

OK 吸収端 XAFS を利用した SiO₂ 非含有酸化物ガラスの 表面構造緩和機構の解明

Coordination state analysis of oxygen ions after surface relaxation in non-silicate oxide glass by O K-edge XANES

鈴木 賢紀^a, 米谷 有哉^a, 梅咲 則正^a, 山岸 弘奈^b
Masanori Suzuki^a, Yuya Yonetani^a, Norimasa Umesaki^a, Hirona Yamagishi^b

^a大阪大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Engineering, Osaka University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

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

非シリケート溶融酸化物系に対する表面張力の特異な組成依存性の機構解明のために、溶融酸化物を急冷して得たガラス試料に熱処理を施して表面構造緩和を促し、O K 吸収端 XANES 測定によって表面およびバルク領域における酸素イオン配位形態の分析を行った。電子収量法と蛍光法による収量スペクトルの比較から、表面構造緩和が生じた後の表面領域では架橋酸素／非架橋酸素イオンの存在比がバルク中とは異なり、また表面領域に特有な結合状態が新たに生じる可能性を見出した。

For understanding of unique feature in surface tension of non-silicate oxide melts, we performed soft X-ray absorption analysis to examine coordination state of surface oxygens in the non-silicate-based oxide glass after surface relaxation promoted by heat treatment. O K-edge XANES spectrum of the glass was measured by both partial electron yield and fluorescence yield methods to compare oxygen coordination in surface and bulk areas. The result indicated the segregation of bridging oxygens in surface area. Additionally, the formation of unique oxygen coordination was suggested in surface area as a result of surface structure relaxation.

Keywords: surface tension, non-silicate oxide melt, surface relaxation, O K-XANES, electron yield method

背景と研究目的

種々の金属精錬プロセスにおける界面現象を理解するためには、高温融体の表面物性に対する正確な理解が必要である。特に酸化物系、とりわけ SiO₂ を主成分に持たない溶融酸化物系の表面張力は組成によって複雑な変化を示し、これを正確に予測することは困難である。溶融酸化物の表面では、表面過剰エネルギーを下げようとして構造緩和が顕著に生じ、バルク中とは構造状態が大幅に異なると考えられているが、最表面における構造状態が不明なために、表面張力の正確な予測ができない。本研究では、表面構造緩和が生じた後の溶融酸化物の表面領域について、最表面を占めると考えられる酸素イオンの配位形態に着目した。本課題では、高温の溶融酸化物の代替として酸化物ガラスを扱い、表面構造緩和を促した後のガラス試料に対して、表面からごく浅い領域の構造を反映する部分電子収量法を用いて O K 吸収端 XANES 測定を実施し、バルク中とは異なる表面での酸素イオンの配位形態の抽出を試みた。

実験

Al₂O₃-CaO系を主成分とし、融点低下のためにSiO₂を微量加えた組成のガラスを溶融急冷によって作製した後、バルク構造の歪み緩和のために塊状のままガラス転移温度以下で熱処理を施し、さらにガラス試料を粉碎して表面を露出させ、再度熱処理によって表面構造の緩和を促した。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、部分電子収量法(PEY)および部分蛍光収量法(PFY)によって、表面構造緩和後のガラス試料に対して表面およびバルク領域それぞれを反映したO K吸収端XANESの測定を行った。ただし、酸化物ガラスに対する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SiO₂ガラスと非架橋酸素イオンが含まれるNa₂O-SiO₂系ガラスの粉末を標準試料に

S19010

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しえつけることによって試料ホルダーへ固定することとし、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： まず、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 37 : 63$ (モル比) である組成について、溶融急冷後、バルク構造の歪みを緩和したままのガラス試料に対する O K 吸収端の部分蛍光 XANES スペクトル (I)、および表面構造緩和を行った後のガラス試料に対する部分蛍光 (II) および部分電子収量スペクトル (III) の測定結果を Fig. 1 に示す。同ガラス組成は、 Al_2O_3 -CaO 系溶融スラグの表面張力が極小となる組成 [1] に対応する。Fig. 1 から、バルク構造の歪みを緩和したままの状態、および表面構造緩和を行ったどちらの状態についても、バルク構造を反映した部分蛍光 XANES スペクトル (I, II) には 534 eV (b) および 538 eV (c) の X 線エネルギーにて同程度の強度を持つ吸収ピークが認められた。標準試料に対する測定スペクトルとの対応から、これらの吸収ピークはそれぞれ、非架橋酸素イオンおよび架橋酸素イオンに帰属すると示唆された。一方、表面構造緩和を行った後のガラス試料について、表面のごく浅い領域の構造を反映した部分電子収量スペクトルには b よりもやや低エネルギー側に吸収ピーク b' が見られた。b' の吸収ピークは非架橋酸素に対応するが、酸素イオンと陽イオンとの結合状態がバルク中とは異なるものと推察される。また、c の位置でも吸収ピークが観測されたが、b' に比して c の強度が大きいことから、表面領域では架橋酸素イオンが非架橋酸素イオンよりも偏って存在していると示唆された。さらに、表面構造緩和後のガラス試料の部分電子収量 XANES スペクトルにはプレエッジピーク (a) が存在していた。したがって、表面構造緩和を促したガラス表面にはバルク中とは異なる新たな酸素イオン結合様式が生じる可能性が示唆された。

以上より、 Al_2O_3 -CaO 系を主成分とする酸化ガラスについて、バルク中とは異なる表面領域での酸素イオン配位形態の特徴が見出された。今後は陽イオン種 (Al, Ca) の表面での配位形態も併せて分析し、表面領域を占める酸素イオン結合形態を詳細に明らかにする方針である。

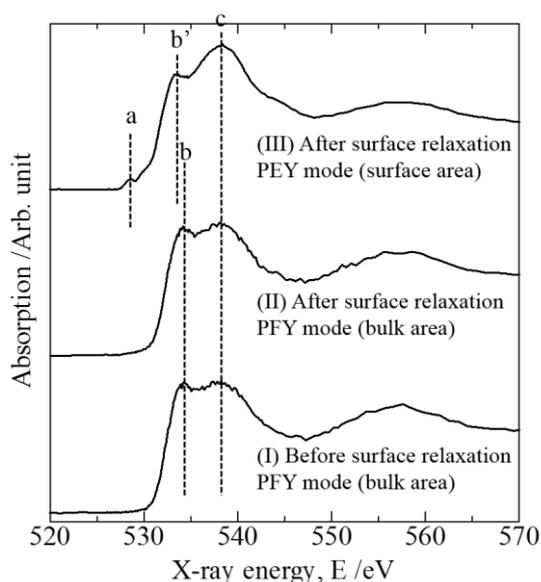


Fig. 1 O K-edge XANES spectra of Al_2O_3 -CaO- SiO_2 glass: (I) before surface relaxation, PFY mode (bulk), (II) after surface relaxation, PFY mode (bulk), (III) after surface relaxation, PEY mode (surface).

参考文献

[1] N.A. Arutyunyan, A.I. Zaitsev, N.G. Shaposhnikov, *Rus. J. Phys. Chem. A*, **84** (2010), 8–12.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・他分析課題と結果を総括し、学会発表ならびに論文投稿を検討 (2021年3月公開予定)