

# 亜鉛リン酸塩ガラスにおける熱膨張係数異常に資する カチオン-酸素ネットワーク

<sup>1</sup>京都大学原子炉実験所, <sup>2</sup>物質・材料研究機構, <sup>3</sup>科学技術振興機構さきがけ,  
<sup>4</sup>高輝度光科学研究センター, <sup>5</sup>産業技術総合研究所, <sup>6</sup>立命館大学, <sup>7</sup>千葉大学

小野寺 陽平<sup>1,2</sup>, 小原 真司<sup>2,3,4</sup>, 正井 博和<sup>5</sup>, 是枝 聡肇<sup>6</sup>, 大窪 貴洋<sup>7</sup>

## Formation of metallic cation-oxygen network for anomalous thermal expansion coefficients in Zinc Phosphate glass

Yohei Onodera<sup>1,2</sup>, Shinji Kohara<sup>2,3,4</sup>, Hirokazu Masai<sup>5</sup>,  
Akitoshi Koreeda<sup>6</sup>, and Takahiro Ohkubo<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Research Reactor Institute, Kyoto University, <sup>2</sup>National Institute for Materials Science,  
<sup>3</sup>PRESTO, Japan Science and Technology Agency, <sup>4</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute,  
<sup>5</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,  
<sup>6</sup>Ritsumeikan University, <sup>7</sup>Chiba University

### 1. はじめに

リン酸塩ガラスは生体関連材料<sup>1)</sup>や光学材料<sup>2,3)</sup>としての用途があり, 最近ではエントロピー弾性を示すガラスが作製される<sup>4)</sup>など様々な方面に应用が期待されている。リン酸塩ガラスの特徴的な材料特性はネットワーク形成物質である  $P_2O_5$  に対して様々なネットワーク修飾物質を適切に添加することによって得られるが, その機能発現メカニズムとガラス構造との関係はいまだに解明されておらず, リン酸塩ガラスのネットワーク構造の理解はガラス科学における重要な研究テーマの一つであった。本稿においては, 低融点の光学ガラス材料の母体として有望視されている 2 元系の亜鉛リン酸塩ガラス ( $ZnO-P_2O_5$  ガラス) に注目し, その熱膨張係数の組成変化に現れる異常なふるまいについて, 放射光 X 線および中性子回折, 広域 X

線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS), 核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) を駆使して行った構造研究の成果<sup>5)</sup>を紹介する。

### 2. $ZnO-P_2O_5$ ガラスの合成と熱膨張係数

$xZnO-(100-x)P_2O_5$  ガラス (以下,  $xZP$  ガラス) は溶融急冷法によって合成した。高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) によって  $xZP$  ガラスの組成分析を行い, 合成したガラスの組成が正しいことを確認した。

作製した  $xZP$  ガラスについて熱機械分析によって熱膨張曲線を測定し, 熱膨張曲線の解析により, ガラス転移温度  $T_g$  および熱膨張係数を得た。図 1 に,  $xZP$  ガラスの (a)  $T_g$  および (b) 熱膨張係数の  $ZnO$  量に対する変化を示す。一般的に, ガラスネットワークが組成とともに変化しないのであれば, 低い  $T_g$  のガラスほど高い熱膨張係数を示すことが知られている<sup>6),7)</sup>。しかし, 図 1 に示すように,  $xZP$  ガラスにおいては  $ZnO$  量の増加に伴って熱膨張係数が  $T_g$  とともに上昇しており, 一般的なガラス系にはな

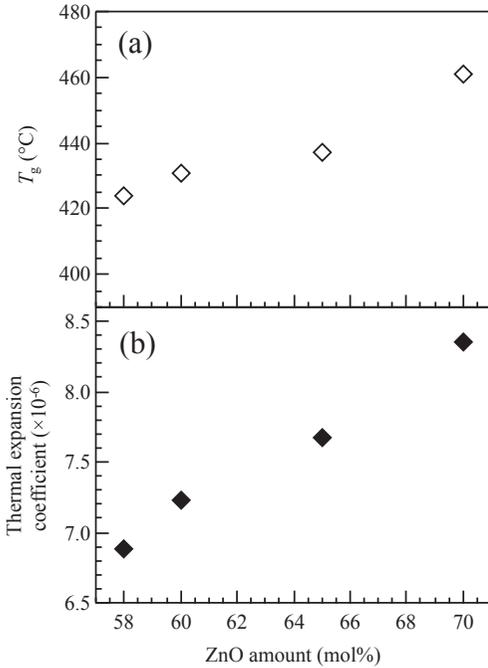


図1 xZPガラスの(a)ガラス転移温度  $T_g$ , (b)熱膨張係数

い異常なふるまいを示すことが明らかになった。この熱膨張係数の異常なふるまいはxZPガラスにおけるガラスネットワークの変化を示唆している。

### 3. NMR および EXAFS 解析による ZnO- $P_2O_5$ ガラスの短距離構造解析

リン酸塩ガラスのガラス形成物質である  $P_2O_5$  は、P 原子の周りに 4 個の O 原子が配位

した  $PO_4$  四面体を構造ユニットとし、O 原子を別の  $PO_4$  四面体と頂点で共有することによって 3 次元的なガラスネットワークを形成している<sup>8)</sup>。四面体同士を繋いでいる O 原子は架橋酸素と呼ばれ、ガラスネットワークを議論する際には構造ユニット中の架橋酸素の数  $n$  を指標とした  $Q^n$  という表記法が用いられる。 $P_2O_5$  においては  $PO_4$  四面体中に 3 個の架橋酸素が存在するために、ガラスネットワークは  $Q^3$  によって形成されていると表現される。 $Q^3$  のみで構成される  $P_2O_5$  ガラスに ZnO を添加していくと、架橋酸素が切断され、 $PO_4$  四面体中に非架橋の酸素が増えていき、 $Q^2$ ,  $Q^1$ ,  $Q^0$  が増加していくと考えられる (図 2)。xZP ガラスにおける  $PO_4$  四面体の繋がり方の変化に関する情報を得るために NMR 分光測定を行なった。図 3 に 60 ZP および 70 ZP ガラスの  $^{31}P$  MAS NMR スペクトルを示す。NMR スペクトルに観測される各ピークはそれぞれ  $Q^0$  (3 ppm),  $Q^1$  (-11 ppm),  $Q^2$  (-30 ppm) に帰属され、各ピークの面積より  $Q^n$  ユニットの存在比を計算した結果、60 ZP ガラスにおいては  $Q^2$  と  $Q^1$  がほぼ 1 : 1 で存在し、70 ZP ガラスにおいては  $Q^1$  と  $Q^0$  がほぼ 2 : 1 で存在していることが明らかになった。すなわち、xZP ガラスにおいては ZnO 量の増加とともに  $Q^2$  ユニットのよって形成される鎖状構造が消失し、遊離した  $PO_4$  ユニットの ( $Q^0$ ) や  $P_2O_7$  二量体 ( $Q^1$ ) といった  $PO_4$  四面体が孤立した構造が支配的となってい

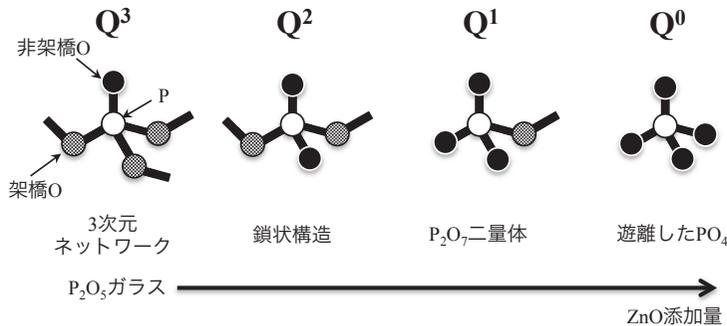


図2 亜鉛リン酸塩ガラスにおける  $PO_4$  四面体の繋がり方の組成による変化

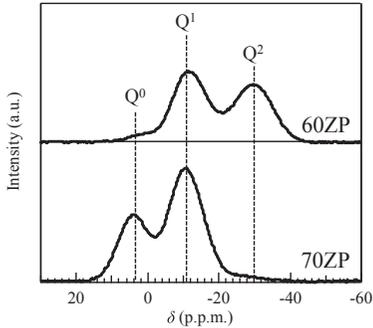


図3 xZP ガラスの $^{31}\text{P}$  MAS NMR スペクトル

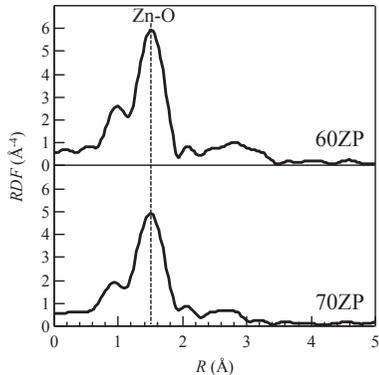


図4 xZP ガラスの EXAFS 関数のフーリエ変換によって得られた動径分布関数

くことが分かった。

さらに、Zn 原子周囲の短距離構造の情報を得るために、EXAFS 測定を行なった。図4に60 ZP および 70 ZP ガラスについて測定された EXAFS 関数をフーリエ変換することによって得られる動径分布関数  $RDF$  を示す。 $RDF$  に見

られるピークは xZP ガラスにおける Zn 原子の第1近接相関である Zn-O 相関に帰属される。EXAFS 関数へのフィッティングによる解析の結果、60 ZP および 70 ZP ガラスにおける Zn-O 距離は 1.96–1.97 Å, Zn 原子周囲の O 原子の平均配位数はどちらも 4 より少し小さい値をとることが明らかになった。

#### 4. 逆モンテカルロ法による構造モデリング

NMR および EXAFS データの解析によって、xZP ガラスにおける P 原子と Zn 原子周囲の短距離構造が明らかになった。本研究ではさらに、これらの短距離構造ユニットがどのような形で繋がっているのか、すなわちどのようなガラスネットワークが形成されているのかを明らかにするため、逆モンテカルロ (reverse Monte Carlo, RMC) 法による構造モデリングによってガラスの3次元構造モデルの構築を試みた。RMC 法は1988年に McGreevy と Pusztai によって考案された手法であり、試料の密度を満たしたシミュレーションボックス中の粒子を乱数で動かしていくことで実験データを再現する3次元構造モデルを構築する手法である<sup>9)</sup>。RMC 法は原子間ポテンシャルを用いないため高速での構造モデリングが可能であるが、「実験データを再現する最も無秩序な構造」が得られ「得られる構造は唯一解とならない」ことに注意する必要がある。ゆえに、本研究では Zn, P 原子といった重元素に敏感な放

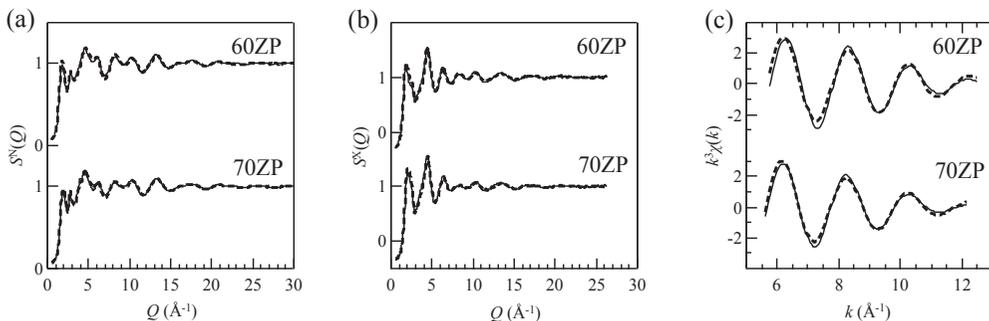


図5 xZP ガラスの (a) 中性子構造因子  $S^N(Q)$ , (b) X 線構造因子  $S^X(Q)$ , (c) EXAFS 関数  $k^3\chi(k)$  (実線: 実験データ, 破線: RMC モデルからの計算値)

射光 X 線回折, 比較的軽い O 原子に敏感な中性子回折, Zn 原子周囲のみの構造情報を持つ EXAFS のデータを使用し, さらに, NMR によって得られたガラス中の  $Q^0$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$  の存在比率を再現するように構造を制約することによって, より信頼性の高い構造モデルを構築する RMC 法による構造モデリングを試みた。構造モデリングは RMC++<sup>10)</sup> を使用して行い, 60 ZP ガラスについては 5000 個 (Zn : 750 個, P : 1000 個, O : 3250 個), 70 ZP ガラスについては 5250 個 (Zn : 1050 個, P : 900 個, O : 3300 個) の粒子を用いた。先行研究における中性子回折実験から得られた構造因子  $S^N(Q)$ <sup>11)</sup>, 放射光 X 線回折実験から得られた構造因子  $S^X(Q)$ , EXAFS 実験から得られた  $k^3\chi(k)$  に対する RMC 法によるフィッティングの結果を図 5 に示す。図 5 より, RMC 法によって得られた 60 ZP および 70 ZP ガラスの 3 次元構造モデルはすべての実験データをよく再現していることが分かる。

### 5. ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスのネットワーク構造解析

RMC 法によって得られた 60 ZP および 70 ZP ガラスの 3 次元構造モデルを解析し, ZnO 量の増加に伴うネットワーク構造の変化を調べた。まず, PO<sub>4</sub> 四面体同士の連結性について調べたところ, 図 6 に示すような結果が得られた。図 6(a) より, 60 ZP ガラスにおいては 300 個近い PO<sub>4</sub> 四面体 ( $Q^2$ ) が一つに繋がって長い鎖状ネットワークを形成していることが分かった。一方, 70 ZP ガラスについては図 6(b) に示すように遊離した PO<sub>4</sub> 四面体 ( $Q^0$ ) と P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 二量体 ( $Q^1$ ) のみが存在するため, PO<sub>4</sub> 四面体によるネットワーク構造が形成されていないことが分かる。図 7 に Zn-O 結合によって形成されるネットワーク構造を調べた結果を示す。図 7 (a) に示すように, 60 ZP においては Zn-O 結合が繋がって形成される Zn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ユニットの数は短く, ネットワーク構造が形成されていないこと

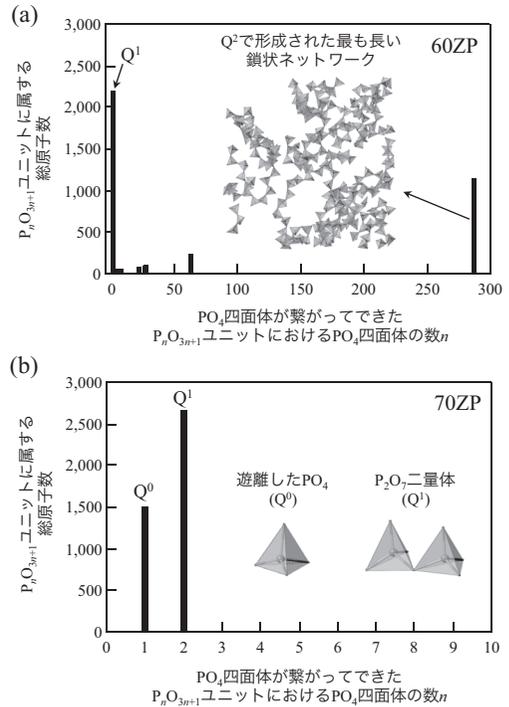


図 6 (a)60 ZP および (b)70 ZP ガラスの PO<sub>4</sub> 四面体ネットワーク構造

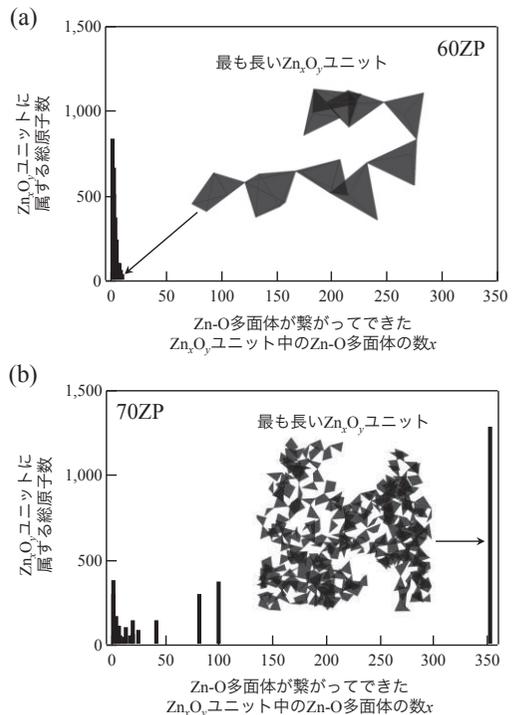


図 7 (a)60 ZP および (b)70 ZP ガラスの Zn-O 多面体ネットワーク構造

がわかった。一方、図7(b)に示すように、70 ZP ガラスにおいては  $\text{ZnO}_3$ ,  $\text{ZnO}_4$  といった構造ユニットが中心となり、300 個以上の多面体が頂点および稜を共有して一つに繋がった  $\text{ZnO}$  ネットワークを形成していることがわかった。

60 ZP および 70 ZP ガラスの 3 次元構造モデルの解析により、 $\text{ZnO}$  が少ない 60 ZP ガラスにおいては  $\text{PO}_4$  四面体がネットワークを作っているが、 $\text{ZnO}$  が多い 70 ZP ガラスではそれに代わって  $\text{ZnO}_3$  多面体がネットワーク構造を形成していることが明らかになった。この 60 ZP から 70 ZP への 10 mol% の  $\text{ZnO}$  添加量の違いによって生じるガラスのネットワークの担い手の交代が、 $x\text{ZP}$  ガラスにおける熱膨張係数が  $T_g$  とともに上昇するという異常なふるまいと深く関連しているということが本研究によって明らかになった。

## 6. おわりに

本稿では 2 元系の  $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$  ガラスについて、その熱膨張係数の組成変化に現れる異常なふるまいを放射光 X 線、中性子、核磁気共鳴による実験と逆モンテカルロ法による 3 次元構造モデリングとを駆使した構造研究によって原子レベルで明らかにした成果を報告した。これまでもガラスの物性を構造から理解することは材料設計の観点から望まれていたが、ガラスが長周期的な秩序をもたないことや実験から得られる構造情報が少ないことから、その実現は非常に困難なものとされていた。しかし、近年、SPRING-8 や J-PARC といった大型量子ビーム実験施設の建設によって高エネルギーの放射光 X 線やパルス中性子を利用した実験・解析技術が飛躍的に向上し、さらに、計算機性能の著し

い発展に伴い多くの実験データを駆使したデータ駆動型構造モデリングによる研究が徐々になくなってきている。今後、このようなデータ駆動型の研究がさらに加速し、ガラスの構造と機能発現メカニズムとの関係に関する知見が蓄積されることにより、革新的な機能性ガラス材料を構造の観点から設計・開発できる時代が到来することが期待される。

## 謝辞

本研究は JSPS 科研費若手 (A) 26709048, 公益財団法人泉科学技術振興財団研究助成, 京都大学化学研究所共同利用・共同研究拠点 (No. 2015-69, 2016-47), 科学技術振興機構個人型研究 (さきがけ) 「理論・実験・計算科学とデータ科学が連携・融合した先進的マテリアルズインフォマティクスのための基盤技術の構築」(JPMJPR 15 N 4), 科学技術振興機構のイノベーションハブ構築支援事業「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ (MIT)」の支援を受けて実施されました。

## 参考文献

- 1) T. Kokubo and H. Takadama, *Biomaterials*, 27, 2907 (2006).
- 2) P. Paulose *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, 64, 841 (2003).
- 3) J. Campbell and T. I. Suratwala, *J. Non-Cryst. Solids*, 263, 318 (2000).
- 4) S. Inaba *et al.*, *Nat. Mater.*, 14, 312 (2015).
- 5) Y. Onodera *et al.*, *Nat. Commun.*, 8, 15449 (2017).
- 6) M. Tomozawa *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 56, 343 (1983).
- 7) J. E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, 225 (1983).
- 8) U. Hoppe, *J. Phys. : Condens. Matter.*, 12, 8809 (2000).
- 9) R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Molec. Simul.*, 1, 359 (1988).
- 10) O. Gereben *et al.*, *J. Optoelectron. Adv. Matter.*, 9, 3021 (2007).
- 11) K. Suzuya *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 345, 80 (2004).