

アルカリホウ珪酸塩ガラスの化学結合状態

無機材料化学研究室 環 13-130 西村 充智

【緒言】

ホウ珪酸塩ガラスは、一般のガラスに比べ熱膨張が小さく耐熱性にすぐれ、化学耐久性が高いという特性を持っており、近年では高レベル放射性廃棄物(HLW)の分野において技術的に重要視されているガラス組成である。しかし、本系ガラスの構造については様々な構造モデルが提案されているものの未だ不明な点が多く学術的にも興味深いガラス組成である。特に網目を修飾するアルカリ酸化物のボレートあるいはシリケート相への分配のされ方については数多く議論され、幾つかのモデルが提案されている。Dellらは ^{11}B NMR 測定よりこの系のガラスをボレート相、シリケート相に分けて、加えたアルカリ金属酸化物は少量段階においては優先的にボレート相に取り込まれるとした“分相モデル”を提案している[1]。一方、Stebbinsらは、 ^{17}O (MQMAS) NMR を用いた研究によりガラス中にはアルカリ酸化物含有量が少ない組成域でも B-O-Si 結合が多量に存在していることを見出し Dell らとは異なるランダムな構造モデルを提案している[2]。我々の研究グループでは種々の組成の二成分系や三成分系ガラスに対し X 線光電子分光法(XPS)を適用し、主に O1s シグナルの解析からガラスの電子状態の解明とガラスの塩基度の評価をおこなってきた。さらに、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスに関して、アニオングループの塩基度に応じてアルカリ分配が行われる“塩基度均等化モデル”を提案し Dell らのモデルを修正した[3]。本研究では、アルカリイオン種を変えたホウ珪酸塩ガラスにおいて XPS 測定を行い、O1s シグナルのピーク分離、架橋酸素(BO)と非架橋酸素(NBO)の割合、ならびに束縛エネルギーの化学シフトの検討を行い、 ^{11}B 、 ^{29}Si MAS-NMR 測定結果を併せて、本系ガラス中に存在する様々な構造ユニットの存在割合などを検討し、アルカリイオン種を変化させたときのアルカリ分配の違いについて考察した。

【実験手順】

◎ガラス作製

B_2O_3 1mol に対し M_2O と SiO_2 をそれぞれ R mol, K mol 変化させた $R\text{M}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot K\text{SiO}_2$ ガラス ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$, $R=0\sim 6.0$, $K=0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 6.0$) に対して、原料試薬をバッチ量が 10g になるように所定のモル比で秤量・混合し、アルミナ蓋付き白金坩堝を用いて約 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ で約 30 分溶融し融液をプレス急冷することによりガラスを作製した。ガラス化は XRD により確認した。

◎XPS 測定

Fisons Instruments 製 S-Probe ESCA SSX100S を使用し、真空中で破断した新鮮表面を測定した。励起X線源には単色化した $\text{Al-K}\alpha$ を使用し、フラッドガンと Ni メッシュスクリーンを併用して試料表面の不均一帯電を制御した[4]。

◎ ^{11}B MAS-NMR 測定

Varian UNITY INOVA300 型 NMR 装置を使用しパルス値は $\pi/12$ の $1.0\mu\text{s}$ で測定をおこなった。MAS 回転速度は 4.5kHz とした。標準試薬には BPO_4 結晶を用いた。

◎ ^{29}Si MAS-NMR 測定

Varian UNITY INOVA300 型 NMR 装置を使用しパルス値を $5.0\mu\text{s}$ とし、MAS 回転速度を 4.5kHz として測定した。標準試薬には PDMS を用いた。

【結果と考察】

◎XPS 測定結果

Fig.1にO1s近傍の光電子スペクトルを示す。O1s シグナルはその形状から2本以上のピークで構成されているのがわかる。電子密度を考慮して高エネルギー側のピークについてはガラス網目を架橋する酸化イオン(Bridging oxygen: BO)に、低エネルギー側のピークについてはガラス網目を終端している酸化イオン(non-bridging oxygen: NBO)に帰属した。BOの成分としてSi-O-Si, Si-O-B⁽ⁿ⁾, B⁽ⁿ⁾-O-B⁽ⁿ⁾(酸素配位数n=3, 4)などが相当し、NBOの成分としてSi-ONBO, B⁽³⁾-ONBOが考えられる。アルカリ金属種がLi, Na, K, Csと変化する

につれO1s束縛エネルギー値は低エネルギー側に化学シフトするとともにNBO比は多くなった。塩基度がこのアルカリ種の順に高くなることからこの低エネルギー側への化学シフトは理解できる。

◎¹¹B, ²⁹Si NMR 測定結果

Fig.2にK=0.5シリーズのLi₂O系について¹¹B, ²⁹Si NMRスペクトルを示す。¹¹B NMRスペクトルでは、約0ppm付近に見られるシャープな4配位ホウ素ピークと、約±10ppm付近の双耳型のブロードな3配位ホウ素ピークが確認できた。R=0.0の時は、3配位ホウ素のみのピークであった。Rの増加に伴い、ボレート相に分配されたM₂Oはホウ素の4配位化やNBOの生成に消費される(Eqs.1, 2)。一方、²⁹Si NMRスペクトルでは、Rの増加に伴い低磁場への化学シフトが見られた。これはシリケート相に分配されたM₂OによりSi-NBOが生成されたためである(Eq.3)。²⁹Si NMRから化学シフトの値によって、Siに結合するBOの数nによるSiO₄ユニットQⁿ(n=0~4)を分離する(例えば、Q³は1個のNBOと3個のBOが共存したSiO₄ユニット)ことができる。R=0.0の時は対称性の良い1つのピークであり、NBOの存在しないQ⁴ユニットのみが確認できた。

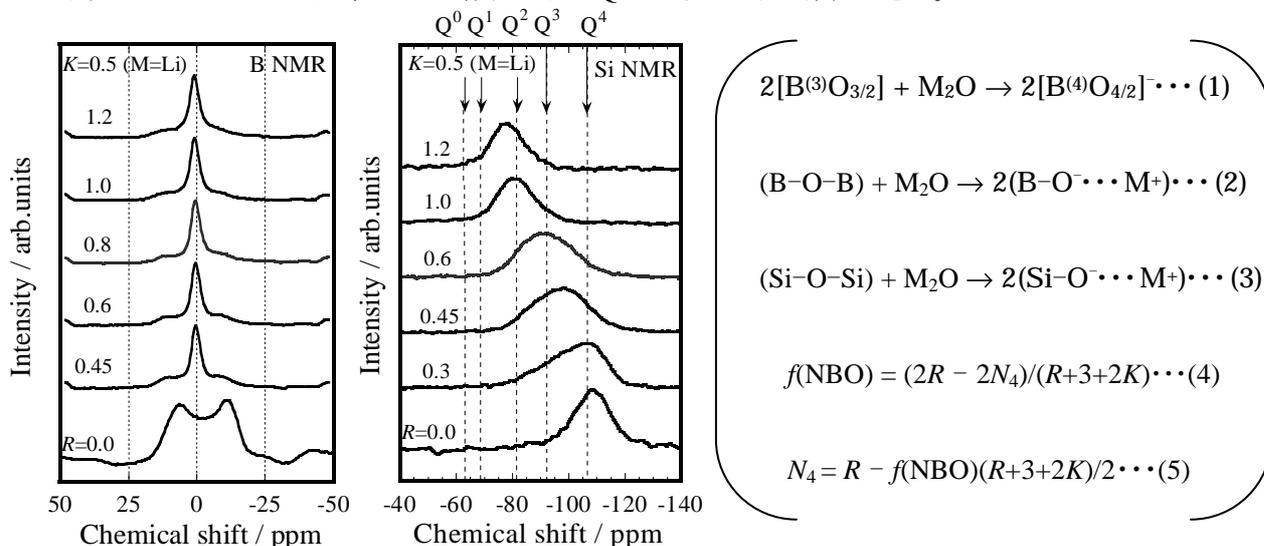


Fig.2 ¹¹B, ²⁹Si NMR spectra for R M₂O · B₂O₃ · K SiO₂ glasses(K=0.5, M=Li).

◎XPS と ^{11}B NMR の比較

^{11}B MAS-NMR 測定で得られるスペクトルを四極子モーメント、カップリング定数を利用しピーク分離し、4 配位ホウ素(B_4)の全ホウ素に対する割合(N_4)を定量した。また、Eqs.1,2,3 より N_4 から NBO 比を算出することが可能である(Eq.4)。また逆に XPS 測定より求めた NBO 比から N_4 を求めることが可能である(Eq.5)。 ^{11}B MAS-NMR から得られる N_4 と XPS による NBO から算出した N_4 を比較した(Fig.3)。

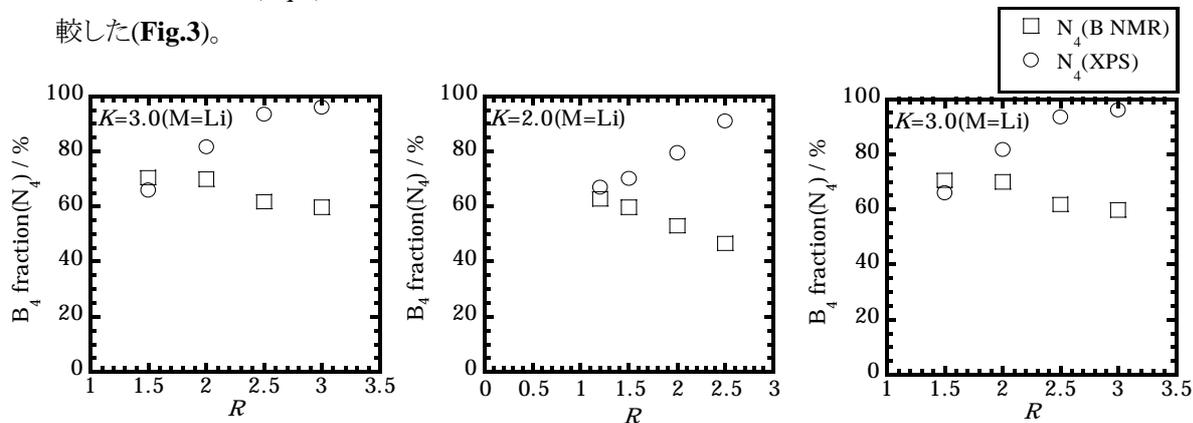


Fig.3 Fraction of 4-fold coordinated boron, N_4 in $R \text{M}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot K \text{SiO}_2$ glasses($M=\text{Li}$).

低アルカリ領域では NMR と XPS より求めた N_4 の値は一致する結果となったが、 K が増加するに伴い高アルカリ領域($K=0.5$ では $R>1.0$, $K=2.0$ では $R>1.2$, $K=3.0$ では $R>1.5$)で両者の値に相違が見られ、XPS による N_4 が NMR による N_4 よりも大きな値を示した。このことは、ボレート相で生成される NBO が XPS 測定において BO と見なされていることが原因であると考えられる。平面構造である BO_3 三角形は空の $\text{B}2p_z$ 軌道を通じて電子の非局在化が起こりやすい。つまり、 BO_3 は BO_4 や SiO_4 よりも高い π 結合性を持つために、 BO_3 中の NBO の孤立電子対は非局在化し BO と同程度まで NBO の電子密度が減少したと考えられる。

◎アルカリホウ珪酸塩ガラスの化学結合状態

次に、 M_2O の分配様式をさらに詳細に検討するため、 ^{11}B 、 ^{29}Si MAS-NMR 測定の結果から、ボレート相に分配され 4 配位ホウ素の生成に消費される M_2O の量(R_{B4})、およびシリケート相に分配され NBO 生成に消費される M_2O の量(R_{si})をそれぞれ決定した。残りの M_2O は 3 配位ホウ素(B_3)の NBO 生成(その量は R_{B3})に消費されると考えると $R - R_{B4} - R_{si} = R_{B3}$ となる。添加された全 M_2O 量 R に対する R_{B4} 、 R_{si} と R_{B3} の相対的な割合を算出した結果を Fig.4 に示す。

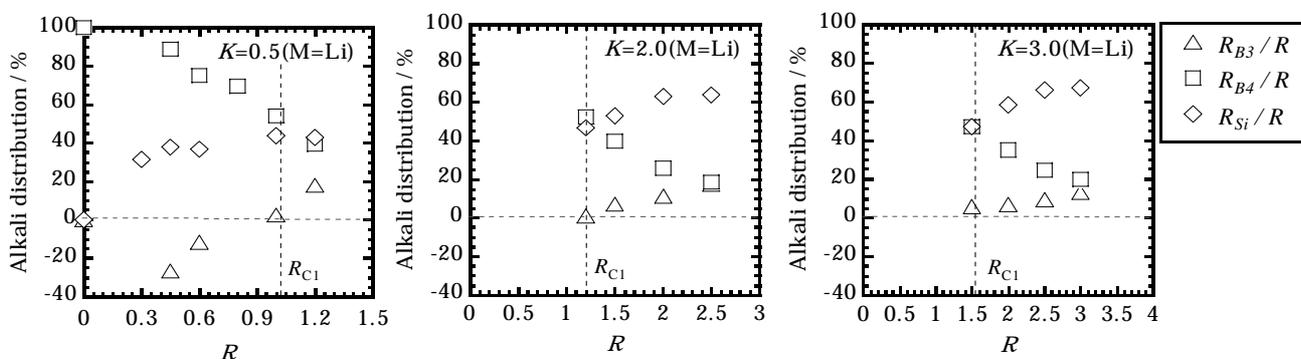


Fig.4 Relative amounts of M_2O distribution in $R \text{M}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot K \text{SiO}_2$ glasses($M=\text{Li}$).

この図より、ボレート相に分配され 4 配位ホウ素を生成する M_2O の量(R_{B4} / R)は、すべての組成で R の増加に伴い減少傾向を示し、一方シリケート相に分配される M_2O の量(R_{Si} / R)は、 R の増加に伴い増加傾向を示した。他方、 B_3 -NBO の生成のため消費される M_2O の量(R_{B3} / R)は、ある値 R_{Cl} 以下($K=0.5$ では $R_{Cl}=1.0$ 、 $K=2.0$ では $R_{Cl}=1.0$ 、 $K=3.0$ では $R_{Cl}=1.5$)では負の値を示している。これは Si NMR では Si-O-B₄ 結合が NMR 的には Q^4 とは異なる化学シフトをし、NBO を持つ $Q^n(n<3)$ として評価したためであると考えられる。3 配位ホウ素イオン近傍に電子供与性の高い Si-O_{NBO} が生成した場合、NBO の持つ孤立電子対を空の B2p_z 軌道に供与し、ホウ素イオンの 4 配位化が進行し Si-O-B₄ 結合が生成される。このような過程で生成された Si-O-B₄ 結合では、BO₄ の低い π 結合性により酸素上の電子は局在化するため、BO でありながら NBO と同程度の高い電子密度を要すると考えた。このような原因により、Fig.4 の R_{Si} および R_{B3} の評価法には工夫を有すると考えられる。アルカリ分配の評価を、シリカ含有量 K をさらに広範囲に変化させた系、および構造の判明している結晶について系統的に行い、XPS、¹¹B、²⁹Si NMR 測定データを集積することで全てを満足させる新たな統一アルカリ分配モデルの構築が可能になり、アルカリイオン種を変化させたときのアルカリ分配の違いについても定量的に理解することが可能になると考えられる。

【結論】

- ✓アルカリ金属種の塩基度が高くなる Li、Na、K、Cs へと変化するにつれ O1s 束縛エネルギー値は低エネルギー側に化学シフトした。
- ✓XPS と ¹¹B NMR 測定による N_4 は高アルカリ領域で不一致がみられ、ボレート相で生成される NBO が XPS では BO と見なされていることが示唆された。
- ✓低アルカリ領域において ¹¹B、²⁹Si NMR 測定データに不一致がみられ、このことは ²⁹Si NMR 測定で Si-O-B₄ 結合の一部が NBO として評価されているためであると考えられた。
- ✓¹¹B、²⁹Si NMR の測定対象等に工夫を凝らすことによって、アルカリ分配の新たな統一モデルの構築の可能性が示唆された。

【参考文献】

- [1]W.J.Dell et al.,J.Non-Cryst.Solids, 58(1983)1-16
- [2]J.F.Stebbins et al.,J.Am.Ceram.Soc., 82(1999)1519-28
- [3]Y.Miura et al.,J.Non-Cryst.Solids, 290(2001)1-14
- [4]松本修治 等, 表面化学, 18(1997)466-72

【学会発表等】

- ✓R₂O-B₂O₃-SiO₂ ガラスの化学結合状態, 西村充智・難波徳郎・三浦嘉也
日本セラミックス協会 2002 年年会(2002 年 3 月)
- ✓アルカリホウ珪酸塩ガラスの化学結合状態, 西村充智・難波徳郎・三浦嘉也
日本セラミックス協会 第 41 回セラミックス基礎科学討論会(2003 年 1 月)