UDC: 543.4: 544.17

4. ガラス構造の分光学的解析技術

Structural Analysis of Glass Using Spectroscopy

核磁気共鳴法、赤外分光法、ラマン分光法といった解析技術は、ガラスのミクロ構造に関する情報を与える。近年、装置性能や測定技術の進歩が著しく、得られる情報は豊かになり、また、工業材料としてのガラスへ適用される範囲も広がりつつある。今や、ガラスの本質を理解する上で、必要不可欠な存在と言える。本稿では、ガラス構造の分光学的解析技術について、その特徴と最近の進歩について概観する。

Recently, improvements of spectrometers and measurement techniques have advanced remarkably. Especially, NMR, IR, and Raman spectroscopy have demonstrated to provide important information about microstructure of glass. They are also applicable as a measurement method even on industrial glass and necessary for clarifying nature of glass itself. This paper reviews the special features and the recent improvements of the spectroscopy applied for spectroscopic analysis of glass structure.

1. 核磁気共鳴法

核磁気共鳴法(NMR法)は、核スピンの励起エネルギーを測定する手法であり、ガラスを構成する各元素について、基本構造単位や配位構造に関する情報を与える。情報量は極めて豊かであるため研究用に至適である。しかしながら、測定操作は比較的難しく装置も高価であるため、工程管理に用いられることは少ない。観測対象となる元素には、ケイ素、ホウ素、アルミ、酸素、リン等があり、ガラスの主要構成元素を網羅する。

NMR法によるガラスの構造解析に関して、その歴史は古く1960年代に遡る山が、活用が大きく進んだのは1990年代後半からである。これは、装置性能と測定技術の向上に伴い、ピーク分離能や定量性が大幅に向上したことと関係する。本稿では、ケイ素、ホウ素、アルミ、酸素の4元素について、NMR測定における特性と得られる構造情報に触れた上で、装置性能と測定技術の向上、工業材料としてのガラスへの適用例について触れる。

Table 1 Properties of ²⁹Si, ¹¹B, ¹⁰B, ²⁷Al and ¹⁷O nuclei.

Nuclear	Spin number	Natura abundance(%)	Coordination number
²⁹ Si	1/2	4.67	4, 5, 6
11B	3/2	80.1	3, 4
¹⁰ B	3	19.9	3, 4
²⁷ A l	5/2	100	4, 5, 6
¹⁷ O	5/2	0.038	2, 3, 4, 5, 6

ケイ素、ホウ素、アルミ、酸素の4元素について、観測可能な核種とその特性をTable 1にまとめる。観測の対象は、核スピン数がゼロ以外の核種に限られる。観測核のスピン数と天然存在比は、スペクトルの分離能と感度に大きな影響を与える。スペクトルの線幅は、一般に、スピン数が1/2である核種において狭く、スピン数が1以上の核種において広い。観測核の天然存在比が高い程、得られるスペクトルのS/N比は高く、好ましい。NMR法により得られる情報は、観測核種ごとに異なる。ケイ素は、ケイ酸

^{*} 中央研究所 主幹 (E-mail: kyonhun-min@agc.co.jp) Manager of Research Center

^{**}中央研究所 主席 (E-mail: toshio-suzuki@agc.co.jp) Senior Researcher of Research Center

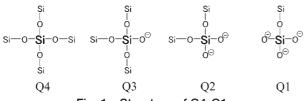


Fig. 1 Structure of Q4-Q1.

ガラス中において4配位構造を取るが、この4配位 構造はQ4-Q1で表現される4種の基本構造単位に分 類される (Fig. 1)。基本構造単位の組成分析は、 NMR法によることが一般的であり、かつ、最も信頼 性が高い②。基本構造単位の組成比から、非架橋酸 素量を見積もることも可能である。ガラスの組成に よっては、ケイ素が5配位、6配位の各構造を取る こともある(3)。ホウ素は、3配位と4配位の各構造 を、アルミは、4配位、5配位、6配位の各構造を、 それぞれ取り得る(4)。これら配位構造の解析は、 NMR法により実施可能である。ホウ素とアルミは、 観測核である¹¹Bと²⁷Alの天然存在比が高く、短時間 にS/N比の高いNMRスペクトルが得られる。酸素に ついては、多種の配位構造を取り得るが、ガラス中 において2配位構造をとることが一般的である。酸 素は、他の構成元素をつなぐ役目を果たすことから、 ガラスのシーケンスに関する情報を本質的に有す る。NMR法により、このシーケンスに関する情報を 得ることが可能である。しかしながら、酸素は天然 存在比が0.038wt%と極端に低いため、試料中の酸素 を「Oでラベル化しなければ、NMRスペクトルを得 ることが実質的にできない。

¹¹B、10B、²⁷Al、¹⁷O等スピン数が1以上の核は、 四極子核に分類される。四極子核のNMRスペクトル は、前述の通り、線幅が一般的に広く、かつ、線形 が複雑である。これらは、何れも四極子結合に起因 する。四極子結合の影響を低減、もしくは、これを 分離することができれば、スペクトルの分離能が向 上し、かつ、スペクトルの解析が容易になる。四極 子結合の影響を低減する手段としては、高磁場装置 の利用が挙げられ、四極子結合の影響を分離する手 段としては、MQ-MAS法が挙げられる。高磁場装 置の利用は全ての核種に対して有効ではあるが、磁 場強度が高い程、その装置の価格は指数関数的に高 くなる。後述する20T超の装置の場合、価格が極端 に高く、民間企業が一社で保有することは事実上不 可能である。MQ-MAS法は2次元測定法の1種であ るため、汎用装置を用いても一定の効果を発揮する。 ただし、対象が¹¹B、²⁷AI、¹⁷O等の半整数スピンに限 られる他、定量性が損なわれるという欠点も有する。 スペクトルの分離能向上に焦点を当てれば、高磁場 装置とMQ-MAS法を併用することが、さらに好まし

¹¹Bや²⁷Alの観測に当たっては、14T以上の磁場強度を有する装置を利用することが好ましい。今日では20Tを超える磁場強度を有する装置も、物質材料研究機構、ならびに、分子科学研究所において利用

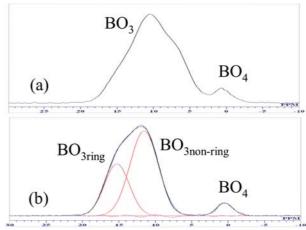


Fig. 2 ¹¹B NMR spectra of 65SiO₂-25B₂O₃-5Al₂O₃-5CaO glass.

Applied field strengths are (a) 14.1T and (b)

21.8T.

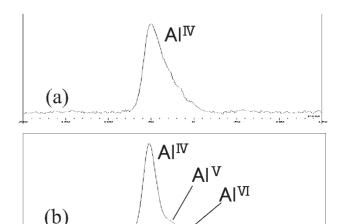


Fig. 3 27 Al NMR spectra of $65SiO_2-25B_2O_3-5Al_2O_3-5CaO$ glass. Applied field strengths are (a) 14.1T and (b) 21.8T.

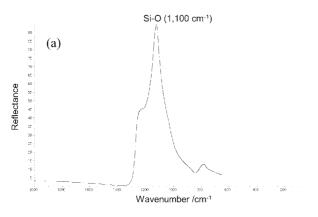
可能である。これを利用することで、さらに詳細な 構造情報を得ることができる。閔らは、物質材料研 究機構が保有する21.8Tの高磁場NMRを活用して、 ホウケイ酸アルミニウムガラスのミクロ構造と相分 離挙動との関係を明らかにした(6)。ここでは、詳細 について割愛し、磁場強度とNMRスペクトルの分離 能の関係についてのみ述べる。ホウケイ酸アルミニ ウムガラスの¹¹B NMRスペクトルを示す⁽⁶⁾ (**Fig. 2**)。 14.1Tで得られるNMRスペクトルは、3配位と4配 位の各ホウ素(BO₃とBO₄)由来のピークが明確に分 離しているものの、3配位ホウ素由来ピークの線形 は複雑である。この線形の複雑さは、四極子結合に 由来する。これに対し、21.8Tで得られるNMRスペ クトルでは、3配位ホウ素に由来するピークが単純 化され、ガウス型の理論曲線によりピーク分離が可 能となる。これにより、BO_{3ring}とBO_{3non-ring}の組成比算 出を高精度に行うことができる。3配位と4配位の 各ホウ素(BO₃とBO₄)由来のピークの分離も、より 明確となる。次に、ホウケイ酸アルミニウムガラス

の**A1 NMRスペクトルを示す® (**Fig. 3**)。高磁場装置を利用することで、主ピークの半値幅が、30ppmから18ppmへ40%も低減され、このことで5配位ならびに6配位に由来する微小ピークが検出可能となる。高磁場装置は、その1次元スペクトルから、詳細な構造情報を定量的に与える。

MQ-MAS法を用いると、ピーク分離能が大幅に向上するため、主成分のピークに隠れていた副成分のピークを検出することが可能となる。この利点は、"Bや 27 Al NMRにおいても得られるが、"O NMRにおいてより大きい。MQ-MAS法の"O NMR法への適用は、1990年代後半から、米国のStebbinsらのグループを中心に精力的に行われている $^{(79)}$ 。解析例としては、アルミノシリケートガラス $^{(79)}$ 、ホウケイ酸ガラス $^{(8)}$ 、 $K_2Si_4O_9$ ガラス $^{(9)}$ 等が挙げられる。試料中の酸素を 17 Oでラベル化する必要があることは前述したが、さらに、測定時間が1週間程度は優にかかる。データを得るためのコストと労力は多く必要であるが、ガラスのシーケンスに関する情報が得られるという点において、他の分析手法による追随を許さない。

2. 赤外分光法とラマン分光法

赤外やラマン分光法は、振動モードを測定する手法であり、試料の官能基や結晶構造等化学構造に関する多様な情報を取得可能である。また、測定操作が比較的簡便であり、定量精度も高いため、工程管理分析に用いるケースが多く、工業的にも有用な分析手法である。ガラス材料においてもSi-O-Si、OH等



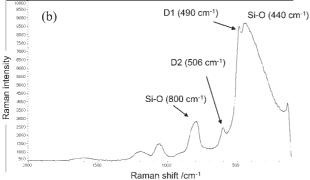


Fig. 4 (a)Infrared reflection spectrum and (b) Raman spectrum of silica glass plate.

の構造解析に幅広く用いられており、その目的に応じて様々な測定方法が用いられる。ここでは、シリカガラスの赤外反射スペクトルおよびラマンスペクトルをFig. 4に示す。

赤外、ラマン分光法ともにSi-O-Si骨格の吸収、散乱ピーク変化とガラス密度、結合状態、仮想温度との関係について多くの研究がされている「10-13」。赤外測定には透過法、反射法など様々な測定法があるが、ガラス板のSi-O-Si骨格の構造解析を行う際は、通常、正反射法を用いる。これは、透過法でガラスのSi-O-Si骨格振動を検出するためには、約1μm以下の薄膜を作製する必要があり、試料の加工が難しいためである。M.Tomozawaらは、シリカガラスやケイ酸塩ガラスの1,100 cm⁻¹付近のSi-O非対称伸縮振動が構造変化とともに波数シフトすることに着目し、赤外反射法を仮想温度算出法として提案している「10.11」。

ラマン分光法を用いたSi-O-Si構造の解析は、シリカガラスを用いた研究が数多く行われている $^{(12,13)}$ 。例えば、ラマンスペクトルからは、シリカガラス内の歪み構造である平面四員環 (D1)、平面三員環 (D2) に帰属されるピークが、それぞれ490,506 cm $^{-1}$ に検出され、これら散乱ピーク強度の仮想温度依存性が確認されている $^{(12)}$ 。また、顕微ラマン分光法は、ガラス中のガスや固体異物などの内包欠点分析に古くから用いられており、共焦点顕微鏡を用いることで約 $1 \mu m$ のサイズの欠点も測定可能である $^{(14,15)}$ 。

ガラス板中のOHは、赤外透過法で簡便に測定可能であり、3,000-3,800 cm⁻¹付近に検出されるOHの吸光度、板厚とランバート・ベールの式からOH濃度を算出可能である。その際、ガラス組成ごとに吸光係数が異なるため、過去にシリカガラスやソーダライムガラスについて吸光係数が求められている(1617)。また、ラマンスペクトルからもOHは検出されるが、感度が低く定量も困難なため適用される例は赤外法と比べて少ない。

ガラス粉体のOH測定への透過法の適用は、試料調製が難しく汎用的ではない。より簡便な方法として拡散反射法が有効であり、粉体粒径、希釈率を最適化することで、透過法と近い情報が取得可能である。よって、拡散反射法は、シリカゲル、エアロジェル等粉体試料の構造解析や表面処理剤の分析に有効である。しかし、シリカゲルやエアロジェル等OH濃度の高い試料では、OH基の水素結合状態が強くなるほどOH伸縮振動は、低波数シフトしブロード化するので、帰属が複雑になり定量は困難となる(18.19)。

一方、OH濃度が低いシリカガラスを用いると、表面とバルクのOH吸収を区別することができるため、粉砕や加熱によるガラス表面およびバルクのOH濃度変化について重要な知見を得ることができる。Fig. 5に透過法で測定したシリカガラス板とそのシリカガラス板を粉砕した粉末を拡散反射法にて測定した赤外スペクトルを示す。ガラス板からは、3,670 cm⁻¹にガラス内部に存在するOH基に帰属され

るピークが検出される。一方、粉砕したシリカガラス粉からは、水素結合OHに帰属されるブロードな吸収が3,000-3,600 cm⁻¹に、表面に生成したジェミナルOHに帰属されるショルダーピークが3,739 cm⁻¹に検出される。このスペクトル変化は、粉砕によりシリカガラス粉体表面に新たにOH生成したことを意味する。

また、シリカガラス粉砕時の湿度の影響を評価すべく、大気中(湿度:45%)および N_2 雰囲気中(湿度:12%)で粉砕したシリカガラス粉末の拡散反射赤外スペクトルを比較する(Fig. 6)。大気中にて粉砕したシリカガラスからは、 N_2 雰囲気中(湿度:12%)で粉砕したものより水素結合性OHが多く(3,000-3,600cm⁻¹)検出されている。ここで、水素結合性OHは、全OH中の主成分である。Fig. 6より、大気中で粉砕したシリカガラスは、 N_2 雰囲気中で粉砕したものよりもOH濃度が高いことがわかる。よって、粉砕時の湿度が高いほど、シリカガラス粉体中のOH生成量が多くなることが推察される。

さらに、N₂雰囲気中で粉砕したシリカガラスを大 気中にさらしたところ、水素結合性OHは若干増加

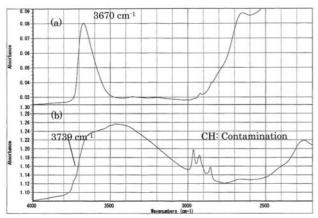


Fig. 5 IR spectra of silica materials. (a)IR transmission spectrum of silica glass plate and (b) diffuse reflectance infrared spectrum of silica glass ground in the air. C-H bands detected are due to contaminations.

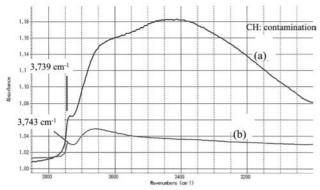


Fig. 6 Diffuse reflectance infrared spectra for ground silica glass in (a) the air and (b) the nitrogen atmosphere. C-H bands detected are due to contaminations.

するが、数日経過しても水素結合性OH量は大気中粉砕品より少ないことが確認されている。これら、粉砕時の湿度の影響については、電子スピン共鳴分析法によるラジカル解析も行われており、粉砕によりラジカル生成量が異なること、粉砕によりが出たしたラジカルは、数日間保管しても残存しつづけることが確認されている(20)。よって、赤外分光および電子スピン共鳴分析法から、シリカが生成するよび電子スピン共鳴分析法から、シリカが生成するよび電子スピン共鳴分析法から、シリカが生成するよび電子スピン共鳴分析法から、シリカが生成することが推察される。また、粉砕時には、ガラスに応力がかるためガラス内部へ水の浸入、Si-O-Si結合と水の反応が促進される。これは、クラック伸長時に対して提案される応力腐食メカニズムにて説明される(21) (Fig. 7)。

次にシリカガラス粉砕品を加熱したときのスペクトル変化を**Fig. 8**に示す。OH由来の吸収形状を見ると、200℃まで加熱処理すると、3,000-3,600 cm⁻¹の吸

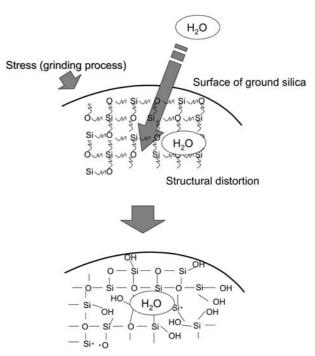


Fig. 7 Stress corrosion model of silica and water.

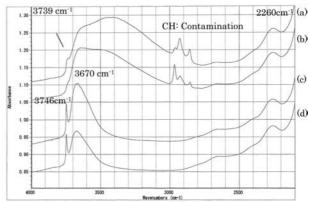


Fig. 8 Diffuse reflectance infrared spectra for silica particles (a) as ground in air and continued heat-treated at (b) 200°C, (c) 600°C and (d) 1100°C.

Table 2 Assignment of silanol group determined by ground silica glass.

Silanol Species (origin)	Wavenumber (cm ⁻¹)	
Isolated (surface)	3746	
Geminal (surface)	3739	
Low concentration silanol group	3670	
(interior)	3070	
Hydrogen bonded	3000–3600	
(both surface and interior)	3000-3000	

収が減少する。よって、吸着水と水素結合性OHシ リカガラス粉末から脱水する様子が確認される。さ らに600℃まで加熱すると、水素結合性OHは完全に 除去され、3,670 cm⁻¹に検出される水素結合性の低 いシリカガラス内部に存在するOH基と3,746 cm⁻¹に 検出される表面孤立OHのみが検出される。さらに、 1.100℃まで加熱すると、粉体内部のOH基量は減少 するが、表面孤立OH基に大きな変化は確認されな い。表面OHは孤立環境にあるため、脱水反応に必 要な相手のOH基が近くに存在しないためである。 このように、OH濃度の低いシリカガラス粉末を拡 散反射赤外測定することで、ガラス粉体加熱時の OH挙動を詳細に把握することが可能である。また、 スペクトル変化が単純なため、帰属についても考察 可能である。シリカガラスOH基の帰属をTable 2に まとめる。一方、シリカゲルやエアロジェル等OH 濃度の高い粉体では、水素結合性OHのブロードな 吸収に隠れてしまい、ここで検出される水素結合性 の低い内部OH基(3,746 cm⁻¹)の検出は困難である。

3 . ま لح 8

ガラス構造の分光学的解析技術について概観し た。近年における装置性能や測定技術の進歩は、こ れまでに述べたように著しい。これらを生かすため には、装置性能や測定技術の熟知は当然として、分 析の対象となるガラス材料を深く理解することも重 要である。分光学的解析技術を活用することで、ガ ラスの本質に近づくことができれば、望外の喜びで ある。

一参考文献-

- (1) P.J. Bray and J.G. O'Keefe, Phys. Chem. Glasses, 4, 37
- R. Dupree, D. Holland, and D.S. Williams, Philos. Mag., B50, L13 (1984a).
- G. N. Greaves and K.L. Ngai, J. Non-Cryst. Solids, 172, 1378 (1994).
- S. Sen, Z. Xu, and J.F. Stebbins, J. Non-Cryst. Solids, 226, 29 (1998).
- L. Frydman and J.S. Harwood, J. Am. Chem. Soc., **117**, 5367 (1995).
- K.H. Min, K. Yamamoto, M. Murakami, M. Tansho, and T. Shimizu, 48th ENC, Preprints, 334 (2007). J.F. Stebbins and Z. Xu, Nature, **390**, 6 (1997).
- (7)
- (8) L.S. Du, and J.F. Stebbins, J of Non-Crystalline Solids, **315**, 239 (2003).
- J.R. Allwardt, B.C. Schmidt, and J.F. Stebbins, Chemical geology, 213, 137 (2004).
- M. Tomozawa, J.-W. Hong and S.-R.Ryu, J. Non-cryst. Solids., 351, 1054 (2005).
- (11)A. Agareal and M. Tomozawa, J. Am. Ceram. Soc., 78, 827 (1995).
- A. E. Geissberger and F.L. Galeener, Phys. Rev. B., 28, 3266 (1983).
- N. Shimodaira, K. Saito, E. H. Sekiya and A. J. Ikushima, Phys. Rev. B., 73, 214206 (2006).
- G. J. Rosasco and J. H. Simmons, J. Am. Ceram. Soc. Bull., 53, 626 (1974).
- (15)A. Masui, M. Noshiro and M. Kurata, Analytical Science., 1, 313 (1985).
- O. Humbach, H. Fabin, U. Grzesik, U. Haken, W. Heitmann, J. Non-cryst. Solids., 203, 19 (1996).
- Fransco Geotti-Bianchini, Heinz Geißler, Fritz Krämer, Ian H Smith, Glastech. Ber. Glass Sci. Technl., 72, 4 (1999).
- (18)B.A. Morrow, Stud. Surf. Sci. Catal., 57A, 161 (1990).
- T. Takei, K. Kato, A. Meguro, M. Chikazawa, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 150, 77 (1999).
- K. Kokura, M. Tomozawa and R. K. Maccrone, J. Non-Cryst Solids., 111, 269 (1999).
- (21) Jun Matuoka, NEW GLASS., 21, 3 (2006).