

S18014

## OK 吸収端 XANES を用いた、水酸基を有する微細孔ガラスの表面領域における酸素イオン配位構造の調査

### Local structure analysis of oxygen ions in surface area of porous glass containing hydroxy group by O K-edge XANES

鈴木 賢紀<sup>a</sup>, 丸山 茂宏<sup>a</sup>, 梅咲 則正<sup>a</sup>, 山岸 弘奈<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>Masanori Suzuki<sup>a</sup>, Shigehiro Maruyama<sup>a</sup>, Norimasa Umesaki<sup>a</sup>, Hirona Yamagishi<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup><sup>a</sup>大阪大学大学院工学研究科, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター<sup>a</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: suzuki@mat.eng.osaka-u.ac.jp

ホウ珪酸系ガラスに水熱反応を施すと H<sub>2</sub>O を多量に含むガラスが得られ、次に水熱反応後のガラスを常圧で再加熱すると、ガラス中 H<sub>2</sub>O の脱離によるガラス発泡現象が生じて、微細孔ガラス組織が形成される。本研究では OK 吸収端 XANES 測定によって、水熱反応を介して作製した微細孔ガラスの表面領域における酸素イオン配位構造の調査を行った。この結果、微細孔ガラスの表面領域には、水熱反応に由来すると考えられる水酸基が顕著に存在していることがわかった。

When sodium borosilicate glass is taken to hydrothermal reaction, a plenty of water is introduced into microscopic structure of glass as either OH group or H<sub>2</sub>O molecules. Then, porous glass structure is spontaneously formed when reheating the hydrothermally-treated glass, due to vaporization of H<sub>2</sub>O in the glass after hydrothermal reaction. In this study, local structure of oxygen ions in surface area of the porous glass was investigated using O K-edge XANES measured by electron yield method, to identify OH group incorporated into the glass by hydrothermal reaction. As a result, OH group was successfully identified in surface area of the porous glass and distinguished with other oxygen ions associated with different cations.

**Keywords:** hydrothermal reaction porous glass, OH groups, O K-XANES, electron yield method

#### 背景と研究目的

著者らはこれまで、ホウ珪酸ガラスへの水熱反応を利用した微細孔ガラス（水熱ポーラスガラスと呼称する）の作製とフィルター材への応用展開に関する研究を行ってきた。ホウ珪酸系ガラスに水熱反応を施すと H<sub>2</sub>O を多量に含むガラスが得られ、次に水熱反応後のガラスを常圧で再加熱すると、ガラス中 H<sub>2</sub>O の脱離とガラスの軟化によってガラスの発泡が生じ、微細孔ガラス組織が自発的に形成される。さらに著者らは、水熱反応によって得た微細孔ガラスへ、Pb イオンを含む水溶液を通過させた結果、水熱ポーラスガラスが水溶液中 Pb イオンを連続的に除去する性質を持つことを見出した。これは他の一般的な酸化物微細孔材には見られない特異な性質であることから、Pb イオン除去機構の解明のために、水熱ポーラスガラスの細孔表面におけるイオン局所構造を調査する必要がある。特に、水熱ポーラスガラスは他の酸化物微細孔材と異なって、水熱反応に由来する OH 基を多量に内包していると考えられ、細孔表面にも OH 基が存在すると、水溶液中の Pb イオンの吸着能に影響を与える可能性が考えられる。そこで、水熱ポーラスガラスに対して、表面敏感な電子収量法を用いた OK 吸収端 XANES 測定を実施し、酸素イオンの配位形態から、細孔表面における水酸基の同定を試みた。

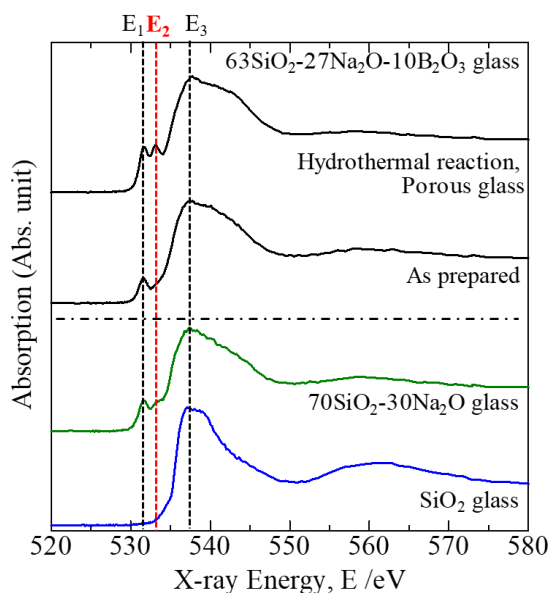
#### 実験

ホウ珪酸系ガラス (63SiO<sub>2</sub>-27Na<sub>2</sub>O-10mass%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を水とともに密閉式オートクレーブへ封入し、473Kにて水熱反応を施した。次に、水熱後のガラス試料を常圧で再加熱して、微細孔ガラス試料を得た。得られた微細孔ガラスを粉末とし、立命館大学SRセンター BL-11にて、分光器に刻線密度600

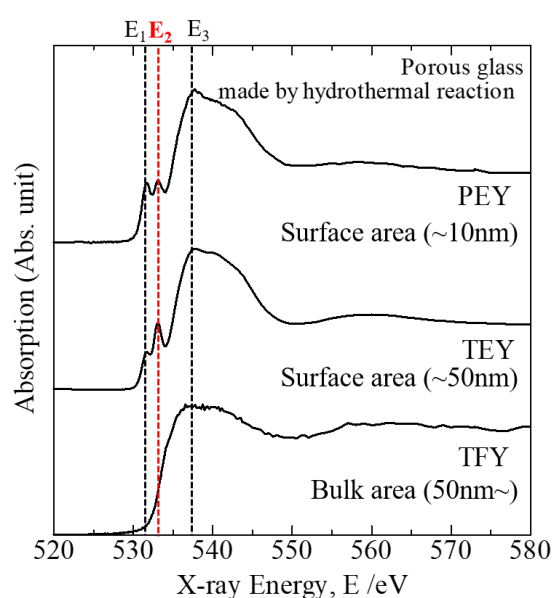
lines/mmの回折格子を用い、全電子収量法・部分電子収量法・蛍光収量法によって、水熱ポーラスガラス試料に対して異なる深さ領域からのO K吸収端XANES の測定を行った。ただし、SiO<sub>2</sub>基ガラスに対するO K吸収端XANESでは、酸素イオンの形態と吸収ピークの対応関係は明確に帰属されていない。そこで、架橋酸素イオンのみを持つSiO<sub>2</sub>ガラスと非架橋酸素イオンが含まれるNa<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系ガラスの粉末を標準試料に用い、XANESスペクトルにおける架橋酸素および非架橋酸素イオンに対応する吸収ピークのエネルギー値を確認した。なお各試料は、導電性付与のために、粉末の試料をインジウム板へ押さえつけることによって試料ホルダーへ固定した。また、雰囲気成分の吸着を防ぐために、真空排気後Arガス置換したグローブボックス内でホルダーへの試料固定作業を行った。

**結果、および、考察：** Fig.1 には SiO<sub>2</sub>ガラス、 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系ガラス、および水熱ポーラスガラスに対する、部分電子収量法 (PEY) による O K 吸収端 XANES を示す。まず、SiO<sub>2</sub>ガラスの XANES スペクトルには 537eV でのみ吸収ピークが現れる (E<sub>3</sub>) が、Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系ガラスに対しては上記に加えて 532eV にも吸収ピーク (E<sub>1</sub>) が見られた。したがって、E<sub>1</sub> のピークは非架橋酸素 (Na-O) に、E<sub>2</sub> のピークは架橋酸素 (Si-O) にそれぞれ対応すると考えられる。一方、ホウ珪酸系ガラスに対する XANES スペクトルにも上記 E<sub>1</sub>, E<sub>3</sub> の吸収ピークが見られたが、このガラスに水熱反応を施して得られた水熱ポーラスガラスの XANES スペクトルには、上記のどちらとも異なる E<sub>2</sub> の吸収ピークが 533eV に現れた。酸素イオンと種々の陽イオンの間の結合エネルギーの大きさに比例して、吸収ピークのエネルギー位置が決まると考えると、O-H 間の結合エネルギーは Si-O と Na-O 間の結合エネルギーの間である[1]ことから、E<sub>2</sub> の吸収ピークは水酸基に対応すると考えられる。

Fig. 2 には水熱ポーラスガラスに対して、異なる収量法によって O K 吸収端 XANES スペクトルを取得した結果を示す。表面領域の構造情報を反映した部分電子収量法 (PEY) と全電子収量法 (TEY) によるスペクトルには水酸基に対応する E<sub>2</sub> の吸収ピークが顕著に検出された。一方、試料内部の構造情報を反映する蛍光収量法 (TFY) の結果からは、E<sub>2</sub> の吸収ピークは明確には見られなかった。したがって、水熱ポーラスガラスにおいては OH 基が、バルクよりも細孔表面において高濃度に存在する可能性が見出された。



**Fig. 1** O K-edge XANES spectra of sodium borosilicate glass obtained by PEY mode.



**Fig. 2** O K-edge XANES spectra of porous glass obtained by different measuring modes.

## 参考文献

[1] Yu-Ran Luo, Comprehensive Handbook of Bond Energies, Taylor & Francis, USA, 2007.

## 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・本研究成果は Molecules 誌への投稿によって、成果公開予定 (2019年8月予定)