

Nd³⁺添加リン酸カルシウムガラスの構造と熱特性

大川政志*¹, 黒田晴華*¹, 尾原幸治*²

Structural and Thermal Investigation of Nd³⁺-Doped Calcium Phosphate Glasses

OOKAWA Masashi*¹, KURODA Haruka*¹, OHARA Koji*²

Abstract: Structure and thermal properties of (50-x/2)CaO-(50-x/2)P₂O₅-xNd₂O₃ (x=0, 2.0, 3.66) glasses were investigated by PDF analysis and DTA. T_g increased from 533 °C to 556 °C and T_c from 657 °C to 700 °C with Nd₂O₃ addition. P-O distance remained constant at 153 pm, preserving PO₄ tetrahedra. Difference PDF revealed Nd-O bonds at 235-237 pm, consistent with NdPO₄ crystals. Short-range M-O distances decreased (242→241 pm) while medium-range peaks increased (356→363 pm), showing contrasting behavior. This indicates distinct Nd³⁺ incorporation compared to Ca²⁺. Medium-range structural changes correlated with thermal property enhancement, demonstrating hierarchical structure-property relationships in rare-earth-doped phosphate glasses.

Key Words: Calcium Phosphate Glass, Pair Distribution Functions, Neodymium Oxide

1. 緒言

原子力発電所から排出される使用済核燃料は、再処理工程においてウランやプルトニウムが分離・回収される。この過程で発生する高レベル放射性廃液 (HLLW) には、核分裂生成物 (FPs) やマイナーアクチノイド等の放射能濃度の高い元素が含まれている。特に、HLLW 中にはネオジム (Nd) をはじめとする希土類元素が多量に含まれており、これらは長期間にわたり人間環境から隔離する必要がある[1]。現在、我が国を含む多くの国では、これらの廃液をガラス原料とともに熔融し、キャニスター内で固化させた「ガラス固化体」として地層処分する方針が採られている。

ガラス固化体には、放射性物質の長期的な封じ込め能力に加え、高い減容性、化学的耐久性、機械的強度、および崩壊熱除去のための熱伝導性が求められる。現在、標準的に使用されているホウケイ酸ガラスは、化学的耐久性に優れる一方で、リン (P) や硫黄 (S)、および一部の希土類元素の溶解度が低いという課題がある。特に P₂O₅濃度が増加すると相相が生じるため、廃棄物の充填率 (廃棄物含有量) を制限せざるを得ず、結果として固化体の発生本数が増加する問題がある。

これに対し、リン酸塩ガラスは、ホウケイ酸ガラスと比較してより多様な元素を高濃度に固溶できる特性を有しており、特に希土類元素などの取り込みに適していることから、次世代の固化媒体として注目されている[1]。

ガラスは結晶のような長距離秩序 (周期構造) を持たず、短距離秩序 (Short-range order) および中距離秩序 (Medium-range order) によって特徴づけられるアモルファス構造を有する[4]。さらに、酸化物ガラスの構造を理解する上で、酸素原子の結合状態は極めて重要である。酸素は主に、網目形成カチオン (Si や P など) 同士を連結し骨格を形成する「架橋酸素 (Bridging Oxygen: BO)」と、網目修飾カチオン (アルカリ金属やアルカリ土類金属など) とイオン結合し網目を切断する「非架橋酸素 (Non-bridging Oxygen: NBO)」の2種類に大別される[2]。ガラス中に修飾酸化物を添加すると、BOの結合が切断されてNBOが生成され、カチオンはNBO近傍に配置されることで電荷補償を行う[2]。

ここで、本研究で扱うリン酸塩ガラスと、一般的なケイ酸塩ガラス (ホウケイ酸ガラスの母体) の構造的差異について簡単に述べる。ケイ酸塩ガラスの基本単位である SiO₄四面体では、ケイ素 (Si⁴⁺) が4つの酸素と単結合し、すべての頂点を共有した3次元的な網目構造を形成する。一方、リン酸塩ガラスの基本単位である PO₄四面体においては、中心原子であるリン (P⁵⁺) が5価であるため、4つの酸素のうち1つは二重結合性の末端酸素として存在する[2,6]。この二重結合酸素は通常、網目形成 (架橋) には寄与しない[2]。そのため、リン酸塩ガラスはケイ酸塩ガラスに比べて架橋可能な酸素数が構造的に少なく、3次元的な剛直な網目よりも、鎖状や環

*1 物質工学科

Department of chemistry & Biochemistry

*2 島根大学エネルギー工学部

Shimane University, Faculty of material for energy

状の構造といった低次元の異方性構造をとりやすい特徴がある[2]。リン酸塩ガラスにおいては、この柔軟な鎖状構造の隙間や末端に、廃棄物由来の金属イオンを多量に受容できると考えられており、その構造解明は重要である[1,2]。

高レベル放射性廃液中には多量の希土類元素が含まれており、これらを高濃度に含有させた際のガラス構造の変化を理解することは、固化体の性能評価において不可欠である。特に、廃液中で最も存在比の高い希土類元素であるネオジム (Nd) は、3 価の原子価をとり、ガラス構造中の NBO と相互作用することで物性に大きく影響すると考えられる。

そこで本研究では、耐水性研究で一般的に用いられるリン酸カルシウムガラスを母材とし、Nd³⁺イオンを添加した際の構造変化を調査する。熱分析 (DTA) および広角 X 線散乱 (WAXS) 測定による二体分布関数 (PDF) 解析を用い[3,5]、短距離から中距離におよぶ原子配列の変化と、それがガラス転移温度等の熱的特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

2.1 試料作製

本研究では、リン酸二水素カルシウム一水和物 (Ca(H₂PO₄)₂・H₂O)、酸化ネオジム (Nd₂O₃)、および炭酸カルシウム (CaCO₃) を試薬として用いた。ガラス試料は、(50-x/2)CaO-(50-x/2)P₂O₅-xNd₂O₃ (x=0, 2.0, 3.66) の組成で調製した。また、比較のため、Nd₂O₃の代わりに CaCO₃を用いて NBO の割合を揃えた Ca ガラス (51.49CaO-48.51P₂O₅, x=2.00 相当) も合成した。

合成手順として、まず原料である Ca(H₂PO₄)₂・H₂O と Nd₂O₃または CaCO₃を所定の組成比で秤量し、十分に混合した。次に、混合物を白金るつばに充填し、電気炉を用いて 1200 °C で 2 時間溶融した。溶融後、試料を室温まで放冷することでガラスを得た。合成したガラス試料の構造および熱的特性を評価するため、熱分析および広角 X 線散乱測定による二体分布関数解析を実施した。

2.2 熱分析

熱分析 (DTA-TG) では、示差熱重量同時測定装置 (NEXTASTA300、日立ハイテクサイエンス社製) を用いて、ガラスのガラス転移温度 (T_g: glass transition temperature)、結晶化温度 (T_c: crystallization temperature)、および融解温度 (T_m: melting temperature) を測定した[3]。測定には約 10 mg の試料を白金パン (φ5.0 mm) に充填し、窒素気流 (100 mL/min) 雰囲気下で 50-1000 °C の温度範囲を昇温速度 5 °C/min で加熱した。

2.3 広角 X 線散乱測定

広角 X 線散乱 (WAXS) 測定による二体分布関数 (PDF) 解析では、ガラスの原子配列に関する情報を得るため[4,5]、粉末試料を石英キャピラリー (内径 1.0 mm) に充填し、島根大学所有の Rigaku SmartLab を用いて測定を行った。本装置は、回転対陰極式 X 線発生装置、Ag 線源対応楕円面多層膜ミラー (集光ミラー)、および高エネルギー対応一次元半導体検出器を備えている。X 線源として Ag K α 線 (エネルギー: 22.148 keV、波長: 55.99 pm) を使用した[5]。

測定は、3-51° の角度範囲を 0.2° ステップで 1 回測定し、50-156° の角度範囲を 0.4° ステップで 2 回測定してその平均を取得した。総測定時間は 22 時間 52 分 37 秒であった。得られた散乱パターンから、バックグラウンドおよびコンプトン散乱を除去し、試料の干渉性散乱成分を抽出した。次に、構造因子 S(Q) を算出し、以下の式によりフーリエ変換を行い、二体分布関数 G(r) (Pair Distribution Function: PDF) を得た[5]。G(r) は原子間距離 r における原子対の存在確率を表す関数である。

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ = 4\pi r \rho_0 (g(r) - 1)$$

本研究では、Q_{min} は 1.17、Q_{max} は 22 とした。

3. 結果

3.1 熱分析

Fig. 1 に、(50-x/2)CaO-(50-x/2)P₂O₅-xNd₂O₃ (x=0, 2.0, 3.66) ガラスおよび比較試料である Ca ガラス (51.49CaO-48.51P₂O₅) の DTA 曲線を示す。各試料において、ガラス転移に伴う吸熱シフト、結晶化による発熱ピーク、および融解による吸熱ピークが明瞭に観測された[3]。融解ピークは T_c で生成した結晶相の融解に対応するものであり、本研究ではガラス状態の構造と熱的特性に焦点を当てるため、融解温度については詳細な検討を行わない。

Nd₂O₃ 添加量の増加に伴い、ガラス転移温度 (T_g) は系統的に上昇する傾向が観測された。Nd₂O₃ 無添加試料 (x=0) では 533 °C であったのに対し、x=3.66 では 556 °C を示し、約 23 °C の上昇が認められた。結晶化温度 (T_c) についても同様に、x=0 では 657 °C、x=3.66 では 700 °C と約 43 °C の上昇が観測された。

ガラスの熱的安定性を評価する指標である $\Delta T (=T_c - T_g)$ は、x=0 では 124 °C であったのに対し、x=2.0 では 151 °C と最大値を示し、x=3.66 では 144 °C であった[3]。Nd₂O₃ の添加によって ΔT が増加する傾向が認められ、これはガラス

が結晶化する前により広い温度範囲で安定に存在できることを示している。比較試料である Ca ガラスは、 $T_g = 537$ °C、 $T_c = 665$ °C、 $\Delta T = 128$ °C を示し、 $x = 0$ の試料と類似した熱的特性を示したが、Nd₂O₃ 含有ガラスよりも低い T_g および T_c を示した。以上の結果から、Nd₂O₃ の添加はリン酸カルシウムガラスの熱的特性に顕著な影響を及ぼすことが明らかとなった。

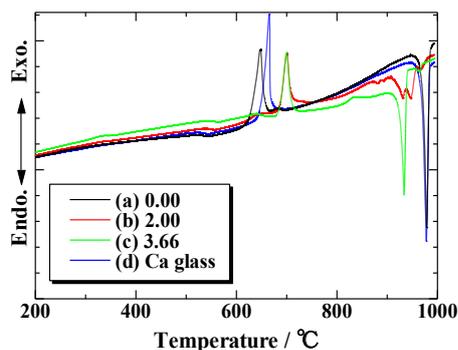


Fig. 1 (50-x/2)CaO-(50-x/2)P₂O₅-xNd₂O₃ (x=0, 2.0, 3.66) ガラスおよび Ca ガラス (51.49CaO-48.51P₂O₅) の DTA 曲線

3.2 PDF 解析

3.2.1 短距離領域 (300 pm 以下)

Fig. 2 に各試料の $G(r)$ を示した。短距離領域での $G(r)$ のピークを同定するため、各イオンの Shannon イオン半径 [7] (P^{5+} : 31 pm (IV 配位)、 O^{2-} : 124 pm、 Ca^{2+} : 114 pm (VIII 配位)、 Nd^{3+} : 112 pm (VIII 配位))、先行研究におけるガラス中の結合距離 (P-O: 154 pm、Ca-O: 240-245 pm [8])、リン酸カルシウムおよびリン酸ネオジム結晶における原子間距離 (β -TCP: P-O 154 pm、Ca-O 240 pm; Xenotime 型 NdPO₄: P-O 153 pm、Nd-O 237 pm [9]) を参照した。

$x = 0$ ガラスでは、153 pm (P-O 結合) [6,18] および 242 pm (Ca-O 結合) [8] にピークが観測された。差分 PDF 解析により、Nd₂O₃ 添加ガラスにおいて 235-237 pm に Nd-O 結合の形成が確認された。これらの距離は、Xenotime 型 NdPO₄ 結晶における Nd-O 距離範囲 (235-240 pm) [9] と一致した。M-O 結合距離の短縮 (242 pm \rightarrow 241 pm) は、Ca-O 結合と Nd-O 結合の重畳として考えられる。対照実験として作製した Ca ガラスでは、242 pm のピークが $x = 0$ ガラスと同じ値を示し、 $x = 2.0$ ガラスより 1 pm 大きい値を示した。

3.2.2 中距離領域 (300 pm 以上)

$x = 0$ ガラスでは約 356 pm および約 462 pm にピークが観測された [2,5]。Nd₂O₃ 添加により、これらのピークは系統的に高距離側へシフトした ($x = 2.0$: 361 pm, 464 pm; $x = 3.66$: 363 pm, 465 pm)。Ca ガラスでは 357 pm および 460

pm のピークが観測され、 $x = 2.0$ ガラスと比較してそれぞれ約 4 pm 小さい値を示した。

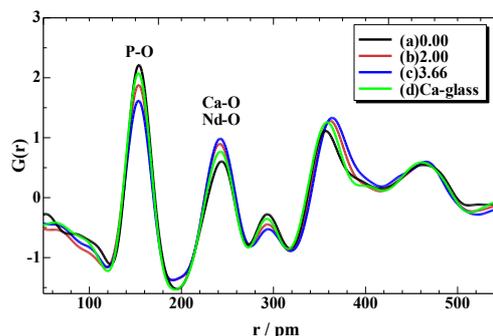


Fig. 2 (50-x/2)CaO-(50-x/2)P₂O₅-xNd₂O₃ (x = 0, 2.0, 3.66) ガラスおよび Ca ガラス (51.49CaO-48.51P₂O₅) の二体分布関数 $G(r)$

3.2.3 差分 PDF 解析

Nd₂O₃ 添加による構造変化をより明確に抽出するため、基準組成 ($x = 0$) に対する差分 PDF 解析を実施した。Fig. 3 に、 $\Delta G(r) = G(r)_x - G(r)_0$ として定義される差分 PDF を示す。黒線は $x = 2.0$ 、赤線は $x = 3.66$ の差分を表す。

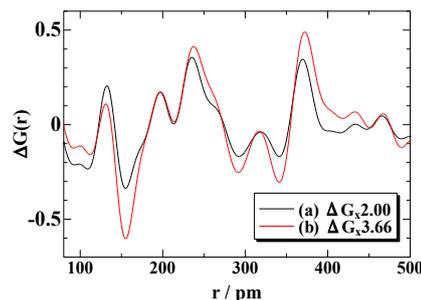


Fig.3 差分 PDF プロファイル (a) $\Delta G_{x=2.00}$ (b) $\Delta G_{x=3.66}$

記号の詳細は本文に記載

差分 PDF 解析において、235-237 pm 付近に明瞭な正のピークが観測された。この正のピークは Nd-O 結合の形成を示しており、その距離は Xenotime 型 NdPO₄ 結晶における Nd-O 距離範囲 (235-240 pm) [9] と一致した。差分 PDF 解析における負のピークは基準組成と比較した原子間距離または配位数の減少を、正のピークは増加を示す。このことから、Nd³⁺ がガラスネットワーク中で Ca^{2+} とは異なる局所構造を形成していることが示された。

また、中距離領域においても差分 PDF に特徴的な変化が観測され、Nd₂O₃ 添加量の増加に伴い、その変化が系統的に増大する傾向が認められた。これは、Nd³⁺ 添加が中距離構造にも影響を及ぼすことを示している。

4. 考察

4.1 Nd₂O₃ 添加による構造変化

PDF 解析により、Nd₂O₃添加に伴う階層的な構造変化が明らかになった[5]。短距離領域では、P-O 結合距離 (153 pm) が組成によらず一定であり[6,8]、PO₄四面体がガラスネットワークの基本構造単位として保持された[2]。一方、Fig. 3 に示す差分 PDF 解析により 235-237 pm に Nd-O 結合の形成が確認され、これらの距離は Xenotime 型 NdPO₄結晶における Nd-O 距離範囲 (235-240 pm) [9]と一致した。このことから、Nd³⁺がガラスネットワーク中で明確な配位環境を形成することが示された。M-O 結合距離の短縮 (242 pm → 241 pm) は、Ca-O 結合と Nd-O 結合の重畳として考えられる。

中距離領域では、Nd₂O₃添加量の増加に伴い、ピーク位置が系統的に高距離側へシフトした (356 pm → 363 pm, 462 pm → 465 pm) [2,5]。対照実験として作製した Ca ガラスでは、中距離領域のピーク位置が Nd 添加ガラスより小さく (357 pm, 460 pm)、Nd³⁺添加による構造変化が単純な Ca²⁺増加とは異なることが明らかになった。

本研究で得られた重要な知見は、短距離構造では結合距離の短縮 (Nd-O < Ca-O) が観測される一方で、中距離構造では系統的な拡大が観測されたという対照的な挙動である。Nd³⁺のイオン半径 (112 pm) [7]は Ca²⁺ (114 pm) [7]よりわずかに小さいにもかかわらず、中距離構造が拡大したことは、イオン半径という幾何学的因子だけでは説明できない。この現象は、Nd³⁺と Ca²⁺のイオン価数の違いに起因する電場強度 ($F = Z/a^2$, Z : 電荷, a : 陽イオンと陰イオンの半径の和) の差が関与している可能性があるが、詳細なメカニズムについては今後の検討が必要である。

4.2 構造変化と熱的特性の相関

PDF 解析で明らかになった構造変化は、熱分析で観測された熱的特性の系統的変化と相関している[3, 5]。T_g は x=0 の 533 °C から x=3.66 の 556 °C へ約 23 °C 上昇し、T_c は 657 °C から 700 °C へ約 43 °C 上昇した。

特に、中距離構造の系統的な拡大と T_g の上昇との間には明確な相関が認められる。Nd₂O₃添加量の増加に伴い、中距離領域のピーク位置が系統的に増加し (約+5 pm → 約+7 pm)、それに対応して T_g も系統的に上昇した (+14 °C → +23 °C)。この相関は、中距離構造の変化が T_g 上昇に関連していることを示唆している[3]。本研究により、Nd³⁺添加がリン酸カルシウムガラスに及ぼす影響について、以下の構造-物性相関が明らかになった。短距離構造レベルでは、PO₄四面体構造が保持されつつ、Nd-O 配位環境が新たに形成される (235-237 pm) [2, 9]。中距離構造レベルでは、ピーク位置が系統的に増加し (356 pm → 363 pm)、PO₄四面体の配列が変化する[2, 5]。これらの構造変化が、T_g および T_c の上昇と相関しており、異なる空間スケールでの構造変化が相互に関

連していることが示された。

5. 結論

(50 - x/2)CaO-(50 - x/2)P₂O₅ - xNd₂O₃ガラスの PDF 解析と熱分析により、Nd₂O₃添加がガラス転移温度を約 23 °C、結晶化温度を約 43 °C 上昇させることを明らかにした。P-O 結合距離 (153 pm) は一定で PO₄四面体が保持され、Nd-O 結合 (235-237 pm) が形成された。短距離構造の収縮と中距離構造の拡大という対照的な挙動が観測され、中距離構造の変化が熱的特性の向上と相関することが示された。

謝 辞

本研究は令和 6 年度原子力育成事業・学生研究課題の研究経費によって行われた。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] 天本一平, 明珍宗孝, 福井寿樹: リン酸系ガラスによる放射性廃棄物固化技術, NEW GLASS, 22, 2, 2007, pp.21-26.
- [2] 福井聡史: スズリン酸塩系ガラスの物性と構造解析, 博士論文, 岡山大学大学院環境生命科学研究科, 2016, 295p.
- [3] 菅原透: ガラスの熱分析, NEW GLASS, 110, 2013, pp.39-49.
- [4] 尾原幸治: X 線回折のハローって何?, NEW GLASS, 31, 2, 2016, pp.24-26.
- [5] 小原真司, 尾原幸治: 高エネルギー X 線を用いた非晶質物質の精密構造解析, 日本結晶学会誌, 64, 1, 2022, pp.50-56.
- [6] Y. M. Moustafa, K. El-Egili: Infrared spectra of sodium phosphate glasses, J. Non-Cryst. Solids, 240, 1, 1998, pp.144-153.
- [7] R. D. Shannon: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallogr. Sect. A, 32, 1976, pp.751-767.
- [8] E. Matsubara, Y. Waseda, M. Ashizuka, E. Ishida: Structural study of binary phosphate glasses with MgO, ZnO, and CaO by X-ray diffraction, J. Non-Cryst. Solids, 103, 1, 1988, pp.117-124.
- [9] N. Clavier, R. Podor, N. Dacheux: Crystal chemistry of the monazite structure, J. Eur. Ceram. Soc., 31, 6, 2011, pp.941-976.