

学位論文の要旨

専攻	機能創成科学 専攻	ふりがな 氏名	ささき しゅんた 佐々木 俊太
学位論文題目	酸化物ガラスにおける希土類酸化物の高含有化が及ぼす構造及び物性への影響 (Influence of a high content of rare earth oxides on the structural and physical properties of oxide glasses)		
<p>学位論文要旨</p> <p>酸化物ガラスにおいて網目修飾酸化物の増加は、ネットワークの切断を引き起こし、ガラス形成能の低下をもたらす。そのため従来の熔融急冷法では、網目修飾酸化物を多く含む組成のガラス合成は困難であった。しかしながら、無容器法を用いることによりガラス化しないとされてきた様々な組成のガラス合成を実現した。本論文では、希土類酸化物 R_2O_3 ($R=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) を多量に含んだ組成に焦点を当て、希土類の含有量および希土類の種類が構造および物性に与える影響を調べ、組成、構造、物性の関係を体系的に評価することを目指した。</p> <p>無容器法を用いて $xR_2O_3-(100-x)B_2O_3$ ガラスを合成したところ、ガラス化範囲は、Figure 1 に示すようにすべての R に対して $x \geq 30$ まで拡大された。x の最大値は $R=Lu$ では 35 であったが、R^{3+} のイオン半径が増大するとともに増加し、$R=La, Pr, Nd$ では 63 に達した。</p> <p>ラマン散乱スペクトルより、希土類高含有組成 ($x \geq 50$) 中の 3 配位ホウ素はすべて架橋酸素を持たない孤立 BO_3 として存在していることを明らかとした。いくつかの $50R_2O_3-50B_2O_3$ ガラスの高エネルギー X 線回折より導出した全相関関数 $T(r)$ を比較したところ、$T(r)$ の形状にはほとんど差が見られなかったことから、同様のガラス構造をとっているものと推定できる。$50R_2O_3-50B_2O_3$ ガラスと同組成の RB_2O_3 結晶相はいくつかの多形をとる。それらの結晶構造から導出された $T(r)$ と $50R_2O_3-50B_2O_3$ ガラスの $T(r)$ を比較したところ、Figure 2 に示すように $NdBO_3$ の高温相 ($\nu-NdBO_3$) では第二配位圏を超える範囲まで形状が類似していた。これは、ガラス相において $\nu-NdBO_3$ 結晶に似た R^{3+} 周囲の原子配列が実現されていることを示唆している。この構造類似性が $x=50$ 付近の組成における、ガラス形成能を向上</p>			

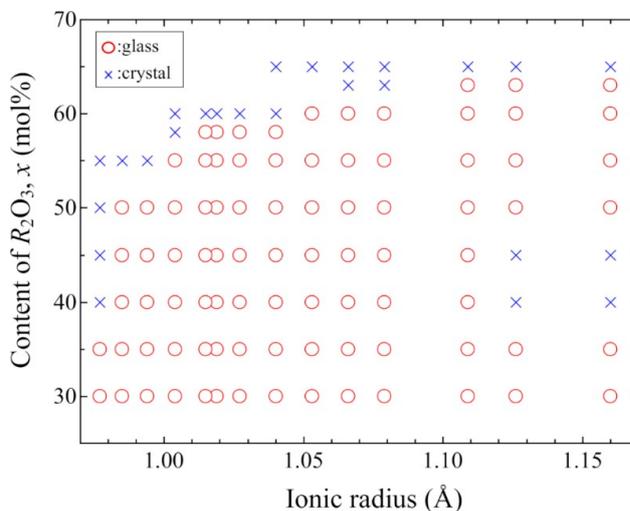


Figure 2-1 Glass-forming region of the $xR_2O_3-(100-x)B_2O_3$ binary system.

させたと考えられる。

50La₂O₃-50B₂O₃ ガラスおよび 50Y₂O₃-50B₂O₃ ガラスの ¹¹B 3QMAS NMR スペクトルより、BO₃ と BO₄ の両方のピークが高い分解能で確認された。したがって La₂O₃-B₂O₃ 二元系の先行研究^[1]やラマン散乱スペクトルにおいては、同定されなかった BO₄ がガラス中に存在していることが明らかとなった。また同組成比であり、ホウ素がすべて 3 つの BO₄ ユニットからなる B₃O₉⁹⁻ ユニットとして存在する YBO₃ 結晶との NMR パラメータおよびスペクトル形状の比較に基づくと、ガラス中の BO₄ は結晶中の BO₄ よりも非架橋酸素を多く持つと推定された。したがって、孤立 BO₄ や B₂O₇ 二量体などの小さな構造ユニットとして存在していることが示唆された。BO₃ がすべて孤立 BO₃ として存在することも考慮すると、これらの BO₄ が形成されることは合理的である。これらの結果から 50La₂O₃-50B₂O₃ ガラスおよび 50Y₂O₃-50B₂O₃ ガラスのような希土類高含有ホウ酸ガラスでは、BO₃ および BO₄ の両方が断片化されているため、通常ではガラス形成に寄与するべき三次元ネットワークを有していないものと結論付けた。

機械特性として $xR_2O_3-(100-x)B_2O_3$ ガラスのピッカース硬度 H_v およびヤング率 E を評価した。希土類ホウ酸塩ガラスのヤング率は、従来のアルカリホウ酸塩ガラスやアルカリ土類ホウ酸塩ガラスよりもはるかに高い値を示した。得られたヤング率を Makishima-Mackenzie の式^[2]により得られる計算値と比較したところ、計算値は実験値の 1/2 程度であり、大幅に過小評価する結果となった。この計算には BO₃ の解離エネルギーとして B₂O₃ ガラスから算出された値^[3]を使用しており、孤立 BO₃ には適用できない可能性が考えられる。そのため孤立 BO₃ に由来する非架橋酸素を含む BO₃ ユニットに適した新しい解離エネルギーの導出を検討した。その結果、新たに導出された解離エネルギーを適用することで計算精度を飛躍的に向上させることに成功した。したがって、非架橋酸素の生成はヤング率の向上に寄与しているものと考えられる。

磁気光学特性としてファラデー回転角の測定より、希土類ホウ酸ガラスのヴェルデ定数 V を評価した。特に Tb と Dy を含むガラスでは、市販の結晶を上回るような優れた特性を示した。これらを混合し、Tb₂O₃-Dy₂O₃-B₂O₃ 三元系とすることで、ガラス形成能がわずかながら向上し、希土類の総含有量が 60 mol% に達した。しかしながら、それらのヴェルデ定数は 58Tb₂O₃-42B₂O₃ ガラスを下回り、希土類イオンの混合がヴェルデ定数に与える有意な効果は見られなかった。この結果は、Tb³⁺濃度がファラデー効果を向上させる最も効果的な要因であることを示している。

参考文献

- [1] A. Masuno, T. Iwata, Y. Yanaba, S. Sasaki, H. Inoue, Y. Watanabe, *Dalton Trans.*, **48**, 10804–10811 (2019).
- [2] A. Makishima, J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids.*, **12**, 35–45 (1973).
- [3] S. Inaba, S. Fujino, K. Morinaga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**[12], 3501–3507 (1999).

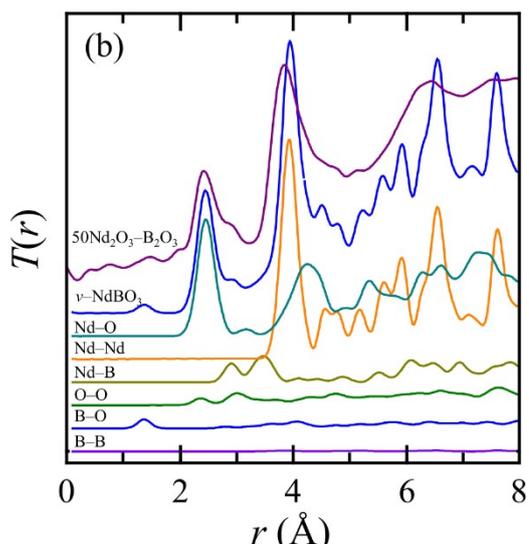


Figure 2 $T(r)$ of 50Nd₂O₃-50B₂O₃ glass. The calculated $T(r)$ and partial correlation functions of crystalline v -NdBO₃ are also shown.