

氏 名	たか いし だい ご 高 石 大 吾
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2281 号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Studies on the Short and Medium Range Structure of Lead-containing Oxide Glasses (鉛含有酸化物ガラスの短距離および中距離構造に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 横尾俊信 教授 平尾一之 教授 金谷利治

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、種々の鉛含有二成分系酸化物ガラスについて、配位数・原子間相関距離を正確に決定して  $\text{Pb}^{2+}$  の配位状態を明らかにし、短距離・中距離構造およびガラス化の成因を原子レベルで明らかにすることを目的として、精密な動径分布解析をはじめとする多種類の測定手法を併用して研究した結果をまとめたものであり、4章からなっている。

第1章では、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  ガラスについて X 線回折測定による動径分布解析と  $^{11}\text{B}$  MAS NMR 測定を行い、構造の組成変化を調べている。低  $\text{PbO}$  組成ではホウ素の 4 配位化が起こるため、 $\text{Pb}^{2+}$  は 6 配位状態を取るが、高  $\text{PbO}$  領域では  $\text{PbO}_3$  3 配位ピラミッドからなるネットワークを形成することを明らかにしている。

第2章では、 $\text{PbO-SiO}_2$  ガラスに対して X 線・中性子線回折測定による動径分布解析および  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 測定を行っている。動径分布解析では、低鉛組成においても 0.228nm の位置に明瞭なピークが観測され、短距離と長距離の二種類の  $\text{Pb-O}$  相関が存在することを見いだしている。また、X 線回折において全ての組成領域で明瞭な  $\text{Pb-Pb}$  相関によるピークが 0.38nm の位置に観察され、低鉛組成であっても  $\text{Pb-O-Pb}$  結合が存在していることを見いだしている。これらの  $\text{Pb-O}$  および  $\text{Pb-Pb}$  の距離は  $\text{PbO}$  濃度に依存しないことなどから、 $\text{PbO}_3$  3 配位ピラミッドの稜共有からなる基本的な構造ユニット  $\text{Pb}_2\text{O}_4$  の存在を提案している。

第3章では、5 価のカチオンを含む  $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$  ガラスと  $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$  ガラスの構造について調べている。第1節では、 $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$  ガラスの X 線動径分布解析を行い、 $\text{Pb}^{2+}$  の配位環境について調べている。配位数は 4.5~6.0 であり、 $\text{Pb-O}$  平均結合距離は 0.26nm と長く、 $\text{Pb}^{2+}$  は修飾的な働きをしていると結論している。第2節では、 $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$  ガラスに対し X 線・中性子線回折による動径分布解析を行い、バナジウムネットワーク構造と  $\text{Pb}^{2+}$  の配位環境について調べている。 $\text{PbO}$  濃度の増加に伴い  $\text{V-O}$  配位数は 4.3 から 4.1 へ減少することから、全ての組成範囲で  $\text{VO}_4$  と  $\text{VO}_5$  の両者が共存しているが、 $\text{VO}_4$  四面体が鉛バナジン酸塩ガラスの主要な構成ユニットであると結論している。また、 $\text{Pb-O}$  配位数は全組成範囲で 6 配位以上をとり、結合距離が幅広く分布していることから、 $\text{Pb}^{2+}$  は網目修飾カチオンとして働いていると結論している。5 価のリン酸塩とバナジン酸塩では  $\text{PbO}$  が増加しても  $\text{Pb-O}$  結合距離は幅広く分布し、配位数も大きくは減少しないことから、 $\text{Pb}^{2+}$  は全組成範囲で修飾的な働きをしていることを示している。

第4章では、各ガラスに対して XPS および Raman スペクトルの測定を行い、 $\text{Pb}$  の配位状態を明らかにしている。 $\text{PbO-SiO}_2$  ガラスでは全ての組成範囲でネットワークの形成に寄与している  $\text{Pb-O}$  結合に関連するピークが  $140\text{cm}^{-1}$  に観測され、一方、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  ガラスでは  $\text{PbO}$  の増加に伴い  $100 \rightarrow 140\text{cm}^{-1}$  への連続的なピークシフトが観測された。 $\text{O 1s}$  XPS スペクトルの結果と併せて、 $\text{PbO-SiO}_2$  ガラスでは組成に関係なく  $\text{PbO}_3$  3 配位ピラミッド構造が存在することを示し、一方  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  ガラスでは、組成に伴って連続的に構造が変化することを見いだしている。これは、第1~3章で得られた結果を強く支持している。また、 $\text{Pb } 4f_{7/2}$  の束縛エネルギーが小さい範囲では  $\text{Pb}^{2+}$  は修飾カチオンであり、配位数はガラス形成カチオンの種類に大きく依存することを見いだしている。

ケイ酸塩ガラス中では鉛は低濃度から  $\text{PbO}_3$  3 配位構造をとってクラスターを形成しており、鉛濃度が増えるとクラスターサイズが増加する。他方、ホウ酸塩ガラスでは低鉛濃度の場合は  $\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4$  への配位数変化を引き起こして自身は 6 配位をとるが、高鉛濃度ではケイ酸塩ガラスと同様な挙動を示すことを見いだしている。二成分系鉛含有ガラスのガラス形成機構について、 $\text{Pb}^{2+}$  は非共有電子対を有する共有結合性の強い  $\text{sp}^3$  混成軌道をとることができ、相対するガラス構成成分のネットワークを切断して、 $\text{PbO}_3$  3 配位型ピラミッド構造 ( $\text{Pb}_2\text{O}_4$  構造単位) がガラスネットワークと結合して新たなネットワークを形成できる場合にのみガラス化は実現され、広いガラス化範囲を持つことを見いだしている。三価の B, 四価の Si のガラスネットワークにおいてはこのような構造を形成できることから、非常に幅広いガラス化範囲を持つことができると言える。一方、五価の P, V のガラスネットワーク中ではこのような Pb-O 結合から成る構造とネットワークを形成することができないことを示している。

以上のように本研究では、詳細に  $\text{Pb}^{2+}$  の配位状態を調べて短距離および中距離構造を明らかにするとともに、PbO 含有ガラスの全体的な構造およびガラス化の成因を原子レベルで明らかにしている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、種々の鉛含有二成分系酸化物ガラスについて、配位数・原子間相関距離を正確に決定して  $\text{Pb}^{2+}$  の配位状態を明らかにし、短距離・中距離構造およびガラス化の成因を原子レベルで明らかにすることを目的として、精密な動径分布解析をはじめとする多種類の測定手法を併用して研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. PbO- $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスについて、動径分布解析により低 PbO 組成領域では  $\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4$  への配位数変化を引き起こして  $\text{Pb}^{2+}$  は 6 配位状態をとるが、高 PbO 組成領域では  $\text{PbO}_3$  3 配位ピラミッドからなるネットワークを形成することを明らかにしている。
2. PbO- $\text{SiO}_2$  ガラスの動径分布解析により、低鉛組成領域においても 0.228nm の位置に明瞭なピークが観測され、Pb-O 相関には短距離と長距離の二種類が存在することを見いだしている。また、全組成領域で明瞭な Pb-Pb 相関によるピークが 0.38nm の位置に観察され、低鉛組成領域であっても Pb-O-Pb 結合が存在していることを見いだしている。Pb-O 及び Pb-Pb の相関距離は PbO 濃度に依存しないことなどより、 $\text{PbO}_3$  3 配位ピラミッドの稜共有からなる基本的な構造ユニット  $\text{Pb}_2\text{O}_4$  の存在を提案している。
3. 動径分布解析を用いて 5 価のカチオンを含む PbO- $\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスと PbO- $\text{V}_2\text{O}_5$  ガラスの構造について詳細に調べ、 $\text{Pb}^{2+}$  の配位環境とネットワーク構造を明らかにしている。 $\text{Pb}^{2+}$  は両ガラス系の全組成範囲で修飾カチオンとして働き、また  $\text{VO}^4$  四面体が PbO- $\text{V}_2\text{O}_5$  ガラスの主要な構成ユニットであることを見いだしている。
4. XPS および Raman スペクトルの測定を行い、PbO- $\text{SiO}_2$  ガラスでは組成に関係なく  $\text{PbO}_3$  3 配位ピラミッド構造が存在することを示し、一方、PbO- $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスでは、組成に伴う連続的な構造変化を見いだしている。Pb  $4f_{7/2}$  の束縛エネルギーが大きい範囲では  $\text{Pb}^{2+}$  は修飾カチオンであり、その配位数はガラス形成カチオンの種類に大きく依存することを見いだしている。
5. 本研究で対象とした 4 種類の二成分系 PbO 含有ガラスのガラス形成機構について検討し、 $\text{Pb}^{2+}$  は非共有電子対を有する共有結合性の強い  $\text{sp}^3$  混成軌道をとることができ、このようにして形成した低配位数の  $\text{PbO}_3$  3 配位ピラミッド構造が新たなネットワークを形成できる場合にのみ、高 PbO 組成領域に広いガラス化範囲を持つことを見いだしている。

以上、要するに本論文は、鉛含有酸化物ガラスの短距離および中距離構造ならびにガラス形成機構に関する貴重な知見を提供したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年2月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。