

## 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: (9) XAFS/UV-Vis 分光および第一原理計算による硝酸溶液中での Pd イオンの化学 形態とプルシアンブルーナノ粒子の Pd 吸着特性評価

Development of Recovery Process of Platinum-group Metals from HLLW for Stable Production and Volume Reduction of Homogeneous Vitrified Object:(9) XAFS/UV-Vis spectroscopic and first-principles calculation studies both on the chemical form of Pd ion in nitric acid and on the adsorption of Pd ion to Prussian Blue nanoparticles

\*渡邊 真太<sup>1</sup>, 澤田 裕貴<sup>1</sup>, 佐藤 俊和<sup>1</sup>, 中谷 真人<sup>1</sup>, 吉野 正人<sup>1</sup>, 長崎 正雅<sup>1</sup>, 吉田 朋子<sup>2</sup>, 稲葉 優介<sup>3</sup>, 高橋 秀治<sup>3</sup>, 竹下 健二<sup>3</sup>, 尾上 順<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>名古屋大学, <sup>2</sup>大阪市立大学, <sup>3</sup>東京工業大学

硝酸溶液中の Pd イオンは硝酸イオンが平面 4 配位した錯体構造であること, また, Pd イオンは,主に PB ナノ粒子の骨格の Fe<sup>3+</sup>と置換して吸着していること, がそれぞれわかった。

**キーワード:**パラジウムイオン, プルシアンブルー, 化学形態, 吸着機構

**1. 緒言:**フェロシアン化物を用いて, 白金族元素(PGMs)およびモリブデン(Mo)を高レベル放射性廃液から効率的に回収するためには, 硝酸溶液中での PGMs/Mo の化学形態を含めた吸着機構の解明が必要である。本発表では, プルシアンブルー (PB) ナノ粒子への Pd イオンの吸着機構を解明するために, 分光実験と第一原理計算を用いて, 硝酸溶液中での Pd イオンの化学形態および Pd 吸着 PB(Pd:PB)の構造・電子状態を解析したので報告する。

**2. 実験・計算:** XAFS(PF-NW10A)/UV-Vis スペクトルと第一原理計算解析から,硝酸水溶液中の Pd イオンの化学状態を解析した。Pd:PB は, PB 500 mg を含む 1.5 M 硝酸水溶液に Pd 硝酸塩(9.3x10<sup>-3</sup> M)を加え 24 h 振盪することによって得た。これらの Pd 吸着前後の PB ナノ粒子について, 吸収スペクトルおよび粉末 XRD 測定を行い, 電子・構造特性を解析した。また, 吸着前後の硝酸水溶液中の Pd イオンを ICP-AES 分析することにより, PB ナノ粒子への Pd イオンの吸着量を見積もった。

**3. 結果:** 図 1 に, 1-6 M 硝酸水溶液中における Pd 錯体の吸収スペクトルを示す。硝酸濃度が濃くなるにつれて, 吸収ピークは僅かに長波長側にシフトしているが, これは硝酸濃度が濃くなることによる溶媒効果であり, 化学形態は同一であると考えられる。このことは, XAFS および理論計算の結果と一致しており, 硝酸水溶液中において Pd イオンは硝酸イオンが平面 4 配位した構造をとっていることが分かった。また, UV-Vis 吸収・粉末 XRD 測定及び理論計算の結果より, Pd の PB への吸着機構として, 吸着した Pd イオンの多くが PB の骨格をなす Fe イオンと置換していることが示唆された。

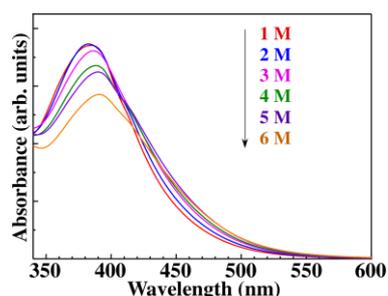


図 1. 1-6 M 硝酸溶液中における Pd 錯体の吸収スペクトル

**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。

\*Shinta Watanabe<sup>1</sup>, Yuki Sawada<sup>1</sup>, Toshikazu Sato<sup>1</sup>, Masato Nakaya<sup>1</sup>, Masahito Yoshino<sup>1</sup>, Takanori Nagasaki<sup>1</sup>, Tomoko, Yoshida<sup>2</sup>, Yusuke Inaba<sup>3</sup>, Hideharu Takahashi<sup>3</sup>, Kenji Takeshita<sup>3</sup> and Jun Onoe<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nagoya Univ., <sup>2</sup>Osaka City Univ., <sup>3</sup>Tokyo Inst.of Technol.