

令和4年度
原子力規制庁技術基盤グループ-原子力機構安全研究・防災支援部門
合同研究成果報告会

メソポーラスシリカの表面電荷及び 界面静電反応に対する空隙サイズ効果

令和4年11月22日

原子力規制庁長官官房技術基盤グループ
放射線・廃棄物研究部門

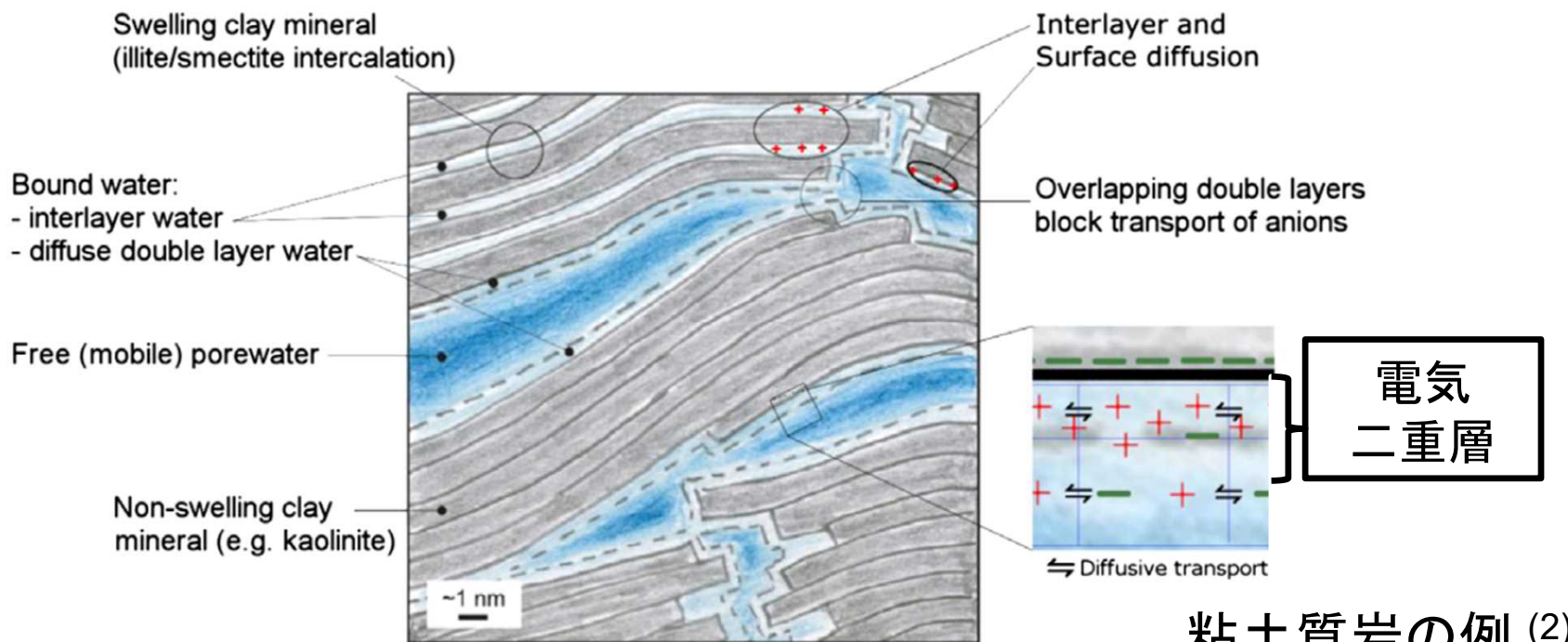
室田 健人

本資料で示した内容は原子力規制庁と東京大学との共同研究の成果である。
本資料は以下の論文に基づいて作成され、引用元が示されていない全ての図表は以下の論文からの引用である。
Murota, K., Saito, T., "Pore size effects on surface charges and interfacial electrostatics of mesoporous silicas",
Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 24, pp. 18073–18082, 2022.



背景：岩石中の微小な空隙での放射性核種の吸着

- 岩石表面への吸着を伴う放射性核種の移行評価
- ナノメートルオーダーの微小な空間とより大きな空間とで水の性質やイオンと岩石表面との相互作用が異なることが近年報告されている (1)
- 従来の吸着モデルでは、空隙のサイズは考慮されていない



(1) Zachara, J. *et al. Environ. Sci. Technol.* **50**, 2811–2829 (2016).

(2) Appelo, C. A. J., Van Loon, L. R. & Wersin, P. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 1201–1219 (2010).



目的

疑問

- 空隙サイズは核種の吸着にどのように影響するのか？
- 影響があるとすれば、その原因は何か？



まずは静電的な吸着に着目

- プロトンの吸着：静電反応のみで起こる
→表面電荷密度として測定可能
- ←微小な空隙の表面電荷密度への影響は意見が分かれる⁽¹⁻³⁾

異なるサイズの空隙中の表面電荷密度を調べることで、空隙のサイズが界面静電反応に与える影響を明らかにする

天然の岩石：複雑な形状と多様なサイズの空隙を持つ

⇒ 模擬物質として空隙構造の単純なメソポーラスシリカを使用した実験を実施

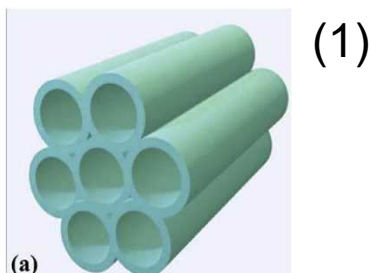
(1) Goyne, K. W. et al. *J. Porous Mater.* **9**, 243–256 (2002).
(2) Wang, Y. et al. *J. Colloid Interface Sci.* **254**, 23–30 (2002).

(3) Baca, M., Carrier, X. & Blanchard, J. *Chem. - A Eur. J.* **14**, 6142–6148 (2008).



メソポーラスシリカの概要

MCM-41
(M3.4, M6.8, M12.4)



SBA-15
(S7.1, S7.9, S8.2)



	M3.4	M6.8	M12.4	S7.1	S7.9	S8.2
メソポア径(nm)	3.4	6.8	12.4	7.1	7.9	8.2
比表面積合計 (m ² /g)	622	628	431	456	481	535
マイクロポア (<2nm)	32	414	94	232	246	252
メソポア (>2nm)	589	214	337	224	236	284

メソポア: 径が2-50 nm

マイクロポア: 径が2 nm以下

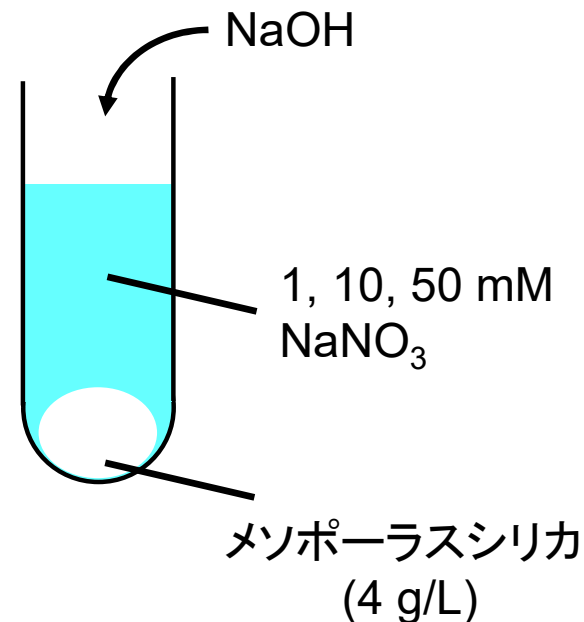
ガス吸着試験の結果をNLDFT法によって解析して算出



バッチ滴定試験

- NaNO_3 でイオン強度を1, 10, 50 mMに調整した溶液に異なる量の NaOH を加え5日後のpHを測定
- 加えた NaOH 濃度、液相のケイ酸塩濃度、測定pHを基に表面電荷密度を計算

$$\sigma_0 = \frac{F}{SSA m_{\text{silica}}} \left\{ \left(\frac{K_w}{\alpha C_{\text{NaOH}}} - 10^{-\text{pH}} \right) - \left(\alpha C_{\text{NaOH}} - \frac{K_w}{10^{-\text{pH}}} \right) + \alpha C_{\text{SiO}(\text{OH})_3^-} \right\}$$





空隙内部での表面錯体モデル

- 電気二重層の電位分布をStern層と拡散層にモデル化

Stern層: 表面近傍の水が構造化した領域
表面電荷密度 $\sigma_0 = C(\psi_0 - \psi_{\text{OHP}})$

静電容量 (C) をフィッティングで最適化

⇒ 表面近傍の水の状態と空隙径を関連付け

拡散層: 円筒座標系Poisson-Boltzmann式でモデル化

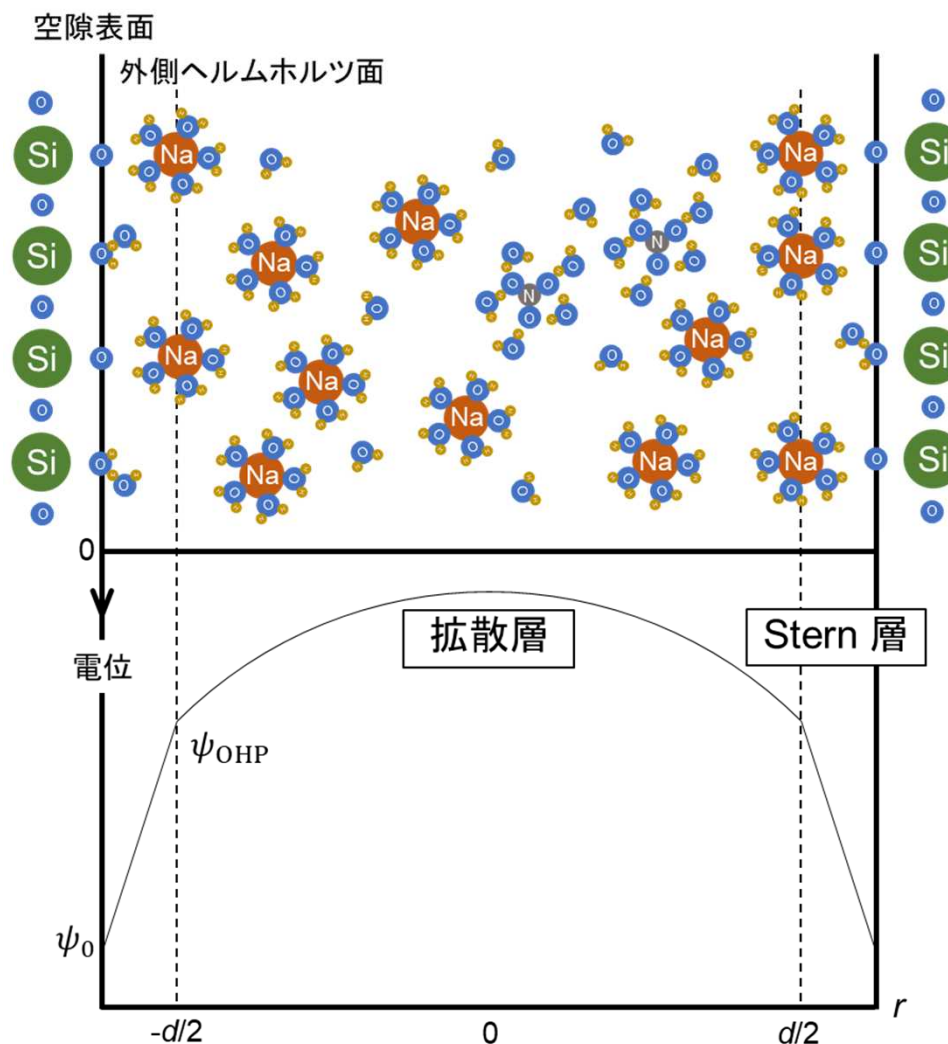
$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\psi}{dr} = -\frac{e}{\varepsilon} \sum_{i=1}^N z_i n_i \exp\left(-\frac{z_i F \psi}{RT}\right)$$

⇒ 空隙径が電位分布に与える影響を考慮

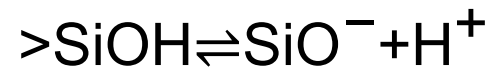
- 電位分布、質量作用則、マスバランスをMatlabで計算

- 空隙径の簡略化

シリカごとに異なるメソポア (3.4 – 12.4 nm)
と全シリカ共通の1.36 nmのマイクロポア

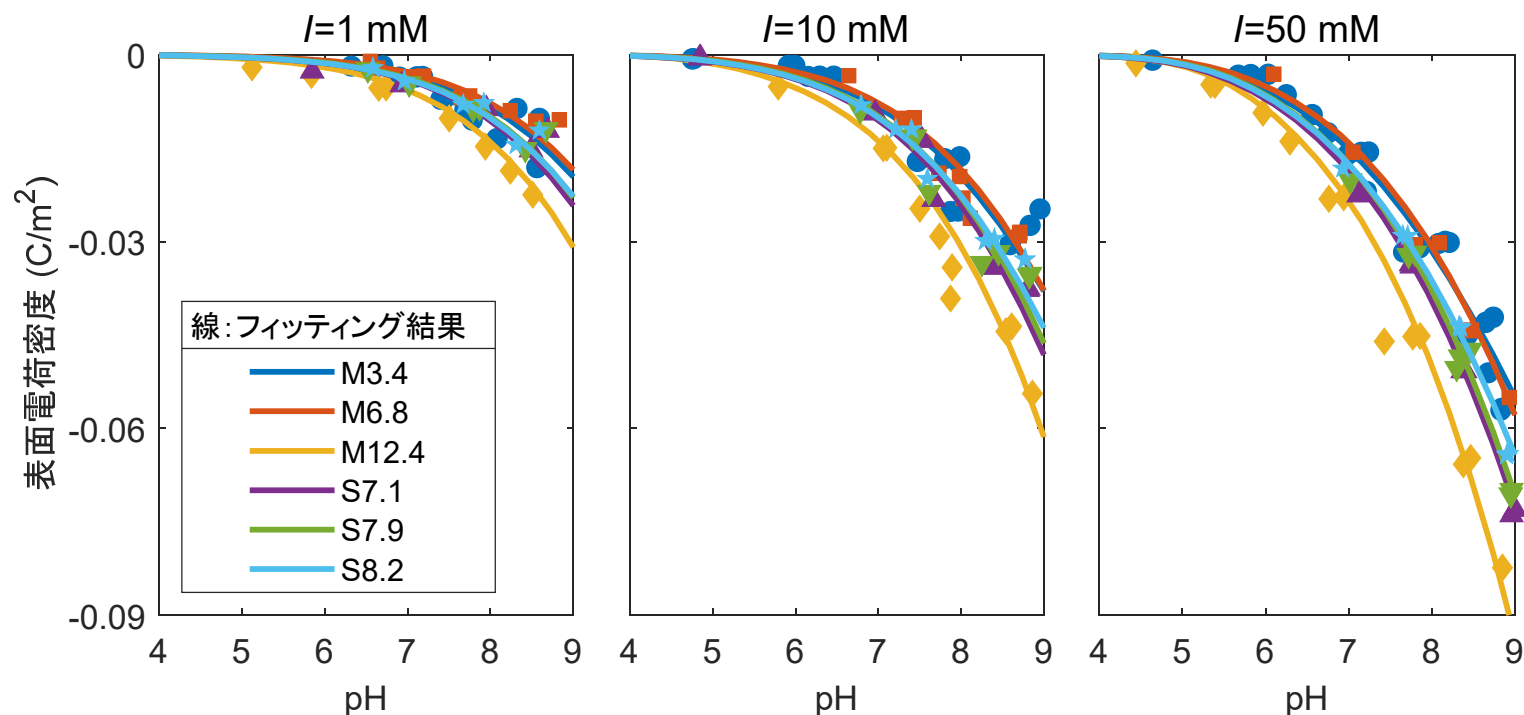


考慮した表面錯体





異なるシリカの表面電荷密度



M12.4: メソポア径が最も大きく、マイクロポアの比表面積に占める割合が小さい

各イオン強度における表面電荷密度
(点は実験結果から算出、線はフィッティング結果)

M12.4の表面電荷密度の絶対値が大きい

⇒空隙径が小さくなるにつれて表面電荷密度の絶対値は小さくなる
(微小な空隙でイオンの静電的な吸着が抑制される傾向)

← 空隙が小さくなるほど電気二重層が重なりが大きくなるため



フィッティングによるStern層静電容量の最適化

- 空隙径が小さいほど**Stern層の静電容量が小さい傾向** (特に4-5nm以下)
- 円筒形二重キャパシタの静電容量

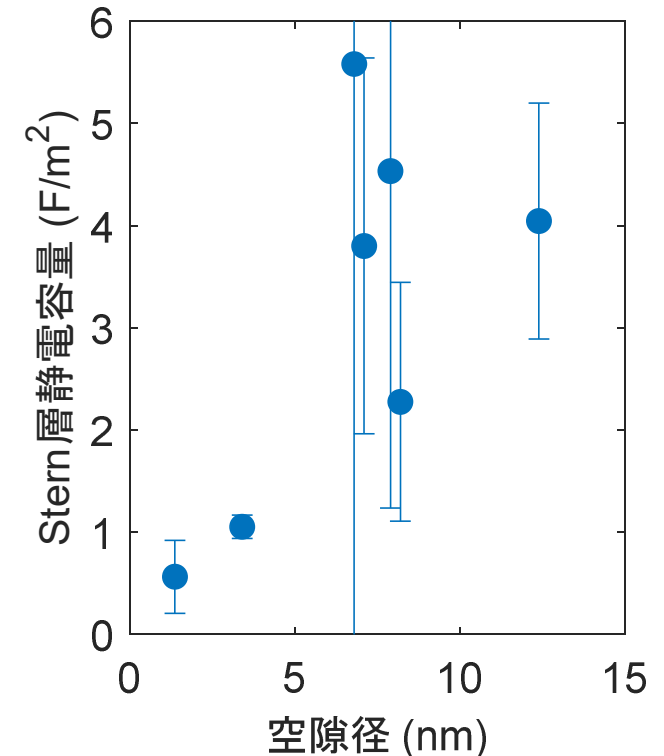
$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d \log(d/(d-l))}$$

ϵ_0 : 電気定数
 ϵ_r : 水の比誘電率
 d : 空隙径
 l : Stern層の厚さ

- Stern層の厚さは表面近傍の水の層と電解質イオン水和半径の和に対応: 空隙径によらない

⇒空隙径が小さくなるほど**表面付近の水の比誘電率が低下し、Stern層の静電容量が低下**

最適化されたStern層静電容量と空隙径との関係





結論

- 岩石の模擬物質としてメソポーラスシリカを用い、
表面電荷密度の実験的な導出とモデル化によって
空隙のサイズが界面静電反応に与える影響を調べた
- 空隙のサイズが小さくなるにつれて、電気二重層の
重なりと表面近傍の水の比誘電率の低下によって、
表面電荷密度は減少する
- 微小な空隙では、岩石表面への静電的な吸着によって
放射性核種の移行が遅延される効果が抑制されること
を意味する