



新規遷移金属酸化物における酸化数の決定

稲林将来¹, 土井貴弘², 分島亮², 日夏幸雄²

1 北大院総化, 2 北大院理

キーワード：希土類酸化物, 一次元構造, 酸化数

1. 背景と研究目的

遷移金属と希土類元素を含む 3 元系酸化物 Ln_3MO_7 (Ln = 希土類元素; M = 4d, 5d 遷移金属)では, M イオンに酸素が 6 配位した MO_6 八面体が頂点共有することで 1 次元鎖を形成している。 Ln サイトには 7 配位サイトと 8 配位サイトがあり, 8 配位サイトの LnO_8 多面体は MO_6 八面体と稜共有することで, 2 次元シートを形成している。 Ln イオンと M イオンは組み合わせを変えることで, 基本骨格は保ちながら一次元鎖内で MO_6 八面体の歪む方向が変わり, 構造相転移を示すことが知られている¹⁾。また, M イオンは 5 価, Ln イオンは 3 価をとるが, これらのイオンが不対電子をもつ場合には低温で様々な磁気異常を示すことが見出されてきた²⁾。本研究では Ln イオンとして酸化物としては 4 価が非常に安定な価数である Ce に注目し, 新規の Ce_3MO_7 化合物の探索を行ったところ, Ce_3NbO_7 と Ce_3TaO_7 の合成に成功した。結晶構造解析および磁化率測定を通して, Ce の価数は 3 価に近い酸化状態にあることは分かったが, 直接 Ce の価数を決定するため XAFS 測定を行った。

2. 実験内容

空気雰囲気および種々の温度, 保持時間条件を検討することにより, Ce_3NbO_7 および Ce_3TaO_7 の合成に成功した。合成に成功した試料および標準試料として Ce_2S_3 , CeO_2 を BN で希釈したペレットを作成し, 透過法によって Ce L_3 吸収端 XAFS の測定を行い, Ce の価数を検討した。

3. 結果および考察

Fig.1 は Ce_3NbO_7 および Ce_3TaO_7 の Ce L_3 吸収端近傍の XANES スペクトルである。標準試料として用いた 3 価の Ce_2S_3 および 4 価の CeO_2 の吸収端も示している。吸収ピークの立ち上がりが Ce_2S_3 に重なっていることが分かる。これらのスペクトルからそれぞれの E_0 の値を求めたところ 3 価の Ce_2S_3 に一致することが分かった。

これらの試料については比熱測定等の物性測定も行っており, それらの結果もあわせて検討すると, 今回試みた合成条件下では Ce は 3 価の酸化状態が安定であると決定することができた。

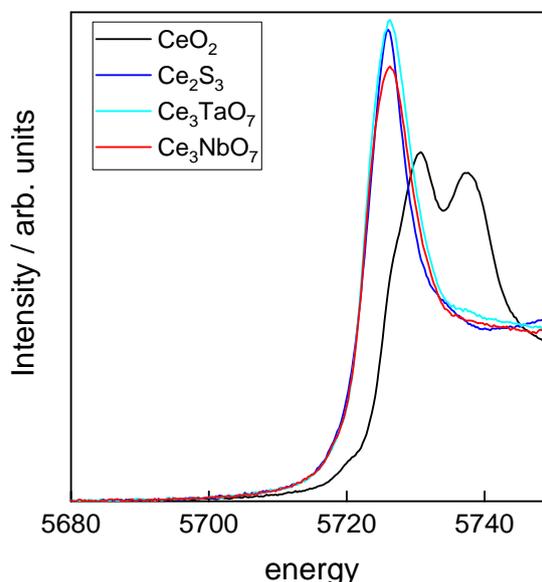


Fig.1 Ce 化合物に対する Ce L_3 吸収端 XANES スペクトル

4. 参考文献

1. Y.Hinatsu, Y.Do, *Solid State Sci.*, **2017**, *68*, 19-24.
2. M.Inabayashi, Y.Do, M.Wakeshima, Y.Hinatsu, *J. Solid State Chem.*, **2017**, *250*, 100-106.