課題番号　:2020A-E09

利用課題名（日本語）　:放射光 EXAFS による溶液中の f 元素と錯化剤の錯体構造ならびにフェロシアン化物に収着した白金族元素の電子状態解析

Program Title (English)　:Study on complex structure of *f*-element and complexants by EXAFS, and electronic structure analysis of platinum group elements adsorbed onto Ferrocyanide compounds

利用者名（日本語）　:中瀬正彦[1)], Peter Zalpski[2)], Travis Grimes[2)], Colt Heathman[2)], 小林徹[3)], 塩飽秀啓[3)], 矢板毅[3)], 増田歩[2)], 針貝美樹[2)]

Username (English)　:M. Nakase[1)], P. Zalpski[2)], T. Grimes[2)], C. Heathman[2)], T. Kobayashi[3)], H. Shiwaku[3)], T. Yaita[3)], A. Masuda[1)] , M. Harigai[1)]

所属名（日本語）　:1）東京工業大学, 2）アイダホ国立研究所, 3）日本原子力研究開発機構

Affiliation (English)　:1) Tokyo Institute of Technology, 2) Idaho National Laboratory, (3) Japan Atomic Energy Agency

キーワード：放射光 EXAFS、 f-元素、白金族元素、錯化剤、フェロシアン化物、電子状態解析

1. 概要（Summary ）

使用済み核燃料再処理で発生する高レベル廃液(HLLW; High Level Liquid Waste)には多様な元素が含まれる。例えば大量のランタノイド(Lanthanide; Ln)から性質の類似した高発熱性のマイナーアクチノイド(Minor Actinide; MA、例えば Am、Cm)の分離により廃棄物減容と有害度低減が可能となる．MA を HLLW から分離すると発熱量が減るためより多くの廃棄物をガラス中に搭載可能となるが、白金族元素(PGM; Pd, Ru, Rh)やモリブデン(Mo)の含有量割合が増えることになる。PGM、Mo 濃度が制限値を超えると析出するなどガラス固化体製造に悪影響を及ぼすため、MA と共に PGM, Mo も同時に分離しなければ、MA 分離による処分場面積削減効果が十分には得られないことがわかっている。しかし MA と Ln の分離は化学的性質の類似性から困難であり実用化には至っておらず、また PGM 分離は Pd 分離は容易だが、硝酸系かつ放射線環境下における Ru(硝酸ニトロシルルテニウム)や、Rh は不活性で十分な抽出性能を有する抽出剤は見られない。本報告では特に白金族元素の分離について概要を示す。

フェロシアン化物(Metal hexaferrocyanide; HFC)は金属イオン感がシアノ基で架橋されたジャングルジム構造を有する吸着材で、その格子の空隙に Cs^+などのカチオンをトラップすることが可能である(図 1)。一方で、骨格元素と直接置き換わって安定化する形で金属イオンが吸着される場合もある。一方で Ru や Rh、Mo がフェロシアン化物により溶液から回収可能であることを我々は見出しているが、なぜ他のフェロシアン化物は Ru, Rh,Mo を吸着しないのに、AlHCF ではこれら元素を回収可能なのか、メカニズムがこれまで不明であった。本課題の中で計測した資料の中で、フェロシアン化物に吸着した Pd について報告する。

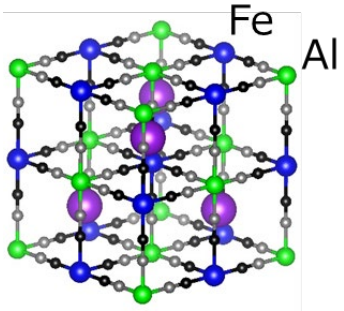

図 1 AlHCF の構造

2. 実験（目的,方法）（Experimental）

タンデムに配置したイオンチャンバー間にプラ製キュベット、乃至はポリ袋に試料を封入して設置し，各元素の K 吸収端を用いて透過法で計測した. 溶液サンプルは光路長 10 mm のプラ製キュベットに入れ、これを 2～5 個連結し光路長を 20～50mm とし、フェロシアン化物吸着材は、ポリ袋に入れたまま透過法で計測した。

3. 結果と考察（Results and Discussion）

図 2 に 0 価の Pd ホイル、2 価の $Pd(NO_3)_2$、Pd を吸着させた AlHCF について、K 吸収端を用いた XAFS 測定結果を示した。吸収端は 0 価の Pd ホイルが最も低エネルギーで、Pd^{2+}を吸着した AlHCF は $Pd(NO_3)_2$ と同等の吸収端エネルギーであり、2 価の状態で構造に取り込まれていることが示唆された。Pd を吸着させた

AlHCF と $Pd(NO_3)_2$ は XAFS 振動は明瞭に異なり、局所構造は大きく異なることがわかる。AlHCF は明瞭な二つの大きなピークが見られ、これらは Pd に結合しているシアノ基の C と N であり、Pd が吸着してもジャングルジム構造を壊すことなく Pd が取り込まれていると判断される。

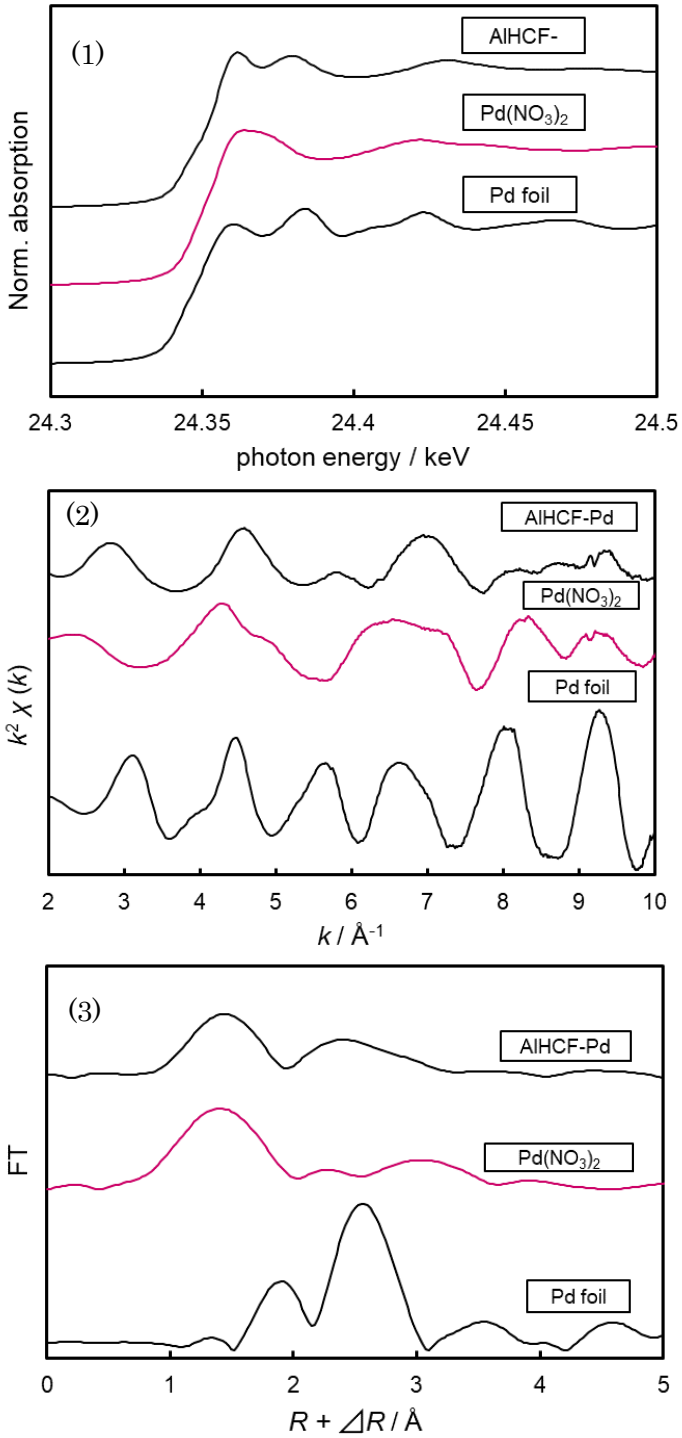

図 2　Pd 試料の XAFS 測定結果一覧；(1)XAFS スペクトル、(2)XAFS 振動、(3)動径構造関数

一方で AlHCF の Fe^{2+}のサイトが Pd^{2+}と置換していると考えられるが、Fe^{2+}の安定性は高くはないと考えられ、置換して溶出後に徐々に酸化されると考えられる。酸化還元電位的に考えると、Fe^{2+}は Fe^{3+}に酸化され、Pd^{2+}が Pd^{0} となることが示唆される。これを確かめるためには、今回用いた高エネルギーの K 吸収端(禁制遷移)ではなく、より低エネルギーの L_3 吸収端を用いることが適当と考えられ、現在 Photon Factory での軟エックス線での XAFS も併せて検討を進めている。更に通常のフェロシアン化物では吸着されない Ru、Rh、Mo についても今回データを取得しており、なぜ AlHCF の場合は水相からこれら Pd 以外の白金族元素や Mo が回収が可能なのか、詳細なメカニズムの検討を進めていく計画である。

4. その他・特記事項（Others）

特になし