

## 「3価プラセオジム錯体における共鳴多光子電荷移動」

日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター 松田 晶平

## 1 研究の背景と目的

南鳥島周辺の海底にマンガンノジュールやレアアース泥が豊富に存在していることが知られている。2026年には、この場所からレアアース泥の回収試験に成功したというニュースが飛び込んできた。この開拓の裏側には、我々の生活必需品にとってランタノイドをはじめとする希少元素が欠かせないという現実がある。資源に乏しい我が国には喜ばしいニュースであるが、持続可能性の観点では、都市鉱山からの希少金属のリサイクル（回収・分離・精製）技術の実現が依然として重要である。

身の回りに広く利用され、希少元素とされるランタノイドは、水溶液中においてIII価イオンが最安定である。そのため、一般的にそれらの化学的性質は似ており、分離することが難しい。分子設計した配位子を用いる溶媒抽出法が長らく研究され飛躍的な発展を遂げた。また、価数を制御する処理を施すことによって、元素を分離する方法が研究されてきた。試薬を用いて化学的に、あるいは電気化学的に酸化還元を引き起こす方法が代表的なものである。しかし、これらの手法では二次廃棄物が発生するという欠点が存在する。他方、光子を利用して元素選択的な制御が実現できれば、二次廃棄物を究極的に削減することが可能である。

そこで、我々の研究グループではランタノイド及びアクチノイドから成る  $f$  ブロック元素の光吸収の選択性を利用した価数制御と、それを応用したレーザーアシスト元素分離法に取り組んでいる[1]。 $f$  ブロック元素は、 $f$  電子準位間の光学遷移である  $f-f$  遷移を示す。 $f$  軌道は遮蔽されるため、液相にも関わらず線幅が狭く、それにより選択性がある。一方、可視域の波長であるため一光子反応は起こらない。しかし、 $f-f$  遷移での共鳴多光子過程によって酸化還元反応を誘起できる可能性がある。実際、1970年代後半に、 $f-f$  遷移を通じた価数制御が実現できれば革新的な元素分離方法となり得ることを、Donohue が提唱している[2]。

一般的にランタノイドではCeのIV価、Eu, Sm, YbのII価が準安定であることが知られている。これら以外に準安定となる元素を見出すことができれば、この手法の発展が期待できる。報告は少ないが、炭酸水溶液において電気化学的方法によりPrのIV価が観測されている[3]。そこで、本研究では新たなターゲット元素を開拓するために、炭酸水溶液におけるPr<sup>III</sup>の共鳴多光子電荷移動の誘起を実現し、そのメカニズムを解明する。そして、Prの選択的な分離を実現することを目的とした。

## 2 研究方法・研究内容

まず、高濃度の炭酸水溶液条件において重水素 (D<sub>2</sub>) ランプを用いた紫外線によるPr<sup>III</sup>からPr<sup>IV</sup>への一光子酸化を調べる実験から取り掛かった。次に、波長可変OPOレーザーを用いて単色性の高い紫外光によって電荷移動吸収帯へ一光子励起することでPr<sup>III</sup>の光酸化試験を行った。さらに、OPOレーザーを用いてPr<sup>III</sup>の  $f-f$  遷移の吸収を狙い、共鳴多光子励起による電荷移動の誘起を試みた。そして、紫外域及び可視域の両方で励起波長依存性を測定することで、光学遷移過程について調べた。これらの実験において、試料溶液中の反応物と生成物の電子状態は紫外可視分光光度計を用いて確認した。また、大型放射光施設 SPring-8 の JAEA 専用ビームライン BL22XU を活用し、試料溶液の X 線吸収微細構造 (XAFS) の測定を実施した。これにより溶液中で形成されていると考えられる錯体構造を明らかにし、Pr<sup>III</sup> から Pr<sup>IV</sup> への光酸化過程の鍵に迫ることを目指した。

### 3 研究成果

本研究では、24 mM の塩化プラセオジウム ( $\text{Pr}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ ) を $\sim 3 \text{ M}$  の炭酸カリウム水溶液 ( $\text{K}_2\text{CO}_3 \text{ aq}$ ) に溶解させた後、0.2 M の水酸化カリウム (KOH) 水溶液を添加した溶液を標準的なサンプルとして用いた。ここで、 $\text{Pr}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  はこの濃度の  $\text{K}_2\text{CO}_3 \text{ aq}$  にやや難溶であったが、よく振とうすることで調製した。また、光照射及び分光測定には光路長 2 mm の四面透過石英セルを使用し、10 mm 方向を光路に用いた。

図 1(a)に試料溶液の紫外可視吸収スペクトルを示す。可視域 448, 472, 486, 595 nm に  $\text{Pr}^{\text{III}}$  の  $f-f$  遷移由来の吸収が確認できる。また、図示したものの、 $\sim 3 \text{ M K}_2\text{CO}_3 \text{ aq}$  は  $\sim 230 \text{ nm}$  以下で飽和するため、実際上はこの領域を無視する。挿入図では 250-500 nm の領域を拡大した。D<sub>2</sub> ランプを 15 分照射したところ、この領域にブロードな吸収が現れた。図 1(b)に照射前後の差スペクトルを示す。既報の  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  の吸収スペクトル (図 1(c)) とおおよそ一致した[3]。この結果から、紫外域の光化学反応によって炭酸水溶液中で  $\text{Pr}^{\text{III}}$  から  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  への酸化が起こることがわかった。図 1(a)の 235 nm の強い吸収が  $\text{Pr}^{\text{III}}$  と  $\text{CO}_3^{2-}$  の電荷移動吸収であることを確認するために、同濃度の  $\text{Pr}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  を蒸留水に溶かした試料と $\sim 3 \text{ M K}_2\text{CO}_3 \text{ aq}$  のみの吸収スペクトルを測定した (図 1(d))。これらのどちらとも異なることから 235 nm の吸収が電荷移動吸収帯であることが示唆された。図 1(e)には  $\text{Pr}^{\text{III}}$  濃度 ( $[\text{Pr}^{\text{III}}]$ ) 依存性を示す。挿入図には各吸収のピーク値をプロットした。電荷移動吸収 235 nm が  $[\text{Pr}^{\text{III}}]$  に依存し、線形性を示すことが確認できた。

次に、より効率的に酸化反応を引き起こすため、波長可変 OPO レーザーを用いて

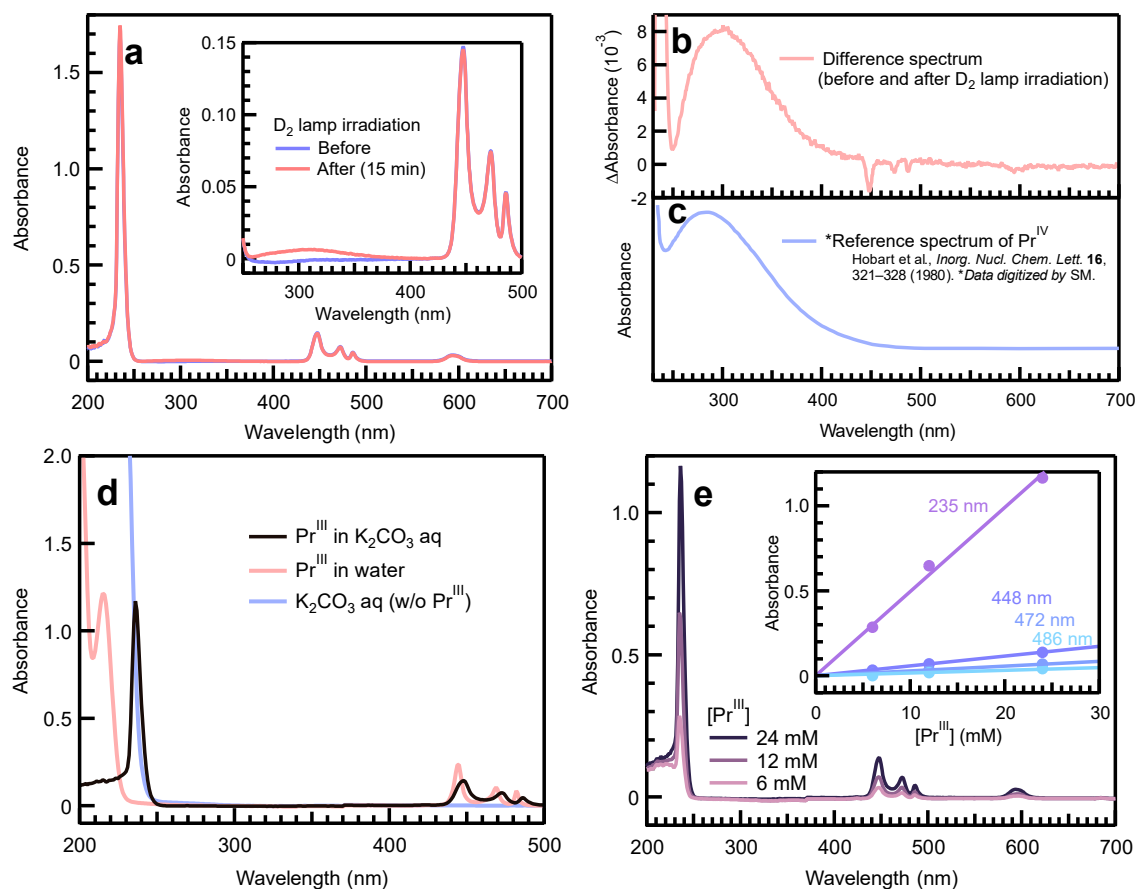


図 1 (a) D<sub>2</sub> ランプ照射前後の紫外可視吸収スペクトル、(b) (a)の差スペクトル、(c)  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  の参照スペクトル、(d) 各溶液条件の吸収スペクトル、(e)  $[\text{Pr}^{\text{III}}]$  依存性

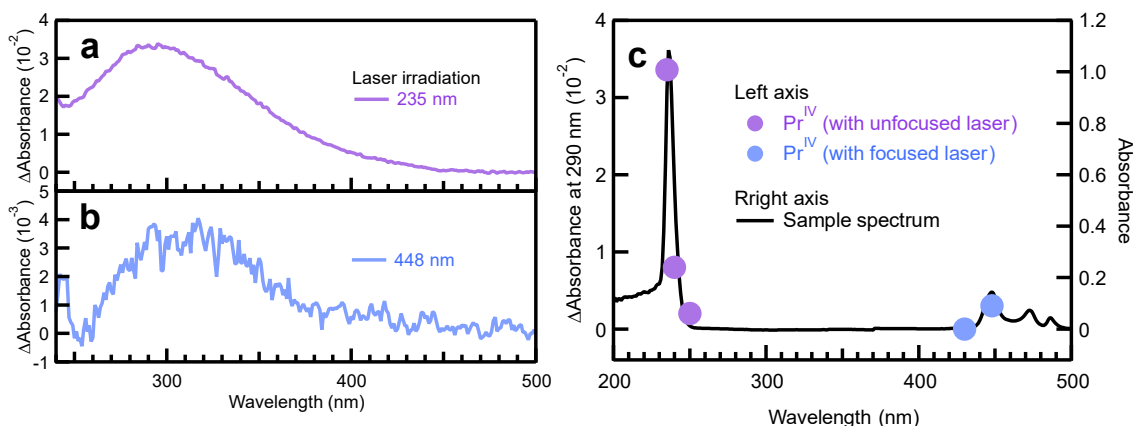


図 2 (a) 235 nm レーザー照射前後の差スペクトル、(b) 448 nm レーザー照射前後の差スペクトル、(c)  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  生成に対する励起波長依存性

光酸化の誘起を行った。非集光の 235 nm レーザー (10 mJ, 10 Hz) を 200  $\mu\text{L}$  の試料溶液へ 30 秒照射した。照射前後の差スペクトルを図 2(a)に示す。このスペクトルは図 1(c)の  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  の吸収と一致することから、235 nm レーザーでも  $\text{Pr}^{\text{III}}$  の酸化を誘起できることがわかった。

続いて、本来の目的である元素分離に繋げるために、各  $f$  ブロック元素が固有にもつ  $f$ - $f$  遷移波長での共鳴多光子過程による選択励起を行った。 $\text{Pr}^{\text{III}}$  の  $f$ - $f$  遷移で最も強い吸収を示す吸収ピークを狙い、448 nm レーザー (33 mJ, 10 Hz) を直径 < 2 mm 程度に集光し 100  $\mu\text{L}$  の試料溶液へ 5 分間照射した。この場合でも照射前後の差スペクトルから  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  の生成が確認できた (図 2(b))。

そこで、メカニズムを調べるためにレーザー励起波長依存性を調べた。その結果を図 2(c)に示す。上述した 235 nm の場合と同様に 240 nm 及び 250 nm を、448 nm の場合と同様に 430 nm を照射した。照射前後の差スペクトルのうち  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  のブロードな吸収の 290 nm における値を左軸でプロットした。また、照射前の試料の吸収スペクトルを右軸で示した。 $\text{Pr}^{\text{IV}}$  の生成は、 $\text{Pr}^{\text{III}}$  の吸収スペクトルと一致した。235 nm の電荷移動吸収帯は、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  aq のみの吸収スペクトル (図 1(d)) と非常に近いために、紫外域レーザー照射 (235, 240, 250 nm) での  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  生成は必ずしも錯体由来の吸収により引き起こったとは言えず、 $\text{CO}_3^{2-}$  イオンの光分解の可能性が残る。一方、 $\text{Pr}^{\text{III}}$  の  $f$ - $f$  遷移波長 448 nm では生成した  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  が、430 nm の集光照射では観測されなかった。この結果は  $f$ - $f$  遷移波長での共鳴吸収であることを示唆している。また、448 nm 一光子のエネルギーでは酸化に不十分であることを踏まえると、多光子過程が誘起されたと考えられる。

試料溶液中での  $\text{Pr}^{\text{III}}$  イオンとその周囲の状態を調べるために XAFS 測定を行った。その結果を図 3(a)に示す。標準試料  $\text{Pr}^{\text{III}}\text{AlO}_3$  ペレットとよく一致することから (図 3(b))、III 価であることが確認できる。また、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 領域の解析から得られた動径分布関数を図 3(c)、測定した試料溶液の外観を図 3(d)に示す。明瞭な差異を捉えることはできなかったものの、 $[\text{KOH}] < 0.5 \text{ M}$  では、濃度ともに第一配位圏の  $\sim 2 \text{ \AA}$  のピークが徐々に小さくなると同時に中心金属  $\text{Pr}^{\text{III}}$  イオンへ近づく傾向がある。図 3(c)では、 $[\text{KOH}] = 0.5, 0.6, 0.8 \text{ M}$  の場合と同じ構造を示している。これは  $\text{KOH}$  を  $> 0.4 \text{ M}$  添加すると微粒子状の沈殿が分散した状態となるため (図 3(d))、その影響と考えられる。 $\text{KOH}$  を添加しない場合には  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  の生成が確認できなかったことから、 $\text{Pr}^{\text{III}}$  イオンの酸化あるいは  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  イオンの安定化にとって  $\text{OH}^-$  イオン

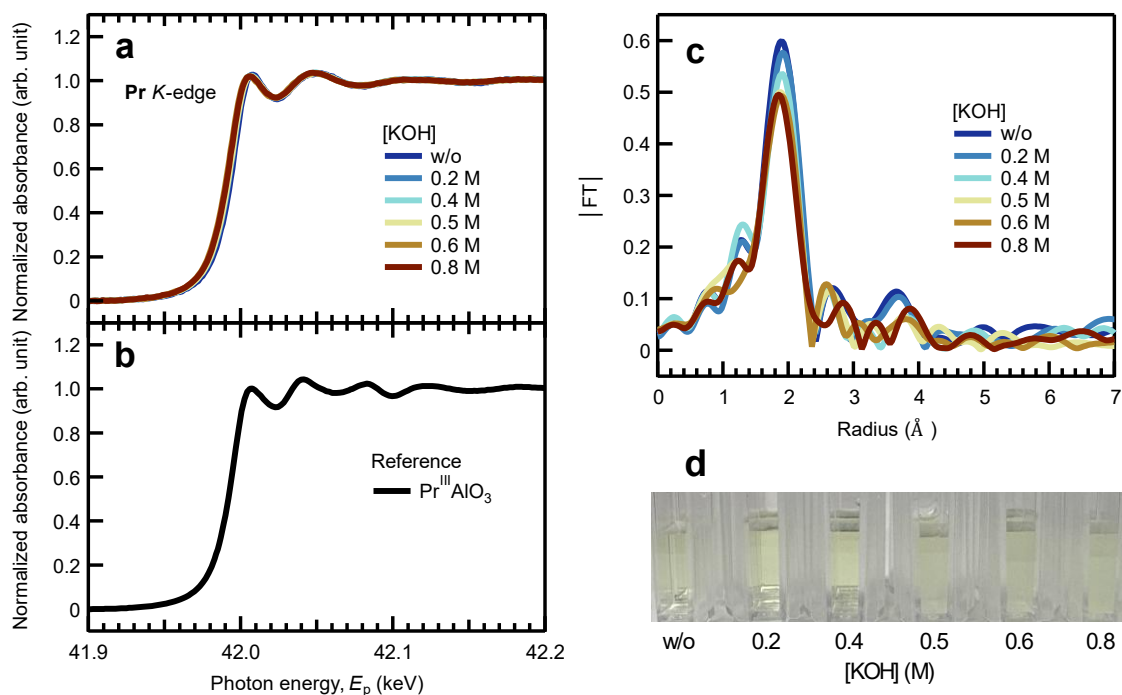


図3 (a) 試料溶液の XAFS スペクトル、(b)  $\text{Pr}^{\text{III}}$  標準試料の XAFS スペクトル、(c) EXAFS 解析により得られた動径分布関数、(d) 試料溶液の外観

ンの挙動が重要な因子であり、錯体構造に影響を及ぼすことが示唆された。

以上のように、本研究課題の当初の目的であったレーザーアシスト元素分離法による  $\text{Pr}$  分離の実証まで至っていない。しかしながら、炭酸水溶液中での  $\text{Pr}^{\text{III}}$  イオンの紫外域の波長による一光子酸化を明らかにし、可視域の波長による共鳴多光子酸化を見出すことに繋がる知見を得ることに初めて成功した。提案時の見込みよりも苦労したために研究期間を延長したが、準安定あるいは限定的な条件においてのみ存在し得る価数に関する知見の乏しさがその要因である。一方で、この点が光価数制御と元素分離のカップリングにおいて極めて重要である。一般的に不安定で短い寿命であっても、その時間スケールに対応する工学処理を設計することは不可能ではない。今後は  $\text{Pr}^{\text{III}}$  イオン及び  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  イオンの炭酸水溶液中での挙動と錯形成及びその構造、また、可視域波長による共鳴多光子過程をより明らかにするための光強度依存性について早急に知見を獲得することを目指す。

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

本手法は、希少元素であるランタノイドの分離精製技術、リサイクル技術を革新する潜在的な可能性を持っている。資源に乏しい我が国において、都市鉱山から希少金属を回収する技術は重要である。光化学過程のスケールアップやコストが課題になるが、多元素混合系でもワンステップで高い選択性を得ることができる可能性があるため、将来的に付加価値の高い用途に向けて実用化することが期待できる。

#### ■ 参考文献

- [1] S. Matsuda et al., *Sci. Adv.* **8**, eabn1991 (2022).
- [2] T. Donohue, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7411–7413 (1978).
- [3] D. E. Hobart et al., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **16**, 321–328 (1980).