

# 高レベル放射性廃液ガラス固化体の高品質・減容化のための白金族元素高収着能を有するシアノ基架橋型配位高分子材料の開発

## (6) 第一原理計算によるフェロシアン化物への金属イオン収着における物理因子の解析

Development of Cyano-group Bridge-type Coordination Polymer with a High Sorption Characteristic of Platinum-group Elements for High Quality and Volume Reduction of Vitrified Objects

(6) Analysis of Physical Factors in Metal Ion Sorption to Hexacyanoferrate by First-principles Calculations

\*渡邊 真太<sup>1</sup>, 針貝 美樹<sup>2</sup>, 稲葉 優介<sup>2</sup>, 中谷 真人<sup>1</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

我々は、フェロシアン化物を収着剤として用いた白金族・Mo の分離回収プロセスを提案している。白金族・Mo に対して、より高い収着性能を有する材料の設計と創製を目的に、本研究では、金属イオンに対するフェロシアン化物の収着性能を支配する物理因子を第一原理計算により抽出・解析した。

**キーワード:** 白金族元素, モリブデン, フェロシアン化物, 高レベル放射性廃液, 第一原理計算

**1. 緒言:** 我々の研究グループでは、高レベル放射性廃液 (HLLW) からの白金族 (Ru, Rh, Pd) および Mo の分離・一括回収システムを提案している。このシステムでは、シアノ基架橋型配位高分子の一種であるフェロシアン化物 (HCF) を収着剤として用いている。システムをより高効率化するためには、白金族および Mo に対して高い収着能を有する HCF の開発が必要である。一方で、新規収着剤合成から収着試験までの一連の実験プロセスを考慮すると、実験による網羅的な材料探索には時間とコストがかかるため、理論設計による効果的な探索が望まれる。本研究では、効率的な材料探索を目指して、第一原理計算により収着性能を支配する物理因子を抽出・解析し、収着率との相関関係を検討した。

**2. 計算手法:** 密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、HCF の金属収着に関与すると考えられるエネルギー物理量 (生成エンタルピー、金属欠陥生成エンタルピー等) を算出した。これらの各種エネルギー物理量と実験による収着率との相関関係を検討することにより、収着を支配する物理因子の抽出を行った。理論計算は、擬ポテンシャル法により、交換相関汎関数に一般化勾配近似である PBE を用いて行った。

**3. 結果と考察:** これまでの研究から、白金族および Mo は HCF 表面へ吸着後、ナノ空間内部を拡散し、(100)面内でトラップされ、HCF 骨格を形成する金属イオンとの置換反応により収着することが分かっている。これらの過程における表面吸着・拡散・置換の各種エネルギーについては、置換エネルギーが実験による収着率との間に最も良い相関関係を有することが分かった。さらに、種々の HCF の生成エンタルピーおよび骨格内の金属欠陥生成エンタルピーを評価したところ、後者と収着率との間に良い線形相関が見られた (図 1)。これらの相関関係から、高収着能を有する収着剤開発の理論予測が可能であることが示唆された。

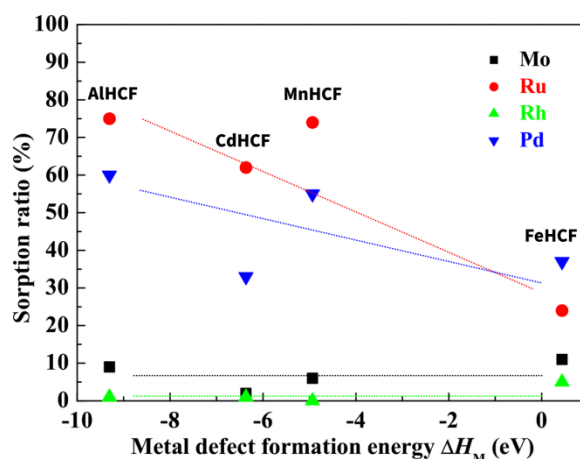


図 1. HCF 中の金属欠陥生成エンタルピーと白金族・Mo の収着率との相関関係

**謝辞:** 本研究は、文部科学省「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」の助成により行われた。また、CASTEP による理論計算は、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>, Miki Harigai<sup>2</sup>, Yusuke Inaba<sup>2</sup>, Masato Nakaya<sup>1</sup>, Kenji Takeshita and Jun Onoe<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nagoya Univ., <sup>2</sup>Tokyo Tech.