



層状複水酸化物に添加された Tb の化学状態及び局所構造

塚田千恵¹, 藤村卓也²

1 名古屋大学 シンクロトロン光研究センター, 2 島根大学 自然科学研究科

キーワード：テルビウム(Tb)の標準試料の検討、Tb-L₃吸収端 XAFS、潮解性のある物質

1. 背景と研究目的

層状複水酸化物(LDH)は、一般式 $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2(A^n)_{x/n} \cdot mH_2O$ (M^{II} : Mg, Ca, Co, Ni, Cu, Zn などの 2 価金属, M^{III} : Al, Fe, Ga, Cr などの 3 価金属, A^n : n 価の陰イオン, m: 水和数, x: 1/5~1/3)として表される層状化合物である。LDH は 2 価および 3 価金属の水酸化物八面体が稜共有で 2 次元的に連なった基本層が、 A^n を介して積層した構造をとる。この A^n は他のイオンと交換可能なため、LDH は陰イオン交換性を示す。近年、LDH の基本層中に発光特性を有する Tb^{3+} がドーピング可能であり、その発光特性は層間陰イオン(A^n)により変化すると明らかになったが、その機構には不明な点が多い。本研究ではこの発光特性変化が Tb の化学状態や、Tb に隣接した原子との結合距離の変化に起因すると予想し、Tb-L₃ 吸収端 XAFS 測定によりこれらを評価することとした。今回の測定ではエネルギー較正で必要な“標準試料”の選定を目的の一つとしたため、その結果を報告する。

2. 実験内容

硫酸 Tb ($Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$)、炭酸 Tb ($Tb_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$)、硝酸 Tb ($Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) と窒化ホウ素 (BN) を乳鉢により粉碎・混合し、得られた粉末を加圧成形してペレットを得た。この時、透過法の生データにおける XAFS スペクトルのエッジジャンプ (以降、ジャンプと記す) が 1 になるように質量比を調整した。これらペレットに対し、120 秒の Tb-L₃吸収端 Quick XAFS 測定を BL5S1 で透過法により行った。スペクトルの解析は、無料ソフトウェア Athena を用いた。

3. 結果および考察

ペレット作製において、硫酸 Tb は不具合が無かったが、炭酸 Tb は加圧後の試料が脆く、良質なペレットが得られなかった。また、硝酸 Tb は粉碎時に潮解が見られ、目視でも変化が確認された。各ペレットに対する生データの XAFS スペクトルのジャンプは、硫酸 Tb = 0.83 / 炭酸 Tb = 0.58 / 硝酸 Tb = 0.46 であった。この結果は、不具合なく作製できたペレットのジャンプが 0.8 程度以上だったという既往の経験と一致する。続いて、Fig.1 に硫酸 Tb、炭酸 Tb、硝酸 Tb をジャンプで規格化した Tb-L₃吸収端 XAFS スペクトルを示す。Tb の 2p から 5d 軌道への遷移に由来する 7517.2 eV のピーク強度を比較すると、硫酸 Tb ≒ 炭酸 Tb < 硝酸 Tb であった。硝酸 Tb は先述の通り潮解しており、 Tb^{3+} に配位する水の数が大幅に増加したと言える。よって、分極した水が Tb^{3+} の外殻電子に寄与して電子密度が低下することで 2p から 5d 軌道への遷移確率が上がり、ピーク強度が増加したと予想される。しかし、この現象の原因は未だ明らかとなっていない。一方、硫酸 Tb と炭酸 Tb のピーク強度はほぼ同じであり、共に化学状態は変化していないと考えられるが、上述したペレット作製の簡便性を考慮して、今後は硫酸 Tb を標準試料に用いることとした。

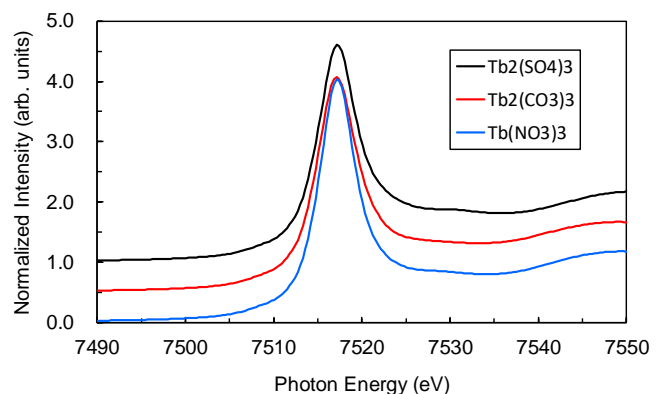


Fig.1 硫酸 Tb, 炭酸 Tb, 硝酸 Tb の各ペレットに対する Tb-L₃吸収端 XAFS スペクトル。