

Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅系ガラスの局所構造

無機材料化学研究室 大 09-132 赤澤 稔生

1.緒言

P₂O₅ を主成分とするガラスはガラス転移温度が低い、熱膨張率大きい、また非線形光学係数が小さい、様々な成分をよく溶解するなどの特性を持つことからレーザー材料のホストガラスや光学ガラスなどの機能性ガラスとして利用されているが、化学的耐久性が低く、用途によっては使用が限られてくる。その改善策として Al₂O₃ を加えることが一般的である。添加する Al₂O₃ の量によりガラス転移温度や熱膨張率などの物性が変化することがよく知られている¹⁾。一般にガラスは液体としての本性に由来して、構成成分をほぼ任意に、また連続的に変えることができる特徴があり、諸物性を連続的に変化させることが可能である。しかし P₂O₅ ガラスに Al₂O₃ とアルカリ成分の Na₂O を加えた Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅ 系ガラスの物性と組成の間には加成性が見られず、ガラス構造が組成によって複雑に変化することが推測される。Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅ 系ガラス中で Al³⁺ イオンは 4, 5, 6 の酸素配位数をとることが²⁷Al マジック角回転核磁気共鳴(MAS-NMR)により確認されており²⁾、これが複雑なガラス構造の一因であり、Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅ 系ガラスの物性を興味あるものになっている。

これまでに分光学的手法や分子動力学法によるシミュレーション³⁾などにより数多くの成果が発表されてきたが、Al³⁺ イオンに配位する酸素の結合状態や Al-O 多面体とフォスフェート鎖との連結様式、Na⁺ の構造的役割など、依然として不明な点も多い。そこで本研究では²⁷Al および³¹P MAS-NMR と X 線光電子分光法(XPS)により Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅ 系ガラス中の各イオンの電子状態から、化学結合状態や局所構造について考察を行った。

2.実験

ガラス作製

出発原料には特級試薬の NH₄H₂PO₄, Al₂O₃, Na₂CO₃ を用いた。作製したガラス組成は 50Na₂O · xAl₂O₃ (50-x)P₂O₅ (x=0~16), (50-y)Na₂O yAl₂O₃ 50P₂O₅ (y=0~10)であり、それぞれを series I, IIとした。原料化合物をバッチ量が 10 g になるように所定のモル比で秤量・混合し、アルミナ坩堝を用いて、アンモニアを除去するために電気炉中で 250°C, 15 時間前処理加熱を行った。その後、アルミナ製の蓋をして、900~1250°Cまで昇温し、その温度で 15 分間熔融した。熔融後、融液をステンレス板上でプレス成形してガラス試料を作製した。

固体 MAS-NMR 測定

NMR スペクトル測定には、Varian 製 UNITY INOVA300 型核磁気共鳴分光装置を用い、共鳴磁場は 7.05 T で測定した。²⁷Al NMR の測定には観測周波数 78.16 MHz, 試料回転数 4.5 kHz の MAS 法を用い、積算回数は 1000 回とした。化学シフトの基準物質には、1M AlCl₃ 水溶液(0 ppm)を用いた。また、パルス系列にはシングルパルス法を使用し、パルス幅は 2.3 μs, パルス繰り返し時間は 1 s とした。³¹P NMR の測定には観測周波数 121.42 MHz, 試料回転数 4.5 kHz の MAS 法を用い、積算回数は 64 回とした。化学シフトの基準物質には H₃PO₄(0 ppm)を用い、第二基準として NH₄H₂PO₄(1 ppm)を用いた。また、パルス系列にはシングルパルス法を使用し、パルス幅は 2.7 μs, パルス繰り返し時間は 60 s とした。

XPS 測定

XPS 測定には Fisons Instruments 製 S-Probe ESCA (SSX-100S)を使用した。超高真空中で破

断した試料の清浄表面に単色化した Al-K α 線を照射して光電子スペクトルを測定した。測定の間、試料の上方約 1mm に Ni メッシュスクリーンを置き電子シャワーを浴びせ帯電中和を行った⁴⁾。

3.結果と考察

まず Al³⁺イオンの配位構造を解析するために ²⁷Al MAS-NMR 測定を行った。Fig.1 に 50Na₂O · xAl₂O₃ (50-x)P₂O₅ ガラス試料(series I)の ²⁷Al MAS-NMR スペクトルを示す。スペクトル中には 45, 15, -16 ppm 付近にピークが見られ、高周波数側からそれぞれ 4, 5, 6 配位の Al³⁺イオンに帰属できる^{2), 5)}。x=2~6 までは主に 6 配位のピークのみであったが、x=6 以降からはっきりと 4 および 5 配位のピークが出現し、その後 4 配位のピークは増加し 6 配位のピークは減少していた。x=16 ではほとんどが 4 配位となっている。酸化物の場合、ガラス形成能による分類では、①単独でガラス化する網目形成酸化物、②単独ではガラス化せずガラス網目間に入り、性質に影響を及ぼす網目修飾酸化物、③単独ではガラス化せず組成によってはガラス網目を形成したり修飾酸化物としてのほたらきもし得る中間酸化物の 3 つに分類される⁹⁾。一般に Al₂O₃ は中間酸化物に分類され、ガラス中で 4 配位をとる場合はガラス網目を形成し、一方 6 配位の場合は網目修飾酸化物としてはたらく。つまり series I の場合 Al³⁺イオンの構造的役割は、低 Al₂O₃ 含有領域では網目修飾酸化物として、高 Al₂O₃ 含有領域では網目形成酸化物としてそれぞれ物性に影響を及ぼすと考えられる。series II の場合、²⁷Al MAS-NMR によるスペクトルには -16 ppm にピークのみがみられるので Al³⁺イオンの配位数は 6 で変化せず、常に網目修飾酸化物としてはたらくと考えられる。

次に P⁵⁺イオンの配位構造を解析するために ³¹P MAS-NMR 測定を行った。Fig.2 に 50Na₂O · xAl₂O₃ (50-x)P₂O₅ ガラス試料(series I)の ³¹P MAS-NMR スペクトルを示す。18 と -40 ppm 付近に見られるピークはスピニングサイドバンドで、x=0 での -20 ppm のピークが ³¹P のメインピークである。メインピークは Al₂O₃ 含有量の増加に伴い高周波数側に新たなピークが出現し増大するとともに高

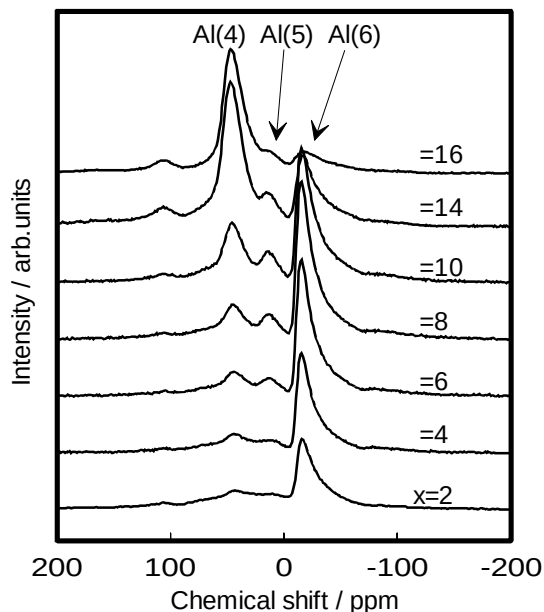


Fig.1 ²⁷Al MAS-NMR spectra for 50Na₂O · xAl₂O₃ (50-x)P₂O₅ glasses.

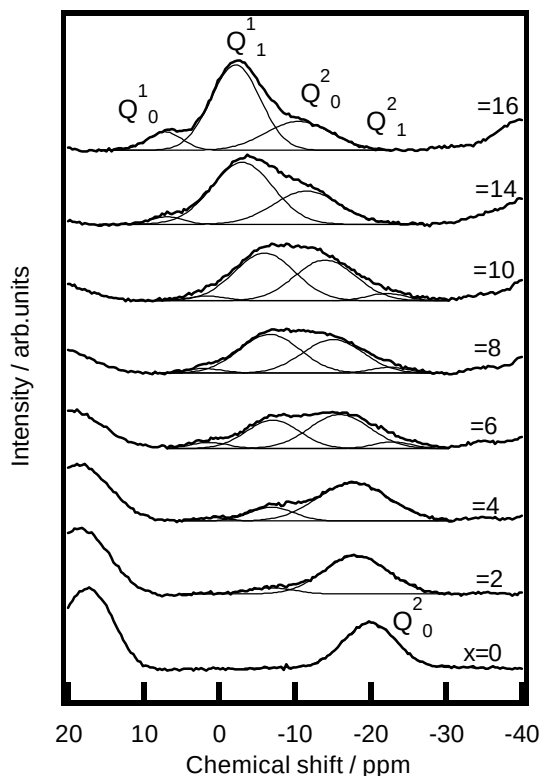


Fig.2 ³¹P MAS-NMR spectra for 50Na₂O · xAl₂O₃ (50-x)P₂O₅ glasses.

周波数側にシフトしていた。メインピークはガウス関数を用いた分離ではピークの形状により最大で4つのピークに分離できた。分離したピークは一般に Q_m^n で表記される構造ユニットに帰属される。ここで、 n は PO_4 ユニット中における P-O-P 架橋の数であり、 m は P-O-Al 架橋の数である。ピークの帰属に関しては、ガラスおよび結晶で報告されている化学シフトの値²⁾に基づき、低周波数側から Q_2^1 , Q_0^2 , Q_1^1 , Q_0^1 に帰属した。

Fig.3 に $50Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot (50-x)P_2O_5$ ガラス試料 (series I) の ^{31}P Q_m^n ピークの面積強度比を示す。また図中の点線は、 Al^{3+} イオンの配位数が Al_2O_3 含有量に関わらず 6 で一定と考えた構造モデルから算出した Q_m^n 構造ユニットの存在比である。注目すべき点は Q_0^2 , Q_1^1 とともに $x=6$ まで実測値は算定値に比較的良好に一致しているが、 $x=6$ を越えると算定値から離れていくこと、 Q_0^1 が構造モデルから推測されるようには増加しないことである。第一の点に関して、 $x=6$ までは ^{27}Al MAS-NMR の解析結果より Al^{3+} イオンの配位数が主に 6 であることから、実測値が算定値に一致することは矛盾せず、P-O-P から P-O-Al への置換は選択的に Q_0^2 で起こり Q_1^1 が生成されると考えられる。 $x>6$ ではガラス中における PO_4 ユニットの存在量が少なくなっていることから、 PO_4 ユニットに二つの Al^{3+} イオンが結合する Q_2^1 も Q_1^1 と同時に生成されると考えられる。ただし Q_2^1 は Q_0^2 とほぼ同じ化学シフト値を示すことから Q_0^2 に帰属したピークに含まれていることが予想され、その結果 Q_0^2 の減少の割合と Q_1^1 の増加の割合は緩やかになると考えられる。第二の点の Q_0^1 が構造モデルから推測されるようには増加しないことに関しては、 Al^{3+} イオンの酸素配位構造が 6 から 4 へと変化することが関係していると考えられる。ナトリウムシリケートガラス中で Al_2O_3 を添加すると Al^{3+} イオンは $[AlO_4]^{2-}$ 四面体を形成し、電荷補償のために Na^+ イオンを伴いそのとき、Si-O-Na で表される末端酸素の非架橋酸素(NBO)がひとつ消滅すると考えられている。フォスフェートガラス中で $[AlO_4]^{2-}$ 四面体には電荷補償のはたらきをする Na^+ イオンが伴うことは、井上らの分子動力学シミュレーションを用いた研究³⁾でも報告されており、4 配位の Al^{3+} イオンが存在するときシリケートガラスと同様の構造変化が起きているとするならば、 $[AlO_4]^{2-}$ 四面体には電荷補償のはたらきをする Na^+ イオンが伴い、NBO の割合は減少するので、 PO_4 ユニットに 2 つの NBO が存在する Q_0^1 は存在しなくなると考えられる。

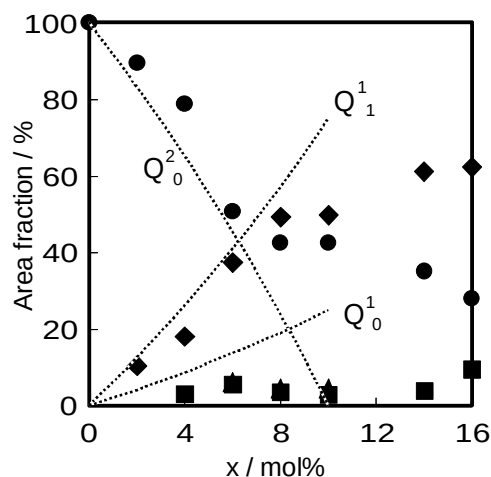


Fig.3 Area fraction of ^{31}P Q_m^n units as a function of x for $50Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot (50-x)P_2O_5$ glasses. Dotted lines are calculated ones for Q_m^n units. (▲: Q_2^1 , ●: Q_0^2 , ◆: Q_1^1 , ■: Q_0^1)

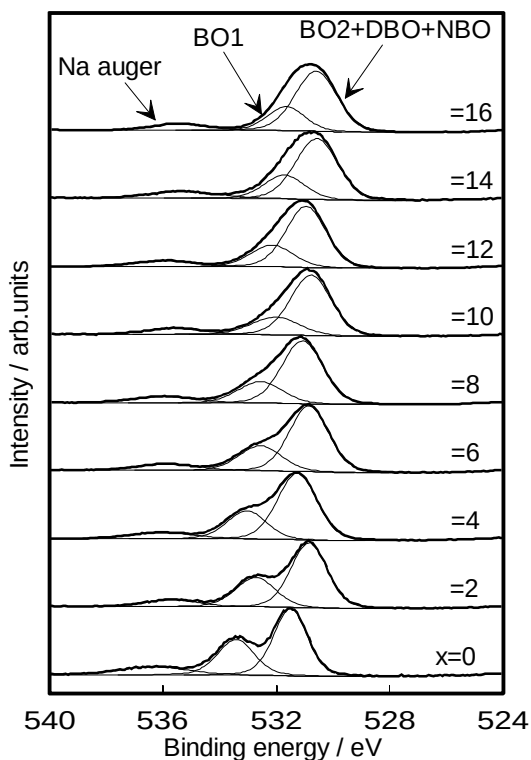


Fig.4 O1s photoelectron spectra for $50Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot (50-x)P_2O_5$ glasses.

次に酸化物イオンの状態について解析するためにXPS測定を行った Fig.4に $50\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス試料(series I)の O1s 近傍の XPS 光電子スペクトルを示す。スペクトル中には Na auger と O1s シグナルが見られる。O1s シグナルはその形状から2本のピークに分離し、高エネルギー側のピークを P-O-P の架橋酸素(BO1)に、低エネルギー側のピークを P-O-Al の架橋酸素(BO2), P=O の二重結合酸素(DBO), P-O-Na の非架橋酸素(NBO)それぞれが混在したものに帰属した。 Al_2O_3 含有量の増加に伴い、O1s シグナルは全体として低エネルギー側にシフトした series I では、 Al_2O_3 含有量の増加に伴い電子供与性(ルイス塩基度)の小さい P_2O_5 成分が減少することで、ガラス系のルイス塩基度は増加し酸化物イオン上の外殻電子密度が増加する。その結果、内殻電子(O1s)と原子核との間のクーロン相互作用が減少し、O1s 束縛エネルギーは小さくなる。またシグナルの形状からは、 Al_2O_3 含有量の増加に伴い、高エネルギー側の BO1 ピークの面積強度比が減少することが認められた。 Al_2O_3 含有量の増加に伴い series I では BO1 が BO2 に置き換わるので、BO1 ピークの面積強度比の減少が観測された。

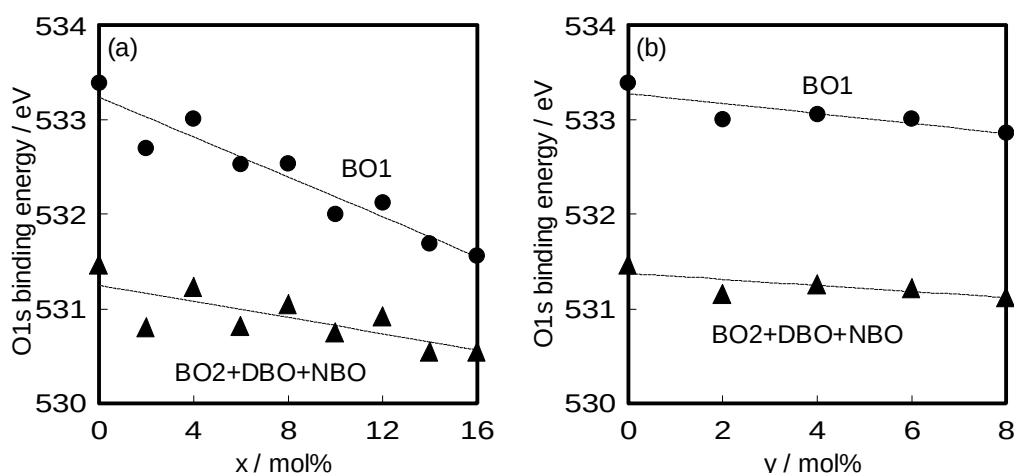


Fig.5 O1s binding energy for (a) $50\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ glasses and (b) $(50-y)\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ glasses.

次に O1s シグナルをピーク分離したそれぞれのピークに関して詳細に考察した Fig.5(a),(b)に $50\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス試料(series I)と $(50-y)\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス試料(series II)に対する O1s 束縛エネルギーのシフトを示す。図中の黒塗りの丸と三角のマーカーは、それぞれ BO1 と BO2+DBO+NBO のピークに対応している。 Fig.5(a)では Al_2O_3 含有量の増加に伴い、2つのピークはともに低エネルギー側にシフトしているが、BO1 のピークが大きくシフトしているのに対して、BO2+DBO+NBO のピークはそれほど大きなシフトをしておらず、両ピークのエネルギー差 (ΔE)は小さくなっていた。一方 Fig.5(b)では Al_2O_3 含有量の増加に伴い、2つのピークはともに低エネルギー側にシフトしているものの、 ΔE はほぼ一定であった。この結果に関しては Duffy ら⁷⁾により提案された microscopic optical basicity, λ により説明可能である。 λ はガラス構造中から適当に切り出した構造単位に含まれる個々の酸化物イオンの電子供与性(ルイス塩基性)を与える。Duffy らによると、4配位と6配位の Al^{3+} イオンと P^{5+} イオンによって架橋されている酸化物イオンの λ 値は、それぞれ P-O-Al(4): 0.48 と P-O-Al(6): 0.54 である。 λ が小さいとき、酸化物イオンの電子供与性は小さく、束縛エネルギーは大きくなり、P-O-Al(4)成分と P-O-Al(6)成分を比べると、 λ の小さい P-O-Al(4)成分はより高束縛エネルギー側に位置すると考えられる。このことから Al_2O_3 含有量の増加に

に伴い Al^{3+} イオンの酸素配位数が 6 から 4 へと変化する Fig.5(a)では、P-O-Al(6)成分に比べて高い束縛エネルギーをもつ P-O-Al(4)成分が増加するために、低エネルギー側のピークがあまり大きなシフトを示さず、 ΔE は小さくなると考えられる。すなわち、6 配位と 4 配位の Al^{3+} イオンに結合している酸化物イオンの結合状態はわずかに異なり、 Al^{3+} イオンの配位構造の変化に伴いシフト傾向に違いが現われたと考えた。

Fig.6 に $50\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス試料 (series I) の BO1 ピークの面積強度比を示す。図中の点線は Al^{3+} イオンの酸素配位数を 6 のみと仮定したときの構造モデルから算出した値である。本研究で仮定した構造モデルでは、 $x=16$ 付近で BO1 ピーク成分はほとんど消失するが、実測値では $x>6$ において算定値から離れていく傾向が見られ、 $x=16$ においても存在が確認された BO1 成分の存在に関しては、 ^{31}P MAS-NMR 解析結果からも $x=16$ において $\text{Q}^2_0(\text{Q}^1_2)$ および Q^1_1 ピークが確認できることから、存在していることは明らかである。構造モデルに従わない

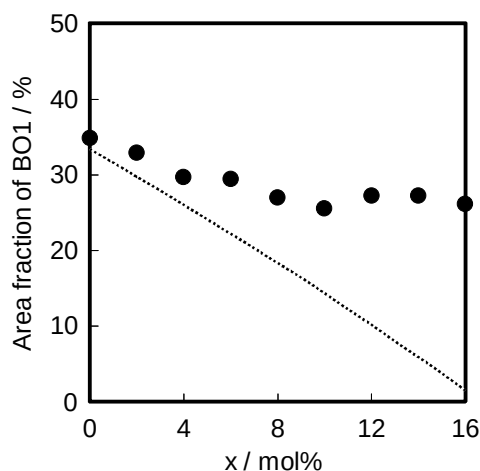


Fig.6 Area fraction of BO1 as a function of x for $50\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ glasses. A dotted line is calculated one for BO1.

原因に関しては、井上らの分子動力学シミュレーションを用いた研究³⁾で報告されている Al-O-Al の存在が考えられる。Al-O-Al が存在すると BO1 から BO2 への置換量が減少するので、BO1 の存在量は構造モデルから予想される値よりも大きくなる。しかし一般に Al-O-Al の生成は不安定な状態であることも報告されている⁹⁾ので、Al-O-Al の存在に関してはその存在を断定するには至っていない。また構造モデルに従わなくなる組成が ^{27}Al MAS-NMR の解析結果による 4 配位の Al^{3+} イオンが形成され始める組成($x \approx 6$)と対応していることから、 Al^{3+} イオンの配位構造変化に関係しているとも考えられる。すなわち前述の O1s 束縛エネルギーのシフトから P-O-Al(4)成分と P-O-Al(6)成分の結合状態にわずかな違いがみられたことから、4 配位の Al^{3+} イオンの増加に伴い高エネルギー側の BO1 ピークに P-O-Al(4)成分がいくらか含まれるために、4 配位の Al^{3+} イオンの増加に伴いそのずれが大きくなることが推測される。

4.総括

^{27}Al MAS-NMR 測定

- (1)低 Al_2O_3 含有領域($\text{O/P}=3.5$ のパイロフォスフェート組成[$x=10$, $y=25$]よりも O/P 比が小さい領域 [$x<10$, $y<25$])では、主に酸素 6 配位の Al^{3+} イオンが存在し、高 Al_2O_3 含有領域($x>10$)では、主に酸素 4 配位の Al^{3+} イオンが存在していることが確認された
- (2)5 配位の Al^{3+} イオンの存在も確認された
- (3)(1)に関連して、 Al_2O_3 は低 Al_2O_3 含有領域では網目修飾酸化物として、高 Al_2O_3 含有領域では網目形成酸化物として物性に影響を及ぼすことが示唆された

^{31}P MAS-NMR 測定

- (1) $50\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの $x=0\sim6$ では、P-O-P から P-O-Al への置換は選択的に Q^2_0 で起こり Q^1_1 が生成され则认为られる。 $x>6$ では PO_4 ユニットの存在量が少なくなっていることから、 PO_4 ユニットの二つの Al^{3+} イオンが結合する Q^1_2 も Q^1_1 と同時に生成され则认为られる。

(2)6 配位の Al^{3+} イオンはアルカリイオンのようなはたらきをし(つまりは網目修飾), 電荷補償の Na^+ イオンを必要としないのに対し, 4 配位の Al^{3+} イオンは $[\text{AlO}_4]^-$ 四面体の電荷補償をする Na^+ イオンを伴う必要があることが示唆された

XPS 測定

(1)O1s シグナルはその形状により 2 つのピークに分離し, 高エネルギー側のピークを P-O-P の架橋酸素に, 低エネルギー側のピークを P-O-Al の架橋酸素と P=O の二重結合酸素と P-O-Na の非架橋酸素の混在したものに帰属した

(2)O1s シグナルの化学シフトおよびピーク面積強度比より, 6 配位 Al^{3+} イオンと 4 配位 Al^{3+} イオンでは酸化物イオンとの結合状態はわずかに異なり, Al^{3+} イオンの配位構造の変化に伴いシフト傾向に違いが現われた

参考文献

- 1) R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, J. Am. Ceram. Soc., **76** [4] 913-918 (1993).
- 2) R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, J. Am. Ceram. Soc., **76** [4] 919-928 (1993).
- 3) H. Inoue, A. Makishima, T. Kanazawa, T. Nanba, I. Yasui, Phys. Chem. Glasses, **36** (1), 37-43 (1995).
- 4) 松本修治, 難波徳郎, 三浦嘉也, 表面科学 **18** [8] 466-472 (1997).
- 5) W. F. Bleam, S. F. Dec, J. S. Frye, Phys. Chem. Minerals, **16** 817-820 (1989).
- 6) 山根正之, “はじめてガラスを作る人のために”, (内田老鶴圃, 1993).
- 7) J. A. Duffy, M. D. Ingram, J. Non-Cryst. Solids, **21** 373-410 (1976).
- 8) 岩渕研吾, 鍋島澄子, “第34回 セラミックス基礎討論会 講演要旨集”, 374-375 (1996).