

ガラス固化体の高品質化・発生量低減のための白金族元素回収プロセスの開発 ：(14)フェロシアン化物ナノ粒子への 白金族元素およびモリブデンの吸着特性の分光解析

Development of Recovery Process of Platinum-group Metals from HLLW for Stable Production and Volume Reduction of Homogeneous Vitrified Object: (14)Spectroscopic analysis of adsorption properties of platinum group metals and molybdenum to ferrocyanide nanoparticles

*澤田裕貴¹, 佐藤俊和¹, 渡邊真太¹, 中谷真人¹, 吉野正人¹, 長崎正雅¹, 稲葉優介²,

高橋秀治², 竹下健二², 尾上 順¹

¹名古屋大学, ²東京工業大学

フェロシアン化物に対する白金族元素およびモリブデンの吸着機構を解明する目的で、赤外全反射分光および紫外可視分光等を用いて吸着前後のフェロシアン化物の構造特性・電子状態を解析したので報告する。

キーワード：フェロシアン化物、白金族元素、赤外全反射分光、紫外可視分光、吸着機構

1. 緒言：ガラス固化プロセスにおいて、高レベル放射性廃液 HLLW に含まれる白金族元素 (Pd, Rh, Ru) がガラスメルト壁面に付着すること、モリブデン (Mo) がガラス中にイエローフェーズを形成することが問題になっている。これらの解決策として、我々のグループでは、フェロシアン化物を用いて HLLW から白金族元素および Mo を一括回収する方法を提案している。フェロシアン化物 $M_4[Fe(CN)_6]_3$ は、 Fe^{2+} と金属イオン M^{3+} とが CN 基によって架橋されたジャングルジム型構造を有する有機金属骨格体の一種である。このナノ粒子に対する M^{3+} の吸着パターンとして、表面吸着、骨格内部への侵入、および M^{3+} との置換の 3 種類が考えられている。白金族元素および Mo を高効率に吸着するフェロシアン化物を設計するには、各金属イオンの吸着様式の同定とそれらを支配する電子論的因子の解明が不可欠である。そこで本研究では、プルシアンブルー (PB: $M^{3+}=Fe^{3+}$) に対する白金族元素および Mo、さらにセシウム (Cs)、ナトリウム (Na) の吸着前後の構造及び電子状態解析を行ったので報告する。

2. 実験：各金属イオンを吸着した PB について、赤外全反射分光により、CN 基の伸縮振動を測定した。また、紫外可視 (UV-Vis) 拡散反射分光により、Fe 金属内遷移および電荷移動 (CT) 遷移を測定した。さらに、粉末 XRD 測定により、構造、粒径、格子定数の評価を行った。これらの結果について、金属イオン吸着前の PB および試料作製時の吸着実験結果と比較することで構造解析を行った。

3. 結果・考察：図 1 は、Pd 吸着前後の PB の赤外スペクトルである。PB の CN 基伸縮振動のピークは、Pd 吸着により低波数側にシフトしており、半値幅も大きく広がっていることが分かる。この結果は、吸着金属がフェロシアン化物の骨格を成す Fe との置換および表面吸着をすることにより、CN 基の結合長が変化していることを示している。図 2 の UV-Vis 吸収スペクトルでは、 $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 間 CT 遷移のピーク強度が減少したことから、Pd の吸着でフェロシアン化物骨格を形成している Fe の量が減少していることがわかった。その他構造解析を含め詳細は当日報告するが、同様の解析から Cs と Na はフェロシアン化物骨格内部の空隙に取り込まれる侵入型吸着を示し、白金族元素と Mo は主にフェロシアン化物骨格構造の Fe^{2+} や Fe^{3+} と置換型吸着をしている結果が得られた。

4. 謝辞：本研究は、文科省「原子力システム研究開発事業」の助成により行われた。

*Yuki Sawada¹, Toshikazu Sato¹, Shinta Watanabe¹, Masato Nakaya¹, Masahito Yoshino¹, Takanori Nagasaki¹, Yusuke Inaba², Hideharu Takahashi², Kenji Takeshita² and Jun Onoe¹

¹Nagoya University, ²Tokyo Institute of Technology

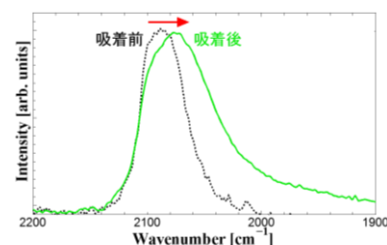


図1 Pd吸着前後のPBの赤外スペクトル

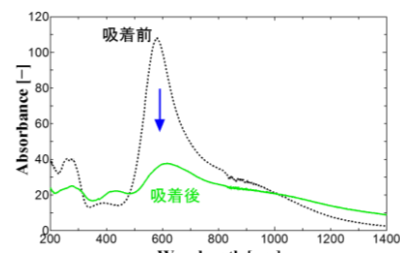


図2 Pd吸着前後のPBのUV-Visスペクトル