

硫黄含有ホウケイ酸塩ガラスの作製と局所構造解析

朝日太郎・中山 享*・三浦嘉也**・難波徳郎**・山下 浩***・前川 尚***

*新居浜工業高等専門学校材料工学科, 792-8580 新居浜市八雲町 7-1

**新居浜工業高等専門学校生物応用化学科, 792-8580 新居浜市八雲町 7-1

***岡山大学環境理工学部環境物質工学科, 700-8530 岡山市津島中 3-1-1

****愛媛大学工学部応用化学科, 790-8577 松山市文京町 3

Preparation of $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass Systems and Local Structure Analysis

Taro ASAHI, Susumu NAKAYAMA,* Yoshinari MIURA,** Tokuro NANBA,**

Hiroshi YAMASHITA*** and Takashi MAEKAWA***

Department of Materials Engineering, Niihama National College of Technology, 7-1, Yagumo-cho, Niihama-shi, Ehime 792-8580

**Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Niihama National College of Technology,*

7-1, Yagumo-cho, Niihama-shi, Ehime 792-8580

***Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi 700-8530*

****Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Ehime University, 3, Bunkyou-cho, Matsuyama-shi 790-8577*

Ternary alkali borosilicate glasses containing sulfur were prepared by conventional melt quenching method, and their chemical bonding states were investigated based on X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and ^{29}Si , ^{11}B Magic Angle Spinning (MAS)-Nuclear Magnetic Resonance (NMR) measurement. The glass samples changed in color from blue to reddish brown due to the remaining sulfur and their glass compositions. These phenomena is closely related with the glass structure. From S2p photoelectron spectra, it can be seen that the sulfur exists with a negative charge in the glass. The formation of non-bridging oxygen components was observed from O1s photoelectron spectra of the glasses, which colored to brown and reddish brown. Furthermore, the signal of silicon atoms coordinated to the sulfur was detected in these glasses by the ^{29}Si MAS-NMR measurement. From these results, it was considered that sulfur atoms bonded silicon atoms at the formation range of non-bridging oxygen component, and the bond of silicon to sulfur in the glasses caused the change in the sample coloration.

[Received April 25, 2006; Accepted June 15, 2006]

Key-words : Sulfur, Borosilicate glass, XPS, MAS-NMR, Glass structure

1. 緒 言

ホウケイ酸ガラスは実用系ガラスの基本成分として、耐熱性や耐食性に優れた高級ガラスであるパイレックスガラスに代表される理化学用ガラスとして広く使用されている。また、溶融温度を比較的低くできることや耐放射線性にも優れていることから、各種高濃度放射性廃棄物のガラス固化処理プロセスの際に使用される系である^{1),2)}。加えて、溶融性にも優れており、 BaO などの屈折率を上げる成分を多量に添加できることから、光学用ガラスの基本成分としても重要である。更に、ホウケイ酸ガラスに少量の Al_2O_3 やアルカリ土類酸化物を添加した多成分ホウケイ酸ガラスは理化学用ガラスのほか、電気用ガラスや厨房用ガラスなどの多方面で使用されている。このように、幅広い分野で使用されるホウケイ酸塩ガラスはガラス工業的に重要な系であるが、板ガラスなどの基本成分であるソーダ石灰ガラスに比べて原料コストが上がることや、溶融時に B_2O_3 成分が揮発して組成の不均質や炉材の侵食の原因になるのが欠点である。更に分相しやすい性質があり、組成の選択によっては製品の均質性や耐食性などの特性が極端に低下する等の問題も生じる。このように、組成の制御が各種物性値に影響するため、ガラス構造と諸物性との相関についての知識が不可欠となり、これまでに、IR や Raman 測定などの各種分光法を用いてガラス構造の面から種々の研究が行われてきた。そのなかでも MAS-NMR を用いてホウ素やシリコン、酸素などガラス構成元素周辺の化学環境から構造モデルを推定する研究が幅広く行われ、

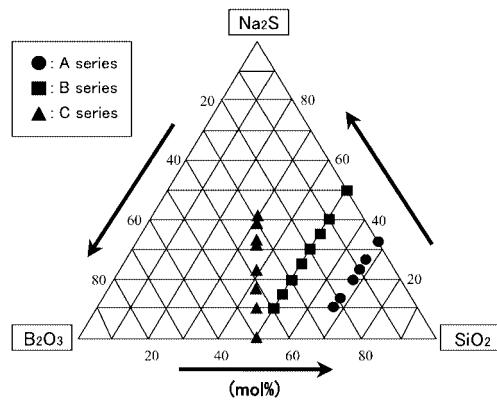
ガラス構造に関する種々の提案がなされてきた^{3)~12)}。

硫黄はガラス工業分野において、硫化物や硫酸塩の形でバッチに加えられ、着色剤や清澄剤として役割を果たしているが、多価元素でもあるため、ガラス中に残存する硫黄の存在状態は、その添加量・溶融条件・母体ガラスの塩基性度などの変化によって複雑に変化する。加えて、ガラス中の硫黄は微量であっても着色や微小泡発生の原因ともなるので、ガラス中の硫黄の定量や状態分析はガラス工業的にも重要な課題である。また、硫黄は周期律表において酸素と同族にあるため、ガラス網目構成成分ともなり得ることが知られており、セレン¹³⁾などほかのカルコゲナイト元素と同様、ガラス融体中での酸化還元平衡の変化によっては高分子形態を取ることもあり、ガラス中の存在状態についてはその化学結合状態と含めて不明な点が多いのが現状である。

これまでに著者らは、通常の大気雰囲気下での溶融急冷法を用いて系内に多量に硫黄を含有することのできる、アルカリ硫化物を出発原料とした $\text{Na}_2\text{S}-\text{SiO}_2$ 系や $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系のような二成分系オキシフルフィドガラスを対象にして、ガラス化の確認とガラス化範囲の決定、更にガラス中の残存硫黄の存在状態、硫黄がガラス構造に与える影響について、主として X 線光電子分光法と固体 NMR 測定を用いて種々の検討を行ってきた^{14),15)}。しかしながら、2 種類以上のガラス網目形成酸化物からなるホウケイ酸塩系ガラスにおける硫黄の存在状態については、融体中の酸化還元平衡からの議論が報告された例がある

Table 1. Batch Compositions of Glass Samples in the System of $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

		x / molar ratio
[A]	$(1-x)\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.7$
[B]	$(1-x)\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	$x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$
[C]	$x\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	$x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.9, 1.0, 1.2, 1.4$



が^{16)~18)}、残存硫黄によるガラスの着色現象やそれらの化学結合状態、また、ガラス構造に与える影響についての報告例はみられない。このことを踏まえて、本研究ではこれら 2 種類の網目形成酸化物を含むナトリウムホウケイ酸塩ガラスの修飾酸化物である Na_2O をアルカリ硫化物である Na_2S に置換した $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三成分系ガラスの作製を試み、そのガラス化範囲の決定と、組成による着色の変化とガラス中での硫黄の存在状態との相関について、主として X 線光電子分光法と固体 NMR 測定を用いて、ガラス構造の観点から考察したので報告する。

2. 実験方法

ガラス作製時の出発原料として SiO_2 (和光純薬工業製・特級試薬)、無水 B_2O_3 (ナカライテスク製・特級試薬)、アルカリ硫化物として無水 Na_2S (高純度化学製・純度99%) を用いた。作製したガラスのバッチ組成は $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ の三成分系となるようにし、表 1 に示すような組成の系列で試料を作製した。バッチ総量が 10 g になるように原料化合物を所定のモル比で秤量・混合し、大気中でフタ付きアルミナるつぼを用いて電気炉中 1350°C ([A], [B] 系列での $x=0$ 試料は 1400°C¹⁴⁾) で 20 min 溶融した後、融液をステンレス板上でプレス成形し、ガラス試料を作製した。作製したガラス試料を微細粉碎し、粉末 XRD 測定により結晶析出に伴う回折ピークの有無を確認し、ハローパターンのみが確認された透明で均質な試料について種々の測定を行った。また、いくつかのガラス試料については組成分析を行い、アルカリ金属成分については原子吸光法で、ホウ素と硫黄については ICP 発光分析法を、シリコンは蛍光 X 線分析を用いて各成分の含有量を求め、その成分比を算出した。

可視光領域の光吸収スペクトル測定は、日立 U-2000 形ダブルビーム分光光度計を用いて、厚さ約 1 mm のガラス試料において、空気を参照物質にして、350~800 nm の範囲を 100 nm/min のスキャニ速度で測定を行った。

XPS 測定には Fisons Instruments 製の S-Probe ESCA SSX-100S を使用した。励起 X 線には単色化した $\text{Al K}\alpha$ 線 (1486.6 eV) を用いた。ロッド状のガラス試料を 1.33×10^{-7} Pa 以下の超高真空中で破断して得られた新鮮表面に励起 X 線を照射し、放出される光電子の束縛エネルギーを測定した。光電子放出に

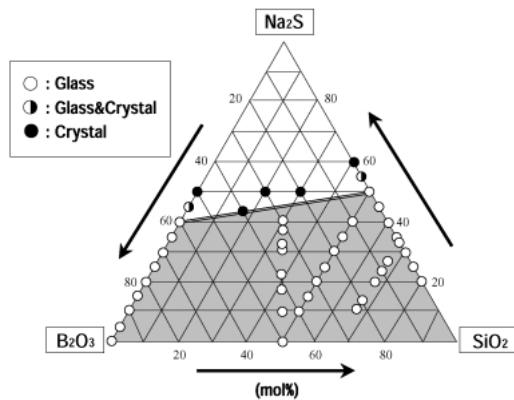


Fig. 1. Glass forming range for $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ systems.

伴う試料表面の不均一帯電は電子中和銃とニッケルメッシュクリーンの併用により平滑化を行った。束縛エネルギーは Au4f 軌道を基準に、真空槽内で数時間かけて堆積した不純物炭化水素の C1s を 284.6 eV として各スペクトルの束縛エネルギーの補正を行った¹⁹⁾。

^{29}Si , ^{11}B MAS-NMR 測定には日本電子製の JNM-CMX300 を用いた。化学シフトの基準は ^{29}Si ではテトラメトキシラン (TMS) と第二基準としてポリジメチルシラン (-34.11 ppm) を、 ^{11}B では $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ と第二基準として BPO_4 (-3.60 ppm) をそれぞれ用いた。また、共鳴周波数は ^{29}Si では 59.74 Hz, ^{11}B では 96.47 Hz, 90°パルス幅及びパルス遅延時間はそれぞれ 4.5 μs , 5 s とし、粉碎したガラス試料をシリコニア管に充填し、MAS 角度 4 kHz の回転数で回転させ、測定を行った。なお、 ^{29}Si MAS-NMR 測定の際には、前述の試料調製の際に緩和剤としてバッチ総量の 0.01~0.05 mass% の Fe_2O_3 を添加して作製したガラス試料を用いた。

3. 結果と考察

3.1 試料のガラス化範囲と着色の変化

今回作製した三つの系列のガラス試料は、いずれも粉末 XRD 測定から結晶析出に伴う回折ピークは観測されず、ハローパターンのみが確認された。なお、前報により $\text{Na}_2\text{S}-\text{SiO}_2$ 系ガラスと $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおけるガラス化範囲は、バッチ組成においてそれぞれ Na_2S 量が 50 (mol%) 以下と 40 (mol%) 以下の領域であることが確認されている^{14), 15)}。本研究での $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスにおいては、図 1 に示した三角線図上で、上記の 2 成分系ガラスにおけるガラス化限界の 2 点を結ぶタイライン以上の高アルカリ領域の組成においては結晶析出に伴う回折ピークが観測されることから、試料のガラス化はこれ以下のアルカリ組成領域で可能であることが判明した。

試料は組成の変化に対応して無色~淡青色~青色~茶褐色~赤茶色に着色が変化し、その様子を図 2 に示した。硫黄を含有したガラス試料における着色については、アルカリ硫化物の含有量が増加するにつれて、 $\text{Na}_2\text{S}-\text{SiO}_2$ 系ガラスの場合は茶褐色~赤茶色に、 $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの場合は無色~青色~赤茶色のように、組成に対応した着色の系統的变化がガラス中での硫黄の存在状態の変化とともに観測されることが判明している²⁰⁾。本系ガラスの場合も組成に対応した着色の変化が明瞭に観測されることから、硫黄周辺のガラス構造の変化によってガラス中での硫黄の存在状態が変化していることが予想される。硫黄によるガラスの着色については、Paul ら²¹⁾や Ahmed ら^{22)~24)}が硫

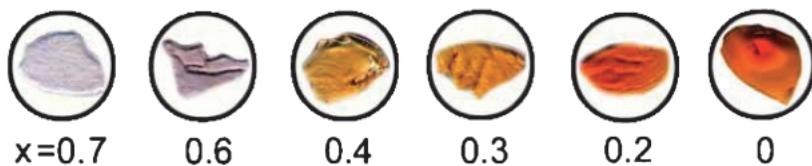
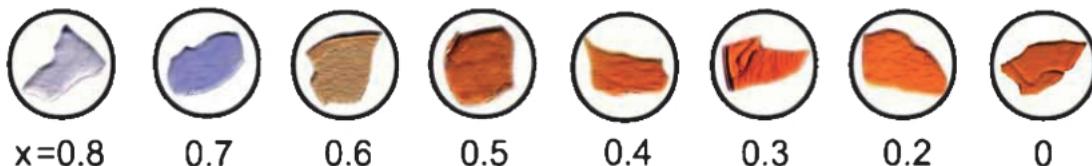
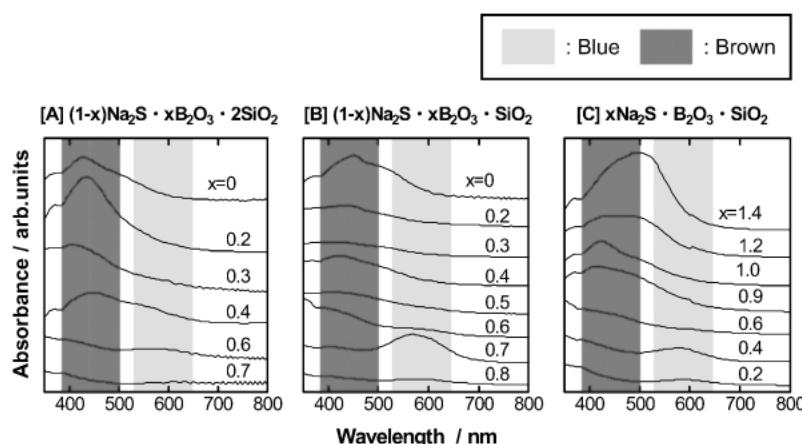
[A] $(1-x)\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses[B] $(1-x)\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ glasses[C] $x\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ glassesFig. 2. Sample coloration of $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass systems.

Fig. 3

Fig. 3. Optical absorption spectra for $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass systems.

Fig. 4. Chemical analysis contents of each component. (The solid line represents theoretical values.)

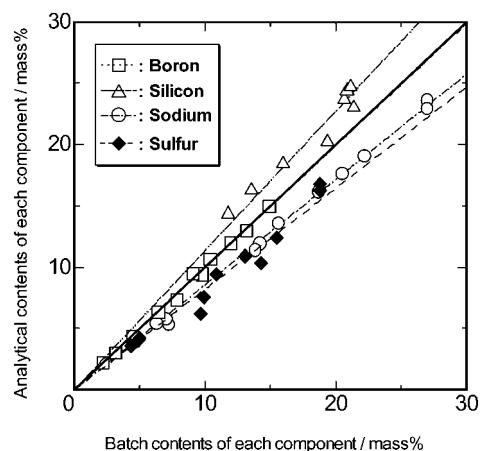


Fig. 4

黄を含有したアルカリホウ酸塩系ガラスを作製し、それらの光吸収スペクトル測定からガラス中での硫黄の存在状態に関連して考察を行っている。それによると、ガラス中での硫黄はガラス組成によって S_x , S_x^- , S_x^{2-} ($x=1 \sim 8$) 等の異なる分子種で存在しており、例えば青や緑に着色する低アルカリ組成のガラス試料中には、分子状硫黄の S_2 や S_2^- , S_3^- などが存在しており、赤や茶色に着色した高アルカリ組成のガラス試料中には多硫化物イオン (S_x^{2-}) が生成していると考察している。本系ガラスの光吸収スペクトルを図 3 に示した。図 2 に示した試料の着色の変化とこれらの結果を合わせると、本系ガラスにおいて淡青

色もしくは青色に着色するガラス試料では 585 nm 付近に吸収ピークがあり、彼らの結果を参考にすれば、このピークは S_3^- に帰属されるもので、これらのガラス中には主に S_3^- が生成していると考えられる。また、赤茶色に着色する組成のガラスでは 585 nm 付近のピーク強度が減少し、新たに 450 nm 付近にピークが出現しており、これはガラス中に生成した多硫化物イオンに帰属されるピークと考えられる。

ハローパターンのみが確認された試料のいくつかを化学分析して定量された各成分量をバッチ量と比較したものを図 4 に示した。ガラス中に残存する硫黄量はいずれの分析試料において

Table 2. Batch and Analytical Composition for Na_2S - B_2O_3 - SiO_2 Glass Systems. (Analytical Composition was Calculated from Cation Components Ratio by Chemical Analysis)

No.	Batch composition / molar ratio $x\text{Na}_2\text{S}$ $y\text{B}_2\text{O}_3$ $z\text{SiO}_2$	Batch / mol%			Analysis / mol%		
		Na_2S	B_2O_3	SiO_2	$\text{Na}_{2(\text{O},\text{S})}$	B_2O_3	SiO_2
A-1	$x=0.3$, $y=0.7$; $z=2$	10.0	23.3	66.7	7.4	21.5	71.1
A-2	$x=0.6$, $y=0.4$; $z=2$	20.0	13.3	66.7	16.5	12.7	70.8
A-3	$x=0.8$, $y=0.2$; $z=2$	26.6	6.7	66.7	22.7	6.6	70.6
B-1	$x=0.2$, $y=0.8$; $z=1$	10.0	40.0	50.0	8.2	38.8	53.0
B-2	$x=0.4$, $y=0.6$; $z=1$	20.0	30.0	50.0	15.8	27.9	56.2
B-3	$x=0.6$, $y=0.4$; $z=1$	30.0	20.0	50.0	24.8	19.0	56.2
B-4	$x=0.8$, $y=0.2$; $z=1$	40.0	10.0	50.0	34.3	9.3	56.3
C-1	$x=0.2$, $y=z=1$	9.0	45.5	45.5	7.8	45.2	47.0
C-2	$x=0.6$, $y=z=1$	23.0	38.5	38.5	19.7	36.7	43.6
C-3	$x=1.0$, $y=z=1$	33.4	33.3	33.3	27.9	33.2	38.9
C-4	$x=1.4$, $y=z=1$	41.2	29.4	29.4	34.4	30.3	35.2

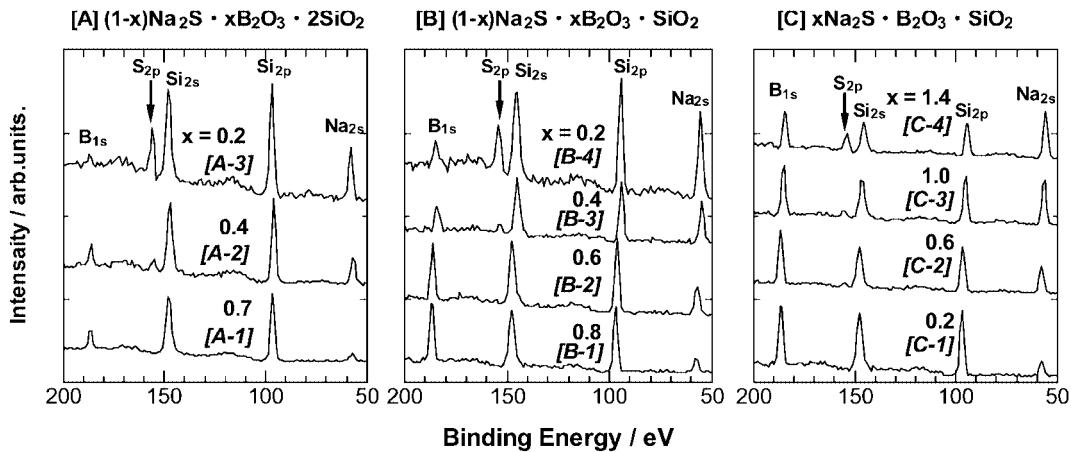


Fig. 5. XPS wide scan spectra for Na_2S - B_2O_3 - SiO_2 glass systems.

もバッチ組成から予想される含有量より減少しており、 Na_2S として系内に導入された硫黄の一部は揮発して酸素と置換していると考えられる。そのため、アルカリ金属成分とガラス網目構成力チオノン成分との化学量論比から算出される分析組成では、擬三成分系として Na_2S を $\text{Na}_2(\text{O}, \text{S})$ と表記することとし、その結果を表 2 に示した。図 4 で示したように、定量された各成分量は、バッチ量の 0.82~1.10 倍の値で非常に高い相関性を持って一次関数に回帰することができる。そのため、分析組成はアルカリ成分や硫黄の揮発による組成変動はあるが、本実験における着色やガラス構造などの系統的变化の傾向はバッチ組成と分析組成とでほぼ等しいとみなすことができ、以後の記載ではバッチ組成での表記を用いることで、分析組成における系統的变化の傾向を表すものとする。なお、表 2 に示した各試料については、合わせて蛍光 X 線測定からアルミニウム含有量を定量し、溶融時におけるアルミニウムイオンの混入についての検討を行った。その結果、試料中におけるアルミニウム含有量は 0~1.21 mass% の範囲で検出され、高アルカリ組成領域になるにつれて含有量が増加していく傾向であったが、この範囲でのアルミニウム含有量は本実験系でのガラス構

造に影響を与えることはないと判断した。

3.2 X 線光電子分光法と MAS-NMR 測定

図 5 に組成分析を行った各系列のガラス試料における XPS ワイドスキャンスペクトルを示した。50~200 eV の範囲の測定で、高エネルギー側から B_{1s} , S_{2p} , Si_{2s} , Si_{2p} , Na_{2s} スペクトルがそれぞれ観測される。 S_{2p} シグナルは、化学分析から検出される硫黄の含有量が 5 mass% 以下の場合には、装置の検出感度以下になるためピーク強度は微弱になる。また、アルミニウムの各軌道に起因するシグナル (Al_{1s} : 118 eV, Al_{2p} : 73~74 eV) はいずれのガラス試料においても観測されておらず、蛍光 X 線測定での測定結果を支持している。

図 6 に化学分析を実施した各系列ガラス試料の S_{2p} ナロースキャンスペクトルを示した。 S_{2p} シグナルはバッチ組成における Na_2S 添加量の増加に伴ってピーク強度が増大し、シグナルが検出できる試料におけるスペクトルのピーク位置は 161 eV 附近に観測されている。ガラス中での硫黄は溶融時の酸化還元条件により、(+6) 値~(-2) 値の範囲で原子価が変動して多様な存在状態を取りうることが予想される。 S^{6+} や S^{4+} のような高原子価状態では S_{2p} 軌道の光電子束縛エネルギーは S^0 にお

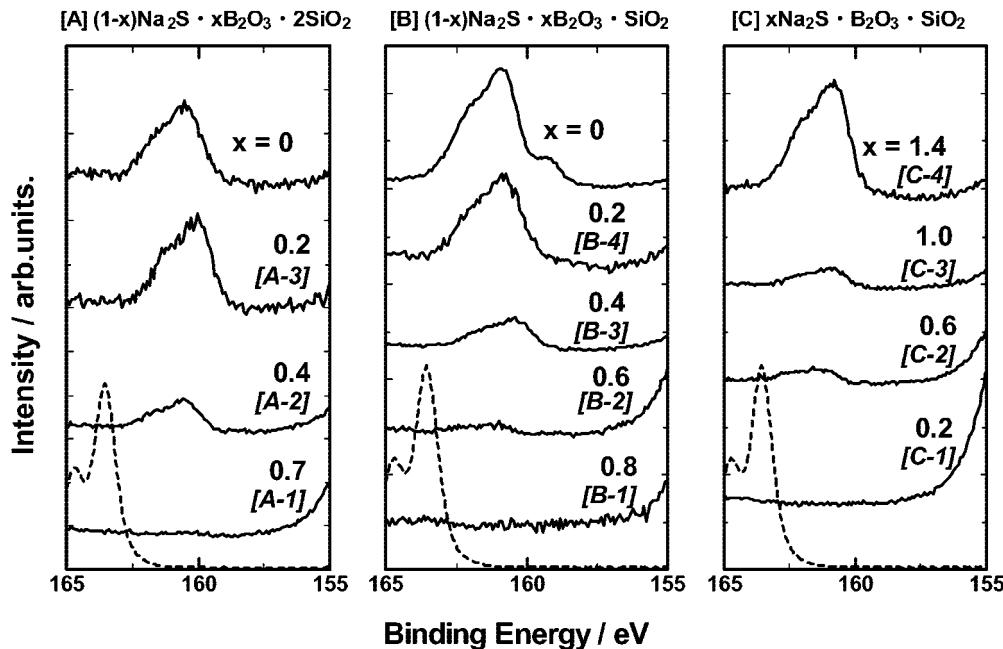


Fig. 6. S2p photoelectron spectra for $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass systems. (The broken line is S2p photoelectron spectrum for orthorhombic sulfur.)

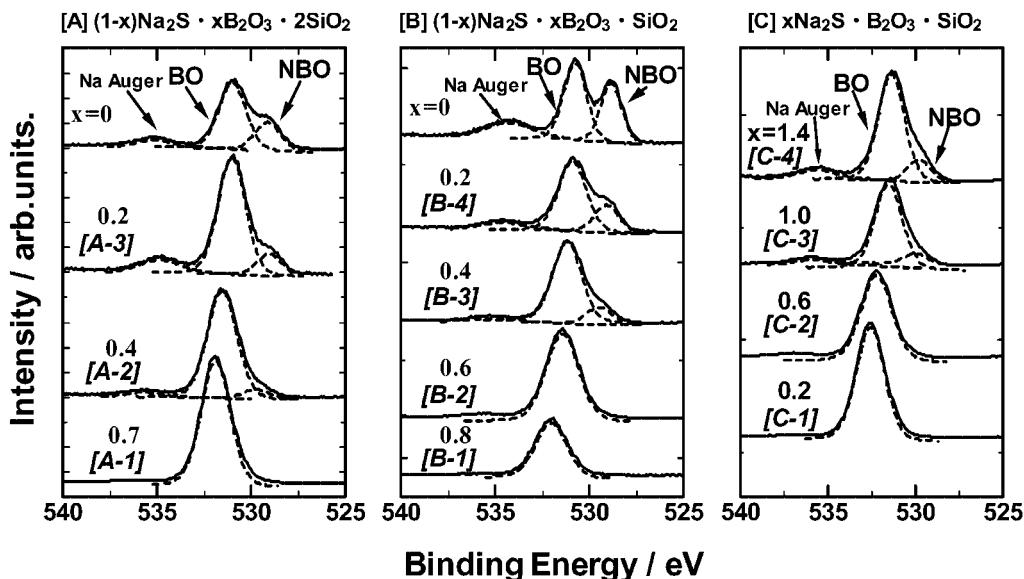
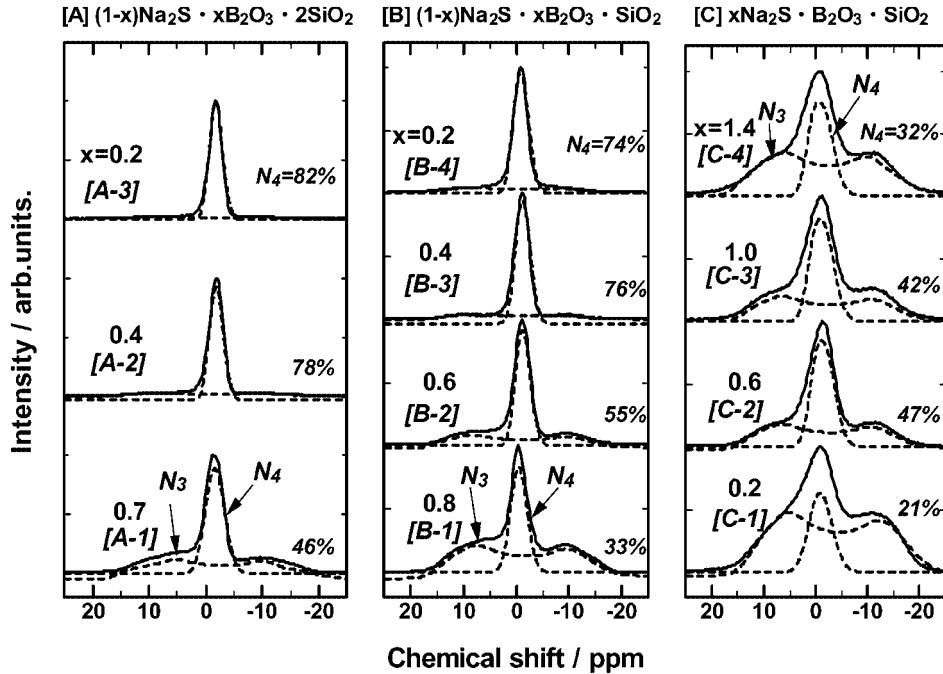


Fig. 7. O1s photoelectron spectra for $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass systems.

いて観測される値よりも高エネルギー側に出現し ($\text{S}^{6+} \approx 168.9$ eV, $\text{S}^{4+} \approx 166.6$ eV), 硫黄原子上の電荷密度の増大とともに低エネルギー側にシフトする。本系ガラスで観測される S2p 光電子束縛エネルギー値は斜方晶硫黄において観測される値 (≈ 164 eV) よりも低エネルギー側に出現し、硫化ナトリウムにおいて観測される値 (≈ 161.7 eV) に近接している。そのため、本系ガラス中での硫黄は S^{6+} や S^{4+} のような高原子価状態ではなく、単体硫黄よりも電荷密度の大きい低原子価状態で、更にイオン結合性の強い状態で存在していることが分かる。今回の XPS 測定から観測される組成変化に伴う S2p 光電子束縛エネルギーの差は、光吸収スペクトル測定からガラス中に存在すると予想される S_2^- や S_3^- のような低分子量のアニオン種と、

S_x^{2-} のような高分子量のアニオン種との電荷密度の差を表していると考えられるが、その差は 0.4 eV 程度とわずかである。

また、図 7 に各系列試料の O1s スペクトルを示した。スペクトルは Gauss-Lorentz 対称関数 (Gaussian:85%) を用いて適切な半値幅になるようにカーブフィッティングを行った。それらは最大二成分に分離することができ、高エネルギー側からそれぞれ架橋酸素 (BO) 成分、非架橋酸素 (NBO) 成分に帰属することができる (535 eV 付近のピークは Na Auger に帰属される)。著者らのこれまでの研究から、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスと同様に $\text{Na}_2\text{S}-\text{SiO}_2$ 二成分系ガラスにおいても、アルカリ硫化物である Na_2S を SiO_2 に添加した場合には NBO が生成し、 Na_2S 添加量とともに NBO 成分も増加するこ

Fig. 8. ^{11}B MAS-NMR spectra for $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass systems.

とが XPS 測定から確認されている¹⁴⁾。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 二成分系ガラスでの Na_2O の一部を B_2O_3 に置換したホウケイ酸ガラス系では、 $[\text{BO}_3]$ 平面三角形ユニットが基礎組成ガラス中の NBO ($\text{Si}-\text{O}^- \cdots \text{Na}^+$) を引付けて $[\text{BO}_4]$ 四面体ユニットを生成し、NBO 成分を減少させ、ガラス網目構造の切断個所を閉じていくことにより化学的耐久性が向上するとされている²⁵⁾。本実験系においても、[A] 系列や [B] 系列のように $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{SiO}_2$ 二成分系から Na_2S を B_2O_3 に順次置換していくと、それに伴って O1s スペクトルにおける NBO 成分の面積強度が減少していく傾向がみられた。これは、 Na_2S を SiO_2 に添加して生じる NBO が、置換される B_2O_3 中の $[\text{BO}_3]$ 平面三角形ユニットから $[\text{BO}_4]$ 四面体ユニットへの変換に使用されていることに起因している。また、 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 二成分系に Na_2S を順次添加していく [C] 系列の試料においては、 Na^+ の添加によって生じる NBO はガラス中の $[\text{BO}_3]$ 平面三角形ユニットを $[\text{BO}_4]$ 四面体ユニットへ変換するために使用されているため、[C-1], [C-2] 試料のように Na_2S 添加量が少ない組成領域においては NBO 成分が観測されないと考えられる。 Na_2S 添加量が多い組成領域の [C-3], [C-4] 試料においては、加えられた Na^+ が $[\text{BO}_4]$ 四面体ユニットの生成の飽和とともに NBO 生成に使用され、スペクトル中に NBO 成分が観測されることになる。

図 8 には ^{11}B MAS-NMR 測定の結果を示した。スペクトルは 4 配位ホウ素に帰属される 0 ppm 付近のシャープなピークと、3 配位ホウ素に帰属される $-20 \sim +20$ ppm 付近のプロードなピークから構成される。これらのスペクトルを核四極子の非対称性を考慮してピーク分離を行い、4 配位ホウ素の割合 (N_4) を算出し、その値を図中に示した。 B_2O_3 置換量の少ない [A] 系列での [A-2], [A-3] 試料、[B] 系列での [B-3], [B-4] 試料においては N_4 値が大きくなっているが、ガラス中には $[\text{BO}_4]$ 四面体ユニットが多く生成していることが予想される。更に、 B_2O_3 置換量の増加とともに O1s スペクトルにおける NBO 成分比が減少することから、ガラス中の NBO は置換された B_2O_3 中

の $[\text{BO}_3]$ 平面三角形ユニットを $[\text{BO}_4]$ 四面体ユニットへ変換するために使用されており、観測される NBO 成分は $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が切断されて生じる NBO ($\text{Si}-\text{O}^- \cdots \text{Na}^+$) に相当するものだと考えられる。また、[C] 系列においては、 Na_2S の添加量とともに N_4 値が増大し、その後減少に転じる傾向がみられた。これは、添加された Na_2S によって生じた NBO 成分が $[\text{BO}_4]$ 四面体ユニット生成のために使用され、 N_4 値が最大値に達すると $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ 結合の切断が生じ、 $[\text{BO}_4]$ 四面体ユニットが減少するためだと考えられる。そのため、この系列において観測される NBO 成分は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が切断されて生じる NBO ($\text{Si}-\text{O}^- \cdots \text{Na}^+$) と $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ 結合が切断されて生じる NBO ($\text{B}-\text{O}^- \cdots \text{Na}^+$) とが混在した NBO が観測されていると予想される。

図 9 には ^{29}Si MAS-NMR 測定の結果を示した。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系酸化物ガラスにおける修飾酸化物を硫化物に置換した $\text{Na}_2\text{S}-\text{SiO}_2$ 二成分系ガラスにおいては、 SiO_4 四面体ユニット中のシリコンに帰属されるピーク（図中の Q_n , n : 架橋酸素数）とともに、その低磁場側に新たなピーク（図中の ●）が観測され、これらは酸素と硫黄を同時に配位したシリコンに帰属されるシグナルであることが判明している¹⁴⁾。 Na_2S 添加量の増加とともにシグナルのピーク強度は増大しており、硫黄を配位したシリコンが系内で増加していることが分かる。XPS 測定から得られる O1s スペクトルにおいて BO 成分のみが観測される試料においては $-100 \sim -110$ ppm 付近にケミカルシフトを持つシグナルが確認され、これらは Q_4 に帰属されるピークと考えられる。NBO 成分が観測される試料においては、 Q_4 シグナルの出現する低磁場側に新たに Q_3 , Q_2 , Q_1 , Q_0 シグナルが出現するようになり、 Na_2S の添加とともに Q_4 からなる SiO_2 網目構造が、NBO を伴った SiO_4 四面体から構成される開放的な網目構造に変化していることを示している。

3.3 ガラス構造と着色の相関性

図 10 には、組成による NBO 成分の生成領域と試料の着色系統との相関を示した。BO 成分のみが観測される組成領域では試料は無色～淡青色～青色～褐色系の着色となり、BO と NBO

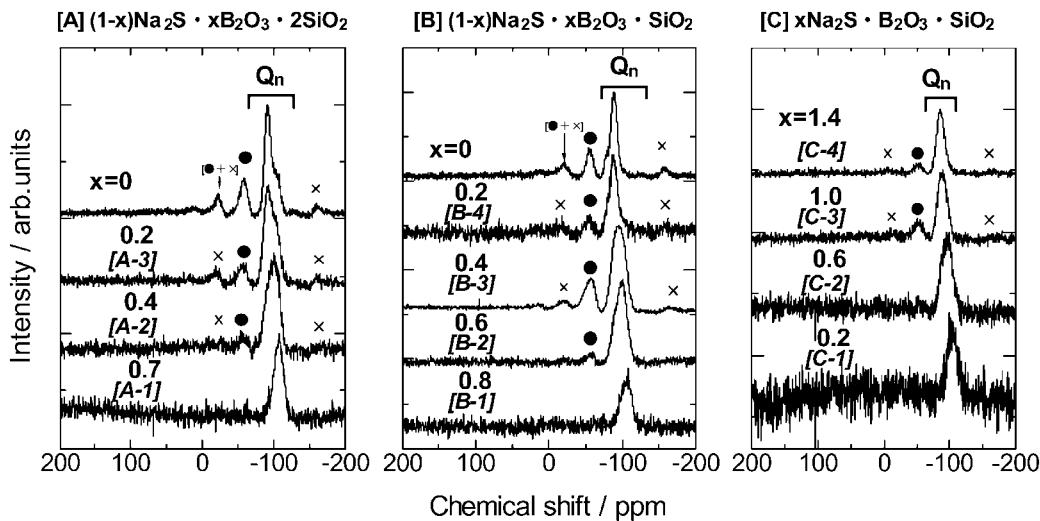


Fig. 9. ^{29}Si MAS-NMR spectra for $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass systems. (\times marks in figure represent spinning side band.)

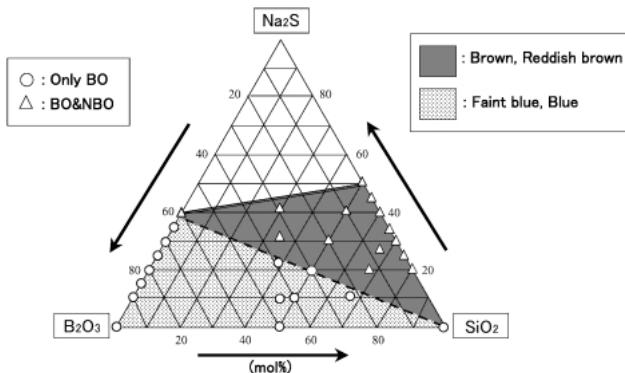


Fig. 10. Non-bridging oxygen forming range for $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass systems.

成分が同時に観測される組成領域の試料は茶褐色～赤茶色系の着色をしており、ガラス試料中のNBO成分の有無により試料の着色系統が変化していることが分かる。更に、NBO成分が観測される組成領域の試料（図中の△）においては、硫黄を配位したシリコンに帰属されるシグナルが観測され、BO成分のみ観測される組成領域の試料（図中の○）ではそれらのシグナルは観測されていない。これらの結果を対応させ、ガラス構造的に考察すると、シリコンと硫黄の結合はガラス中で化学結合が開放的になる部位が存在する場合に生成し、このシリコン-硫黄結合の有無が試料の着色の変化に大きく影響していることが考えられる。図11にはガラス構造のモデルを示した。 Na_2S 添加量が少ない組成領域では、開放部位のない連続したガラス網目構造のため硫黄はガラス網目構成カチオンと結合せず、低分子量の硫黄アニオン種としてガラス網目空孔中に存在し、淡青色や青色系の着色を生じる（図中の[2]）。更に Na_2S 添加量を増すと、ガラス構造として開放的な部位が生成するので、硫黄は非架橋状態でガラス網目構成カチオンと結合することが可能となり、その結果、茶褐色系の着色を生じる（図中の[3]）。この場合、ガラス網目構成成分である B_2O_3 と SiO_2 の酸性度は B_2O_3 の方が大きくなる²⁶⁾、分極率の大きい Na_2S は SiO_2 成分との親和性が大きくなり、ガラス中にはシリコン-硫黄結合の方が

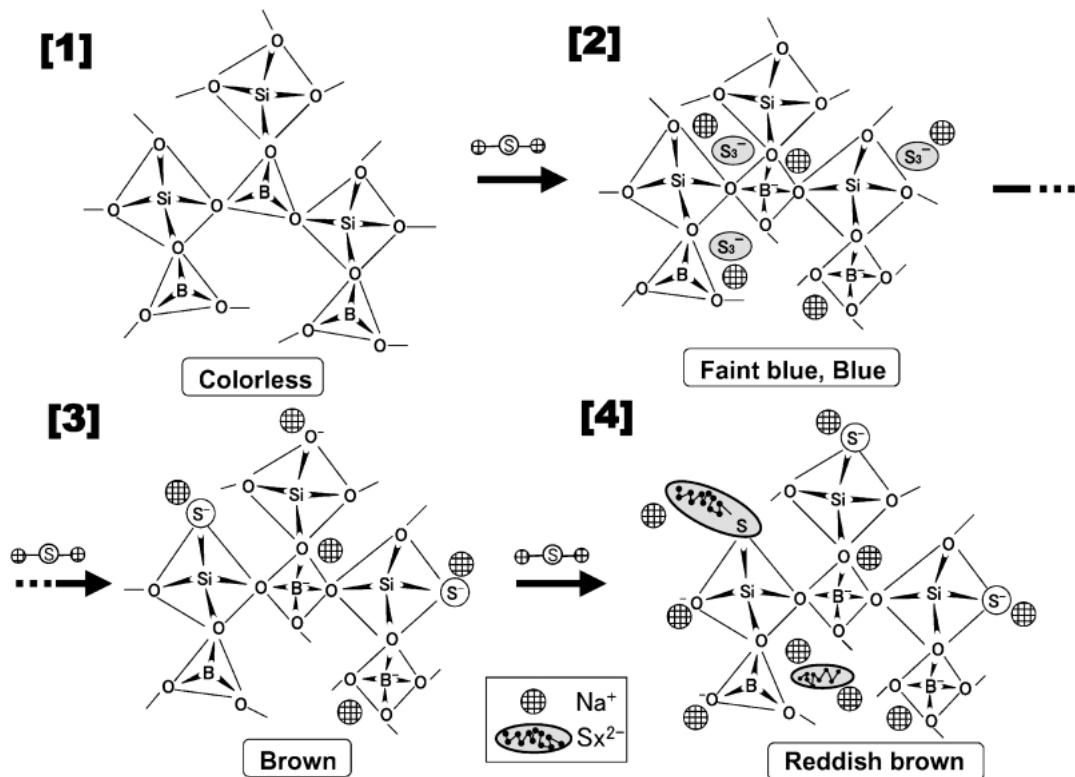
ホウ素-硫黄結合よりも多く生成していると予想される。より高アルカリ領域まで Na_2S 添加量が増大すると、ガラス構造がさらに開放的になるため多硫化物イオン（: S_x^{2-} ）のような分子サイズの大きいアニオン種がガラス中に生成することも可能となり、これらの存在が赤茶色系の着色を生じる原因と考えられる（図中の[4]）。これらはアルカリイオンを配位してガラス網目空孔に存在するか、ガラス網目構成カチオンとNBO部位で配位していることが予想されるが、光吸収スペクトルや $\text{S}2\text{p}$ スペクトル測定からは、系内に存在する硫黄アニオン種の詳細な分子構造の同定や、ガラス網目構成成分と配位した硫黄の含有量を定量することは困難であり、さらなる検討が必要であると考えられる。

4. 結論

通常の溶融急冷法でアルカリ硫化物を出発原料として用いた $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三成分系ガラスの作製を試み、そのガラス化領域を決定することができた。化学分析の結果から、作製したガラス試料中には硫黄が残存しており、その残存量とガラス組成に対応した着色の系統的变化が観察された。 $\text{S}2\text{p}$ スペクトルから、系内の硫黄はイオン結合性の高い低原子価状態で存在していることが判明した。また、 $\text{O}1\text{s}$ スペクトルから、非架橋酸素成分が観測できる組成領域の試料については、架橋酸素成分のみ観測される組成領域の試料と比較して着色系統の変化がみられることが判明した。更に、 ^{29}Si MAS-NMR測定から、非架橋酸素成分が生成する組成領域の試料においては、ガラス中に硫黄を配位したシリコンに帰属するピークが観測されることが併せて確認できた。これらの結果から、 Na_2S 添加量の少ない組成領域では、硫黄はガラス網目構成カチオンと結合せず網目空孔中に存在するが、 Na_2S 添加量が多くなる組成領域ではガラス構造が開放的になるため非架橋酸素部位がガラス中に生成し、その結果ガラス網目構成カチオンに硫黄が配位するようになる。この硫黄とガラス網目構成カチオンとの結合の有無が、試料の着色の系統的变化に大きく関係していると考えられる。

References

- 1) Plodinec, F. L., *Glass Tech.*, Vol. 41, pp. 186-192 (1972).
- 2) Kamizono, H., Kikkawa, S., Togashi, Y. and Tashiro, S., *J.*

Fig. 11. Structural models of $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses.

- Am. Ceram. Soc.*, Vol. 72, pp. 1438–1440 (1989).
- 3) Yun, Y. H. and Bray, P. J., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 111, pp. 67–76 (1978).
 - 4) Yun, Y. H., Feller, S. A. and Bray, P. J., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 33, pp. 273–277 (1979).
 - 5) Xiao, S. Z., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 45, pp. 29–38 (1981).
 - 6) Dell, W. J., Bray, P. J. and Xiao, S. Z., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 58, pp. 1–16 (1983).
 - 7) Bunker, B. C., Tallant, D. R., Kirkpatrick, R. J. and Turner, L. G., *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 31, pp. 30–41 (1990).
 - 8) El-Damrawi, G., Muller-Warmuth, W., Doweidar, H. and Gohar, I. A., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 146, pp. 137–144 (1992).
 - 9) Mackenzie, J. W., Bhatnagar, A., Bain, D., Bhowmik, S., Parameswar, C., Bundhwani, K., Feller, S. A., Royle, M. L. and Martin, S. W., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 177, pp. 269–276 (1994).
 - 10) Martin, S. W., Mackenzie, J. W., Bhatnagar, A., Bhowmik, S., Feller, S. A. and Royle, M. L., *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 36, pp. 82–88 (1995).
 - 11) Bhasin, G., Bhatnagar, A., Bhowmik, S., Stehle, C., Affatigato, M., Feller, S., Mackenzie, J. and Martin, S., *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 39, pp. 269–274 (1998).
 - 12) Martens, R. and Muller-Warmuth, W., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 265, pp. 167–175 (2000).
 - 13) Schreiber, H. D. and Schreiber, C. W., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 155, pp. 209–220 (1993).
 - 14) Asahi, T., Ino, T., Miura, Y., Nanba, T. and Yamashita, H., *Ceram. Soc. Japan*, Vol. 106, pp. 150–154 (1998) [in Japanese].
 - 15) Asahi, T., Miura, Y., Yamashita, H. and Maekawa, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 110, pp. 576–582 (2002) [in Japanese].
 - 16) Schreiber, H. D., Kozak, S. K., Leonhard, P. G. and McManus, K. K., *Glastech. Ber.*, Vol. 60, pp. 389–398 (1987).
 - 17) Schreiber, H. D., Kozak, S. K., Leonhard, P. G., McManus, K. K. and Schreiber, C. W., *Glastech. Ber.*, Vol. 61, pp. 5–11 (1988).
 - 18) Schreiber, H. D., Kozak, S. K., Schreiber, C. W., Wetmore, D. G. and Riethmiller, M. W., *Glastech. Ber.*, Vol. 63, pp. 49–60 (1990).
 - 19) Matsumoto, S., Miura, Y., Nanba, T. and Osaka, A., *Proc. 17th Int. Congr. Glass*, Vol. 3, pp. 72–77 (1995).
 - 20) Hanada, T., Soga, N. and Kunugi, M., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 21, pp. 65–72 (1976).
 - 21) Paul, A., Ward, A. and Gomolka, S., *J. Mater. Sci.*, Vol. 9, pp. 1133–1138 (1974).
 - 22) Ahmed, A. A., El-Shamy, T. M. and Sharaf, N. A., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 30, pp. 225–228 (1978).
 - 23) Ahmed, A. A., El-Shamy, T. M. and Sharaf, N. A., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 33, pp. 159–167 (1979).
 - 24) Ahmed, A. A., El-Shamy, T. M. and Sharaf, N. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 63, pp. 537–542 (1980).
 - 25) Yamane, M., “Garasu-Kougaku Handbook,” Asakura Shoten (1999) pp. 19–21 [in Japanese].
 - 26) Yokokawa, T. and Kohsaka, S., *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 24, pp. 167–169 (1979).