

固体 NMR によるガラスの構造解析

愛媛大学工学部応用化学科

山下 浩

Structural studies of the glasses by NMR in solids

Hiroschi Yamashita

Department of Applied Chemistry, Ehime University

1. はじめに

ガラスの構造は、 SiO_2 , B_2O_3 等の酸性酸化物と Na_2O , CaO 等の塩基性酸化物との酸・塩基反応ととらえることができる。この時、酸性酸化物はガラスネットワークを形成し、塩基性酸化物はそのネットワークの一部を切断する役割をもつ。この反応はガラス組成、アルカリの種類、成分、温度等、様々な因子が関与している。特に、酸性酸化物や中間酸化物の塩基性酸化物との反応性の傾向を把握することは、ガラス構造を解析する際に非常に重要であり、ガラス製造時においても有用な指針となる。ガラスの構造を解析する際、固体状態における物質の近距離構造をダイレクトに見ることができる固体高分解能 NMR は、有用な解析手段として用いられてきている。著者も種々のガラスを作成し、固体 NMR を用いてガラスの構造解析を試みてきた^{1)~4)}。本稿では、近年発展の著しいオプトエレクトロニクス材料分野の中で特に液晶ディスプレイ用ガラスに着目し、その固体 NMR スペクトルから、ガラスの組成とその時とりうる構造ユニットとの関係を明らかにし、

〒790-8577 松山市文京町3番
TEL 089-927-9935
FAX 089-927-9943
E-mail: yamasita@eng.ehime-u.ac.jp

ガラスの構造を酸・塩基反応の観点から考察した。また、塩基性酸化物種の違いによる酸性酸化物との反応性について、定数化を試みたので、これらのことについて概説する⁵⁾。

2. 実験

ガラス作成時の出発原料としては H_3BO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 を用い、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物についてはそれらの炭酸塩を用いた。これらを目的の組成となるように秤量し、さらに ^{29}Si NMR 測定の際の緩和剤として 0.05 mol% の Gd_2O_3 を添加した。この混合物にアセトンを加えて磁性の乳鉢で良く混合し、電気炉中 1200~1600°C で熔融した後、ステンレス板上に流しだし、ガラス化させた。得られたガラスを粉碎して JEOL 製 JNM CMX 300 により、 ^{11}B , ^{27}Al 及び ^{29}Si の NMR スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

液晶ディスプレイガラスの組成を考慮し、 $0.139\text{MO}(\text{M}'_2\text{O})-0.673\text{SiO}_2-(0.188-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{M}'=\text{Na}, \text{K}$) ガラスにおける ^{29}Si , ^{27}Al , ^{11}B NMR スペクトルを測定した。図 1 は ^{27}Al NMR スペクトルの一例である。ガラス組成変化によるスペクトルに変

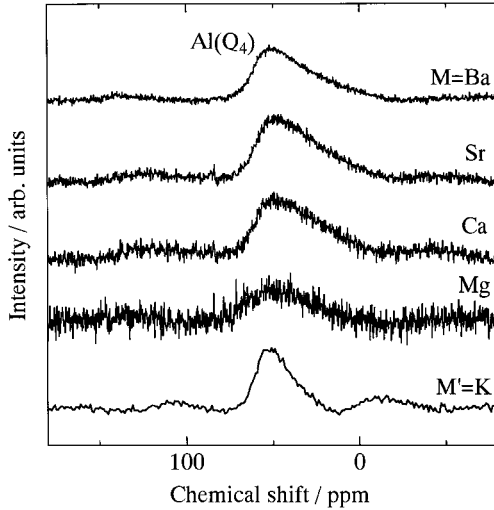


図1 0.139MO (M'₂O)-0.673SiO₂-0.094Al₂O₃-0.094B₂O₃ (M=Mg, Ca, Sr and Ba, M'=K) ガラスの²⁷Al NMR スペクトル

化はほとんどなく、Al(Q₄) (数字は架橋酸素の数を表す) を示す 50 ppm のピークのみであった。これらのピーク位置は、作成したすべてのガラスにおいて変化しなかった。図2に²⁹Si NMR スペクトルの一例を示す。得られたスペクトルは非常にブロードであり、xの値が一定条件下では、ピーク位置は MgO > CaO > SrO > BaO > Na₂O > K₂O の順に高磁場側にシフトした。また B₂O₃ の増加と共に²⁹Si NMR スペクトルは高磁場側にシフトした。図3に¹¹B NMR スペクトルの一例を示す。得られたスペクトルは、2つのシグナルよりなった。0 ppm のシャープなピークは4配位ホウ素のものであり、-20 から 20 ppm のブロードなピークは3配位ホウ素のものであった。B₂O₃ の増加に伴う4配位ホウ素の割合の増大が見られた。さらにxを一定にしたときの4配位ホウ素の割合は MgO < CaO < SrO < BaO < Na₂O < K₂O の順に増大した。²⁹Si 及び¹¹B NMR スペクトルをそれぞれピーク分離し、そのピーク面積から求めた Si(Q₃)と B(Q₄)とのモル分率の関係を図4に示す。これらのことをまとめると、これらの系において Al₂O₃ がまず塩基性

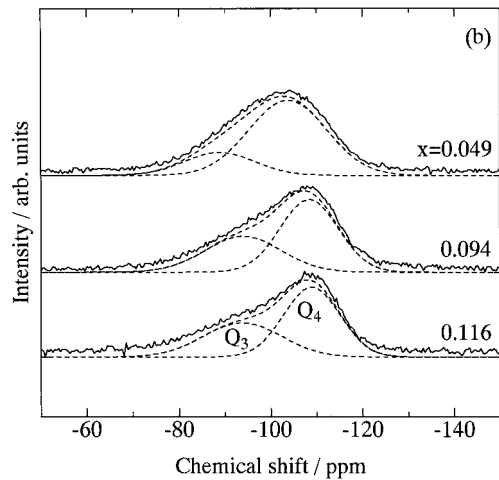
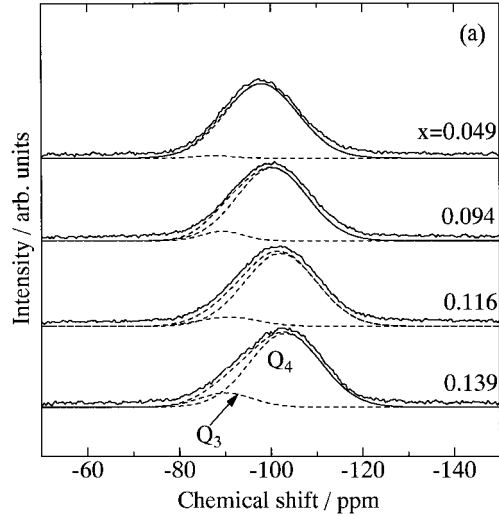
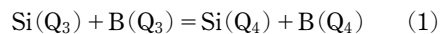


図2 0.139MO-0.673SiO₂-(0.188-x)Al₂O₃-xB₂O₃ ガラスの²⁹Si NMR スペクトル(a: Ba, b: Mg)

酸化物と反応し、続いて塩基性度の高い K₂O あるいは Na₂O では B₂O₃ と優先的に反応して四配位ホウ素 B(Q₄) が生成していくが、K₂O > Na₂O > BaO > SrO > CaO > MgO と塩基性度が低くなるにつれ SiO₂ との反応性が高くなり、結果として Si(Q₃) が形成されていくことが分かった。

これらの組成のガラス中における塩基性酸化物との SiO₂ 及び B₂O₃ の反応を(1)式で表したときの見かけの平衡定数 K_{app} の値を求めた。



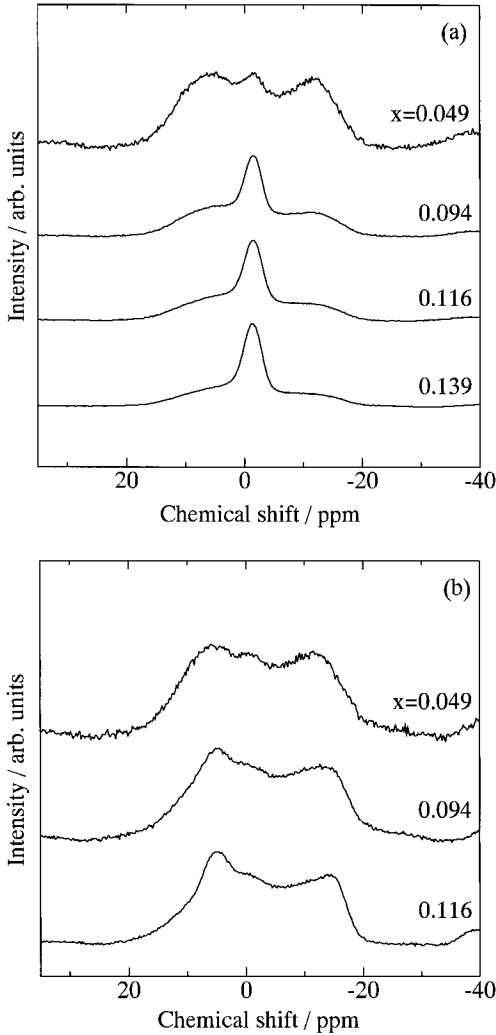


図3 0.139MO-0.673SiO₂-(0.188-x)Al₂O₃-xB₂O₃ ガラスの ¹¹B NMR スペクトル(a: Ba, b: Mg)

MgO, CaO, SrO, BaO, Na₂O 及び K₂O 系での K_{app} の値は、それぞれ 0.04, 0.3, 1.1, 4.0, 8 及び 18 であり、これらは電気陰性度の大きさの順と同じであった。

これまでのガラス中には塩基性酸化物は一種類しか含まれていなかったわけであるが、系をさらに複雑にして、二種の塩基性酸化物が共存した場合を考えてみよう。そこで K_{app} 値に差のある K₂O-CaO 混合系のガラスを作成した。誌面の都合で NMR スペクトルは省略するが、

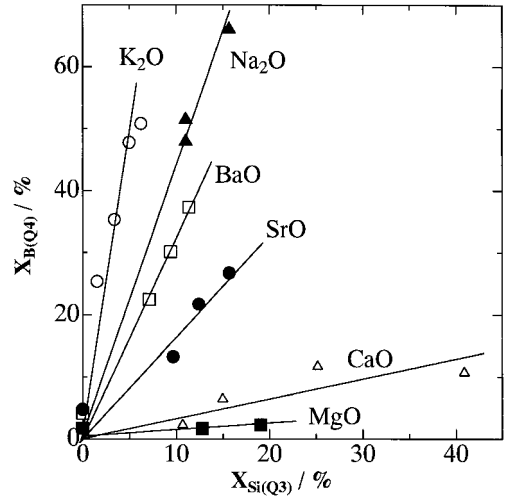


図4 0.139MO (M'₂O)-0.673SiO₂-(0.188-x)Al₂O₃-xB₂O₃ ガラスの B(Q₄) と Si(Q₃) との関係

²⁷Al NMR スペクトルの変化はほとんどなく、Al(Q₄)を示す 50 ppm のピークのみであった。これらのピーク位置は、作成したすべてのガラスにおいて変化しなかった。¹¹B NMR スペクトルについては、B₂O₃ の増加に伴う 4 配位ホウ素の割合の増大が見られた。²⁹Si NMR スペクトルについても、B₂O₃ の増加と共に ²⁹Si NMR スペクトルは高磁場側にシフトした。²⁹Si 及び ¹¹B NMR スペクトルをそれぞれピーク分離し、そのピーク面積から求めた Si(Q₃) と B(Q₄) とのモル分率の関係を図 5 に示す。K₂O の割合が大きくなるにつれ傾きが大きくなっていることがわかる。このことは、K₂O 及び CaO が共存する系において、K₂O の割合が大きくなるとこれら塩基性酸化物はトータルとして SiO₂ よりむしろ B₂O₃ との反応性が高くなることを示している。先ほどと同様にして K_{app} の値を求めた結果を図 6 に示す。K₂O の割合が増加するにつれ log K_{app} 値は直線的に変化するのではなく、[K₂O]/([K₂O]+[CaO]) (=z) = 0.5 に変曲点を持つ S 字型の曲線となった。z=0 及び 1 における K_{app} 値をそれぞれ K_{Ca} 及び K_K とした時、0 ≤ z ≤ 0.5 における K_{app} 値を(2)式によって表すことを考えてみた。

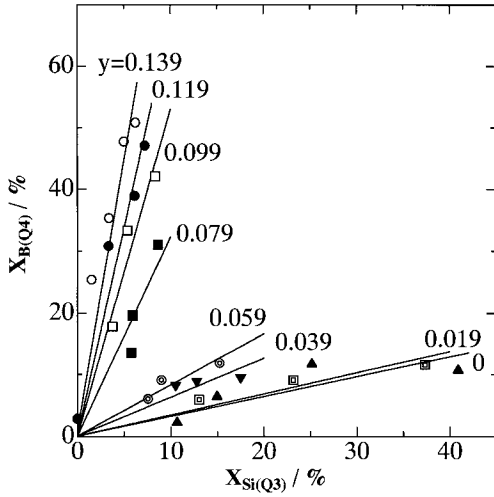


図5 $y\text{K}_2\text{O} \cdot (0.139-y)\text{CaO} \cdot 0.673\text{SiO}_2 \cdot (0.188-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの $\text{B}(\text{Q}_4)$ と $\text{Si}(\text{Q}_3)$ との関係

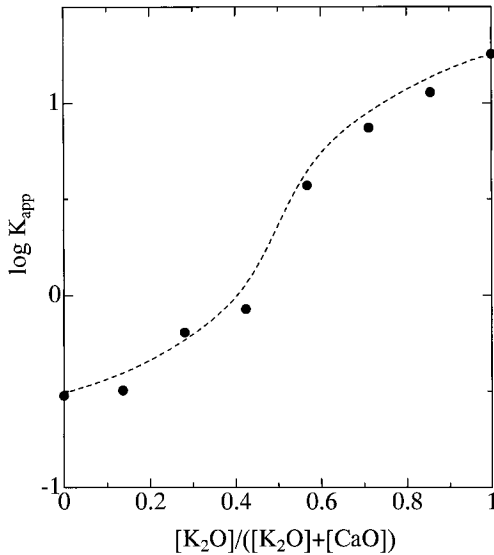


図6 $\log K_{\text{app}}$ と $[\text{K}_2\text{O}]/([\text{K}_2\text{O}]+[\text{CaO}])$ との関係

$$1/K_{\text{app}} = (1-2z)/K_{\text{Ca}} + 2z/K_{\text{h}} \quad (2)$$

ここで $\log K_{\text{h}} = (\log K_{\text{Ca}} + \log K_{\text{K}})/2$ である。このようにして求めた K_{app} 値を図6の点線で表している。黒丸の実験点とよく一致している。なお $0.5 \leq z \leq 1$ の範囲については、(2)式で求めた曲線を $z = 0.5$ で180度回転させたも

のである。これらのことは、ガラスの組成と構造との関係を見る上で重要な知見であり、ガラス組成から、とりうる構造ユニットを推定することが可能となった。

4. まとめ

ガラス構造を、酸性酸化物と塩基性酸化物との酸・塩基反応にとらえ、固体NMRより得られたスペクトルをピーク分離し、得られた結果からガラス組成と構造との関係を明らかにした。 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 が共存するガラス系において、 Al_2O_3 がまず塩基性酸化物と反応し、続いて塩基性度の高い K_2O あるいは Na_2O では B_2O_3 と優先的に反応して四配位ホウ素 $\text{B}(\text{Q}_4)$ が生成していくが、 $\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$ と塩基性度が低くなるにつれ、 B_2O_3 に比べて弱い酸である SiO_2 との反応性が高くなり、結果として $\text{Si}(\text{Q}_3)$ が形成されていくことが分かった。また、 SiO_2 及び B_2O_3 との塩基性酸化物の反応性を平衡論的にとらえ数値化することができた。この値を用い、二種の塩基性酸化物が共存する系における SiO_2 及び B_2O_3 との塩基性酸化物の反応性を予測することが可能となり、結果として、ガラス組成から構造ユニットを予測することができた。これらの知見がガラス製造現場で生かされれば幸いである。

参考文献

- 1) I. Yamaguchi, H. Yamashita, T. Maekawa, J. Ceram. Soc. Jpn, 105, 700-702 (1997).
- 2) H. Yamashita, H. Yoshino, K. Nagata, I. Yamaguchi, M. Ookawa, T. Maekawa, J. Ceram. Soc. Jpn, 106, 539-544 (1998).
- 3) H. Yamashita, K. Nagata, H. Yoshino, K. Ono, T. Maekawa, J. Non-Cryst. Solids, 248, 115-126 (1999).
- 4) H. Yamashita, H. Yoshino, K. Nagata, H. Inoue, T. Nakajin, T. Maekawa, J. Non-Cryst. Solids, 270, 48-59 (2000).
- 5) H. Yamashita, K. Inoue, T. Nakajin, H. Inoue, T. Maekawa, J. Non-Cryst. Solids, (2003) in press.