

溶融1価、2価カチオンフッ化物中におけるトリウムフッ化物 の EXAFS 構造解析

EXAFS analyses of molten thorium fluoride in mono- and divalent cationic fluorides

沼倉正彦¹、佐藤修彰²、Catherine Bessada³、下原康彰¹、田島圭祐¹、
川野泰和¹、中萩健志¹、根津篤¹、赤塚洋¹、松浦治明¹

1 東京工業大学原子炉工学研究所、2 東北大学多元物質科学研究所、
3 CNRS – CEMHTI

[緒言] 近年希土類資源の採取により蓄積されたトリウム残渣の処理が問題化しているが、本来トリウムは核原料物質であり、原子力エネルギー源として有効利用され得る物質である。我々は環境負荷の低いトリウム含有鉱石の乾式処理方法を検討中で、その基礎的な構造物性把握のため、標記のようなフッ化物混合塩中に存在するトリウムカチオンの EXAFS 構造解析を行った。

[実験方法] フッ化トリウムは酸化物を原料としてフッ素ガスでフッ化することにより合成した。種々の組成のアルカリ-アルカリ土類フッ化物との混合塩を溶融固化により得、窒化ホウ素粉末と混合しペレット成形したものを、2重の BN 容器に封入し溶融時の試料の漏洩を防いだ。その容器ごと電気炉中でヘリウム雰囲気密閉下加熱し、種々の温度において透過法による Th-L_{III} 吸収端の EXAFS スペクトルを取得した。

[結果と考察] 図1に EXAFS スペクトルをフィッティングにより解析して得た構造パラメータの CaF₂ 濃度依存性を示す。この測定は 1073 K と高温であるために、非調和振動の効果が無視できず、キュムラント項を導入して解析した。LiF - ThF₄ 混合塩に CaF₂ を添加していくにつれて、Th⁴⁺ 周りの F⁻ の配位数および Th⁴⁺ と F⁻ のイオン間距離はさほど変化は見られないが、局所構造の揺らぎを表すデバイワラー因子 (σ^2) と、局所構造の対称性からのずれを表す C₃ キュムラントの値は、一旦増加しその後減少に転ずる。同組成の MD 計算によれば、配位数分布の変遷および、第一配位圏に存在する F⁻ の交換頻度を表す Cage 相関関数の減衰速度の傾向が、この σ^2 および C₃ キュムラントの変化の傾向と一致するため、EXAFS の σ^2 および C₃ のパラメータは、局所的な構造の安定性を相互に評価する上で良い指標となり得ることが分かった。

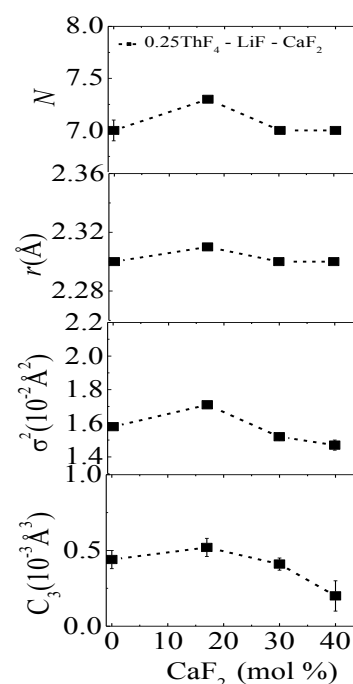


図1 EXAFS により得られた構造パラメータ、上から、配位数、イオン間距離、デバイワラー因子、C₃ キュムラント