

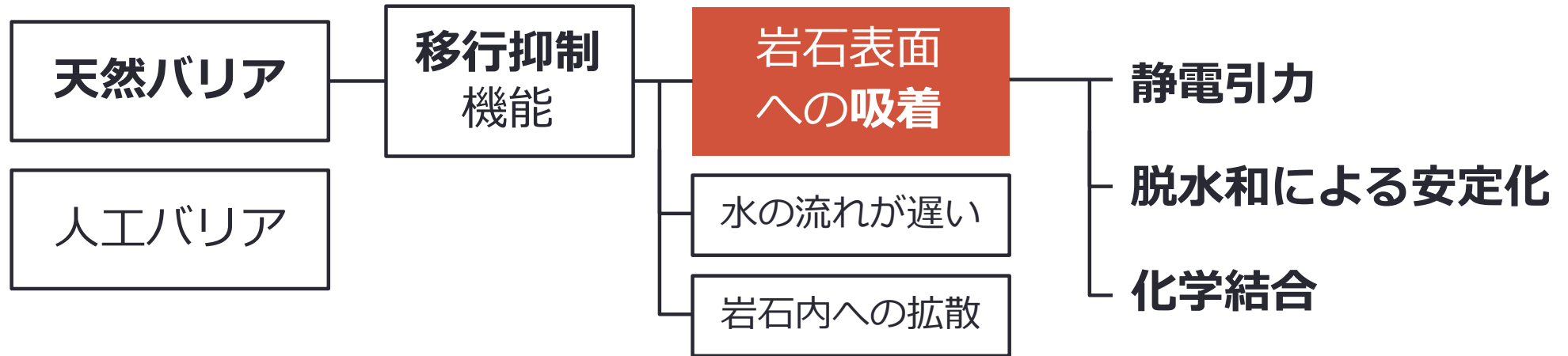
微小空隙内における金属イオンの吸着反応に関する研究

技術基盤グループ放射線・廃棄物研究部門

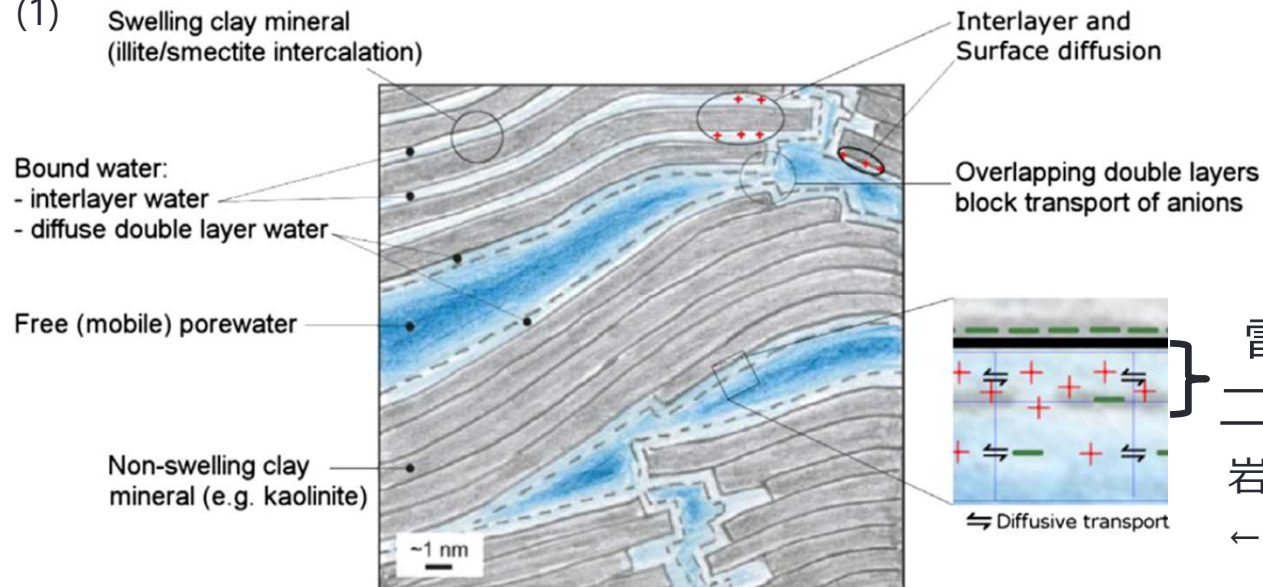
室田 健人

2023. 12. 25. 研究報告会

放射性核種の地下水移行は吸着によって遅延



粘土質岩の例 (1)



電気二重層
岩石表面は負に帯電
←陽イオンが表面に集積

吸着モデルでは反応場のサイズは考慮されず

分配係数：最も単純なモデル、バッチ実験で決定
(イオンの液相中濃度と吸着濃度の比例係数)

- 水質や鉱物試料が変わると何桁も変化
- それらの空間的・時間的な変化に対応できない



表面錯体モデル：ミクロの反応を考慮したモデル
(吸着をイオンと固体表面の官能基との錯体反応として計算)



深部地下には核種の移行経路となる**ナノメートルオーダー**の空隙があり⁽¹⁾

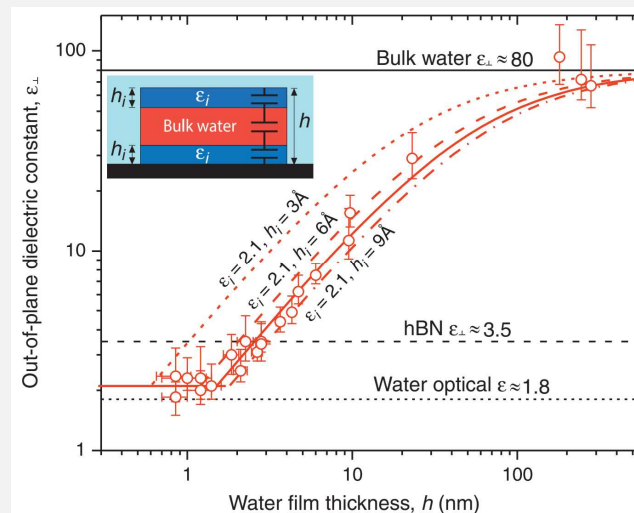
⇒微小な空間でもモデルは成立する？

微小な空間内は水の特性や表面反応が変化

水の特性

水分子同士の水素結合が強まり⁽¹⁾、比誘電率が低下⁽²⁾

比誘電率：電位、水和反応、
酸塩基反応などに影響



BNスリット
中の水の
比誘電率⁽²⁾

表面反応（表面電荷密度、イオンの吸着）

- 異なる実験結果で相反する影響が報告⁽³⁻⁶⁾
- 理論的な解釈が不十分⁽⁷⁻¹⁰⁾

(1) Knight, A. W. *et al. Sci. Rep.* **9**, 8246 (2019).

(2) Fumagalli, L. *et al. Science.* **360**, 1339–1342 (2018).

(3) Wang, Y. *et al. J. Colloid Interface Sci.* **254**, 23–30 (2002).

(4) Baca, M. *et al. J. Chem. - A Eur. J.* **14**, 6142–6148 (2008).

(5) Knight, A. W. *et al. Geochem. Trans.* **19**, 1–13 (2018).

(6) Nelson, J. *et al. Geochim. Cosmochim. Acta* **240**, 80–97 (2018).

(7) Sen, T. & Barisik, M. *Sci. Rep.* **9**, 1–9 (2019).

(8) Barisik, M. *et al. J. Phys. Chem. C* **118**, 1836–1842 (2014).

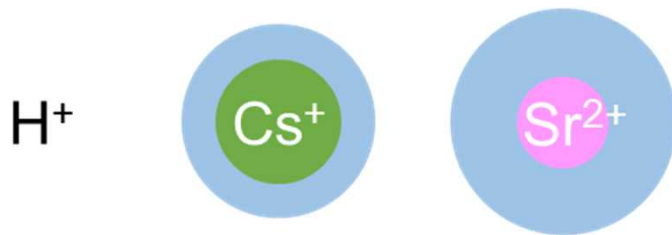
(9) Ferreira, D. R. *et al. Environ. Sci. Technol.* **46**, 300–306 (2012).

(10) Ilgen, A. G. *et al. Environ. Sci. Nano* **8**, 432–443 (2021).

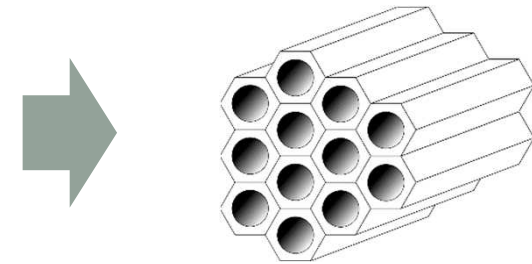
異なるイオンの吸着反応が空隙サイズによってどのように変化するかを明らかにする

天然の岩石：複雑な形状と多様なサイズの空隙を持つ、鉱物組成も複雑
⇒ 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

プロトンと価数・イオン半径の異なる2種類の金属イオン



6種類の空隙分布の異なるメソポーラスシリカ (MCM-41, SBA-15)



バッチ**吸着実験**による
表面電荷密度と
イオンの単位表面積
当たり吸着量の測定

微小な空隙の特徴
を反映した
表面錯体モデルの
フィッティング

広域X線吸収微細構造
(EXAFS) を用いた
吸着状態の分析

2章

メソポーラスシリカ 試料の特徴付け

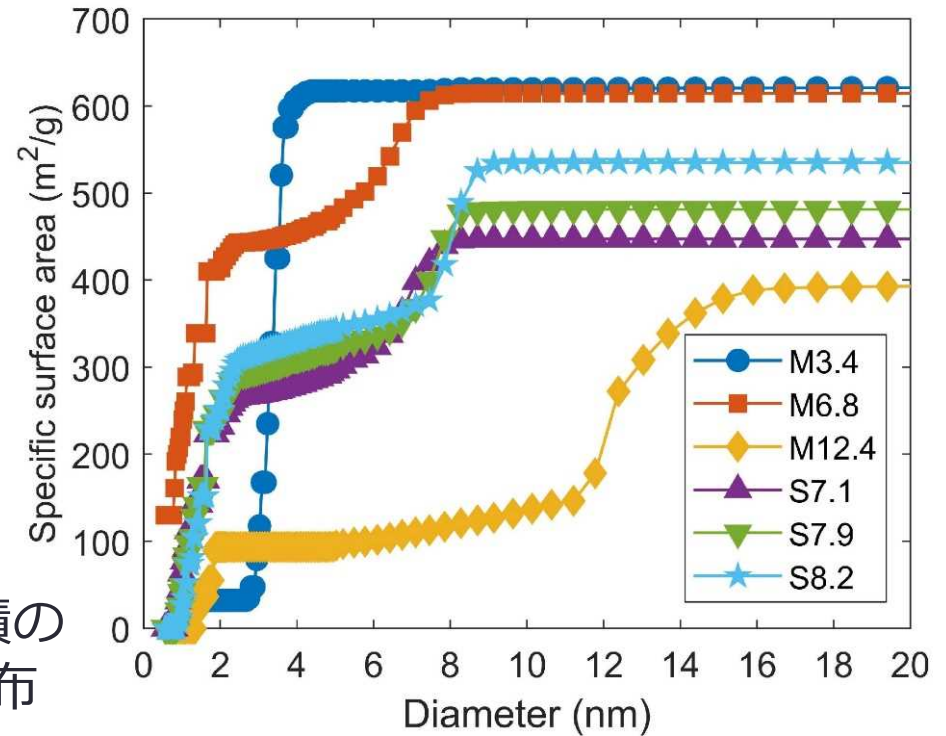
本章の内容は以下の論文に基づいて作成され、説明がない全ての図は PCCP Owner Societiesの許可を受けて転載（一部改変）している。
Murota, K., Saito, T., 2022. Pore size effects on surface charges and interfacial electrostatics of mesoporous silicas. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24, 18073–18082. <https://doi.org/10.1039/D2CP02520E>

2章：空隙サイズとその比表面積分布

メソポア径3.4, 12.4nmの
シリカ以外は多くのマイ
クロポアを持つ

ガス吸着試験の結果を
DFT法によって解析

比表面積の
累積分布



メソポア: 径が2-50 nm マイクロポア: 径が2 nm以下

	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(m²/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

3章

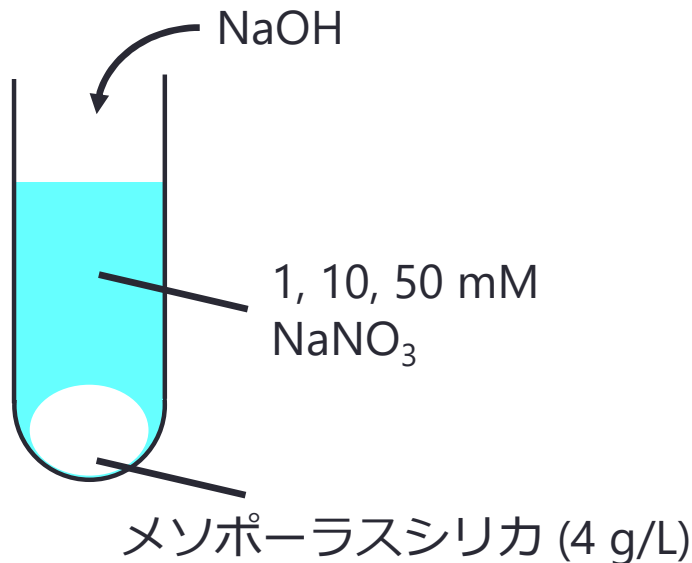
メソポーラスシリカ 空隙内の表面電荷密度

本章の内容は以下の論文に基づいて作成され、説明がない全ての図は PCCP Owner Societiesの許可を受けて転載（一部改変）している。
Murota, K., Saito, T., 2022. Pore size effects on surface charges and interfacial electrostatics of mesoporous silicas. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24, 18073–18082. <https://doi.org/10.1039/D2CP02520E>

3章：【手法】 バッチ滴定実験による表面電荷密度の算出

- 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 濃度と測定pHを基に表面電荷密度を計算
(シリカから溶出したケイ酸塩の影響も考慮)

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



バッチ滴定実験の概念図 (本資料のために作成)

3章：【手法】空隙内部の電位分布のモデル化

電気二重層の電位分布のモデル化

Stern層：表面近傍の水が構造化した領域

$$\sigma_0 = C(\psi_0 - \psi_{\text{OHP}})$$

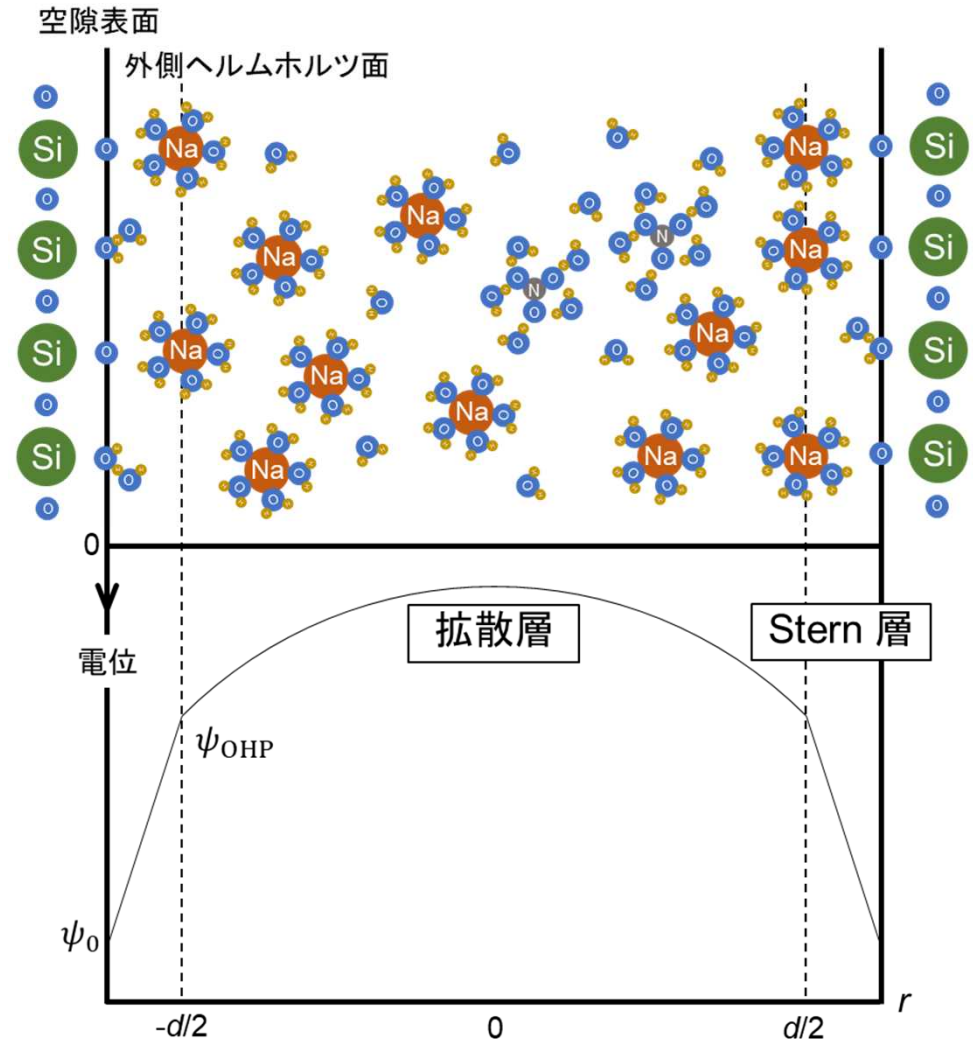
静電容量 (C) をフィッティングで最適化

拡散層：円筒座標系Poisson-Boltzmann式でモデル化

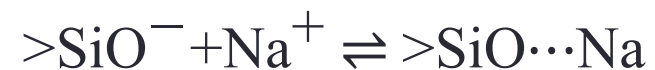
$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\psi}{dr} = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_{i=1}^N z_i n_i \exp\left(-\frac{z_i F \psi}{RT}\right)$$

空隙径の簡略化

シリカごとに異なるメソポアと全シリカ
共通の径が1.36 nmのマイクロポア

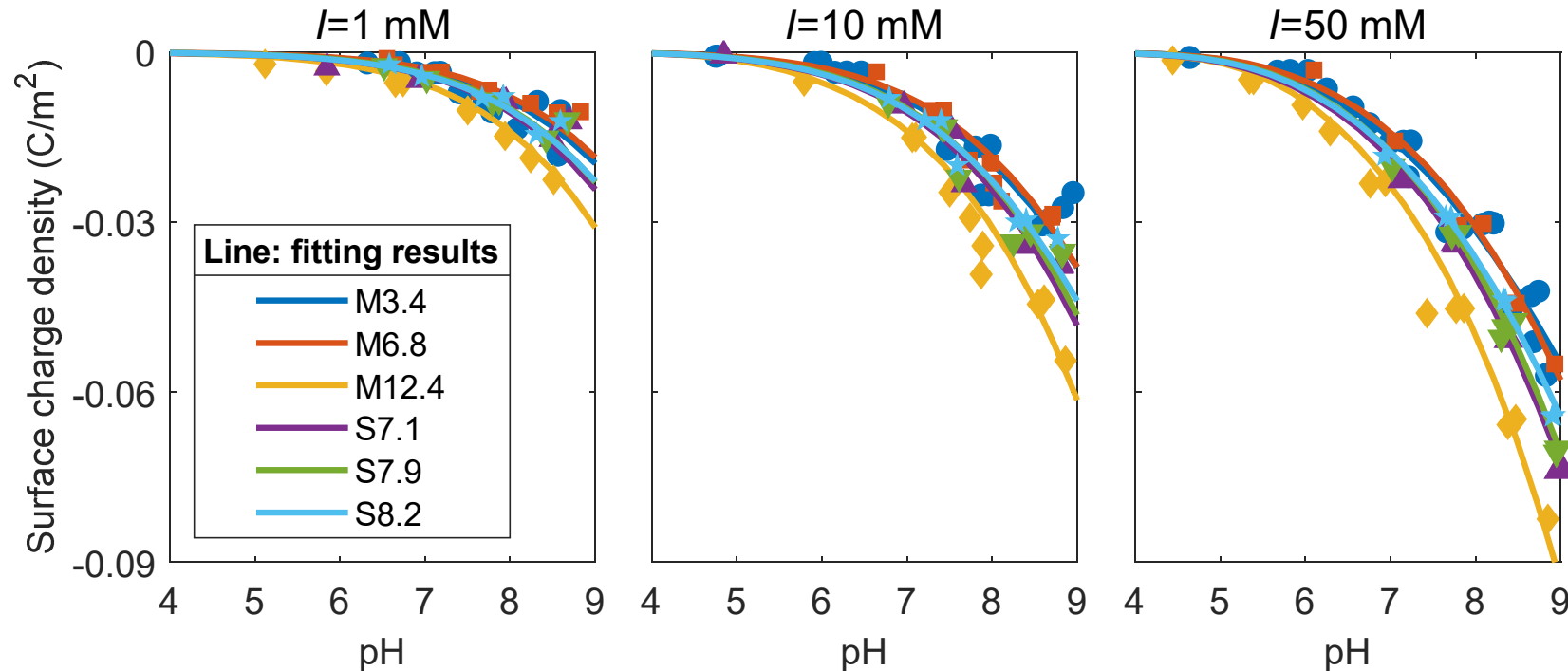


考慮した表面錯体



3章：【結果】異なるシリカの表面電荷密度

10 nm以下の空隙で表面電荷密度の絶対値が低下



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、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**

← **電気二重層の重なり**による空隙内部の**電位の低下**が影響

5 nm以下の空隙でStern層の静電容量が低下

- 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

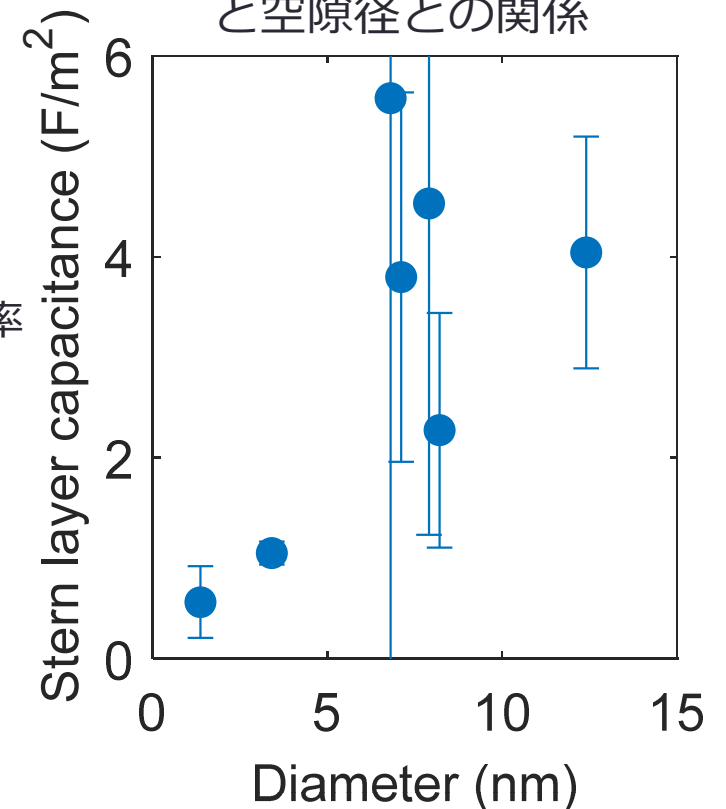
d : 空隙径

l : Stern層の厚さ

- Stern層の厚さは表面近傍の水の層の厚さと電解質イオン水和半径の和に対応
: 空隙径によらない (0.2-0.7 nm程度^(1,2))

⇒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**していることも表面電荷密度の低下の原因

最適化されたStern層静電容量と空隙径との関係



(1) Brown, M. *et al. Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 3790–3794 (2016).

(2) Sverjensky, D. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3643–3655 (2001).

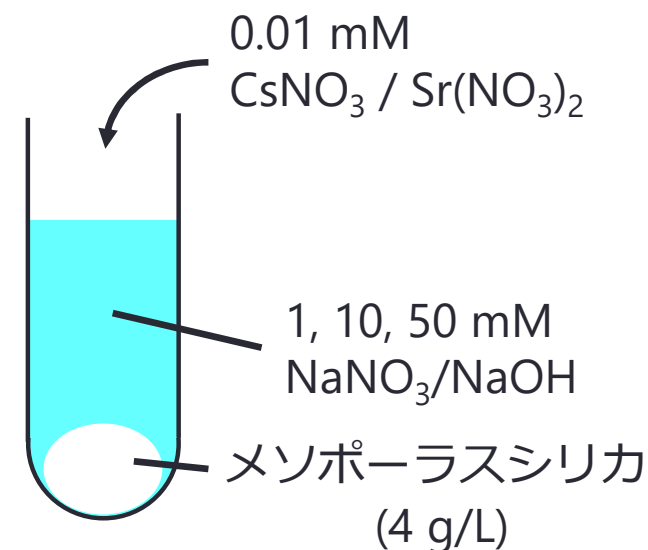
4章

メソポーラスシリカへの Cs^+ 及び Sr^{2+} の吸着

本章の内容は以下の論文に基づいて作成され、説明がない全ての図は PCCP Owner Societiesの許可を受けて転載（一部改変）している。
Murota, K., Takahashi, Y., Saito, T., 2023. Adsorption of cesium and strontium on mesoporous silicas. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25, 16135–16147.
<https://doi.org/10.1039/D3CP01442H>

4章：【手法】 バッチ吸着実験の方法

- $\text{NaNO}_3/\text{NaOH}$ でイオン強度・pHを調整した溶液中にメソポーラスシリカを分散
- 5日後に Cs^+ , Sr^{2+} の硝酸塩を加え、一定時間後の液相中 Cs , Sr 濃度をICP-MSで測定
- 初期濃度との差から比表面積当たり吸着量 (mol/m^2) を算出
- Sr^{2+} の一部条件の実験はAr雰囲気で行う (炭酸塩生成反応を防ぐため)

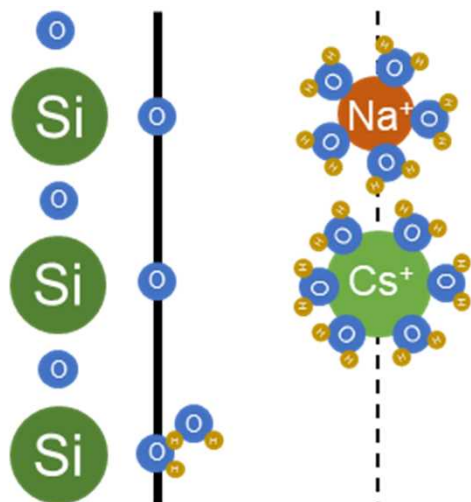


バッチ吸着実験の概念図
(本資料のために作成)

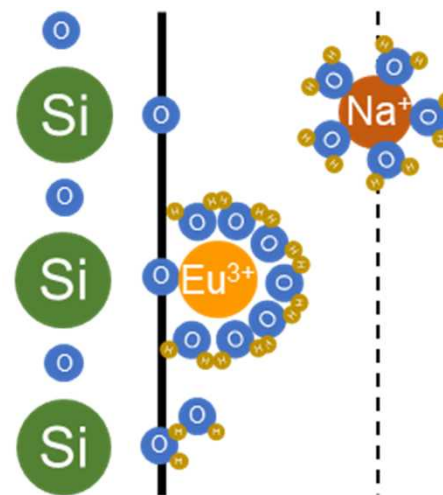
4章：【手法】モデルにおけるイオンの吸着の扱い

表面錯体の種類 (図は本資料のために作成)

外圏錯体：水和水を保ったイオンによる
静電吸着のような弱い力による結合



内圏錯体：脱水したイオンと表面
原子との化学的な強い結合



モデルでの扱い

Cs⁺とSr²⁺の外圏錯体のみを考慮

⇒フィッティングで平衡定数を最適化

(Stern層静電容量は3章で最適化した値
を使用)



4章：【手法・結果】EXAFSの概要と測定結果

EXAFS（広域X線吸収微細構造）

- X線吸収端から約百eV程度の範囲
- X線吸収による光電子と周辺原子内の電子との相互作用
→周辺原子との結合距離や配位数の情報がわかる

測定方法

- 吸着試料を**蛍光法**で測定
- Cs L_{III}吸収端をKEK PF、Sr K吸収端をSpring-8とKEK PF-ARで測定
- Athena 及び Artemisで解析

結果

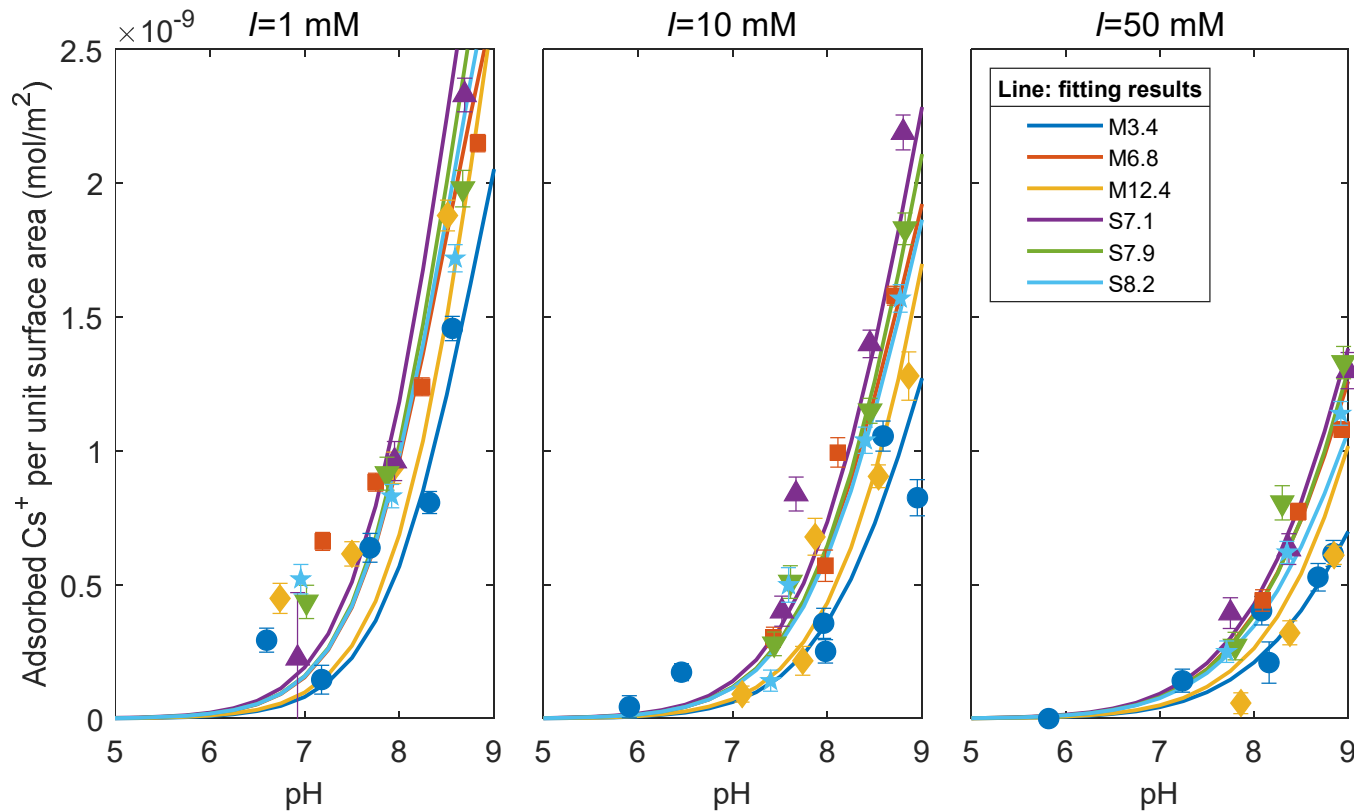
フィッティングで求めた
第一配位圏の水との配位数及び結合距離

	配位数	結合距離 (Å)
Cs ⁺ _{aq}	6.6±2.1	2.95±0.04
Cs ⁺ M3.4	6.9±4.3	2.92±0.08
Cs ⁺ S7.1	6.1±4.0	2.90±0.08
Sr ²⁺ _{aq}	10.4±1.3	2.59±0.01
Sr ²⁺ M3.4	11.2±2.8	2.63±0.03

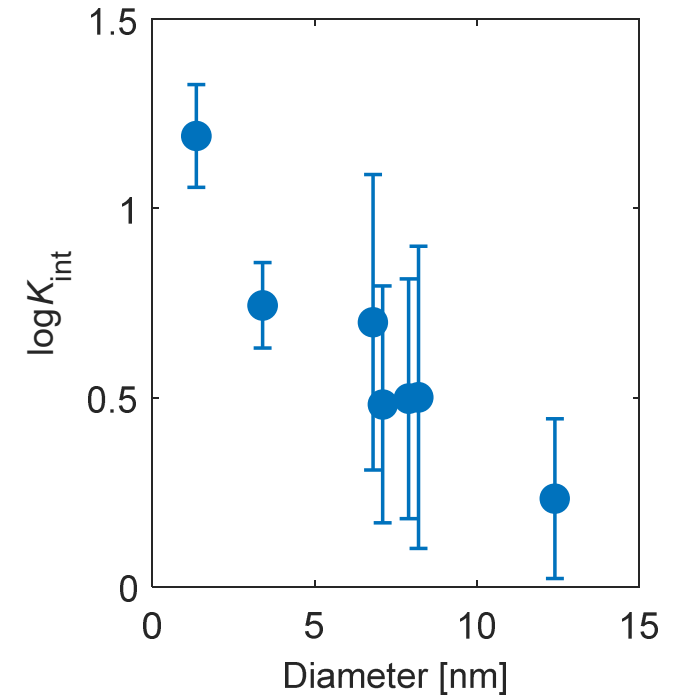
- 吸着の有無で水和状態の変化なし
 - シリカ骨格との結合の証拠なし
- ⇒メソポーラスシリカに吸着した Cs⁺とSr²⁺は**外圏錯体**を形成

空隙が小さいほどCs⁺の吸着反応が促進

各イオン強度における1日間の比表面積当たりCs⁺吸着量
(点は実験結果から算出、線はフィッティング結果)



最適化された平衡定数
と空隙径との関係

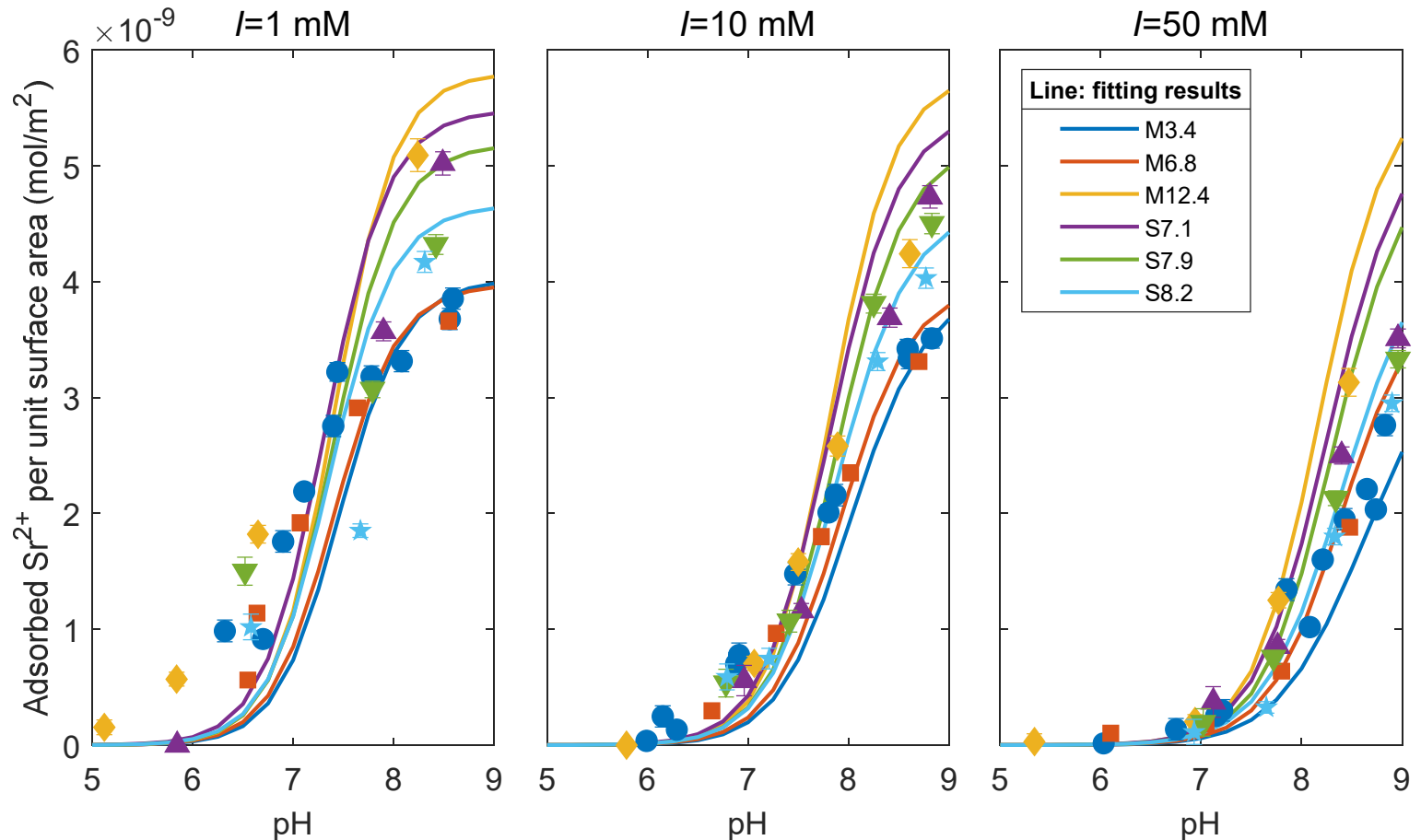


空隙が小さくなるにつれて吸着反応の平衡定数が増加していく

Sr²⁺の吸着反応は空隙径によって変化しない

各イオン強度における
1日間の比表面積
当たりSr²⁺吸着量

(点は実験結果から算出、
線はフィッティング結果)



Sr²⁺の吸着反応の平衡定数を全ての空隙で共通の値としてフィッティング
できている (最適化された平衡定数の対数値は1.54)

→Sr²⁺の吸着平衡定数は空隙径によって変化しない

4章：【考察】 Cs⁺吸着平衡定数が変化した要因

吸着平衡定数が大きい = 吸着に伴う自由エネルギー変化（負）が小さい

静電ポテンシャル
の変化（負）



水和エネルギー
の変化（正）



化学結合による
安定化（負）

第3章と同じモデル、パラメータ
⇒平衡定数に影響しない



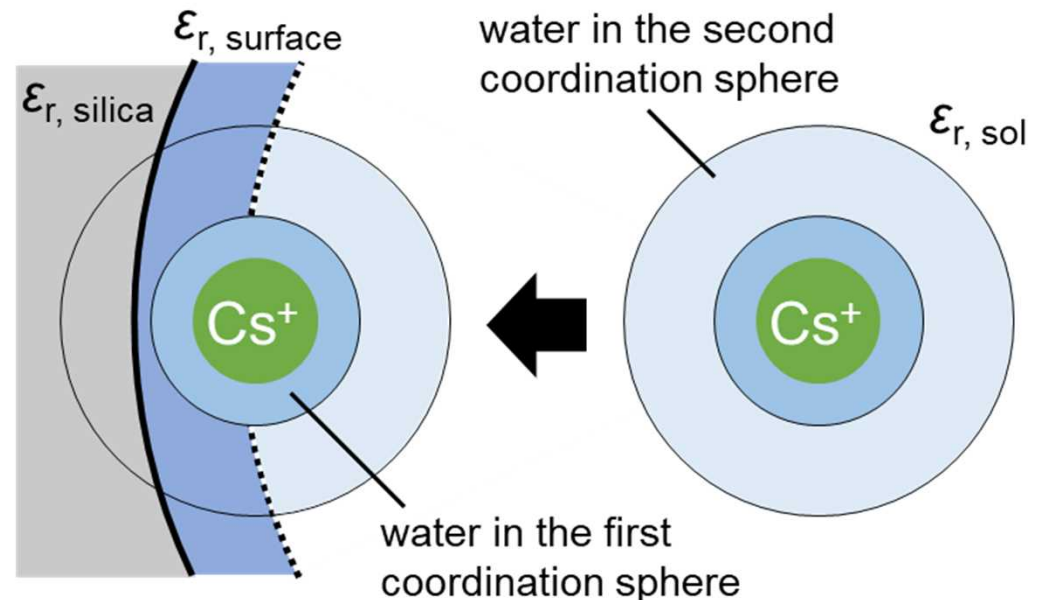
外圏錯体を形成
⇒シリカとの化学結合なし

小さな空隙ほど吸着に伴う水和エネルギー変化が小さくなる

第二配位圏の水分子の一部がシリカや
その表面近傍の構造化した水と入れ替
わることによる水和エネルギー変化

$$\Delta G_{\text{solv}}^0 = \frac{N_A e^2 z^2}{8\pi \epsilon_0 r_{\text{hyd}}} \left(\frac{1}{\epsilon_{r,\text{ads}}} - \frac{1}{\epsilon_{r,\text{sol}}} \right)$$

吸着前の第二配位圏の水の比誘電率
 $\epsilon_{r,\text{sol}}$ は空隙が小さくなるにつれて低下
⇒水和エネルギー変化も低下



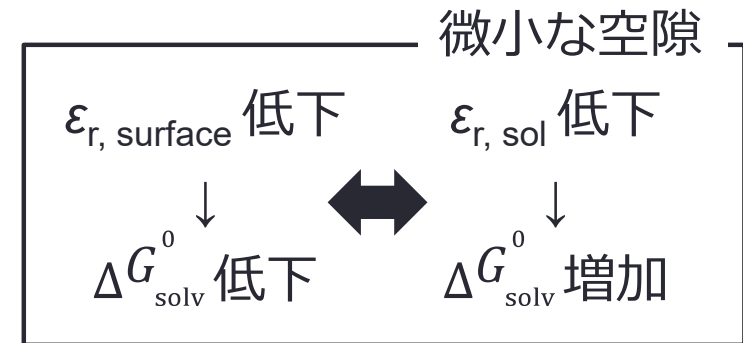
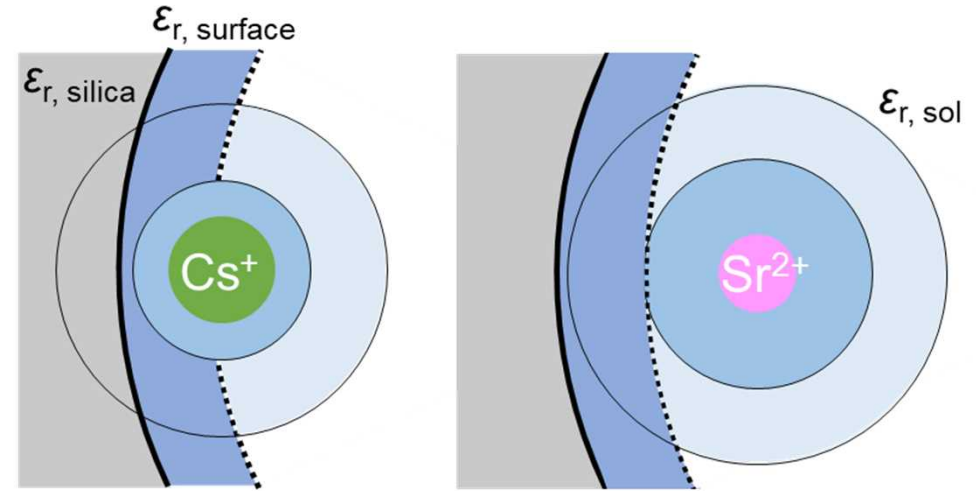
4章：【考察】 Cs⁺とSr²⁺の違い

違い① 水和半径の小さいCs⁺はより表面近くで吸着する

$\epsilon_{r, \text{silica}}$ ：一定

$\epsilon_{r, \text{surface}}$ ：空隙サイズと合わせて低下
(第3章の結果)

⇒ $\epsilon_{r, \text{silica}}$ の寄与が大きいCs⁺の方が
空隙サイズの低下に伴い $\epsilon_{r, \text{surface}}$
が低下する影響が小さい



違い② 周辺の水の構造に与える影響が異なる

Cs⁺: 周辺の水分子同士の結合を乱す (chaotropes) ⇒ $\epsilon_{r, \text{surface}}$ が増加

Sr²⁺: 周辺の水分子同士を結び付ける (kosmotropes) ⇒ $\epsilon_{r, \text{surface}}$ が低下

5章

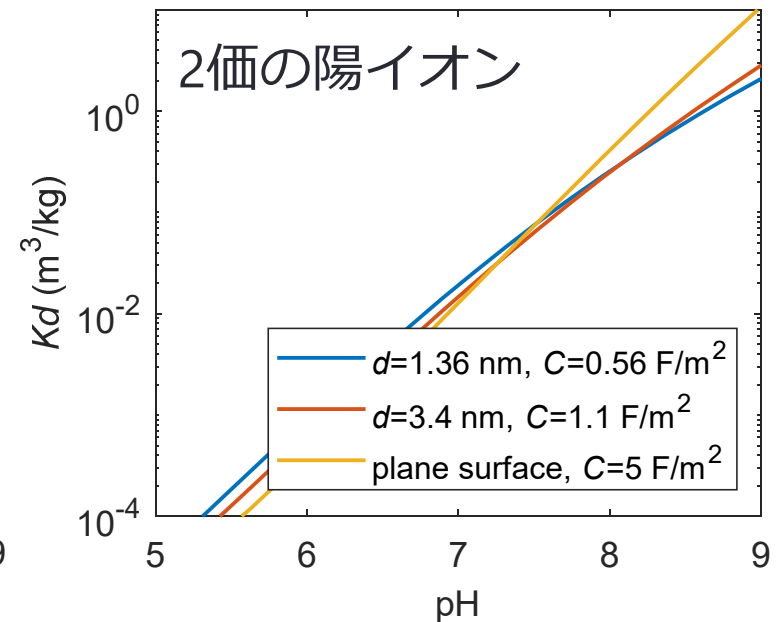
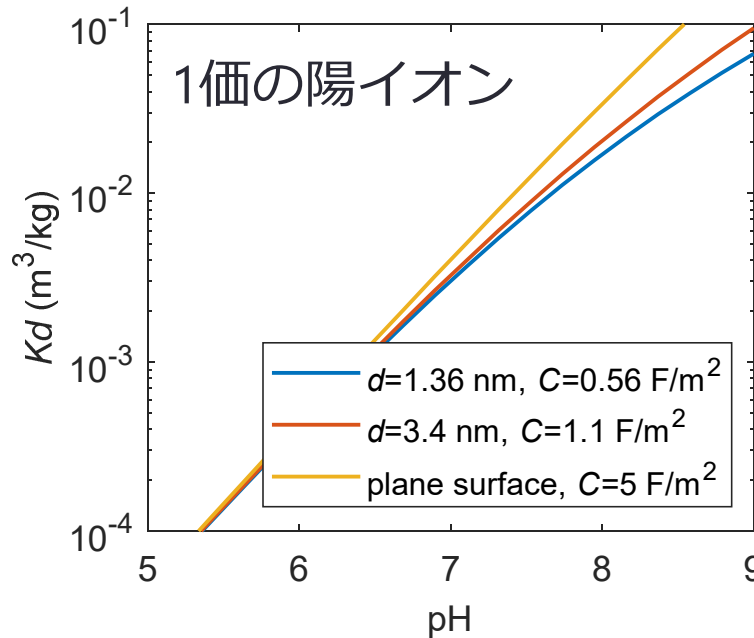
放射性核種の移行評価 への応用

5章: 分配係数に与える閉じ込めの影響 (3章の内容)

閉じ込めによる静電反応の変化の K_d への影響はイオンの価数によって異なる

分配係数 $K_d = (\text{単位質量の固相に吸着したイオン数}) / (\text{液相イオン濃度})$

平衡定数が共通の場合の異なるサイズの空隙と平面での K_d の計算値
Stern層静電容量はフィッティングによって最適化した値
(平面は 5 F/m^2 と仮定)



電気二重層の重なり

Stern層静電容量の低下

陽イオン濃度増加
⇒陽イオンの吸着を**促進**

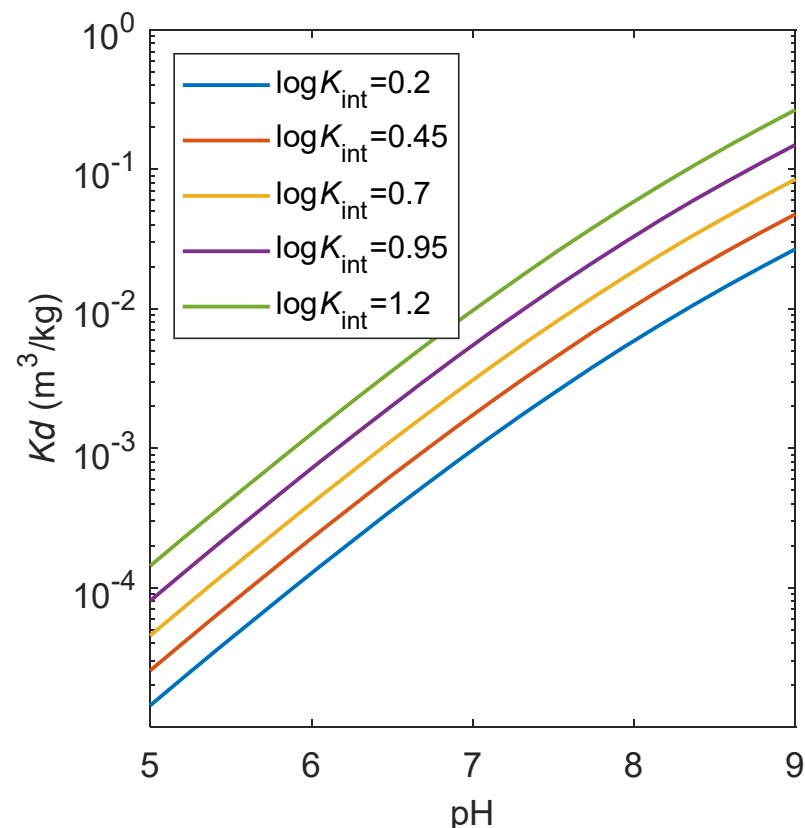
表面電荷密度の絶対値の低下
⇒陽イオンの吸着を**抑制**

5章: 分配係数に与える閉じ込めの影響 (4章の内容)

空隙サイズによるCs⁺吸着平衡定数の変化は移行評価に与える影響が大きい

最適化したCs⁺の吸着平衡定数は空隙径12.4 nmから1.36 nmの範囲で1桁程度異なっていた (logK=0.2~1.2)

⇒Kdもほぼ1桁異なる



平衡定数の対数値を0.2~1.2に変化させた場合のKdの計算値

(平衡定数以外のパラメータは共通)

6章

結論

6章：微小な空隙が金属イオンの吸着に与える影響

- 微小な空隙
- 水が構造化し比誘電率が低下
 - 電気二重層の重なり

電位分布の変化（イオン共通）

表面電荷密度の低下



表面近傍の水の比誘電率の低下

⇒ 静電吸着を抑制

空隙内部の電位の低下

⇒ 静電吸着を促進

水和エネルギーの変化

Cs⁺：吸着平衡定数の増加

（水和の弱いイオン特有）

← 第二配位圏の水がシリカやその表面近傍の構造水と交換する際の水和エネルギーの変化が小さくなるため

Sr²⁺：吸着平衡定数は変化なし

それぞれの効果はイオンの種類や溶液の化学条件によって大きく変化

⇒ 移行評価の際は、評価の対象に合わせた考慮が必要

今後の予定：表面反応の空隙サイズ依存性は核種移行にどのような影響を与える？

→ 異なる径の空隙内のイオンの拡散試験（R4-5共同研究）