

# 酸化物ガラスの塩基度から見えてくるもの

岡山大学環境理工学部

三浦 嘉也・難波 徳郎

## Things what are seen beyond the basicity of oxide glass

Yoshinari Miura, Tokuro Nanba

Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University

### Abstract

Basicity is closely related with the chemical and physical properties of glass. Structural changes in glass, such as coordination number, are also explainable on the basis of the basicity concept. Oxygen 1s binding energy determined by XPS is a candidate of the universal scale of the basicity. Experimental O1s binding energy in various oxide glass systems is successfully expressed by the sum of the chemical shift parameters characteristic of the glass constituent atoms. It is also applicable not only for the determination of basicity but also for the prediction of properties of oxide glasses.

### 1. はじめに一ガラスの塩基度の意義

酸・塩基の最も幅広い定義である Usanovitch の酸・塩基では酸とは塩基との中和によって陽イオンを放出したり、陰イオンと結合したり電子を受容する物質であり、塩基とは陰イオンを放出したり、陽イオンと結合したり電子を放出する物質であるので Lewis の定義よりさらに一般化されている。そこでは塩基度はアニオンの電子供与性の度合を意味し、酸化物ガラスでは酸化物イオンの電子供与性を意味する。

ガラスの反応性・安定性などの化学的性質、光学的機能および電気的・磁氣的性質など、電子が関与するほとんど全ての物性は塩基度と密接な関係にある。光と物質との相互作用に起因

する光学的機能は電子のふるまいに左右される。屈折率の高い物質とは光によって変位を受けやすい電子を多く含む物質であり、電子変位の受けやすさを表現する分極率は一般にカチオンよりアニオンが高い値をとるのでガラスの光学的機能を支配するのはアニオンの分極状態であり酸化物ガラスでは酸化物イオンの塩基度が大きな意味を持つ。ここでは酸化物ガラスの塩基度とガラスの化学構造との関係について概括する。

### 2. Duffy と Ingram の光学塩基度

ガラスの塩基度を実験的に求める方法には酸化物イオン活量の測定、微量添加金属イオンの光吸収スペクトル測定、電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル測定などの方法が提案されている<sup>1)</sup>。一方、Duffy と Ingram は  $ns^2$  電子配置を持つ  $Tl^+$ 、 $Pb^{2+}$  および  $Bi^{3+}$  イオンの

$^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  遷移による紫外光吸収ピークがガラス組成に対して敏感に変化することに注目し光学塩基度を提案した<sup>2)</sup>。吸収ピーク波長の化学シフトはプローブイオンの外殻電子密度の変化にもとづく現象であり、マトリックスガラスからプローブイオンに供与される電子の量的変化に対応する。このような考え方に基づいて彼らは吸収ピーク波長の化学シフトでマトリックスガラスの光学塩基度を定義した。また、酸化物イオンの光学塩基度  $A$  は相互作用を持つカチオンの種類とその量により決定されると考え次のような経験式を提案した<sup>2)</sup>。

$$\begin{cases} A = \sum_i \frac{Z_i r_i}{2\gamma_i} \\ \gamma_i = 1.36(\chi_i - 0.26) \end{cases} \quad (1)$$

ここで、 $z_i$  は  $i$  種カチオンの原子価、 $r_i$  は酸素 1 個当たりで表現したときの  $i$  種カチオンの数 (カチオンと酸素のモル比) である。また、 $\gamma_i$  は basicity moderating power と呼ばれるパラメータで Pauling の電気陰性度  $\chi_i$  を用いて経験的に決められた。しかし、プローブイオンにはそれぞれの特性に応じて安定に存在し得るサイトがあるので、実験で求めた光学塩基度はガラスマトリックス全体の塩基度を表すものではなく、局所的塩基度を与えることになる。また、 $ns^2$  イオンの  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  遷移は紫外領域にあるので測定不可能なガラス系が多数存在する。

### 3. カチオンの酸素配位数変化の光学塩基度による説明

光学塩基度の概念を使えばガラス化反応のような酸-塩基反応は光学塩基度を平均化する方向に進むとして理解できる<sup>2)</sup>。この光学塩基度平均化の法則はガラス中に存在する  $[\text{SiO}_4]$  や  $[\text{BO}_3]$  などのオキシアニオングループの group basicity  $\lambda$  にも適用できるのでガラスの結合様式の予測や物性の推定に利用することができる<sup>2)</sup>。

$\text{Mg}^{2+}$  イオンは酸化物イオンを配位して Td

型 4 配位と Oh 型 6 配位を取り得るが、クリティカルな  $A$  値 0.7 以上の塩基性マトリックス中で 4 配位となる<sup>3),4)</sup>。一方、 $\text{Al}^{3+}$  イオンの 6 $\rightarrow$ 4 の配位変化が生じる限界値は  $A=0.5$  程度であるので、 $\text{Al}^{3+}$  イオンは  $\text{Mg}^{2+}$  イオンに比べて 4 配位化し易い<sup>3),4)</sup>。

アルミノシリケートガラスは塩基度が大きい (たとえば、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4-2x)\text{SiO}_2$  において  $x=0.2$  のとき  $A=0.56$ ,  $x=1$  のとき  $A=0.60$ ) ので  $\text{Al}^{3+}$  イオンはシリケート系では 4 配位状態で存在している<sup>5),6)</sup>。しかし、アルミノフォスフェート系でりん酸成分の多いものでは酸性となり  $A$  がクリティカル値より小さくなるので  $\text{Al}^{3+}$  イオンは 6 配位状態で存在することになる。図 1 は  $50\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{P}_2\text{O}_5$  ( $x=0 \sim 16$ ) ガラスの  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR 測定結果である<sup>7)</sup>。 $x$  が小さく  $A=0.53$  では  $\text{Al}^{3+}$  イオンは 6 配位状態であるが、 $x$  が 6 以上の  $A \geq 0.54$  では  $\text{Al}^{3+}$  イオンは 4 配位状態が増加して  $x=16$  ( $A=0.57$ ) ではほぼ 4 配位のみとなっている。

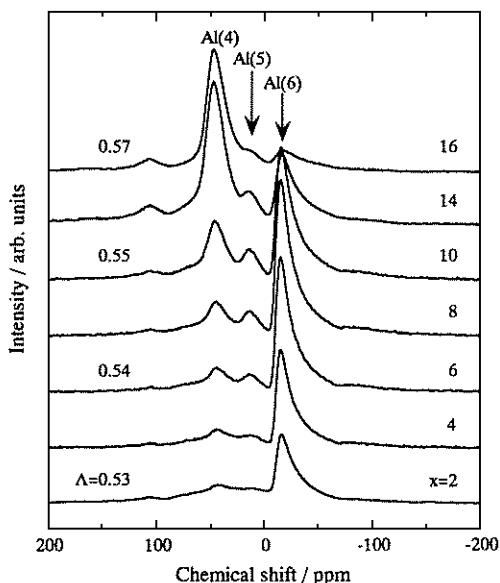


図 1  $50\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{P}_2\text{O}_5$  系ガラスの  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR スペクトル (図中の  $A$  は光学塩基度を表す)<sup>7)</sup>。

光学塩基度は酸化物イオンの電子を周囲のカチオンに供与する割合を現わしており、大きな値は供与性が高いことまたは有効な負電荷であることを示している<sup>3),4)</sup>。 $A$  が小さいときは酸化物イオンの電子供与性が小さいのでカチオンの正電荷を補償するためには多くの酸化物イオンが必要となるが、 $A$  が大きいと少ない酸化物イオンで十分陽電荷を遮蔽することができる。

一方、 $\text{Si}^{4+}$  イオンも酸性マトリックス中では配位数が変化する。山下らは  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  系ガラスの  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR を測定して配位数変化と光学塩基度との相関を調べている<sup>8)</sup>。その結果を図2に示す。彼らの結果は黒丸であるが  $A=0.48$  を境にして配位数は急変し、それ以下で6配位  $\text{Si}^{4+}$  イオンの割合が急増する。図中には彼ら以外の測定値も記載されているが、急変する値は異なるもののマトリックスが酸性になればいずれも6配位  $\text{Si}$  が増加している。 $A=0.48$  という値は  $\text{SiO}_2$  の光学塩基度そのものであることを考えると、マトリックスの  $A$  が  $0.48$  より小さくなると遮蔽が不十分となって Td 型の  $[\text{SiO}_4]$  は途端に不安定になり

配位数を増やして陽電荷に対する遮蔽性を強めて安定化しようとする力が働くものと考えられる。 $A>0.48$  では Td 型  $\text{Si}^{4+}$  イオンが広い範囲で安定であり、すべての酸化物イオンが非架橋酸素 NBO となった  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  での group basicity  $\lambda$  は  $0.74$  である。

光学塩基度平均化の法則は網目形成酸化物が複合した、たとえば、ほう珪酸塩ガラスにおけるアルカリ酸化物の分配のされ方にも適用できる。図3は我々のグループが X 線光電子分光法 (XPS) (詳細は後述) によって  $\text{RNa}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{KSiO}_2$  系ガラスの O1s シグナルを測定し、得られた NBO/全酸素 (Total O) 比の  $R$  および  $K$  依存性を示したものである<sup>9)</sup>。 $K$  が  $0.5$  や  $1.0$  のように小さいときには  $R$  の全域に渡って NBO/(Total O) 比は Dell と Bray のモデル<sup>10)</sup> (破線) に良く合っているが、 $K \geq 2$  では  $R$  が小さな領域で実測値と Dell と Bray モデルとの乖離は大きくなっていく。乖離の程度は  $K$  が大きくなる程大きくなる。Dell と Bray モデルではほう珪酸塩ガラスにおいては  $\text{SiO}_2$  は単に稀釈剤であり、 $K$  によらずほう素が優先的に配位数を変え则认为している。 $R < 0.5$  では  $K$  に無関係にアルカリ酸化物はほう素の4配位化に使われダイボレートのようなオキシアニオンを作ると考えた。XPS の O1s シグナルの解析から NBO の生成割合は  $K$  に依存しており、 $K$  が小さくマトリックスが酸性である系 (ここで、 $A_{\text{B}_2\text{O}_3}=0.42$ ,  $A_{\text{SiO}_2}=0.48$ ) にアルカリ酸化物を加えて行くとほう素の4配位化が優先的に起こるが、 $K$  が大きくなりマトリックスが塩基的になった系にアルカリ酸化物を加えて行くとほう素の4配位化と珪素に付いた酸化物イオンの NBO 化が競合的に起こる結果となっている。アルカリほう酸塩二成分ガラスにおいて NBO が生成し始める O1s 束縛エネルギー (クリティカル値) よりも  $\text{RNa}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{KSiO}_2$  系ガラスの O1s 束縛エネルギーが高エネルギーの場合には、ほう素の4配位化と珪素に付いた酸化物イオンの NBO

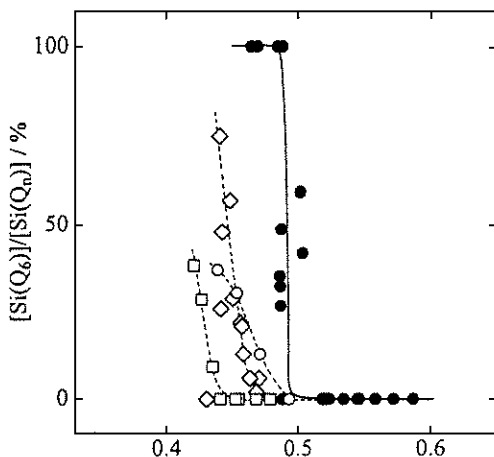


図2  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系ガラスにおける6配位  $\text{Si}$  の割合  $[\text{Si}(\text{Q}_6)]/[\text{Si}(\text{Q}_n)]$  と光学塩基度の関係 (図中の黒丸以外の記号は引用文献参照)<sup>8)</sup>。

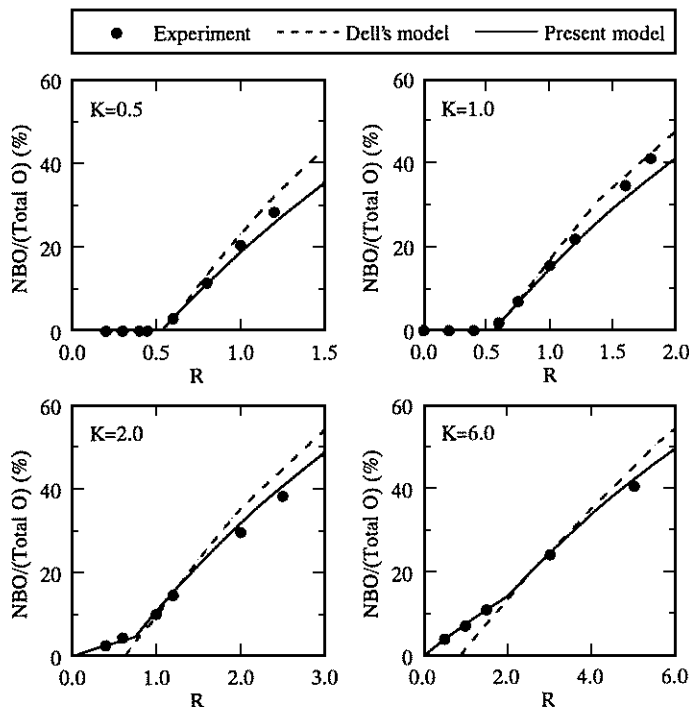


図3  $R\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot K\text{SiO}_2$  系ガラスにおける XPS O1s ピークから算出した NBO/(Total O) 比の  $R$  および  $K$  依存性<sup>9)</sup>.

化が  $K$  の値に依存しながら競合的に起こり、他方、 $R$  が増えて O1s 束縛エネルギーがクリティカル値よりも低エネルギー側に化学シフトした場合には三配位ほう素に NBO が付いたグループが多くなって行くなど、ほう珪酸塩ガラスにおけるアルカリ酸化物の分配プロセスをオキシアニオングループの塩基度で説明する新しいモデルを提案した<sup>9)</sup>。

金属イオンに配位している酸化物イオンの電子供与性によってガラス中に添加された金属イオンの陽電荷は変化し、その有効電荷  $Z^*$  は変わる。2 価のカチオンでは通常  $Z^*=1.0 \sim 1.5$  であり、3 価カチオンでは  $Z^*=1.0 \sim 2.0$  である<sup>11)</sup>。酸化物イオンの電子供与性が極端に大きくなり  $Z^*$  が極限まで小さくなった場合、金属イオンは、i) 配位数を下げるか、ii) 1 ケまたはそれ以上の電子を失って酸化数を上げるかの二つの手段によってそれ以上の塩基度の増

加に対抗する<sup>11)</sup>。i) の場合の例は今までに見てきたが、ii) の場合は金属イオンのレドックス平衡でよく見られる。図4は一例としてアルカリシリケート中での  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比の光学塩基度依存性を示したものである。ガラスの組成が異なるにもかかわらず  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比は光学塩基度で一義的に表現でき、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンの割合は光学塩基度が増加すると増加するいわゆる R 型の変化を示す。しかし、 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  イオン対の場合には図5のように光学塩基度が増加すると還元体が増加している。この場合銅イオンは低価数になると同時に配位数がたとえば6から2に変わり高塩基度でのみ安定化する<sup>11)</sup>。

#### 4. XPS の O1s 化学シフトと塩基度

酸化物イオンの電子密度が高い状態から低い

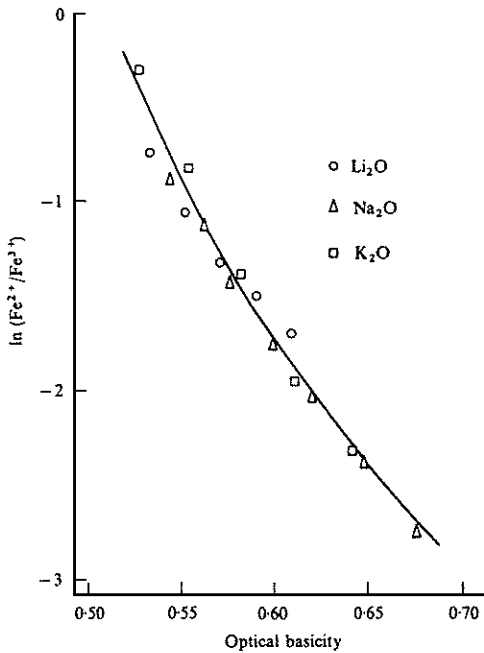


図4 アルカリシリケート系ガラスにおける  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比と光学塩基度の関係<sup>(11)</sup>.

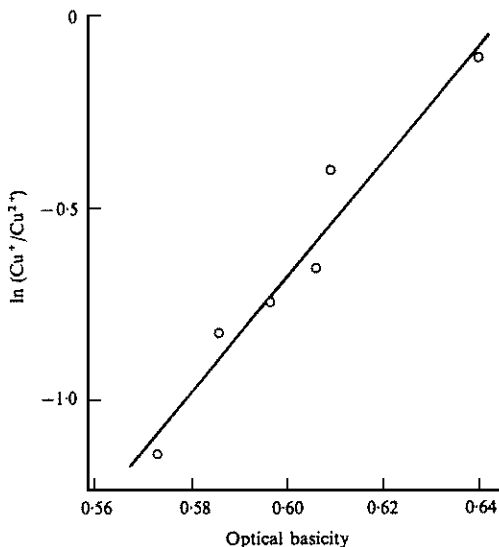


図5  $\text{CaO-M}_2\text{O-SiO}_2$  系ガラス ( $\text{M}_2\text{O}=\text{Na}_2\text{O}$  or  $\text{K}_2\text{O}$ ) における  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  比と光学塩基度の関係<sup>(11)</sup>.

状態に変化すると原子核の正電荷を電子が遮蔽できなくなるので、内殻電子が原子核に近づいて原子核の静電力を遮蔽しようとする。その結果として内殻電子の束縛エネルギーは大きくなる。逆に電子密度が増加すると O1s のような内殻電子の束縛エネルギーは低エネルギーシフトする。それ故酸化物イオンの塩基度は O1s 束縛エネルギーにより規定可能であり、XPS が有力な測定手段となる。XPS では束縛エネルギーの絶対値を個々の軌道ごとに知ることができ、また測定可能な物質系は広いので塩基度の規定に関して最適な実験手法である。

このように XPS は原理的には優れた方法であるが、電気絶縁体では精度の高い測定は困難であった。詳細は省略するが、新規な帯電制御法を用いることによってガラスのような絶縁性試料の不均一帯電を制御して高精度な測定が可能となってきた<sup>(12)</sup>。図6に我々のグループが測定した種々の2成分ガラスの O1s 束縛エネルギー<sup>(13)</sup>と式(1)から計算した光学塩基度  $A$  との相関を示す<sup>(14)</sup>。両者の間にはおおざっぱな相関は認められるが、 $\text{TeO}_2$  と  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系はとも

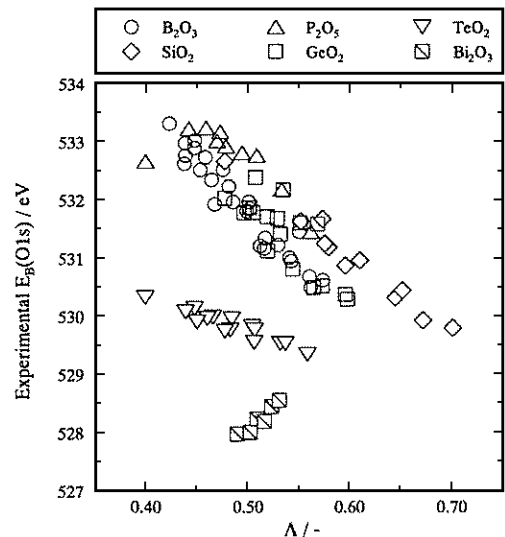


図6 XPS で測定された種々の二成分系ガラスにおける O1s 束縛エネルギー  $E_B(\text{O1s})$  の光学塩基度  $A$  に対するプロット<sup>(14)</sup>.

に典型ガラスに属するグループとは明らかに異なる相関関係にある。ガラスのみならず結晶について測定データを蓄積してファクトデータベースとして整理することも十分意味のあることであるが、何らかの計算式を用いて O1s 化学シフトから塩基度を見積もることができれば応用の幅は飛躍的に向上するであろう。組成からガラス全体の平均的塩基度を求めたり、局所構造からオキシアニオングループや個々の元素の塩基度を算定することができれば新規組成ガラスの物性を予測することができ材料開発における有効な指針となる可能性を有している。このような試みの一つとして我々は charge potential model を簡略化した Jolly のモデル<sup>15)</sup>を参考に、O1s 化学シフトは各結合原子に固有なパラメータ (chemical shift parameter, CSP) の和で表現できると考え、その値をアルカリ金属、B, Si などについて決定した<sup>14), 16)</sup>。そこで得られた酸素の CSP は 543 eV であったが、この値は酸素分子の実測値<sup>17)</sup>とほぼ一致しておりこの整理法の妥当性に対する一つの傍証となった。CSP はその性質上実測データをもとに経験的に定めなければならない。今後データ収集が進み他原子のパラメータの規定やパラメータそのものの信頼性が向上すればガラスの塩基度や XPS 束縛エネルギーを表現する関数として最適なものになる可能性がある。

## 5. 光学塩基度, 電子分極率, 屈折率およびイオン間相互作用の相関性

小松と Dimitrov らは単純酸化物結晶と酸化物ガラスについて、光学塩基度が電子分極率や屈折率のみならず光学バンドギャップやイオン間相互作用とも相関していることを網羅的に検討した<sup>18)</sup>。さらに、 $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  系ガラスでの O1s 束縛エネルギーとこれらの物性の相関について検証している<sup>19)</sup>。図 7 は種々の酸化物ガラスについて、酸化物イオンの 2p 軌道と隣接したカチオンの価電子軌道とのオーバーラップ

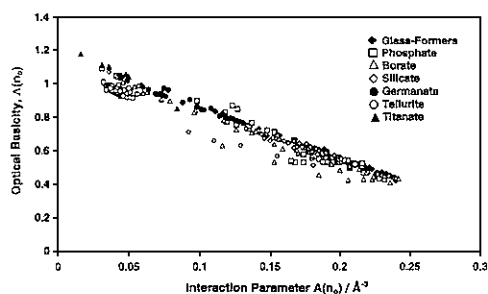


図 7 種々の酸化物ガラスにおける光学塩基度  $A$  とイオン間相互作用パラメータ  $A$  の関係<sup>18)</sup>。

の程度を表す“イオン間相互作用パラメータ  $A$ ”と光学塩基度  $A$  との相関を示したものである<sup>18)</sup>。両者の間には明瞭な直線関係が認められ、イオン間相互作用パラメータが新しい酸塩基の指標として使用可能であることを示している。相互作用パラメータはある仮定のもとに屈折率から算出できる。彼らは相互作用パラメータによって酸化物ガラスを 3 つのカテゴリーに分けている。i)  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  のような酸性酸化物単独系またはそれらの複合系では、パラメータ  $A$  は大きく  $0.20 \sim 0.24 \text{ Å}^{-3}$  の値を取り、酸化物イオンとカチオンの間には電子雲の重なりがあり強い共有結合ができる。ii) 酸性酸化物に塩基性酸化物を加えると  $A$  は小さくなっていくが、アルカリ酸化物やアルカリ土類酸化物を加えた場合と  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  などの塩基性酸化物を加えた場合とでは  $A$  の減少傾向は大きく異なり、後者のグループが小さな  $A$  と大きな  $A$  を与え、よりイオン結合的となる。これは  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ではカチオンの孤立電子対と O2p 電子との間に反発力が働くためであり、 $\text{V}_2\text{O}_5$  では塩基度の大きな V-O-V 結合ができるためであると説明されている。iii) テルライトやチタネイト系ガラスのように塩基性酸化物の組み合わせのみからできているガラスでは、 $A$  は  $0.05 \text{ Å}^{-3}$  以下であり  $A$  も 1 を越える場合が多いが、これは酸化物イオンの電子供与性の大きな非共有電子対による。

イオン間相互作用パラメータは、りん酸塩

系, ほう酸塩系, 珪酸塩系, ゲルマン酸塩系, テルライト系, ビスマセート系の順に小さくなって行くが, これは O1s 化学シフトの減少の序列 (図 6) と同じである。イオン間相互作用パラメータは酸化物イオンと隣接カチオンの最外殻軌道間の情報であり, 他方, O1s 化学シフトは内殻の情報であるので直接結び付かないが, O2s と O2p の化学シフトや価電子帯の軌道構成を検討することによって両者の関係を検討する必要がある。

## 6. おわりに

塩基度はガラスの化学的性質および物理的性質と密接な関係がある。配位数や価数変化などガラスの構造変化についてもここで述べた例以外, さらに多くの事例について塩基度の概念に基づいて整理することができる。また, 光学塩基度と電子分極率や屈折率のみならず光学バンドギャップやイオン間相互作用との相関については小松と Dimitrov が精力的にデータ整理を行っているが, このような地道な検討を通じて光学塩基度の真価が分かってくるものと思われる。

我々は XPS による O1s 束縛エネルギーをガラスのみならず結晶について系統的に測定して分類すれば光学塩基度の指標が得られると考えている。ここでは Jolly の提唱した考え方に基づいて物質の構成原子に固有な化学シフトパラメータの和で O1s 束縛エネルギーを表現することを試みた。実測データを再現するようにパラメータを最適化した結果良好な相関関係を得たので, 測定データの収集が進めば O1s 束縛エネルギーや塩基度を的確に表現できるようになると考えられ, 物性予測の手がかりになることが期待される。

## 参考文献

- 1) A. Paul, "Chemistry of Glasses (2nd ed.)", Chapter 8, (1990) (Chapman & Hall).
- 2) J. A. Duffy and M. D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids*, 21 (1976) 373.
- 3) H. Kawazoe, *J. Non-Cryst. Solids*, 42 (1980) 281.
- 4) 安井 至, 川副博司, "高機能性ガラス" pp. 58-61 (1985) (東京大学出版会) .
- 5) 作花済夫, "ガラス科学の基礎と応用" pp. 196-199 (1997) (内田老鶴圃) .
- 6) Y. Miura, S. Matsumoto, T. Nanba and T. Akazawa, *Phys. Chem. Glasses*, 41 (2000) 24.
- 7) 投稿準備中.
- 8) H. Yamashita, H. Yoshino, K. Nagata, I. Yamaguchi, M. Ookawa and T. Maekawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106 (1998) 539.
- 9) *J. Non-Cryst. Solids*, 投稿中.
- 10) W. J. Dell, P. J. Bray and S. Z. Xiao, *J. Non-Cryst. Solids*, 58 (1983) 1.
- 11) F. G. K. Baucke and J. A. Duffy, *Phys. Chem. Glasses*, 32 (1991) 211.
- 12) 松本修治, 難波徳郎, 三浦嘉也, 表面科学, 18 (1997) 466.
- 13) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラス; S. Matsumoto, Y. Miura, C. Murakami and T. Nanba, *Proc. 2nd Inter. Conf. Borate Glasses, Crystals & Melts*, in press. SiO<sub>2</sub> 系ガラス; S. Matsumoto, Y. Miura, T. Nanba and A. Osaka, *Proc. 17th ICG.*, 3 (1995) 72. GeO<sub>2</sub> 系ガラス; T. Nanba, Y. Miura, S. Inoue and J. Takada, *Proc. 17th ICG.*, 2 (1995) 194. TeO<sub>2</sub> 系ガラス; Y. Himei, Y. Miura, T. Nanba and A. Osaka, *J. Non-Cryst. Solids*, 211 (1997) 64.
- 14) Y. Miura and T. Nanba, *Proc. 18th ICG.*, C4 (1998) 55.
- 15) W. L. Jolly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3260.
- 16) 三浦嘉也, 難波徳郎, 松本修治, 尾坂明義, *NEW GLASS*, 12 (1997) 50.
- 17) K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne and Y. Baer, "ESCA applied to free molecules", p. 124 (1969) (North-Holland Publ. Co.).
- 18) V. Dimitrov and T. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, 108 (2000) 330. (関連の研究は引用文献参照)
- 19) T. Honma, R. Sato, Y. Benino, T. Komatsu and V. Dimitrov, *J. Non-Cryst. Solids*, 272 (2000) 1.