

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 ：(15)第一原理計算によるフェロシアン化物ナノ粒子への白金族元素および モリブデンの吸着機構の解析

Development of Recovery Process of Platinum-group Metals from HLLW for Stable Production and
Volume Reduction of Homogeneous Vitrified Object: (15) First-principles calculation analysis of
adsorption mechanisms of platinum group metals and molybdenum to ferrocyanide nanoparticles

*渡邊 真太¹, 澤田 裕貴¹, 佐藤 俊和¹, 中谷 真人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

白金族元素およびモリブデンに対して高い吸着能を有するフェロシアン化物を設計するためには、それらのイオンのフェロシアン化物への吸着機構を解明する必要がある。本研究では、白金族元素およびモリブデンのプルシアンブルーへの吸着機構について、第一原理計算による理論解析を報告する。

キーワード：フェロシアン化物, 白金族元素, 第一原理計算, 吸着機構

1. 緒言：我々のグループでは、フェロシアン化物ナノ粒子を用いて、ガラス固化プロセスの前段階で高レベル放射性廃液から白金族元素(PGMs)およびモリブデン(Mo)を一括回収する取り組みを行っている。効率的な PGMs, Mo の回収のためには、それらの元素のフェロシアン化物ナノ粒子への吸着機構を解明する必要がある。本研究では、フェロシアン化物として代表的なプルシアンブルー(PB)を取り上げ、第一原理計算により PGMs および Mo の吸着前後の PB の構造・電子状態特性を比較解析したので報告する。

2. 計算：第一原理バンド計算(CASTEP)を用いて、PGMs および Mo の吸着前後の PB の構造を最適化した後、状態密度(DOS)および理論吸収スペクトルを算出した。この際、ウルトラソフト擬ポテンシャルを用い、交換相関汎関数(V_{xc})として一般化勾配近似 (PBE) を適用した。また、Gaussian09 を用いたクラスター法により、吸着構造を仮定して、理論 IR スペクトルを算出した。この際、 V_{xc} にはハイブリッド汎関数(B3LYP)を、基底関数には def2-TZVP をそれぞれ用いた。

3. 結果・考察：図 1 に $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$, $\text{Fe}[\text{Pd}(\text{CN})_6]^-$, $\text{Pd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ の理論吸収スペクトルを示す。Pd が 2 価 Fe サイトを置換した場合は赤外領域に吸収が観測され、3 価 Fe サイトを置換した場合は可視領域に吸収が観測されている。実験吸収スペクトルでは、Pd 吸着により新たに赤外領域に吸収の裾を観測していることから、Pd は主に PB 骨格の 2 価 Fe サイトを置換して吸着していると考えられる。

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。また、CASTEP を用いた理論計算は名古屋大学 VBL「ナノ構造設計システム」を利用して行われた。

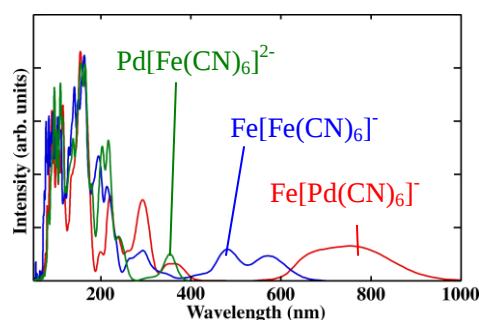


図 1. $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$, $\text{Fe}[\text{Pd}(\text{CN})_6]^-$ および $\text{Pd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ の理論吸収スペクトル

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

¹Nagoya Univ., ²Tokyo Institute of Technology