論文特集「ランタニドの化学」——ノート——

(日本化学会誌, 1993, (5), p. 471~474)

© 1993 The Chemical Society of Japan

 $\text{GdCl}_3\text{-KCl}$ および $\text{GdCl}_3\text{-NaCl}$ 系融体のラマンスペクトル

(1992 年 10 月 26 日 受理)

松岡 晶子・福島 和子・五十嵐一男[†]・岩館 泰彦^{*}・持永 純一

1 緒 言

溶融塩の構造解析では、X線回折法、中性子線回折法、ラマン分光法、分子動力学法、および分子軌道法などにより得られた個々の結果を検討し、それらを総合的に判断することによって溶融塩の構造を明らかにすることができる。X線や中性子を用いた回折実験によれば、短範囲におけるイオン間距離や配位数といった構造パラメーターを決めることができる。一般にX線回折実験は中性子線回折実験よりも手軽に行えるが、X線の照射によって蛍光を放出する物質の場合には、散乱X線に多くのノイズを含んでいるので中性子線回折法が有利である。分子動力学法は平衡論的性質とともに移動論的性質など広範な物性の研究に利用できる。分子軌道法にも種々の計算法があり、目的に応じて適切な計算法を用いると実験的に測定することが難しい貴重な情報を得ることができる。最近では重い無機系の物質にも分子軌道法が次第に利用されてきている。

これまでに行われた回折実験結果から、希土類塩化物融体 LnCl_3 、およびそれらとアルカリ金属塩化物 ACl との混合融体中には、八面体型構造の LnCl_6^{3-} 錯イオンが存在すると報告されている^{1)~3)}。ラマン分光法では融体中に存在する分子種もしくはイオン種の構造や基準振動に関する有益な情報を得ることができるが、希土類塩化物融体のラマンスペクトルに関する報告例は非常に少ない。希土類塩化物のラマンスペクトルの研究には、 $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ 混合融体⁴⁾、 $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$ と Cs_3LaCl_6 および K_3LaCl_6 の融体と固体⁵⁾、 $\text{YCl}_3\text{-AlCl}_3$ ($\text{A}=\text{Cs}, \text{K}, \text{Li}$) 混合融体および $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ と YCl_3 の固体と融体⁶⁾に関する報告があり、とくにそれらの融体中においては八面体型の LaCl_6^{3-} や YCl_6^{3-} 錯イオンの存在が指摘されている。

本研究では、ラマン分光法を用いて種々の組成の $\text{GdCl}_3\text{-KCl}$ および $\text{GdCl}_3\text{-NaCl}$ 系混合融体についてラマンスペクトルを測定し、それらの融体中に存在するイオン種の構造、およびその振動の様子が組成によってどの様に変化するかを検討した。

2 実 験

2.1 試料の調製

市販の特級試薬である KCl および NaCl を用い、これらをそれぞれ融点より約 50°C 低い温度で8時間減圧下で脱水し、融点より約 50°C 高い温度でアルゴンガス雰囲気下で溶融、急冷固化させた。 GdCl_3 は以下の反応に基づき調製した⁷⁾。

GdCl_3 は強い吸湿性を示し、吸湿した試料は高温で反応し塩化酸化ガドリウムに変化するため⁹⁾、高純度 Gd_2O_3 に反応式量の2.5倍の NH_4Cl を加え十分かきまぜ混合し、アスピレーター減圧下で反応中に生成する水を除去しながら、 350°C で2時間保持し、粗 GdCl_3 を得た。これを減圧下で 950°C において8時間にわたり蒸留精製した。混合物については、精製した KCl および NaCl と GdCl_3 とをグローブボックス内でそれぞれ所定量精秤し、 200°C 、減圧下で2時間予備脱水を行った。その後、アルゴンガス雰囲気下で昇温し、両試料を完全に融解させ、十分混合させた後急冷固化させたものを試料として用いた。このようにして得られた試料を、グローブボックス内で外径6mm、内径4mm、全長約130mmの透明石英製のラマンセルに入れ、 200°C で2時間減圧に保ち、そのまま溶封した。これを再び融解させ、融体中に気泡が残らないようにして固化させたものを測定に用いた。

2.2 ラマンスペクトル測定

ラマンスペクトルの測定には、日本分光工業(株)製の NR-1800 型レーザーラマン分光光度計を用い、光源には波長 514.5 nm の Ar^+ レーザーを用いた。測定条件は、レーザー出力 400 mW 、入射スリット幅および出射スリット幅 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、中間スリット幅 $300\text{ }\mu\text{m}$ 、入射スリット高さ 4 mm 、サンプリング間隔 0.2 cm^{-1} 、走査速度 $12\text{ cm}^{-1}/\text{min}$ 、積算回数を5回とした。測定温度については、状態図^{10)~12)}をもとにそれぞれの混合組成における

千葉大学工学部機能材料工学科, 263 千葉市稲毛区 弥生町 1-33

[†] 名古屋工業技術試験所, 462 名古屋市北区平手町 1-1

- 1) J. Mochinaga, Y. Iwadate, K. Fukushima, "Molten Salt Chemistry and Technology", M. Chemla, D. Devilliers, eds., Trans Tech Publications, Zürich (1991) p. 174.
- 2) M.-L. Saboungi, D. L. Price, C. Scamehorn, M. Tosi, *Europhys. Lett.*, **15**, 283(1991).
- 3) Y. Iwadate, K. Fukushima, K. Igarashi, J. Mochinaga, *J. Fac. Eng. Chiba Univ.*, **44**, 31(1992).
- 4) G. N. Papatheodorou, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1134(1974).
- 5) G. N. Papatheodorou, *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **11**, 483(1975).
- 6) G. N. Papatheodorou, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2893(1977).

7) 黒田 正, 電気試験所報告, **561**, 30(1957).

8) J. B. Reed, B. S. Hopkins, L. F. Audrieth, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1159(1935).

9) W. W. Wendlandt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 118(1957).

10) B. G. Korshunon, D. V. Drobot, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **10**, 508(1965).

Fig. 1 Raman cell and furnace assembly

1. Fused silica cell,	6. Porous ceramic material,
2. Ceramic plate,	7. Thermocouple,
3. Ceramic wool,	8. Sample,
4. Kanthal wire,	9. Laser beam
5. Boron nitride tube,	

液相線温度より約 50 °C 高い温度に設定した。測定に用いた電気炉を図 1 に示す。

試料セルの横からレーザー光を照射し、90° 方向 (図 1 では紙面の下側) にあるレンズで散乱光を集光する直角散乱法によりラマンスペクトルを測定した。また、偏光解消度の測定ではスリットの手前に偏光子と偏光解消板を入れてラマン線強度を測定し、続いて同じ条件のもとでこの偏光子を 90° 回転させて測定を行った。

3 結果と考察

3.1 波形解析

融体のラマンスペクトルの測定では、いずれのスペクトルも Rayleigh 散乱に起因すると思われる高波数領域にまでおよぶバックグラウンドを含んでいるため、これを式 (1) で表される Gaussian 関数と Lorentzian 関数の和として近似し、最小二乗法によりそれぞれのパラメーター A , B , C , D および ν_0 を決定した。

$$B.G. = A \cdot \exp[-\{(\nu - \nu_0)/B\}^2] + C/[\{(\nu - \nu_0)/D\}^2 + 1] \quad (1)$$

それぞれのピーク位置は、実測のスペクトルからバックグラウンドを差し引いて得られたピークを Lorentzian 関数で近似することにより求めた。

3.2 GdCl₃-KCl 系融体

GdCl₃-KCl 系融体のラマンスペクトルを図 2 に示す。すべてのスペクトルにおいて、250 cm⁻¹ 付近に比較的大きなラマンバンドが確認できた。さらに、GdCl₃ 濃度が 55 mol% 以下のスペクトルでは、100 cm⁻¹ 付近にも強度は弱いブロードなラマンバ

Fig. 2 Variation of Raman spectra with GdCl₃ concentration in molten GdCl₃-KCl Fig. 3 Raman spectra of molten GdCl₃ (40 mol%)-KCl (60 mol%)

ンドが確認できた。また図 3 に示すように偏光子を 90° 回転させて測定したところ 250 cm⁻¹ 付近のピークに大幅な減少がみられ、230 cm⁻¹ 付近にわずかなピークが残った。したがって、250 cm⁻¹ 付近にみられる大きなピークは二つのピークの重なりによるもので、ラマンシフト値が大きく、強度の強いピークは全対称伸縮振動によるピークであることがわかる。100 cm⁻¹ 付近のピークは偏光板を 90° に設定しても大幅な減少はみられなかった。GdCl₃ 系融体中では八面体型構造の GdCl₆³⁻ イオンが存在することがすでに X 線回折実験などにより明らかになっている¹³⁾。図 4 に図示した八面体型構造に関する基準振動の中でラマン活性なものは全対称伸縮振動 ν_1 、縮重伸縮振動 ν_2 および縮重変角振動 ν_6 である¹⁴⁾。Papatheodorou によって報告されている LaCl₆³⁻

11) R. Blachnik, D. Selle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **454**, 90(1979).

12) T. Hattori, Y. Iwade, K. Igarashi, J. Mochinaga, *DENKI KAGAKU*, **56**(9), 783(1988).

13) 池田昌弘, 宮城 康, 五十嵐一男, 持永純一, 電気化学協会第 56 回大会講演要旨集, 2H23, p.227, (1989).

14) K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2nd ed, John Wiley and Sons, New York, (1970) p.120.

Fig. 4 Normal modes of vibration of octahedral XY_6 -type ion

Table 1 Assignments of Raman bands for molten $\text{GdCl}_3\text{-KCl}$

$\text{GdCl}_3/\text{mol}\%$	Raman shift/ cm^{-1}		
	ν_1	ν_2	ν_5
100	250	207	—
85	252	218	—
70	262	226	—
55	262	230	—
40	266	233	101
10	254	220	122

AlCl_3 系融体のラマンスペクトル⁵⁾をも考慮して, 250 cm^{-1} 付近にみられたピークを ν_1 , 230 cm^{-1} 付近にみられたピークを ν_2 , GdCl_3 濃度の低い領域 ($55\text{ mol}\%$ GdCl_3 以下) のスペクトルでみられた 100 cm^{-1} 付近のピークを ν_5 にそれぞれ帰属した。波形解析によって得られたピーク位置を表 1 に示す。

3.3 $\text{GdCl}_3\text{-NaCl}$ 系融体

図 5 に示すように, GdCl_3 濃度に対する $\text{GdCl}_3\text{-NaCl}$ 系融体のラマンスペクトルの変化は, $\text{GdCl}_3\text{-KCl}$ 系融体に類似していた。また, $\text{GdCl}_3\text{-KCl}$ 系融体の場合と同様に, 偏光解消度の測定によって大幅にその強度を減少させる全対称伸縮振動 ν_1 によるピークが 250 cm^{-1} 付近に存在する (図 6)。また $200\sim 230\text{ cm}^{-1}$ 付近に縮重伸縮振動 ν_2 によるピーク, GdCl_3 の濃度の低い時, $\text{GdCl}_3\text{-KCl}$ 系融体と同様に 100 cm^{-1} 付近に縮重変角振動 ν_5 によるピークも確認できた。波形解析によって求められたピーク位置を表 2 に示す。

Fig. 5 Variation of Raman spectra with GdCl_3 concentration in molten $\text{GdCl}_3\text{-NaCl}$

Fig. 6 Raman spectra of molten GdCl_3 (25 mol%)- NaCl (75 mol%)

Table 2 Assignments of Raman bands for molten $\text{GdCl}_3\text{-NaCl}$

$\text{GdCl}_3/\text{mol}\%$	Raman shift/ cm^{-1}		
	ν_1	ν_2	ν_5
100	250	207	—
75	251	194	—
50	256	214	—
25	263	231	111

3.4 アルカリハロゲン化物添加の影響

GdCl_3 単一塩融体の構造については X 線回折法とラマン分光法により調べられている¹⁵⁾。その報告によると, Gd^{3+} に対する Cl^- の配位数は X 線回折の結果から 5.5 程度となっており, これは融体の短範囲構造としては八面体型の構造を支持しており, それらがさらに一つの塩化物イオンを共有して連結している可能性があると考えられる。また, $\text{GdCl}_3\text{-NaCl}$ 系融体についても X

15) 五十嵐一男, 岡本芳浩, 大野浩平, 持永純一, 梅咲則正, 岩本信也, 第 6 回希土類討論会要旨集, 1C01, p. 52, (1988)。

線回折法による構造解析がなされており¹³⁾, その結果は, Gd^{3+} に対する Cl^- の配位数が 5.9 である。これらの結果から, $GdCl_3$ 単一塩融体に比べ $GdCl_3$ -NaCl 系融体の方が正八面体型構造の幾何学的条件 (Cl^- - Cl^- 距離の Gd^{3+} - Cl^- 距離に対する比が $\sqrt{2}$ であること) に近い値を示しており, $GdCl_3$ -NaCl 系融体ではより正八面体に近い $GdCl_6^{3-}$ イオンが存在していると考えられる。

本実験で得られたラマンスペクトルでは, $GdCl_3$ -KCl 系融体および $GdCl_3$ -NaCl 系融体の両方で, $GdCl_3$ 濃度が増加するにつれ ν_5 の強度が減少する傾向がみられた。これは, 混合系融体中に存在する $GdCl_6^{3-}$ イオンが一部クラスター化し, 変角振動が抑制されるためであると思われる。つまり, $GdCl_3$ 濃度が低い時には,

融体中で $GdCl_6^{3-}$ イオンがより孤立化した状態で存在しその振動状態は抑制されていないと考えられる。一方, どちらの系においても $GdCl_3$ の濃度が増加するにつれて全体的に ν_1 , ν_2 , ν_5 のピーク位置が低波数側へシフトし, ピーク幅が大きくなっている。NaCl や KCl を加えることにより $GdCl_3$ の濃度が相対的に低くなるとクラスターが少なくなる, あるいはクラスター状のポリマーがこわれやすくなると思われる。しかしながら, クラスター化と基準振動との関係については, いまだ不明な点がある。

最後に, 本実験において高純度 Gd_2O_3 を提供して頂いた三井金属鉱業株式会社および日本イットリウム株式会社に感謝いたします。

A Special Edition for Lanthanide Chemistry—Note—

Raman Spectra of Molten $GdCl_3$ -KCl and $GdCl_3$ -NaCl

Akiko MATSUOKA, Kazuko FUKUSHIMA, Kazuo IGARASHI[†], Yasuhiko IWADATE*
and Junichi MOCHINAGA

*Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Chiba University ;
1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi 263 Japan*

[†] *Present address : Government Industrial Research Institute Nagoya ;
1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462 Japan*

The complex anions and their vibrational modes in molten $GdCl_3$ -KCl and $GdCl_3$ -NaCl were examined by Raman spectroscopy. Each spectrum was deconvoluted into two or three peaks with the Lorentzian-type functions. The peaks in the spectra were assigned to three Raman active modes (ν_1 , ν_2 , ν_5) of the $GdCl_6^{3-}$ octahedral complex anion. These peaks shifted toward the lower wavenumber region with increasing mole fraction of $GdCl_3$. The peak of ν_5 mode was observed only in the low $GdCl_3$ concentration region. The clustering of complex anion $GdCl_6^{3-}$ appeared to exist in the melts. However, the clustering might be restrained when the $GdCl_3$ concentration became relatively low by adding KCl or NaCl.