

# 酸化物ガラス及びその融体の酸塩基と酸化還元 —ガラスのスペクトロスコピーと融体の熱力学的研究—

## Acid-Base and Redox Properties of Oxide Glasses and Their Melts —Spectroscopic Investigation for Glasses and Thermodynamics of the Melts—

前川 尚<sup>1</sup>

Takashi MAEKAWA

The acid–base and redox characteristics of oxide glass and their melts are reviewed on the basis of the author’s experimental results concerning the spectroscopic investigations on the glasses and electrochemical studies of their melts. The results of X-ray fluorescence chemical shifts, radiation induced colorization and solid state MAS NMR for the glasses are discussed in terms of the basicity of the glasses. The importance of the examination of the redox properties of the multivalent ions on the refining process of the glass forming are also shown

Key-words : Glasses, Acid and base, Redox, X-ray energy, Pulse Radiolysis, NMR, Voltammetry

### 1. 研究の背景

酸化物融体においては、網目形成酸化物である  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  等による  $\text{Si—O—Si}$ ,  $\text{B—O—B}$  結合が  $\text{Na}_2\text{O}$  等の網目修飾酸化物によって切断されるという反応が起こっており、その構造は構成成分の種類、濃度によって網目が 3 次元的に発達した粘性の高い融体から、電解質溶液と考えるとよいイオン性融体まで様々である。物質の 3 態のひとつであり、熱力学的に定義できる状態である融体に関しては、熱力学的平衡量（活量、混合自由エネルギーなど）や輸送量（電気伝導度、粘性係数、拡散係数など）と構造との関係が議論されてきたが、これらからは融体のミクロな構造や化学結合に関する詳細な議論はできない。幸い、融体の多くは急冷してガラスを形成できるので、ガラスの分光学的測定によって、両者を結びつけることが可能になる。ガラス融体は高温でのみ実現できる非水系液体である。水溶液の場合には水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  が溶質である金属イオンや陰イオンの形など、どんな溶液にも共通の働きをする。一方、酸化物融体の場合、 $\text{O}^{2-}$  イオンが共通の重要な成分となるが、水溶液のように  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$  という小さな解離をするような溶媒はない。ガラス融体の様々な現象を説明するためには水溶液における pH のような普遍的な量を見出していく必要がある。「塩基度」なる概念

---

<sup>1</sup> 松山市文京町 3 愛媛大学 大学院理工学研究科 物質生命工学専攻  
Department of Materials and Biochemistry  
Graduate School of Science and Technology, Ehime University

原稿受理 平成 20 年 10 月 27 日

がそのひとつであり、融体やガラスの物性を取り扱う場合に用いられてきた。Table 1 に筆者がこの種の研究を始めるに際して解決しなければならないとした問題点を網羅した。

**Table 1** The Issue to be resolved in the fields of glass chemistry

- Ideas at beginning of my research -

網目形成酸化物と修飾酸化物の網目切断反応



1. Discrete なアニオンか統計的な網目の切断か？
2.  $\text{SiO}_4$  多面体内の Si-O 結合は切断によってその極性或強度は変化するか？
3. 配位数変化 (例えばホウ素の 3→4) はどんな条件の下で起こるか？
4. アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンはどんな状況下にあるか？
5. 網目形成能力や網目修飾能力に序列があるか？
6. 網目切断反応を酸-塩基反応で定量化できるか？
7. 酸度や塩基度を支配する因子はなにか？
8. 構造単位 (いわゆる  $\text{Q}_n$ ) と実際の構造の違いをどう理解するか？
9. ハロゲン化物イオンや硫化物イオンは酸化物イオンと置き換えることができるか？
10. ガラスや融体に微量に溶けた多価金属イオンの酸化還元を支配するものは何か？

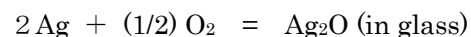
## 2. 本論

ここでは、筆者が携わってきた成果の一部を実験手法ごとにかいつまんで紹介する。実験手法はガラスのスペクトロスコピーと融体の熱力学が中心となる。おもな手法を以下に示す。

1. ガラス融体の熱力学——酸化・還元と酸塩基
2. 蛍光 X 線のケミカルシフトを利用したケイ酸塩ガラスの状態分析—— $\text{SiK}_\alpha$ ,  $\text{SiK}_\beta$  など
3. 放射線照射によってガラスに誘起される欠陥の構造とガラス構造の関係——着色, パルスラジオリシスなど
4. 固体 MAS-NMR を用いたケイ酸塩, ホウ酸塩ガラスの局所構造の決定—— $\text{Q}_n$  構造単位の分布とガラスの塩基度
5. 清澄作用のメカニズムと新しい清澄剤の開発——ガラス形成に際する泡の除去

### 2.1 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 融体への $\text{Ag}_2\text{O}$ の溶解度—— $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{Ag}_2\text{O}$ の塩基度の違い<sup>[1]</sup>

酸化銀 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) は空気中では約 400°C の温度で分解してしまう。しかしながらガラス融体中では活量の低下で高温でも安定に存在できる。溶解反応は次式によって記述できる。



$$K = a(\text{Ag}_2\text{O}) / a(\text{Ag}) \cdot p(\text{O}_2)^{1/2}$$

ここで,  $a(\text{Ag}_2\text{O})$ ,  $a(\text{Ag})$ ,  $p(\text{O}_2)$  は  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}$  の活量, 雰囲気酸素分圧である。固体の  $\text{Ag}$  の活量  $a(\text{Ag})$  は 1 とおくことができるので,

$$a(\text{Ag}_2\text{O}) = K \cdot p(\text{O}_2)^{1/2}$$

となる。酸化銀の活量は平衡酸素分圧の平方根に比例する。いま、酸化銀の標準状態を 1 気圧の酸素圧と平衡にあるときとすると酸化銀の活量は単に酸素分圧の平方根で表現できる。いま、Fig. 1 にあるような装置（簡略化している、酸化銀の過剰の融体から出発すれば過剰の銀が析出する、一方溶解量が少ない融体から出発するとつぼの銀がとけて平衡になる）を用い、 $\text{Na}_2\text{O}$  を含む 3 元系で平衡実験を行い融体の銀の濃度を化学分析で求めた。このうち、酸素分圧 1 気圧の点を  $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$  の比に対してプロットすると Fig. 2 のようになる。溶解度は  $\text{Na}_2\text{O}$  の濃度増加で低下した。一般に網目切断反応では修飾酸化物は塩基性酸化物、網目形成酸化物は酸性酸化物に分類されるが、酸性酸化物である  $\text{B}_2\text{O}_3$  がまず  $\text{Na}_2\text{O}$  と反応し、酸塩基中和反応が完結する。したがって、融体の塩基度は上昇し、塩基度の低い  $\text{Ag}_2\text{O}$  がさらに反応することは困難になり析出分解してしまうことになる。同じ塩基性酸化酸化物である両者であるが  $\text{Na}_2\text{O}$  の方が塩基度が高いことになる。酸塩基の概念及び相対的な塩基度の違いがガラス形成反応に大きな指針を与えることがわかる。切断能力に序列があることが分かった。

## 2.2 ガラスの蛍光 X 線のケミカルシフトと光学的塩基度<sup>[2],[3]</sup>

蛍光 X 線のエネルギーはそれが発射する元素の周りの化学的環境の違いで変化する。また、価電子帯のスペクトルに微細構造が現れるため、物質の化学結合状態の推定（状態分析）に用いることができる。元素の内核に関する  $K_\alpha$  線 ( $2p \rightarrow 1s$ ) 線のエネルギーは有効核電荷と関係し核電荷が正ほどエネルギーは大きくなる。例えば硫黄の場合硫化物 ( $\text{S}^{2-}$ )  $\rightarrow$  単体硫黄 ( $\text{S}^0$ )  $\rightarrow$  亜硫酸イオン ( $\text{SO}_3^{2-}$ )  $\rightarrow$  硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) の順にエネルギーは大きくなる。また、硫化物内でもイオン性の強いアルカリ土類金属硫化物よりも硫化鉛のほうがエネルギーが大きい。ガラスを構成する主元素であるケイ素やリンの  $K_\alpha$  や  $K_\beta$  線のエネルギーシフトやそのプロファイルさらにガラスに微量溶解したいくつかの金属元素についての X 線エネルギーを測定し、ガラス組成との関係を系統的に調べ、塩基度（特に、光学的塩基度）との対応を試みた。

### 2.2.1 光学的塩基度とは

Duffy と Ingram によって提案された光学的塩基度は、ガラス中に少量溶かした  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  イオンの紫外線吸収スペクトルのエネルギー変化から導かれるもので、ガラスの組成によって種々エネルギー状態の異なる酸化物イオンの電子対供与能力（ルイスの酸塩基の尺度）の違いを分光学的に

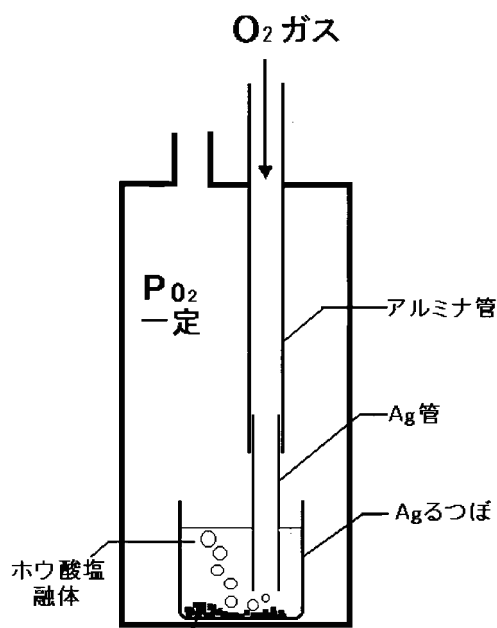


Fig. 1 Apparatus for the determination of Solubility of  $\text{Ag}_2\text{O}$  in glass melts

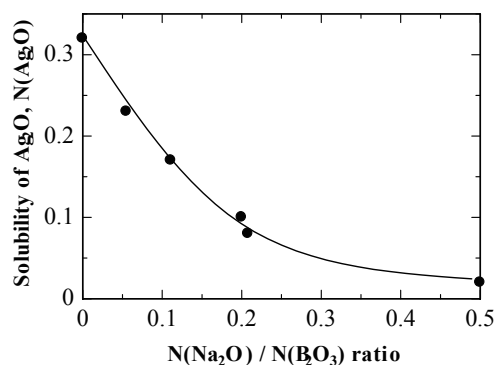


Fig. 2 Solubility of  $\text{Ag}_2\text{O}$  in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  Melts: Oxygen Pressure = 1 atm

検出するものである。SiO<sub>2</sub>やB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多いガラスでは酸化物イオンはSi—O—SiやB—O—B結合を形成しているのでPb<sup>2+</sup>イオンなどへ電子対供与能力は小さく、一方Na<sup>+</sup>やCa<sup>2+</sup>が多いガラスではB—O<sup>-</sup>やO<sup>2-</sup>などが形成されるため、より電子対供与能力は強くなる。このような電子対の流れ込みにより溶質イオンの6s, 6p軌道が不安定になり、6s → 6p遷移に相当する紫外線スペクトルのエネルギーの変化が起こる(理論的に6s軌道の不安定化が6p軌道の不安定化より大きいとされる)。結論だけいうと、ガラスの塩基度は大きくなる程、長波長にシフトすることが理論的に確かめられている。光学的塩基度の最大の利点は理論的光学的塩基度が計算できることである。理論的光学的塩基度(Λ<sub>th</sub>)は構成カチオン(A, B・・・)の原子価(Z<sub>A</sub>, Z<sub>B</sub>・・・)とその酸化物イオンに対する相対比(r<sub>A</sub>, r<sub>B</sub>・・・)ならびに塩基度調整パラメーター(γ<sub>A</sub>, γ<sub>B</sub>・・・)で表現される。

$$\Lambda_{th} = 1 - (Z_A \cdot r_A / 2)(1 - 1/\gamma_A) - (Z_B \cdot r_B / 2)(1 - 1/\gamma_B) - \dots$$

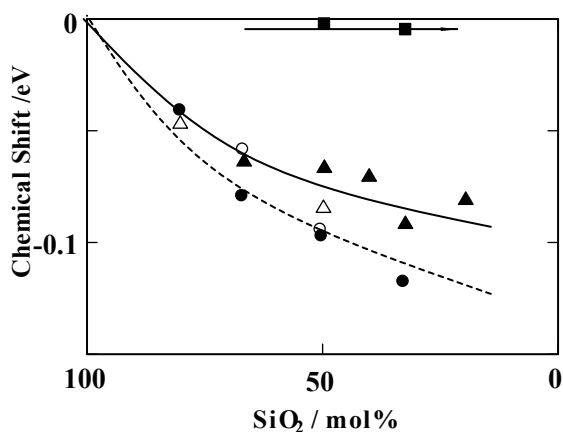
塩基度調整パラメーターはポーリングの電気陰性度(χ<sub>A</sub>, χ<sub>B</sub>・・・)と以下の式で結ばれる。

$$\chi_A = 1.36(\chi_A - 0.26)$$

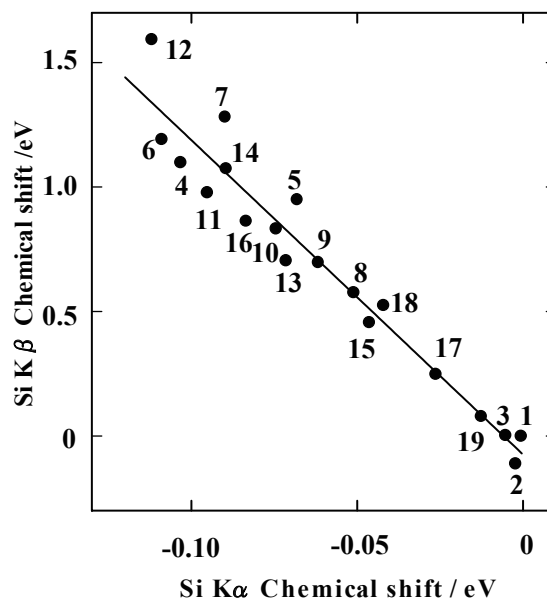
この式を用いると任意の組成のガラスの光学的塩基度が計算で求めることができる。

## 2.2.2 蛍光X線のケミカルシフトと光学的塩基度の関係

蛍光X線分析を行う場合2つの道がある。一つ目は網目を構成する主要元素Si, Al, Pなどについて測定する方法、他方は光学的塩基度と同様に指示薬的に少量の成分を添加し、その元素のケミカルシフトを測定する。後者ではX線強度は弱くなるが、異なる系の相対的な比較をする場合有効である。微小なケミカルシフトを測定するためには、汎用型の装置では難しい。筆者らは2結晶型の高分解能蛍光X線装置を用い、適切なデータ処理を行って測定した。X線から出た一次X線は試料に当り二次(蛍光)X線を発射する。このエネルギーを分光結晶を用いて測定するが、この分光結晶による分光



**Fig. 3** Chemical shifts of Si K<sub>α</sub> for binary silicate glasses. ○:Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, ●:K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, △:Rb<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, ▲:PbO-SiO<sub>2</sub>, ■:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>



**Fig. 4** Relation between Si K<sub>α</sub> and Si K<sub>β</sub> energy shifts for the silicate. The reference material is α-quartz. 1. α-quartz, 2. α-cristbalite, 3. Silica glass, 4. α-CaSiO<sub>3</sub>, 5. β-CaSiO<sub>3</sub>, 6. β-CaSiO<sub>4</sub>, 7. γ-CaSiO<sub>4</sub>, 8.Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 9.Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(glass), 10.Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 11.Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(glass), 12.Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, 13.K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(glass), 14. Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 15.ZrSiO<sub>4</sub>, 16.Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 17.Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, 18. Mg<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> · 5H<sub>2</sub>O, 19.Kaolinite

を2度行うことによって分解能を高めるものである。この装置を用いることで、当時報告されていなかった、多くのガラス系の X 線ケミカルシフトを報告することができた。しかし、強度が弱いために例えば Si  $K_{\alpha}$  線のエネルギーシフトを正確に見積もるためにはひとつの試料に丸一日かかることも珍しくなかった。Fig. 3 は 2 元系ケイ酸塩ガラスの Si  $K_{\alpha}$  線のエネルギーシフトと組成の関係である。Si  $K_{\alpha}$  線のエネルギーはアルカリ酸化物の添加で負にシフトする。硫黄の系でも述べたが、一般に  $K_{\alpha}$  線のエネルギーは Si に限らずこれを発射する原子の部分電荷に関係することが理論的にも示されている。ただし、実験的には硫黄と比較して、軽元素であるゆえに正確な測定は難しかった。ケイ酸塩の場合には Si の隣接原子はすべて酸素であるので、第 2 隣接原子が問題となる。アルカリ酸化物の添加は  $\text{Si}-\text{O}^{-}\text{M}^{+}$  結合を形成させるが、第 2 隣接に Si よりも電気的に陽性な原子が位置すると Si から O への電子の流れが相対的に減少し

Si 上の正の部分電荷が純  $\text{SiO}_2$  に比べて減少し、それに対応して  $K_{\alpha}$  線のエネルギーが低下することになる。一方  $\text{Si}-\text{O}$  結合の価電子帯の情報を与える Si  $K_{\beta}$  線のプロファイル変化も調べた。ここではスペクトルの重心のシフトを  $K_{\beta}$  ケミカルシフトとして表し、様々な化合物の  $K_{\alpha}$  と  $K_{\beta}$  のケミカルシフトの関係を見た。(Fig. 4) ケイ酸塩内では試料の違いによらずほぼ直線で近似できた。 $\text{Si}-\text{O}$  結合強度の低下 ( $K_{\beta}$  の正のシフト) と  $\text{Si}-\text{O}$  結合の極性 ( $K_{\alpha}$  の負のシフト) が実験的に関係づけられた。

筆者は、Si  $K_{\alpha}$  のほかに、P, Al, Fe, K などの X 線エネルギーを多くのガラスについて測定した。当時、塩基度との存在状態に関する論文が多く発表されていた。アルミナを少量添加したガラスについて Al  $K_{\alpha}$  のケミカルシフトを測定した結果を Fig. 5 に示す。Al を指示薬としたようなものである。各 2 元系についてアルカリの量が増すに従い、ケミカルシフトは負になるのに対し、リン酸系では基準物質の  $\alpha$ -アルミナよりもむしろ正にシフトした。Al  $K_{\alpha}$  ケミカルシフトと Al の配位数との関係はすでに知られていたが、リン酸塩ガラスでは 6 配位と結論でき、他のガラスでは 4 配位であるが、塩基性になるほどケミカルシフトは負になることが確認された。また、アルカリイオンであるカリウムイオンがガラスの違いによりそのエネルギーが変化することも見出し、アルカリイオンに対する適当な分光手段がなかった当時、その結果は大いに評価された。鉄の製造に由来して多くの鋳鉛 (スラグ) が出てくる。スラグの中に硫黄が一定量存在する。硫酸塩の形で存在するときは問題が少ないが、硫化物で存在するときは、例えば道路の舗装に利用するとき、降雨によって溶け出しいわゆる黄水を生み出すとされていた。蛍光 X 線のケミカルシフトから硫酸塩と硫化物の分別定量も可能になった。高炉由来のスラグには硫化物が多く、転炉由来のものは硫酸塩が多いということも分かった。爾来、筆者は X 線のエネルギーシフトを塩基度に結び付けて多くのガラス形について言及してきた。しかしながら、蛍光 X 線のエネルギーシフトからは、ガラスの微構造に関する議論には限界があり、NMR による更なる探索が望まれた。

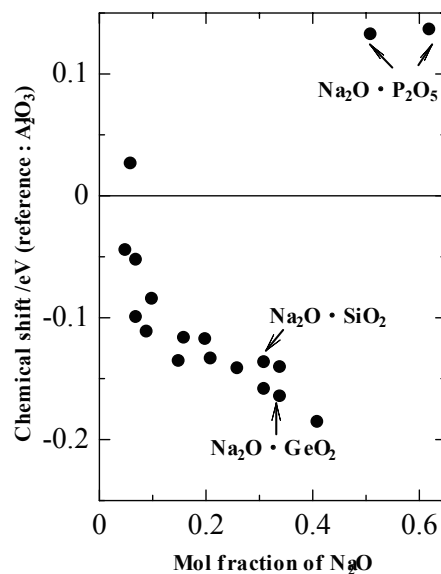
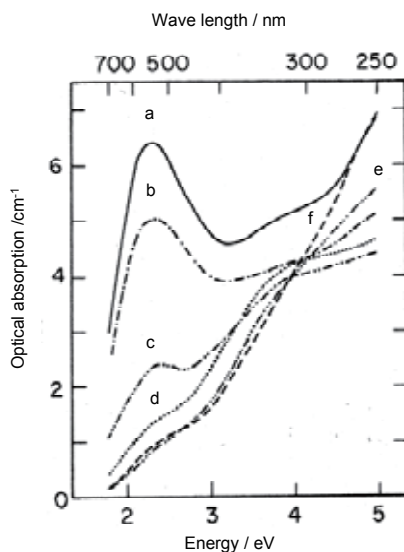


Fig. 5 Al  $K_{\alpha}$  chemical shift 2 % doped in  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  glass. (Reference:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

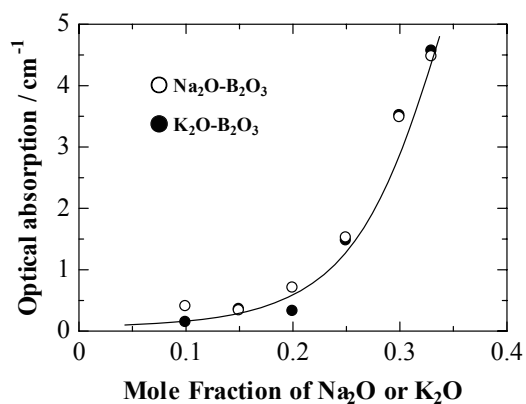


## 2.3 放射線照射による着色現象<sup>[4]-[6]</sup>

アルカリハライドのような無機塩のX線回折実験を行った後の試料の多くは着色している。その色彩は物質によって様々である。この着色はX線によって結晶内生ずる格子欠陥によるもので、固体物理学の課題として古くから研究されてきた。アルカリハライドの場合は陽イオンに捕獲された電子中心(F中心とも呼ばれている)と複数のハライドイオンクラスター例えば $Cl_4^-$ 正孔中心( $Cl_2^-$ 中心や $V_k$ 中心とも呼ばれる)に起因する。酸化ガラスにおいても同様に、X線や $\gamma$ 線などの高エネルギー線を照射すると着色する。一般に、欠陥の構造はガラス本来の構造に依存することより、着色現象(吸収スペクトル)の詳細な解析より、照射前のガラスの状態分析が可能になる。Fig. 6は2元系ナトリウムホウ酸塩ガラスにX線を照射した後の吸収スペクトルである。試料は先の蛍光X線装置の試料室にいれクロム管球(50 kV, 30 mA)を照射源とした。照射時間は吸収スペクトルの強度が飽和に達した1時間に固定した。なお、提唱されている線量測定用ガラスも作成し吸収線量を求めた結果約 $10^6$  Radであった。着色の原因になる可視部(2 eV)付近の吸収が酸化ナトリウムの濃度の増加とともに急激に大きくなっている。これら吸収スペクトルをいくつかのガウス関数で分解を試み、2 eV付近の吸収強度を酸化ナトリウムの濃度でプロットしたものがFig. 7である。2元系カリウムホウ酸塩ガラスの場合、吸収スペクトルは高波長側へシフトしているが、強度の組成依存性はナトリウム系と同じであり、図に同時にプロットした。アルカリ酸化物の濃度の増加に対して可視部のスペクトル強度が急激に増加する傾向は、ホウ酸塩ガラスに対して従来言われている“ホウ酸異常”の現象と非常によく対応している。



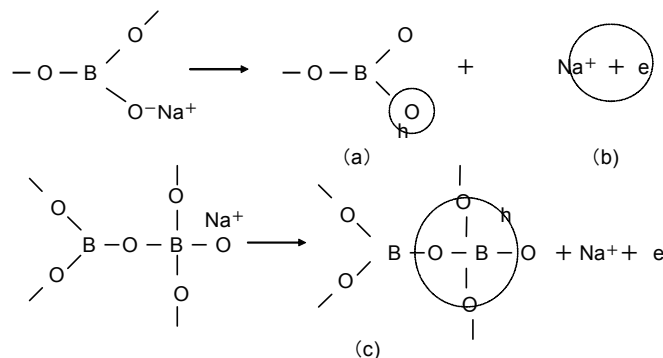
**Fig. 6** Radiation induced optical spectra of  $Na_2O-B_2O_3$  glasses. a: 33 mol %, b: 30 %, c: 25 %, d: 20 %, e: 15 %, f: 10 %  $Na_2O$



**Fig. 7** Intensity of alkali associated electron Center by X-ray irradiation

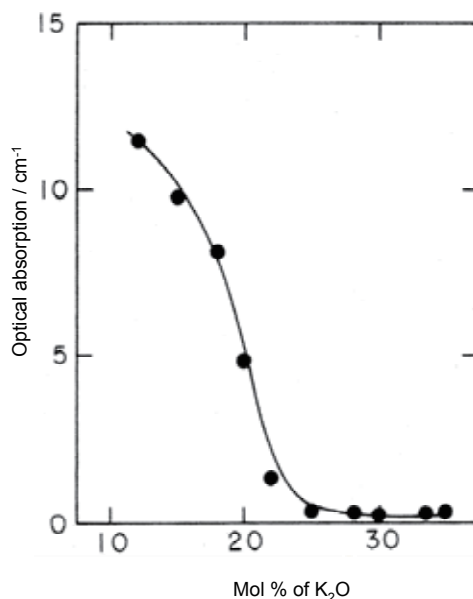
アルカリホウ酸塩の放射線照射による欠陥の構造に対してはFig. 8のような構造が提唱されている。アルカリホウ酸塩では $B_2O_3$ の3配位ホウ素がアルカリ酸化物の添加によって4配位ホウ素に変換するほか、3配位のままで非架橋酸素も形成される。アルカリ酸化物の濃度が30 mol%まではほとんど定量的に4配位ホウ素が形成されるが、非架橋酸素もほんの一部形成される。Fig. 8の反応式の左辺が

相当する。放射線の照射によって欠陥が生じ着色するが、このうちアルカリハライドに見られる F 中心と類似のものが Fig. 8 の (a) で示されるものである。ナトリウム系では 2.10 eV カリウム系では 1.98 eV にピークをもつ。アルカリ量が 20% を越すと急激にピーク強度が増していることは、この組成当たりから微量ではあるが非架橋酸素が出現することによるものと判断される。なお、他の欠陥中心については原著を参照されたい



**Fig. 8** The structure of defect centers in sodium borate glasses. (a) : alkali associated electron center, (b) : hole center associated with the non-bridging oxygen ion, (c) : Hole center associated with the tetrahedral coordinated boron atoms.

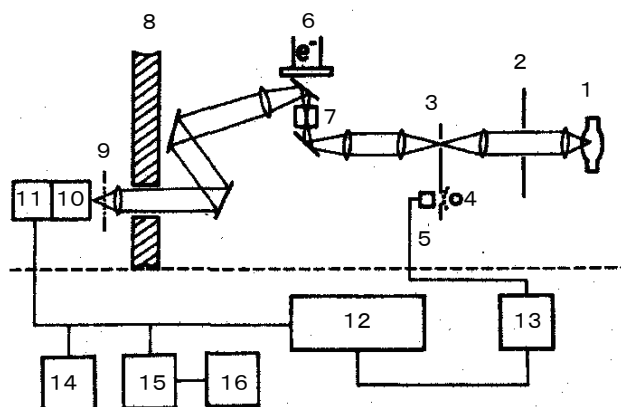
異種アニオンである塩化物イオンを酸化物ガラスに導入した場合の典型的な例はフォトクロミックガラスである。塩化物イオンが酸化物イオンと置き換わるか否かを調べることは溶媒としてのガラスの性質に対する異種アニオン効果としても興味ある課題である。KCl を加えた  $K_2O-B_2O_3$  系ガラスに X 線を照射すると、母ガラスによる吸収のほか約 3.7 eV 付近に強い吸収が現れる。これは、 $Cl_2^-$  中心によるものである。吸収強度は KCl の添加量に比例して増大する。Fig. 9 は KCl の添加量を 1% に固定したときの吸収強度と  $K_2O$  量の関係である。強度は  $K_2O$  の増加とともに減少するが 20mol% を境に強度が大きく低下している。これは Fig. 7 でみたアルカリイオンが関連する中心の強度増加と対応する。X 線回折によると KCl による結晶パターンは見られないことより、KCl はガラス中に溶解していることは確認されている。 $K_2O$  が 20% 以下の組成では、前に述べたように非架橋酸素は形成されず、溶けた KCl は結晶相の析出までは起こらないにせよ、クラスター状で存在し、したがって X 線照射によって  $Cl_2^-$  中心の形成が容易であること、一方非架橋酸素が形成されると酸素イオンと塩化物イオンが混合し、 $Cl_2^-$  中心の形成が阻害されると考えられる。なお、塩化物のほか KF, KBr, KI を導入したガラスについても測定したが同様な吸収が見られそのエネルギーはそれぞれ 3.90, 3.50, 3.20 eV となりハライドイオンのイオン半径が



**Fig. 9** The composition dependence of the 3.7 eV peak ( $Cl_2^-$  center) in  $K_2O-B_2O_3-KCl$  glasses with 1 mol % KCl

大きくなるほど吸収エネルギーが低くなっているのはアルカリハライド系と同じである。

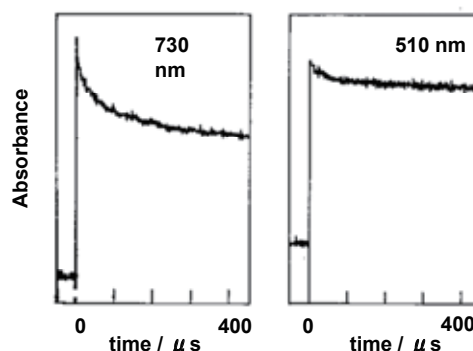
X線照射によって形成される欠陥は不安定であり、長時間で消失し無色になる。温度依存性もあり加熱すると消失速度は速まる（熱ブリーチングという）。X線照射によって観測される着色は比較的安定な欠陥によるもので、照射直後には不安定な欠陥も生成されている可能性がある。照射後ナノ秒やマイクロ秒の領域での吸収スペクトルを測定できればその時間変化と組み合わせて、安定性や生成メカニズムを知る手がかりを得ることが可能となる。高エネルギー電子線を照射しても放射線と同様な欠陥が生成するので、パルスラジオリシスの実験を行った。Fig.10 にその装置の概略を示す。



**Fig. 10** Schematic diagram of the pulse radiolysis system

1. Xe lamp 2. slit 3. chopper 4. lamp 5. photodiode 6. LINAC (45 MeV) 7. sample
8. Concrete wall 9. monochromator 11. Photomultiplier 12. Linac control panell
13. Delay circuit 14. CRO 15. Digital memory 16. PC or X-Y recorder

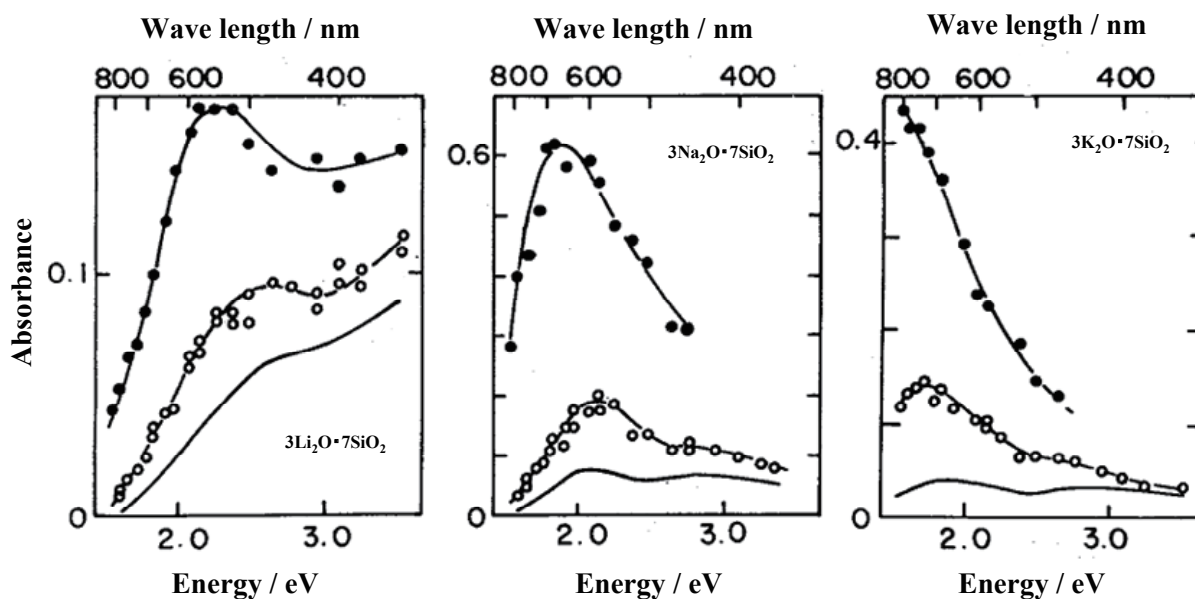
照射源は北海道大学に設置されている 45 MeV 電子線直線加速器 (LINAC) からの電子線である。キセノンランプからの連続光をモノクロメーターで分光し、吸光度の変化をデジタルメモリーに蓄積し減衰挙動を解析するものである。減衰挙動の 1 例を Fig. 11 に示す。電子線照射によってガラスは瞬時に着色し、時間とともに退色していく様子が分かる。波長によって減色過程が異なることは、2 種以上の欠陥があり、その安定性が異なることを意味している。各波長について測定し、同じ時間での吸光度を読み取ることで、照射後一定時間の吸収スペクトルを得ることができる。Fig. 12 はリチウム、ナトリウム、カリウムケイ酸塩ガラスの照射後の吸収スペクトルである。3 Na<sub>2</sub>O · 7SiO<sub>2</sub> ガラスの照射後 5 μs 後のスペクトルは 77K での X 線照射後のスペクトルの形状と同じである。いずれのガラスにおいても照射後退色していくほか、ピーク位置は高エネルギー側へシフトしている。1 s 後では X-線照射後のスペクトルの形状に落ち着く。照射直後に



**Fig. 11** Typical pulse radiolysis curve for 3Na<sub>2</sub>O-7SiO<sub>2</sub> glass

照射直後に





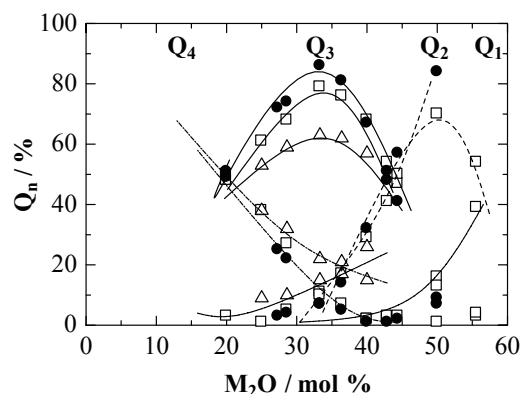
**Fig. 12** Pulse irradiated absorption spectra of lithium-, sodium-, and potassium silicate glasses. —●— : 5  $\mu$ s, —○— : 100 ms, — : 1s after irradiation

においては、安定性の低い欠陥が存在することも示している。このように、欠陥の生成・減衰過程を追跡することでもガラス構造を知る手がかりができた。

## 2.4 固体 MAS NMR による構造単位の見積もりと塩基度<sup>[7]-[10]</sup>

ここまで蛍光 X 線のケミカルシフトや、ガラスの放射線照射による着色挙動とガラスの酸塩基の関係を見てきたが、固体 MAS-NMR のガラス系への適用により、より定量的になった。**Fig. 13** は 2 元系アルカリケイ酸塩ガラスの  $Q_n$  の割合の組成依存性である。アルカリケイ酸塩ではアルカリ酸化物の添加によって  $SiO_2$  の  $Si-O-Si$  結合が切断され  $Si-O^-$  結合が形成されることはすでに見た。酸素原子から見ると前者は架橋酸素、後者は非架橋酸素である。通常 Si は酸素 4 配位である。 $SiO_2$  はすべての酸素が架橋酸素となる。別の言葉で言えば  $SiO_2$  はすべてのケイ素が  $Q_4$  である。アルカリ酸化物が導入されると組成によって  $Q_3$ ,  $Q_2$ ,  $Q_1$ ,  $Q_0$  の Si が生じ、NMR ではそのケミカルシフトにより、それぞれの位置にピークが生じる。波形分離を行うことにより  $Q_n$  の割合を算出

することができる。アルカリ酸化物の添加で  $Q_4 \rightarrow Q_3 \rightarrow Q_2 \rightarrow Q_1$  に変化している様子が見て取れる。これは多塩基酸 ( $SiO_2$ ) と塩基 (アルカリ酸化物) の中和反応と捕らえることが可能である。**Fig. 13** の  $Q_2$  の分布は  $Li_2O < Na_2O < K_2O$  の順に高くなり。この順に中和反応が進行することが分かる。別の言葉で言えば、アルカリ酸化物の塩基度は  $Li_2O < Na_2O < K_2O$  の順に高くなるといえる。蛍光 X 線の



**Fig.13** Experimentally determined  $Q_n$  distributions in Li ( $\Delta$ ), Na ( $\square$ ) and K ( $\bullet$ ) silicate glasses as a function of mol% of Alkali oxide.

ケミカルシフトでは見られなかったアルカリ金属イオンの違いが NMR では明確になった。なお

この反応を



$$K_2 = [Q_3][Q_1]/[Q_2]^2$$

とし、 $K_2$  を求めると 0.30(Li<sub>2</sub>O), 0.06(Na<sub>2</sub>O), 0.01(K<sub>2</sub>O) となった。なお、図には示さないが、Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスで、同じように P の NMR より Q<sub>n</sub> 分布を測定したところ 50 mol % Na<sub>2</sub>O ではすべての P が Q<sub>2</sub> であった。つまり、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は SiO<sub>2</sub> よりも強い酸であり Na<sub>2</sub>O と完全に反応するという結果を得た。SiO<sub>2</sub> は通常 SiO<sub>4</sub> 四面体でガラス骨格を存在するが、SiO<sub>2</sub> よりも強い酸の下ではどうなるか興味がある。Fig. 14 はその一部を示す。X の減少、つまり P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の増加に伴い新たに -210ppm 付近にピークが現れた。6 配位 SiO<sub>2</sub> であるスティショバイトはこの付近にピークを持つことより、ガラス中でも 6 配位 Si が形成されていることがわかる。SiO<sub>2</sub> ならびに P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の酸性度に違いがあり、Na<sub>2</sub>O 等に対して酸として振舞っている SiO<sub>2</sub> ではあるが、強酸 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の下では塩基として振舞ってしまうということになる。酸にも強度の序列があることになる。

Fig. 15 は Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスでの 6 配位の Si の割合をすでに記したガラスの光学的塩基度に対してプロットしたものである。SiO<sub>2</sub> の光学的塩基度は 0.48 と計算される。SiO<sub>2</sub> よりも塩基度の高いガラス中では SiO<sub>2</sub> は 4 配位で存在するが、自身よりも塩基度が低いガラス中では 6 配位として存在するという興味ある結果を得た。網目形成酸化物が複数含まれるガラスの例としてアルカリ土類アルミノホウケイ酸塩ガラス(MO · SiO<sub>2</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)がある。液晶ディスプレイガラスとして利用されているものである。

このガラスについて <sup>11</sup>B, <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>SiNMR を測定した。M はアルカリ土類金属であるが比較のために M<sub>2</sub>O としてアルカリ金属酸化物も用いた。Fig. 16 は 0.188MO · 0.673SiO<sub>2</sub> · 0.077Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.062B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成のガラスの <sup>11</sup>B NMR スペクトルである。<sup>11</sup>B NMR スペクトルには 2 つのシグナルが見られる。ひとつは中心対称性の良いシグナル、もうひとつはその両側に現れる幅の広いシグナルである。前者は 4 配位ホウ素であり、後者は 3 配位平面構造のホウ素である。同一組成でありながらその形状は異なっている。ナトリウムの場合は中心の配位ホウ素のシグナルのみ観測されるが、カルシウムの場合には 3 配位のシグナルが強くなる。Fig 17 は 0.139MO · 0.673SiO<sub>2</sub> · (0.188-x)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · x B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組成のガラスの 4 配位ホウ素の分率 Q<sub>3</sub> の分率の関係を示したものである。

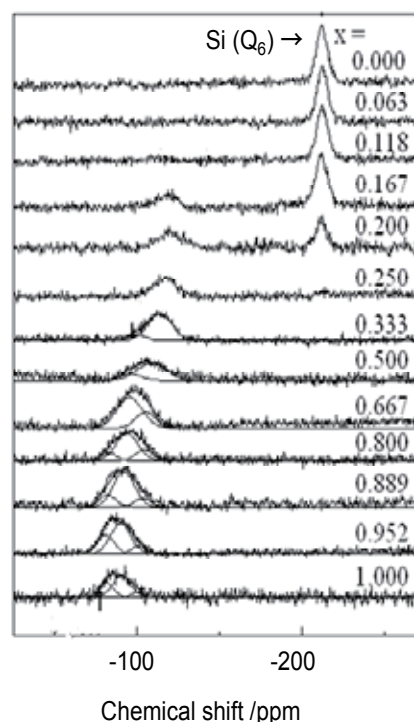


Fig. 14 <sup>29</sup>Si NMR spectra of 30Na<sub>2</sub>O · 5 SiO<sub>2</sub> · 65[(1-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] glasses

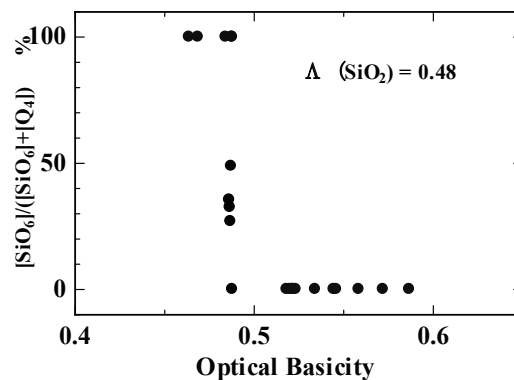
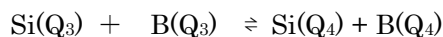


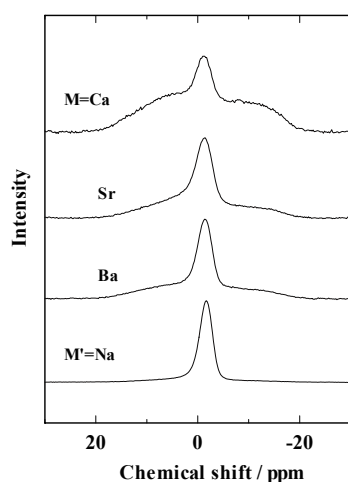
Fig. 15 The relation between fraction of six-coordinated Si atom in Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses and optical basicity

これを反応式で示せば

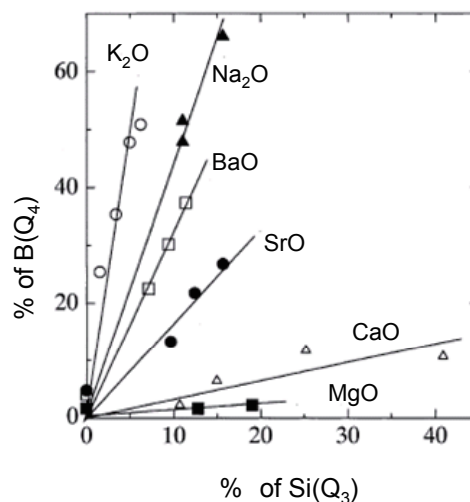


$$K = [\text{Si}(\text{Q}_4)] [\text{B}(\text{Q}_4)] / [\text{Si}(\text{Q}_3)] [\text{B}(\text{Q}_3)]$$

となる。Kの値はMgO (0.04±0.04) < CaO (0.3±0.1) < SrO (1.1±0.3) < BaO (4.0±0.4) < Na<sub>2</sub>O (8.0±3) < K<sub>2</sub>O (18±5)となり、この順にB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との反応性は増す結果が得られた。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はSiO<sub>2</sub>よりも酸性度が高いといわれており、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との反応性が塩基性酸化物の塩基度の序列と考えれば上記順に塩基度が増すということになる。



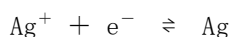
**Fig 16** <sup>11</sup>B NMR spectra of 0.188MO · 0.673SiO<sub>2</sub> · 0.077Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.062B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses



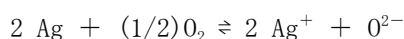
**Fig. 17** Relation between fractions of B(Q<sub>4</sub>) and Si(Q<sub>4</sub>) in 0.139MO · 0.673SiO<sub>2</sub> · (0.188 - x)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · x B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses

## 2.5 ガラス融体の酸塩基と酸化還元—清澄作用<sup>[11],[12]</sup>

酸化銀の溶解度 (Fig. 2)はNa<sub>2</sub>Oの増加、つまり系が塩基性になるほど減少した。この反応は酸塩基反応で記述できたが、別の側面から見ると、



の酸化還元であり、酸素分子、酸化物イオンを加味した反応



である。水溶液の場合水素イオン濃度 [H<sup>+</sup>]が系のもろもろの反応を支配しているのと類似して酸化物イオン濃度 (正式には活量, a(O<sup>2-</sup>)) で系の塩基度を表すこともできる。O<sup>2-</sup>の濃度増加は上の平衡を左にずらす。つまり銀が析出することになる。酸化還元と酸塩基は表裏一体である。融体の酸化還元と清澄に関する研究を中心に述べる。清澄とはガラス製造のときに熔融炉の中で発生する泡を効果的に除去する、ガラス製造において重要な過程である。この際、清澄剤としてアンチモンや砒素イオン、硫酸ナトリウムなどが利用されてきた。この中で、砒素やアンチモンは環境問題から制約を受けており、新しい清澄剤の探索が必要になっている。そのためにも、清澄作用のメカニズムを整理し、なぜアンチモンや砒素イオンが効果的なのかを明らかにする必要がある。筆者はこの目的のためにガラス中に少量溶かした多価金属イオンの酸化還元を電気化学のひとつの手法であるボルタンメトリーを用いて検討した。

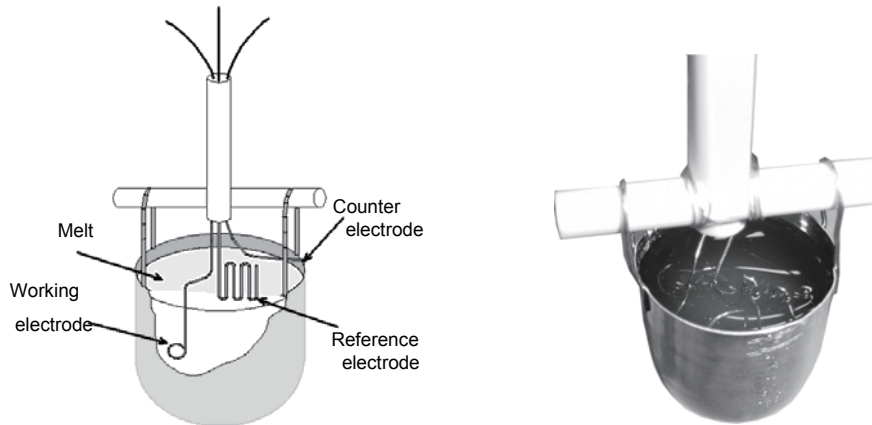
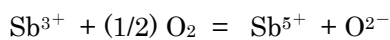


Fig. 18 Schematic cell assembly for voltammetry

Fig. 18 にあるようなセルを用いた。ボルタンメトリーによって得られる電流—電位曲線について簡単に記す、アンチモンイオンを例にとって書くと、



が基本となる。2つの式を組み合わせると



となり、先の Ag の場合と同様である。参照極は Pt 線で気（酸素ガス）・液（酸化物イオン）・固（白金線）界面を広くとるように融体表面で折り曲げている。作動極は先端をループ状にした白金線、対極は白金るつぼそのものである。初期電位（通常は 0 ボルト）から参照極から測った作動極の電位が一定速度で変化するように対極に電圧をかけるとともに、一定の高さのパルス上電圧をかけて測定すると、電流—電位曲線が得られる。電位は以下の式で与えられる。

$$E = E^{\circ} + (RT/2F) \ln [Sb^{5+}] / [Sb^{3+}] + (RT/4F) \ln p(O_2)$$

$$E_{1/2} = E^{\circ} + (RT/4F) \ln D(Sb^{3+}) / D(Sb^{5+})$$

D は拡散係数であって、両イオンの拡散係数の値が等しいとすると

$$E_{1/2} \doteq (RT/2F) \ln [Sb^{5+}] / [Sb^{3+}] + (RT/4F) \ln p(O_2)$$

となり、ピーク電位（半波電位、 $E_{1/2}$  と呼ぶ）から両イオンの濃度比を求めることができる。

Fig. 19 は酸素分圧を純酸素から空気（0.21 atm）に切り替えたときのピーク電位の応答性である。 $(RT/4F) \ln p(O_2)$  分だけ変化するが、理論値 47 mV に対して実験値 45 mV を得た。これより参照極が理想どおりに働いていることが確認できる。Fig. 20 は  $16Na_2O \cdot 10SiO_2 \cdot 74SiO_2$  ガラスに対しての、

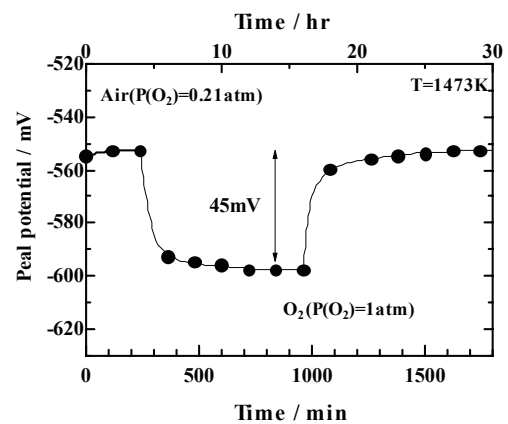
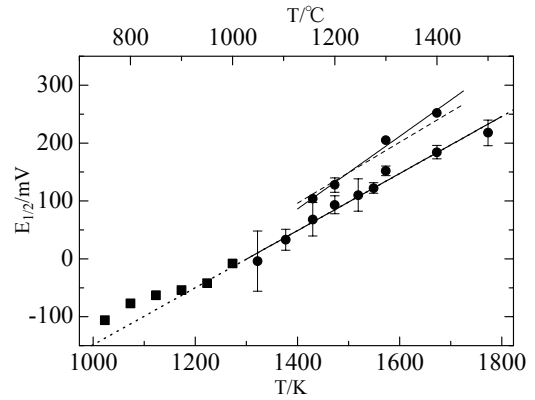
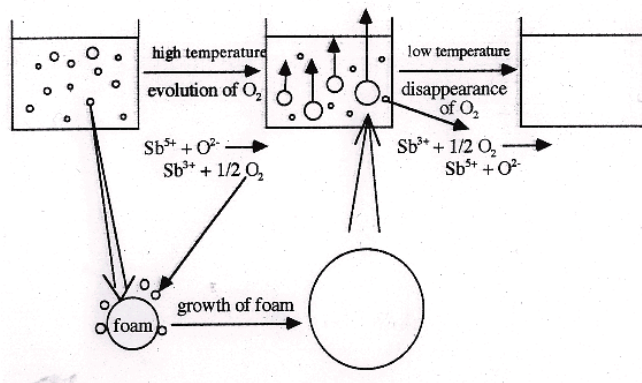


Fig. 19 Variation of peak potential with oxygen pressure over the  $16Na_2O \cdot 10SiO_2 \cdot 74SiO_2$  glass

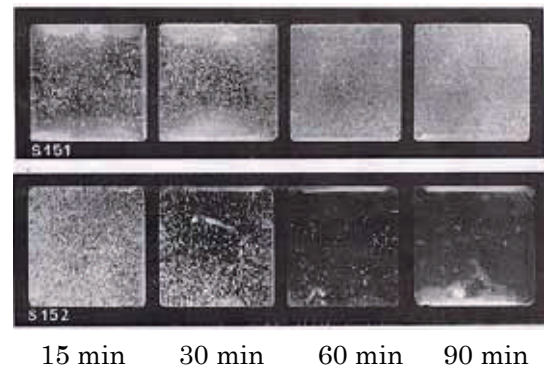
電流-電位曲線の内  $\text{Sb}^{5+} \rightarrow \text{Sb}^{3+}$  のピーク位置から半波電位を温度に対してプロットしたものである。半波電位が 0 mV のときガラス中の  $\text{Sb}^{3+}$  と  $\text{Sb}^{5+}$  の濃度は等しくなる。温度が上昇すると  $\text{Sb}^{3+}$  の濃度が増すことが分かる。なお、●印は原料に市販の試薬から調整したもの、■印は同じ組成のカレットでありこれは筆者が参加していた「新エネルギー・産業技術総合開発機構—ニューガラス高温物性の評価方法の標準化，ニューガラスフォーラム，日本規格協会」における標準ガラス試料である。ガラス熔融時には原料の分解，気相ガスの混入などにより多くの泡が融体内に存在する。大きな泡は上昇して消滅するが，粘性の高い融体なので微小泡は内部に残ってしまう。清澄剤はこの泡を効果的に系外へ出してしまう働きをもつ。アンチモンや砒素イオンは温度上昇とともにその酸化還元平衡は低イオン側へ移動する。このとき発生する酸素ガスが小さな泡に取り入り泡を大きくし，上昇を助けることになる。一方，ガラスを形成するために温度を下げると平衡は酸化側へ移り，まだ残存している酸素ガスを取り組んでガラス骨格に入り込む。今回調べたアンチモンの場合，半波電位がガラス製造の作業温度領域で 0 V を通過している。このように融体の温度範囲で極端に酸化側，還元側にあるようなイオンは清澄剤として適さず，アンチモンが最適である理由が示された。当然酸化還元平衡はガラス融体の



**Fig. 20** Relationship between  $E_{1/2}$  and temperature for  $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 74\text{SiO}_2$  glass



**Fig. 21** Schematic model of fining used antimony ion as a refining reagent



**Fig. 22** The bubbles in glass : upper, no Sb, lower, 01 g Sb in 100 g glass

塩基度にも依存するので，様々なガラス融体での，金属イオンの酸化還元平衡の研究の必要性が認識された。Fig. 21 に清澄作用の簡単なメカニズムを記した。Fig. 22 の写真は今から 75 年ほど前の文献にあった，アンチモンイオンを入れたときの泡の除去効果である。<sup>[13]</sup> 爾来，泡の除去技術は飛躍的に向上してきているが，液晶ディスプレイガラスなど光学ガラスの多くは高粘度の融体から作成しなければならず，泡抜きは依然として厄介なプロセスである。



### 3. まとめ

酸化物の塩基度の序列が横川によって提出されている。Table 2 の左側である。これは主とし融体の熱力学的手法によって導かれたものであるが、今までに紹介したガラスのスペクトロスコピーの結果の理解に大いに役立つ。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が酸として一番強く、ついでAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>と続いていく。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が強い酸とされているのは奇な感じがするが、理由がある。リン酸ガラス中では6配位で存在することが蛍光X線で見られるが、ケイ酸塩やホウ酸塩ガラス中のAlイオンはNMRなどの結果より4配位で存在する。そのためには電気的中性を保つために1価の陽イオンを伴う必要がある。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がガラス系に溶けるためにはNa<sub>2</sub>Oのような塩基性酸化物と優先的に反応する必要がある。先に述べた、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むガラスでも加えたNa<sub>2</sub>OはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応し、残ったNa<sub>2</sub>OがSiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と塩基度の違いに従って反応していることが示唆されている。SiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の塩基度の違いもNMRスペクトルによって証明される。

**Table 2** The strength of acids and their conjugated bases of various oxides [14]  
(酸は上部ほど酸性度が高く共役塩基は下部ほど塩基度が高い)

酸	共役塩基	反応式〔例〕
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> (Q <sub>3</sub> ) = 2 SiO <sub>2</sub> (Q <sub>4</sub> ) + 2 PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>8</sub> O <sub>13</sub> <sup>2-</sup>	4 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> (Q <sub>3</sub> ) = 2 SiO <sub>2</sub> (Q <sub>4</sub> ) + B <sub>8</sub> O <sub>13</sub> <sup>2-</sup>
WO <sub>3</sub>	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
B <sub>8</sub> O <sub>13</sub> <sup>2-</sup>	B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	
SiO <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	2 SiO <sub>2</sub> (Q <sub>4</sub> ) + Na <sub>2</sub> O = Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> (Q <sub>3</sub> ) + 2 Na <sup>+</sup>
PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	
H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	
Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> (Q <sub>3</sub> ) + Na <sub>2</sub> O = SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (Q <sub>2</sub> ) + 2 Na <sup>+</sup>
B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>4-</sup>	
CO <sub>2</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>6-</sup>	2 SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (Q <sub>2</sub> ) + Na <sub>2</sub> O = Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>6-</sup> (Q <sub>1</sub> ) + 2 Na <sup>+</sup>
Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>6-</sup>	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>6-</sup> (Q <sub>1</sub> ) + 2 Na <sub>2</sub> O = 2 SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> (Q <sub>0</sub> ) + 2 Na <sup>+</sup>
Fe <sup>2+</sup>	FeO	
Mg <sup>2+</sup>	MgO	
H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	
Ca <sup>2+</sup>	CaO	
Na <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> O	

今回紹介した様々な実験より、最初に記したもろもろの問題点 (Table 1) がどれだけ解決されたか、心許ないが、ガラスの酸塩基ならびに酸化還元の研究は、材料探索のひとつの目安となるとともに、スラグを始めとする金属化学、マグマの研究にも大いに役立つものと思っている。

**謝辞**：研究を遂行できたことを、北海道大学元学長丹羽貴知蔵先生並びに横川敏雄名誉教授、愛媛大学山下浩准教授に感謝いたします。また、多くの学生の皆さんのご協力にも感謝します。

## 引用文献

- [1] T. Maekawa, T. Yokokawa and K. Niwa, "Solubility of  $\text{Ag}_2\text{O}$  in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  Melts", *Bull. Chem. Soc. Japan*, vol. 42, pp. 677-681, 1969
- [2] T. Maekawa, N. Kikuchi, S. Sumita and T. Yokokawa, "X-Ray Fluorescence Spectroscopy of Binary Silicate Glasses", *Bull. Chem. Soc. Japan*, vol. 51, pp. 780-782, 1978
- [3] 前川 尚, "蛍光 X 線を用いる状態分析のスラグ, ガラスへの応用", *日本金属学会会報*, 第 24 巻, 186-192 頁, 1985
- [4] 前川 尚, 内田 久, 岩野恵理子, 横川敏雄, "アルミニウムイオン及び塩化物イオンを含むホウ酸塩ガラスの X 線照射効果", *窯業協会誌*, 第 92 巻, 398-404 頁, 1984
- [5] 前川 尚, 佐藤淑代, 横川敏雄, "ハロゲン化物イオンを含むアルカリホウ酸塩ガラスに生じる  $V_k$  中心の吸収スペクトル", *窯業協会誌*, 第 93 巻, 30-37 頁, 1985
- [6] T. Maekawa, T. Yokokawa, S. Sawamura, M. Kitaichi and M. Katayama, "Pulse Radiolysis Studies of oxide Glasses", *J. Non-crystalline Solids*, vol. 95&96, pp. 693-700, 1987
- [7] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura and T. Yokokawa, "The Structural groups of alkali silicate glasses determined from  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR", *J. Non-crystalline Solids*, vol. 127, pp. 53-64, 1991
- [8] H. Yamashita, H. Yoshino, K. Nagata, I. Yamaguchi, M. Ookawa and T. Maekawa, "NMR and Raman Studies of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  Glasses—Six-coordinated Si and Basicity—", *J. Ceramic Soc. Japan*, vol. 106, pp. 539-544, 1998
- [9] H. Yamashita, K. Inoue, Y. Nakajin, H. Inoue and T. Maekawa, "Nuclear magnetic resonance studies of  $0.139\text{MO}(\text{or } \text{M}'_2\text{O}) \cdot 0.673\text{SiO}_2 \cdot (0.188-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Cs}, \text{Sr}$  and  $\text{Ba}$ ,  $\text{M}'=\text{Na}$  and  $\text{K}$ ) glasses, *J. Non-crystalline Solids*, vol. 331, pp. 128-136, 2003
- [10] T. Maekawa, "Chemical Reactions Occurred in Oxide Glasses and Their Melts and Evaluation by Acid-Base Concept : NMR Investigation of Multi-Component Silicate Glasses (Special Article, The 58<sup>th</sup> CerSJ Awards for Academic Achievements)", *J. Ceramic Soc. Japan*, vol. 112, pp 467-471, 2004
- [11] H. Yamashita, S. Yamaguchi, R. Nishimura and T. Maekawa, "Voltammetric Studies of Antimony Ions in Soda-lime- silica Glass Melts up to 1873K", *Analytical Science*, vol. 17, pp. 45-50, 2001
- [12] 前川 尚, "ガラスと泡", *New Glass*, vol. 21, no. 6, pp. 4-9, 2006
- [13] Von E. Zschimmer and L. Ernyei, "Über die Läuterung von Natron-Kalk-Silikatglas durch Antimon(3)Oxyd, *Sprechsaal*, vol. 65, pp. 177-179, 1932
- [14] 横川敏雄, "高温融体の化学—熔融酸化物の酸・塩基と化学構造", *アグネ技術センター*, 1998