

ガラスマトリクス中に溶解及び担持された金属イオンの分析

Analysis of metal ions included in silica glass

福元豊

Fukumoto Yutaka

佐賀県工業技術センター

Industrial Technology Center of SAGA

1. 概要

シリカガラスに亜鉛化合物、スズ化合物が分散させた 8 種類の試料について、Zn K-edge 及び Sn L(III)-edge の XANES、EXAFS 測定を行い、合成法と金属イオンの配位構造との相関を検討した。亜鉛化合物では、合成法の違いよりも、焼結による構造変化が顕著に見られた。一方、スズ化合物では、合成法によるスズイオン周りの環境の差が顕著であった。

(English)

We prepared Zn and Sn compounds (four samples, respectively), in which metal salts were included with silica glass matrix, with different synthesis methods. They were characterized coordination structure around metal ions by Zn K-edge and Sn(III)-edge XAFS. The spectra of Zn compounds showed clearly structural change with heating. While those of Sn compounds indicated that the coordination structures of Sn ions were caused by the difference of synthesis methods.

2. 背景と研究目的：

ガラスはとても安定な材料として広い分野で利用されている。ガラスを安定な担体として利用した例として、シリカガラスに希土類元素や半導体を分散させた長寿命な発光体や工業用の導電性材料が知られている。我々は、水ガラスと金属塩を出発原料にしてシリカガラス中に金属イオンを分散させ、低温（50）で乾燥した時と高温で焼成した時（約 700）の金属状態の変化を明らかにすることを目的としている。

今回の測定では、シリカガラスに酸化スズ、酸化亜鉛が分散したサンプルと、ガラス表面に金属酸化物を担持させたサンプルを準備した。それぞれのサンプルにおける結果から、スズまたは亜鉛イオンの存在場所による配位構造を区別する結果が得られることを期待している。

3. 実験内容：

測定には、MXn/PVA/SiO₂を用いた（M = Zn, Sn; PVA: ポリビニルアルコール; X = Cl 又は O）。それらは、3通りの異なる合成手順で調整した；(1) 金属塩（MXn）、PVA及びSiO₂を同時に混合する方法（M=Znを化合物1、M =Snを化合物5とする）、(2) PVAとSiO₂の混合物を金属塩（MXn）水溶液に浸漬させる方法（M=Znを化合物3、M =Snを化合物6とする）、(3) 方法（1）で得た化合物

を金属塩（MXn）水溶液に浸漬させる方法（M=Znを化合物4、M =Snを化合物8とする）。それぞれの試料について、50 で乾燥させたものを得た。化合物1と6については、高温（700）で焼成させたものを得た（それぞれ化合物2、7）。

測定には、適当な量を窒化ホウ素（BN）と混合した、厚さ約1cmのペレットを用いた。測定はサンプル中の金属イオンの電子状態を見るために、透過法によるSn L(III)-edge XANES及びZn K-edge XANES及びEXAFSを行った。

4. 結果、および、考察：

<Zn K-edge XANES>

化合物 1 から 4 の Zn K-edge XANES スペクトルを図 1 に示した。化合物 2 以外のスペクトルはほぼ一致していた。化合物 2 と化合物 1、3 及び 4 は、それぞれ焼成体と乾燥体となっており、焼成により亜鉛周りの構造が変化したことが示唆される。Zn 薄膜と ZnO の XANES スペクトルと比較すると、エッジ付近から 9690 eV にかけてが 2 は Zn 薄膜に、そしてその他の化合物が ZnO に類似していることがわかる。エッジピークによる価数の違いはほとんど差がないことを前回の測定結果から確認しているため、エッジピーク以降のスペクトルの形から亜鉛周りの構造を推察すると、乾燥体では亜鉛周りに酸素原子

が多く存在しており、焼結により水分が抜けて亜鉛周りは亜鉛が多く存在する環境に変化したことが予想される。

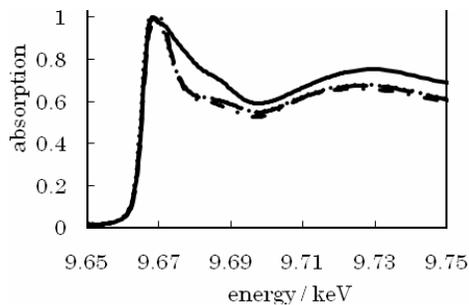


図 2: 化合物 1 - 4 の Zn K-edge EXAFS スペクトル, 1 (- · - ·), 2 (—), 3 (---), 4 (····)

<Zn K-edge EXAFS>

化合物 1 から 4 の Zn K-edge EXAFS のフーリエ変換を図 2 に示した。乾燥体である 1、3 及び 4 では 1 つしかピークが確認できなかったが、3 つの化合物のスペクトルはよく一致していた。XANES の結果から、1、3 及び 4 は亜鉛周りに酸素が配位している環境が示唆されていることから、EXAFS で現れたピークは Zn-O 結合に由来すると予想される。しかし、蛍光 X 線測定では、ケイ素と塩素が検出されていることから、このピークには Zn-O だけでなく、Zn-Si や Zn-Cl の情報も含まれていると考えている。

焼結体である 2 には大きなピークが 2 つ確認できた。XANES の結果では、乾燥体よりも亜鉛が周囲に多く存在する環境であることが示唆されていることから、2.7 付近に現れた小さなピークは亜鉛間の相互作用を示唆している可能性が高い。1 から 2 に見られるピークは、右肩にショルダーがみられることから、複数の結合または相互作用が混在していると予想される。

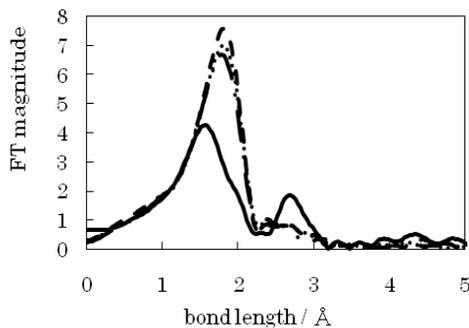


図 4: 化合物 1 - 4 のフーリエ変換
1 (- · - ·), 2 (—), 3 (---), 4 (····)

<Sn L(III)-edge XANES>

Sn 薄膜と化合物の XANES スペクトルを図 3 に示した。Sn 薄膜は目立ったピークを持たないのに対して、化合物のスペクトルでは 2 つのプレエッジピークが特徴的だった。この比較から、5 から 8 中の Sn は無電荷ではないことが示唆された。また、文献との比較から、5 から 8 中では Sn(IV)として存在していることがわかった。色の変化による大きなスペクトルの違いは見られなかった。ただ、6 とこれを焼結した 7 のスペクトルを見ると、7 では 3960 eV のピークが顕著に表れていた。これは、Sn(IV)O₂ のスペクトルでも特徴的に表れていることから、7 は Sn(IV)O₂ に近い環境、つまり構造が比較的整った、酸素が多い環境であると考えられる。

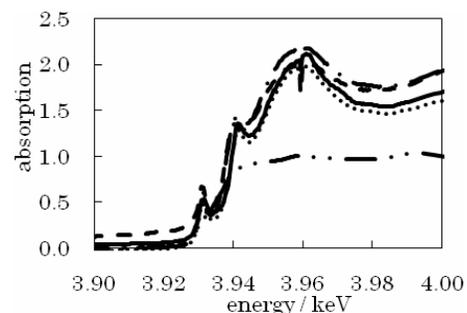


図 3: Sn 薄膜と化合物 5 - 8 の Sn L(III) - edge EXAFS スペクトル; 5 (····), 6 (---), 7 (—), 8 (- · - ·), Sn 薄膜(- · - · -)

<Sn L(III)-edge EXAFS>

Sn 薄膜と化合物のフーリエ変換を図 4 に示した。全体的にブロードなスペクトルとなった。Sn 薄膜では、Sn-Sn 結合によるピークが 3 付近に見られた。実際の結晶構造では 2 以下には結合は存在しないので、2 以下に見られるブロードなピークは試料調整や測定条件などの人的要因により出てしまったものと考えられる。また、Sn L(III)-edge は、L(II)及びL(I)-edge と近接しており、EXAFS 領域を十分広く測定することができなかったことも、要因の一つかもしれない。

一方、5 から 8 のスペクトルでは、2 をまたぐ強いブロードなピークが見られた。XANES スペクトルから、4 つとも Sn(IV)であることが示唆されていることから、ピークがシフトしている原因を以下のように考察した。

乾燥体 5、6 及び 8 についてみると、水ガラスと PVA と塩化スズを同時に混合した 5 が結合距離が一番短く出ており、次いで 5 を更に塩化ス

ズ溶液に浸して合成した 8、一番結合距離が長く出ているのが水ガラスと PVA のゲルを塩化スズ水溶液に浸漬させた 6 となっていた。この順番はまた、含有する Cl の割合が増える順、O の割合が減少する順とも一致している。Zn K-edge EXAFS でも述べたとおり、近似した結合は区別することが難しく、重なって表れることもある。従って、複数の結合や相互作用が影響してピークがブロードになっていると仮定すると、ピークには酸素含有量が多い 5 ほどより結合距離が短い領域にピークがみられ、塩素含有量が多い 6 と 8 は結合距離が長い領域にピークがシフトしていると予想される。

乾燥体 6 と焼結体 7 を比較すると、6 から 7 へと結合距離が短い方へシフトしている。XANES スペクトルでは、7 が Sn(IV)O₂ を最もよく再現しており、7 の Sn 周りは酸素原子が多い環境であることが推察される。このことは、7 の蛍光 X 線では塩素がほとんど確認できないことから支持される。以上より、焼結により 6 から塩素が抜けたため、酸素の影響が強くなりピークが短距離側へシフトしたと考えられる。

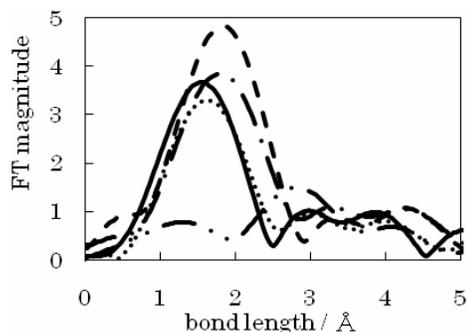


図 4：化合物 5 - 8 のフーリエ変換，
5 (·····)，6 (---)，7 (—)，8 (-·-·-)，
Sn 薄膜(-·-·-)

金属周りの構造について検討するため SAGA-LS で Zn K-edge と Sn L(III)-edge の XANES 及び EXAFS 測定を行った。含有されている元素が複数あった (Si, O, Cl) ため、はっきりとした構造推定には至らなかった。しかし、焼結体が得られた化合物については、焼結による構造変化を確認することができた。

5 . 今後の課題：

EXAFS では、合成法の違いによる構造の差を示す結果は得られなかったため、今後は電子顕微鏡等を用いて視覚的に確認する予定である。

6 . 論文発表状況・特許状況

なし

7 . 参考文献

なし

8 . キーワード

Zn K-edge XANES, EXAFS

Sn L(III)-edge XANES, EXAFS

