

1. 緒言

ホウ珪酸塩系ガラスはともに網目形成酸化物である B_2O_3 と SiO_2 が複合したガラスであり、低熱膨張率で耐熱性に優れ、化学的耐久性が良いなどの特徴を持つことから理化学用器材や耐熱食器などに使用されている。この特性は網目修飾イオンの添加に伴い、ホウ素の酸素配位数が 3 から 4 に変化することにより、非架橋酸素 (NBO) の生成が抑制されるためである。ホウ素の配位数変化や NBO の生成における網目修飾イオンの役割や酸化物イオンの電子状態に関する研究は数多くあるものの、アルカリまたはアルカリ土類の種類や添加量に対する依存性については不明な点が多く残されている。

我々の研究グループでは、試料中の酸化物イオンやカチオンの各原子軌道に固有な電子の束縛エネルギーの絶対値を求めることができる X 線光電子分光法 (XPS) とカチオンの酸素配位状態の解析に有効な NMR を使用し、ガラスの構造解析を行っている。例えば、ナトリウムホウ珪酸塩ガラスに関しては、酸・塩基反応によってアルカリ分配に優先性があるモデル (塩基度均等化モデル) を提案した [1]。また、アルカリ金属酸化物添加に伴う NBO の生成にアルカリ金属種依存性があることも見出している。

本研究では、修飾酸化物にアルカリ金属酸化物に比べて比較的研究例の少ないアルカリ土類金属酸化物を選択し、今回はアルカリ土類金属酸化物の中でもガラス化範囲の広い $BaO \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ 系ガラスの XPS と ^{11}B MAS-NMR 測定を行い、化学結合状態の解明を試みた。

2. 実験

組成が $R BaO \cdot B_2O_3 \cdot K SiO_2$ ($K=1.0$, $R=1.0, 1.5, 2.0, 2.5$), ($K=1.5$, $R=1.0, 1.5, 2.0, 2.5$), ($K=2.0$, $R=1.5, 2.0, 2.5$) となる系を選択し通常の溶融急冷法によりガラスを作製し、XPS、 ^{11}B MAS-NMR 測定を行った。

XPS 測定には Fisons Instruments 製 S-Probe ESCA (SSX-100S) を使用し超高真空 ($\sim 3 \times 10^{-9}$ Torr) 中で破断した試料の新鮮表面を分析した。また、測定時には帯電中和銃と Ni-メッシュスクリーン併用による帯電制御を行った。

^{11}B MAS-NMR 測定には Varian 製 UNITYINOVA300 型 MAS-NMR 装置を共鳴磁場 7.05T、 90° パルス $1.0 \mu s$ 、回転数 4500 で使用した。4 配位ホウ素の標準試料として BPO_4 結晶を用いた。

3. 結果と考察

XPS 測定

$R BaO \cdot B_2O_3 \cdot K SiO_2$ ($K=1.0$, $R=1.0, 1.5, 2.0, 2.5$) の系について、XPS 測定を行った。XPS 測定によって得られた $O1s$ 光電子スペクトルを Fig.1 に示す。

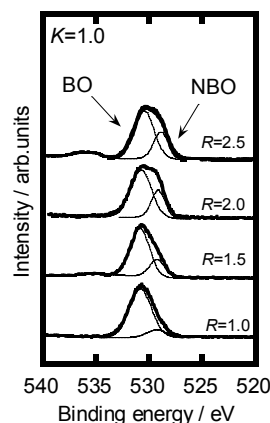


Fig.1 $O1s$ photoelectron spectra for $R BaO \cdot B_2O_3 \cdot K SiO_2$ glasses.

Fig.1 より $R=1.0$ のスペクトルは比較対称性の高いものであり、 R の増加にともない対称性が低くなっていることがわかる。XPS 測定における $O1s$ 光電子スペクトルは高エネルギー側の架橋酸素 (BO) と低エネルギー側の NBO にピーク分離できるので、ガウス関数: ローレンツ関数 = 85:15 の条件でピークを分離した。また、 R の増加に対するピークの低エネルギー側へのシフトが確認できる。この現象は、アルカリホウ珪酸塩系ガラスでも見られ、外殻電子が増加することにより、原子核の電荷を遮蔽しやすくなることに由来する。また、これらの束縛エネルギー値は塩基度から予想される値に近い。ピーク分離による NBO 生成量の BaO 添加量 R に対する依存性を Fig.2 に示す。この値は $R > 1.5$ の組成でアルカリホウ珪酸塩系のものに比べて小さくなっている。より詳しい考察をするために、 R の範囲を広げた組成での測定が必要である。

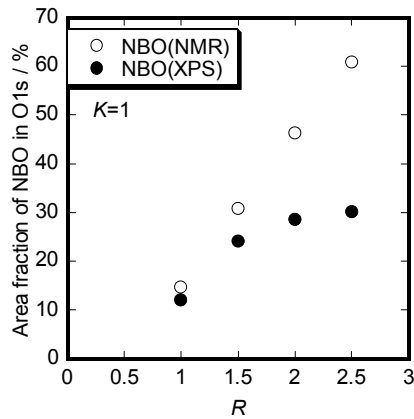


Fig.2 Area fraction of NBO as a function of R for $R \text{ BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot K\text{SiO}_2$ glasses ($K=1.0$)

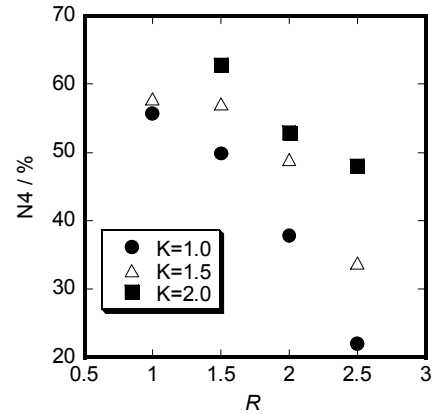


Fig.4 Fraction of 4-fold B as a function of R for $R \text{ BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot K\text{SiO}_2$ glasses

^{11}B MAS-NMR 測定

^{11}B MAS-NMR 測定によって得られたスペクトルを Fig.3 に示す。

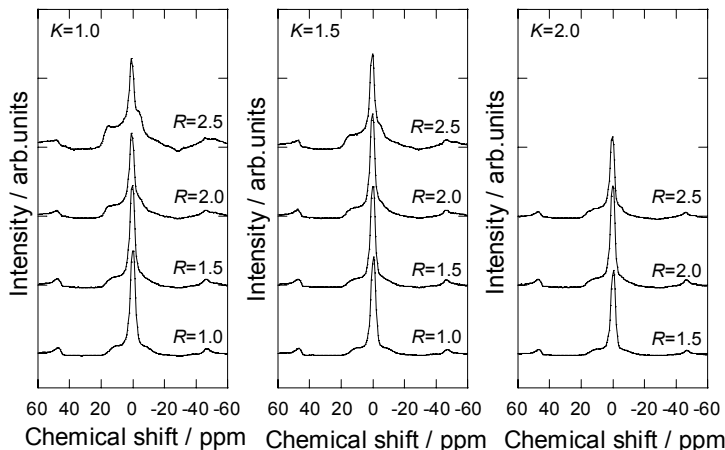


Fig.3 ^{11}B MAS-NMR spectra for $R \text{ BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot K\text{SiO}_2$ glasses.

一般に、ホウ素のスペクトルでは化学シフトが $\pm 10\text{ppm}$ 付近にブロードな 3 配位ホウ素のピークが、 0ppm 付近に鋭い 4 配位ホウ素のピークが現れる。これらのピークでは組成に対して相対強度が変化するため、得られたスペクトルをそれぞれのピークに分離定量することで、組成に対する 3 および 4 配位ホウ素の割合がわかる。そうして求めた 4 配位ホウ素の割合 (N_4) と組成との関係を Fig.4 に示す。Fig.4 では、 K がどの値の場合も R の増加に対して N_4 の値は減少している。また、 N_4 の値から計算によって NBO の量を見積もることができる。計算から得られた NBO の値を Fig.2 にあわせて示す。

ホウ素は修飾酸化物イオンによって、まず配位 3 から 4 に変化し、その後 NBO を生成すること

が知られている。XPS 測定の結果から本系ガラスでは NBO が観測されているので、この N_4 の減少は NBO 生成量の増加によるものと考えられる。また、 N_4 が極大となる組成が $R < 1$ の組成領域で存在すると考えられ、今後 $R < 1$ の組成での測定、比較検討が必要である。また Fig.2 に示した、XPS から得られる N_4 の値と NMR から得られる N_4 の値が大きく異なる点に関しては、現在考察中である。

4. 結言

XPS 測定の結果、本系ガラスにおいてアルカリホウ珪酸塩系ガラスと同様に、 R の増加に対する束縛エネルギー値の低エネルギー側へのシフトが観測された。

^{11}B MAS-NMR 測定の結果、本系ガラスでは $R > 1$ の組成で N_4 が減少傾向にあることが観測された。また、 $R < 1$ の組成に N_4 の極大が存在する可能性が示された。

参考文献

- [1] Y.Miura, H.Kusano, T.Nanba and S.Matsumoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **290** (2001) 1-14.