

S22016

## 軟 X 線 XAFS を利用した多成分系酸化物ガラスの表面イオン配位状態・電子状態のバルク組成依存性の解析

### Coordination state analysis of ions in surface area of multi-component oxide glass by soft X-ray absorption fine structure

鈴木 賢紀<sup>a</sup>, 浅野 雄介<sup>a</sup>, 柴田 大輔<sup>b</sup>, 家路 豊成<sup>b</sup>  
Masanori Suzuki<sup>a</sup>, Yusuke Asano<sup>a</sup>, Daisuke Shibata<sup>b</sup>, Toyonari Yaji<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

熔融酸化物に対して表面張力の決定要素となる表面イオン構造の緩和形態とバルク組成比との対応関係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 Al、Si、O イオンの配位形態の分析を行った。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系ガラスの表面領域では、SiO<sub>2</sub>濃度の増加に伴い Si 形態は酸素 4 配位構造 (SiO<sub>4</sub>) が支配的となり、AlO<sub>4</sub> と SiO<sub>4</sub> が連結した架橋酸素が形成され易くなることが示唆された。

Soft X-ray absorption measurements (O, Al and Si K-edge XANES) were conducted to investigate surface ionic structure of oxide glass after surface relaxation heat treatment, for understanding of composition dependence in the surface tension of oxide melt. It was indicated that, as increasing SiO<sub>2</sub> content in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> system, SiO<sub>4</sub> becomes main Si coordination state and bridging oxygen ion made by AlO<sub>4</sub> and SiO<sub>4</sub> connection tends to preferentially formed.

**Keywords:** oxide glass, surface relaxation, O K-XANES, Al K-XANES, Si K-XANES, partial electron yield

#### 背景と研究目的

金属製錬プロセスにおいて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。しかしながら、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し、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、表面張力の支配要素となる。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、表面張力の正確な理解のために必要である。

著者らはこれまで、酸化物融体の代替として酸化物ガラスを用い、表面緩和のための熱処理を施したガラス試料を対象として、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。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 系について、融体の表面張力が極小となる組成範囲[1]では、同組成の表面では O、Al イオンの配位構造が内部とは異なり、AlO<sub>6</sub>よりは AlO<sub>4</sub>の存在量が多く、架橋酸素イオンの存在量が非架橋酸素に比べて相対的に多いことが示唆された。しかしながら、以上の知見は狭い組成範囲に限定され、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO 組成比を広範に変化させた場合の表面イオン構造は未解明である。また、表面活性成分である SiO<sub>2</sub>の添加が表面イオン構造に与える影響もまた未解明である。

本研究では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO 組成比または SiO<sub>2</sub>添加濃度の異なる酸化物ガラスに対して O、Al、Si の K 吸収端 XANES を表面敏感な電子収量法およびバルク敏感な蛍光収量法の両方で測定し、多成分系酸化物の内部と異なる表面でのイオン配位構造の組成依存性を明らかにすることを目的とした。

#### 実験

特級試薬の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、非晶質 SiO<sub>2</sub>粉末を所定の組成比に一致するよう混合し、直径 1 mm 程度

の塊状に圧粉成型した後、ガスジェット浮遊レーザー加熱装置を用いて試料を無容器で浮遊させ局所加熱して熔融させた。次に熔融物を $1873 \pm 50$  Kで10 min保持した後、炭酸ガスレーザーの出力を切って試料を急冷しガラス化させた。ここで、各試料に対する熔融温度と保持時間は全て同一とした。

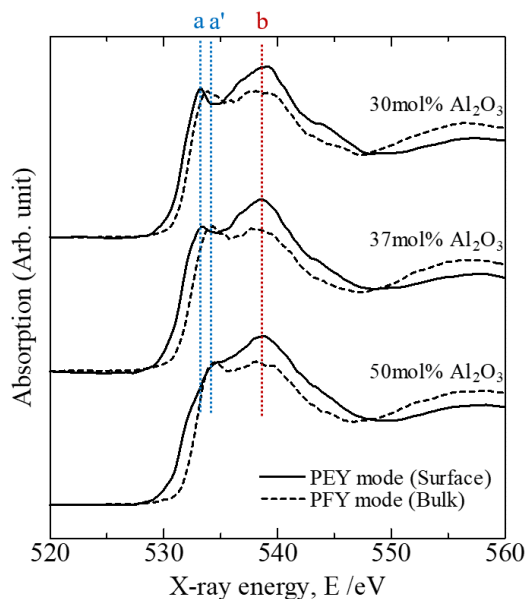
次に、作製したガラス試料に対してバルク構造の歪み緩和のために塊状のままガラス転移温度以下で熱処理を施し、さらにガラス試料を粉砕して表面を露出させ、再度の熱処理によって表面緩和を促した。

熱処理を施した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、Si 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)またはInSb(111)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。

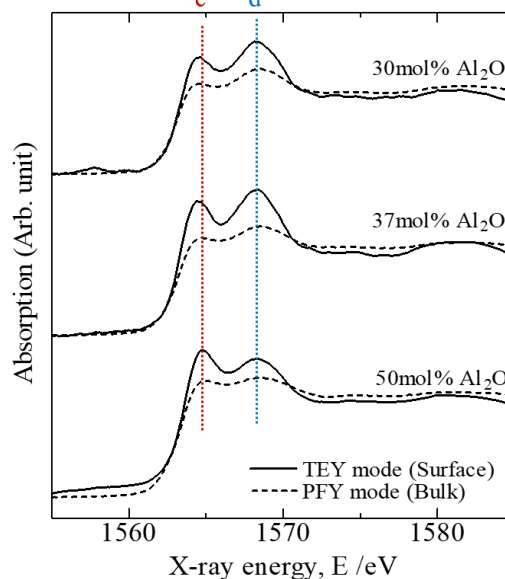
**結果、および、考察：** まず  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO 系ガラスのイオン配位構造について、Fig. 1 には O の、Fig. 2 には Al の K 吸収端 XANES スペクトルを示す。各図では電子収量スペクトルを実線、蛍光収量スペクトルを破線で示し、前者が表面構造に、後者がバルク構造に対応する。

Fig. 1 において、表面とバルクでの O K 吸収端 XANES スペクトルのどちらにも 2 本の吸収ピーク (a または a', b) が観測された。文献[3]との比較から、a、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帰属される。同一組成について表面とバルクでスペクトル形状を比較すると、表面では a'に比べ bの吸収ピーク強度比が大きい。また、表面構造を反映した部分電子収量スペクトルでは、非架橋酸素に帰属する吸収ピーク (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) よりも低エネルギー側へシフトしていた。一方、バルク構造について  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  組成比によるスペクトル形状の変化は小さいが、表面構造については  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度が増す毎に a'に対して bのピーク強度比が大きくなる傾向が認められた。

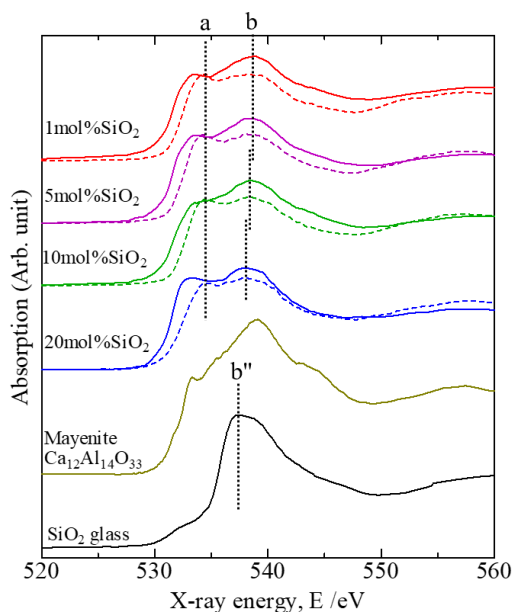
Fig. 2 において、表面とバルクでの Al K 吸収端 XANES スペクトルのどちらにも 2 本の吸収ピーク (c, d) が認められた。前者が酸素 4 配位 ( $\text{AlO}_4$ )、後者が酸素 6 配位 ( $\text{AlO}_6$ ) にそれぞれ帰属され[4, 5]、 $\text{AlO}_4$ は Al-O 間の共有結合性が強い性質を持つ。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  バルク組成比を変化させると、バルクでは組成比によるスペクトル形状の変化は小さいが、表面では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度の増加に伴って c と d のピーク強度比が変化し、 $\text{AlO}_6$  に対し  $\text{AlO}_4$  の存在率が増加することが示唆された。O K 吸収端 XANES の結果と合わせると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO 系ガラスにおいては  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度が高い程、表面で  $\text{AlO}_4$  の存在率が増し、 $\text{AlO}_4$  同士が連結することによる架橋酸素の存在率が高くなると考えられる。



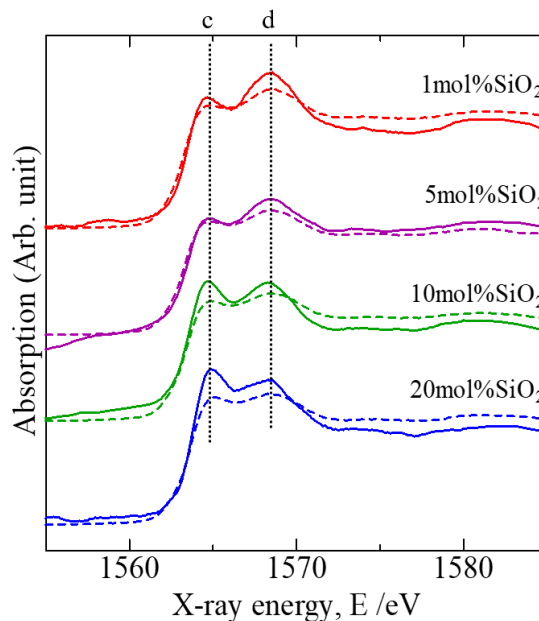
**Fig. 1.** O K-edge XANES spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO glasses after surface relaxation, showing the effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  molar ratio on the local structure.



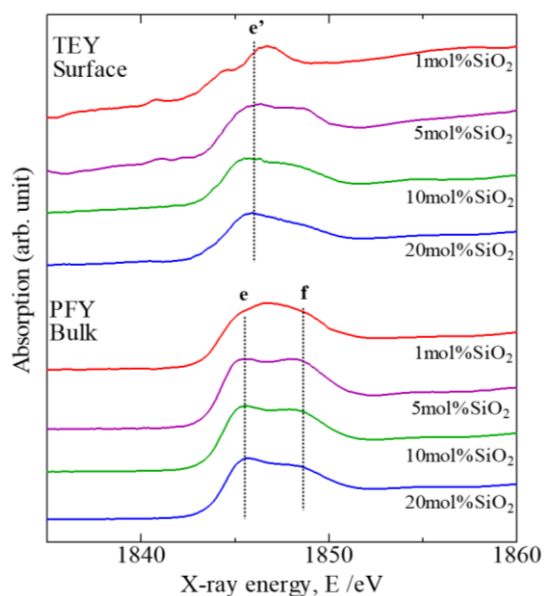
**Fig. 2.** Al K-edge XANES spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO glasses after surface relaxation, showing the effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  molar ratio on the local structure.



**Fig. 3.** O K-edge XANES spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-SiO<sub>2</sub> glasses after surface relaxation, showing the effect of SiO<sub>2</sub> content on the local structure.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / CaO molar ratio is fixed as 37 : 63.



**Fig. 4.** Al K-edge XANES spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-SiO<sub>2</sub> glasses after surface relaxation, showing the effect of SiO<sub>2</sub> content on the local structure.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / CaO molar ratio is fixed as 37 : 63.



**Fig. 5.** Si K-edge XANES spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-SiO<sub>2</sub> glasses after surface relaxation, showing the effect of SiO<sub>2</sub> content on the local structure.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / CaO molar ratio is fixed as 37 : 63.

次に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-SiO<sub>2</sub> 系ガラスのイオン配位構造について、Fig. 3 には O の、Fig. 4 には Al の、Fig. 5 には Si の K 吸収端 XANES スペクトルをそれぞれ示す。ここで、各試料は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : CaO モル比を 37 : 63 に固定し、SiO<sub>2</sub> を 1~20 mol% の範囲で添加したものである。O K 吸収端 XANES について、バルク構造を反映したスペクトルには SiO<sub>2</sub> 添加に伴う変化は小さいが、表面構造を反映したスペクトルには SiO<sub>2</sub> 濃度の増加に伴い架橋酸素に帰属する b の吸収ピークが低エネルギー側へシフトし、非晶質 SiO<sub>2</sub> の架橋酸素に帰属する吸収ピーク (b') の X 線エネルギーへ近づく傾向があった。また、Al K 吸収端 XANES について、SiO<sub>2</sub> 濃度が増加すると表面では  $\text{AlO}_4$  に帰属する吸収ピーク (c) の強度が  $\text{AlO}_6$  帰属ピーク (d) の強度に比べて高くなる傾向が見られた。一方、Fig. 5 に示す Si K 吸収端 XANES について、SiO<sub>2</sub> 添加に伴ってバルクでは SiO<sub>4</sub> (e) および SiO<sub>6</sub> 構造 (f) にそれぞれ帰属する 2 つの吸収ピークが観測されたが、表面では SiO<sub>2</sub> 濃度の増加に伴って SiO<sub>4</sub> (e') に帰属する吸収ピークが顕在化する傾向が見られた。ここで、吸収ピークの帰属先については文献 [6, 7] を参照した。ただし、e' の吸収ピーク位置は  $\text{AlO}_4$  と SiO<sub>4</sub> が連結した配位構造を持つ Anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) 中の Si

原子が示す吸収ピーク位置と同等であることから、本研究で扱った  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  系ガラスの表面においても、 $\text{AlO}_4$  と  $\text{SiO}_4$  が連結した構造 ( $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O-Si}^{\text{IV}}$ ) の形成が支配的と考えられる。

以上の結果から、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  系ガラスにおいて  $\text{SiO}_2$  添加濃度を増加させると、表面では  $\text{AlO}_4$  および  $\text{SiO}_4$  が優先的に形成され、それが連結し合うことによる架橋酸素 ( $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O-Si}^{\text{IV}}$ ) が形成されることが示唆された。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  系および  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  系の両方について、表面領域では架橋酸素を伴うイオン構造が優先的に形成される傾向があり、これが融体の表面張力を支配する表面イオン構造緩和の実態を表すものと推察される。

### 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] G. S. Henderson, D. R. Neuville, L. Cormier, *Can. J. Chem.*, **85** (2007), pp. 801–805.
- [4] Y. Kato, K. Shimizu *et al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001), pp. 1925–1929.
- [5] D. Cabaret, P. Sainctavit, P. Ildefonse, A. M. Flank, *J. Phys.: Cond. Matter*, **8** (1996), pp. 3691–704.
- [6] D. Li, G.M. Bancroft, M. E. Fleet, X. H. Feng, *Phys. Chem. Minerals*, **22** (1995), pp. 115–122.
- [7] D. Li, G.M. Bancroft, M. E. Fleet, *Am. Mineral.*, **81** (1996), pp. 111–118.

### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・日本鉄鋼協会 高温物性値フォーラム令和 4 年度研究会にて口頭発表済み（鈴木賢紀、軟 X 線吸収分光を用いた酸化物ガラスの表面イオン配位構造の解析、2023 年 1 月 20 日、東京工業大学）。
- ・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（2023 年 12 月公開予定）。