



九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1912118F

B L 番号：BL11

(様式第 5 号)

X 線吸収分光によるボロシリケートガラスの局所構造解析

Local structure analysis of borosilicate glass by X-ray absorption spectroscopy

土屋 博之¹, 西堀 麻衣子²

Hiroyuki Hijiya, Maiko Nishibori

AGC・材料融合研究所, 九州大学総合理工学研究院

AGC, Kyushu University

- ※ 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）

酸化還元状態を変えたガラス中の S イオンについて S-K 端の測定を行った。酸化還元状態が異なるガラスはホワイトラインの強度が変わった。このことから S イオンの状態が変化したことが示唆された。

(English)

We measured the S-K edge by XAFS for S ions in glasses with different redox states. The difference in redox state changed the intensity of the white line. This suggested that the state of S ions changed.

2. 背景と目的

ガラスは現在、自動車や建築物、スマートフォンのカバーガラスやディスプレイパネルなど至る所に使用されており、今後の省エネルギー社会に向け、軽量高強度化や遮熱性向上などの高機能化が課題となっている。それと同時に、ガラス製造には多くのエネルギーが必要であるため、欠点の少ない高機能性ガラスをより少ないエネルギーで生産することも必要である。これらの課題を解決するためには、投入エネルギー低下の鍵となる脱泡作用を司る S イオンの酸化還元挙動に関する知見を得ることが必要である。

申請者らはこれまで、 $\text{Na}_2\text{O-ReO-SiO}_2$ ($\text{Re}=\text{Mg,Ca}$) ガラス中に微量の鉄とイオウをそれぞれ単独に存在させ、それぞれの酸化還元状態および配位構造について検討を進めてきた^{2,5)}。しかしながら、ガラス製造工程で生じる現象を正しく理解するためには、ガラス中で鉄とイオウを共存させた状態での分析が欠かせない¹⁾。さらに、 Fe^{3+} と S^{2-} の相互作用で生じると考えられているアンバー着色についても、その着色中心の構造は明らかになっていない。

そこで本申請では、微量（数百～数千 wtppm レベル）の鉄とイオウを共存させた $\text{Na}_2\text{O-ReO-SiO}_2$

ガラスを熔融法により酸化還元状態を変えて作製し、冷却ガラス化する際に徐冷もしくは急冷したサンプルを準備した。これらの試料に対し X 線吸収分光 (XAS) 計測を実施することで、S イオンの化学状態および配位環境の違いを明らかにし、酸化還元雰囲気による構造変化を検討した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

16Na₂O-10Ca-74SiO₂ (mol%) のガラスに外割で0.5mol%のFe₂O₃と0.2mol%のSO₂を添加した原料を混合し、1500°C, 1hで熔融した。その後、カーボン板に流しだし、急冷することでガラスを得た。このガラスを580°Cで1h保持した後に、室温まで1°C/minで冷却することでガラスサンプルを得た。また、ガラス中の酸化還元状態を変えるために、溶解時に添加するコークス量を調整した。これらのガラスサンプルを厚さ1mmに鏡面研磨した。大気雰囲気で作成したガラスをサンプルA、コークスを添加し還元したサンプルをサンプルRとした。

これらの試料を低エネルギーXAFS用Heチャンバー内に設置し、室温下での蛍光収量法により XANES スペクトルを収集した。測定はステップスキャンで行い、SN比を改善するために1測定50分で得られるスペクトルを複数回積算した。

4. 実験結果と考察

蛍光 X 線強度はサンプル A と比べサンプル R のほうが 50%程度弱く、還元処理により S 含有量が減少したことを示していた。図 1 に本実験で得たサンプル A およびサンプル R の代表的な S-K 吸収端 XANES スペクトルを示す。サンプル A と比べサンプル R のホワイトライン強度が強くと、サンプル R はより電子が局在化していることを示唆する。一方で、サンプル A ではホワイトラインの低エネルギー側にわずかな広がりがあること、および 2492 eV にサンプル R には見られない小さなピークが見られることから、様々な状態で S が存在していることが示唆される。今後、より詳細な解析を実施し試料の酸化還元状態による S の構造変化を明らかにするとともに、Fe の化学状態との相関を検討する必要がある。

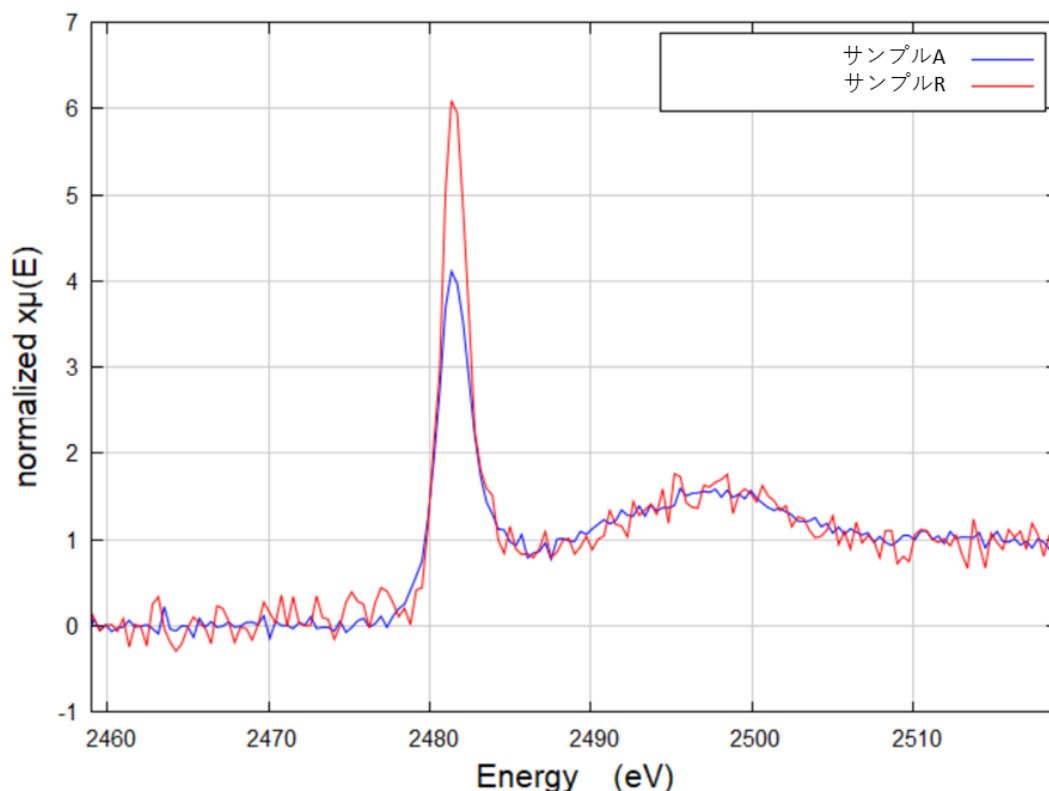


図 1 S-K 端の XAFS

5. 今後の課題

酸化還元状態をより大きく変化させた試料を準備し、S の局所構造変化を詳細に解析するとともに系統的な変化を議論する。また、Fe-L 端の化学状態計測を実施し、S と Fe の化学状態変化の相関を検討する。

6. 参考文献

1) Yuichi Suzuki*, Tatsuya Miyajima, et al. 22th International Congress on Glass, (2010)

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

2) 近藤裕己,土屋博之, SPring-8 利用報告書, 課題番号 2010B3350, (2010) .

3) 近藤裕己,土屋博之, SPring-8 利用報告書, 課題番号 2010B3236, (2010) .

4) Yuki Kondo, Hiroyuki Hijiya, 23th International Congress on Glass, (2013)

5) Hiroyuki Hijiya, ICG Annual Meeting 2018, (2018)

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

ボロシリケートガラス、XAFS, S-K 端

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: 年月)
② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期: 2022 年 3 月)