

## 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： (20)第一原理計算と分光実験によるフェロシアン化物への白金族元素および モリブデンの吸着特性解析

Development of Recovery Process of Platinum-group Metals from HLLW for Stable Production and Volume Reduction of Homogeneous Vitrified Object: (20) First-principles and spectroscopic analyses of adsorption properties of Platinum-group metals and molybdenum to ferrocyanides.

\*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>  
三島 理愛<sup>2</sup>, 稲葉 優介<sup>2</sup>, 高橋 秀治<sup>2</sup>, 針貝 美樹<sup>2</sup>, 竹下 健二<sup>2</sup>, 尾上 順<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>名古屋大学, <sup>2</sup>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吸着の機構について第一原理計算と分光実験による解析結果を報告する。

**キーワード：**フェロシアン化物, 白金族元素, モリブデン, 第一原理計算, 分光実験

**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)を一括回収する技術開発を行っている。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、第一原理計算と分光実験により 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. 実験・計算：**金属イオンを吸着した PB について、赤外全反射分光法(FT-IR)により CN 基の伸縮振動を測定し、紫外可視吸収分光法により Fe 金属内遷移および電荷移動方遷移を測定した。さらに、理論計算により PGMs および Mo の吸着前後の PB のスペクトルおよび電子状態の解析を行った。

**3. 結果・考察：**図 1 に PB(a)および Pd 吸着 PB(Pd:PB)(b-d) の IR スペクトルを示す。Pd の吸着量が増えるにつれて低波数側にピークが観測され (b, c)、吸着平衡に達すると、高波数側にピークが観測された(d)。第一原理計算の結果から、Pd が PB の骨格を成す Fe<sup>2+</sup>と部分的に置換することで低波数側にピークが観測され、Pd 置換量が増えると高波数側にピークが観測されることが分かった。

**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。

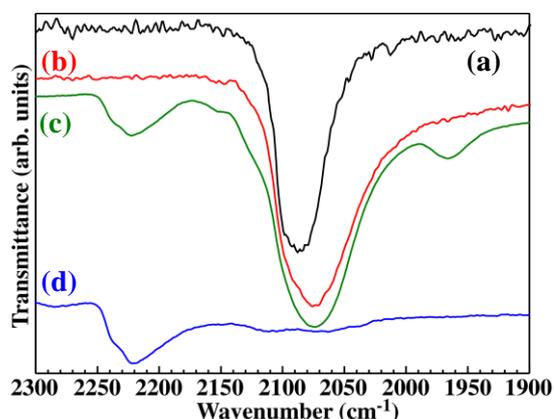


図 1. プルシアンブルー(PB)および Pd 吸着プルシアンブルー(Pd:PB)の IR スペクトル (a):PB (b):Pd:PB 非平衡 24h, 1 mM, (c):Pd:PB 非平衡 1 week, 30 mM, (d): Pd:PB 平衡 1 week, 300 mM

\*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>, Ria Mishima<sup>2</sup>, Yusuke Inaba<sup>2</sup>, Hideharu Takahashi<sup>2</sup>, Miki Harigai<sup>2</sup>, Kenji Takeshita<sup>2</sup> and Jun Onoe<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nagoya Univ., <sup>2</sup>Tokyo Institute of Technology