

ゲル中に自発的に生じた Mn-Fe 型プルシアンブルー類似体の沈殿帯による、Cs 吸着の XAFS 分析

An XAFS Study of Cs Adsorption by the Precipitation Bands of Mn-Fe-Based Prussian Blue Analogues Spontaneously Formed in Gel

林 久史^{1,*}, 佐藤由衣¹, 青木 彩¹, 高石麻央¹, 阿部 仁²

¹日本女子大学 理学部 物質生物科学科, 〒112-8681 文京区目白台 2-8-1

²物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hisashi Hayashi^{1,*}, Yui Sato¹, Saya Aoki¹, Mao Takaishi¹, and Hitoshi Abe²

¹Department of Chemical and Biological Sciences, Faculty of Science, Japan Women's University, 2-8-1 Mejirodai, Bunkyo, Tokyo, 112-8681, Japan

²Institute of Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

近年、有力な電池材料として注目を集めている機能性材料物質、Mn-Fe 型プルシアンブルー類似体 (Mn-Fe PBA) [1] は、同時にまた、ゲル中での自発的な自己組織化現象 (リーゼガングバンドの生成) を示す物質でもある [2]。最近我々は、ゲル中の Mn-Fe PBA の沈殿帯が、同じ条件で調製したプルシアンブルー (Cs 吸着剤として市販されている) の沈殿帯よりも Cs を強く吸着することを見いだした [3]。こうしたことから、ゲル中の Mn-Fe PBA の沈殿帯は、徐放性のある、経口投与可能な、強力な Cs 吸着剤として将来利用できる見込みがある。こうした応用にあたってはまず、Mn-Fe PBA の沈殿帯に、どのように Cs が吸着しているかを知る必要がある。ところが、プルシアンブルーやプルシアンブルー類似体への Cs 吸着の詳細—特に吸着した Cs まわりの局所構造—は、まだよくわかっていない [4]。そこで、本研究では、ゲル中に自発的に生成した Mn-Fe PBA 沈殿帯に Cs を吸着させた試料について Cs L₃-XANES、Cs L₃-EXAFS、Mn K-XANES を測定し、吸着した Cs まわりの局所構造を探ってみた。

2 実験

0.50 M の MnSO₄ 水溶液を上層に、0.05 M の K₃[Fe(CN)₆] を含む 2.3% のアガロースゲルを下層にした試料をふたつ、ストロー製のセル [5] 内に調製し、下層のアガロースゲル中に Mn-Fe PBA の沈殿帯を形成させた。これらのうち 1 本については、上層の水溶液を 0.10 M CsCl 水溶液と置換して、Mn-Fe PBA 沈殿帯に Cs⁺ イオンを吸着させた。これら 2 本の試料について、Cs L₃-XANES と Cs L₃-EXAFS を BL-9C にて蛍光法で、Mn K-XANES を BL-12C にて透過法で、それぞれ測定した。スペクトル解析のため、FEFF 8.02 による理論計算も行った。

3 結果および考察

はじめに、調製したゲル試料の Mn K α と Fe K α の強度分布を図 1(a) に、Cs を導入した試料の Cs L 線の強度分布の時間依存性を図 1(b) に、試料の写真とあわせて示す。

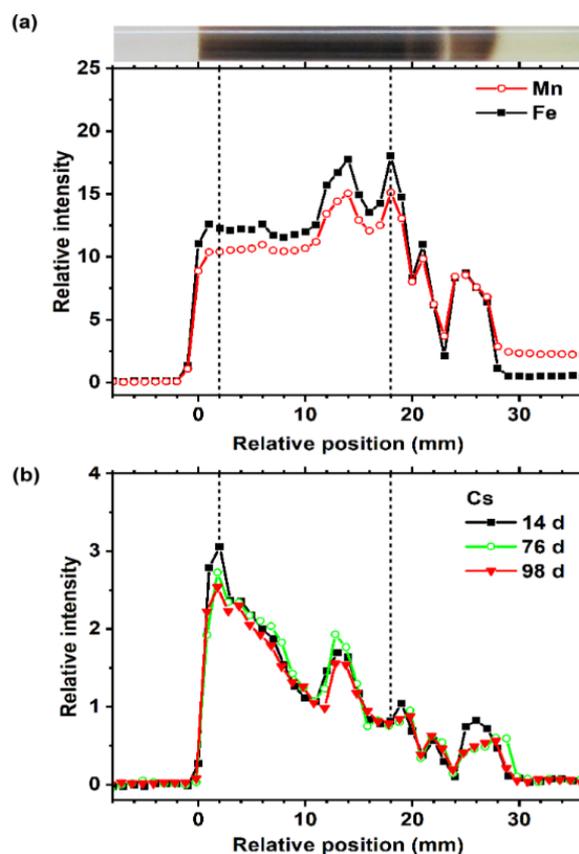


図 1 : (a) ゲル試料の Mn K α と Fe K α の強度分布と (b) Cs L 線強度分布の時間変化 [4]。 (b) 中の時間 (日数) は、Cs 導入時からのもの。点線 (試料の

ゲル境界面から 2 mm と 18 mm に相当) の位置で XAFS を測定した。

図 1 上の写真で見える限り、Mn-Fe PBA の沈殿帯はかなり太く、数も少ない。これだけ見ると、徐放性薬剤としての可能性を懸念されるかもしれない。しかし、図 1(a) の Mn K α と Fe K α の強度分布曲線は、連続的な沈殿帯中 (0~20 mm) でもかなり Mn-Fe PBA 濃度のゆらぎがあることを示している、そうした懸念をある程度、払拭してくれる。一方、図 1(b) の Cs L 線の強度分布は、(1) Cs⁺イオンがゲルの境界面付近で多くトラップされていること、(2) Mn K α や Fe K α 分布 (すなわち Mn-Fe PBA の濃度分布) とピーク位置が一致していることから、アガロースではなく、Mn-Fe PBA に主に Cs がトラップされていること、(3) 約 100 日にわたり、分布に大きな変化がないことから、Mn-Fe PBA への Cs 吸着はかなり強いことが示唆される。

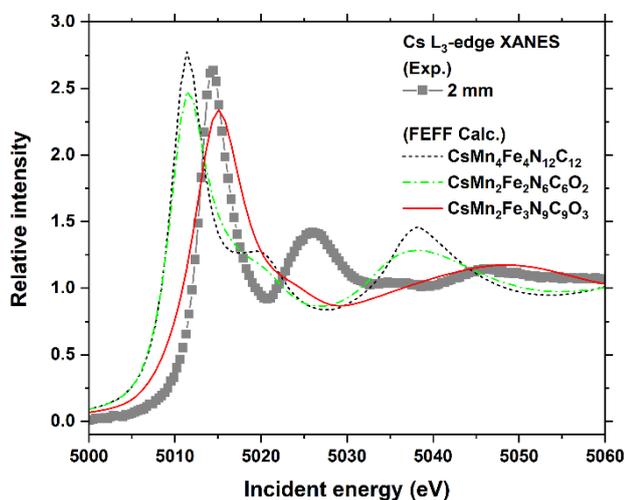


図 2 : ゲル境界面から 2 mm の位置における Cs L₃-XANES [4]。図 3 に示したクラスターモデルを用いて FEFF で計算した結果もあわせて示した。

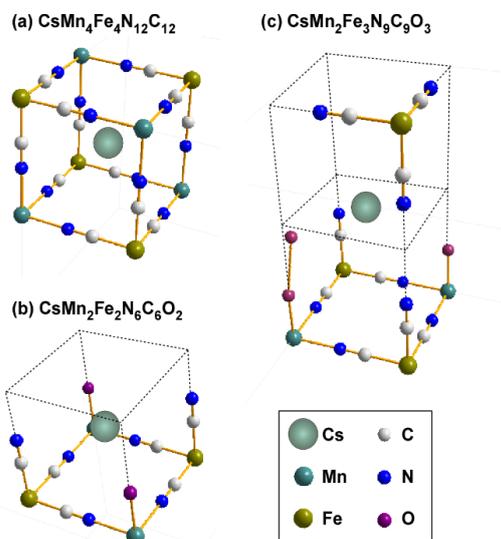


図 3 : FEFF によるシミュレーションに用いたモデルクラスターの模式図 [4]。

図 2 において、ゲル境界面から 2 mm の位置で得られた Cs L₃-XANES の実験スペクトルを、図 3 に示したモデルクラスターによる計算と比較した。Cs L₃-XANES スペクトル、特に 5025 eV 付近の第 2 ピークについてはまだわかっていないことが多く [4]、今回の計算スペクトルも、第 2 ピークを含む完全な再現に至ったものはなかった。ただし、その一致の程度にははっきりした傾向があり、図 3 (c) のような、Cs が「立方体の重心にない」モデルの方が、全体によい一致を示した (ホワイトラインの位置や 5035 eV 以降のエネルギー領域における一致など)。この結果は、従来の期待に反し [4]、Cs⁺イオンが Mn-Fe PBA の結晶格子の重心から外れた位置に吸着していることを示唆する。

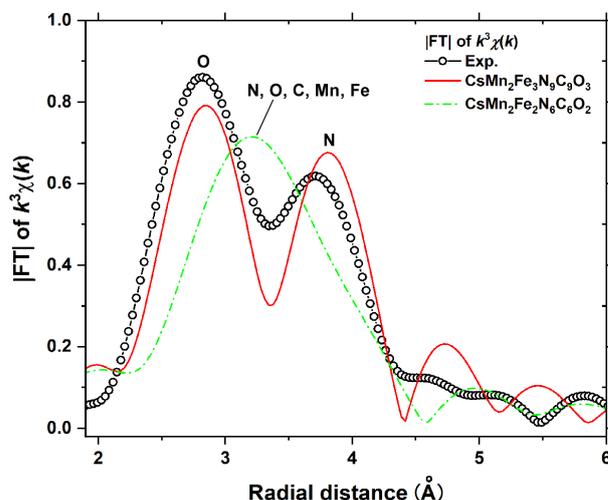


図 4 : ゲル境界面から 2 mm の位置で測定した Ce L₃-EXAFS スペクトルから得られた $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換 (FT) と、図 3 に示したモデルクラスターによる計算結果の比較 [4]。

「重心に位置していない Cs」という仮説は、図 4 に示した Cs L₃-EXAFS の結果からも裏付けられた。緑の一点鎖線で示したモデル

(CsMn₂Fe₂N₆C₆O₂ : 重心に Cs が位置しているモデル—図 3(b)) では、実験結果の特徴である「2 本ピーク」をまったく再現できない。その一方で、Cs を大きく重心から外した赤の実線のモデル

(CsMn₂Fe₃N₉C₉O₃—図 3(c)) は、ピーク強度にやや違いは残っているものの、2 本ピークは確実に再現できている。具体的にどの位置にいるかは検討の余地があるが、図 4 の結果は、少なくとも Cs⁺イオンが重心に位置していないことだけは、強く支持している。

図 5 に Mn K-XANES の結果を示す。図 1 より、Mn-Fe PBA に吸着した Cs の濃度は、ゲル境界面近傍 (2 mm) の方が、遠方 (18 mm) より高いことがわかっているが、興味深いことに、Mn-K XANES

のホワイトラインの強度は、Csの吸着濃度が高まるほど（未吸着→18 mm→2 mm）弱くなった。

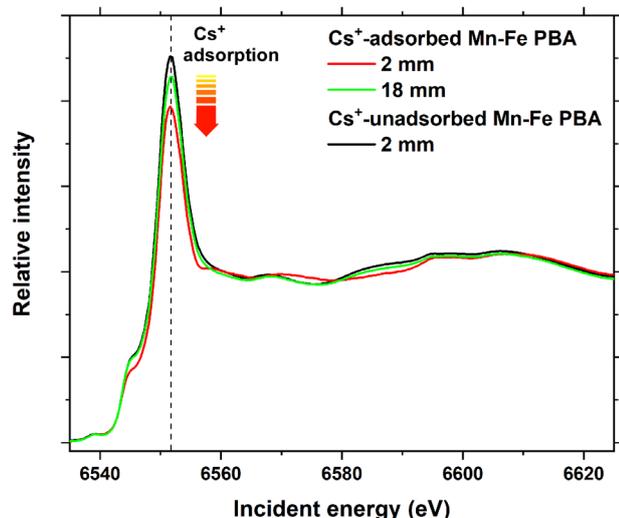


図5：Csが吸着したゲル試料（ゲル境界面から2 mmの位置と18 mmの位置で測定）と、吸着していないゲル試料（ゲル境界面から2 mmの位置で測定）のMn K-XANESスペクトルの比較 [4]。

Mn K-XANESで見られる、こうしたホワイトラインの強度変化は、重心位置にある原子数の増減で説明できる [4]。図6にFEFFによるシミュレーション結果を示した。ここでは、挿入図に模式的に示したようなモデルを使って、重心位置にある元素A（種類は問わない）の数を増減させた場合のMn K-XANESスペクトルの変化 [4] を示している。Aの数が上がるほど、ホワイトラインの強度が増すことがわかる。ということは、図5の結果は、Cs⁺イオンが吸着するほど、「重心から原子が脱離する」ことを示していることになる。

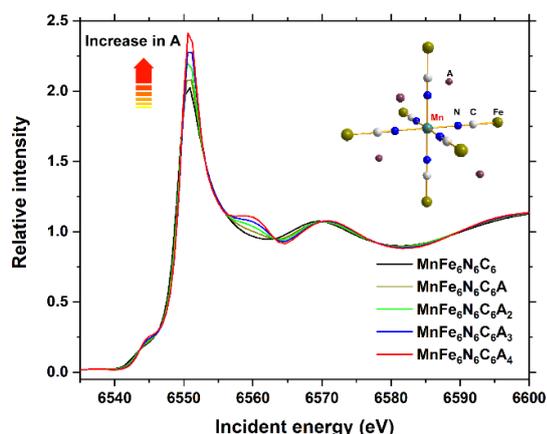


図6：結晶格子の重心位置に原子（A）が配位したときの、Mn K-XANESスペクトルへの影響。挿入図は、計算に用いたモデルの模式図 [4]。

4 まとめ

以上の結果を総合すると、ゲル中でのMn-Fe PBA沈殿帯へのCs吸着について、図7に模式的に示したようなモデルが提案できる。

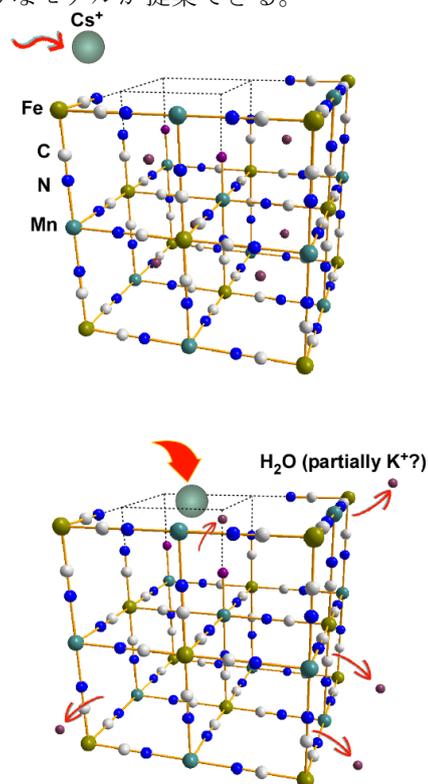


図7：Cs L₃-XANES、Cs L₃-EXAFS、Mn K-XANESの結果より示唆される、ゲル中に生成したMn-Fe PBAへのCs吸着モデル [4]。

ゲル中に生成したMn-Fe PBAには、比較的大きな欠陥サイトがある。Cs⁺イオンは、その欠陥サイトの重心から大きく離れた位置に吸着する。吸着にともなって、吸着サイトの近傍でもともと重心位置を占めていた水分子（一部はK⁺イオンかもしれない [4]）の大半が、はじき出される。

今後、より定量的なCs吸着モデルを構築するためには、さらに高精度なXAFS測定と、それに基づくより高精度な理論計算が必要と思われる。

謝辞

本研究は、科研費・若手研究(B) 24710102と基盤研究(C) 19K05409の支援を得て遂行されました。

参考文献

- [1] A. L. Lipson, B. Pan, S. H. Lapidus, C. Liao, J. T. Vaughey and B. J. Ingram, *Chem. Mater.*, **27**, 8442 (2015).
- [2] H. Hayashi and H. Abe, *J. Anal. At. Spectrom.* **31**, 1658 (2016).
- [3] H. Hayashi, Y. Sato, S. Aoki and M. Takaishi, *J. Anal. At. Spectrom.*, **34**, 979 (2019).

- [4] H. Hayashi, S. Aoki, M. Takaishi, Y. Sato and H. Abe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 22553 (2019).
[5] H. Hayashi and M. Takaishi, *Anal. Sci.*, **35**, 651 (2019).

* hayashih@fc.jwu.ac.jp