

パラジウムのレーザー誘起微粒子化におけるモリブデンイオン共存効果

(原子力機構¹、阪大院理²)○佐伯盛久¹、田口富嗣¹、岩撫暁生¹、松村大樹¹、中島信昭^{1,2}、大場弘則¹

Coexistence effect of molybdenum ion in the laser-induced particle formation of palladium

(JAEA¹, OCU²) OM. Saeki¹, T. Taguchi¹, A. Iwanade¹, D. Matsumura¹, N. Nakashima^{1,2}, H. Ohba¹

【序】パラジウム Pd などの白金族金属イオン水溶液に紫外レーザーを照射すると光還元反応が起こり、還元によって電荷的に中性化した金属は凝集して微粒子化する。我々はこのレーザー誘起微粒子化反応を利用した元素分離法を考案し、放射性廃液から白金族金属イオンを効率的に微粒子化して分離する方法を研究してきた[1]。ところで、通常、レーザー誘起微粒子化反応を起こすためには、白金族金属イオン水溶液に犠牲剤として多量のアルコールを添加する必要がある。しかし、放射性廃液にアルコールを添加すると反応性の高いラジカルが大量に発生し、予期せぬ反応が起こる可能性がある。今回我々は、(1)添加アルコール濃度を 1%まで減らしても、Pd²⁺イオン水溶液にモリブデン負イオン MoO₄²⁻を加えれば効率的にレーザー誘起微粒子化反応を進行させることができ、(2)その反応効率が照射パルスレーザーの繰返し周波数に依存して変化することを見出したので、報告する。

【実験】1 vol%EtOH を含む 0.5 M-HNO₃ 溶液に、4 mM-Pd²⁺ (1) および 4 mM-Pd²⁺ & 20 mM-MoO₄²⁻ (2) を溶かした試料を調製し、それぞれ 1.8 mL 採取して分光用石英セルに入れた。次に、繰返し 10 Hz および 30kHz の 355 nm ナノ秒パルスレーザー(出力 1.4W/cm²)を試料溶液全体に当たるように照射し、レーザー誘起微粒子化により生成する微粒子をフィルター(孔径 0.2 μm)で回収した。微粒子回収後の試料溶液に残存する Pd および Mo イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)で定量し、次の式で定義した回収効率を求めた。

$$\text{回収効率(\%)} = \frac{\text{初期金属イオン濃度} - \text{残存イオン濃度}}{\text{初期金属イオン濃度}} \quad (1)$$

回収した微粒子は X 線回折(XRD)および電子顕微鏡(TEM)で分析し、結晶性、粒径、形状を調べた。そして、10 Hz および 30kHz パルスレーザー照射時における Pd 微粒子の回収効率や粒径を比較した。

【結果と考察】まず MoO₄²⁻イオンの添加効果を調べるため、試料 1, 2 に繰返し 10 Hz のパルスレーザーを照射した時の回収効率の時間変化を比較した。その結果、Pd²⁺イオンだけの試料 1 に 20 分間レーザー照射しても Pd(●)は全く回収されないが(Fig. 1a)、MoO₄²⁻が共存する試料 2 では照射直後から Pd が回収され始め、20 分間後には >80% の Pd を微粒子として回収できた(Fig. 1b)。また、Mo 回収効率(○)はレーザー照射 20 分後でも 0% のまま変化しなかった。この比較により、MoO₄²⁻イオンは Pd のレーザー微粒子化反応を促進するものの、それ自身は微粒子化せず、Pd だけが選択的に微粒子化する

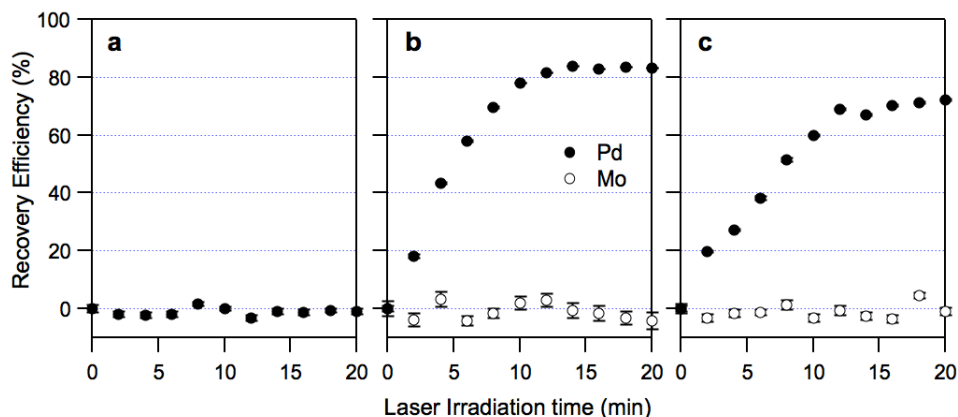


Fig. 1 Dependence of recovery efficiency of Pd and Mo in irradiation of (a) a 10-Hz laser to sample 1, (b) a 10-Hz laser to sample 2, and (c) a 30-kHz laser to sample 2.

ることがわかった。このメカニズムについては今後明らかにする予定である。

一方、繰返し 30 kHz のパルスレーザーを試料 **2** に照射した場合 (Fig. 1c)、照射 20 分後における Pd 回収効率は 70%程度であった。10Hz パルスレーザー照射時には >80%の Pd が回収されたことより (Fig. 1b)、照射強度一定の場合、レーザーの繰返し周波数が低い方が回収効率が高くなることがわかった。

Fig. 2a および 2b は、10 Hz および 30 kHz パルスレーザー照射時に回収した Pd 微粒子の XRD パターンであり、データベース[2]をよく再現している。30 kHz パルスレーザー照射により生成した Pd 微粒子の回折ピーク幅は、10 Hz パルスレーザー照射の時よりも広がっており、これは生成した微粒子の粒径がより小さくなっていることを示唆している。微粒子の粒径 D は、回折角 θ 、バンド幅 β 、X線 ($\text{CuK}\alpha_1$) の波長 λ を用いて Scherrer の式

$$D = \frac{0.891 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

より見積もれる。式(2)を用いて Fig. 2 を解析した結果、生成した Pd 微粒子の粒径は 10 Hz パルス照射時で 1.21 μm 、30 kHz パルス照射時で 0.04 μm と計算され、レーザーの繰返しを 30 kHz から 10 Hz まで下げると生成する Pd 微粒子の粒径が 30 倍になることがわかった。

10 Hz および 30 kHz パルスレーザー照射時に回収した Pd 微粒子の TEM 像を Fig. 3a-3d に示す。10 Hz パルス照射時には球状の Pd 微粒子が多く生成しており (Fig. 3a)、

高倍率の TEM 像 (Fig. 3b) から、XRD でも見積もったように、サブミクロンサイズまで成長していることが確認できる。一方、30 kHz パルス照射時には Pd は Fig. 3c のような金属泊として回収され、これは Fig. 3d に示すように粒径 <10 nm の Pd ナノ微粒子の凝集体であることがわかった。

上述したように、10 Hz パルス照射時には光還元を引き続いて起こる凝集反応により Pd 微粒子がサブミクロンサイズまで成長するのに対し、30 kHz パルス照射時には微粒子は <10 nm までしか成長しない。今回の実験では Pd 微粒子を孔径 0.2 μm のフィルターで回収しており、10 Hz パルス照射で生成するものは 1 次粒子の状態でも回収できるが、30 kHz パルス照射時に生成する 1 次粒子は非常に小さく、凝集して 2 次粒子を形成しないと回収できない。このような微粒子成長プロセスの違いが、回収効率に反映されたものと考えられる (Fig. 1b および 1c)。

[1] 佐伯ら、日本化学会第 92 春季年会講演要旨 1 H3-38

[2] NIMS 物質・材料データベース <http://crystdb.nims.go.jp/>

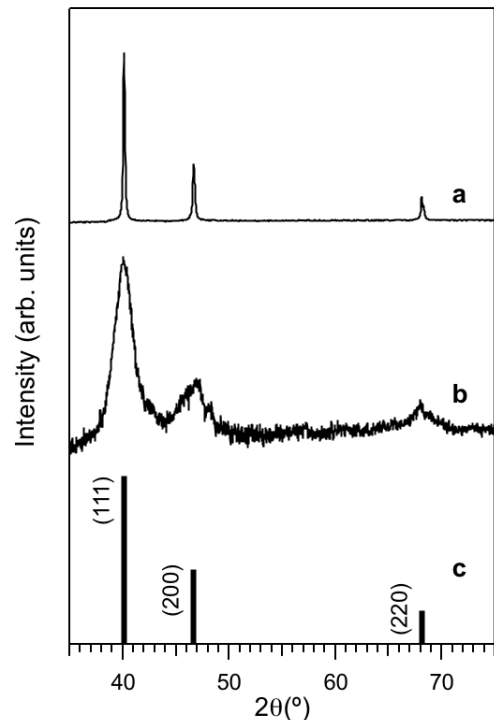


Fig. 2 XRD pattern of the Pd particles recovered after irradiation of (a) a 10 Hz laser and (b) a 30 kHz laser. (c) Typical diffraction pattern of Pd metal.[2] Number in the parenthesis indicates Miller index.

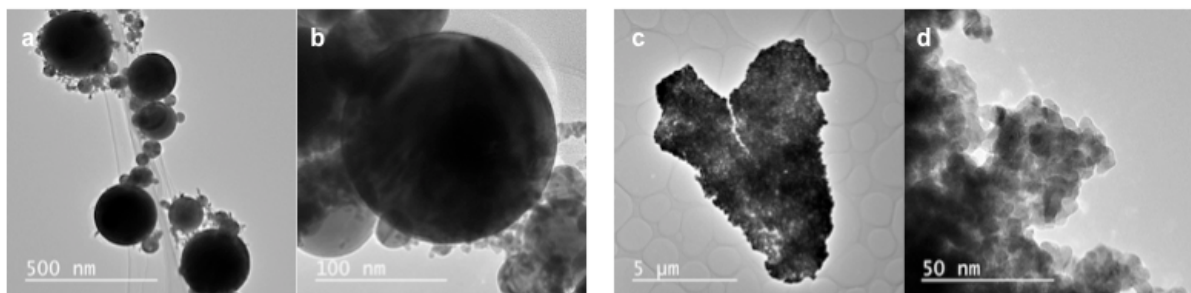


Fig. 3 TEM images of the Pd particles that were recovered after irradiation of the 10 Hz laser (a and b) and after that of the 30 kHz laser (c and d).