

白金族元素に対するプルシアンブルー吸着性能の電気化学的向上に関する研究： (2) 理論的解析

Electrochemical boosting the uptake performance of Prussian blue for Platinum group elements:
(2) Theoretical analysis

*北河 康隆¹, 上村 泰五¹, 渡邊 紘貴², 中谷 真人², 尾上 順²

¹大阪大学, ²名古屋大学,

A potential energy surface of the platinum group metals (PGMs) ion in the Prussian blue (PB) lattice has been examined theoretically to consider the mechanism of their diffusion in the lattice. In this talk, we will present the potential energy surface of Rh^{3+} ion in the finite PB cluster model using density functional theory (DFT) calculations.

キーワード：プルシアンブルー薄膜, ロジウム, 吸着性能, ポテンシャルエネルギー面, DFT 計算

1. 緒言

高レベル放射性廃液のガラス固化プロセスの際、廃液に含まれている白金族元素 (PGMs = Ru, Rh, Pd) やモリブデン (Mo) が、通電によるジュール加熱の不調やガラス流下性低下・不調・閉塞などの悪影響を及ぼすことが問題となっている。これまでに、金属配位高分子の1つであるプルシアンブルー (PB) やその類似体 (PBA) が、活性炭やゼオライトなど既往の吸着材に比べ、PGMs や Mo に対して高い吸着性能を有することが示された一方で、吸着平衡に長時間を要するという課題も明らかとなってきた。これは、PB 内部での拡散過程の問題と考えられる。そこで本研究では、その拡散過程を明らかとするための第一歩として、PB 格子内での PGMs イオンのポテンシャルエネルギー面を理論計算により明らかとすることを試みた。具体的には有限サイズの格子モデルクラスターを構築し、中心の格子内での Rh^{3+} のポテンシャル面を密度汎関数理論 (DFT) 法により計算した。

2. 計算の詳細

PB の結晶構造から図 1 (A) のように $3 \times 3 \times 3 = 27$ 個の格子からなるモデル構造を切り出した。このモデルの中心格子内にある Rh^{3+} イオンのポテンシャルエネルギー曲面を、B3LYP 汎関数を用いた DFT 法により求めた。この際、計算機コストの削減のために、高精度と低精度の量子化学計算を組み合わせる ONIOM 法を導入し、中心部の1つの格子のみ高精度、それ以外の周辺部の格子には低精度の基底関数を使用した。高精度の格子内に設定した27個のグリッド点上に Ru^{3+} イオンを配置し、それぞれの点でエネルギーを求めた。基底関数は、高精度領域においては、 Ru^{3+} に相対論効果を考慮した有効核ポテンシャル (Lanl2TZ (f))、Fe に 6-31G*、C と N に 6-31+G* を使用した。低精度領域においてはすべてに STO-3G を使用した。PB 中の鉄イオンには Fe^{3+} と Fe^{2+} が存在するが、 Fe^{3+} は高スピン状態のため、高精度領域ではスピン非制限法、低精度領域ではスピン制限法、をそれぞれ用いた。

3. 結果

DFT 計算により得られたポテンシャルエネルギー面を図 1 (B) に示した。ここでは格子の中心点 (X) のエネルギーとの相対エネルギーをマップした。図からわかるように、単位格子表面のシアニ化物イオンに囲まれた部分において、エネルギーが安定化しており、この部分に Rh^{3+} イオンがトラップされやすいことがわかる。したがって、この領域のエネルギーを不安定化することが、イオン拡散を加速する上で重要であることが示唆される。当日は、電場を加えた際のポテンシャルエネルギー面の変化も議論する。

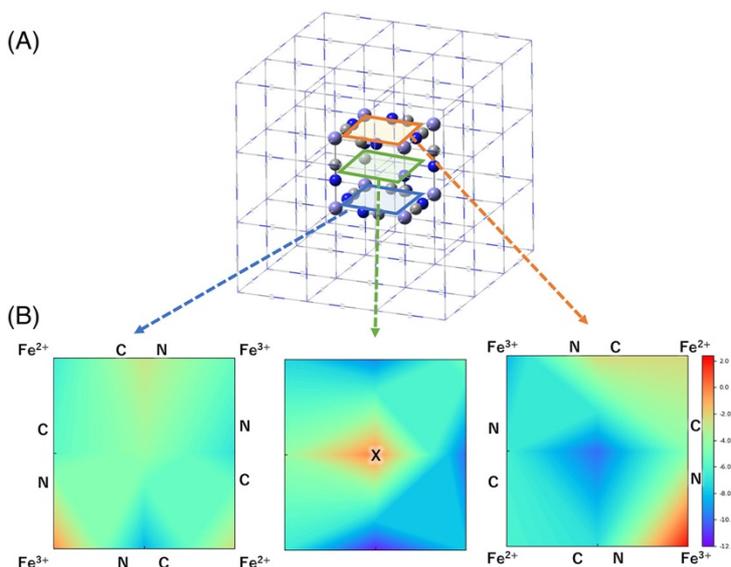


図 1 (A) 計算に用いたモデル構造。Ball-and-Stick で描かれた部分が高精度領域、wireframe で描かれた部分が低精度領域を示す。(B) DFT 計算により得られた格子中の Ru^{3+} イオンのポテンシャルエネルギー曲面

*Yasutaka Kitagawa¹, Taigo Kamimura¹, Koki Watanabe², Masato Nakaya², and Jun Onoe²

¹Osaka Univ., ²Nagoya Univ.