

アルカリケイ酸塩ガラスおよびアルカリアルミノケイ酸塩ガラス中のカリウムイオンの XAFS 分析

XAFS analysis of Potassium ion in alkali silicate and alkali alminosilicate glasses

滝本 康幸^a, 稲葉 誠二^a, 土屋 博之^a, 谷口 健英^a, 藤田 早苗^a, 中西 康次^b, 小原 真司^c
Yasuyuki Takimoto^a, Seiji Inaba^a, Hiroyuki Hijiya^a, Takehide Taniguchi^a, Sanae Fujita^a, Koji Nakanishi^b, Shinji Kohara^c

^a旭硝子(株), ^b立命館大学 SR センター, ^c(国)物質・材料研究機構

^aAsahi Glass Co. Ltd., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University, ^cNational Institute for Materials Science

e-mail: yasuyuki-takimoto@agc.com

アルカリケイ酸塩やアルカリアルミノケイ酸塩中のカリウムイオンの K-edge XAFS 測定を実施した。XANES スペクトル、EXAFS 振動、フーリエ変換データ強度は、K / (Na + K) 比率に依存し変化することがわかった。以上から、アルカリケイ酸塩やアルカリアルミノケイ酸塩のガラス中のカリウムイオンの電子状態、配位状態は、K / (Na + K) 比率により変化することが示された。

K-edge XAFS measurements of potassium ion in alkali silicate and alkali alminosilicate glasses were performed. XANES spectra, EXAFS oscillations and magnitudes of Fourier transformed data are changed with respect to K / (Na + K) ratios. It is revealed that the electronic states and coordination states of potassium ion in alkali silicate and alkali alminosilicate glasses are changed in accordance with K / (Na + K) ratios.

Keywords: glass structure, K K-edge XAFS

背景と研究目的

ガラスは古くから社会で利用されてきた材料の一つであり、用途に適した製造法が確立されている。一方で、ガラスの化学強化法によりモバイル端末向けカバーガラスといった新しい市場が開拓された例のように、製造プロセスの進歩による高付加価値化の可能性も期待されている。ガラス組成とガラス物性との関係把握のみにとどまらず、ガラス構造とガラス物性の関係把握がより重要な価値を持つようになってきている。

酸化物ガラスの代表的組成であるアルカリケイ酸塩やアルカリアルミノケイ酸塩のガラス構造を解明するためには、SiO₄四面体により形成されるネットワーク構造に加えて、アルカリイオン周辺の局所構造を把握することが重要である。アルカリケイ酸塩ガラス中のナトリウムイオンの状態については、NMRによる研究^[1]が知られている。XAFSはほとんどの元素で測定可能であり、各元素周辺の局所構造解析法として有力な手法であるが、軟X線を用いたXAFSによるアルカリイオン周辺の局所構造解析は、少数の研究例^{[2],[3]}を除いてこれまで十分に組み立てられてこなかった。本研究では、Na₂OとK₂Oの含有率が異なるガラスに着目し、K / (Na + K)比率がKのK-edge XAFSスペクトルに与える影響について、情報を得ることを目的に実験を行った。

実験

アルカリケイ酸塩ガラスRS_K50、RS_K100（各組成(mol%) ; 11.3Na₂O-11.3K₂O-77.3SiO₂および22.7K₂O-77.3SiO₂）およびアルカリアルミノケイ酸塩RAS_K50、RAS_K100（各組成(mol%) ; 12.5Na₂O-12.5K₂O-10Al₂O₃-65SiO₂および25K₂O-10Al₂O₃-65SiO₂）を作製した。原料としてSiO₂、Al₂O₃、Na₂CO₃、K₂CO₃を用いて、1650 °C大気雰囲気中で溶解し、急冷した。得られたガラスをそれぞれのガラスのT_gで1 h保持後、1 °C/minで徐冷した。これらのガラスを粉砕し、XAFS測定用試料とした。

XAFS測定は、立命館大学SRセンター BL-10にて、KのK-edge測定を実施した。分光結晶はGe(111)を用い、測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)にて行った。分光系の特性上、k = 8

付近にノイズが入り、除去が難しいため、EXAFS振動は $k < 7.9$ の範囲で取得した。

結果および考察

Fig. 1にKのK-edge XANES スペクトルを示す。3610 ~ 3620 eV 付近に観測されるピークに着目すると、RAS_K100では3614, 3620 eV 付近に2つのピークトップが観測されるのに対し、RAS_K50では3616 eV 付近にブロードなピークが1つ観測される。同様の傾向はRS_K100およびRS_K50の比較においても認められるが、RSK_100とRAS_K100を比較すると、ピークの分離はRAS_K100の方が大きい。K-edgeのピーク形状変化は、Kamijoらが K_2O-SiO_2 ガラスのXAFSを測定した結果でも認められており^[3]、 K_2O 含有量がより多いガラスについて、ピークトップの分離が認められている。ガラス中の K^+ イオンの電子状態が、 K_2O 含有量により変化を受けることを示唆する結果と考えられる。

Fig. 2に k^3 重み付きEXAFS振動を示す。RAS_K100とRAS_K50を比較すると振動の振幅および周期が異なり、振幅についてはRAS_K100の方が大きい。同様にRS_K100とRS_K50を比較すると、違いはRASより小さいもののRS_K100の振幅が大きい。Fig. 3に k^3 重み付きEXAFS振動の $2.6 < k < 7.8$ の範囲をフーリエ変換して求めた強度データを示す。1.9 ~ 2.2 Åの第一配位ピークは、K-Oに帰属されると考えられる。ピーク強度およびピーク位置について、RAS_K100とRAS_K50を比較すると、RAS_K100の方がピーク位置が高R側で、かつ、強度が強い。RS_K100とRS_K50の比較においても、わずかであるが同様の傾向が認められる。このことは、アルカリイオンとして K^+ イオンのみが含まれているガラスの方が、K-O結合距離が長く、かつ配位数が高い、もしくは配位の対称性や均一性が高いことを示唆している。

結論として、KのK-edgeのXAFS測定から、アルカリケイ酸塩やアルカリアルミノケイ酸塩のガラス中の K^+ イオンの電子状態、配位状態は、アルカリイオン混合比率（ここでは $K/(Na+K)$ 比率）により変化することが示された。ここで得られたデータは、X線回折や中性子線回折データとともに、構造解析のインプットとして活用し、 K^+ イオン周辺の局所構造も含めた総合的なガラス構造解析を目指す予定である。

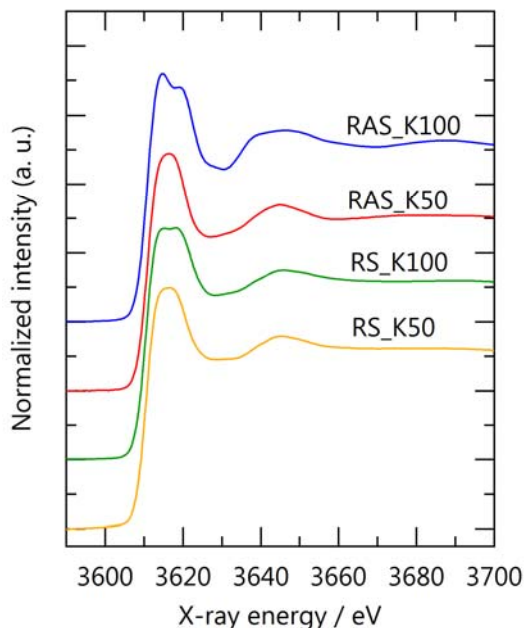


Fig. 1 K K-edge XANES spectra of the samples.

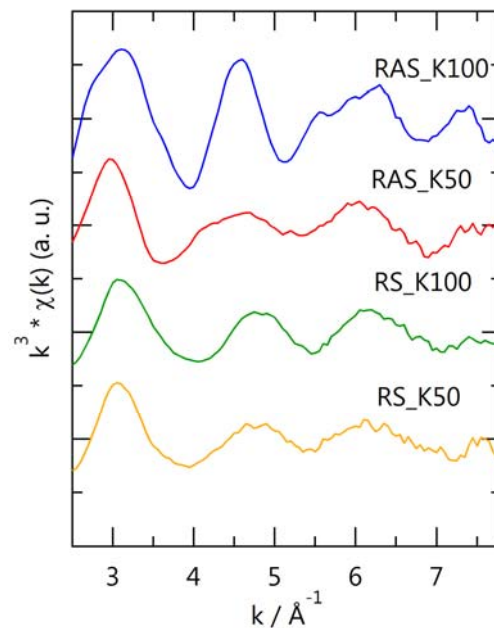


Fig. 2 k^3 -weighted EXAFS oscillations above the K K-edge for the samples.

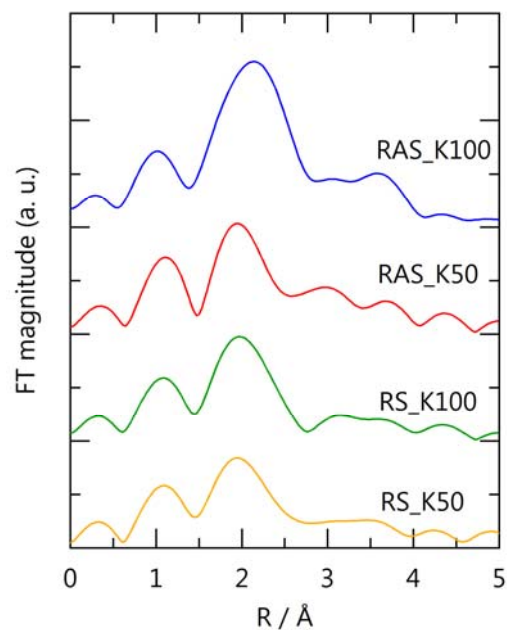


Fig. 3 Fourier transformed data of k^3 -weighted EXAFS oscillations for the samples.

参考文献

- [1] Y. Tokuda, T. Oka, M. Takahashi and T. Yoko, *J. Ceram. Soc. Japan* **119** (2011) 909-915.
- [2] H.-Walter, J. M. Inman, A. J. Dent and G. N. Greaves, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 9330-9336.
- [3] N. Kamijo, K. Handa and N. Umesaki, *Mater. Trans. JIM* **37** (1996) 927-931.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果については、X線回折や中性子線回折の実験データと合わせて総合的に解析、考察し発表することを目標とし計画的に進めている。発表時期は未定である。得られた知見は基礎的なものであり、直接的な産業への応用展開はないが、分析法の応用展開を図っていきたい。