速度に及ぼす拡散過程の影響は現れていない。このことは 本反応が吸着過程等を含む複合反応である可能性を示している。
- 結晶化速度の pH に対する依存性を調べ,みかけで約 0.5 次の依存性を持つが,高 pH と低 pH で依存性が異なる可能性がある。
- 12) 固液比が低い場合と高い場合で律速段階が異なる可能性がある。

## 第2章の参考文献

- [1] Stumm, W. and Morgan, J. J.: "Aquatic chemistry 3<sup>rd</sup> edition", John Wiely and Sons (1996)
- [2] 中井資: 晶析工学, 培風館 (1986)
- [3] 核燃料サイクル開発機構: "わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性", -pp.74, -pp.150, JNC TN1400 99-021 (1999)
- [4] Ohnuki, T., Isobe, H., Yanase, N., Nagano, T., Sakamoto, Y. and Sekine, K.: "Change in sorption characteristics of uranium during crystallization of amorphous iron minerals", *J. nucl. sci. technol*, **34**, 1153-1158 (1997)
- [5] Sakamoto, Y.: "Redistribution of strontium during goethite crystallization from amorphous iron hydroxides", JAERI-M 92-022, p.37-40, JAERI (1992)
- [6] Kohler, M., Hneyman, B. D. and Leckie, J. O.: "Neptunium(V) sorption on hematite  $(\alpha Fe_2O_3)$  in aqueous suspenion: The effect of  $CO_2$ ", *Radiochim. Acta*, **85**, 33-48 (1999)
- [7] Cornell, R. M. and Schwertmann, U.: "The Iron Oxide", VCH (1996)
- [8] Nagano, T.: "Determination of crystallinity of goethite by X-ray diffractometry and infrared spectroscopy", JAERI-M 92-022, p.41-46, JAERI (1992)
- [9] Cambier, P.: "Infrared study of goethite of varying crystallinity and particle size: I. Interpretation of OH and lattice vibration frequencies", *Clay Min.*, **21**, 191-200 (1986)
- [10] 芦原輝幸:東北大学工学部量子エネルギー工学科卒業論文
   (2001)
- [11] Nagano, T., Nakashima, S., Nakayama, S. and Sendo, M.: "The use of color to quantify the effects of pH and temperature on the crystallization kinetics of goethite under highly alkaline conditions", *Clays Clay Min.* 42, 226-234 (1994)

- [12] Schwertmann, U. and Fischer, W. R.: "Zur Bildung von  $\alpha$ -FeOOH and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus amorphem Eisen()-hydroxid. .", Z. anorg. allg. Chem. **346**, 137-142 (1966)
- [13] Okamoto, G. Furuichi, R. and Sato, N.: "Chemical reactivity and electrical conductivity of hydrous ferric oxide", *Electrochim. Acta*, **12**, 1287-1299 (1967)
- [14] Cambier, P.: "Infrared study of goethite of varying crystallinity and particle size: II. Crsytallographic and morphological changes in series of synthetic goethite", Clay Min., 21, 201-210 (1986)
- [15] Schwertmann, U. and Murad, E.: "Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite", *Clays Clay Min.* 31, 277-284 (1983)
- [16] Eggleton, R. A. and Fitzpatrick, R.: "New data and revised structural model for ferrihydrite", *Clays Clay Min.* 36, 111-124 (1988)
- [17] Tochiyama, O., Endo, S. and Inoue, Y.: "Sorption of neptunium(V) on various iron oxides and hydrous iron oxides", *Radiochim. Acta*, 68, 105-111 (1995)
- [18] Schwertmann, U., Cambier P. and Murad E.: "Property of goethites of Varying Crystallinity", Clays Clay Min. 33, 369-378 (1985)
- [19] 山内淳,馬場正昭:改訂版現代化学の基礎,学術図書出版社 (1985)
- [20] Lewis D. G. and Schwertmann, U.: "The Effect of [OH] on the goethite produced from ferrihydrite under alkaline conditions", J. Colloid Interface Sci., 78, 543-553 (1980)
- [21] 守屋由介:東北大学工学部量子エネルギー工学科卒業論文
   (2000)
- [22] Richens, D. T.: "The Chemistry of aqua ions ", John Wiely and Sons (1997)
- [23] Cornell, R. M., Giovanoli, R. and Schneider, W.: "Review of the hydrolysis of iron() and the crystallization of

amorphous iron() hydroxide hydrate", J. Chem. Tech. Biotechnol., 46, 115-134 (1989)

- [24] Misawa, T., Hashimoto, K. and Shimodaira, S.: "The mechanism of formation of iron oxides and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature", *Corros. Sci.*, 14, 131-149 (1974)
- [25] 橋本健治:反応工学,培風館 (1979)

## 3. セリウム水酸化物沈澱の生成と結晶化

#### 3.1 緒言

放射性処分システムの安全評価において重要な元素である Th, U, Np, Pu, Am 等は, いずれも 5f 遷移元素であるアクチノイドであり, 放射性元素である。こ れらの元素を直接的に取り扱うことは実験実施の観点からは, 非放射性元素に比 べると容易ではない。一方, 一般に 4f 遷移元素であるランタノイドは, アクチ ノイドと化学的類似性があるといわれているが, アクチノイドは一部の元素(特 に U, Np, Pu)が溶液中で複数の原子価を取るのに対し, ランタノイドは3価が 非常に安定である。その中で, セリウムは溶液中で3価と4価の両方の酸化状態 を取り得る元素である。

処分環境条件で期待される還元条件では,アクチノイドは,元素により3価あ るいは4価として存在すると考えられることから,この酸化状態に着目すること とし,研究対象元素として Ce を選定した。すなわち,Ce(),Ce()を含む溶 液に対して,pHを制御することにより沈澱を生成し,生成する沈澱の結晶性,そ の時間変化等を調べることとした。

### 3.2 セリウム()試験

3.2.1 実験

Ce は大気下の溶液中では4価になる可能性がある[1]。また,他の3価のラン タニド(例えば Sm)との類似性を考えると,大気中の実験では溶存している CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>と錯体を生成する可能性や水酸化炭酸塩の沈澱を生成する可能性がある[2]。 そのため,これらの酸化や二酸化炭素の影響を避けるため,試験は全て雰囲気制 御グローブボックス(Ar 雰囲気, 0,< 1 ppm)内で実施することとした。

沈澱生成および熟成の際の pH 条件,溶液中での沈澱の熟成期間,および沈澱 分離後の乾燥期間を試験パラメータとして,固相の同定を行なった。本章では, 沈澱固相の同定および固相の結晶化度の変化を定性的に把握することを目的と しているため,主としてX線回折による固相分析を行なった。

表 3-2-1 に試験条件を一覧する。

					. ,	-
熟成期間(日) pH	0	1	7	21	25	42
8	0,4,7	0,4,7	0,8	-	0,4,7	-
10	-	0,1,7	0,3,7	0,3,7	-	-
13	-	-	-	-	-	0,7

表 3-2-1 Ce()沈澱生成および熟成試験条件

(表中の数字は,雰囲気制御グローブボックス内での乾燥期間(日)を示す)

- 未実施

また,グローブボックス内での乾燥後の一部の試料について,SEM/EDS による観察と元素分析を実施した。

1) 沈澱の生成

2章での手順に準じ,自動滴定装置を用い一定の pH 条件で Ce 溶液とアルカリ 溶液をビーカに滴下することで沈澱を生成した。ただし,窒素バブリングは行な わず,全ての作業を Ar 雰囲気グローブボックスで行なった(図 3-2-1)。



図 3-2-1 雰囲気制御グローブボックス (Geo-Front)

JNC TY8400 2002-014

作業は以下の手順で行なった。なお,pH13の試験においては,pH スタットを 行なわず,CeCI<sub>3</sub>溶液に一度に高濃度の NaOH 溶液を添加することで調整した。

- 500ml ビーカに,純水(グローブボックス内で1晩以上 Ar ガスバブリングし 脱気したもの)を 200ml 程度入れる。それをスターラー上に置き,回転子を 入れ液面が少し凹む程度の速度で撹拌させる。
- 自動スタット滴定装置(東亜電波工業(株)製 AUT-211)を起動させ、上記の ビーカに電極、滴定ビュレットをセットする。自動滴定用シリンジには 1M 水 酸化ナトリウム水溶液をセットする。
- ・ 自動スタット滴定装置による 1M 水酸化ナトリウムの滴下を開始する。ビーカ 内の pH が所定の pH(7.5~8.0 あるいは 10~10.5)になったのを確認したら, 定量ポンプ(東京理科機器(株)製 MP-3)で CeCl<sub>3</sub>溶液の滴下を開始する。CeCl<sub>3</sub> 溶液は,pH8 の場合には 0.2M CeCl<sub>3</sub> in 0.1M-HCl, pH10 の場合には 0.1M CeCl<sub>3</sub> in 0.1M-HCl とした。ポンプ流量は,1ml/min に調整した。
- ・ CeCl<sub>3</sub>溶液を 100ml 滴下し終わった時点で,定量ポンプを停止する。pH が初期の設定値に維持されていることを確認し,自動スタット滴定装置を停止する。
- 沈澱を含む溶液は,熟成0日のサンプリングを行なった後に,残りをフタ付きのガラス瓶に移し替え,密封し,スターラーによる撹拌のみで熟成させる。
- 2) 沈澱のサンプリング,乾燥,固相の同定
- 溶液と沈澱をよく撹拌し、全体量の約 1/4~1/3 を 2 ~ 3回に分けて、0.45 μ
   mのメンブランフィルター(ADVANTEC 社製)で吸引濾過を行なう。
- ・ 濾過後の沈殿の一部は速やかに X 線回折用の無反射試料板にペースト状のま ま平らに塗り付け,X 線回折用雰囲気制御セルを用いて X 線回折プロファイル を測定する。X 線回折用雰囲気制御セルを図 3-2-2 に示す。雰囲気制御ボック ス内で同セルに回折用試料をセットし,密封した後にセルを回折装置のゴニ オメータに装着することで,ボックス内の雰囲気を保ったままの状態で X 線 回折を行なうことができる。X 線回折装置は(株)リガク社製 RINT 2000 を用 い,X 線は Cu-K 線を利用した。
- ・ 濾過した沈殿の残りは,濾紙ごとシャーレに入れ,ボックス内で風乾し,乾
   へによる固相の変化を調べるための試料とする。

# JNC TY8400 2002-014



図 3-2-2 雰囲気制御セル

- 所定の期間乾燥した試料は後の試料は、めのう乳鉢でよくすり潰し、少量をX線回折用の無反射試料板の上にとり、純水を少量滴下しペースト状として塗り付けグローブボックス内で乾燥させ X線回折用試料とした。乾燥した試料は、X線回折用雰囲気制御セルに入れ、X線回折を行なった。残試料は、ボックス内で風乾を継続し、乾燥期間を変えた試料として試験に供した。
- ・ 所定の熟成期間を経過した懸濁液は,上記と同じ手順で,フィルターによる 固液分離を行ない,乾燥期間をパラメータとしてX線回折を実施した。
- グローブボックス中で乾燥させた試料の一部は,SEM 観察により結晶の形態観 察を行なうとともに,EDS による元素分析を行なった。小さく切ったガラス板 の上に少量の試料を乗せる。その試料をマイクロスパチラで軽く押し潰し, 純水を少量たらす。それを大気中に搬出し,速やかに金蒸着を行う。このこ とにより,試料と空気の接触を最小限に抑え,雰囲気制御下における試料の 観察および元素分析を行うことができる。観察は SEM/EDS((株)トプコン社製 DS130)あるいは EPMA(日本電子製 JXA8600)を用いた。

図 3-2-3 に試験手順のフロー図を示す。



内の操作はすべて雰囲気制御 グローブボックス内で行った。



3) 大気雰囲気での乾燥

上記の一連の試験操作は,Ce()の酸化を防ぐために,すべて Ar 雰囲気に制 御した条件下で実施した。ここでは,上記の操作で生成した固相の酸化性雰囲気 (大気中)での安定性と,固相の変化に関する情報を得ることを目的に,固相を 大気中に取り出して固相分析を行なうこととした。

X線回折用雰囲気制御セルを用いて Ar 雰囲気での X線回折を終了した試料を, セルから大気中に取り出し,数日間放置し,大気条件で再度線 X回折プロファイ ルを測定した。この際,大気中に試料を取り出すことによる試料の色の変化につ いても観察した。

#### 3.2.2 結果

<u>pH 8</u>

表 3-2-2 に pH 8 での各熟成期間で乾燥期間を変化させた試料の X 線回折による 固相同定結果を示す。なお,大気中に取り出した後の試料の色と X 線回折結果を 併せて表中に示す。

溶液中での BOX 内での 熟成期間 乾燥期間		雰囲気制御下	大気中	
		X 線回折による同定結果	試料の色	X 線回折による同定結果
	0日	未同定物質	黄土色	${\sf CeO}_2$ , ${\sf (NaCI)}^*$
0日	4日	未同定物質	黄土色	未測定
оц	7日	未同定物質 Ce(0H)₃? <sup>**</sup>	黄土色	CeO <sub>2</sub>
	0日	未同定物質	黄土色	$CeO_2$ , $(NaCI)^*$
1 🗆	4日	未同定物質	黄土色	未測定
	7日	未同定物質 Ce(OH)₃? <sup>**</sup>	黄土色	CeO <sub>2</sub>
	0日	未同定物質	黄土色	CeO <sub>2</sub>
7日	8日	未同定物質 Ce(0H)₃? <sup>™</sup>	青灰色	Ce(OH) <sub>3</sub>
25日	0日	未同定物質	黄土色	CeO <sub>2</sub>
	4日	未同定物質 Ce(0H)₃? <sup>™</sup>	黄土色	未測定
	7日	未同定物質 Ce(0H)₃? <sup>艹</sup>	黄土色	CeO <sub>2</sub>

表 3-2-2 各パラメータにおける X 線回折結果と大気中での試料の色(pH 8)

\* :沈殿生成溶液より析出したと考えられる。

\*\*: Ce(OH)3と推定される微小ピークの発現(図 3-2-4)

・沈澱固相の同定および熟成期間依存性

図 3-2-4 に pH 8 での熟成による沈澱の X 線回折プロファイルの変化を示す。ここでは,乾燥の影響による固相の変化を排除するために,分離後速やかに測定した試料に対するプロファイルを比較した。いずれの試料も 2 = 10.13°(8.72

),2 = 20.41°(4.35) 等に同定不能のシャープなピークが認められた。 このピークは生成が予測された Ce(OH)<sub>3</sub>(JCPDS No.19-0284),試験のシステムから推定される Ce 含有固相(CeCl<sub>3</sub>および Ce<sub>2</sub>0<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>)のいずれとも一致しなかった(表 3-2-3 参照)。熟成期間0日にくらべ,熟成期間を経た試料の方が2 = 25~50°付近のピークがより鮮明になる傾向が認められるがこれらのピークの帰属も同定できなかった。

化学式	JCPDS		d 値( )			2 (°)	
	No.	強度 1	強度 2	強度 3	強度 1	強度 2	強度 3
Ce(OH) <sub>3</sub>	19-0284	3.16	3.25	1.86	28.22	27.42	48.90
$Ce_2O_3$	23-1048	2.95	1.95	3.37 <sup>(*)</sup>	30.32	46.66	26.43 <sup>(*)</sup>
CeO <sub>2</sub>	34-0394	3.12	1.91	1.63	28.55	47.48	56.33
CeCl <sub>3</sub>	12-0791	2.59	6.47	3.59	34.66	13.67	24.78

表 3-2-3 推定される Ce 含有固相の三強線

(\*):同じ強度が複数あるためその内の最低角ピーク

・固液分離後の乾燥期間依存性

図 3-2-5 に, 熟成期間 0 日と, 25 日の試料に対し, 固液分離した固相の乾燥 期間依存性を示す。いずれの熟成期間の試料においても, 乾燥に伴い, 同定不能 のピークは著しく減少し, Ce(OH)<sub>3</sub> のピーク位置にピークが出現した。このこと から,同定不能のピークは水を含む不安定は Ce 含有固相である可能性が高く, これが,乾燥により消失し, Ce(OH)<sub>3</sub>の結晶化が進んだものと推定される。今後, ピークの詳細な解析を実施する必要がある。

・SEM/EDS 観察

熟成期間0日間(乾燥期間33日), 熟成期間25日間(乾燥期間35日)の試料 について, SEM 観察およびEDS による元素分析を行なった。なお, この試料にお いてはX線回折による固相の同定は行っていない。

SEM による観察からは,熟成0日間の試料において,NaCIと思われる立晶系のような結晶が認められた。これは,固液分離の際に洗浄を行なわなかったので,

沈澱生成の際の溶液中の存在した Na と CI が析出したものと考えられる。同試料では, NaCI と推定されるもの以外に特徴的な粒子の固まりは無く,細かな粒子が広く全面に認められた(図3-2-6)。一方,熟成期間25日間の試料では,図3-2-7に認められるような団粒が認められ,熟成の過程で結晶成長が起こっていたことを示唆している。

・大気中での試料観察 / X 線回折

雰囲気制御下では,沈澱はいずれも白っぽい薄い青色~薄紫色を呈しているの に対して,試料を大気中に持ち出すと,熟成7日,乾燥8日の試料を除き,いず れも瞬時に黄土色に変色した。X線回折の結果も同様に,熟成7日,乾燥8日の 試料を除き,Ceは酸化されCe()の酸化物であるCeO<sub>2</sub>が確認された。



図3-2-4 X線回折プロファイルの熟成による変化(pH 8)



♦ : Ce(OH)<sub>3</sub>のピーク位置

図3-2-5 X線回折プロファイルの乾燥による変化(pH 8)





1,240倍





図3-2-6 SEM観察による写真(pH8,熟成0日間)









図3-2-7 SEM観察による写真(pH8,熟成25日間)

<u>pH 10</u>

表 3-2-4 に pH10 での各熟成期間で乾燥期間を変化させた試料の X 線回折による固相同定結果を大気中に取り出した後の試料の色と X 線回折結果を併せて表中に示す。

溶液中での BOX 内での 熟成期間 乾燥期間		雰囲気制御下 大		大気中
		X 線回折による同定結果	試料の色	X 線回折による同定結果
	0日	Ce(OH) <sub>3</sub>	黄色	$Ce(OH)_3$ , $CeO_2$
1日	1日	$Ce(OH)_3$	黄色	$Ce(OH)_3$
	7日	$Ce(OH)_3$	黄色	$Ce(OH)_3$
7日	0日	$Ce(OH)_3$	青色	$Ce(OH)_3$
	3日	$Ce(OH)_3$	青色	$Ce(OH)_3$
	7日	$Ce(OH)_3$	青色	$Ce(OH)_3$
21日	0日	$Ce(OH)_3$	青色	$Ce(OH)_3$
	7日	$Ce(OH)_3$	青色	$Ce(OH)_3$

表 3-2-4 各パラメータにおける X 線回折結果と大気中での試料の色 (pH 10)

・沈澱固相の同定および熟成期間依存性

図 3-2-8 に pH10 での熟成による沈澱の X 線回折プロファイルの変化を示す。 ここでは,乾燥の影響による固相の変化を排除するために,分離後速やかに測定 した試料を比較した。pH10 では,pH8 で認められた同定不能のピークは認められ ず,熟成初期から Ce(OH)<sub>3</sub>の明瞭なピークが認められる。熟成期間 7 日および 21 日のピークは,熟成期間 1 日のピークに比べ強度が大きく,シャープである。X 線回折試料調整等の差が全く無いとは言えないが,熟成により非晶質の結晶化あ るいは結晶度が高くなっていることが示唆される。ただし,36°,56.8~60°, 65.8°付近に Ce(OH)<sub>3</sub>以外のピークが認められるが,これらのピークの帰属を同 定することはできなかった。

・固液分離後の乾燥期間依存性

図 3-2-9 には 熟成期間 1 日および 21 日試料の乾燥時間依存性を例示するが, いずれの熟成期間の試料も乾燥による顕著なピークの変化は認められなかった。

・EPMA 観察

EPMA では, 熟成期間1日の試料(BOX内で約3週間程度乾燥させた試料)のみを観察,分析した。図 3-2-10 に示すように, 微細な粒子が網目状に連結して分

布しているのがわかる。

EPMA 分析の結果では,結晶中の元素は主として Ce であったが,Ce のほかに Na,CI,Si,AI,Mg,Ca の小さなピークが認められた。Na,CI については,沈 澱生成時の濁液に含まれていたものがわずかに析出したもの考えられる。Si,AI, Mg,Ca は試料下のガラス板によるもの,Au は金蒸着による金であると推定され る。

・大気中での試料観察 / X 線回折

熟成期間1日の試料では,いずれの乾燥期間の試料も黄色に変色したが,熟成 期間7日以降の試料では,いずれの乾燥期間の試料も青色を呈していた。また, X線回折の結果では,熟成期間1日,乾燥なしの試料においてのみCeO2のピーク が認められた。pH8での結果と併せて考えると,大気中での黄色系への変色は, 固相中でのCe()の生成を示すものであり,熟成期間1日,乾燥期間1日および 7日の試料では,試料中のCeの酸化は起きているが,X線回折で認められる量の CeO2の生成が起きていないと解釈することができる。また,試料中のCe()が, 結晶性のCe(OH)3中に存在する場合には安定で,Ce()からCe()への酸化は起 こり難いことがわかった。

<u>pH 13</u>

図 3-2-11 に, pH13 において 42 日間熟成した試料の固液分離直後と,7 日間乾燥後の試料の X 線回折プロファイルを示す。

pH13 では熟成時間の変化に関するデータは得ていないが,熟成期間 42 日後には,Ce(OH)<sub>3</sub>の結晶性の良いピークが認められている。乾燥期間の影響は認められない。

その他の分析(SEM/EPMA 観察,大気中でのX線回折等)は実施しなかった。

表 3-2-5 に以上の結果をまとめる。

観察項目 pH	初期沈澱固相	熟成期間の影響	乾燥期間の影響
8	不明(未同定 ピークあり)	不明ピークがより鮮明に現 れる。	長期熟成期間の場合 は乾燥により Ce(OH) <sub>3</sub> の生成の傾向が認め られる。
10	Ce(OH) <sub>3</sub>	熟成により,回折ピークが 成長する傾向がある。	乾燥による変化は認 められない。
13*	熟成 42 日にお	いて Ce(OH)₃を生成する。	乾燥による変化は認 められない。

表 3-2-5 Ce()沈澱固相の pH, 熟成, 乾燥の影響

\* 熟成期間を変えた試験は未実施

本項での試験の結果をまとめると、Ce()の水酸化物の沈澱生成については, pH8の条件では同定不能の沈澱が生成したが,乾燥にともなって Ce(OH)<sub>3</sub>に変化 する傾向が認められた。このことから初期生成物は,不安定な含水の Ce 含有固 相であると推定される。pH10以上の条件では,初期から Ce(OH)<sub>3</sub>の生成が認めら れ,熟成により安定化が進み,大気中で酸化の影響を受け難くなることがわかっ た。

pH が高い方が Ce(OH)<sub>3</sub> がより安定に生成するという結果は,高 pH 条件(=OH 濃度が高い条件)の方が Ce(OH)<sub>3</sub>の過飽和が大きく,Ce(OH)<sub>3</sub>を生成しやすい条件 であることと整合する。また,試料の乾燥の影響については,溶液中で Ce(OH)<sub>3</sub> が十分に生成している場合には,その影響は認められなかったが,Ce(OH)<sub>3</sub>の結 晶が十分に成長していない試料では,脱水による結晶化の促進が起こったものと 推定される。

なお, 価の酸化物(Ce<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)の生成については,本試験条件では認められなかった。



図3-2-8 X線回折プロファイルの熟成による変化(pH 10)


図3-2-9 X線回折プロファイルの乾燥による変化(pH 10)







図3-2-11 X線回折プロファイル(pH13)

## 3.3 セリウム()試験

1章においても議論したように 価アクチノイドは,水酸化物あるいは含水酸 化物よりも結晶性の酸化物が熱力学的に安定であり,水溶液中での熟成により ThO<sub>2</sub>の結晶化が進むことを示した試験例[2]も存在する。しかしながら,Thの試 験では低 pH での昇温(90)条件のみであり,より多くの元素で,様々な条件で の知見の充足が求められている。本項では,Ce()を用いた水酸化物/酸化物生 成挙動を調べ,前項のCe()の結果と併せて議論する。

### 3.3.1 実験

既存の熱力学データ[3]では、大気条件でのアルカリ側水溶液では、Ce()の 化学種が安定であると推定されることから、酸化還元に関しては雰囲気等の制御 を行なう必要はないと考えられる。また、大気中の炭酸の影響については、Ce に対する熱力学データが不足しているために評価が困難であるが、化学的挙動が 類似すると考えられるアクノイド()の熱力学データ[4]を用いると、溶液中で の炭酸錯体生成の可能性は否定できない。また、固相生成に対する炭酸の影響も データの欠除の為に明確な判断は困難であるが、アクチニド 価に対しても、炭 酸塩や水酸化炭酸塩の熱力学データが整備されておらず、 価に比べ 価のラン タノイド及びアクチノイドは炭酸塩や水酸化炭酸塩を形成しにくいものと推定 される。これらのことから Ce()に着目し、Ce()の水酸化物/酸化物沈殿の生 成を目的とした本試験においては、実験の操作性等を考慮すると、雰囲気制御下 で試験を実施することは得策ではないと判断し、大気条件下で実験を行うことと する。

pH については, Ce()の試験と同様に本試験においても pH8,10,13 の 3 条件 を設定する。さらに,ThO2 固相の結晶化が高温条件下(90)でアモルファスか ら結晶性固相に変化するというデータ[3]があることから,本試験においても結 晶化に与える温度影響を確認するために,pH10の条件において,熟成溶液温度を 室温,60 および 90 とする 3 条件で試験を実施する。なお,Ce()を含有する 試薬として,水に易溶で Ce が 価で安定な硝酸アンモニウムセリウム (NH4)2Ce(NO3)6 を用いることとした。試験条件を表 3-3-1 に示す。

沈殿生成溶液水素イオン濃度(pH)	8	10	13			
沈殿生成溶液温度( )	室温のみ	室温,60, 90	室温のみ			
硝酸アンモニウムセリウム水溶液濃度	0.1 mol/L in $H_2O$					
pH 調整剤濃度 (水酸化ナトリウム水溶液濃度)	1 mol/L					
溶液中での熟成期間(日間)	0 ~ 140					

表 3-3-1 試験条件

固相の同定は、本試験においてもX線回折を用いることとした。しかしながら, Ce(OH)4は大気中で不安定であり乾燥により容易にCeO2に変化する。このことは, 前項のCe()の試験において,試料の状態によっては大気中の乾燥ですみやかに CeO2が生成したことからもかわる。したがって,溶液中での固相の熟成による固 相の変化を捉えるためには,試料を乾燥させない状態でサンプリングを行ない分 析する必要がある。本試験においては,後述する方法によるX線回折で固相の同 定および結晶化の程度を判定することとした。

1)沈澱の生成

試験手順は,3.2.1項に示したセリウム()価とほぼ同様であるが,すべての 作業を大気中で実施した。

- ・ 1000ml ビーカーに純水を 300ml 程度入れ,それをスターラーの上に置き,回 転子を入れ液面が少し凹む程度の速度で撹拌させる。
- ビーカーに電極をセットし,所定のpHになるようにエッペンドルフで水酸化 ナトリウム水溶液を入れる。
- ビーカ に定量ポンプ(GL Science 社製 PU 611)で0.1M-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>溶液
  を 1ml/min 程度の流量で滴下して行く。このとき,同時に別の定量ポンプで
  1M-水酸化ナトリウム水溶液も供給し,所定のpHを保つようにする。
- 0.1M-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>溶液を約 100ml 滴下し,所定の pH であることを確認した
  後,両方の定量ポンプを停止する。
- 溶液および固相をよく撹拌し,密閉式のガラス瓶またはセパラブルフラスコ に全量を移し熟成させる。室温の場合は密封して攪拌し,高温試験(60,90)の場合は密閉せずに上部に冷却器を取り付け,水の蒸散を防いだ。図 3-3-1 に装置の外観を示す。なお,高温条件での試験の場合は,沈澱の生成操作は

室温で実施し,滴下終了後に速やかにフラスコに移し,ホットスターラ に セットした。





図 3-3-1 沈殿熟成の様子

- ・ 所定期間経過後,懸濁液を約 60ml サンプリングする。
- ・ サンプリングした内の約 20ml を限外濾過し,液中のセリウムイオン濃度を ICP 発光分析法(パーキンエルマー社製 OPTIMA 3300XL型)により分析する。
- ・ 残りは 3000 rpm で約 3 分間遠心分離し,遠沈管底部のペースト状試料を X 線 回折に供する(下記参照)。
- 2) X 線回折方法および解析法の検討

余分な水を排除し,なおかつ試料の乾燥を防いだ状態で試料をX線回折に供す るために以下の方法を考案した。粉末X線回折用ガラス試料板(試料の量により 凹みの深さ(0.2mm,0.5mm)を使い分ける)の凹み部に遠心分離によりある程度 水分を除去したペースト状試料を,マイクロスパチュラなどで少し多めに入れ, 上からマイラー膜を測定表面が平になるように貼り測定する。これにはピーク位 置およびピーク強度が測定毎にわずかに変化してしまうという欠点があるが,ピ ークのシャープさの変化(アモルファスと思われるなだらかなピークがクリスタ ルのものと思われる鋭いピークへの変化)のみを確認するためであれば最も有効 であるものと思われる。また,マイラー膜のピークが出てしまうという欠点もあ るが,バックグラウンドとしてマイラー膜のみの測定を行えば特に問題は無いも のと思われる。さらに,マイラー膜のトップピークを基準に見れば試料測定毎の ピーク位置のずれを修正することができるものと思われる。

各パラメータにおけるサンプルの結晶化度を比較するための評価指標として, トップピーク強度とその半値幅の比を使用することとした。結晶化度評価指標値 の算出のためのデータ加工は,回折角のズレ補正,バックグラウンドの除去,平 滑化,0.5°刻みでの平均化を行った。以下にデータ加工の方法について記す。

回折角のズレ補正:

測定試料表面はマイラー膜を貼り,なるべく平面になるようにして測定してい るが,完全には平面にならず多少歪んでいる。そのため測定結果のトップピーク 位置が測定毎に多少異なる。そこで,全試料共通で使用したマイラー膜を基準物 質ピークとし,次の で述べるバックグラウンドデータのトップピーク位置に各 試料測定データのマイラー膜のトップピーク位置を合わせる。(単純に測定デー タを全体移動させる。)

バックグラウンドの除去:

試料板にマイラー膜のみを貼り付けたものを5個作製し,それぞれ1回ずつ測 定する。そして,測定したデータを平均し,マイラー膜全体の強度,トップピー ク位置などを決定する。これをバックグラウンドデータとし,このバックグラウ ンドデータを各試料測定データより単純に引き,バックグラウンドの除去とする。

平滑化:

単純移動平均を行う。2 , 0.01 ° 刻みで 100 点(中央の値を2回含む)の平 均化。

0.5°刻みでの平均化:

まで加工されたデータを2,0.5°刻みで単純移動平均(点数,範囲は平 滑化と同様)し,ピークトップ,そのピークの両裾の強度および回折角を求める。 上述のようにデータ加工を行った後,以下に記す手順で Excel 上にて結晶化度 評価指標値を算出した。なお,計算は CeO<sub>2</sub>(cr)の標準 XRD データにおける三強線 のピーク位置と同じ位置にあるピーク(3本)をそれぞれ計算し,その3本の平 均を1つのデータにおける結晶化度評価指標値とした。図 3-3-2 に今回の点の取 り方と本来の点の取り方を示す。

- i) ピークトップ位置に点 B, その両裾の極小値点 A, Cを取り,図 3-3-2のように A, B, Cの3点を直線で結ぶ。点 Bより垂直に線を降ろし,直線 A-Cと 交わるところに点 Dを取り,この点 Dと点 Bの距離をピーク強度とする。
- ii) 直線 B-D の中点に点 E を取り,強度の半値点とする。そして,点 E を通り, 直線 A-C と平行な線を引き,この線と直線 A-B の交点を F,直線 B-C との交点 を G とする。この直線 A-C と平行な直線 F-E-G の長さを半値幅とする。(正確 には,この 2 点の交点 F,G は生データとの交点でなければならないが,Excel での計算においては,それを求めることは困難であるため今回の方法を採用 した。また,手計算では本来の方法を用いた。図 3-3-2 参照。)
  - ) i~ii) で求められた強度とその半値幅を用いて,単純に"強度/半値幅" を結晶化度評価指標値とする。
- 例)半値幅 12,強度 120のA ピークと半値幅 5,強度 45のB ピークの結晶化度 を比較する。

A : 120 / 12 = 10 B : 45 / 5 = 9

A ピークの方が結晶化が進んでいることになる。

また,測定結果の生データを紙にプリントし,手動で上述のi)~)と同じ 計算を物差しで行った。なお,こちらの計算での点の取り方は本来の手法を用いた。

なお,この解析法では測定試料のピークが直線で結ばれた三角形に近い形,あ るいはピークの半値幅と直線で結ばれた三角形の半値幅の位置,距離が同等な場 合でなければ正しくピークを評価することはできず,この方法で結晶化度を算出 していった場合,ブロードなピークをシャープに,シャープなピークをブロード に見積もってしまうといった問題点がある。今後,簡単により正確な算出手法を 開発する必要がある。



- 3.3.2 結果
- ・溶液中の Ce 濃度

pH10の室温での試験において初期から1週間までの試料について,液中Ce濃度を測定した結果,ICP発光分析法測定の濃度測定下限値 0.2mg/L(約 1.4E<sup>-6</sup>MoI/L)未満であった。そのため,溶液中の濃度変化の議論ができないので, それ以降のすべてのサンプルの分析は行わないこととした。

・沈澱固相の同定および熟成期間依存性

全て沈澱生成の条件において,2 = 25~45°付近にハローピークと思われる ブロードなベースラインの盛り上がりが認められる。また,熟成初期の試料から CeO2のピーク位置にピークが認められた。CeO2以外の同定不能なピークは特に認 められなかった。

図 3-3-3~図 3-3-7 には,各溶液条件における熟成期間0日と熟成後の試料に ついて,X線回線像の生データと,データ処理後のピークプロファイルを示す。 データ処理後のピークプロファイルを見ると,いずれの試料でも0日では3つの ピークが連続的であるのに対し,熟成後の試料のピークは3つのピークが独立し てはっきりとしてくる傾向が認められる。

前項での議論に基づき,各熟成期間の試料についてデータ処理を行ない,結晶 化度指標値を導出した。表 3-3-2 に EXCEL による方法,表 3-3-3 に手計算による 方法で結晶化度指標値を導出した結果を示す。

塾成期間(日) 溶液条件	0	1	3	7	14	28	42	44	49	56	64	70	84	91	92	112	114	120	147
pH 8	3.57	1	-	4.16	5.17	6.41	-	-	6.48	10.81	-	-	-	-	7.61	-	-	-	-
pH 10	2.02	-	2.17	-	-	-	4.37	-	-	4.93	-	-	5.36	-	-	-	-	5.99	7.15
pH 10 (60 )	-	2.85	÷	4.28	4.06	2.41	-	4.14	-	-	-	2.98	2.87	-	-	-	4.25	-	-
pH 10 (90 )	-	2.78	-	3.55	2.70	2.81	-	2.93	-	-	-	2.75	2.46	-	-	-	2.67	-	-
pH 13	2.96	-	-	2.95	3.23	3.36	2.75	-	-	-	2.7	-	-	4.78	-	1.7	-	-	-

表 3-3-2 Excel 計算により求めた結晶化度指標値

表 3-3-3 手計算により求めた結晶化度指標値

孰成期間(日) 溶液条件	0	1	3	7	14	28	42	44	49	56	64	70	84	91	92	112	114	120	147
pH 8	1.70	-	-	2.39	2.04	2.34	-	-	3.11	2.24	-	-	-	-	2.61	-	-	-	-
pH 10	0.75	-	0.95	-	-	-	2.31	-	-	2.37	-	-	2.40	-	-	-	-	2.58	2.45
pH 10 (60 )	-	1.59	-	2.01	1.95	1.91	-	1.97	-	-	-	2.00	2.03	-	-	-	1.91	-	-
pH 10 (90 )	-	1.20	-	1.10	1.55	1.36	-	1.36	-	-	-	1.40	1.59	-	-	-	1.80	-	-
pH 13	0.82	-	-	0.99	1.07	0.74	1.27	-	-	-	1.62	-	-	1.74	-	1.70	-	-	-

図 3-3-8 には,結晶化度指標値の時間変化をグラフで示す。それぞれの結果を 一次式の近似直線で表した。一次式を式 3-3-1~3-3-10 に記す。

Excel 計算により求めた式

рΗ	8	:	y = 0	0.0548x + 4	4.3896	:	$R^2 =$	0.5433	(3-3-	1)
рΗ	10	:	y = 0	.0330x + 2	2.4374	:	$R^2 =$	0.9431	(3-3-2	2)
рΗ	13	:	y = 0	.0046x + 2	2.9844	:	$R^2 = 0$	0.0763	(3-3-3	3)
рΗ	10-60	C	:	y = 0.001	12x + 3.4	4250	:	$R^2 = 0.0$	0041	(3-3-4)
рΗ	10-90	)	:	y = -0.00	)42x + 3	.0219	:	$R^2 = 0$	.2782	(3-3-5)

# 手計算により求めた式

рΗ	8	:	y = 0	0.0080x + 2.064	47 :	$R^2 =$	0.3480	(3-3-	6)
рΗ	10	:	y = 0	0.0113x + 1.245	3:	$R^{2} =$	0.6646	(3-3-	7)
рΗ	13	:	y = 0	0.0088x + 0.848	30 :	$R^2 =$	0.8095	(3-3-	8)
рΗ	10-6	0	:	y = 0.0014x +	+1.8575	:	$R^2 = 0.1$	633	(3-3-9)
рΗ	10-9	0	:	y = 0.0044 x +	1.2189	:	$R^2 = 0.6$	580	(3-3-10)



図3-3-3 X線回折プロファイルの熟成による変化 (pH 8) : マイラー膜のピーク位置

(2500 ) 戦 

(sdo) 戦野



図3-3-4 X線回折プロファイルの熟成による変化 (pH 10)



図3-3-5 X線回折プロファイルの熟成による変化(pH 13):マイラー膜のピーク位置





-113-



図3-3-8 熟成による結晶化度指標値の変化

いずれの方法でも,室温の試験で pH の影響を比較すると, pH が低い方が高い 結晶度を示し,Excel 計算においては,結晶化度の変化(=直線の傾き)も pH が低い方が大きく傾向が認められる(図3-3-8)。温度の影響については,60 と 90 の違いは明確ではないが,いずれも室温より結晶化度が低く,結晶化度の熟 成による変化も加温条件の方が小さい傾向が認められる。

結晶化度の高い pH=8 の試料では,沈殿初期から他の試料よりも高い結晶度を示しており,熟成による結晶化には沈殿生成時の結晶状態が影響することを示唆している。

本項での試験結果をまとめると,Ce()の水酸化物/酸化物の沈澱については, 沈澱初期に非晶質のCe(OH)<sub>4</sub>と同時にCeO<sub>2</sub>の沈澱も形成され,熟成にともなって CeO<sub>2</sub>の結晶化が進む。このことは,X線回折によりCeO<sub>2</sub>ピークがよりシャープに なることから判断された。また,pHが低い方が高い結晶化度を示すとともに,結 晶化の進展速度も大きい傾向が認められた。加温条件での熟成では,室温に比べ 結晶化が進まない結果となった。

# 第3章の参考文献

- [1] 理化学辞典,第4版,岩波書店(1987)
- [2] 澁谷早苗,牧野仁史,吉川英樹,油井三和:"水酸化炭酸サマリウム(SmOHCO<sub>3</sub>)
  の溶解度測定と加水分解平衡定数の算出",動力炉・核燃料開発事業団技術 資料, PNC TN8410 95-031 (1995)
- [3] Pourbaix, M: "Atlas of Electrochemical Equilibria", Pergamon Press.(1966)
- [4] Yui,M., Azuma,J. and Shibata, M.: "JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-level Radioactive Waste Disposal System", JNC Technical report JNC TN8400 99-070. (1999)

#### 4 . 結論

高レベル放射性廃棄物(HLW)の地層処分の安全評価においては,天然バ リア中の地下水に放射性核種が漏出することを想定して,核種が生態圏へ 移行する過程を検討しなければならない。地下水中で核種の濃度を支配す るのは,難溶性の含水酸化物の溶解度である。含水酸化物は多くの場合, 熱力学的に不安定な非晶質の固体が生成し,時間とともにオキシ水酸化物 や酸化物に変化(結晶化)していくことが知られているが,この変化速度 については未解明な部分が多い。このため地層処分の安全評価では保守性 を考慮した上で,溶解度制限固相を溶解度が高い非晶質として仮定してい ることが多い。

研究が少なく未解明な部分が多い理由のひとつは,固相がどの程度結晶 質であるか非晶質であるかを定量化する方法が確立されていないことや, 沈殿物がバルクや雰囲気に敏感であるためその系統的な実験的研究が難し いなどにある。本研究では,上述の問題に対して端緒となすべく共同研究 を進め以下の知見を得た。

### (1) 非晶質水酸化鉄からゲータイトへの変化

アクチノイド等の放射性核種を扱うことは困難なので,基礎的な知見を 得るために,非晶質の水酸化鉄がゲータイト型オキシ水酸化鉄に変化する 過程に着目した。両者の割合を決定することを目的とし,結晶化分率 fcr を定義した。fcrの定量化に熱重量(TG)法を提案した。この方法は,非晶質 水酸化鉄とゲータイト型オキシ水酸化鉄の熱分解温度の差を利用し,結晶 の長距離的規則性の増大に依存せず,結晶化分率のみを反映させることが できる。TG 法を検証するために,試料混合によって検量線を作成して, 結晶化分率 fcrを求め,その妥当性を示した。

また,TG 法を用いてゲータイト型オキシ水酸化物への変化速度につい て検討を加えた。その結果,熟成の初期の誘導期を除き非晶質分率 fam の 1 次に比例する速度式によってゲータイト型オキシ水酸化物への変化速度 を概ね説明することができた。これは既存の研究に調和的であった。誘導 期の長さには,攪拌や pH,温度に対して依存性があった。また,pH 11 の水酸化ナトリウム溶液中での結晶化速度の温度依存性を調べ,誘導期を 除いて1次の速度式で近似したみかけの速度定数 kをアレニウスプロット してみかけの活性化エネルギーを求めたところ,48 kJ/mol となった。さらに 25 での pH 依存性を調べたところ,pH 11 から pH 13 の領域で [OH-] に対して,約 0.5 次の依存性を持つことがわかった。また固相量が少ない 条件においては,熟成中の固液比によって,結晶化速度に変化が現れ,非 晶質鉄水酸化物の溶解,再沈殿を経てゲータイトに変化することが示唆さ れた。

(2) セリウム()()の沈殿生成とその熟成時の化学形の変化

pH 8, pH 10 および pH 13 において,おのおの沈殿生成を行い,各 pHにおいて液相での熟成期間を変えて,沈殿物のX線回折を行った。 その結果,高pHでは,沈殿生成直後から Ce(OH)3の結晶が生成するこ と, pH が中性付近になると,溶液中での Ce(OH)3 結晶の生成は認めら れず,雰囲気制御下(Ar 雰囲気)で乾燥させることにより,非晶質な Ce(OH)₃が結晶化していくことが明らかになった。また,空気乾燥を行 うと, CeO2 が生成することを確認した。一方, Ce()の場合について も検討を加えた。Ce(OH)4の沈殿生成を室温 pH 8,10 および 13 で行い, 各 pH において沈殿を熟成させ,その間の X 線回折を適宜測定した。ま た, pH 10 の場合については, 室温の他に 60 および 90 に加温した 試験も行った。その結果,4 価では,熟成により非晶質な Ce(OH)₄から 結晶質な CeO2 に変化し、その速度は、pH が中性付近で大きく、pH が 大きい場合や,温度が高い場合には速度は小さくなる傾向にあることが 明らかになった。また,沈殿生成時には非晶質な Ce(OH)₄に加え一部 CeO2 が既に生成し、その生成量は、上述の速度が大きい場合に、相対 的に大きいという傾向を示した。高 pH において必ずしも結晶化速度が 大きくならない理由として,固相の初期状態の違いが考えられる。温度 の依存性についても結晶化に伴う再溶解,再沈殿など複合反応を考える と必ずしも温度の上昇に伴い結晶化が進まないことも考えられ,その傾 向は Fe(OH)3の FeO(OH)への結晶化機構における温度依存性から得た 活性化エネルギーが 50kJ/mol 程度と通常の化学反応よりは小さく,吸 着等の反応と複合している結果と調和している。

熱力学的に安定な化学形に関する考察によれば,Ce()は水酸化物がより安定で,Ce()は酸化物がより安定になると予測され,本研究によりそのことを確認することができた。また,沈殿時に生成する固相の化

-118-

学形およびこれが熟成により変化するかどうかを pH や温度を種々設定 して調べ,その傾向を把握した。さらに試料を水溶液から取り出して水 の活量を減らした場合にどのような変化が起こるかについては,処分場 環境における酸化還元フロントの不均一性について考える際にも重要 な知見となる。