

酸化物ガラス中に導入された硫黄の分光測定

—X 線光電子分光法と固体 NMR による状態分析—

新居浜工業高等専門学校 材料工学科

朝日 太郎

E-mail ; asahi@mat.niihama-nct.ac.jp

1.はじめに

(1) 分光学的手法によるガラスの構造研究法について

一般的に、結晶と比較してガラスは原子配列が三次元的な周期構造を持たない非晶質であるので、その構造（ここでは原子配列や着目原子の化学結合状態を示す。）を決定するには様々な手法を組み合わせ得られる情報を総合的に判断しなければならない。ガラスの構造解析手法は大きく分類すると、回折法・分光法・計算機（シミュレーション）法がある。その中で、分光学的手法は電磁波の吸収・放出に伴うエネルギー準位間の遷移を利用したもので、主として第二近接原子程度までの短距離構造に関する情報が得られる。分子・原子軌道間の電子遷移を利用した手法として紫外可視光吸収法、電子分光法（XPS,UPS）、蛍光 X 線法が、分子振動準位の遷移に基づく手法として赤外（IR）吸収法、Raman 散乱法、磁気共鳴（NMR,ESR）法などがある。一般的に分光学的手法では、検出されるシグナル強度をエネルギーの関数として求め、ピーク位置を明らかにし、そのピークに対応するエネルギー値から構造を推定するため、その基準は結晶のスペクトルについて求められた結果に基づいている。したがって、結晶におけるスペクトルと構造との関係や、ガラスの場合に得られた測定データと結晶で得られたデータとの相関の根拠となる知見が明確でない場合には注意が必要である。回折法と比較すると分光法の測定精度は高いが、ピークの帰属が的確に行えない場合もあるので、ガラス構造を決定する場合には、結晶やガラスについて既知の知見を参考にして、複数の手法から得られる情報を総合的に用いる必要がある。

(2) ガラス工学における硫黄化合物の役割について

ガラス製品の品質・生産性を左右する要素として、原料溶融時に発生する微小泡の問題があり、微小泡が融液中で消失せずガラス中に残存した場合には欠陥の原因ともなるので、融液中で泡の生成と合一を促進し、脱泡作用を行う清澄過程の制御はガラス工学的に重要な課題である。従来は、亜硫酸や酸化アンチモンのような多価重金属酸化物が清澄剤として広く使用されてきたが、作業安全性や環境問題の観点から使用制約を受けつつある状況で、ガラス製造工業的には芒硝（ Na_2SO_4 ）に代表される硫黄化合物が低環境負荷物質としての有用性を付加した清澄剤として広く使用されている。出発原料に少量加えられた硫酸塩に代表される硫黄化合物は、原料溶融時に融液中で分解して SO_2 のようなガスを発生し、泡の生成を促進して系外に放出されるが¹⁾、清澄剤としてこれら硫黄化合物を用いた場合に微量の硫黄が系外に放出されずにガラス中に残存する可能性がある。そのような場合には、最終製品において着色現象の発現にもつながるため、それらは微小泡とともに最終ガラス製品の品質に多大な影響を及ぼす要因になることが一方で知られている。このような背景から、硫黄の融液中での酸化還元挙動やガラス中での存在状態を把握することは、より均質な欠陥の少ない目的組成のガラス製品を得るという工業的な側面からも非常に重要な事と考えられる。硫黄が引き起こすガラスの着色現象は、ガラス組成（=塩基性度）・溶融条件・硫黄濃度等の諸条件に依存していると考えられるが、ガラス中の硫黄の存在状態と着色現象との相関性についての系統的な報告例はほとんど見られず、不明な点が多いのが現状である。

本研究では、ガラス中での硫黄の存在状態を検討するためのモデル系として、酸化物ガラス系内に硫黄を多量に含有することが可能なオキシスルフィド系ガラスを選択し²⁾、ガラス中での硫黄の存在状態がガラス構造や着色に及ぼす影響と相関性を明らかにすることを目的に、主としてX線光電子分光法と固体NMRなどの分光学的手法によって検討した結果について報告する。

2. 実験方法

ガラス試料作製時の出発原料として特級試薬のSiO₂、B₂O₃、無水Na₂Sを用いた。①Na₂S-SiO₂系 ②Na₂S-B₂O₃系 ③Na₂S-SiO₂-B₂O₃系の三系列において、所定のモル比でバッチ総量が10gになるように原料化合物を秤量・混合し、蓋付きアルミナ坩堝を用いて大気雰囲気下の電気炉中1050～1400℃で20分間熔融した。得られた融液をステンレス板上でプレス成形し、ガラス試料を作製した。

XPS測定にはFisons Instruments製のS-Probe ESCA SSX-100Sを使用した。ロッド状のガラス試料を超高真空中で破断して得られた新鮮表面に単色Al-K α 線($h\nu=1486.6\text{eV}$)を照射し、放出される光電子の束縛エネルギーを測定した。光電子放出に伴う試料表面の不均一帯電は電子中和銃とNiメッシュスクリーンの併用により平滑化を行った。

MAS-NMR測定は日本電子(株)製のJNM-CMX300を使用し、ジルコニア管に充填した粉末ガラス試料をMAS角で高速回転させ測定を行った。²⁹Siの場合にはSi(CH₃)₄、¹¹Bの場合にはBF₃(C₂H₅)₂Oを化学シフトの基準とし、第二基準にはポリジメチルシラン(-34.11ppm)とBPO₄(-3.60ppm)をそれぞれ用いた。パルス幅及びパルス遅延時間はそれぞれ4.5 μ s、5sとし、観測核の共鳴周波数は²⁹Siの場合は59.74MHz、¹¹Bの場合は96.47MHzに調整して測定を行った。

また、②と③系列の試料においては、日立U-2000形ダブルビーム分光光度計を用いて、空気を参照物質にして、厚さ約1mmの試料を用いて300～800nmの範囲を100 nm/minのスキャン速度で紫外可視(UV-VIS)スペクトル測定を行った。

3. 結果と考察

3-1. Na₂S-SiO₂系ガラス

作製したいずれの組成のガラス試料においても、導入された硫黄に起因した赤茶色の着色が観察された。 $x\text{Na}_2\text{S}\cdot(100-x)\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ ガラスのS2p光電子スペクトルをFig.1に示した。シグナルは161eV付近に観測され、組成による化学シフトは $\pm 0.3\text{eV}$ 程度であることから、ガラス中の硫黄は電荷密度的にはほぼ同一な分子種として存在していると考えられる。各ガラス試料のS2p光電子束縛エネルギー値は、斜方晶硫黄の値(164eV)よりも低エネルギー側に観測され、Na₂Sでの値(161.7eV)に近接していることから、ガラス中の硫黄はイオン結合性の高いアニオン状態で存在していると考えられる。また、²⁹Si MAS-NMRスペクトルをFig.2に示した。0～-100ppm間に観測されるピークを低磁場側からそれぞれPeak1,2,3とする。Peak3は4つの酸素が配位したシリコン(Qnユニット)に帰属できるピークであり、Na₂S添加量の増加に伴ってPeak1+Peak2の面積強度比はPeak3に比べて増加しており、Peak1,2はQnユニット中の酸素と一部置換された硫黄を同時に配位したシリコンに帰属できるピークと考えられる^{4,5)}。

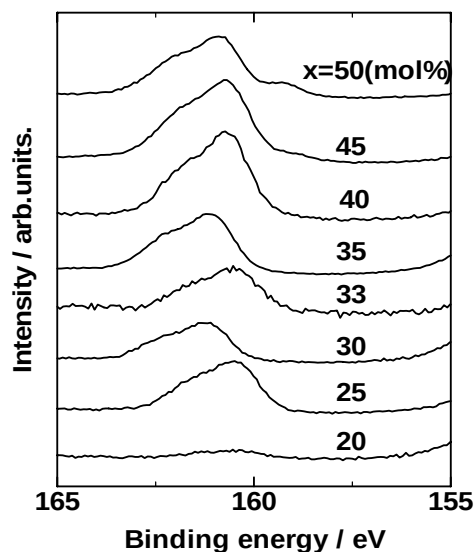


Fig.1 S2p spectra of $x\text{Na}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ glasses.

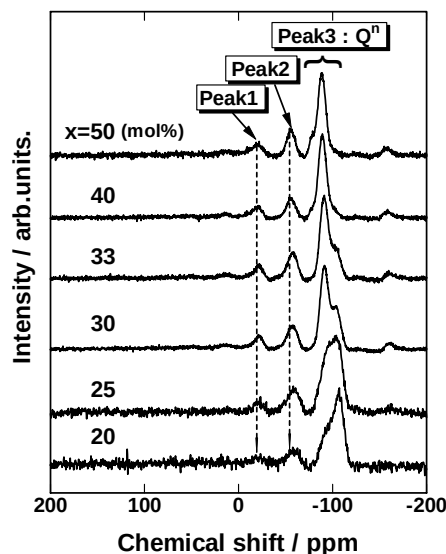


Fig.2 ^{29}Si MAS-NMR spectra of $x\text{Na}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ glasses.

3-2. $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス

作製したガラスは組成によって青, 緑, 赤茶色などに呈色し, ガラス中で S_2 , S_3^- , S_2^{2-} , S_x^{2-} 等の複数の硫黄分子種の存在が示唆される. 光吸収スペクトルの結果を Fig.3 に示した. 青色に着色する試料においては 585nm 付近に吸収ピークがあり, このピークは S_3^- に帰属される. また, 赤茶色に着色する試料では 585nm 付近のピーク強度が減少し, 新たに 450nm 付近にピークが出現しており, これはガラス中に生成した多硫化物イオン (S_x^{2-}) に帰属されるピークである³⁾. また, O1s 光電子スペクトルから, 赤茶色に着色する高アルカリ組成領域の試料においては非架橋酸素 (Non-Bridging Oxygen; NBO) が生成することが確認され, 試料の着色の変化とガラス中での NBO 部位の生成には相関性のあることが考えられる. ^{11}B MAS-NMR スペクトルを Fig.4 に示す. ピーク分離から算出される 4 配位ホウ素の割合は酸化物系ガラスの場合とほぼ同一で, ガラス中でホウ素と結合する硫黄は系内に導入された硫黄の一部であり, 大部分はアルカリを配位してガラス網目空孔中に存在していると考えられる⁶⁾.

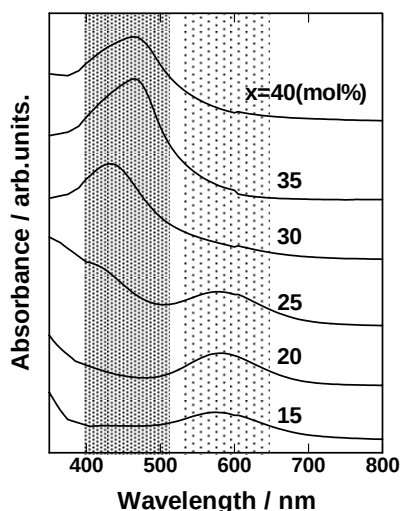


Fig.3 UV-Vis absorption spectra for $x\text{Na}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses (in batch composition).

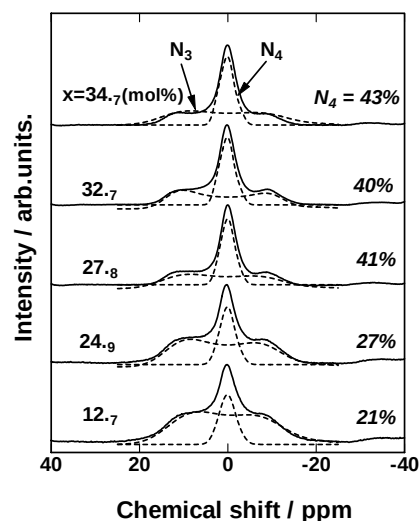


Fig.4 ^{11}B MAS-NMR spectra for $x\text{Na}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses (in analytical composition).

3-3. $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラス

試料は組成の変化に対応して無色～青色～茶褐色～赤茶色に着色が変化し、例えば $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスから Na_2S を順次 B_2O_3 に置換していく系列の試料においては、 $x \geq 0.6$ の組成では無色～青色～茶褐色に、それ以下の組成では赤茶色に着色した。この系列のガラス試料の $\text{O}1\text{s}$ 光電子スペクトルをFig.5に示す。これによると、着色系統が変化する組成領域でNBO成分が生成していることが分かる。 SiO_2 系ガラスでは Na_2S を添加するとガラス化範囲内で全ての試料が赤茶色に着色し、合わせてNBO成分と $\text{Si}-\text{S}$ 結合が生成することが判明している^{4,5)}。

これらのことから、 $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスにおける着色の変化はガラス試料中でのNBO成分の有無が大きく影響しており、青色に着色するガラス試料ではNBO部位が生成しないため、硫黄はアルカリイオンを配位してガラス網目空孔中に存在するが、赤茶色に着色するガラス試料中では、硫黄がNBO部位でガラス網目構成カチオンと配位してガラスマトリックスに取り込まれ、その結果、試料の着色が変化したと考えられる⁷⁾。

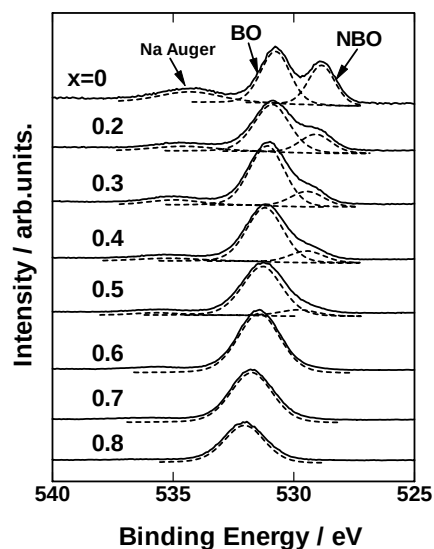


Fig.5 $\text{O}1\text{s}$ photoelectron spectra for $(1-x)\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ glasses.

4.まとめと今後の課題

アルカリ硫化物を出発原料に用いて作製したオキシスルフィド系ガラスにおいて、ガラス中に導入された硫黄はイオン結合性の強いアニオン種として存在しており、ガラス網目構成カチオンと配位してマトリックスに取り込まれた場合は、試料の着色の変化に大きな影響を及ぼすことが判明した。しかし、各ガラス系において高アルカリ組成領域で系内に生成していると予想される多硫化物イオンの存在状態やその割合、実際の工業的製造過程で清澄剤としてバッチに加えられる芒硝等の硫黄化合物を使用した場合と比較して、系内に導入された硫黄の挙動をどの程度重ね合わせて追跡できているかを検証する必要があると思われる。

5.謝辞

本稿で発表した実験結果は、岡山大学環境理工学部環境物質工学科 三浦研究室と愛媛大学工学部応用化学科 前川研究室の諸先生方と学生の皆さんの御協力による共同研究の成果です。この場をお借りして深くお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 例えば Haya, Müller-Simon, Glass Sci. Technol.,67, 297-303 (1994).
- 2) T.Hanada, N.Soga and M.Kunugi, J. Non-Cryst.Solids, 21, 65-72 (1976).
- 3) A.A.Ahmed, T.M.El-Shamy and N.A.Sharaf, J. Am. Ceram. Soc., 63, 537-542 (1980)
- 4) T.Asahi, T.Ino, Y.Miura, T.Nanba and H.Yamashita, J. Ceram. Soc. Japan, 106(2)150-154 (1998)
- 5) T.Asahi, T.Ino, Y.Miura, T.Nanba and H.Yamashita, The Korean Journal of Ceramics, 5(2), 178-182, (1999).
- 6) T.Asahi, Y.Miura, H.Yamashita and T.Maekawa, J. Ceram. Soc. Japan, 110(6)576-582 (2002).
- 7) T.Asahi, Y.Miura, T.Nanba, H.Yamashita and T.Maekawa, J. Ceram. Soc. Japan, 114(8)697-704 (2006).