

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

(3)フェロシアン化物収着剤への白金族元素およびモリブデンの収着機構評価

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 containing high-level radioactive nuclear wastes

(3) Sorption properties of hexacyanoferrate for Platinum-group metals and Molybdenum

*渡邊 真太¹, 竹内 俊喜¹, 稲葉 優介², 三島 理愛²,

針貝 美樹², 中谷 真人¹, 竹下 健二², 尾上 順¹

¹名古屋大学, ²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て、ガラス固化前段階での白金族・Mo の一括回収プロセスを開発している。本研究では、より高い収着能を有する収着剤開発を目指して、第一原理計算と分光学的実験によりフェロシアン化物への白金族・Mo の収着機構およびそれを支配する物理因子を解析した。

キーワード：フェロシアン化物，白金族元素，モリブデン，収着機構

1. 緒言：高レベル放射性廃液(HLLW)のガラス固化プロセスにおいて、白金族(Rh, Rh, Pd)がガラスメルター側壁に沈降・析出することや、モリブデン(Mo)がイエローフェーズとしてガラス固化体中で相分離することが問題となっている。これらの問題を解決するために、我々は、白金族および Mo を HLLW から一括回収するためのフェロシアン化物(HCF)収着剤の開発を行っている。より効率的に白金族および Mo を回収するためには、それらの元素の HCF ナノ粒子への収着機構を解明し、高い収着能を有する材料を設計・開発する必要がある。本研究では、第一原理計算と分光実験により、白金族および Mo の HCF への収着機構を解析するとともに、収着を支配する物理因子の評価を行った。

2. 実験・計算：赤外分光および粉末 X 線回折による単一金属イオンを収着した HCF ナノ粒子の構造解析および吸収分光による Fe 内遷移および電荷移動型遷移スペクトルの電子状態解析から、収着機構を評価した。さらに、白金族および Mo の HCF への収着機構に関するエネルギー物理量の理論計算を行い、収着率との相関関係を調べた。

3. 結論：我々の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、(200)面内でトラップされ、HCF 骨格の Fe イオンと置換反応により収着することが分かっている。これら 3 過程におけるエネルギー障壁を第一原理計算により算出し、横軸に 3 つの複合過程をエネルギー物理量の指数関数ととして収着率との相関をプロットした結果を図 1 に示す。収着率と指数関数との間に良い相関関係があることを見出した。

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。

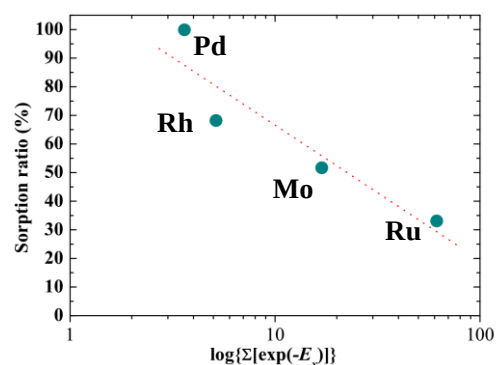


図 1 表面吸着・内部拡散・置換エネルギーの指数関数と収着率との相関関係

*Shinta Watanabe¹, Toshiki Takeuchi¹, Yusuke Inaba², Ria Mishima², Miki Harigai², Masato Nakaya¹, Kenji Takeshita² and Jun Onoe¹

¹Nagoya Univ., ²Tokyo Inst. Technol.