



Title	チタニア含有非晶質ならびに溶融珪酸塩の構造に関する研究
Author(s)	樋高, 宏昭
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34688">https://hdl.handle.net/11094/34688</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	樋	高	宏	昭
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	6858	号	
学位授与の日付	昭和60年3月25日			
学位授与の要件	工学研究科	冶金工学専攻		
	学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	チタニア含有非晶質ならびに溶融珪酸塩の構造に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教 授 岩本 信也			
	教 授 稔野 宗次	教 授 森田善一郎	教 授 井本 正介	

### 論文内容の要旨

本論文はチタニアを含有する非晶質ならびに溶融珪酸塩に関して、チタンイオンの原子配置と電子構造を明らかにした研究成果をまとめたもので、7章から構成されている。

第1章では、従来の諸研究を総括し、本論文の位置付けを行い、本研究の意義と目的について述べている。

第2章では、本研究に用いた光吸収、電子スピン共鳴、分子軌道計算、中性子回折、ラマン分光の諸法の原理、方法について概説している。

第3章では、還元性の条件下で作成した珪酸塩ガラスの可視吸収および電子スピン共鳴の結果を対比することから、従来からこの系の可視吸収スペクトルの中で帰属が不明とされていたピークに就いて、これが $Ti^{3+}$ イオンのd-d遷移の一つであることを確証している。さらに、得られた結果から、 $Ti^{3+}$ - $Ti^{4+}$ の酸化還元反応に就いても検討を加え、複合イオンの形成に関する新しい反応式を提唱している。

第4章では、適切なクラスターモデルを採用することにより、遷移金属化合物の電子構造を高精度で計算することを可能とするDV-X $\alpha$ クラスター法を用いて分子軌道計算を行い、チタンイオンの電子状態について検討を加えている。さらに、この結果に基づいて可視吸収スペクトルを解析することにより、珪酸塩ガラス中のチタンイオンの電子状態を明らかにし、チタンイオンの有効電荷がガラス組成に依存することを示している。

第5章では、高エネルギー中性子領域の高強度パルス中性子を用いるTOFパルス中性子回折実験から、本系ガラスの構造解析を行い、 $Ti^{4+}$ イオンの4配位、6配位の占有に関する新しい知見を得てい

る。

第6章では、非晶質あるいは融体構造の計算機実験の代表的手段である分子動力学法を用い、本系ガラスならびにその融体は、 $\text{Si}^{4+}$ と置換して網目形成にあづかる4配位 $\text{Ti}^{4+}$ と、侵入型の6配位 $\text{Ti}^{4+}$ および侵入型の $\text{Na}^+$ から構成されていることを明らかにしている。さらに、得られた結果を用いてラマン散乱スペクトルの解析を行い、構造に関するそのスペクトルの帰属を明らかにしている。

第7章では、本研究で明らかにされた結果の要約を行っている。

### 論文の審査結果の要旨

チタニア含有非晶質ならびに溶融珪酸塩に関して、従来から多くの研究が実施されてきたが、その構造化学的検討は十分でなかった。本論文は構成成分のチタニアの特異性を解明する目的をもって、各種の物理化学的手段を応用し、チタニア含有非晶質ならびに溶融珪酸塩の原子配置と電子構造に関する研究をまとめたもので、主要な成果を要約すると以下のとおりである。

- (1) 還元条件下で作成した珪酸塩ガラスの可視吸収ならびに電子スピニ共鳴の測定により $\text{Ti}^{3+}$ イオンの存在形態を明らかにし、 $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$ の酸化還元反応に関してその結果誘導された複合イオンに基づく新しい反応式を提唱している。
- (2) DV-X $\alpha$ クラスター法を用いた分子軌道計算により、チタンイオンの電子状態に関する知見を得ている。さらに、実測の可視吸収スペクトルに対応する電子構造をもつクラスターモデルを提案し、チタンイオンの電子状態がガラス組成に強く依存することを明らかにしている。
- (3) TOFパルス中性子回折実験による本系ガラスの微細構造に関する解析結果から $\text{Ti}^{4+}$ イオンの4配位、6配位の占有に関する知見を得ている。
- (4) 分子動力学計算を用いることにより本系ガラスならびに融体の構造に関する詳細な知見を得、あわせて本系ガラスに特有のラマン散乱スペクトルピークの帰属を行っている。これらの結果から、本系ガラスにおける $\text{Ti}^{4+}$ イオンは $\text{Si}^{4+}$ イオンと同じく四面体位置に入り、 $\text{SiO}_4$ ネットワークとつながることにより、3次元網目構造の形成にあづかる。しかしながら、チタニア添加量が多い( $\geq 10$  mol%)と一部の $\text{Ti}^{4+}$ イオンは6配位をとり、同時に $\text{O}^{2-}$ イオンは網目構造を切断することを明らかにしている。

以上のように、本論文は種々の解析手段を用いて、チタニア含有非晶質ならびに溶融珪酸塩の原子配置と電子構造を明らかにしたもので、冶金工学ならびに材料工学に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。