

(様式第5号)

ボロシリケートガラス中のチタニウムイオンの存在形態評価 Characterization of the local structure near titanium cations in borosilicate glasses

助永壮平¹・高草木寧緒^{1,2}・篠田弘造¹
Sohei Sukenaga¹, Neo Takakusagi^{1,2}, Kozo Shinoda¹

¹東北大学多元物質科学研究所、²東北大学大学院工学研究科
¹Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku
University, ²Graduate school of Engineering, Tohoku University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

Na₂O-B₂O₃-SiO₂系ガラス中でのチタニウムイオンの局所構造に及ぼすTiO₂濃度の影響をTi K吸収端近傍のX線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)測定により調査した。Na₂O-SiO₂系ガラスではTiO₂添加量が増加することによりTi K吸収端近傍のPre-edgeピークの位置が低エネルギー側にシフトする傾向が観られた。同傾向はTiO₂濃度の上昇によりTiイオンの配位数が低下することを示している。

(English)

Local structure near Ti cations in Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glasses were investigated using Ti K-edge XAFS spectroscopy. In sodium silicate glasses, the peak position of the pre-edge peak shifted to the lower energy side with increasing the TiO₂ content. This tendency indicates that the coordination number of Ti cations decreases with an increase in TiO₂ content for the silicate glass.

2. 背景と目的

酸化物融体中への酸化チタニウム(TiO₂)の溶解度は、チタン含有ガラス材料の組成設計上重要である。しかしながら、酸化物ガラス中におけるTiイオンの局所構造が不明であるため、TiO₂の溶解度や物性等の予測が困難である。本研究では一般的なガラス材料の基本組成からなるNa₂O-B₂O₃-SiO₂系ガラス中でのチタニウムイオンの局所構造に及ぼすTiO₂濃度の影響をX線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)測定により明らかにすることを目的とした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

表1に本研究で使用したガラス試料の組成(一例)を示した。特級試薬の二酸化ケイ素、炭酸ナトリウム、酸化チタニウムを所定の割合に混合した。得られた混合粉末(8g)をPt-5mass%Au増埴に入れ、800°Cで脱炭酸を行った後に1200°C(大気中)にて2h熔融し、1K/minで室温まで冷却した。冷却後のガラス試料をXAFS測定に使用した。ガラス試料をメノー乳鉢を用いて粉碎し、ガラス粉末と窒化ホウ素を所定の割合にて混合・加圧成形した。得られたペレットを対象とし、BL11にて透過法によりXAFS

測定を行った。なお、それぞれ試料の粉碎および成形は大気中で行った。

表 1 XAFS測定に用いたガラス試料の配合組成(mol%)

試料名	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂
NS2-5Ti	31.6	63.4	5.0
NS2-15Ti	28.3	56.7	15.0
NS2-20Ti	26.6	53.4	20.0

4. 実験結果

図 1 に NS2-5Ti ガラスの Ti K 吸収端近傍のスペクトル測定結果を一例として示した。図に示したように同ガラスのスペクトルでは、4968 eV 付近に Pre-edge ピークが観測された。Ti の Pre-edge ピークは強度や位置がチタンイオンの酸素配位数を反映して変化することが知られている[1,2]。ガラス中の TiO₂ 濃度を上昇させることにより Pre-edge ピークの位置が低エネルギー側にシフトする傾向が観られた。この結果は Na₂O-SiO₂ 系ガラス中の TiO₂ 濃度の上昇とともに Ti の酸素配位数が低下する傾向を示している。

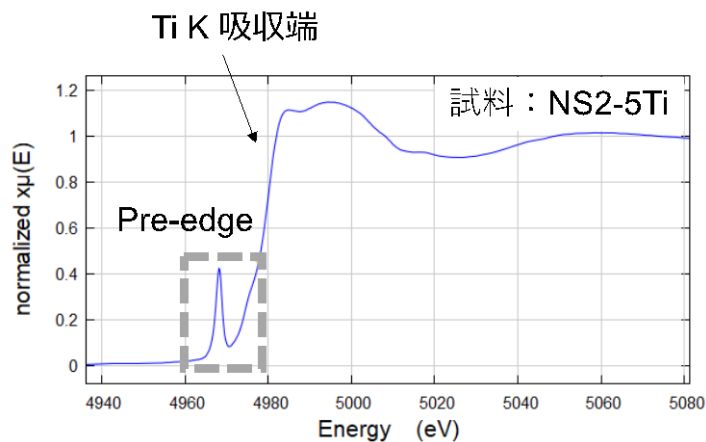


図 1 NS2-5Ti ガラスの Ti K 吸収端近傍のスペクトル測定結果

5. 今後の課題

今回観測された Pre-edge ピーク位置の低エネルギー側へのシフトは、Ti の配位数が 5 から 4 に変化している可能性を示しているが、この解釈の妥当性を検証するためには同ピークの強度変化の詳細な解析が必要である。Ti が酸素 6 配位構造をとる TiO₂(Rutile)の同スペクトルでは Pre-edge ピーク強度が低く、Ti の酸素配位数が 4 または 5 の物質では同ピークの強度が高いことが知られている[1,2]。今後、Ti の配位数が既知の様々な結晶試料について同条件でのスペクトル測定を行うことにより、ガラス中の Ti の酸素配位数を決定することが可能であると考えられる。

6. 参考文献

- [1] F. Farges, G.E. Brown, J.J. Rehr, Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 3028(1996)
- [2] D. Le Cornec, L. Galois, L. Izoret, L. Cormier, N. Trcera, G. Calas, J. Am. Ceram. Soc., 104, 105(2021)

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)
なし

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)
ケイ酸塩ガラス、X 線吸収分光、チタニウムイオン

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2018 年度実施課題は 2020 年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2025 年 3 月)

