

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560625

研究課題名(和文) 非晶質系物質の高度集積化構造制御のための包括的解析法の構築

研究課題名(英文) Build-up of comprehensive analyses in highly integrated structure controlling of amorphous materials

研究代表者

岩館 泰彦 (IWADATE YASUHIKO)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80168583

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、非晶質系物質の高度集積化構造制御のための包括的解析法の構築にある。ガラスと高温液体に対して回折実験・ラマン分光実験・計算機実験を行い、それらの最適化構造を求めた。ホウ酸塩系ガラスでは3配位あるいは4配位型 B-O ユニットの、テルル酸塩系ガラスでは三方両錐体型や三方錐体型 Te-O ユニットの、希土類混合融体中では La や Y が6配位型の錯イオン(LnCl₆³⁻)を形成し、それらがさらにクラスターを形成していた。それに基づきさらに解析プロセスの高度化を図った。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this work is building-up of comprehensive analyses in highly integrated structure controlling of amorphous materials. Experiments such as diffraction, Raman spectroscopy, computer calculations were made for glasses and high temperature liquids, the optimized structures of which were obtained. 3-coordinated and 4-coordinated B-O units in borate glasses, trigonal bipyramids and trigonal pyramids of Te-O units in tellurite glasses, and octahedral complex ions in rare earth chloride-alkali chloride mixture melts were formed and furthermore some clusterings were also observed. Through these results, highly-developed processing of analyses was designed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 無機材料・物性

キーワード：非晶質・融体・構造解析・回折・ラマン分光

1. 研究開始当初の背景

本研究の特色のひとつに、計算機シミュレーションにより部分構造因子を求めることがある。従来、同じことをしようとすれば、測定しようとする物質の原子の一部をそれと同じ同位元素で置換した試料を中性子回折

により解析する方法が一般的である。この種の情報は、中性子回折でなければ得られないとされてきたが、注目する原子の吸収端に近い波長を有する数種のX線管球を用いて回折強度を測定する、つまりX線の異常散乱を利用することにより部分構造因子を得るこ

とができ、これをフーリエ変換することにより部分相関関数をX線回折法によっても決めうるということがわかった。しかしながら、同位体置換を利用する中性子回折では、使える同位体元素が高価であるためその種類が限られ、大規模な中性子源を必要とするので、マシンタイムの制約に縛られることにもなる。X線の異常散乱を利用する方法も、手法としては確立したが、実験と解析の難しさから、現在ではあまり利用されていないのが現状である。これまでの研究経過等に関し、通常X線回折法・(パルス)中性子回折法・XAFS法・ラマン分光法・計算機シミュレーションによるガラス及び高温融体の構造解析については、既にその手法を確立しその結果を公表している。これまでのX線回折法では短範囲構造はわかるが、それ以上の距離における相関を求めることはできなかったが、これ以上の中・長範囲構造については、本研究のように中性子回折法と計算機シミュレーションを併用して部分相関関数を求めることにより、中・長範囲秩序の程度を検討・評価する事ができる。また、本研究によれば系内に存在する化学種を同定することができ、その情報を直ちに回折実験の結果に組み入れ、短範囲から長範囲に至る構造を精度良く解析することが可能となる。

これまで非晶質物質を対象に個々の実験手法の確立に努め多くの研究発表を行ってきたが、本研究では、それらの解析プログラムのソフト的統合を行い、個々のデータの有機的な統合を図りつつ、構造の精密化を実現させる。これにより非晶質系物質の高度集積化構造制御のための包括的解析法の確立が図られただけにとどまらず、ひいては、無機化学系のおおかつ複雑系の材料設計の新しい方向を開きうると考える。

2. 研究の目的

本研究の目的は、非晶質系物質の高度集積化構造制御のための包括的解析法の確立にある。従来行なわれている物質の構造解析の現状は、個別的・分散型の測定方法を独立に適用して個々の結果を得ているにすぎない。従って、測定結果だけでなくその解釈において、大きな差異が生じている。これまでばらばらに適用されてきた手法を規格化し、個々の測定法の特徴を活かした解析を行い、非晶質系物質の高度集積化構造制御のためにそれらの結果を相互にフィードバックしあうだけでなく統一的統合的に解析するソフト開発を本研究で目指す。具体的には構造解析したい原子対に応じてX線回折法と中性子回折法を使い分けることで正しい二体分布関数を導き出すことが出来るようになる。こうした上で、計算機シミュレーションにより部分二体分布関数の評価を行い構造の精

密化を行う。さらにラマン分光法を併用することにより、従来ありがちであった存在化学種の取り違いを未然に防ぐことが出来る。本研究では、この包括的解析法の確立を目指し、統合プログラムの開発を最終目標とする。

3. 研究の方法

非晶質物質の代表としてガラスと高温液体対してX線回折実験・中性子回折実験・ラマン分光実験・計算機実験を行い、基礎データを集める。ガラスの候補材料としてはタリウムやアルカリのホウ酸塩もしくはテルル酸塩とし、高温液体として希土類塩化物融体を試料とする。一連の実験から、それらの非晶質系物質の部分構造因子を求める。ホウ酸塩系はホウ酸にアルカリ酸化物等を混合させ、それらを溶融・急冷固化させることにより調製する。ガラスについては、成形・研磨・微粒化を行う。希土類塩化物は、希土類酸化物と塩化アンモニウムとの反応により合成し、これを昇華精製する(従来当研究室で行ってきた手法に改良を加え、試料純度の向上を計る)。回折実験のみならず既存のラマン分光装置を用いてガラスと高温液体内に存在するイオン種等の構造も調べる。最後に、部分構造因子から部分相関関数を導くためのコンピュータソフトの開発および計算機実験のプログラムの書き換え作業を行う。

初年度以降の早い時期に実験データの詳細解析を行う。先ず、ガラス系についてはそのネットワーク構造を明らかにし、結晶構造との比較検討を行う。一方、高温液体については、各々の部分構造因子から液体中に存在すると考えられる二量体もしくは三量体イオンの原子配列(高度集積化構造)に関する情報を求め、ラマン分光実験や計算機実験から得られた結果を考慮し、それらの最適化構造パラメータを決める。各解析ソフトの統合を行い、それらの作動試験を実施しつつ、最後に、得られた構造情報を体系化し、高度集積化構造の制御を踏まえた全般的な総括を行う。

4. 研究成果

(1) $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ 系ガラスの中性子回折実験とラマン分光実験

$200\text{cm}^{-1}\sim 1000\text{cm}^{-1}$ の範囲におけるラマンスペクトルを Fig. 1 に示す。 TeO_2 に Tl_2O を添加したことにより TeO_4 型三方両錐体 (tbp) の対称性伸縮振動に帰属できる 650cm^{-1} 付近のピークの強度が減少している。一方、 720cm^{-1} 付近に TeO_3 型三方錐体 (tp) の対称性伸縮振動に帰属できる新しいピークが出現し、強度が増加している。

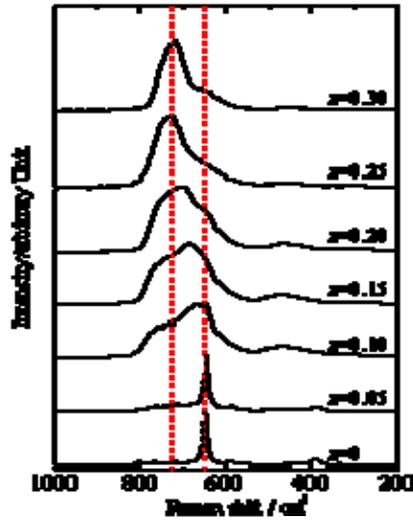


Fig. 1 Raman spectra of $(1-x) \text{TeO}_2 - x\text{Tl}_2\text{O}$ glasses

中性子回折法によって得られた $\text{TeO}_2 - \text{Tl}_2\text{O}$ 系ガラスの相関関数 $G(r)$ を Fig. 2 に示す。位相に関しては、組成によってさほど大きな変化はないが、強度に大きな変化が認められる。特に、第一ピークの谷の部分 ($r=0.24\text{nm}$ 付近) では Tl_2O を添加するにつれて浅くなっていることから、複数の相関が重なっていることがわかり、さらに不規則な構造へと変化していると考えられる。イオン半径から、 $G(r)$ 上のそれぞれのピークを帰属してみると、 $r=0.20\text{nm}$ 付近の第一ピークは数種の Te-O 相関、 $r=0.28\text{nm}$ あたりの第二ピークは Tl-O 相関および O-O 相関の重なり、 $r=0.38\text{nm}$ 付近のピークは Te-Te 相関であることが予想される。 $x=0.10$ の組成で認められる $r=0.48\text{nm}$ 付近のピークは Te-Te 相関によるものと予想され、この組成のテルライトガラスが比較的結晶に近い構造を持っているか、あるいは結晶相が残存している可能性があると考えられる。これらの情報をもとに構造モデルを決め、逆格子空間上において更に詳細な解析を行った。

解析には強度比較法 (Debye の式を用いて干渉関数を計算し、それを実測の干渉関数に近づけることにより構造パラメータの最適化を行う方法) を採用して組成毎の Te-O 相関の構造パラメータを求める。まず $r=0.20\text{nm}$ 付近には 0.19nm 程度と 0.21nm 程度の 2 種類の Te-O 相関が認められる。 $r=0.23\text{nm}$ 付近にも Te-O 相関が存在している。 Tl_2O の添加によりこの Te-O 相関の距離や配位数が減少していることから、三方両錐体と三方錐体の共存が考えられる。 O-O 相関の配位数における若干の減少は、ユニット同士が切断されたこと、三方両錐体が三方錐体へと変化していることがその理由であると考えられる。 Te-Te 相関にも 2 種類の相関が存在し、添加により第 1 配位圏の Te-Te 相関の距離や配位数が減少していることや、第 2 配位圏の Te-Te 相関の距離が減少しながらもその配位数

が増加していることから、やはり三方両錐体から三方錐体へ変化することによる網目構造の切断によりガラス体の構造が疎になっていると考えられる。

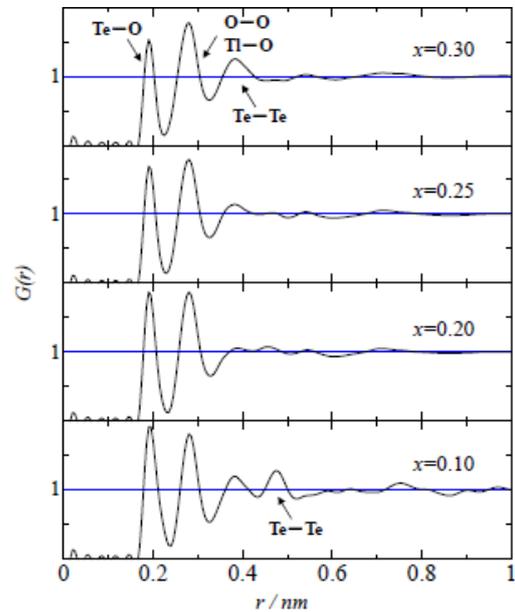


Fig. 2 Correlation function $G(r)$ for $(1-x) \text{TeO}_2 - x\text{Tl}_2$ glasses by pulsed neutron diffraction.

(2) $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}$ 系ガラスの X 線回折・中性子回折実験とラマン分光実験
波数 $400\text{cm}^{-1} \sim 1400\text{cm}^{-1}$ の範囲で測定した $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}$ 系ガラスのラマンスペクトルを Fig. 3 に示す。 $x=0$ の単体のホウ酸ガラスにおいては 806cm^{-1} に単一のピークが観測された。 Tl_2O の含有量が増えるにつれて、 770cm^{-1} 付近にピークが出現し、その強度が増加している。これらのピークは、 810cm^{-1} 付近のピークがボロキソル環型構造内の三配位型ホウ素に由来する振動を、 770cm^{-1} 付近のピークが四配位型ホウ素の出現によって起こる振動をそれぞれ示唆していると考えられる。このことは後述の回折実験の結果 (ボロキソル環型構造中の三配位型ホウ素の四配位型ホウ素への移行) を支持する結果となった。また、 Tl_2O 高濃度領域 ($x=0.30 \sim 0.40$) において 620 、 720 、 1070 および 1400cm^{-1} 付近にピークが認められている。Kamitsos ら [E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, G. D. Chryssikos, J. Phys. Chem. Glasses, 30 (1989) 229] によると、 620 および 720cm^{-1} 付近のピークは B-O のネットワーク構造の末端にある BO_2^- イオンが集合したクラスター団 (Metaborate, Pyroborate, Orthoborate) からの振動であり、その 2 倍振動が 1400cm^{-1} 付近のピークとして現れるとしている。同様の解釈が本実験結果にも、適用できると思われる。

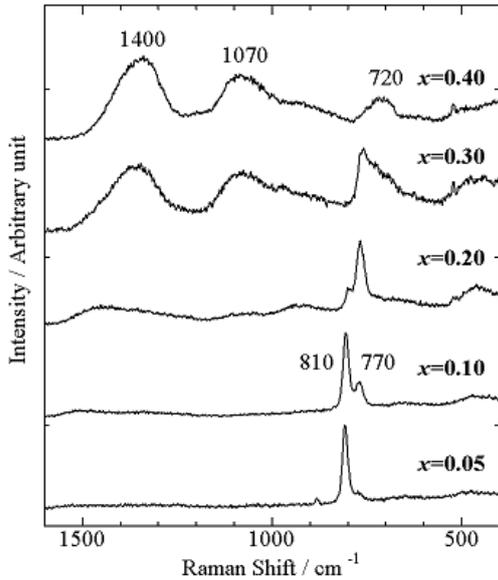


Fig. 3 Raman spectra of $(1-x) \text{B}_2\text{O}_3 - x\text{Tl}_2\text{O}$ glasses

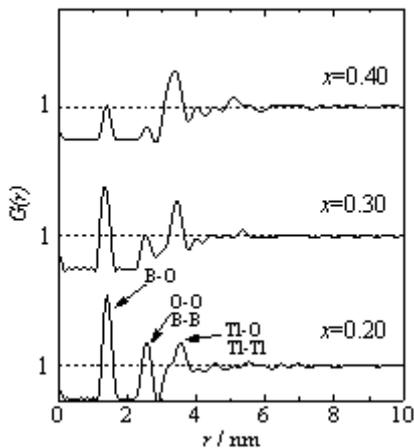


Fig. 4 Correlation function $G(r)$ of $(1-x) \text{B}_2\text{O}_3 - x\text{Tl}_2\text{O}$ glasses by pulsed neutron diffraction.

X線回折実験により得られた相関関数 $G(r)$ を Fig. 4 に示す。それぞれのイオン半径 ($\text{B}^{3+} = 0.01\text{nm}$, $\text{O}^{2-} = 0.135\text{nm}$ (III)および 0.140nm (IV), $\text{Tl}^+ = 0.150\text{nm}$ (VI)) から考えると $r = 0.14\text{nm}$ 付近の第一ピークは B-O 相関、 $r = 0.24\text{nm}$ 付近のピークは O-O 相関および B-B 相関、 $r = 0.34\text{nm}$ 付近のピークは Tl-O 相関および Tl-Tl 相関で構成されていると考えられる。次に動径分布関数 $D(r)$ を距離 r で割った関数 $D(r)/r$ のピーク分離を行った。この関数上では、ピーク形状を完全にガウス関数の和として表すことができるので、これをピーク分離することで各原子対の相関距離がわかり、またそのピーク面積から配位数を計算することができる。Fig. 5 に $r = 0.14\text{nm}$ 付近における三配位型と四配位型の B-O 相関をピーク分離

した結果を示す。 Tl_2O の含有量が増えるにつれ、 $r = 0.147\text{nm}$ の四配位型 B-O 相関が次第に大きくなり、ピークがブロードになっていることが確認できる。これは、 Tl_2O の添加により BO_3 三角形構造の一部が四配位型の BO_4 四面体構造に変化したためと考えられる。従って、ボロキソル環のネットワーク構造に歪みが生じたとも考えられる。

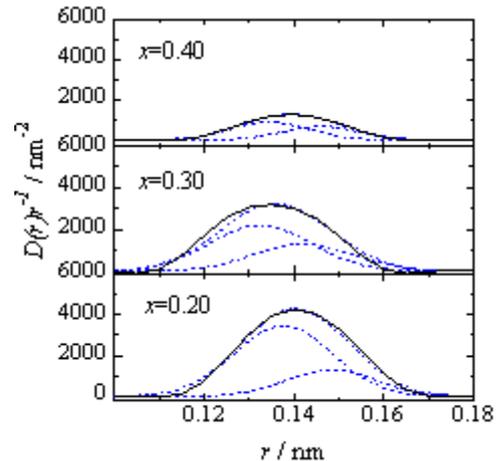


Fig. 5 Deconvolution of scaled function $D(r)/r$ for $(1-x) \text{B}_2\text{O}_3 - x\text{Tl}_2\text{O}$ glasses

B-O 相関については $r = 0.14\text{nm}$ 付近のピークは三配位型および四配位型 B-O 相関によると認められ、それぞれの距離は 0.137nm および 0.148nm と決定できた。O-O 相関および B-B 相関の距離はそれぞれ 0.24nm 付近となったが、B-B 相関の距離は Tl_2O の添加にともない徐々に長くなった。このことより Tl_2O の添加量が増すにつれてボロキソル環構造に歪みが起こっていると考えられる。 $x = 0.20$ の時は、Tl は約 6 個の O 原子が配位しているが、 $x = 0.30$ あるいは 0.40 になると配位数は約 4 に減少していた。ホウ酸異常はこの Tl-O 相関の配位数変化に由来すると考えられるかもしれない。中性子回折実験でもこれとほぼ同じ結果が得られていることを確認している。結論として、 B_2O_3 の二成分系ガラスには、網目構造を形成するユニットとして BO_3 三配位型平面三角形構造および BO_4 四配位型四面体構造が存在し、金属酸化物である Tl_2O の増加にともない BO_3 三配位型平面三角形構造が BO_4 四配位型四面体構造へ変化し、それによって、ボロキソル型の環構造に歪みが生じ、環どうしのネットワークが切断されたと考えられる。

(3) ラマン分光法および回折実験による希土類塩化物-アルカリ金属塩化物混合融体の短範囲構造解析

(ACl-NaCl)- LaCl_3 [A=Cs, Rb, K, Li] 系混合融体のラマンスペクトルの測定を行い、

LaCl₃ の添加率および溶媒として用いたアルカリ金属塩化物の組成の違いによる構造の変化を追跡した。Fig. 6 に 2CsCl-NaCl に LaCl₃ を添加した系のラマンスペクトルを示す。

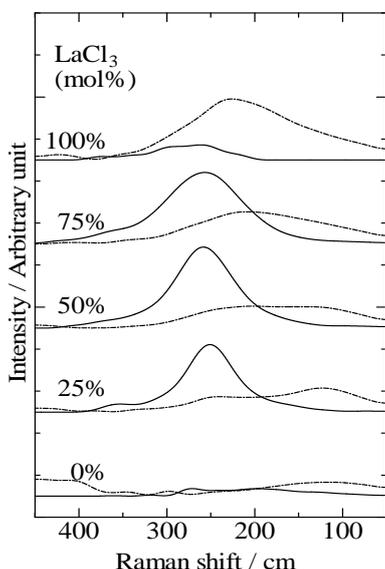


Fig. 6 Variation of isotropic and anisotropic components of reduced Raman spectra with LaCl₃ concentration in molten (2CsCl-NaCl)-LaCl₃ system at 1073K.

この図におけるスペクトルは、レイリー散乱によるバックグラウンドを差し引き、偏光解消度の測定によりスペクトル強度の等方性成分と非等方性成分を分離したものである。希土類塩化物や、そのアルカリ金属塩化物との混合融体に関しては、八面体型錯イオン (LnCl₆³⁻) の存在が報告されていることや、偏光解消度の測定結果から、250cm⁻¹のピークを全対称伸縮振動 ν_1 、100cm⁻¹付近のピークは縮重変角振動 ν_5 に帰属した。これらは八面体に特有のラマン活性な基準振動である。 ν_1 および ν_5 ピークはともに LaCl₃の添加率の増加にともない次第にブロードになり ν_5 ピークはその強度が減少している。これは LaCl₃の添加率が高くなるにつれて相対的に Cl⁻イオンの供給が減るため、一つの Cl⁻を複数のユニットが共有する、より複雑な錯イオンが（特に高濃度領域で）形成されているためと考えられる。そのため歪んだ八面体が生成することにより、対称振動や変角振動が抑制されていると考えられる。濃度増加にともない強度を増している非等方性成分については、高濃度領域で対称性の低い八面体構造が増えることや、クラスターが形成されることにより、歪んだ八面体の伸縮振動である縮重伸縮振動 ν_2 が徐々に顕在化しているか、あるいはクラスターが形成されることで、より複雑な振動モードによるピークが現れて

いることが考えられる。Fig. 7 に組成を固定した各種混合系におけるスペクトルを示す。これらの結果から融体中により小さなアルカリ金属イオンが存在するほど ν_1 モードのピークが減少していることが分かる。それに対して歪んだ八面体の振動モードによる強度は増大している。それぞれの系で融体中に存在するアルカリ金属イオンは小さい順に Li⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺であり、この順に高い電荷密度をもつ。電荷密度の高いイオンはより長時間 Cl⁻イオンを拘束するため、結果 La-Cl 間の結合力を弱めることによって八面体の構造を歪めるものと考えられる。

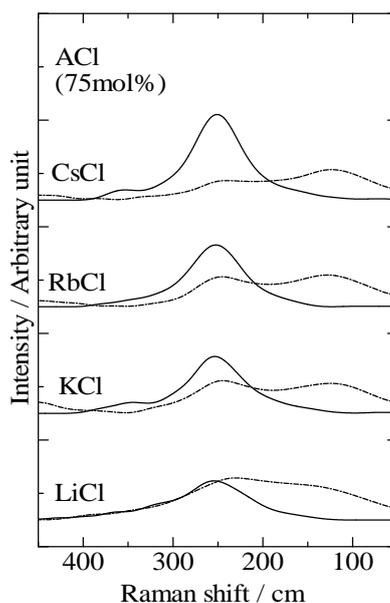


Fig. 7 Variation of isotropic and anisotropic components of reduced Raman spectra in molten 0.75(2Acl-NaCl)-0.25LaCl₃ at 1073K [A=Cs, Rb, K, Li]

中性子回折実験より得られた CsCl-NaCl および 2CsCl-NaCl-LaCl₃ 系融体の相関関数 $G(r)$ をみると、前者の $r=0.34\text{nm}$ 付近には Cs-Cl 相関、 $r=0.28\text{nm}$ 付近には Na-Cl 相関、後者の $r=0.28\text{nm}$ 付近には La-Cl 相関、 $r=0.34\text{nm}$ 付近には Cs-Cl 相関に対応すると思われるピークが認められた。強度比較法により詳細な解析を逆空間上において実施し、上記の帰属で間違いのないことを確認した。なお、CsCl-NaCl 系融体の構造パラメータはそれぞれ単体の構造パラメータに近い値となった [H. Ohno, K. Igarashi, N. Umesaki, K. Furukawa, "X-Ray Diffraction Analysis of Ionic Liquids", Trans Tech Publications, 1994, p.19.]。これらの結果はラマン分光実験の結果を支持するものであった。

本研究により「非晶質系物質の高度集積化構造制御のための包括的解析法の構築」という当初の目的はほぼ達成されたと考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① 岩館泰彦、ラマン分光法およびパルス中性子回折法による希土類塩化物-アルカリ塩化物三成分系融体の局所構造の解析 - 核燃料の乾式再処理への基礎研究分野からのアプローチ -、*Molten Salts* (溶融塩および高温化学)、査読無、Vol. 53、2010、69-85
- ② Y. IWADATE, T. HARADA, T. OHKUBO, K. FUKUSHIMA, M. MISAWA, T. FUKUNAGA, K. ITOH, Pulsed Neutron Diffraction Study of NaNO_2 and KNO_2 Pure Melts, *Electrochem.*, 査読有、Vol. 77、2009、741-744
- ③ Y. IWADATE, H. MATSUURA, A. KAJINAMI, K. TAKASE, N. OHTORI, N. UMESAKI, R. FUJITA, K. MIZUGUCHI, H. KOFUJI, M. MYOCHIN, Local Structure Analyses of Molten Lanthanum Trichloride - Alkali Chloride Ternary Systems: Approaches from Fundamentals to Pyrochemical Reprocessing, *Electrochem.*, 査読有、Vol. 77、2009、736-740

[学会発表] (計4件)

- ① 岩館泰彦、大窪貴洋、道井知輝、福永俊晴、伊藤恵司、三沢正勝、大鳥範和、梅咲則正、梶並昭彦、松浦治明、希土類錯イオンを安定化させる三成分系溶融塩のパルス中性子回折、日本中性子科学会第10回年会、2010. 12. 10、仙台、東北大学
- ② 大窪貴洋、岩館泰彦、モンテカルロ法によるデバイの式の最適解評価、第42回溶融塩化学討論会、2010. 9. 9、函館、ロワジールホテル
- ③ 平山尚吾、大窪貴洋、岩館泰彦、重金属含有ガラスの構造特性、第42回溶融塩化学討論会、2010. 9. 9、函館、ロワジールホテル
- ④ Y. Iwadate, Identification and Linkage of Ionic Species in Molten Samarium Tri-chloride-Alkali Chloride Systems, 31st International Conference on Solution Chemistry (ICSC2009), P-105 (B-212), 2009. 8. 21-25, Innsbruck, Austria

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩館 泰彦 (IWADATE YASUHIKO)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 80168583

(2) 研究分担者

西山 伸 (NISHIYAMA SHIN)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 90241942

大窪 貴洋 (OHKUBO TAKAHIRO)

千葉大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 50534541

(3) 連携研究者

()

研究者番号: