

(様式第5号)

## ガラス、および、結晶化ガラスにおける Ca カチオンの構造解析 Structural analysis of Ca cations in glasses and the glass-ceramics

正井博和、北村直之  
Hirokazu MASAI, Naoyuki KITAMURA

産業技術総合研究所  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

TiO<sub>2</sub>が析出する酸化ガラスについて、母ガラス及び、異なる熱処理温度で処理して得られた結晶化ガラスの XAFS 測定を行った。当初の仮説と異なり、熱処理によって XRD で結晶の析出が確認される試料において、Ca K 端 XAFS スペクトルに大きな変化は確認できなかった。一方で、Ti K 端 XAFS においては、XRD において変化が確認できない試料においても XANES スペクトルの明瞭な変化が確認できた。

#### (English)

XAFS measurements were performed on a mother glass and on the glass-ceramics obtained by treatment at different heat treatment temperatures. In contrast to our initial hypothesis, no significant change in the Ca K-edge XAFS spectra was observed, although precipitation of TiO<sub>2</sub> was confirmed by XRD measurement. On the other hand, in Ti K-edge XAFS of the samples, a clear change was observed even in samples where no change was observed by XRD.

### 2. 背景と目的

周期構造を有する結晶とは異なり、ランダムなネットワーク構造を有するガラスは、過冷却液体の組成、および、冷却過程に応じた多様な物性を呈する。従来は、構成成分（例えば SiO<sub>2</sub> など）の加成性に基づいた物性パラメータの議論が主であったが、より深い議論や本質的な理解のためには、ガラスの3次元構造を可能な限り正確に描写することが必要になってくると考えられる。ただし、結晶と異なり、特定の周期構造を持たないガラスの構造は、各々の構成元素に注目して、少なくとも複数の手法、あるいは、異なる距離レンジの解析法で包括的に評価する必要がある。

ガラスの構造解析には、主として、中性子、あるいは、高エネルギーX線回折などの量子ビーム回折実験を元に配位数や構造の議論がなされていた。一方、昨今では、元素固有のプロープの情報を元にして、それらの情報を束縛条件としてシミュレーションを行うことで、より本質に近いネットワーク構造を描述する試みがなされている[1]。本研究では、Ca カチオンを有するガラス、および、結晶化ガラスに注目して Ca K 端 Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) 測定を行い、ガラスの3次元構造モデリングに必要な  $k$  空間での情報を得ることを目的とした。また、他の実験結果と併せて、種々のガラスにおける構造と物性との相関を議論することを将来的な目標とした。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

測定に用いた試料は、申請者が以前に報告したホウ酸塩ベースのガラスである[2]。試料は、熔融急冷法を用いて作製し、ガラス転移温度近傍で除歪処理を行った。これを母ガラスとして、種々の温度で大気中、3時間熱処理して得られた結晶化ガラス(G.C.)も試料とした。これらの試料に対して、乳鉢を用いて粉碎し、BNと混合してペレットを作製した。これらの試料について、BL11にて、7素子SSDを用いて室温でXAFS測定を実施した。実施試料の一覧を表1に示す。

表 1 : 課題番号2212129Fで測定を実施したガラス、および、結晶化ガラス(G.C.)の一覧

吸収端エネルギー (keV)		Ca-K	Ti-K
参照物質		CaCO <sub>3</sub> , CaO	Rutile
測定	CaBBAT (母ガラス)	○	○
	CaBBAT G.C. 600 °C処理	-	○
	CaBBAT G.C. 630 °C処理	-	○
	CaBBAT G.C. 700 °C処理	○	○

#### 4. 実験結果と考察

図1に種々の試料におけるCa-K端XAFSスペクトルを、標準試料のスペクトルと共に示す。ガラス、及び、結晶化ガラスのXANESスペクトルは、CaCO<sub>3</sub>により異なっており、CaOと比較してもホワイトラインのエネルギー、あるいは、プレエッジピークの形状などは、明瞭に異なっていることが判る。一方で、未処理のガラス、および、熱処理して得られる結晶化ガラス(700 °Cは、今回の結晶化ガラス試料における最も高い温度)におけるスペクトル形状は、同一と言って問題なく、結晶化にあたって、Caサイトの局所構造は、ほとんど変化していないということが判った。

一方、これらの試料についてTi-K端XAFS試料を測定した結果を図2に示す。標準物質のRutileと比較して、母ガラスのXAFSスペクトルは、プレエッジピークや吸収端以降のスペクトル形状など大きく異なっていることが判る。また、熱処理によって、スペクトル形状は、Rutileのそれに近づいており、XRDの結果と一致する。興味深いことは、XRDにおいて、結晶の析出がほとんど確認できない結晶化ガラス(600 °C処理においても、明瞭に変化が確認できることである。このことは、ナノサイズの結晶化の前に、既に構造変化が生じていることを示しており、例えば、Raman散乱を用いた実験結果[3]と一致する。

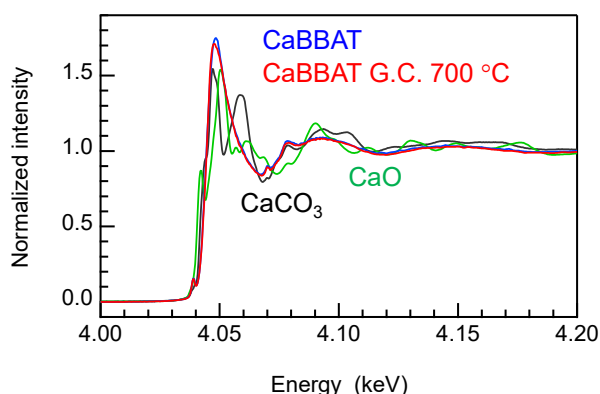


図 1 ガラス、および、結晶化ガラスにおけるCa-K端XAFSスペクトル。参照物質(CaCO<sub>3</sub>, CaO)のデータも併せて示す。

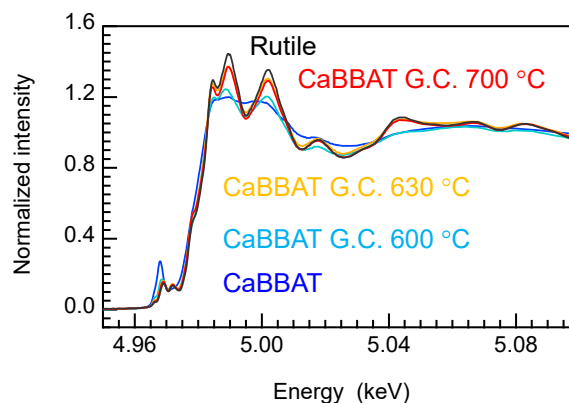


図 2 ガラス、および、異なる温度で熱処理して得られる結晶化ガラスにおけるTi-K端XAFSスペクトル。Rutileのデータも併せて示す。

#### 5. 今後の課題

今後、今回得られたCa-K端EXAFS振動を再現するように、ガラスの構造モデリングを実施する予定である。また、異なる熱処理温度の試料について、他の物性測定を行うことにより、ガラスにおける構造変化と物性との相関を明らかにしたいと考えている。一方、他の組成の結晶化ガラスにおいても、ガラスネットワークを修飾すると言われるアルカリ金属カチオンやアルカリ土類金属カチオンについて、このような変化が確認できるかを検討したい。

#### 6. 参考文献

[1] Y. Onodera, S. Kohara, H. Masai, A. Koreeda, S. Okamura, T. Ohkubo, Formation of metallic cation - oxygen

network for anomalous thermal expansion coefficients in binary phosphate glass. *Nat. Commun.* **8**, 15449 (2017).  
[2] H. Masai, T. Fujiwara, H. Mori, T. Komatsu, Fabrication of TiO<sub>2</sub> nano-crystallized glass. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 081907 (2007).  
[3] Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai, T. Fujiwara, Crystallization and nanometric heterogeneity in glass: In situ observation of the boson peak during crystallization. *Phys. Rev. B*, **79**, 214204 (2009).

#### 7. 論文発表・特許

[1] Y. Onodera, S. Kohara, H. Masai, A. Koreeda, S. Okamura, T. Ohkubo, Formation of metallic cation - oxygen network for anomalous thermal expansion coefficients in binary phosphate glass. *Nat. Commun.* **8**, 15449 (2017).

#### 8. キーワード

XAFS, Glass, Calcium

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- |                |                  |
|----------------|------------------|
| ① 論文（査読付）発表の報告 | （報告時期： 2024年 3月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | （提出時期： 年 月）      |