

# 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

## (8) 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解析と高収着能を有する材料の検討

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

(8) Analysis of physical factors on the metal sorption of ferrocyanide nanoparticles and examination of a coordination polymer with a high sorption characteristic

\*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

白金族およびモリブデンに対して、より高い収着性能を有するシアノ基架橋型配位高分子材料の開発を目的に、本研究では、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を第一原理計算により抽出および解析し、高収着能を有する材料の予測と検討を行った。

**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:** 我々は、これまで白金族 (ルテニウム: Ru, ロジウム: Rh, パラジウム: Pd) およびモリブデン (Mo) を高レベル放射性廃液 (HLLW) から一括回収する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) を収着材として用いているが、システムの高効率化には、白金族および Mo に対して、より高い収着能を有する HCF の開発が重要である。しかしながら、新規収着材合成から収着試験までの一連の実験プロセス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、理論設計による効率的な材料探索が望まれる。本研究では、効率的な材料探索を目指して、フェロシアン化物への金属イオン収着を支配する物理因子を第一原理計算により抽出・解析し、より高収着能を有する材料の理論予測および実験的検討を行った。

**2. 計算手法:** 第一原理計算を用いて、HCF への金属イオン収着に関与すると考えられるエネルギー物理量を算出した。フェロシアン化物として、Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, CdHCF の 7 種を検討した。得られた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調べることで、収着を支配する物理因子の抽出・解析を行った。さらに、これらの結果を基に、より高い収着性能を有する材料の予測・検討を行った。今回の計算では、擬ポテンシャル法を採用し、交換相関汎関数に一般化勾配近似である PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) を用いて行った。

**3. 結果と考察:** 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、HCF 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。これらの素過程において、表面吸着および拡散障壁エネルギーについては収着金属種の価数ごとに分類することができ、置換エネルギーについては収着金属の価数に依存せず、実験収着率との間に良い線形相関を有することを見出した。また、上記 7 種の 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。さらに、より高い収着率を有するフェロシアン化物について理論計算を行った結果、Al<sup>3+</sup>と Fe<sup>3+</sup>の両イオンを骨格に有する Al/Fe ハイブリッド型の HCF が、白金族および Mo に対してより高い収着性能を有することが示唆された。電子状態を解析した結果、Fe<sup>3+</sup>を骨格に含有することにより、フェルミエネルギー近傍に Fe<sup>3+</sup>の 3d 軌道を主成分とする非占有軌道が出現することで、HLLW 中で錯体を形成している白金族および Mo との間で電子授受が容易になり、その結果、錯体から孤立イオン化しやすくなるためであると考えられる。

**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<sup>2</sup> and Jun Onoe<sup>1</sup>

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