

氏 名	崎 田 真 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1837 号
学位授与の日付	平成 11 年 3 月 23 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 STRUCTURE OF TELLURITE GLASSES (テルライトガラスの構造に関する研究) (主査)
論文調査委員	教授 横尾俊信 教授 小久保 正 教授 平尾 一之

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、静止およびマジック角回転 (MAS) NMR分光法とX線動径分布解析法を用いて異なる価数の金属カチオンを含む二成分系テルライトガラスの構造について研究した結果をまとめたものであり、5章からなっている。

第1章では、構造既知のテルライト結晶について、 ^{125}Te 静止およびMAS NMR測定を行っている。テルルの配位数が増大するにつれて、等方性化学シフト δ_{iso} は小さく、化学シフト異方性の絶対値 $|\Delta\delta|$ と非対称パラメーター η は大きくなることを見いだしている。 η を $|\Delta\delta|$ に対してプロットした図により、テルライトガラス中の構造単位を調べることが可能となった。

第2章では、二成分系アルカリテルライトガラスの構造を ^{125}Te NMRスペクトルによって調べている。 TeO_2 ガラスは、 TeO_4 三方両錐が $\alpha\text{-TeO}_2$ 結晶のような頂点共有によって連結する構造をしていることを確かめている。アルカリ金属酸化物量の増大とともに、 TeO_3 三方錐は増大し、 TeO_4 三方両錐は減少している。修飾酸化物の添加に伴う構造変化モデルに基づいて、 $\text{TeO}_{4/2}$ (非架橋酸素のない TeO_4)、 $\text{O}_{3/2}\text{Te-O}$ (非架橋酸素が1つの TeO_4)、 $\text{O}_{1/2}\text{Te} (= \text{O})\cdot\text{O}$ (非架橋酸素が2つの TeO_3) の割合を計算している。その結果に基づいて、アルカリ金属酸化物がテルライトガラスに加わると、まず $\text{TeO}_{4/2}$ の一部が $\text{O}_{3/2}\text{Te-O}$ に変化し、次いでその $\text{O}_{3/2}\text{Te-O}$ が $\text{O}_{1/2}\text{Te} (= \text{O})\cdot\text{O}$ へと組成に応じて変化するという構造変化モデルを提案している。

第3章では、 $\text{MO}\cdot\text{TeO}_2$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) ガラスの構造を ^{125}Te 静止NMR及びX線動径分布関数解析法によって調べている。 MO 量の増大とともに TeO_3 三方錐、 ZnO_4 四面体は増大し、 TeO_4 三方両錐、 ZnO_6 八面体は減少し、40mol%以上では TeO_3 三方錐、 ZnO_4 四面体のみが存在することを見いだしている。また、 BaO が35mol%までは BaO_5 と BaO_7 多面体、40mol%では BaO_5 と BaO_6 多面体が主にガラス中に存在することを明らかにしている。得られた結果に基づき、 MO が増加するにつれて、33.3~40mol% MO では $\text{O}_{3/2}\text{Te-O}$ が減少してその代わりに TeO_3 三方錐のみから成る孤立 $\text{Te}_2\text{O}_3^{2-}$ および TeO_3^- 単位が生成し、40mol% MO 以上では $\text{Te}_2\text{O}_3^{2-}$ から孤立 TeO_3^- 単位に変化するという構造変化モデルを提案している。また、40 MO -60 TeO_2 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Ba}$) ガラスでは、孤立 $\text{Te}_2\text{O}_3^{2-}$ や TeO_3^- 単位と ZnO_4 四面体や BaO_n 多面体 ($n=5-6$) との交互の連結によってガラスネットワークを形成するという構造モデルを提案している。

第4章では、 ^{125}Te , ^{27}Al , ^{71}Ga NMR分光法によつて、 $\text{M}_2\text{O}_3\cdot\text{TeO}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$) ガラスの Te , Al , Ga 原子周辺の局所構造をそれぞれ調べている。 M_2O_3 量が増大するにつれて、 TeO_3 三方錐、 AlO_4 , AlO_5 , GaO_4 多面体は増大、 TeO_4 三方両錐、 AlO_6 , GaO_6 八面体は減少することを見いだしている。得られた結果に基づいて、14.3mol% M_2O_3 以下のガラスでは、すべての $\text{O}_{3/2}\text{Te-O}$ が AlO_4 , GaO_4 四面体と連結し、すべての AlO_5 , AlO_6 , GaO_6 多面体が $\text{O}_{1/2}\text{Te} (= \text{O})\cdot\text{O}$ と連結するというモデルを提案している。

第5章では、バナジウムテルライトガラスの構造を ^{125}Te , ^{51}V 静止NMRスペクトルから得られた結果に基づいて考察している。 V_2O_5 量が増大するにつれて、 TeO_3 三方錐と VO_4 四面体の割合は増大し、 TeO_4 , VO_5 三方両錐の割合は減少してい

る。 V_2O_5 - TeO_2 ガラス系の TeO_3 三方錐の生成割合は2～4章で研究された他のテルライトガラスよりも著しく小さいことを見いだしている。このガラスでは、 V_2O_5 量が少ないときは $TeO_{4/2}$ や $O_{3/2}Te-O$ のようなテルライト構造単位が、 V_2O_5 量が多いときは $(VO_3)_n^3-$ -鎖、 $(VO_4)_n^{3-}$ -鎖、 $(V_2O_8)_n$ -zigzag鎖が、主にガラスネットワークを形成することを明らかにしている。

以上のように本研究によって、テルライトガラスの構造を明らかにし、詳細な構造モデルを提案している。 TeO_2 ガラスに添加する酸化物量が少ないときは、まず $TeO_{4/2}$ の一部が $O_{3/2}Te-O$ に変化し、形成した $O_{3/2}Te-O$ が $O_{1/2}Te(=O)-O$ に組成に応じて変化するという構造変化モデルが、本論文で対象としたすべてのテルライトガラス系にあてはまることを見いだしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、静止およびマジック角回転(MAS) NMR分光法とX線動径分布解析法を用いて異なる価数の金属カチオンを含む二成分系テルライトガラスの構造について研究した結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. ^{125}Te 静止およびMAS NMR法によって、構造既知のテルライト結晶について等方性化学シフト、化学シフト異方性、非対称パラメーターを調べ、これらのNMRパラメーターと結晶中のTe原子周辺の局所構造との関係を明らかにした。
2. TeO_2 ガラスは、 TeO_4 三方両錐が α - TeO_2 結晶のような頂点共有によって連結する構造をしていることを確かめた。
3. $MO \cdot TeO_2$ ($M=Zn, Ba$) ガラスでは、40mol%以上のMOでは TeO_3 三方両錐、 ZnO_4 四面体、 BaO_5 と BaO_6 多面体が主にガラス中に存在することを見いだした。 TeO_3 三方錐が ZnO_4 四面体や BaO_n 多面体 ($n=5 \sim 6$) と交互に連結することによってガラスネットワークを形成するという構造モデルを提案した。
4. $M_2O_3 \cdot TeO_2$ ($M=Al, Ga$)、 $V_2O_5 \cdot TeO_2$ ガラスにおいて、 M_2O_3 、 V_2O_5 量が増大するにつれて、 TeO_3 二方錐、 AlO_4 、 AlO_5 、 GaO_4 、 VO_4 多面体は増大し、 TeO_4 、 VO_5 三方両錐、 AlO_6 、 GaO_6 八面体は減少することが分かった。 $V_2O_5 \cdot TeO_2$ ガラス系の TeO_3 三方錐の生成割合は本論文で研究された他のテルライトガラスよりも著しく小さいことを見いだした。得られた結果に基づいて、構造モデルを提案した。
5. TeO_2 ガラスに添加した酸化物の含有量が低い場合、まず $TeO_{4/2}$ (非架橋酸素のない TeO_4) の一部が $O_{3/2}Te-O$ (非架橋酸素が1つの TeO_4) に変化し、次いでその $O_{3/2}Te-O$ が $O_{1/2}Te(=O)-O$ (非架橋酸素が2つの TeO_3) へと組成に応じて変化するを見いだした。

以上要するに本論文は、テルライトガラスの構造に関して貴重な基礎的知見を提供したもので学術上、實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のあるものと認める。また、平成11年2月22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。