



XAFS 測定による低温で合成した非晶質物質の構造解析

梶並 昭彦¹、上重 智瑛¹、渡部 創²

1 神戸大学、2 日本原子力開発機構

キーワード：低温ガラス合成、セリウムシリケートガラス、コバルトシリケートガラス

1. 背景と研究目的

シリカゲルの合成時に、金属イオンを混入すると安定な非晶質金属シリケートが生成されることが知られている。一般的なガラス(非晶質)の合成法の熔融急冷法とは違って高温に加熱することなく、室温付近で安定な非晶質を合成できる。その非晶質内の金属イオンの周辺構造を XAFS により調べた。今回は、金属イオンとしてコバルトイオンとセリウムイオンを混入させ、セリウムシリケートガラスおよびコバルトシリケートガラスを試料とした。

2. 実験内容

所定濃度のケイ酸ナトリウム水溶液とセリウム (III) 塩またはコバルト (II) 塩水溶液を所定の pH で混合した。得られたゲル化物を所定温度で乾燥、洗浄した。得られた固体試料を h-BN (六方晶窒化ホウ素) で希釈し、加圧錠剤化したものを XAFS 測定試料とした。XAFS 測定は透過法にて Ce L 吸収端および Co K 吸収端周辺の測定を行った。構造解析は ATHENA および REX2000 (Rigaku) を用いた。

3. 結果および考察

Fig.1 には、合成方法を変えたセリウムシリケートガラス (No.1 および No.2) の CeK 吸収端の XANES を示した。また比較のため、セリウムの価数が 3 価の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および 4 価の CeO_2 の XANES を示した。Fig.1 から明らかなように、No.1 も No.2 もいずれも価数は 3 価であり、合成方法を変えても、価数は変化しないことが明らかとなった。熔融急冷法では、ガラス内のセリウムは 3 価と 4 価の混合物となり、合成温度、雰囲気により変化するが、本方法では 3 価のままであり、変化しないことが明らかとなった。

Fig.2 には、合成方法を変えたコバルトシリケートガラス (No.1 および No.2) の CoK 吸収端の XANES を示した。また比較のため、コバルトの価数が 2 価の CoO の XANES を示した。Fig.2 から明らかなように、No.1 も No.2 もいずれも価数は 2 価であり、合成方法を変えても、価数は変化しないことが明らかとなった。No.1、No.2 の XANES パターンは、 CoO の XANES パターンとは大きく異なり、コバルトシリケートガラスは、 CoO と SiO_2 との単純な混合物ではなく、シリケートのネットワークの中にコバルトイオンが取り囲まれていることが考えられる。

セリウムシリケートガラスおよびコバルトシリケートガラスのいずれも EXAFS 測定を行った。それぞれのガラスにおいて、いずれも合成方法によっても、Ce-O または Co-O の原子間距離、配位数について、大きな差は見られず、周辺構造は合成方法により大きな変化は生じないことが明らかとなった。

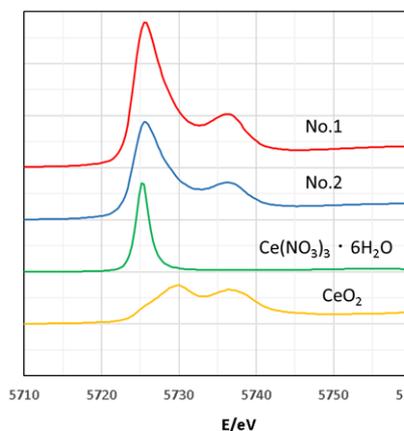


Fig.1 XANES spectra of cerium silicate glass

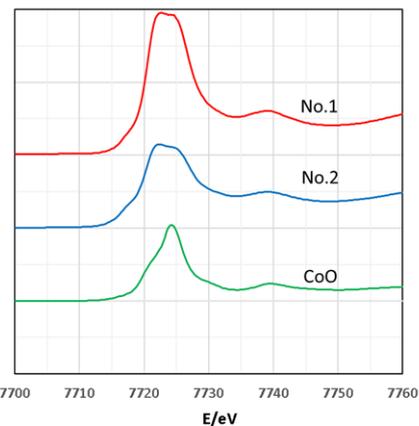


Fig.2 XANES spectra of cobalt silicate glass