

γ -リン酸ジルコニウムの層間に特異吸着された希土類金属カチオンの配位状態解析

Analysis of Coordination State for Rare Earth Metal Cations Adsorbed within Interlayer Space of γ -Zirconium Phosphate

武井 貴弘^a, 熊田 伸弘^a, 中島 靖^b
Tarkahiro Takei^a, Nobuhiro Kumada^a, Yasushi Nakajima^b

^a山梨大学大学院総合研究部附属クリスタル科学研究センター, ^b第一稀元素化学工業(株)
^aCenter for Crystal Science and Technology, Univ. Yamanashi, ^bDaiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.

希土類元素の回収を目的として、 γ -リン酸ジルコニウムの層間にイオン交換する手法を検討している。BL14B2により XAFS 測定を行った結果、層間の希土類元素は三価イオンとして存在することが分かった。また、計算した RSF より酸素配位状態を検討した結果、希土類酸化物に類似した M-O 間結合距離を有し、かつイオン半径が大きい希土類元素ほどリン酸ジルコニウム層同志の中心に位置して酸素配位数が大きくなることが分かった。

キーワード： 希土類元素、XAFS、酸素配位状態

背景と研究目的：

希土類金属元素のうちの大部分であるランタノイド系元素は、価電子が f 軌道からなり、f 軌道電子の局在化によってもたらされる特性が磁性体や蛍光体などへ幅広く応用されている。他にも、電子材料、研磨剤、着色剤、レーザー材料などにも使われており、人の豊かな暮らしには欠かせない元素であるが、一方でクラーク数はあまり大きくなく、地殻中の存在量はおよそ 1~10 ppm 程度とスズや鉛と同程度である。特に重希土類は偏在しており、そのために、国家戦略のためにしばしば価格が高騰する。現在はかなり価格が下がってきているものの、ユビキタス元素とは異なって基本的にはやはり高価であり、大量に使用・消費する用途は好ましくない。

科学技術立国であり先進国である日本は、都市鉱山としては非常に大量の希土類を保有していると言われている。そのため、適切なリサイクルを行うことで都市鉱山中の大量の希土類金属を再利用できれば、我が国は有数の希土類保有国となることも可能である。このような背景から、希土類金属を簡易に取り出す技術は、我が国にとって非常に重要であると考えられる。

希土類金属は強酸で溶出可能であり、溶出した希土類元素は陽イオンとなって存在する。そのために、強酸中で希土類金属イオンを吸着することができればリサイクルが可能となるはずである。このことから、強酸下で耐久性の高い無機イオン交換体は、希土類金属カチオンのリサイクルを可能とする物質となりうると考えられる。そこで我々の研究グループでは、種々の無機物質を用いて希土類金属カチオンの吸着を検討し、その結果、吸着特性は γ -リン酸ジルコニウム(γ -ZrP)およびハイドロキシアパタイトが優れていることがわかった。一方で、強酸下での耐久性については、ハイドロキシアパタイトには大きな問題があった。そのことから、希土類金属カチオンの吸着剤には γ -ZrP が、我々の試した試料の中では最も優れていることが分かった。

そこで我々は、 γ -ZrP の層間における、希土類金属カチオンの吸着サイト位置を検討するために、SPring-8 の BL02B2 にてその結晶構造を調査した(2013A1299)。その結果、以下のことが分かった [1]。

1. 吸着される希土類金属カチオンの種類によって、 γ -ZrP はいくつかの超格子構造をとる。
2. 原子量が大きい希土類金属イオンほどリン酸ジルコニウム層の近傍に吸着する。

図 1 は、イオン半径とリン酸ジルコニウム層間での相対的な平均吸着位置との関係を示している。この図からもわかる通り、イオン半径ごとに異なる超格子構造を取り、かつ平均吸着位置が超格子構造に依存していることが明らかとなった。これらの結果は、希土類のイオン半径や原子量によって異なるサイトに吸着していることを示唆しており、特定の金属カチオンのみを吸着するような物質を創製できる可能性を示している。しかしながら一方で、吸着サイトは層間内で多

数存在し、統計的な位置情報は得られるものの、希土類金属カチオンの酸素に対する吸着配位状態までを推測するのは困難である。特に超格子構造をとっているために、希土類が存在するサイトは多数存在し、完全にオーダーしているのか、あるいはややディスオーダーであるのかの判断が極めて困難である。

希土類イオンはイオン交換による層間への吸着であるため、個々のサイトの吸着ポテンシャルや相互クーロン力と吸着量との関係性をより詳細に調査することによって、選択吸着特性をにらんだ新しい材料設計が可能となる。そこで今回の課題では、希土類金属カチオンを吸着した γ -ZrP 中での希土類への酸素配位状態の解析を目標とした。

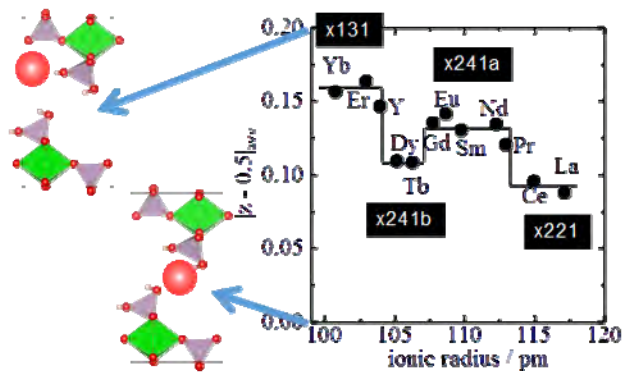


図 1. γ -ZrP の層間にイオン交換した希土類イオンの平均吸着位置のイオン半径依存性

実験：

試料は、層状 γ -ZrP の層間に La, Eu, Dy もしくは Yb を導入した試料について測定をおこなった。これらの試料は、所定量の層状 γ -ZrP に、上記希土類金属の硝酸塩をイオン交換することで作製した。これらのイオン交換した試料について、希釈剤として BN を添加して所定の厚さのペレットを作製して測定した。また、比較試料として α リン酸ジルコニウム、 γ リン酸チタンについても同様に希土類金属カチオンをイオン交換して、ペレットを作製して同様の測定を行った。

ビームラインは BL14B2 を使用し、透過法による K 線の測定を行った。モノクロ結晶には Si(311) を用いた。通常、強度などの問題により、希土類金属は L3 線の測定を行うが、L2 線が近くに存在するために、動径分布を計算する際に十分な計算領域を確保できないといった問題がある。つまり XANES には L3 線は良いが EXAFS には適していないことになる。一方で K 線は強度が弱いために、Spring-8 のような非常に強い強度のシンクロトロン X 線においては K 線の EXAFS が可能である。そこで、BL14B2 ラインにおいて K 線の希土類 XAFS 測定を行った。また、解析には Athena および Artemis を使用した[2]。

結果および考察：

まず、XANES の比較を行った。希土類の酸化物、塩化物、希土類が吸着した α および γ -ZrP の XANES は、若干のエネルギーシフトは見られるものの、顕著な違いは確認されなかった。図 2 に XANES スペクトルを示す。このことはおそらく、イオン価が等しく、存在状態が類似していることを示していると考えられる。図 3 には、 γ -ZrP 中の La, Eu, Dy, Yb の k 端での $k^2\chi(k)$ を示す。ただし $n=2$ としている。これらの曲線からわかる通り、低波数側では良好であるが、高波数側では SN 比があまり良くないため、試料にもよるが概ね $k=12$ 程度で打ち切ることとした。

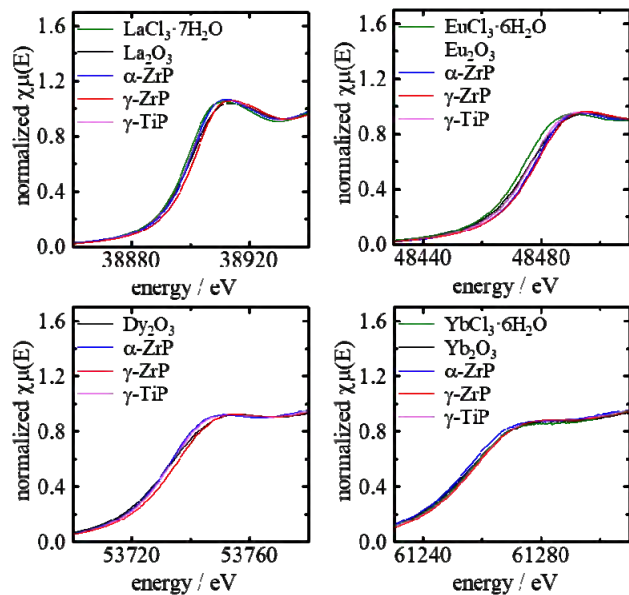


図 2. γ -ZrP 層間中に挿入された La, Eu, Dy, Yb イオンの K 端 XANES

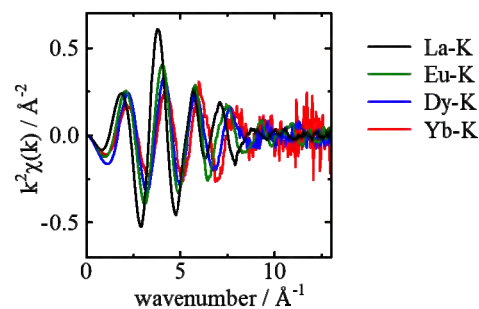


図 3. γ -ZrP 層間中に挿入された La, Eu, Dy, Yb イオンの $k^2\chi(k)$

次に、これらの試料について、EXAFS による動径構造関数 (RSF) を計算した。図 4 に計算した RSF を示す。ただしこれらの RSF は位相シフトの影響によって実際の距離よりも小さくなっている。これらの RSF からわかるとおり、酸化物および希土類が吸着したリン酸ジルコニウムでは 1.7~8 Å 付近に、塩化物では 1.7~9 Å 付近に第一近接のピークが確認された。希土類塩化物の場合、水由来の酸素が第一近接位置に存在するが、それよりやや遠い距離に塩化物イオンが存在する。そのために平均的には第一近接がやや長くなっていると解釈される。また酸化物では、3.3 Å 付近に第二近接のピークが確認された。これは希土類同士の最短距離を示しており、このピークが確認されなかった塩化物および層状リン酸ジルコニウムでは、スペクトルの SN 比が十分でなく、特に高波数側に現れる高周波波形での SN 比が悪かったため

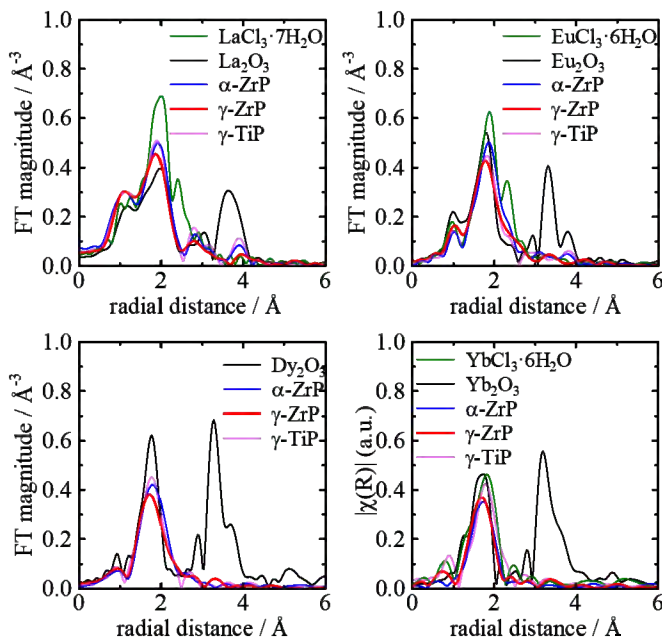


図 4. γ -ZrP 層間中に挿入された La, Eu, Dy, Yb の RSF

に打ち切りを行ったことが原因であると考えられるが、当該部分の SN 比が低いことは、本質的には希土類元素の低い密度での存在状態を示しており、すなわちイオンの状態であることを暗に示唆しているとも考えられる。さらに、これらの曲線からわかるように、La および Eu では第一近接が二つに分離しているが、これは希土類酸化物の配位状態に類似していることを示していると考えられる。希土類酸化物の M-O 間結合距離と配位数を表 1 に示す。この表からもわかる通り、La と Eu は結合距離の分布が広い。つまり、二つに分離した第一近接ピークは、これら希土類酸化物の酸素配位状態と γ -ZrP 中の希土類の配位状態が類似していることを示している。

表 1. 希土類酸化物の M-O 間結合距離と配位数

酸化物	La ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
M-O 間結合距離/Å	2.37 – 2.73	1.88 – 2.87	2.25 – 2.33	2.20 – 2.30
配位数	7	6	6	6

次に、La, Eu, Dy および Yb イオンを導入した γ -ZrP の RSF のフィッティング関数を図 5 に示す。ただしイオンの存在する結晶構造環境は、参考文献でも示されている通り決定が困難であることから quick first shell (QFS) theory を用いて計算した。次に、フィッティングにおいて、振幅減衰因子を 1 とした時の配位数を計算した。その結果を表 2 に示す。この表からもわかる通り、配位数もデバイワラー因子も、原子番号が大きくイオン半径が小さくなっていくほど小さくなっていることが分かった。我々は、BL02B2 ラインで測定した SXRD パターンを解析し、希土類イオン半径が小さくなるほど、リン酸ジルコニウムナノシートとの相互作用が強くなり、吸着サイトとナノシートが近くなっていく傾向があることを報告している。この傾向は、今回のデバイワラー因子が小さくなっていく結果にも反映されている。つまり、デバイワラー因子が小さくなるほど、イオンが安定していることが考えられ、リン酸ジルコニウムナノシートとの相互作用が強くなっていくことが示された。

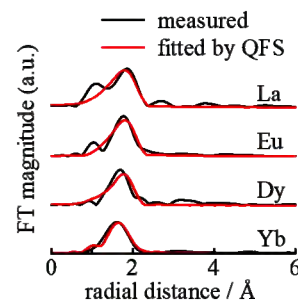


図 5. γ -ZrP 層間中に挿入された La, Eu, Dy, Yb の RSF とフィッティング曲線

今後の課題：

希土類元素を解析するうえで、強度や吸収端の選択が非常に重要である。今回は XANES の違いが顕著でなかったことから、XANES スペクトルのために L3 端の測定を行いたい。ま

た、K 端では、より SN 比を増やすために、測定回数をさらに大きくすること等を検討する必要があると考えている。

表 2. γ -ZrP 層間中に挿入された La、Eu、Dy、Yb のフィッティングによる酸素配位状態解析結果

元素	La	Eu	Dy	Yb
配位数	15.1	12.3	9.0	7.1
デバイワラー因子	2.19×10^{-2}	1.87×10^{-2}	1.37×10^{-2}	0.89×10^{-2}
最近接 M-O 距離 / Å	2.52	2.42	2.38	2.28
R 因子 / %	2.1	2.0	5.0	2.9

参考文献：

- [1] T. Takei et al., *Langmuir* **32**, 9993 (2016).
- [2] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).