

NMR 分光法によるイオウを含む Na₂O-SiO₂ 系ガラスのネットワーク縮重合Network polymerization of sulfur-bearing sodium silicate glasses by ²⁹Si MAS NMR

辻村 知之[1], 薛 献宇[2], 神崎 正美[2], 工藤 康弘[3]

Tomoyuki Tsujimura[1], Xianyu Xue[1], Masami Kanzaki[1], Yasuhiro Kudoh[2]

[1] 岡大・固地研, [2] 岡大・固地研セ, [3] 東北大・理

[1] ISEI, Okayama Univ., [2] Tohoku Univ

1: 序論

ケイ酸塩ガラスの研究はマグマの性質・物性理解のために必要不可欠であるが水を主成分とする様々な揮発性成分が溶解しておりこの影響を考慮する必要がある。現在までにケイ酸塩ガラスの H₂O, CO₂, F, Cl の溶解機構を研究した例はある。しかしケイ酸塩メルト構造・物性に対する S の影響や溶解機構に関する実験例はこれまで例がない。これは実験上の問題（金属カプセル・S 間の反応）や、酸素分圧により硫黄種が変化するなど他の揮発性成分には見られない複雑な要因が絡んでいるためであると考えられる。

本研究では局所構造がよく調べられている Na₂O-SiO₂ 系ガラスに対する S の影響について ²⁹Si MAS-NMR 法による研究を行ったので報告する。

2: 実験方法

出発ケイ酸塩物質として SiO₂ と Na₂CO₃ を目的組成（モル比で SiO₂:Na₂O=60:40 および 70:30）になるよう混合した。NMR 測定時における緩和時間を短くするためにガラスには 0.2wt.% の Gd₂O₃ を加えている。これらの物質を 1000 で常圧高温炉を用いて 2 時間加熱した。合成したガラスは均質・透明であることを鏡下観察により確認した。

このガラスにそれぞれ約 1wt.% の C, S, C+S を加え混合した 3 種の出発物質を Au カプセル中に封入した。本実験において C は酸素分圧制御剤として加えており還元的雰囲気 (fO₂=C-CO₂) であることが期待される。S のみを加えた試料の酸素分圧は制御されていない。カプセルは東工大設置内熱式ガス圧装置により 1000 -1100 ,1kbar で処理した。加熱による Au カプセルと S との反応は認められなかった。

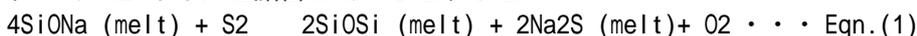
合成したケイ酸塩ガラスを岡山大固体地球研究センター設置 Varian Unity Inova 400MHz 固体磁気共鳴装置を用いて NMR スペクトルを得た。²⁹Si MAS NMR 測定時の化学シフト標準は TMS（テトラメチルシラン）を使った。

3: 実験結果

実験の結果得られた ²⁹Si MAS NMR スペクトル波形の解析を行った。まず硫黄を含まない Na₂O(40)SiO₂(60) 組成においては -77.2 と -86.8ppm に中心を持つ 2 つのピークが検出された。これはそれぞれ Q₂ と Q₃ に対応する。しかし硫黄を含む同組成においては化学シフトの位置は同じものの Q₂ の比率が減少していることが明らかになった。また Na₂O(30)SiO₂(70) 組成において硫黄を含まないガラスの場合 -89.3ppm の位置に主なピークが検出され、その低周波数側の肩に別のピークが認められた。これはそれぞれ Q₃ と Q₄ に対応する。しかし硫黄を含むガラスの場合 Q₃ の量比が減少していることが明らかになった。これらのことから硫黄を含むことでケイ酸塩ガラスの重合度は上がることが明らかになった。

4: 硫黄溶解機構とガラス構造との関係

高温メルトにおいて各ケイ酸塩陰イオン種間には化学平衡が成立していると考えられている。メルト中の S²⁻ がすべて Na⁺ イオンと結合しているとすると



の式により溶解することが考えられる。

Na₂O(40)SiO₂(60)メルトの S 溶解度を Nagashima and Katsura (1973) の実験から約 0.5mol.% と見積もると Eqn. (1) から約 1.0mol.% Na₂O が S による影響を受けメルトは重合する。これを Q_n 種の量比変化に換算すると Maekawa et al. (1991) から Q₂ が約 5% 減少し Q₃ が約 5% 増加することになる。これは本研究による NMR スペクトル変化とおおよそ一致する。

すなわちケイ酸塩メルトに溶け込むイオウは微量（1wt.% 以下）ではあるが網目修飾イオンと結合することでケイ酸塩ネットワークを重合することが分光法により明らかになった。しかし酸素分圧制御剤として加えている C から発生する CO₂ の効果の可能性もあるため、本発表ではその影響についても考慮して議論したい。

引用文献

- Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K. and Yokokawa T. (1991) J. Non-Cryst. Solids 127, 53-64
Nagashima S. and Katsura T. (1973) Bull. Chem. Soc. Japan 46, 3099-3103

謝辞

東京工業大学大学院理工学研究科高橋栄一教授および海洋科学技術センター鈴木敏弘博士には内熱式ガス圧装置を用いた実験時に大変お世話になりました。この場を借りて御礼申し上げます。