

ホウケイ酸ガラスの構造と塩基度

¹岡山大学大学院環境学研究科 ²岡山大学環境管理センター難波 徳郎¹, 崎田 真一², 紅野 安彦¹, 三浦 嘉也¹

Structure and Basicity of Borosilicate Glasses

Tokuro Nanba¹, Shinichi Sakida², Yasuhiko Benino¹, Yoshinari Miura¹¹Graduate School of Environmental Science, Okayama University,²Environmental Management Center, Okayama University

1 ガラスの構造や物性と塩基度

ガラスの物性を予測する簡便な手法として加成則が知られている。加成則とは、両端組成に対して中間組成の物性を直線近似で見積もるといものである。ガラスでは多くの場合、組成変化に対して物性値は単調に増加あるいは減少する。しかし、ガラスの中には加成則が成立しないガラス系も数多く存在する。その代表的なものとしてホウ酸塩やゲルマン酸塩系ガラスを挙げることができる。両ガラス系に共通するのは網目形成体であるホウ素やゲルマニウムの酸素配位数が組成に対して非直線的に変化することである。

塩基度は電子供与性の尺度であり、塩基度が高い状態とは電子供与性が高く、電子を過剰に有している状態を意味する。酸化物ガラスで

は、塩基度が高い状態というのは電子のドナーである酸素の電子密度が高い状態を意味する。塩基度は実験により求めることができるが、組成から直接見積る算定式も提案されている¹⁾。中でも、Duffy と Ingram により提案された塩基度の算定法²⁾は、構成元素の電気陰性度から直接見積ることができることに加え、ガラスの物性と高い相関関係を示すことが知られている。

材料の物性は構造（原子配列、電子状態）に支配される。構造が塩基度の影響を受けるのであれば、塩基度はガラスの物性と構造の両者の支配因子であり、組成－構造－物性の相関を網羅的に記述することが可能な概念と言える。組成設計で新たな成分の添加を検討することもあると思うが、添加によって物性がどのように変化するのか予測するのは困難である。塩基度に基づいてガラスの構造や物性を予測することが可能になれば、材料開発における新たな指針を得ることができる。本稿ではホウケイ酸塩ガラスを例に、塩基度とガラス構造の関係について研究結果を紹介する。

〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1

TEL 086-251-8896

FAX 086-251-8910

E-mail: tokuro_n@co.okayama-u.ac.jp

2 ホウケイ酸塩ガラスの構造

アルカリホウ酸塩ガラスでは、アルカリ添加と共にホウ素の配位数が3から4に増加し、アルカリ含有量が35~40 mol%で極大を示した後、配位数は減少する³⁾。ガラス組成をモル比で $RM_2O \cdot B_2O_3$ と書くと、低アルカリ領域では4配位ホウ素の割合 N_4 はアルカリ量 R に等しくなる。これは、添加した M_2O がすべてホウ素の4配位化に消費されるため、この領域では非架橋酸素 (NBO) は生成しない。高アルカリ領域では、 N_4 値は R より小さな値をとるが、この $N_4 < R$ となる組成域で NBO の生成が起こっていると考えればよい。ホウケイ酸塩ガラス $RM_2O \cdot B_2O_3 \cdot KSiO_2$ においても同様の構造変化が起こる。M=Na の例を図1に示す。低アルカリ領域では、 $N_4 = R$ の直線 (図中の破線) 上に測定点が見られる。しかし高アルカリ領域では、 N_4 値は SiO_2 成分の割合 K によって異なることが分かる。Dellらは N_4 値の変化をアルカリ量 R と SiO_2 量 K を変数として見積る算定式を提案した⁴⁾。彼らが考えたホウケイ酸塩ガラスの構造変化は次のようなものである。 SiO_2 量 K が一定組成では、アルカリ添加によ

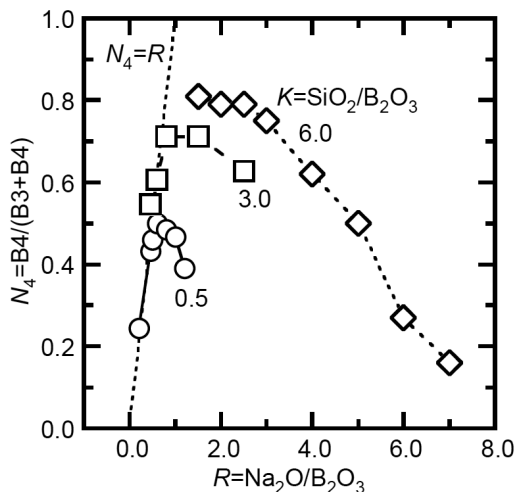


図1 ¹¹B MAS-NMR測定により求めた $R Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot K SiO_2$ ガラス中の4配位ホウ素の分率 N_4 の組成依存性

りまずホウ素の配位数が3から4に上昇するが、この間 NBO は生成しない。NBO はまず SiO_4 四面体中に生成し、遅れて BO_3 三角形中に生成する。ここでは、シリコンの配位数は4で変化しない、 BO_4 四面体中に NBO は生成しない、酸素はシリコンかホウ素のいずれかに必ず結合する、との仮定がなされている。

3 ホウケイ酸塩ガラスの構造と塩基度

Duffy と Ingram の提案した光学的塩基度²⁾にもとづいて、ホウケイ酸塩ガラスの構造変化を考察する。

$$\left\{ \begin{array}{l} \Lambda = 1 - \sum_i c_i \frac{z_i r_i}{2} \left(1 - \frac{1}{\gamma_i}\right) \\ \gamma_i = 1.36(\chi_i - 0.26) \end{array} \right. \quad (1)$$

ここで、 Λ が光学的塩基度、 c_i は化合物 i が持ち込む酸素の割合、 z_i はカチオンの原子価、 r_i は酸素1個当たりで表現したときのカチオンの数 (化合物 i のカチオンと酸素のモル比) である。また、 γ_i は basicity moderating power と呼ばれるパラメータでカチオンの電気陰性度 (Pauling の値) χ_i を用いて経験的に決められたものである。上式が優れているのは、材料全体の平均的な塩基度 (マクロな光学的塩基度 Λ) の他に、個々の酸素や多面体のような部分構造の塩基度 (ミクロな光学的塩基度 λ) を求めることができる点である。

ガラス中に優先的に生成するのは、マクロな塩基度 Λ に近いミクロな塩基度 λ を持つ構造であると仮定すると、ホウ素の配位数変化や NBO 生成をうまく説明することができる。 B_2O_3 単体および全て架橋酸素 BO から成る BO_3 三角形 ($BO_{3/2}$) では、 $r_i = 2/3$ より $\Lambda = \lambda = 0.42$ となる。アルカリ添加により、全て BO から成る BO_4 四面体 ($BO_{4/2}$) とひとつの NBO を配位した BO_3 三角形 ($BO_{2.2+1}$) では、共に $r_i = 1/2$ より $\lambda = 0.57$ となる。つまり、 BO_n 多面体の塩基度を考えると、4配位化と3配位のままで

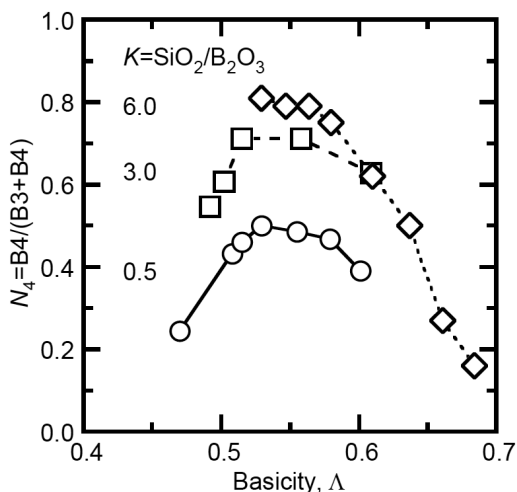


図2 ^{11}B MAS-NMR測定により求めた $R \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot K \text{SiO}_2$ ガラス中の4配位ホウ素の分率 N_4 の塩基度依存性

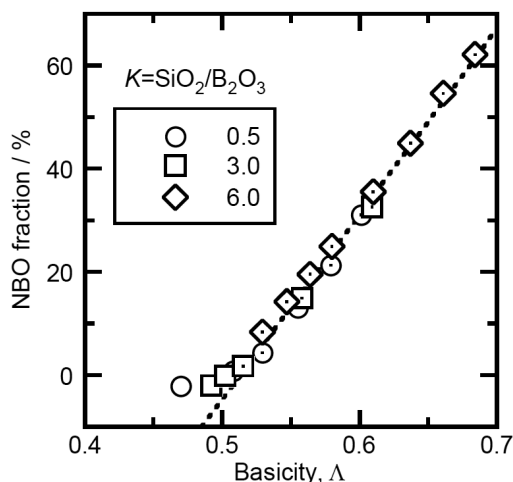


図3 ^{11}B MAS-NMR測定により求めた $R \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot K \text{SiO}_2$ ガラス中の非架橋酸素の分率の塩基度依存性

NBO が生成する場合も塩基度の変化は同じであるため、両者は同時に起こっても構わないように思われる。しかし酸素を中心に考えると、3配位ホウ素 (B3) と4配位ホウ素 (B4) に結合した架橋酸素 B3-O-B4 ($r_i=1/3+1/4$) では $\lambda=0.49$ であるのに対して、B3に配位したNBO ($r_i=1/3$) では $\lambda=0.71$ であり、NBOの塩基度が非常に高いことが分かる。これより、ガラス全体の塩基度 Λ が B3-O-B4 の塩基度、 $\lambda=0.49$ を越えなければNBOの生成は起こらないと考えられる。

SiO_2 単体および全てBOから成る SiO_4 四面体 ($\text{SiO}_{4/2}$, $r_i=1/2$) では、 $\Lambda=\lambda=0.48$ となり、ケイ酸塩ガラスでは $\Lambda>0.48$ の組成域でNBOは生成可能であると言える。しかし、ホウ素が共存するホウケイ酸塩ガラスでは、 Si-O-B4 結合 ($\lambda=0.52$) が生成することによりNBO生成が抑制され、Siに配位したNBO ($\lambda=0.74$) とB3に配位したNBOは共に $\Lambda>0.52$ の組成域でなければ生成しないと考えられる。

図1では横軸に Na_2O 量 R を用いたが、横軸を光学的塩基度 Λ に換えたグラフを図2に示す。 N_4 値はやはり SiO_2 量 K に依存していることが分かるが、 $\Lambda=0.50\sim0.55$ で N_4 値は極大

を示しており、 N_4 値が極大となる塩基度は K には依存していないように見える。ここで、ホウケイ酸塩ガラス中のアルカリの役割としては、負の電荷を持つ $(\text{BO}_{4/2})^-$ 四面体とNBOの電荷補償が挙げられる。したがって、4配位ホウ素の量からガラス中のNBO量を見積ることができる。図3に示すように、NBO量は塩基度の一次関数で近似することができ、 SiO_2 量 K の依存性は認められない。さらに、NBOは $\Lambda<0.51$ の領域では生成しておらず、上述の塩

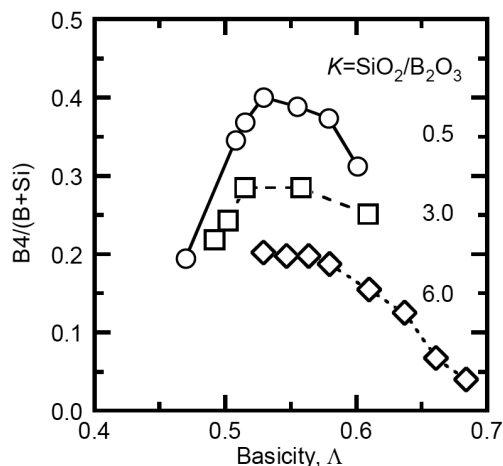


図4 $R \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot K \text{SiO}_2$ ガラス中の網目形成体全体に対する4配位ホウ素の分率の塩基度依存性

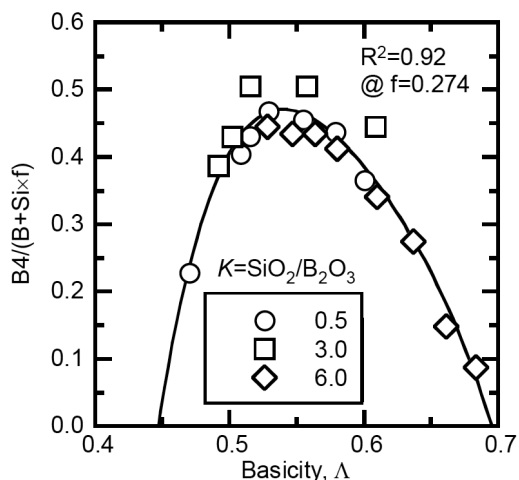


図5 $R \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot K \text{ SiO}_2$ ガラス中の4配位ホウ素の分率, $B4/(B+Si \times f)$ と塩基度の関係

基度を用いた考察とほぼ一致する。

4 塩基度を用いたガラス構造の予測⁵⁾

4配位ホウ素の割合は上述の N_4 値, つまりホウ素全体に対する4配位ホウ素の割合, $B4/B$ で表されることが多い。ホウケイ酸塩ガラスでは, ガラス網目は BO_n 多面体の他に SiO_4 四面体によっても構成される。ホウ素とケイ素の合計, つまり網目形成体全体に対する $B4$ の割合, $B4/(B+Si)$ と塩基度の関係を図4に示した。図2と比較すると明らかなように, SiO_2 量 K が高い方が4配位ホウ素の割合が低くなっていることが分かる。係数 f を用いて4配位ホウ素の割合を $B4/(B+Si \times f)$ と表すと, 図2は $f=0$, 図4は $f=1$ の場合に相当する。これより, 4配位ホウ素の割合と塩基度の間に一対一の相関が成り立つ f の値があるのではないかと考えた。図5に示すように, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系では $f=0.274$ で最も高い相関係数が得られた。 Na_2O 以外の3成分系ホウケイ酸塩ガラスについても同様の処理を行い, それぞれのガラス系で最も高い相関係数を与える係数 f を決定した。各ガラス系で別々に最適な係数 f を求めているにもかかわらず, 図6に示すようにアルカリあるいはアルカリ土類の種類に

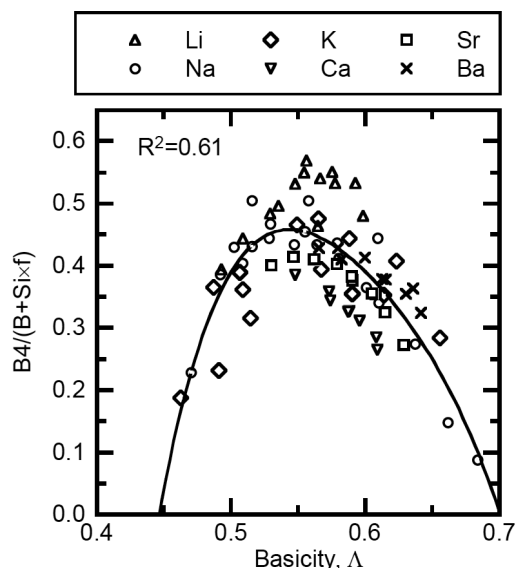


図6 3成分系ホウケイ酸塩ガラス中の4配位ホウ素の分率, $B4/(B+Si \times f)$ と塩基度の関係

よる4配位ホウ素量の差はそれ程大きくないと言える。

アルカリやアルカリ土類イオンの性質については, 場の強さ Z/r で整理されることが多い。そこで, 係数 f と場の強さの相関を図7に示した。アルカリ土類の係数 f が比較的近い値をとっているのに対して, Li が他のアルカリに比べて小さな係数 f を示していることが分かる。図6を見ると, Li_2O 含有ホウケイ酸ガラスの4配位ホウ素の割合が他のガラスに比べて高くなっており, 近似曲線に近づけるためには係数 f を他のアルカリと同程度の値にする必要がある。アルカリに比べてアルカリ土類の係数 f は大きな値になっているが, 係数 f を半分にすると同程度の値になることが分かる(図中の白抜きマーカー)。

5 多成分ガラスの構造予測—まとめて代えて

これまではアルカリ/アルカリ土類含有3成分系ホウケイ酸塩ガラスに関する結果を紹介してきたが, アルカリとアルカリ土類を含む4成分系ガラスについても検討している⁶⁾。3成分

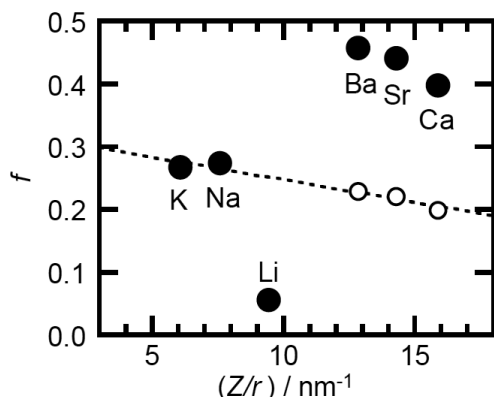


図7 3成分系ホウケイ酸塩ガラスの係数 f と場の強さ Z/r の関係
(○はアルカリ土類の係数 f を半分にしたもの)

系ガラスで得られた係数 f を用いて、加減則により4成分系ガラスの係数 f を見積ったところ高い相関係数を得ることができた。これは、係数 f の予測が可能であることを意味する。多成分系ガラス中の4配位ホウ素量を予測するためには、係数 f の他に塩基度 Λ と4配位ホウ素の割合 $B4/(B+Si \times f)$ を関係付ける回帰式(図5や図6中の近似曲線)が必要である。

ここで、図5と図6の近似曲線を比較してみると、ほとんど差がないことに気付く。これより、4配位ホウ素量はアルカリやアルカリ土類の種類にも SiO_2 量にも依存せず、塩基度によってのみ決まるのではないかと考えた。係数 f が変わると $B4/(B+Si \times f)$ も変化する。係数 f の影響を受けないのは SiO_2 成分を含まないガラスである。そこで、 SiO_2 を含まない3成分ホウ酸塩ガラスの結果のみを取り出して相関を調べた。図8に示すように、4配位ホウ素量はアルカリやアルカリ土類の種類に依存せず、塩基度の関数として表現できると言える。

図8に示した N_4 値の算定式と係数 f を用いれば、ホウケイ酸塩ガラスの4配位ホウ素量を予測することができる。 SiO_2 以外の網目形成体についても同様の係数を定めることで、多成分ガラス中の4配位ホウ素量を精度よく予測することが可能になると考える。

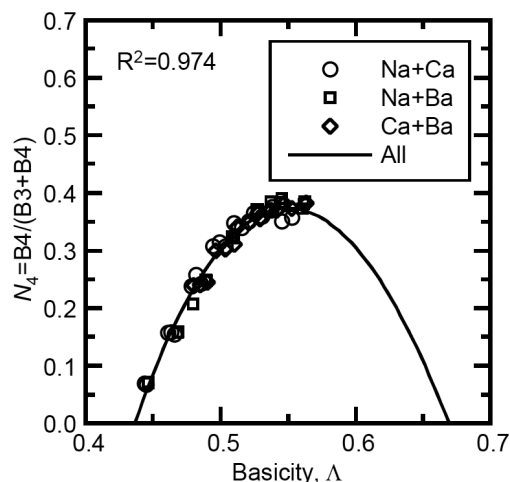


図8 SiO_2 を含まないホウ酸塩ガラス中の4配位ホウ素の分率 N_4 と塩基度の関係
 $N_4(\text{All}) = 11.896 \Lambda^3 - 47.228 \Lambda^2 + 41.149 \Lambda - 9.9514$

謝辞

本稿で用いた実験データは、岡山大学大学院自然科学研究科西村充智および札幌誠司、同大学院環境学研究科田中祐輔の学生諸君に提供していただいた。また、本稿で紹介した研究の一部はニューガラスフォーラム「知的基盤創成・利用促進研究開発事業／ガラス構造データベース構築のための研究開発(平成17, 18年度)」により実施した。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) T. Nanba, Y. Miura, S. Sakida, J. Ceram. Soc. Japan, 113, 44 (2005).
- 2) J. A. Duffy, M. D. Ingram, J. Non-Cryst. Solids, 21, 373 (1976).
- 3) P. J. Bray, J. G. O'Keefe, Phys. Chem. Glasses, 4, 37 (1963).
- 4) W. J. Dell, P. J. Bray, S. Z. Xiao, J. Non-Cryst. Solids, 58, 1 (1983).
- 5) T. Nanba, S. Sakida, Y. Miura, Proc. in Materials Science & Technology 2006, 1, 535 (2006).
- 6) Y. Tanaka, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, Y. Miura, Phys. Chem. Glasses, 50, 289 (2009).