プルシアンブルー薄膜の荷電状態制御による希少金属元素のリサイクル：（２）Rh 収着率向上の理論解析

（阪大院基礎工[1]・阪大基礎工[2]・名大院工[3]）○北河 康隆[1]・本城 一樹[1]・高島 将吾[2]・柴田 果歩[2]・原田 茉依[2]・中谷 真人[3]・尾上 順[3]

Recycling of precious metals using valence-controlled Prussian blue films: (2) Theoretical analysis to increase Rh sorption ratio ([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Faculty of Engineering Science, Osaka University,* [3]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Yasutaka Kitagawa,[1] Kazuki Honjo,[1] Shogo Takashima,[2] Kaho Shibata,[2] Mai Harada,[2] Masato Nakatani,[3] Jun Onoe[3]

It has been known that Prussian blue (PB) nanoparticles sorb platinum group metals (PGMs) ions by replacing Fe(II) or Fe(III) in its framework. It has also been found that the uptake performance of the PB thin film is enhanced by controlling the valence states of PB electrochemically. In this study, a potential energy surface of the PGMs ion in the PB lattice is examined by density functional theory (DFT) calculations to discuss the diffusion in the lattice under applied electric field. In this talk, we present the results of Rh^{3+} ion in the finite PB cluster model.

Keywords : Prussian Blue, adsorption ion, Density Functional Theory calculation, Potential energy surface, ONIOM calculation

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）のナノ粒子が、PGMs や Mo に対して高い収着性能を有することが示され、この際、格子内部の PGMs イオンが、2 価または 3 価の鉄と置き換わることことが明らかとなっている。また、それらを薄膜化したものを電気化学的に制御することで、吸着性能が向上することも分かっている。そこで本研究では、PB の Fe イオンの電荷状態や外部電場の有無によって、格子内での PGMs イオンのポテンシャルエネルギー面がどのように変化するかを、理論計算により求めた。具体的には、図１(A)に示したような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 ONIOM 法と密度汎関数理論（DFT）法とを併用し計算した。その結果、図(B)に示したようなポテンシャルエネルギーマップが得られ、これを解析することにより、Rh^{3+}イオンの挙動を考察した。当日は、PB の還元状態や電場を加えた際のポテンシャルエネルギー面も議論する。

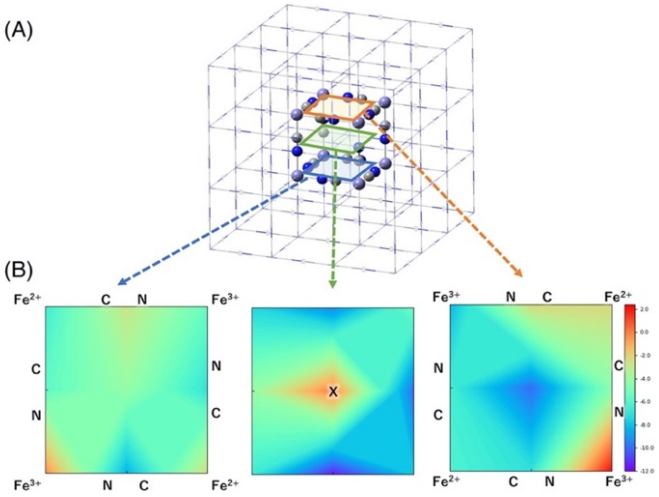

図 1 （A）計算に用いたモデル構造。（B）DFT 計算により得られた格子中の Ru^{3+}イオンのポテンシャルエネルギー面

© The Chemical Society of Japan