

S20003

酸素および陽イオン元素の軟 X 線 XAFS 測定による Al₂O₃-CaO 系混合酸化物ガラスの表面イオン緩和構造の解明

Coordination state analyses of oxygen and cations in surface area of Al₂O₃-CaO mixture glass by soft X-ray absorption

鈴木 賢紀^a, 米谷 宥哉^a, 梅咲 則正^a, 山岸 弘奈^b, 家路 豊成^b
Masanori Suzuki^a, Yuya Yonetani^a, Norimasa Umesaki^a, Hirona Yamagishi^b, Toyonari Yaji^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

Al₂O₃-CaO 混合酸化物融体において表面張力の特異な組成依存性をもたらす表面イオン構造の緩和形態を明らかにするために、酸化物融体を急冷して得たガラス試料に熱処理を施して表面緩和を促し、XANES 測定によって表面領域における酸素および Al イオンの配位形態の分析を行った。Al₂O₃-CaO 系ガラスの表面領域では、架橋酸素 (Al-O-Al) / 非架橋酸素イオン (Al-O-Ca) の存在比が内部よりも大きく、また酸素 4 配位および 6 配位 Al イオンの両方が存在することがわかった。

To qualify the surface ionic structure which directly controls surface tension of an Al₂O₃-CaO melt, we conducted soft X-ray absorption measurements of surface oxygen and Al cation in an Al₂O₃-CaO glass after surface relaxation treatment. The O K-edge XANES result indicated bridging oxygen (Al-O-Al) is segregated compared to non-bridging oxygen (Al-O-Ca) in a surface area. Besides, both of the Al cations tetrahedrally or octahedrally coordinated with oxygen ions were observed in a surface area by Al K-edge XANES.

Keywords: Al₂O₃-CaO glass, surface relaxation, O K-edge XANES, Al K-edge XANES, partial electron yield method

背景と研究目的

金属精錬プロセスに見られるマランゴニ流動などの界面現象を制御するためには、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、SiO₂ を主成分に持たない混合酸化物融体の表面張力は組成によって複雑な変化を示すが、その傾向を経験則から正確に予測することは困難である。熔融酸化物の表面では、表面張力の起源である表面過剰エネルギーを下げようとしてイオン配位構造の緩和が顕著に生じていると考えられる。したがって、融体表面において表面緩和を生じた後のイオン配位構造を解明することが、表面張力を正確に予測するために必要である。

著者らはこれまで、融体の表面張力が中間の組成で極小値を示す Al₂O₃-CaO 系[1]に注目し、酸化物融体の代替として酸化物ガラスを用いて、軟 X 線吸収分光分析によって表面におけるイオン配位構造の解析を行ってきた。部分電子収量法を用いた O K 吸収端 XANES 測定の結果から、ガラス表面には内部にはない特異なイオン配位構造が存在する可能性を見出したが[2]、微量添加した不純物成分の表面偏析が影響した可能性もあり、不純物成分を排除した上で検証が必要である。また、酸素イオン周囲の電子状態の情報を補完するために、陽イオン種から見た電子状態を同時に調べる必要がある。本課題では、不純物成分を排除して作製した Al₂O₃-CaO 系ガラスに対して表面緩和を促すための熱処理を施し、電子収量法と蛍光収量法を用いた O、Al K 吸収端 XANES 測定によって、表面緩和後の表面における酸素および Al イオンの配位構造を精確かつ詳細に把握することを試みた。

実験

特級試薬の Al_2O_3 、 CaCO_3 粉末を所定の組成比に一致するよう混合し、直径 1mm程度の塊状に圧粉成型した後、試料を無容器の状態でガス浮遊させ、かつ炭酸ガスレーザー (100 W) によって局所加熱する方法[3]によって、 Al_2O_3 、 CaO のみから成る混合酸化物ガラス試料を作製した。 Al_2O_3 - CaO 系酸化物は液相線温度が 1600°C 以上と高いために、通常の電気抵抗炉を用いた加熱では熔融およびガラス化が困難であるが、上記のガスジェット浮遊レーザー加熱法によって、微小サイズの試料を 2000°C 以上に加熱し、かつ 1000 K/s 以上の速度で常温まで冷却することができた。

次に、作製したガラス試料に対して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砕して表面を露出させ、再度の熱処理によって表面緩和を促した。

表面緩和のための熱処理を施した Al_2O_3 - CaO 系ガラス試料に対して、立命館大学SRセンターのBL-10にてAl K吸収端XANES測定を、BL-11にてO K吸収端XANES測定を実施した。前者では分光結晶にKTP(011)を用い、全電子収量法 (TEY) および部分蛍光収量法 (PFY) によって測定した。後者では分光器に刻線密度 1200 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) によって測定した。被測定試料は、導電性付与のために粉末を金属In板へ埋め込むことによってホルダーへ固定した。雰囲気ガス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試料固定作業を行い、 10^{-6} Pa 以下の高真空条件下でXANES測定を行った。

結果、および、考察： モル組成比が $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 37 : 63$ のガラス試料について、O K 吸収端の部分電子収量 (I) および部分蛍光スペクトル(II)の測定結果を Fig. 1 に、また Al K 吸収端の全電子収量 (I)' および部分蛍光スペクトル(II)' の測定結果を Fig. 2 にそれぞれ示す。上記のガラス組成は、 Al_2O_3 - CaO 系融体の表面張力が極小となる組成[1]に概ね一致する。

Fig. 1 から、O K 吸収端の部分電子収量スペクトル(I)および部分蛍光収量スペクトル(II)にはどちらも2本の吸収ピーク (a, a', b) が観測された。著者らが以前測定した、微量の SiO_2 を含む Al_2O_3 - CaO 系ガラスでは部分電子収量スペクトルにプレッジピークが認められたが、本測定の結果では観測されなかった。 Al_2O_3 - CaO 系鉱物に対してO K 吸収端 XANES 測定を行った既報[4]と比較すると、a および a' の吸収ピーク位置は Al-O-Ca の非架橋酸素に、b の吸収ピーク位置は Al-O-Al の架橋酸素イオンに対応する。ただし、表面構造を反映した部分電子収量スペクトルでは、非架橋酸素に対する吸収ピーク (a') がバルク構造を反映した部分蛍光スペクトルの吸収ピーク (a) よりも僅かに低エネルギー側へシフトしていた。各スペクトルにおける a と b、または a' と b の吸収ピークの強度比から、 Al_2O_3 - CaO ガラスの表面領域ではバルク中よりも (Al-O-Al) の存在量が (Al-O-Ca) に比して大きいことが示唆された。これは同ガラス組成における表面イオン構造の緩和の特徴であると考えられる。

一方、Al K 吸収端 (Fig. 2) において、全電子収量(I)' および部分蛍光収量(II)' のスペクトルには共通して、c (1565eV) および d (1569eV) の X 線エネルギーで吸収ピークが観測された。文献[5]と比較すると、c の吸収ピークは酸素 4 配位の Al に、また d の吸収ピークは酸素 6 配位の Al に帰属される。したがって、 Al_2O_3 - CaO ガラスでは表面およびバルク領域でともに、酸素 4 配位 (AlO_4) および 6 配位 (AlO_6) の形態を持つ Al イオンが両方存在することが示唆された。また、両者のピーク強度を比較すると、表面領域ではバルク中よりも AlO_4 の存在量が AlO_6 に比して僅かに大きい傾向が認められた。

なお、モル組成比が上記と若干異なる Al_2O_3 - CaO ガラスに対しても表面緩和を促すための熱処理を施し、同様の方法でO K吸収端およびAl K吸収端XANES測定を行った結果、 Al_2O_3 が32~42 mol%の範囲では、以上と同様の傾向を示すことがわかった。

以上を総括すると、 Al_2O_3 - CaO 系混合酸化物について、融体の表面張力が極小となる組成範囲においては、表面領域でバルク中よりも架橋酸素イオンの存在量が多く、そのかつ一部は Al イオンへ配位し、Al-O-Al の構造を形成することが示唆された。同組成の Al_2O_3 - CaO 系ガラスは、バルク中でも AlO_4 を主体とする配位構造を持つことが知られているが[6]、最表面に露出した酸素イオンの未結合を緩和するために表面領域では架橋酸素イオン構造が優先的に形成されると考えられ、これが Al_2O_3 - CaO 系融体の表面張力を減少させる表面イオン構造緩和の実態と考えられる。

今後は、本研究よりもさらに広い組成範囲にわたって表面およびバルクにおけるイオン配位構造の差異を系統的に調べ、表面における特定成分または緩和構造の偏析を詳細に調査する方針である。

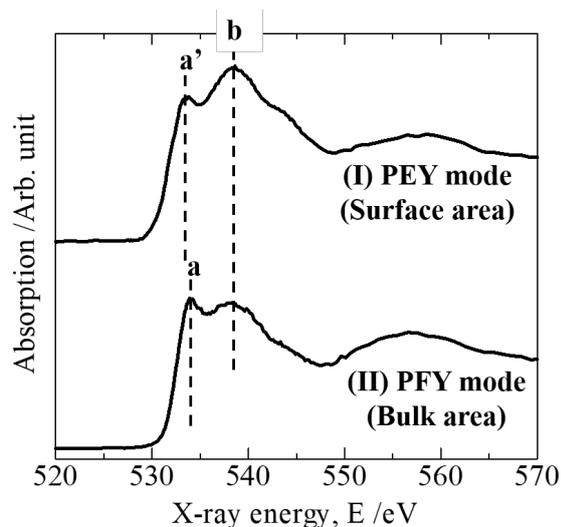


Fig. 1. O K-edge XANES spectra of $37\text{Al}_2\text{O}_3$ -63 mol% CaO glass after surface relaxation.

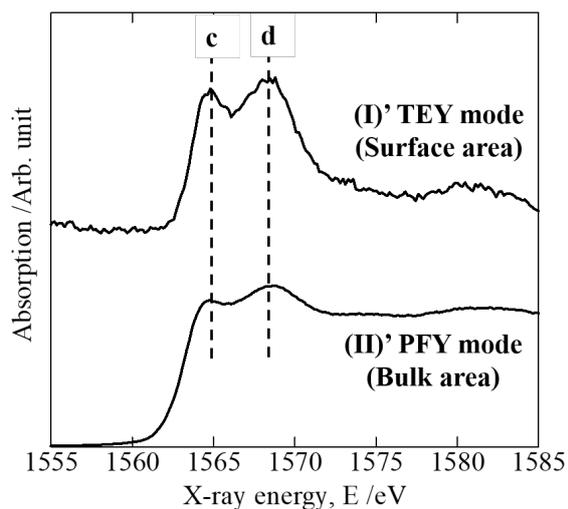


Fig. 2. Al K-edge XANES spectra of $37\text{Al}_2\text{O}_3$ -63 mol% CaO glass after surface relaxation.

参考文献

- [1] N. A. Arutyunyan, A. I. Zaitsev, N. G. Shaposhnikov, *Rus. J. Phys. Chem. A*, **84** (2010), pp. 8–12.
- [2] 米谷宥哉, 鈴木賢紀, 梅咲則正, 第 41 回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (2020), A114.
- [3] K. Ohara, S. Tominaka *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **25** (2018), pp. 1627–1633.
- [4] G. S. Henderson, D. R. Neuville, L. Cormier, *Can. J. Chem.*, **85** (2007), pp. 801–805.
- [5] Y. Kato, K. Shimizu *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001), pp. 1925–1929.
- [6] 小原真司, 藤原明比古, 増野敦信, 白杵 毅, 日本結晶学会誌, **55** (2013), pp. 356–361.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・過去に実施した分析課題と結果を総括し、論文投稿の予定 (2021 年 12 月公開予定)