フォルステライト前駆体の熱的挙動における表面近傍局所構造変化の XANES 分光法による研究†

皆木 卓士* 塩野 剛司**
有谷 博文*** 西田 俊彦**

Study of Near-Surface Local Structural Change on Thermal Behavior of Forsterite Precursor by XANES Spectroscopy

by

Takushi MINAGI*, Takeshi SHIONO**, Hirofumi ARITANI*** and Toshihiko NISHIDA**

Forsterite (Mg_2SiO_4) precursor was synthesized from heterogeneous alkoxide solution containing MgO powder (mean particle size : 10nm). In order to examine thermal behavior of the precursor, DTA was carried out. The precursor was calcined at temperatures before and after each exothermic and endothermic reaction. The calcined powders were examined by XRD analysis and FT-IR spectroscopy to clarify the reactions. It was found that $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ adsorbed on the surface of the powder evaporates at 82°C , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ decomposes at 390°C and that forsterite phase is formed at 796°C . The changes in near-surface crystal structure involving these reactions were evaluated by Si and Mg K-edge XANES spectroscopy. The forsterite precursor was found to have a metastable structure before crystallizing as forsterite crystal, resulting from the dehydration around 400°C . The phase was identified as amorphous and the electronic structure was close to $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$.

Key words : Forsterite precursor, Alkoxide method, Si K-edge XANES, Mg K-edge XANES, Near-surface local structure

1 緒 言

セラミックスを高機能、高信頼化するためには、出発原料であるセラミック粉末に対してもより厳しい組織制御や組織の均一性が求められる。そのため、液相法による粉末の合成や、各種粉碎技術の改良が盛んに行われている。材料設計の過程では、期待通りの構造が実現されているかどうかを原子・分子レベルで評価し、合成プロセスへのフィードバックを可能にしなければならない。特に、セラミック粉末の焼結特性には粉体表面の状態が大きく影響することが知られている。¹⁾ また、粉体の粉碎により生じるメカノケミカル効果の発現は格子欠陥、格子不整・無定型構造、表面エネルギーなどといった結晶学的な要因によるとされており、²⁾ これらの変化は粉体表面近傍で起こりやすいと考えられる。したがって、材料設計の過程で、粉体表面の特性を評価することが重要となる。

無機材料として大きな比重を占めるケイ酸塩、アルミノケイ酸塩化合物の多くは、四面体構造のシリカを骨格に持つ。これらが長周期構造（結晶質、長距離的秩序維持）の場合、その構造をXRD (X-ray diffraction) 分析で解析できるが、短周期構造（非晶質、短距離的秩序維持）の場合、XRD 分析で明確な構造を解析することはできな

い。しかし、短周期構造でも Si 原子を中心とした四面体構造は保たれているので、局所的な構造を調べることによりその構造を解析することができる。本研究で取り上げたフォルステライト (Mg_2SiO_4) は四面体構造のシリカを骨格に持ち、ムライト ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) と並ぶ高融点のケイ酸塩化合物である。また、フォルステライトは誘電損失が小さく、特に高温、高周波域での特性が優れていると共に、絶縁抵抗も極めて高い。機械的強度も比較的高く、機械加工性に優れているため薄膜ベース用など高周波絶縁材料として著しく重要性を増してきたセラミックスである。³⁾

本研究では、フォルステライトの前駆体を不均一アルコキシド溶液から合成し、熱処理における結晶構造の変化、特に表面近傍の局所構造について、軟 X 線 XANES (soft X-ray absorption near edge structure) 分光法を用いて調べた。この分光法では、表面近傍の特定原子の電子状態やその原子周辺の局所構造における情報を得ることができる。

2 実験方法

2・1 フォルステライト前駆体の調製⁴⁾

Fig. 1 にフォルステライト前駆体の調製手順を示す。テトラエチルオルソシリケート (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$,

† 原稿受理 平成 12 年 1 月 20 日 Received Jan. 20, 2000

* 京都工芸繊維大学大学院 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎, Graduate Student, Kyoto Inst. Tech., Sakyo-ku, Kyoto 606-8585

** 正 会 員 京都工芸繊維大学工学部物質工学科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎, Dept. Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. Tech., Sakyo-ku, Kyoto 606-8585

*** 京都工芸繊維大学工学部物質工学科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎, Dept. Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. Tech., Sakyo-ku, Kyoto 606-8585

Fig. 1. Procedure of preparing forsterite precursor.

Aldrich 社製) を塩酸触媒下で部分加水分解した後、フォーステライト組成 ($\text{Mg}/\text{Si} = 2$) となるように平均粒子径 10nm のマグネシア (MgO , 宇部化学社製) を添加し混合した。スラリーが均一になるように 24 時間攪拌した後、さらにゲル化を促進させるために水を加え攪拌を続けた。スラリーに流動性がなくなったことを確認した後、このゲルを乾燥し前駆体を得た。

2・2 キャラクターゼーション

調製したフォーステライト前駆体の熱的挙動を DTA (differential thermal analysis, 島津製作所, TA-50WS) によって調べた。それぞれの粉末について、XRD 分析 (理学電機, RAD-C), FT-IR (Fourier transform infrared, 島津製作所, FTIR-8200PC) 分光分析を行い、構造の変化を評価した。この FT-IR 分光分析は KBr 錠剤法により乾燥空気中で測定を行った。

また、それぞれの粉末について、表面近傍の局所構造を XANES により評価した。Mg, Si 原子の K 殻 XANES は、岡崎国立共同研究機構分子科学研究所極端紫外光実験施設 (UVSOR) BL7A で全電子収量法にて測定 (分解能約 0.5eV, 表面からの深さ方向 38nm 未満の構造を反映⁵⁾) した。二結晶モノクロメーターの分光結晶には YB_{66} 単結晶の (400) 面を用い、試料は Cu-Be 製のダイノードに導電性カーボンテープを貼り、その上に数 mg の粉末を薄く均一に塗布しものを用いた。得られた XANES スペクトルは通常の手法⁶⁾により background 除去, 規格化した。Si K 殻 XANES については、 Si-O_4 四面体構造における微細局所構造の差異を詳細に検討するため、以下のようなスペクトルの成分分離を試みた。すなわち、XANES が 1s 軌道からの電子遷移に起因すると言う観点から、連続状態への遷移に起因する成分を arc-tangent 関数⁷⁾で近似し、3p 軌道への遷移による white-line 部分の成分を Gauss 関数でフィッティングすることにより各成分を分離した。主に、1s-3p 遷移に基づく white-line 部分の比較から Si 原子周辺の局所構造を評価した。また、吸収端エネルギーはスペクトルの微係数の極大点から求めた。

3 実験結果および考察

3・1 フォーステライト前駆体の熱的挙動

調製したフォーステライト前駆体の熱的挙動を DTA により調べた。その結果を Fig. 2 に示す。82°C, 390°C に吸熱ピーク, 約 350°C から 450°C の範囲に吸熱現象, 796°C に発熱ピークが確認された。この吸・発熱反応の原因を調べるため、吸・発熱ピークが確認された温度前後 (200°, 400°, 600°, 800°, 1000°C) で前駆体を 1 時間等温保持条件で仮焼し、それぞれの粉末について XRD 分析, FT-IR 分光分析を行った。

それぞれの XRD パターンを Fig. 3 に示す。前駆体では、アモルファスに起因するハローと水酸化マグネシウムの回折ピークが確認され、200°C で仮焼した粉末もよく似た回折図形を示した。それに対して、600°C で仮焼した粉末では回折図形がそれ以前のものと比較して変化しており、アモルファスに起因するハローに加え、水酸

Fig. 2. Thermal behavior of forsterite precursor.

Fig. 3. XRD patterns of forsterite precursor and powders calcined at various temperatures.

化マグネシウムの回折ピークが消失しマグネシアの回折ピークが確認された。400℃で仮焼した粉末では前駆体と600℃で仮焼した粉末の間のような回折図形であった。前駆体、および200℃で仮焼した粉末では 2θ が約10～15°の範囲に小角散乱が確認され、400℃で仮焼した粉末では小角散乱が小さくなり、600℃で仮焼した粉末では確認されなかった。小角散乱は原子配列とは関係なく、数 nm 以上不均質構造があってその密度が違うことによって起こる。ゲルの場合は固体の粒子が固まってその間隙に気体（空気）または液体（水）が入ったもので、固体部分と流体部分の密度が異なるために小角散乱が現れることが知られている。⁸⁾したがって、400℃近くからゲルの不均質構造が変化したと推測される。また、800℃で仮焼した粉末ではフォルステライト相の生成とマグネシアの弱い回折ピークが確認された。1000℃で仮焼した粉末は、ほぼ単一相からなるフォルステライト粉末であり、800℃以上の温度域では、残存するマグネシアの減少から固相反応の進行、およびピークの半値幅が小さくなっていることから粒成長が進行しているものと考えられる。

次に、それぞれの FT-IR スペクトルを Fig. 4 に示す。前駆体の IR スペクトルで、約 3650cm^{-1} に鋭く現れる吸収帯は Mg, Si 原子にそれぞれ結合した非会合、すなわち自由な OH 基⁹⁾、約 2990cm^{-1} に現れる吸収帯はエタノールの C-H 結合¹⁰⁾、約 895cm^{-1} に現れる吸収帯は Si-OH 結合をそれぞれ反映することが知られている。¹¹⁾ 約 3650cm^{-1} と 895cm^{-1} の吸収帯は 400℃で仮焼した粉末には確認されず、約 2990cm^{-1} の吸収帯は 200℃で仮焼した粉末

にはほぼ確認されなかった。また、1000℃で仮焼した粉末の IR スペクトルはそれ以前の温度のものと大きく異なることがわかった。

これらの結果から、82℃の吸熱ピークは、粒子表面に吸着したエタノールの脱離に起因するものと考えられる。このことは、エタノールの沸点が 78.3°C ¹²⁾ であることから裏付けられる。390℃の吸熱ピークは、水酸化マグネシウムの脱水に起因し、浜野らの結果¹³⁾ともほぼ一致した。約 350℃から 450℃の範囲における吸熱現象は、Si 原子に結合した水酸基 (Si-OH) からの脱水、および脱水などによるゲル構造の変化に起因すると推測された。また、796℃の発熱ピークは、フォルステライトへの結晶化に起因するものであった。

3・2 表面近傍の Si 周囲局所構造の評価

前述の諸反応に伴う表面近傍の Si 周囲局所構造の変化をフォルステライト前駆体、およびそれぞれの温度で仮焼した粉末について測定した Si K 殻 XANES スペクトルにより評価した。Si K 殻 XANES の Si 酸化物系材料への応用例はまだそれほど多くなく、そのため XANES の統一的な解釈ができあがっているとは言えない段階である。しかし、他の典型元素での解釈を適用すると、以下のように説明される。通常、Si 酸化物系における Si 原子は一般に四つの O 原子に囲まれた T_d 対称な四面体構造を有しており、これにより K 殻 XANES では主に $1s-3p$ 遷移に起因する明確な white-line が観測される。これは配位子場である Si $3p$ 軌道のエネルギー状態が直接 XANES の white-line に反映されるためである。これに欠陥形成や構造のひずみなどの構造変化が起こった場合、 $3p$ 空軌道のエネルギー準位に広がりが生じ、それに従い XANES の white-line もブロード化が起こると結論できる。加えて、 SiO_2 などでの XANES 吸収端位置の微小な低エネルギー側へのシフトは、(Si^{4+} の価数変化が起こらない限り) Si-O 配位数の減少に起因すると考えることができる。このような特徴は Mg などの他の典型元素の K 殻 XANES でも認められている。¹⁴⁾ これらの見知から XANES の white-line を詳細に比較検討することにより局所構造の有力な情報を得ることができ、既にいくつかの研究で応用されている。^{15), 16)} 一方、Si 周辺の局所構造変化は非常に微細であるため、従来のいわゆる指紋的評価ではなく、さらに踏み込んだ解析を必要とする。そこで、XANES の deconvolution により $1s-3p$ 遷移成分の white-line を抽出し、その吸収端エネルギーと FWHM (full width of half maximum) から Si 周囲局所構造を評価した。

それぞれの Si K 殻 XANES スペクトルを Fig. 5 に、それぞれの吸収端エネルギー、および Gauss 関数で近似された $1s-3p$ 電子遷移に起因するスペクトルの FWHM を Table I に示す。ピーク分離の結果、前駆体の場合のみ一つの成分では分離できず、少なくとも二つの成分から成ると判断できた。Fig. 6 に前駆体のピーク分離の結果を示す。これより、前駆体中の Si 原子には異なる二つの

Fig. 4. FT-IR spectra of forsterite precursor and powders calcined at various temperatures.

Fig. 5. Si K-edge XANES spectra of forsterite precursor, powders calcined at various temperatures and SiO_2 .

Table I. Edge energy and FWHM* of Si K-edge XANES.

Sample name	Edge energy [eV]	FWHM [eV]
Calcined at 1000°C	1847.3	2.22
800°C	1848.2	2.66
600°C	1848.7	2.19
400°C	1848.2	2.22
Precursor (Component 1)	1847.8	1.89
(Component 2)	1850.1	1.92
SiO_2 (α -quartz)	1848.7	1.89

*FWHM: full width at half maximum of the white-line obtained by Gaussian fitting

Fig. 6. Si K-edge XANES spectra of forsterite precursor (solid line) and their deconvoluted ones (dotted line).

状態が存在するといえ、成分1のSi原子は α -quartzのものより低配位数であると推測されることから、この場合の低配位構造は、 Si-O_4 四面体構造中に存在する欠陥に起因すると推定される。また、成分2のSi原子は α -quartzのものより高配位数であると言える。この成分2のような状態は前駆体を400°C以上で仮焼した試料中では確認されないことから、結晶構造が不安定なもので、熱処理により安定状態へ変化したと考えられる。仮焼温度を上げていくと、400°Cから600°CにかけてSi原子の配位数が α -quartzに近づき、600°Cではほぼ一致した。このとき、400°C、600°Cでは、四面体構造は前駆体および α -quartzと比較して、white-line幅が広がったことより、僅かにひずんだ四面体構造をとることが分かった。フォルステライトへの結晶化が起こる800°C付近では600°Cの時よりSi原子は僅かに低配位数で、四面体構造はよりひずんだものを取り、シリカの結合間にMgが入り込んだフォルステライトの四面体構造シリカに相当すると考えられる。シリカの結合間にMgが入り込むことにより四面体構造が僅かにひずむことを考慮すると、400°C、600°Cでの四面体構造のひずみはMgによるものと考えられる。続いて、800°Cから1000°Cにかけては、Si原子は低配位構造になり、すなわち、欠陥が多い構造になっているものと考えられる。また、シリカの四面体構造のひずみが小さくなっていることが確認された。一般的に、セラミックスでは欠陥濃度は温度とともに指数関数的に増加し、この欠陥生成により結晶が安定化することが知られている¹⁷⁾したがって、この現象は、欠陥生成による結晶の安定化に起因する結果であるといえる。

3・3 表面近傍 Mg 周囲局所構造の評価

それぞれの粉末について測定したMg K殻XANESスペクトルをFig. 7に示す。また、Mgを含む化合物のMg K殻XANESスペクトルをFig. 8に示す。これらのスペクトルを指紋的に評価することにより、表面近傍Mg原子周辺の局所構造を検討した。

前駆体中のMg原子周辺の電子構造は水酸化マグネシウムとほぼ同じで、XRD分析(Fig. 3)の結果と一致するものであった。400°C、600°Cで仮焼した粉末のスペクトル図形はほぼ同じで、ともに $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ のMg周囲の電子構造と類似しているものであった。この構造では、部分的にシリカの結合間にMgが入り込んでおり、Si K殻XANESの結果と一致するものであった。800°C、1000°Cで仮焼した粉末のスペクトル図形はほぼ同じで、ともにフォルステライト中のMg原子の電子構造を反映しているものといえる。

3・4 熱的挙動における構造変化の評価

XRD分析、軟X線XANES分光法により、フォルステライト前駆体は400°C、および800°Cで構造変化が起こることが明らかになった。Mg K殻XANESとSi K殻XANESは、ともに400°C付近から表面近傍に $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ という新しい中間構造の生成を示し、この構造は600°C

Fig. 7. Mg K-edge XANES spectra of forsterite precursor and powders calcined at various temperatures.

Fig. 8. Mg K-edge XANES spectra of reference compounds containing Mg.

で仮焼した粉末においても確認された。一方、XRD 分析では、400℃、600℃で仮焼した粉末から $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ のような物質に対応するピークは確認されず、マグネシアの弱いピークとアモルファスに起因するハローのみが確認された。この二つの結果から、中間構造である $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ は XRD 分析で確認される非晶質組成に対応するものと

考えられる。また、 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ は $\text{Mg}/\text{Si} = 2/3$ であって、目的生成物であるフォルステライト (Mg_2SiO_4) は $\text{Mg}/\text{Si} = 2$ であることから、 $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ では部分的にシリカの結合間に Mg が入り込んだ構造と考えられ、XRD 分析で検出された弱いマグネシアのピークはこの構造中に入らず残存したマグネシアであると判断できる。

800℃で起こる構造変化は、Mg K 殻 XANES、Si K 殻 XANES、および XRD 分析において一致し、フォルステライトの生成を示した。800℃から 1000℃の温度域での構造変化において、Si K 殻 XANES は原子レベルの欠陥生成を示し、XRD 分析は固相反応の進行、および粒成長の進行を示した。これらの現象は、ともに結晶の安定化に起因する結果であり、800℃での結晶化後に僅かに局所構造、および組織形態が変化し、結晶が安定化したといえる。

4 結 言

平均粒子径 10nm のマグネシアを出発原料に用いて、不均一アルコキシド溶液からフォルステライトの前駆体を合成した。得られたフォルステライト前駆体の熱処理における結晶構造の変化、特に表面近傍の局所構造について調べた結果、以下のような知見を得た。

(1) 82℃では粒子表面に吸着したエタノールの脱離、390℃では水酸化マグネシウムの脱水が起こると分かった。また、約 350℃から 450℃の範囲では、Si 原子に結合した水酸基からの脱水、および脱水などによるゲル構造が変化し、796℃では、フォルステライトへ結晶化することが分かった。

(2) シリカの四頂点がすべて Mg で満たされているフォルステライトや部分置換構造物質 ($\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$) 中の四面体構造が α -quartz のものよりひずむことから、シリカ結合間に Mg が入り込むとシリカの四面体構造がひずむと考えられた。

(3) フォルステライト前駆体はフォルステライトへ結晶化するまでに、1つの中間構造が粉体の表面近傍で確認された。この構造は、400℃付近で起こる脱水反応により形成され、アモルファスで $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ に似た構造であることが明らかになった。

以上のように、セラミック粉末において、Si および Mg 原子の K 殻 XANES により粉体の表面近傍に存在する特定原子の配位数変化、および結晶構造のひずみや原子配列の規則性、電子構造が確認できることが明らかになった。したがって、粉体の表面状態が重要となるセラミックス粉末の焼結特性や、粉体の粉碎により生じるメカノケミカル効果を検討する手段として、軟 X 線 XANES 分光法は有効であると考えられる。

本研究は、岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所 極端紫外光実験施設における施設利用実験 (課題番号: 11-849) として行ったものである。

参 考 文 献

- 1) 守吉佑介, 笹本 忠, 植松敬三, 伊熊泰郎, 門間英毅, 池上隆康, 丸山俊夫, “セラミックスの焼結”, p.129 (1995) 内田老鶴圃.
- 2) 久保輝一郎, “無機物のメカのケミストリー”, p.5 (1987) 総合技術出版.
- 3) 一ノ瀬昇, 塩崎 忠, “エレクトロセラミックス”, p.44 (1984) 技報堂出版(株).
- 4) 塩野剛司, 佐藤良二, 塩見治久, 皆木卓士, 西田俊彦, 材料, **48**, 554 (1999).
- 5) A. Erbil, G. S. Cargill, R. Frahm, R. F. Boehme, Phys. Rev. B, **37**, 2450 (1988).
- 6) 田中庸裕, 触媒, **33**, 241 (1991).
- 7) Y. Iwasawa, “X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE FOR CATALYSTS AND SURFACES”, p.304 (1995) World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- 8) 作花済夫, “ガラス非晶質の科学”, p.2 (1983) 内田老鶴圃.
- 9) R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill, “有機化合物のスペクトルによる同定法”, p.102 (1992) 東京化学同人.
- 10) R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill, “有機化合物のスペクトルによる同定法”, p.96, p.141 (1992) 東京化学同人.
- 11) R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill, “有機化合物のスペクトルによる同定法”, p.150 (1992) 東京化学同人.
- 12) 玉虫文一, 富山小太郎, 小谷正雄, 安藤鋭郎, 高橋秀俊, 久保亮五, 長倉三郎, 井上 敏編, “理化学辞典 第3版増補版” (1983) 岩波書店.
- 13) 浜野健也, 窯業, **71**, 101 (1963).
- 14) K. Nishi, K. Shimizu, M. Takamatsu, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yoshida and T. Hattori, J. Phys. Chem., **102**, 10190 (1998).
- 15) G. S. Henderson, J. Non-Cryst. Solid., **183**, 43 (1995).
- 16) T. Tanaka, S. Yoshida, R. Kanai, T. Shishido, H. Hattori, Y. Tanaka and N. Kosugi, J. Phys., (Colloque C2), **7**, 913 (1997).
- 17) 守吉佑介, 笹本 忠, 植松敬三, 伊熊泰郎, 門間英毅, 池上隆康, 丸山俊夫, “セラミックスの焼結”, p.13 (1995) 内田老鶴圃.