



0 K 吸収端 XAFS を利用した、OH 構造を有する微細孔ガラスの表面における酸素イオン配位構造の調査

鈴木賢紀、梅咲則正、丸山茂宏
大阪大学大学院工学研究科

キーワード： O K 吸収端 XAFS、OH 構造、水熱反応、微細孔ガラス、細孔表面

1. 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）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。ホウ珪酸ガラスを水熱反応に供すると H_2O 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加熱すると、ガラス中 H_2O の脱離および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 イオンを除去する性質を持つことを見出した。そこで 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。本研究では、水熱ポーラスに対して O K 吸収端 XANES 測定を実施し、細孔表面における酸素イオンの形態、特に OH 構造の存在を見出すことを試みた。

2. 実験内容

ホウ珪酸系ガラス ($63\text{SiO}_2\text{-}27\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{mass}\%\text{B}_2\text{O}_3$) 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。次いで、水熱後のガラス試料を常圧下で再加熱することによっ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の状態とし、電子収量法および蛍光収量法による O K 吸収端 XANES 測定を行った。ここで SiO_2 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_2 と非架橋酸素イオンが一部含まれる $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系のガラスを標準試料として用い、XANES スペクトルにおいて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別途確認した。なお各試料は、導電性付与のために、インジウム板へ粉末の試料を押さえつけることによって試料ホルダーへ固定した。

3. 結果および考察

Fig.1 には SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系ガラス、および水熱ポーラスガラスに対する O K 吸収端 XANES 測定結果を示す。まず、 SiO_2 ガラスの XANES スペクトルには 538eV にのみ吸収ピークが現れる (E_2) が、 $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系ガラスに対しては E_2 に加えて 533eV にも小さな吸収ピーク (E_1) が見られた。したがって、 E_1 のピークは非架橋酸素に、 E_2 のピークは架橋酸素イオンにそれぞれ対応すると考えられる。

次に、水熱ポーラスガラスに対して、表面構造を反映する電子収量法 (TEY) による XANES スペクトルには、非架橋酸素に対応する E_1 の吸収ピークが強く現れた。一方、バルク構造を反映する蛍光収量法 (TFY) による水熱ポーラスガラスの XANES スペクトルには、非架橋酸素に対応する E_1 の吸収ピークは顕著に見られなかった。したがって、水熱ポーラスガラスの細孔表面には非架橋酸素イオンの一つである OH 構造が、バルク中よりも高濃度に存在する可能性が見出された。

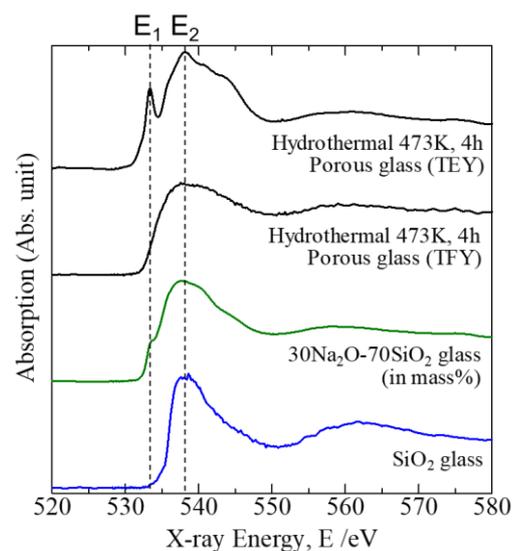


Fig. 1 水熱反応によって作製した微細孔ガラスに対する O K 吸収端 XANES スペクトル。