

課題番号 :2015A-E06
利用課題名（日本語） :中心金属の局所構造解析によるリン酸エステル配位高分子におけるイオン交換特性の解明
Program Title (English) :EXAFS Study on Lanthanide Ion Exchange in a Phosphoester Coordination Polymer
利用者名(日本語) :半田友衣子¹⁾, 成田弘一¹⁾
Username (English) :Yuiko Tasaki-Handa¹⁾, Hirokazu Narita¹⁾
所属名(日本語) :1) 国立研究開発法人産業技術総合研究所環境管理研究部門
Affiliation (English) :1) Environment Management Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
キーワード：配位高分子、EXAFS、ランタノイド、リン酸エステル

1. 概要 (Summary)

溶媒抽出で幅広く用いられる抽出試薬であるリン酸エステル di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP)とランタノイドイオン(Ln³⁺)は高分子型連続錯体である配位高分子([Ln(dehp)₃])を形成する。著者らはこれまでに、[Ln(dehp)₃]における特徴的なイオン交換選択性を明らかにしており、その原因として、2種類のLn³⁺が形成する配位高分子のネットワーク構造が1種類のLn³⁺で形成される場合に比べて不安定化する可能性を提唱してきた。本研究課題では、2種類のLn³⁺ (Ln=Sm,Gd,Yb) が共存する場合のLn³⁺の局所構造をEXAFS法で測定し、2種類のLn³⁺共存下では、EXAFS振動強度が明らかに小さくなることを捉えた。一方で、Ln-O配位数は6であると考えられ、変化を引き起こす要因を現在検討中である。

また、著者らはこれまでに、シクロヘキサンのゲル化したリン酸エステル配位高分子を凍結乾燥することでイオン交換速度が速くなることを見出し、ゲル化反応を解析するために、[Sm(dehp)₃]をシクロヘキサンで膨潤させてゲル化した状態でSm³⁺のEXAFSスペクトルを測定した。乾燥状態と膨潤状態ではスペクトルに変化は認められず、Sm³⁺の局所構造は変化しないと考えられる。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

目的：HDEHPとLn³⁺が形成する配位高分子で起こる特徴的なイオン交換特性を解明するためにEXAFS法により、配位高分子中Ln³⁺の局所構造を解析することを目的とする。具体的には、以下の2つの目的に分けられる。

i)特徴的なイオン交換特性を導き出す要因と考えら

れる“配位高分子のネットワーク構造のゆがみ”を調べるために、2種類のLn³⁺が固溶状態になった配位高分子中でのLn³⁺の局所構造を調べる。

ii)配位高分子におけるイオン交換の反応速度を大きくする配位高分子のゲル化反応を解析するために、シクロヘキサンで膨潤させた[Sm(dehp)₃]ゲル中のSm³⁺の局所構造を調べる。

方法:NaOHでNa型にしたNaDEHPとLnCl₃ (Ln=Sm, Gd, Yb)またはSmCl₃+LnCl₃ (Ln=Gd, Yb)を90:10 vol%メタノール-水中で混合して[Ln(dehp)₃]および[Ln_xSm_(1-x)(dehp)₃]を合成した。

目的i)では、乾燥した試料を凍結粉碎機で均一化した後にプレスして測定用試料とした。透過法で、Sm-K端(46865 keV)、Gd-K端(50227keV)、Yb-K端(61303 keV)のXAFSスペクトルを測定した。

目的ii)では、1.3gおよび0.65gの[Sm(dehp)₃]をそれぞれ約4mLのシクロヘキサン中で膨潤させ、ポリエチレン製の袋に入れてSm-K吸収端でXAFSスペクトルを測定した。

得られたデータはAthenaおよびArtemisを利用して解析を行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

i) 図1と2に[Yb(dehp)₃]、[Gd(dehp)₃]、[Sm(dehp)₃]、[Yb_xSm_(1-x)(dehp)₃](x=0.49,0.70,0.83)、[Gd_xSm_(1-x)(dehp)₃](x=0.60,0.75,0.86)の χk^3 スペクトルとFTスペクトルを示す。Ybの χk^3 スペクトルは、共存Smの影響を受けずに基本的に同じである。FTスペクトルは、Sm共存下でわずかに強度が小さくなっているが、大きな違いはない。一方で、GdおよびSmの χk^3 スペクトルはSm, Ybが共存する場合は明らかにスペクトルが異な

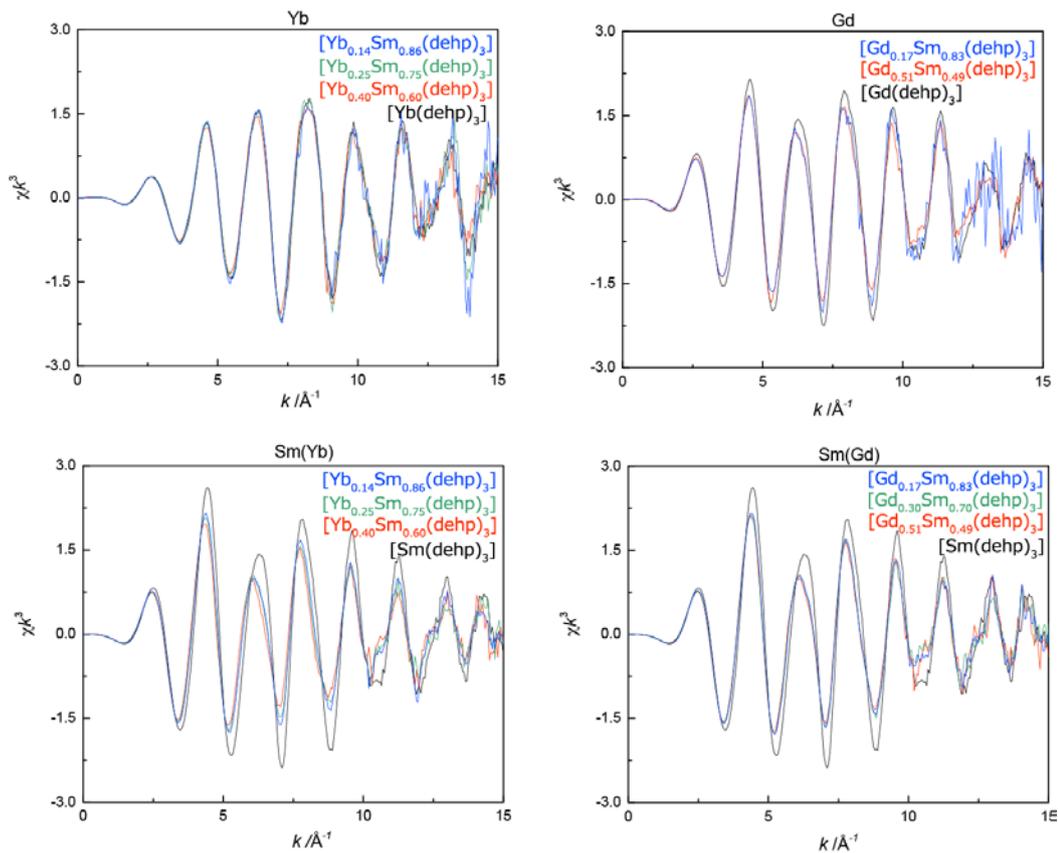


図1 [Yb(dehp)₃]、[Gd(dehp)₃]、[Sm(dehp)₃]、[Gd_xSm_(1-x)(dehp)₃](x=0.49,0.70,0.83)、[Yb_xSm_(1-x)(dehp)₃](x=0.60,0.75,0.86)の χ^2 スペクトル

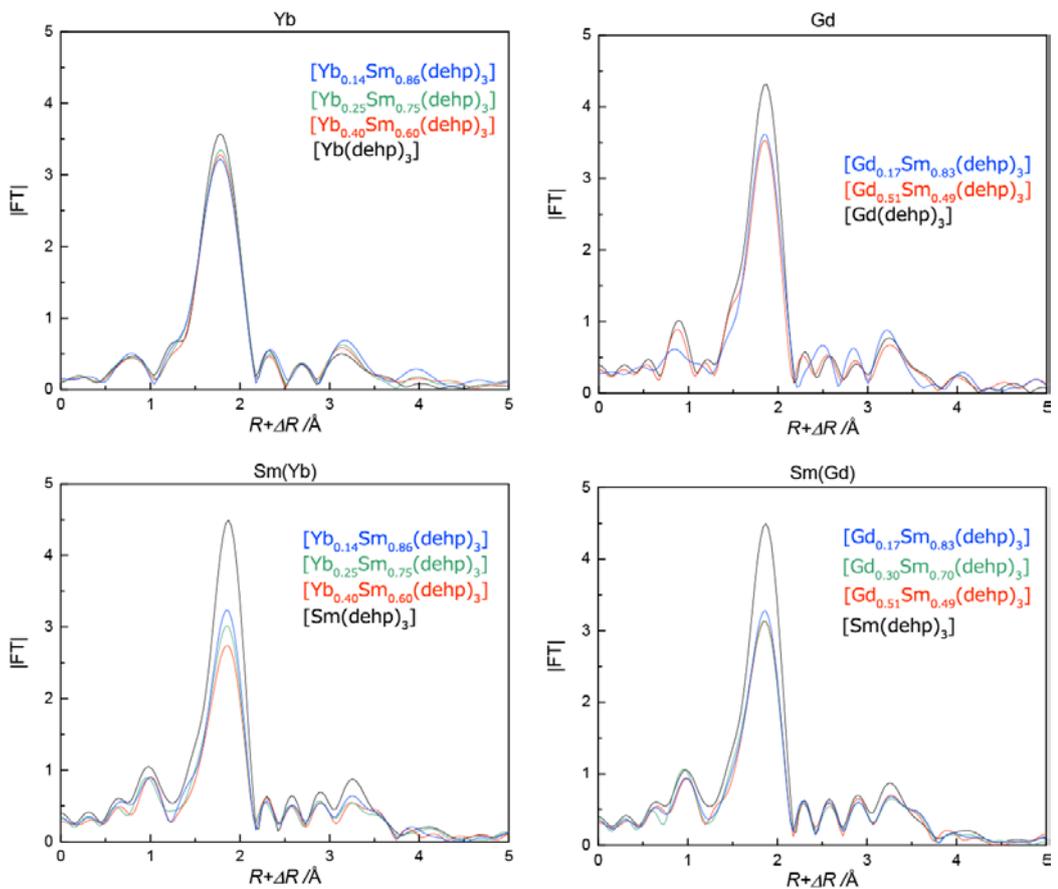


図2 [Yb(dehp)₃]、[Gd(dehp)₃]、[Sm(dehp)₃]、[Gd_xSm_(1-x)(dehp)₃](x=0.49,0.70,0.83)、[Yb_xSm_(1-x)(dehp)₃](x=0.60,0.75,0.86)の FT スペクトル

ることがわかる。FT スペクトルを比較すると、共存 Ln^{3+} がある場合に第一配位圏の 0 のピーク強度が顕著に小さくなっている。

$[\text{Ln}(\text{dehp})_3]$ ($\text{Ln}=\text{Sm}$ または Gd) のフィッティングによって得られたエネルギーシフトと Debye-Waller 因子を基準として $\text{Ln}-\text{O}$ 配位数と配位距離を求めると、 Ln の配位数は 4 ~ 6 となったが、 Ln^{3+} の配位数 6 以下になることは考えにくい。また、 $[\text{Ln}(\text{dehp})_3]$ においては、 $\text{Ln}-\text{O}$ は 6 配位であることが知られており、FT スペクトルのピーク位置は大きく変化しないことから、全ての試料で配位数は 6 と考えられる。

2 種類の Ln が共存する場合に、 Ln^{3+} の局所構造が変化していること、その変化は重希土 (Yb) では小さく、軽希土になるほど大きいことが示唆されているが、詳細は現在検討中である。

ii) 図 3 に乾燥状態の $[\text{Sm}(\text{dehp})_3]$ およびシクロヘキサンの膨潤してゲル化した $[\text{Sm}(\text{dehp})_3]$ の XAFS スペクトルを示す。乾燥状態と膨潤状態でスペクトルに変化は認められず、 $[\text{Sm}(\text{dehp})_3]$ のゲル化による Sm の局所構造の変化はないと考えられる。

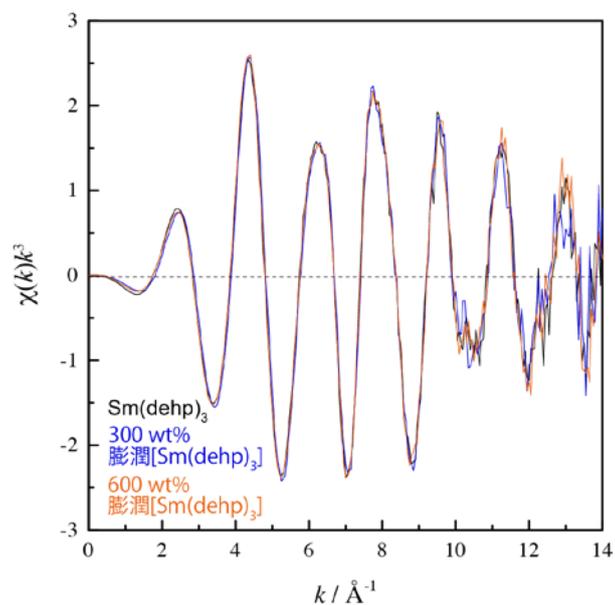


図 3 シクロヘキサンの膨潤した $[\text{Sm}(\text{dehp})_3]$ 中および乾燥状態の $[\text{Sm}(\text{dehp})_3]$ の Sm-K 端の χk^3 スペクトル

4. その他・特記事項 (Others)

共同実験者：塩飽秀啓 (日本原子力研究開発機構)
本課題は JSPS 科研費 26810080 の助成を受けたものです。