

学 位 論 文 題 名

添加物の挙動に注目した酸化物融体
及びガラスの微視的構造の研究

学位論文内容の要旨

ホウ酸塩やケイ酸塩融体・ガラスの特徴はB-OあるいはSi-O結合が連続的に繋がって形成される網目構造にある。 B_2O_3 や SiO_2 は酸性酸化物であり、これに Na_2O 、 CaO 等の塩基性酸化物を含む他の酸化物が混合すると網目構造は修飾され、多様な物性を示す。これらの酸化物は酸化物結晶やガラス材料の主要な成分であり、従ってその融体は材料工学、またマグマやスラグの研究上重要な状態である。しかしながら、酸化物融体は一般に高温である為に常温で利用される分光学的手法の適用が困難なことや、融体の複雑な構造の為、未だ解明されていない点が多い。従来より高温融体を急冷して得られるガラスを融体の良い疑似体と考えてガラスの研究が行われてきた。1970年代以降、これに分子シミュレーションが有力な手法として、加味されるようになった。本研究は分子動力学(MD)法、X線吸収微細構造(XAFS)測定を手法として酸化物融体とガラスの微視的な構造の解析を行ったものである。

第2章にMD法、XAFS測定による酸化物ガラスについてのこれまでの研究をまとめた。

第3章では「MD法による $Na_2O-B_2O_3-NaX(X=Cl, F)$ 系融体の物性、構造の研究」について報告した。この様なアニオン混合系融体は、単独の酸化物融体には見られない性質を示し、ハロゲン化物混合によるマグマの粘性の低下、不混和域の発生、イオン伝導性ガラスの形成等が知られている。 $Na_2O-B_2O_3-NaCl$ 系融体には2液相分離領域が見出されているが、詳細な研究は行われていない。アルカリハロゲン化物は揮発性、腐食性を有するため実験が困難な系であること、各イオンサイトに注目した微細構造の研究が可能なおことから、分子動力学法による研究は有意義である。計算は、

$$(1-x)(0.2Na_2O-0.8B_2O_3) - xNaX \quad (X=Cl, F) \quad (0 \leq x \leq 1)$$

で表わされる7組成について行った。これらは $Na_2O-B_2O_3-NaCl$ 系の2液相分離域を含

むように決定した。本研究と同様のポテンシャルモデルによる $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの分子動力学計算は、構造の組成変化を良く再現することが既に分かっている。そこで $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの組成変化との比較を交えながらNaX添加が酸化物網目構造へ及ぼす影響の検討を行った。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 融体やガラスはB-O結合が連続的に繋がり網目構造を形成している。ホウ素には酸化物イオン3つと結合した3配位ホウ素(B_III)、4つと結合した4配位ホウ素(B_IV)が知られている。 B_III は平面的、 B_IV は四面体構造である。また酸化物イオンにはB-O-B結合をもつ架橋酸素(bridging oxygen:BO)とB-O⁻の様にホウ素1つだけと結合した非架橋酸素(non-bridging oxygen:NBO)が存在する。全ホウ素イオン中の B_IV 、全酸化物イオン中のNBOの割合をそれぞれ N_IV 、 N_NBO とすると、これらの組成変化は酸化物網目構造の重合度を表わす指標となる。計算結果の解析から、NaXの添加量(x)の増加で N_IV は減少し N_NBO は増加することが示された。従って網目構造の重合度は低下している。同時に各イオンの自己拡散係数が増大し、融体が流動的な構造に変化することが分かった。また、 $x \geq 0.5$ の組成で B_IV 、 B_III の他に酸化物イオン2配位(B_II)、1配位(B_I)のホウ素イオンが存在し、NaCl系、 $x=0.66$ の組成でホウ素の酸化物イオン配位数の平均値は3未満となった。

NaXの多い組成($x \geq 0.5$)でB-Xの2体相関関数にB-X結合に相当するピークが存在した。そこでホウ素イオンの配位数を酸化物イオンとハロゲン化物イオンの双方を加味して考察した。B-X結合は網目構造の末端となる意味で網目構造に及ぼす影響はB-O⁻と等価であると考えられる。B-X2体相関関数等を検討し、B-X距離が0.3nm以内のホウ素の微視的構造を調べた。その結果、Cl⁻イオンとF⁻イオンの相違を含めた知見が得られた。B-Cl結合はB-F結合より形成される機会が少なく、NaClの添加はNBOを増加させることが分かった。一方、NaFを添加すると比較的容易にB-F結合が形成される。特に B_III に結合した BO_3F がNaF添加量と共に増加した。 BO_3F は、NMRその他で $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -NaFガラス中に確認されており、本研究で融体中にも存在する可能性が示唆された。

これらの網目構造中の構造単位の変化から、シミュレーション系の中に生じた粒子分布の不均化を説明できた。また、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ とNaXの混合内部エネルギーは正の値となり、この2液の混合が熱力学的に不安定であることを示した。これは、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -NaCl系融体の2液相分離現象と関連していると考えられる。以上から、異種アニオン混合系の理解にMD法が有効であることが示された。

第4章では「XAFS法による $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラス中のモリブデン酸錯イオンの微細構造の研究」について報告した。アルカリケイ酸塩融体中で酸性酸化物である CrO_3 の電気化学的挙動が調べられており、その結果から6価のクロムイオンは CrO_4^{2-} 錯イオンを安定に形成していることが示唆された。また近年、ホウ酸塩融体中でMoイオンについても同様の傾向が得られている。既に MoO_3 は SiO_2 よりも強い酸性酸化物であることが示されている。その性質は例えばホウケイ酸塩ガラス、融体に多量に添加すると相分離を生じることによって現れており、その機構の研究が行われているが、 Mo^{6+} を直接調べた研究は殆どない。そこで塩基性の異なるアルカリケイ酸塩に微量のモリブデンを6価の状態に溶存させたガラスについて、Mo K-edgeによるXAFSを調べた。ガラスは

$$(1-z)[x\{y\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-y)\text{K}_2\text{O}\} \cdot (1-x)\text{SiO}_2] \cdot \text{MoO}_3, \\ (0.2 \leq x \leq 0.4, 0 \leq y \leq 1, z=0.01)$$

で示される範囲の1:3組成を熔融法で作成し、均質なガラスを得た。XAFS測定は放射光実験施設(KEK)で行った。

測定で得られた広域X線吸収微細構造(EXAFS)は単調な振動を示した。これらのFourier変換は第1配位圏に単独のピークを示した。EXAFS振動の最小2乗法解析により、どの組成においてもモリブデンイオンは MoO_4^{2-} 四面体構造を形成していることが分かった。 MoO_4^{2-} 錯イオンはガラスの塩基性変化に対して安定で、モリブデンイオンが酸化物イオンと強く結合していると結論される。またFourier変換の形状等より、 MoO_4^{2-} 錯イオンはケイ酸塩網目構造から独立して存在していると推論された。これらのことは電気化学的手法で得られた知見を支持するものである。また研究対象とした組成ではモリブデンイオンは均質に溶存していたが、得られた知見より、ホウ酸塩、ケイ酸塩ガラスへ多量にモリブデンを混合した場合に見られる相分離は、 MoO_4^{2-} 錯イオンの形成が関与していると考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 横 川 敏 雄
副 査 教 授 中 村 義 男
副 査 教 授 市 川 勝
副 査 教 授 河 村 雄 行 (東工大理)

学 位 論 文 題 名

添加物の挙動に注目した酸化物融体 及びガラスの微視的構造の研究

ホウ酸塩・ケイ酸塩の熔融体は酸性酸化物と塩基性酸化物の混合融体の代表例である。高温で実現する無機高分子溶液として溶液論上興味ある系であると共に、マグマや金属精錬用スラグあるいはガラスの主成分として重要である。本論文は、これを溶媒とし少量溶かした溶質の挙動を調べるという観点から、分子動力学シミュレーション及びXAFS(X線吸収微細構造法)を適用して多大の成果を得たものである。

本論文は4章と付録3章から成る。第1章(本論文の構成)および第2章(本研究の序論)において本研究の意義・目的これまでの研究成果を述べ、本研究で取り上げた方法の特徴について述べている。すなわち高温融体を赤外線スペクトル等で直接構造解析することの困難であることをあげ、分子動力学計算機実験はX線回折の1次元と異なり3次元情報をあたえること、XAFS法は注目している成分が希薄であってもまた非晶質でも近距離構造が観察できることを論じている。

第3章ではホウ酸ナトリウムにフッ化ナトリウムあるいは塩化ナトリウムを加えた系の分子動力学シミュレーションの実際について詳しく述べている。特に $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 二元系においてホウ素原子と酸素原子の多面体が BO_3 から BO_4 に、更に Na_2O を添加すると再び BO_3 になる構造変化に対するハロゲン化物の影響を調べた経緯、及び網目構造の消長と電気伝導度の変化に関連して拡散係数の組成依存性を検討した結果について論じている。高温において二相分離のおきる $0.2\text{Na}_2\text{O}-0.8\text{B}_2\text{O}_3$ と NaCl または NaF の系を選んだ理由について記し、選んだ二体ポテンシャル、粒子の規模、高温(4000

K) から順次温度を下げる手段について述べている。

その結果 B と O の隣り合う確率が大きく、B とハロゲンの組は少ないこと、特に B と Cl は隣合わず熱力学的相分離と調和する傾向が示された。ポテンシャルとしてクーロンエネルギーと近接反撥のみからなるものでありながら、計算結果が実際のものをよく再現することはこの方法の有効性を示すとともに、ハロゲンの増加と共に網目構造の破壊や、拡散係数の増大が示唆されたことはこの研究の重要性を示すものである。なおまた $\text{BO}_3 \cdot \text{BO}_4 \cdot \text{BO}_3\text{F}$ などの原子の三次元配置は明確な錯イオンを示し融体の化学構造の視覚化に有効である。

第4章では $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ の三元系に1モル%添加した MoO_3 の Mo 原子の化学挙動を XAFS 法で測定した実験の詳細について述べている。 Mo^{6+} は酸性度の強いイオンとして理解されているが、ケイ酸塩網目構造内のどの位置にあるかは興味ある問題である。またこの Mo^{6+} イオンは d 電子をもたず可視スペクトルによる錯構造解析ができないので、本 XAFS 法の意義は大きい。ナトリウムとカリウムの比を変えて系の塩基度の関数として XAFS の変化を調べている。ガラス中では常に MoO_4^{2-} の形(4面体)で存在しており、Si との短距離範囲での秩序のないことが新しくわかった。すなわち MoO_4^{2-} 原子団が SiO_4 に配位する形に規則性はなく、 Na_2MoO_4 がシリカ網目構造に分散していることが分かった。 MoO_4 内の Mo-O 距離は塩基度に関わらず一定であった。この性質は CrO_3 のそれと同一と判断された。また融体の酸化還元など電気化学的測定の結果とも符合しており、且つ MoO_3 が多量に含まれる系に見られる二相分離現象とも調和していて重要な結果であると評価される。

付録1は分子動力学計算の実際の手続きについて詳細に記録したものである。付録2は XAFS 法について述べている。注目している原子のまわりの原子配置を解析する手続きをしめしている。この方法には、最近接原子の位相シフトや後方散乱振幅補正などの困難なデータ処理の問題がある。本付録でこの問題に立ち入った検討を加えている。特にこのデータ処理について、この分野の権威者である電子技術総合研究所大柳宏之氏の指導を仰ぎながら汎用のプログラムの作製に相当の時間をさいているが、この分野における申請者の理解度と貢献度を示すものと判断される。

以上、論文に沿って研究の概要を概観したが、この二つの系の二つの研究はそれぞれその系での初めての試みであり、独特な方法の適用である。得られた結果はこの分野の理解に重要な寄与をなすものと評価できる。学位論文の一部は既に国際誌に掲載

されて評価を得ている。以上により審査員一同は申請者が学位（理学）を受けるに十分な資格があるものとみとめた。