

# ガラス組成と構造との関係

—熱力学的定数を使った一考察—

愛媛大学工学部 山下 浩

第76回応用化学科セミナー  
2004年5月31日

## 緒言

◎ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ のような網目形成酸化物が共存するガラス中で、アルカリ、アルカリ土類金属酸化物のような網目修飾酸化物はどのような働きをするのか？

網目形成酸化物の酸としての強さの順

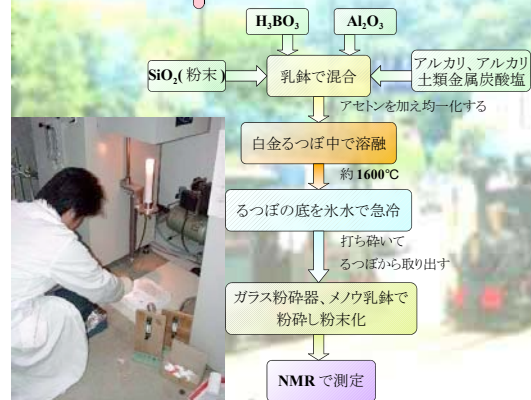


アルカリ金属酸化物： $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$

アルカリ土類金属酸化物： $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$

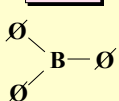
$^{11}\text{B}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR スペクトル解析により検討

## 実験手順のフローチャート

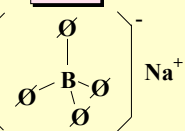


## B原子の周辺構造

$\text{B}(\text{Q}_3)$

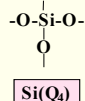


$\text{B}(\text{Q}_4)$

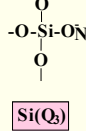


## Si原子の周辺構造

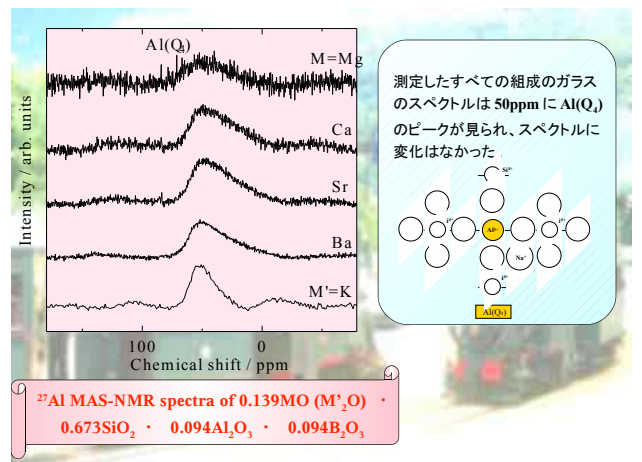
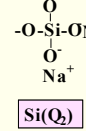
$\text{Si}(\text{Q}_4)$

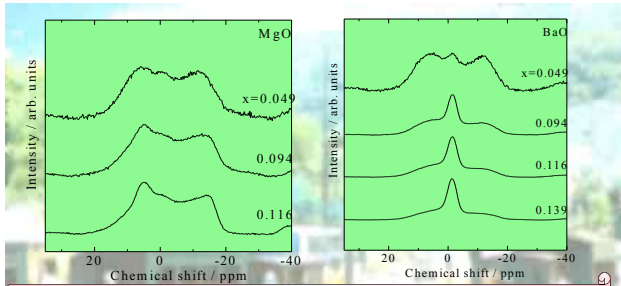


$\text{Si}(\text{Q}_3)$



$\text{Si}(\text{Q}_2)$





<sup>11</sup>B MAS-NMR spectra of the  $0.139\text{MO} \cdot 0.673\text{SiO}_2 \cdot (0.188-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$  glasses

- 0ppmの4配位ホウ素と20～-20ppmの3配位ホウ素が存在
- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の増加と共に4配位ホウ素の増大
- Xの値が一定条件下では、4配位ホウ素の割合はMgO < CaO < SrO < BaO < Na<sub>2</sub>O < K<sub>2</sub>Oの順に増大

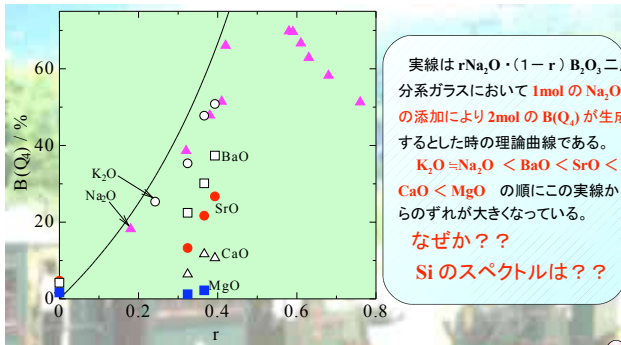
$0.139\text{MO}(\text{M}'_2\text{O}) \cdot 0.673\text{SiO}_2 \cdot (0.188-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$

↓

修飾酸化物は優先的にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応

<仮定> 残りの修飾酸化物がB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応

二元系MO(M'<sub>2</sub>O)-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のB(Q<sub>4</sub>)形成の理論で説明できる。

$$r = \frac{[\text{MO}(\text{M}'_2\text{O})] - [\text{Al}_2\text{O}_3]}{[\text{MO}(\text{M}'_2\text{O})] - [\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{B}_2\text{O}_3]}$$


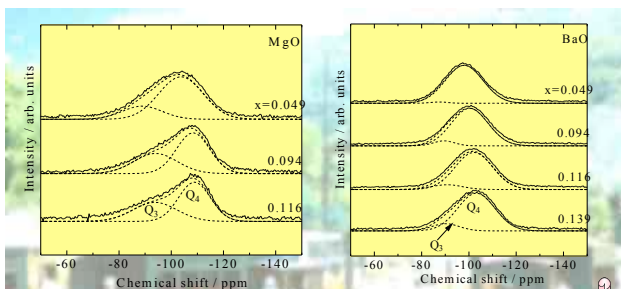
実線は  $r\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-r)\text{B}_2\text{O}_3$  二元系ガラスにおいて1molのNa<sub>2</sub>Oの添加により2molのB(Q<sub>3</sub>)が生成する時の理論曲線である。  
 $\text{K}_2\text{O} \approx \text{Na}_2\text{O} < \text{BaO} < \text{SrO} < \text{CaO} < \text{MgO}$  の順にこの実線からのずれが大きくなっている。  
 なぜか??  
 Siのスペクトルは??

Correlation between glass composition and the population of three-fold boron atoms from <sup>11</sup>B MAS-NMR spectra in  $0.139\text{MO}(\text{M}'_2\text{O}) \cdot 0.673\text{SiO}_2 \cdot (0.188-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$  systems

$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスにおいて

1モルのNa<sub>2</sub>OをB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスに加えたとき1モルのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のホウ素が4配位になる

例えばx=0.2のとき、  
 4配位ホウ素の割合は:  $x/(1-x) = 0.2/0.8 = 0.25$



<sup>29</sup>Si MAS-NMR spectra of the  $0.139\text{MO} \cdot 0.673\text{SiO}_2 \cdot (0.188-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$  glasses

- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の増加と共に高磁場側にシフト
- Xの値が一定条件下では、ピーク位置はMgO > CaO > SrO > BaO > Na<sub>2</sub>O > K<sub>2</sub>Oの順に高磁場側にシフト

Relation between  $X_{\text{B}(\text{Q}_4)}$  and  $X_{\text{Si}(\text{Q}_3)}$  in the  $0.139\text{MO}(\text{M}'_2\text{O}) \cdot 0.673\text{SiO}_2 \cdot (0.188-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$

MgO < CaO < SrO < BaO < Na<sub>2</sub>O < K<sub>2</sub>Oの順に傾きが大きくなっている  
 これらの順でSiO<sub>2</sub>よりB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との反応性のほうが高い。  
 酸としての強さの順  
 $\text{SiO}_2 < \text{B}_2\text{O}_3$   
 塩基としての強さの順  
 $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO} < \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$   
 大←電気陰性度→小  
 これらのガラス中で、強い酸は強い塩基と、弱い酸は弱い塩基との反応性が高い

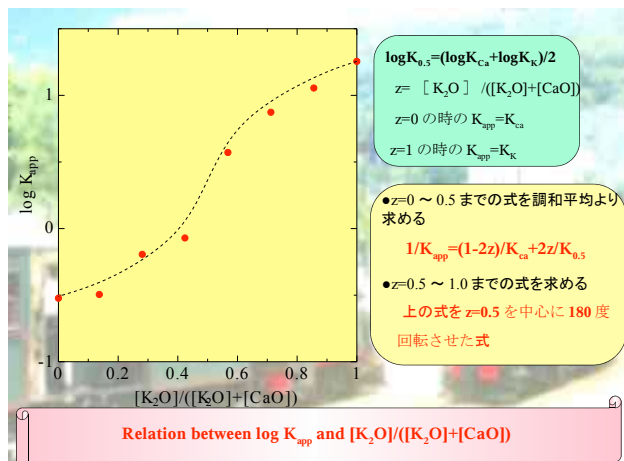
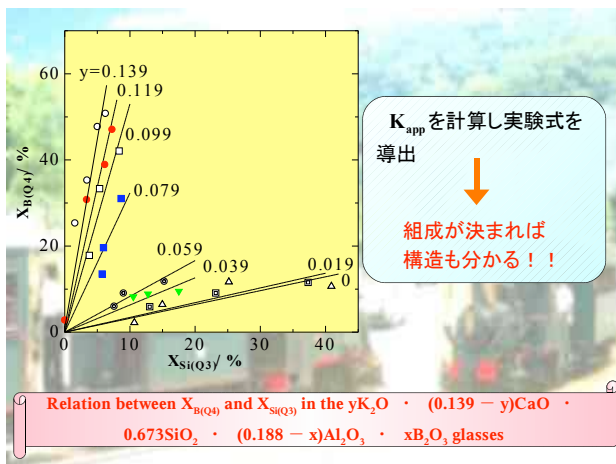


$$K_{\text{app}} = \frac{[\text{Si}(\text{Q}_4)][\text{B}(\text{Q}_4)]}{[\text{Si}(\text{Q}_3)][\text{B}(\text{Q}_3)]}$$

$K_{\text{app}}$  = 見かけの平衡定数

	$K_{\text{app}}$
$\text{K}_2\text{O}$	$1.0 \times 10$
$\text{Na}_2\text{O}$	4.4
$\text{BaO}$	3.1
$\text{SrO}$	1.0
$\text{CaO}$	$3.2 \times 10^{-1}$
$\text{MgO}$	$4.9 \times 10^{-2}$

二種の網目修飾酸化物を混合したらどうなるのか??



**まとめ**

◎ ガラス中に  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の網目形成酸化物が共存するとき、アルカリ、アルカリ土類金属酸化物との反応の優先順位

- 電気陰性度小 →  $\text{B}_2\text{O}_3$  と優先的に反応
- 電気陰性度大 →  $\text{SiO}_2$  と優先的に反応

$\text{Al}_2\text{O}_3$  と優先的に反応

◎ 二種の網目修飾酸化物が共存した場合、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{B}_2\text{O}_3$  との反応性は網目修飾酸化物の割合の大きい方に強く影響を受ける

計算してみよう

$\text{RK}_2\text{O} \cdot (0.139 - \text{R})\text{CaO} \cdot 0.188\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.673\text{SiO}_2$  ガラスの B ( $\text{Q}_4$ ) の割合を求めてみよう。

先ほどの図より、この時の  $K_{\text{app}}$  の値は 0.61 である。

x モルのホウ素が 4 配位をとると考えると

$$K_{\text{app}} = \frac{[\text{Si}(\text{Q}_4)][\text{B}(\text{Q}_4)]}{[\text{Si}(\text{Q}_3)][\text{B}(\text{Q}_3)]}$$

$$= \frac{x\{0.673 - (0.278 - x)\}}{(0.278 - x)(0.376 - x)}$$

$$= 0.61$$

この二次方程式を解くと、 $x = 0.077$

したがって B( $\text{Q}_4$ ) の割合は  $0.077/0.376 = 0.205$