

硝酸溶液中におけるモリブデンの電気化学分析

Electrochemical analysis of molybdenum in nitric acid solution

*佐藤 慎也¹, 上原 章寛², 矢次 修蔵¹, 加藤 千図¹, 藤井 俊行¹

¹大阪大学, ²京都大学 原子炉実験所

硝酸溶液中に溶存するモリブデンイオンの酸化還元反応を炭素電極を用いたサイクリックボルタンメトリーで研究した。定電位電解法を用いて溶存するモリブデンイオンの原子価を制御し、分子構造の変化をラマンスペクトルから推定した。

キーワード: モリブデン, 硝酸溶液, 電気化学, ラマン分光法

1. 緒言

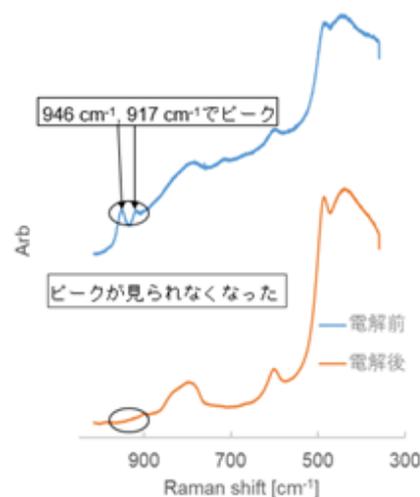
使用済燃料のモリブデンは不溶解残渣を生成し[1]、また高レベル廃液をガラス固化する際にモリブデン酸ジルコニウムを主成分とするイエローフェーズを生成する[2]。これらはガラス固化の操作性、均一性維持に悪影響を及ぼす。このため、ガラス固化技術向上のためにも、モリブデンを高レベル廃液から分離することが検討されている。本研究では、モリブデン分離技術の向上に資するため硝酸溶液中でのモリブデンイオンの化学状態及び酸化還元挙動について電気化学法、ラマン分光法を用いて研究した。

2. 実験

(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (高純度化学研究所) を用いて 1, 10 mM Mo を含む 0.1 M HNO₃ を調製した。作用電極として炭素電極を用いてサイクリックボルタモグラム CV 測定を行い、酸化還元挙動を調査した。次に定電位電解を行い、還元化学種を電気化学的に調製した。また、ラマン分光法により、定電位電解前後のラマンスペクトルを比較した。

3. 結論

1mM Mo の溶液のボルタグラムは-0.1 V 付近で還元ピークが観察されなかったが、10 mM Mo の溶液では観察された。これは、Mo 濃度が高いときに生成する多量体の還元起因すると考えられる。次に 10 mM Mo を含む 0.1 M HNO₃ の定電位電解前後のラマンスペクトルを右の図 1 に示す。定電位電解前は 917 cm⁻¹, 946 cm⁻¹ にピークあり、Mo オキシカチオンの分子振動が見られた。定電位電解後にピークが消えたのは還元されて生成した Mo の錯体種が変化したためであると考えられる。



(図1) 10 mM Mo in 0.1 M HNO₃ のラマンスペクトル (電解前後)

参考文献

- [1] 湿式分離プロセス化学研究グループ. 再処理プロセス・化学ハンドブック第2版. 日本原子力研究開発機構, 2008.
[2] イエローフェーズを含むガラス固化体の処分時影響評価試算結果の妥当性について. 日本原子力学会

*Shinya Sato¹, Akihiro Uehara², Shuzo Yatsugi¹, Chizu Kato¹ and Toshiyuki Fujii¹

¹Osaka University, ²Kyoto University Research Reactor Institute