

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22072

研究課題名(和文) 特異的な配位数を有するカチオンとガラス構造との相関

研究課題名(英文) Correlation between cations with anomalous coordination and the glass structure

研究代表者

正井 博和 (Masai, Hirokazu)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：10451543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：ガラスと結晶の相違性は材料科学の観点から非常に重要なテーマの1つである。本研究では、溶融法によって作製されたリン酸塩ガラスについて、量子ビーム施設における実験を基に3次元構造を明らかにした。また、得られたガラス中において対称性の低い非整数の配位数を有するカチオンが存在することを明らかにした。さらに、低温におけるX線吸収微細構造解析の結果、スペクトルで確認される乱雑性がガラス本来の構造に起因することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物ガラスの構造は、世界的に結晶と同じ配位数を取ると考えられていたが、ガラス中に特異的な配位数を取るということを実証したという点で重要な成果である。つまり、結晶とガラスでは、元素の取りうる配位状態は同一ではないということを示したことになる。また、X線吸収微細構造解析を用いてガラス中の構造を議論するというアプローチは、今後の種々のガラスにおける研究に影響を与えられよう。

研究成果の概要(英文)：The difference between glass and crystal is one of the most important topics from the viewpoint of materials science. In this study, the three-dimensional structure of phosphate glasses prepared by the melt-quenching method was clarified based on various experiments, such as high energy XRD, neutron diffraction, and X-ray absorption fine structure (XAFS). It was also found that there are cations with non-integer coordination numbers with low symmetry in the obtained glasses. In addition, it is found that XAFS data at low temperatures is important to discuss the intrinsic nonperiodic structure of the glass.

研究分野：無機材料科学

キーワード：ガラス 構造 モデリング 物性

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

非晶質材料は、周期構造に起因した特定の配位数、結合距離、結合角等を有する結晶とは異なり、構造の分布を持った多様な結合から構成されている。よって、非晶質構造(ガラス)の平均的な構造を明らかにするためには、複数の手法を用いて多角的な視点より構造を議論する必要がある。例えば、酸化物ガラスはネットワーク間に空隙を多く有する構造であるが、これについても異なるガラス間において系統的理解が未だなされていない。

一般にガラス構造を議論する際には、従来、それぞれの構造単位の定量的な議論が可能な固体 NMR が主として用いられてきたが、最近では、高エネルギー X 線回折や中性子回折といった量子ビームを用いた回折実験によって決定される場合が多くなってきている。世界的に見た場合、この回折実験結果の解釈は結晶を参照物質として用いることによって議論されることが多く、カチオンの配位数は整数として議論されることが行われてきた。この考えは、多くのガラス構造が結晶の構造を保持したランダム構造から形成されているという仮定に拠っている。しかしながら、この考え方では、一般に比べて密度の小さな(比容の大きな)ガラスの構造を説明するのは困難であり、むしろ結晶とは異なる歪んだ(非対称な)結合が存在すると考えるほうが自然である。また、過冷却液体を凍結したガラスにおいて、このような規則的な構造ユニットが連結して形成されているとは考えにくい。つまり、熱力学的に準安定なガラスで、結晶の構造・配位数を用いることが、必ずしも正しいとはいえないのではないか。このことが挑戦的研究として、本研究提案における、本質的な問いである。

### 2. 研究の目的

本研究は、種々の酸化物ガラスを対象として、詳細な構造解析と物性評価を行うことにより、酸化物ガラス中において、熱力学的に安定な結晶の配位数とは異なる、特異的な配位数を有するカチオンのガラス構造との相関を実証することを目的とする。

### 3. 研究の方法

研究のアプローチとしては、異なる組成のガラスを主に熔融急冷法によって作製し、種々の物性を評価した。得られたガラスに関して、X 線吸収微細構造(XAFS)を用いてガラス中に存在する原子の局所構造を評価した。一方、カチオンが作るネットワーク構造に敏感な放射光 X 線回折、リチウムや酸素に敏感な中性子回折、ネットワーク修飾物質の環境構造に敏感な XAFS などによって得られたデータを再現する構造を分子動力学シミュレーションや逆モンテカルロシミュレーションを駆使して明らかにした。また、室温における測定だけでなく、低温において XAFS 測定を実施し、高波数領域(広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)領域)における熱振動に起因した変化を考察した。

### 4. 研究成果

#### (1) 亜鉛リン酸塩ガラスにおける EXAFS スペクトルの組成および温度依存性

亜鉛リン酸塩ガラス(ZP)は、ガラスネットワークを形成する酸化物のモル分率が低い組成においてもガラスが形成可能な組成である。このような組成は、通常のシリカガラスなどと異なり、インポートガラスとも呼ばれる。ZP ガラスは、ZnO 分率が 50 mol% ~ 70 mol% の範囲において、大気中で取り扱い可能な均一なガラスが得られる。これらの ZP ガラスについて、Zn K 端 XAFS

を SPring-8 BL01B1 にて測定した。参照試料としては、ZnO を用いた。

図 1 に異なる ZnO 分率を有する ZP ガラスの室温での EXAFS スペクトルを参照物質の ZnO と共に示す。結晶である ZnO に比べて、ブロードなピークから EXAFS スペクトルが構成されていることが判る。興味深いことは、より振幅が大きいのは、ZnO 分率が低い 50ZnO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスであるということである。このことは、ZnO 高濃度に含有する試料においては、ZnO の局所構造により分布がある(対称性が低下している)ことを示している。一方、高エネルギー X 線回折から求まる Zn カチオンの平均配位数も全ての ZP ガラスにおいて、ZnO 結晶の 4 配位よりも低い値になっている。

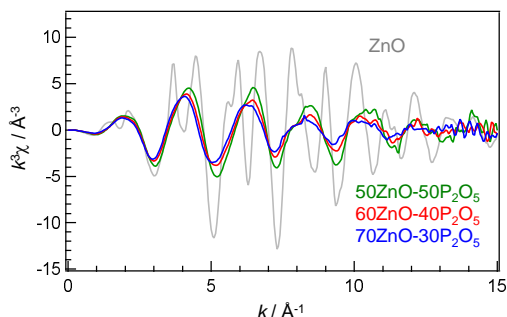


図 1: 異なる ZnO 分率を有する亜鉛リン酸塩ガラス、および ZnO における室温の EXAFS スペクトル  $k^3 \chi(k)$

これらの試料における EXAFS スペクトルの温度依存性を ZnO と 50ZnO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスで比較する。図 2 に示すように、ZnO は低温で測定することにより、大きな振幅強度の増加が確認できるが、ガラスにおいては、ほとんど振幅強度が変化しないことが判る。このことは、熱振動よりも、構造に由来する乱雑性からガラスにおける振幅強度が支配されていることを示している。

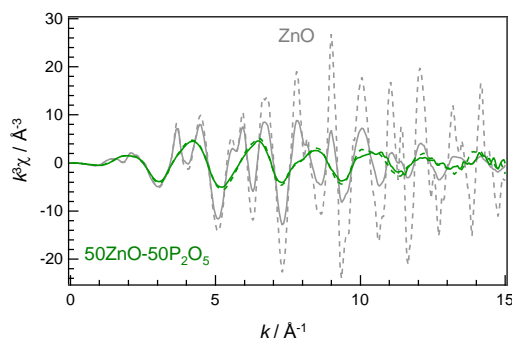


図 2: 50ZnO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラス、および ZnO の室温(実線)と 10 K(点線)における EXAFS スペクトル  $k^3 \chi(k)$

## (2) リン酸塩ガラスにおける構造モデリング

種々の ZP ガラスに対して、上述の Zn K 端 XAFS、<sup>31</sup>P 固体 NMR、高エネルギー X 線回折、中性子回折実験を実施し、それぞれの ZP ガラスに対するデータを得た。このデータを忠実に再現する 3 次元構造を逆モンテカルロモデリングによって構築した。得られたモデルより、ZP ガラス中における空隙の体積分率と空間分布の組成依存性を検討した。図 3 に示すように、50ZnO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスにおいて、連結した大きな空隙がガラス中に形成されていることが明らかになった。このガラス中の空隙は、種々の物性値とも関連していることを主成分分析によって明らかにした。

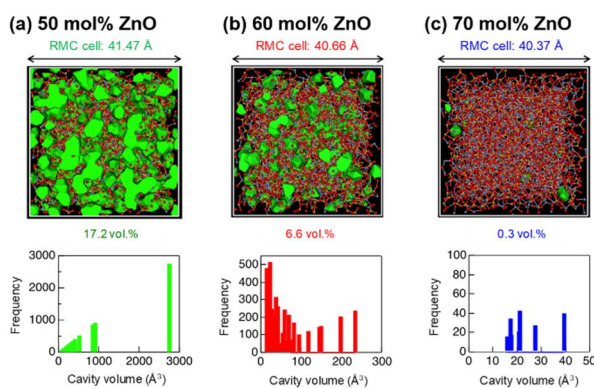


図 3: 異なる ZnO 量を有する亜鉛リン酸塩ガラスにおける空隙の分布(緑色)と空隙の連結に関するダイアグラム [1]

## [参考文献]

- [1] H. Masai, Y. Onodera, S. Kohara, T. Ohkubo, A. Koreeda, Y. Fujii, M. Koshimizu, M. Yamawaki, Correlation between Structures and Physical Properties of Binary ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses. *Physica Status Solidi B*, **257**, 2000186 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Masai Hirokazu, Onodera Yohei, Kohara Shinji, Ohkubo Takahiro, Koreeda Akitoshi, Fujii Yasuhiro, Koshimizu Masanori, Yamawaki Masato	4. 巻 257
2. 論文標題 Correlation between Structures and Physical Properties of Binary ZnO-P2O5 Glasses	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2000186 ~ 2000186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202000186	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 MASAI Hirokazu, KOHARA Shinji, ONODERA Yohei, KOREEDA Akitoshi, SAITO Kazuya, SEKIYA Edison Haruhico, KITAMURA Naoyuki	4. 巻 128
2. 論文標題 Relationship between the first sharp diffraction peak and physical properties of silicon dioxide (SiO <sub>2</sub> ) glasses possessing different fictive temperatures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1038 ~ 1044
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.20172	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Hirokazu Masai, Shinji Kohara, Yohei Onodera, Takahiro Ohkubo, Akitoshi Koreeda
2. 発表標題 Relationship between structure and optical properties of oxide glasses
3. 学会等名 CIOP2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 正井博和、小野寺陽平、小原真司、是枝聡肇、藤井康裕、大窪貴洋
2. 発表標題 ZnO-P2O5 ガラスの構造に対するR2O3 の置換効果
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirokazu Masai, Shinji Kohara, Yohei Onodera, Akitoshi Koreeda, Takahiro Ohkubo
2. 発表標題 Examination of Phosphate Glasses by Combination of Different Analysis Methods
3. 学会等名 PACRIM13 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirokazu Masai, Yohei Onodera, Shinji Kohara, Takahiro Ohkubo, Akitoshi Koreeda, Yasuhiro Fujii, Masanori Koshimizu, Masato Yamawaki
2. 発表標題 Correlation between structure and physical properties of binary ZnO-P2O5 glasses
3. 学会等名 NCM14 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 正井博和、小野寺陽平、小原真司、大窪貴洋、是枝聡肇、藤井康裕、越水正典、山脇正人
2. 発表標題 亜鉛リン酸塩ガラスにおける構造と物性との相関
3. 学会等名 第60回ガラスおよびフォトンクス材料討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirokazu Masai, Shinji Kohara, Yohei Onodera, Akitoshi Koreeda, Takahiro Ohkubo
2. 発表標題 Relationship between Structure and Physical Properties of Phosphate Glasses
3. 学会等名 MRM2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirokazu Masai, Shinji Kohara, Yohei Onodera, Akitoshi Koreeda, Kazuya Saito, Haruhiko E. Sekiya, Naoyuki Kitamura
2. 発表標題 Relationship between the First Sharp Diffraction Peak and Physical Properties of SiO <sub>2</sub> glasses Possessing Different Fictive Temperatures
3. 学会等名 Glass Meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 正井博和、小野寺陽平、小原真司、大窪貴洋
2. 発表標題 量子ビームを用いた酸化物ガラスの構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 正井博和、小原真司、小野寺陽平、是枝聡肇、藤井康裕、齋藤和也
2. 発表標題 X線回折より得られた仮想温度の異なるSiO <sub>2</sub> ガラスの構造因子
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	小原 真司  (Kohara Shinji)  (90360833)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主幹研究員   (82108)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	小野寺 陽平  (Onodera Yohei)  (20531031)	京都大学・複合原子力科学研究所・助教     (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関