

**NSG**

**GROUP**

# ソーダライムガラス中の鉄イオンの 構造解析

— XAFS解析からの試み —

日本板硝子株式会社

技術研究所<sup>a</sup> 兼 BP研究開発部<sup>b</sup>

長嶋 廉仁<sup>a, b</sup>、白木 康一<sup>a</sup>

## 目次

1. 実用ガラスにとっての鉄イオンの構造の重要性
2. ガラス中での鉄イオンの構造  
光吸収およびその他の方法による解析
3. XAFS測定からの解析の試み
  - (1) 狙い(期待)
  - (2) 酸化鉄0.17-0.5mol%含有組成
  - (3) 酸化鉄微量(0.005-0.035mol%)含有組成
4. まとめ

# 1. 実用ガラスにとっての鉄イオンの構造の重要性

(1) 種々の $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  (全鉄)量,  $\text{FeO}/(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (FeO比)のガラス

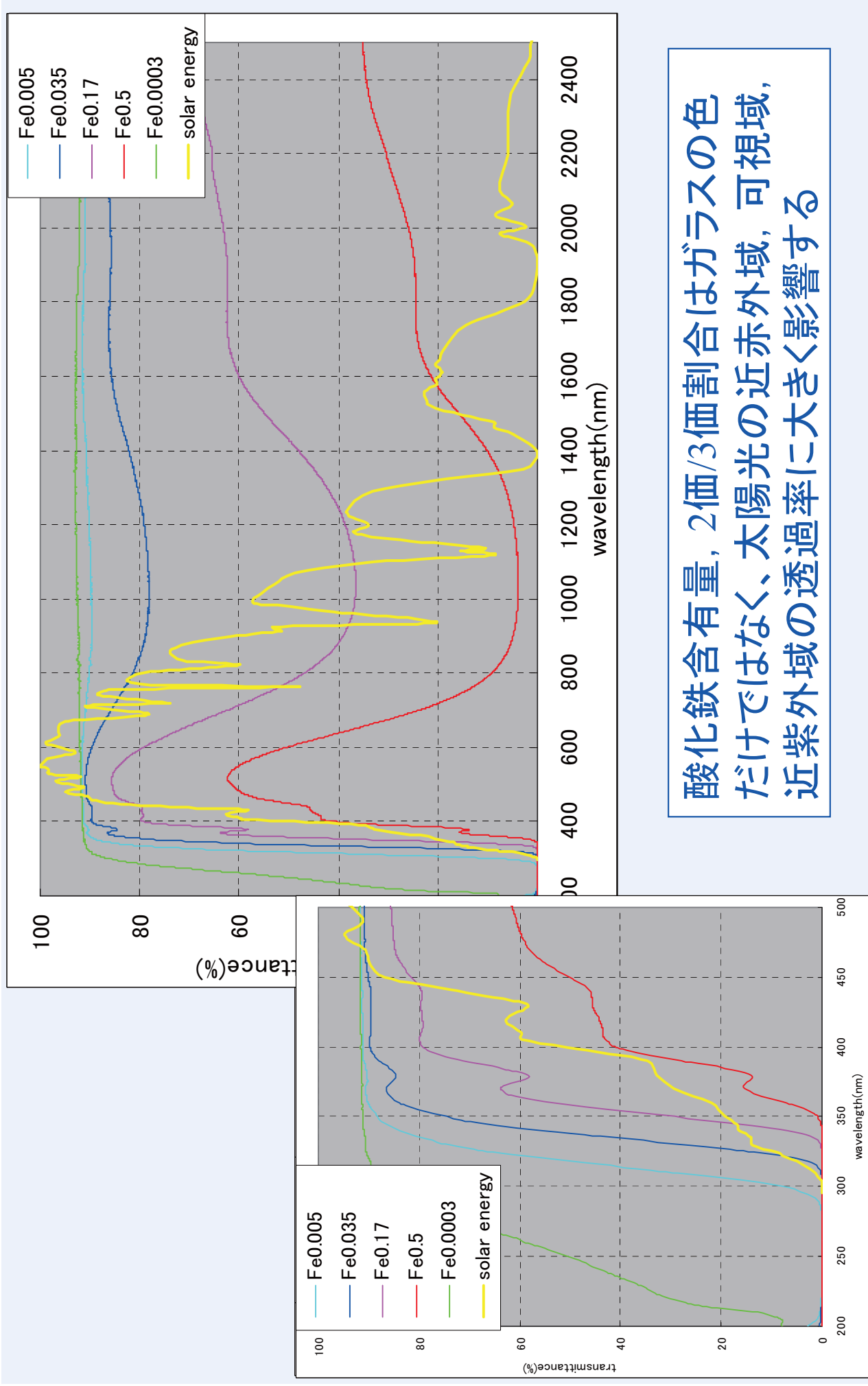
| FeO/<br>(FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%) |       |      |
|---|---|-------|------|
|   | 0.005                                     | 0.035 | 0.17 |
| 0   |   |       |      |
| 0.2   |   |       |      |
| 0.6   |   |       |      |

thickness: 5mm 5cm

応用例: 太陽電池基板 建築用窓ガラス 自動車用淡色 (自動車用濃色)

ガラス組成:  $71.3\text{SiO}_2 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.9\text{MgO} \cdot 8.5\text{CaO} \cdot 13.4\text{Na}_2\text{O}$  (mol)

## (2) 全鉄量によるガラスの分光透過率の違い (FeO比=0.2)

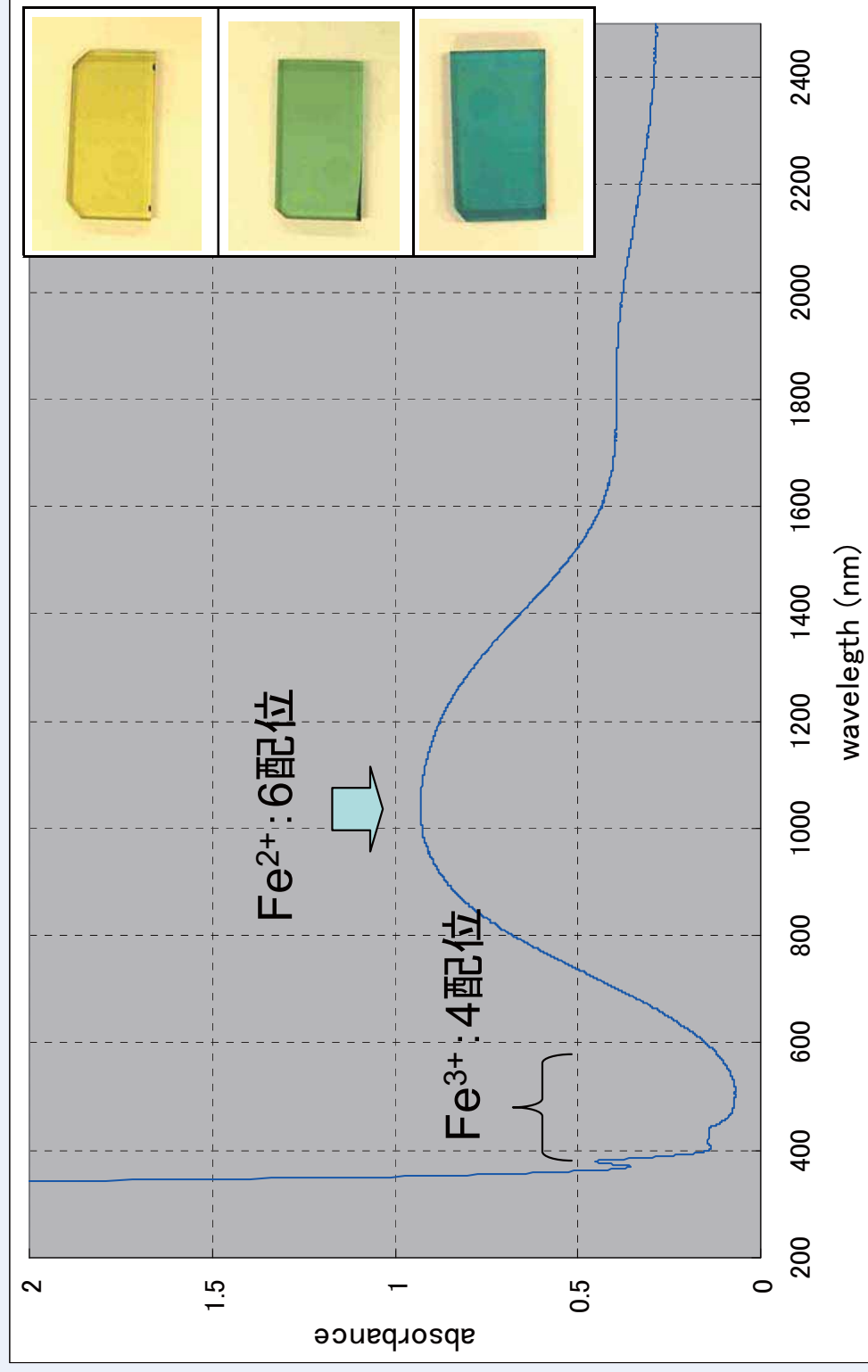


酸化鉄含有量, 2価/3価割合はガラスの色  
 だけでなく、太陽光の近赤外域, 可視域,  
 近紫外域の透過率に大きく影響する

## 2. ガラス中での鉄イオンの構造とその光吸収

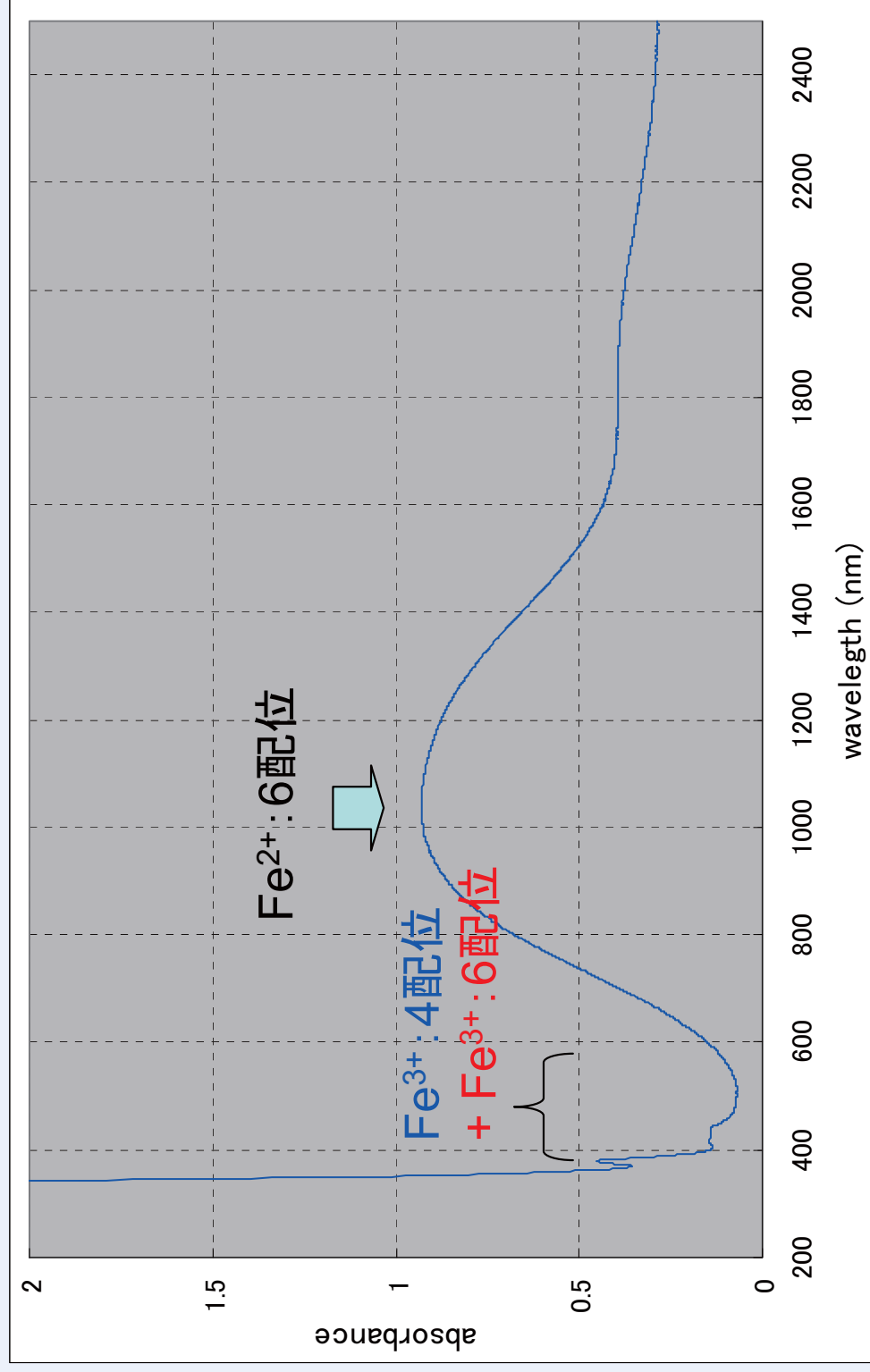
(一般的に)  $\text{Fe}^{3+}$  は4配位; 可視～紫外域に吸収(黄色)

$\text{Fe}^{2+}$  は6配位; 近赤外域( $1 \mu\text{m}$ 帯)に吸収(青色)



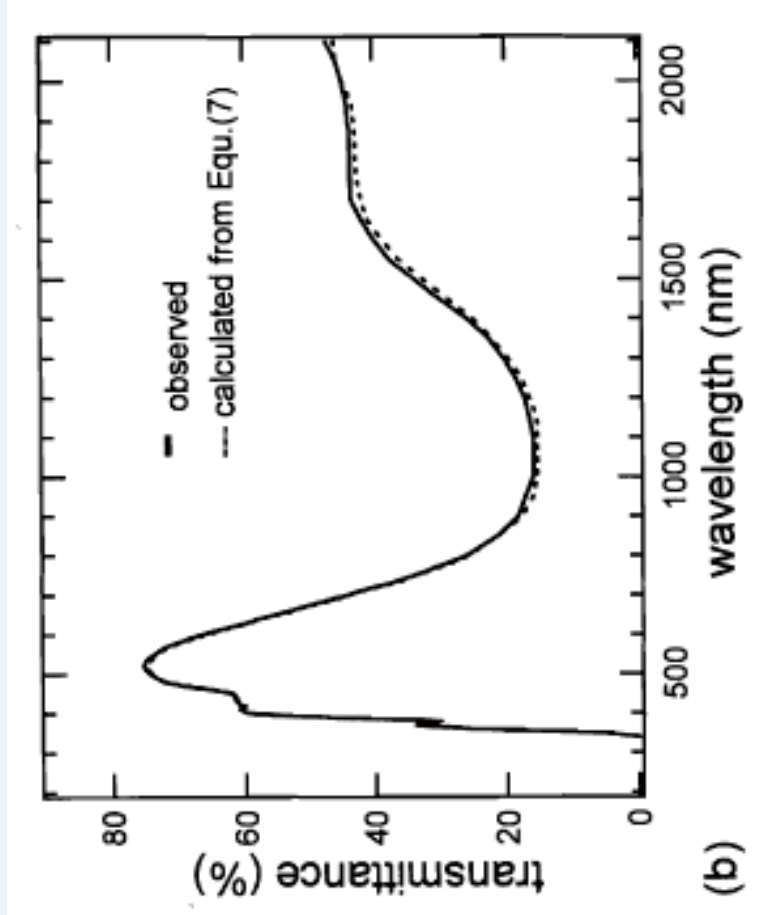
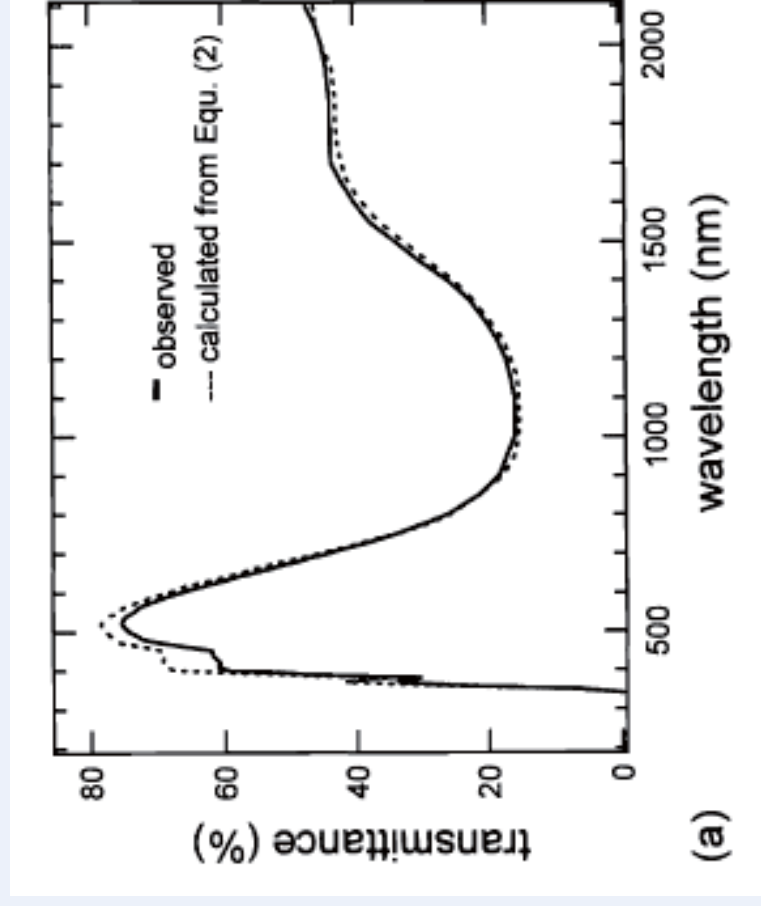
## (2) $\text{Fe}^{3+}$ の構造とその光吸収

$\text{Fe}^{3+}$ ; 4配位 + 条件 (全鉄量が多い場合など)  
 によっては6配位も存在する



### (3) 6配位 $\text{Fe}^{3+}$ の透過率への影響

全鉄0.35mol%のガラスの分光透過率：実測値(—)と計算値(⋯)の比較



全鉄0.17mol%のガラスを基に求めた  
吸光係数から計算した場合

6配位の $\text{Fe}^{3+}$ の補正を加えた吸光  
係数から計算した場合

T. Uchino, Y. Nagashima et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 261 (2000), 72-78



# 6配位 $\text{Fe}^{3+}$ イオンの構造解析例 1) メスハウアースペクトル解析

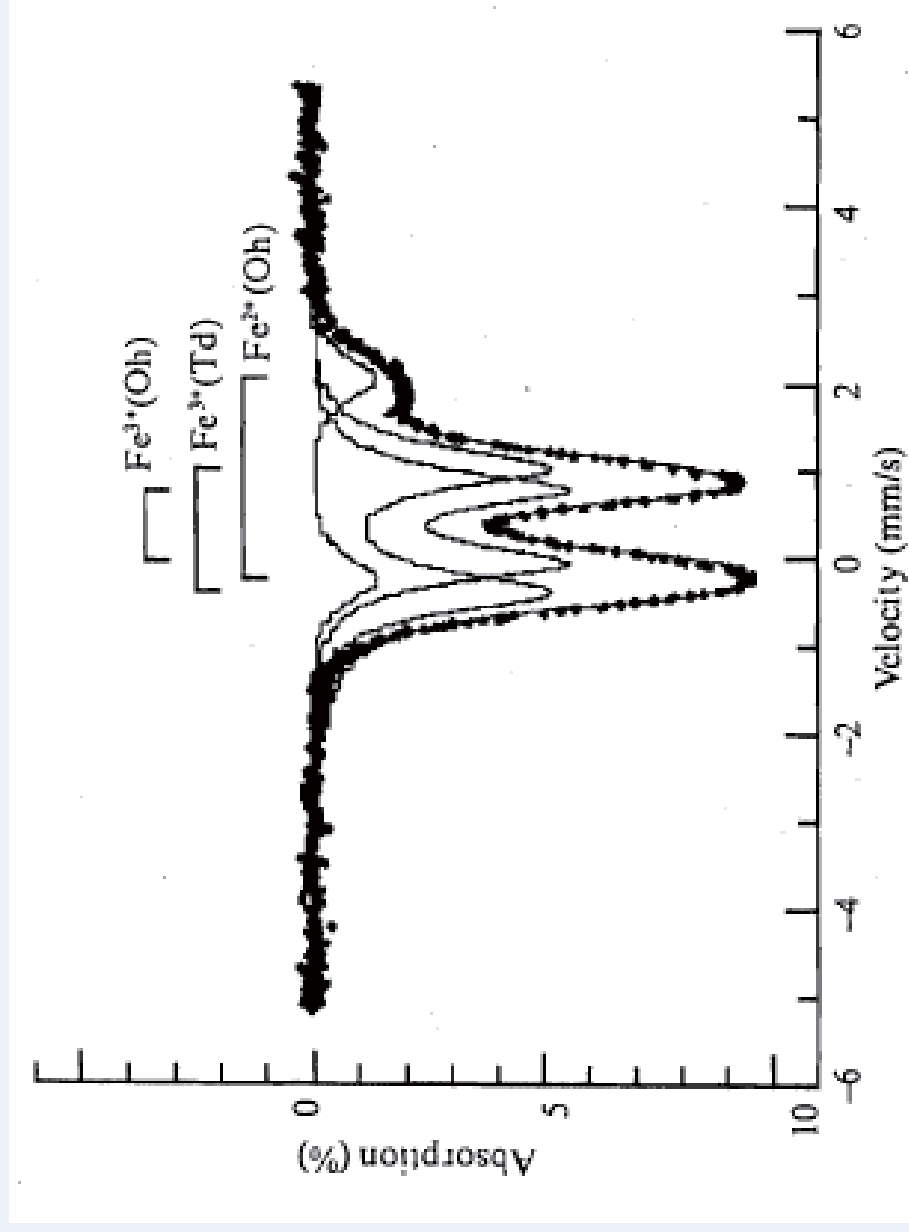
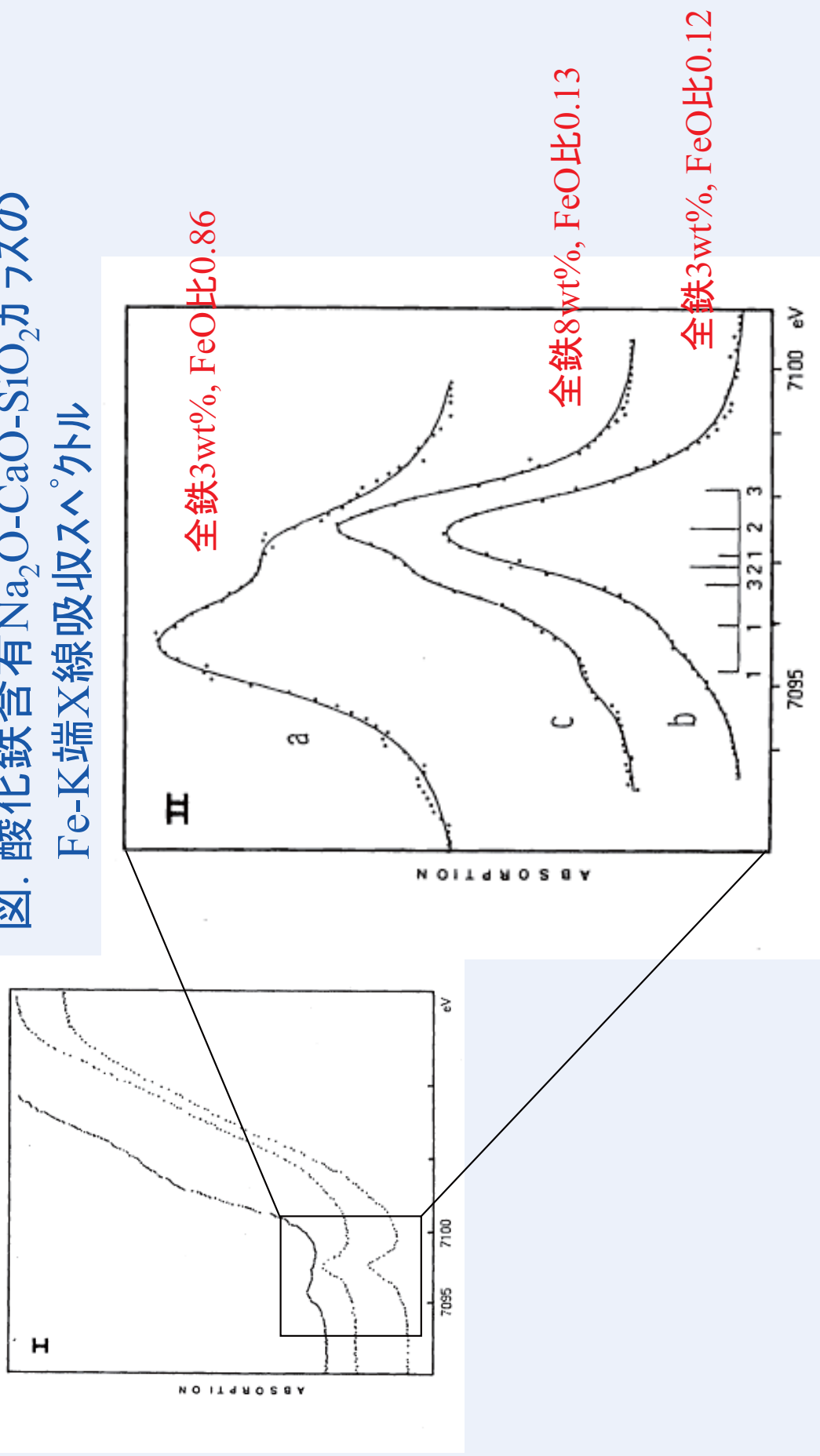


図.  $40\text{SiO}_2\text{-}40\text{CaO}\text{-}20\text{Fe}_2\text{O}_3$  (mol) 組成のガラスのメスハウアースペクトル

M. Hayashi et al., *Phys. Chem. Glasses*, 41(2) (2000), 49-54

# 6配位Fe<sup>3+</sup>イオンの構造解析例 2) Fe-K端XAFSフリエッジ解析

図. 酸化鉄含有Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>ガラスの Fe-K端X線吸収スペクトル

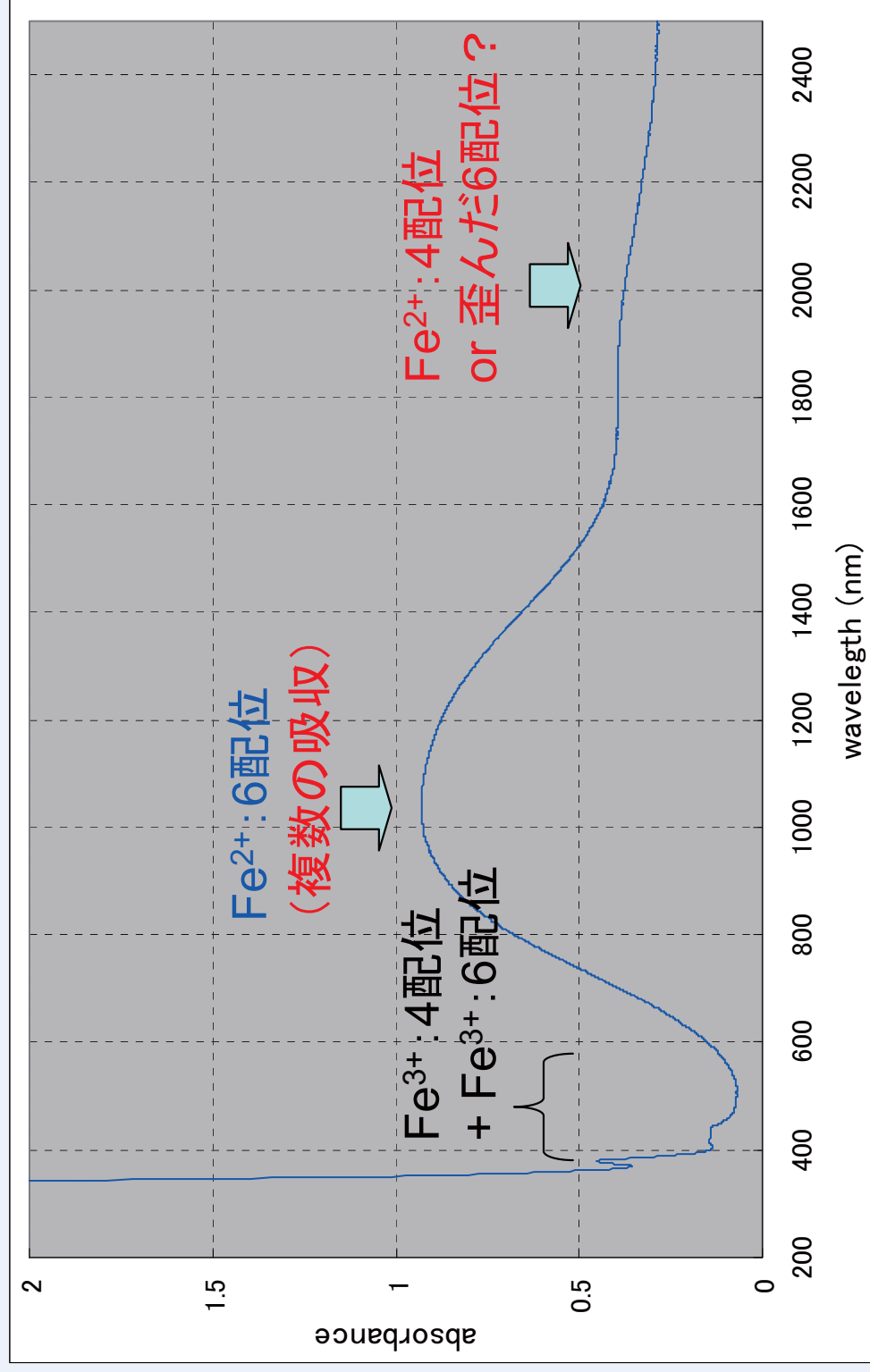


B. Hannoyer et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 151 (1992), 209-16

## (4) $\text{Fe}^{2+}$ の構造とその光吸収

$\text{Fe}^{2+}$ ; 2  $\mu\text{m}$ 帯の吸収は4配位 (or 歪んだ6配位?)

1  $\mu\text{m}$ 帯の吸収は複数の吸収の重なり



# 近赤外域の $\text{Fe}^{2+}$ の光吸収のピーク解析例

図. 74 $\text{SiO}_2$ -10 $\text{CaO}$ -16 $\text{Na}_2\text{O}$ +1mol%全鉄  
組成のガラスの吸収スペクトル

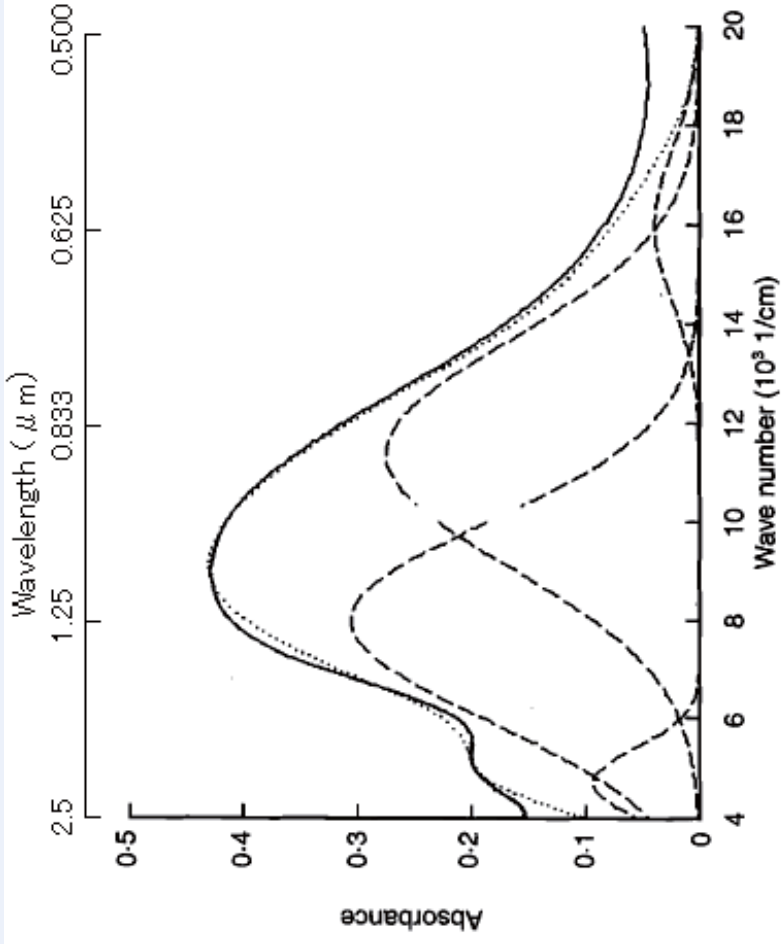
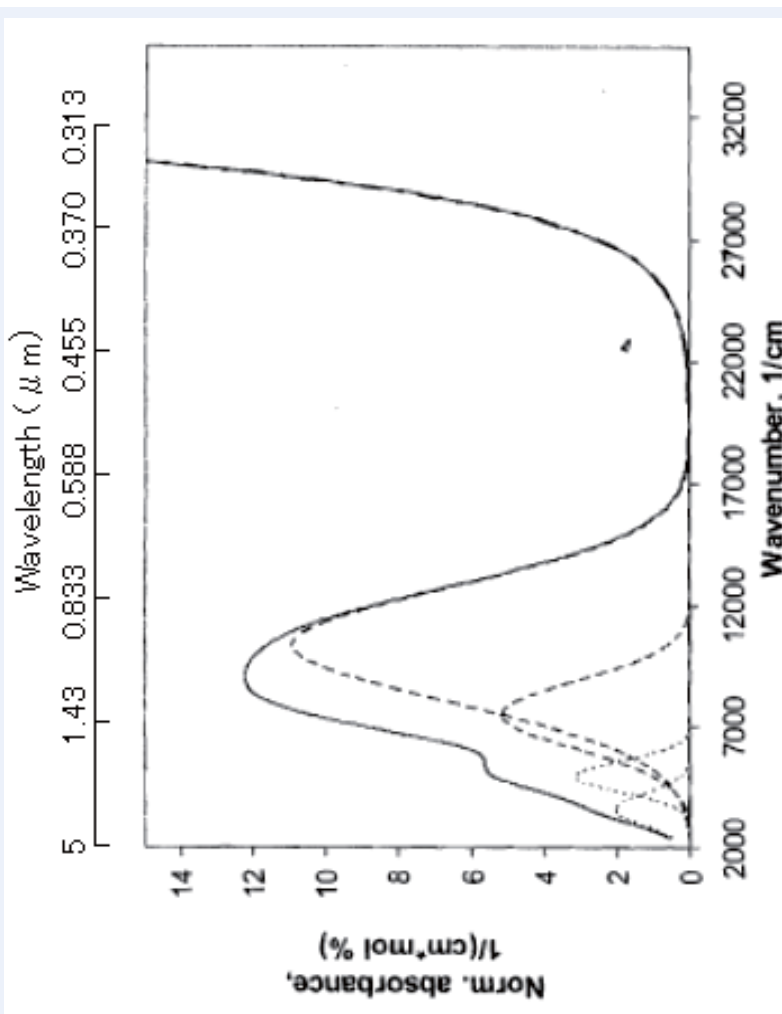


図. 70 $\text{SiO}_2$ -15 $\text{CaO}$ -15 $\text{Na}_2\text{O}$ +1mol% $\text{FeO}$   
組成のガラスの吸収スペクトル



1 μm帯の吸収が二つの吸収の重なりとの議論は比較的最近  
2 μm帯の吸収の帰属と共にこれらの吸収の帰属は不完全

C. Ruessel et al., *Phys. Chem. Glasses*, M. Parker et al., *Phys. Chem. Glasses*,  
47(5) (2006), 563-568  
49(5) (2008), 258-70

### 3. XAFS解析による試み (1) 狙い(期待)

- ・ガラス中の鉄イオンの構造解析
  - 酸化鉄含有量が少ない場合 (1mol%程度 $>$ ) = 光吸収
  - 酸化鉄含有量が少ない場合 (1mol%程度 $<$ )
    - =メスバウアー, XAFS
- ・光吸収からの解析
  - =構造解明不十分 ← ガラス中での鉄イオンの構造の複雑さ
- ・メスバウアー, XAFSスペクトルからの解析
  - =酸化鉄量の多い領域の情報 = 少ない領域の構造は？



- 1) XAFS解析の酸化鉄量の少ない領域への拡張の可能性
- 2) 光吸収からの解析で解明不十分な部分に関する情報

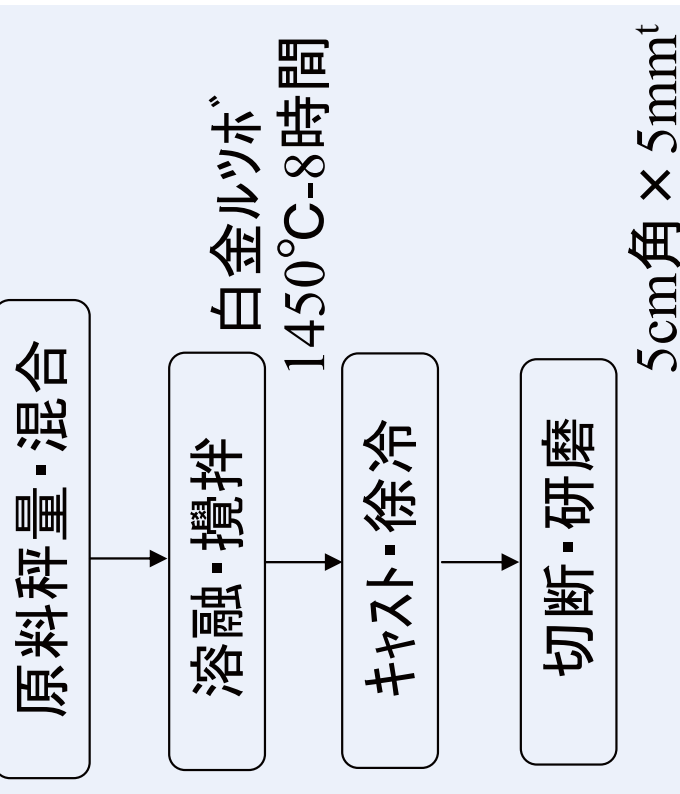
## (2) サンプル作製

### ベースガラス組成:

|                                | wt%    | mol%   |
|--------------------------------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>               | 72.25  | 71.26  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.75   | 1.02   |
| MgO                            | 4.00   | 5.88   |
| CaO                            | 8.00   | 8.45   |
| Na <sub>2</sub> O              | 14.00  | 13.39  |
| 全鉄<br>(3ppm)                   |        |        |
| 合計                             | 100.00 | 100.00 |

### ガラスサンプル

#### 作製:



### ガラス組成確認:

#### 蛍光X線法

FeO含有量は光学的計算法

(一部化学分析で確認)

### 全鉄量:

0.005, 0.035, 0.17, 0.5mol%

FeO比: 酸化剤(硝酸塩)と還元剤(カーボン)の量で調整

### (3) XAFS測定条件

ビームライン: BL14B2 (SPring-8)

#### X線吸収測定

ガラスサンプル : 19素子SSDによる蛍光法

(低濃度サンプルについてはSN比向上のため複数回測定を合計)

標準サンプル : 窒化ホウ素粉末混合ペレットを用いた透過法

#### 標準サンプル

酸化鉄:  $\text{FeO}^*$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

\*高純度品、XRDでほぼ純粋を確認

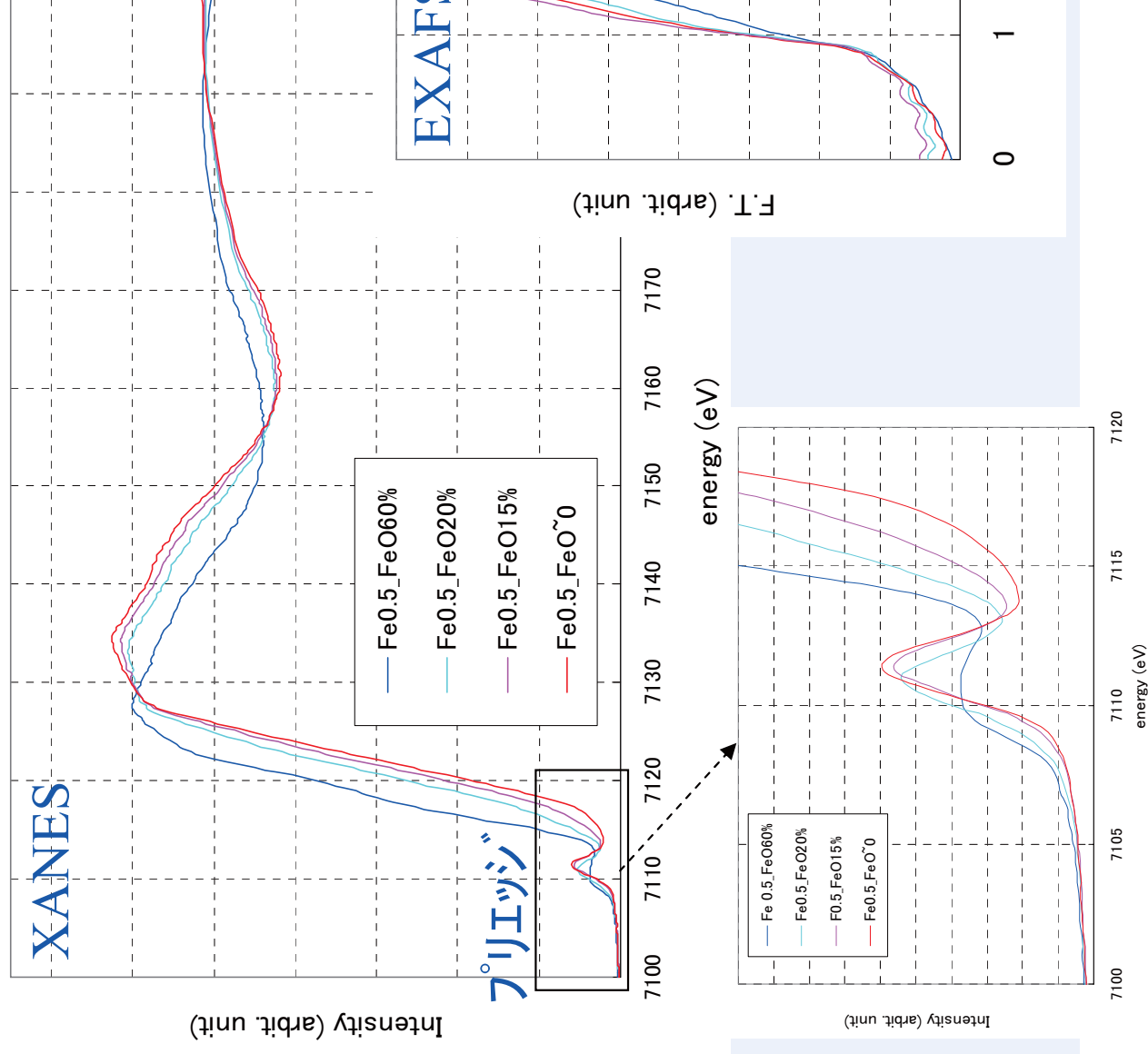
鉄含有シリケート鉱物

$\text{Fe}^{2+}$ 含有: Ferrosilite ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SiO}_3$ ), Olivine ( $(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_2\text{SiO}_4$ )

$\text{Fe}^{3+}$ 含有: Aegirine ( $\text{NaFe}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_6$ )

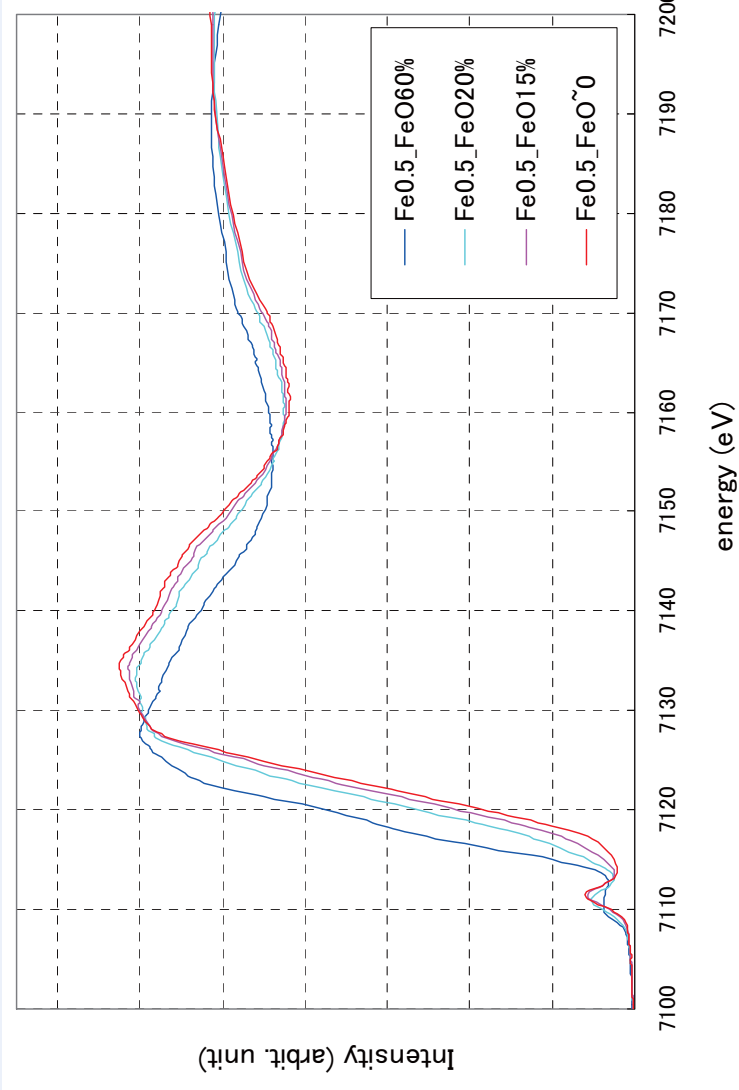
# (4) 全鉄0.17-0.5mol%の測定結果

## 全鉄0.5mol%: FeO割合の影響

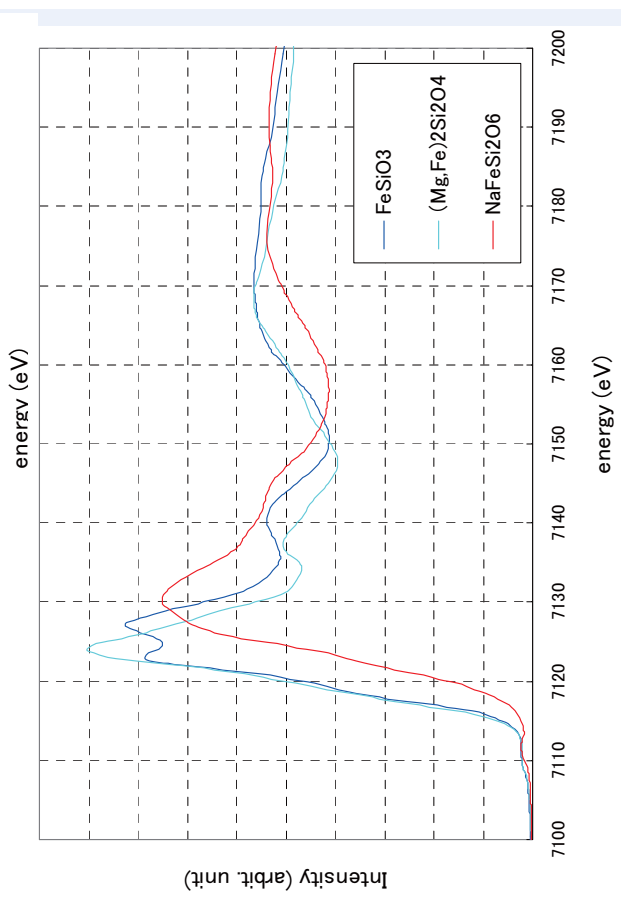
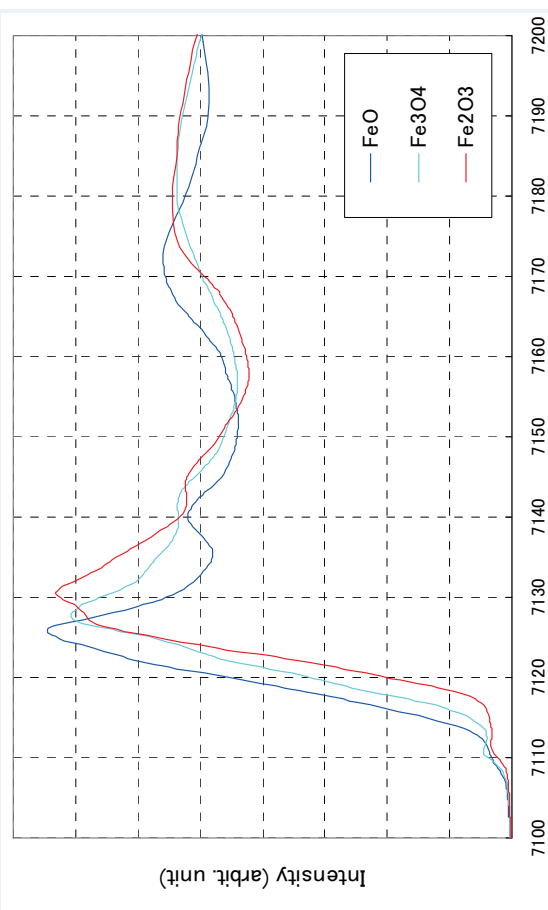




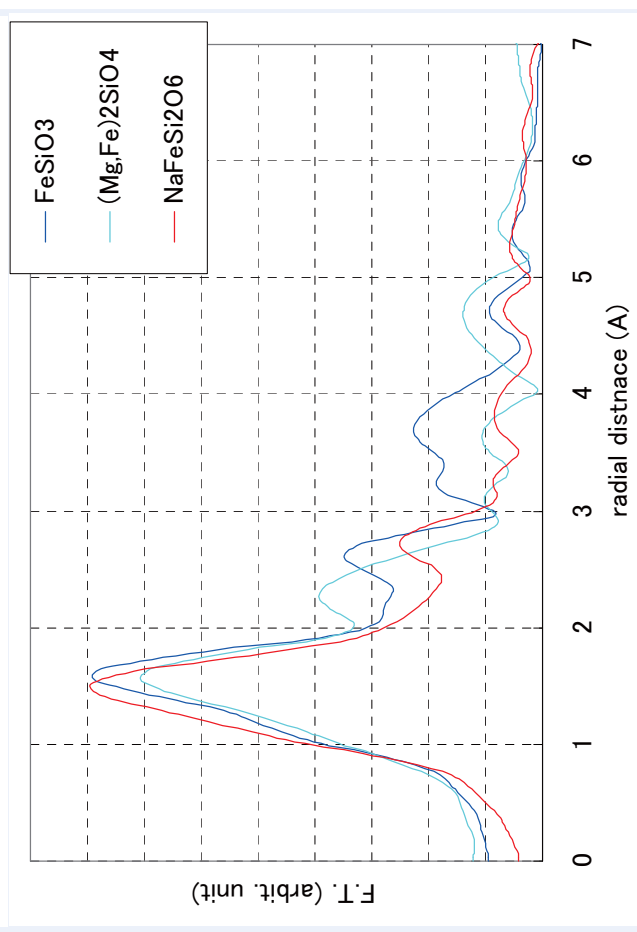
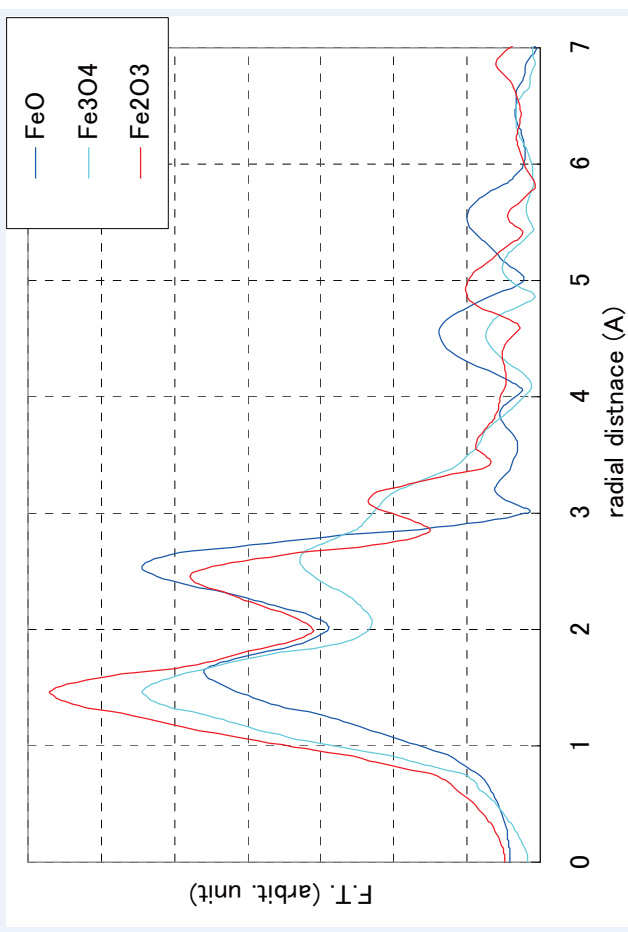
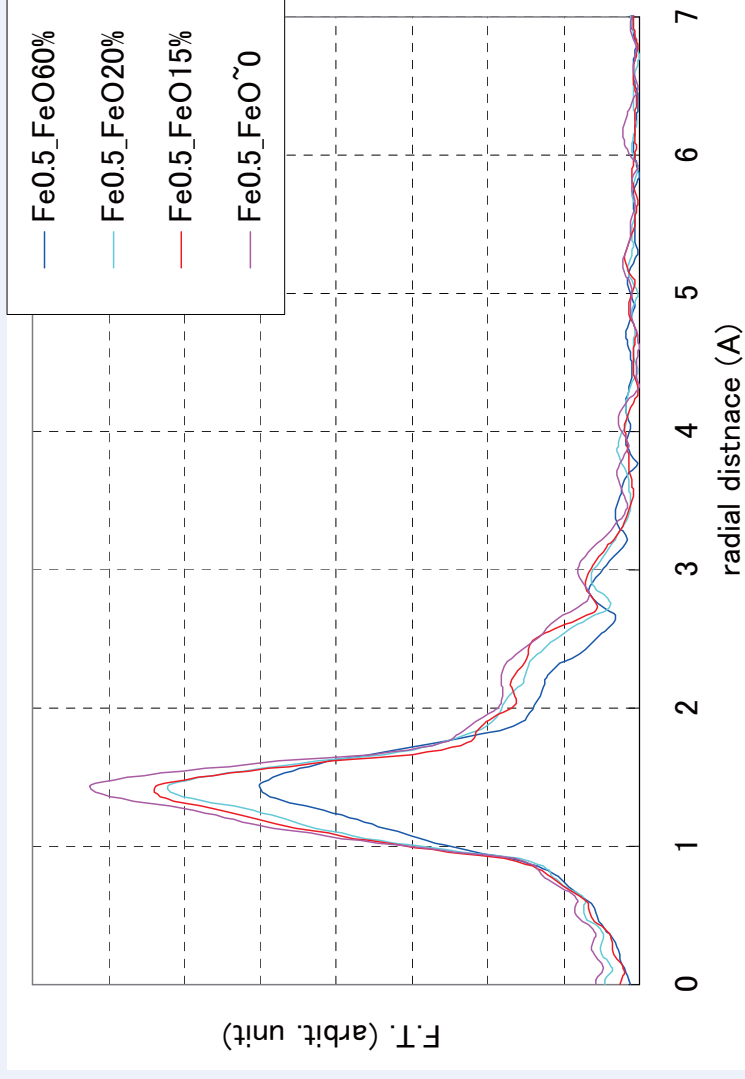
# 全鉄0.5mol%: FeO割合の影響 1) XANES



主吸収はFeO比 (FeO/(FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) の減  
 少と共に高エネルギーシフト  
 = 吸収端が FeO < Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に相当

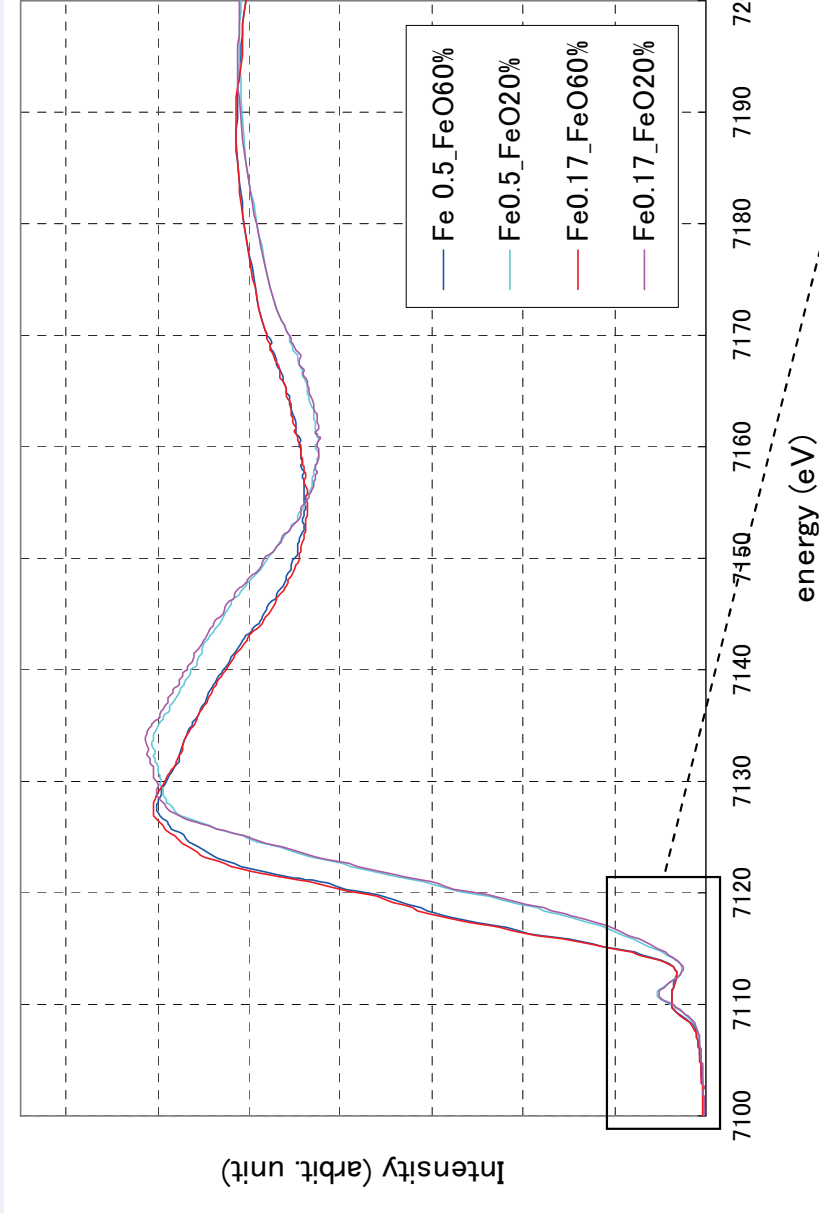


# 全鉄0.5mol%: FeO割合の影響 2) EXAFS



ガラス構造では中長期周期構造は欠如  
 = 第一配位圏(Fe-O)以外のピークは見  
 られず構造に関し得られる情報は少ない

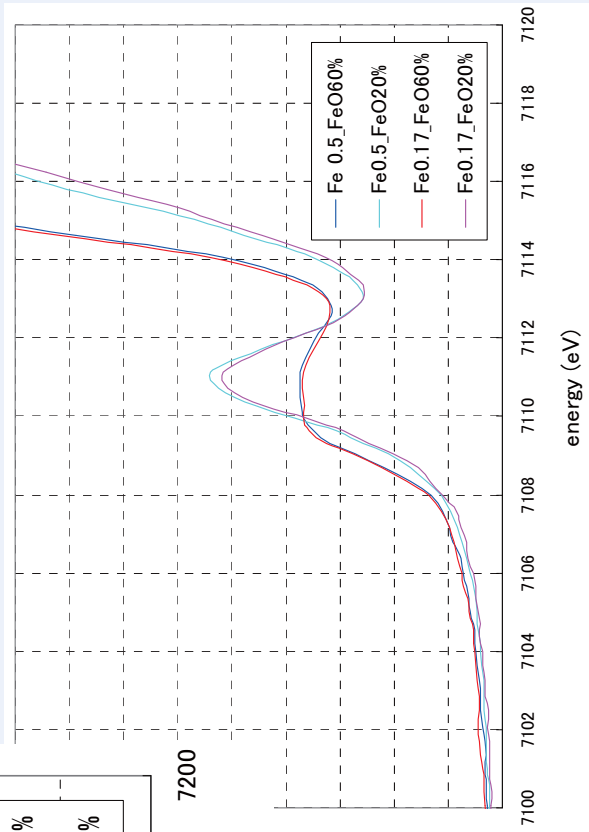
# XANES: 全鉄量の影響



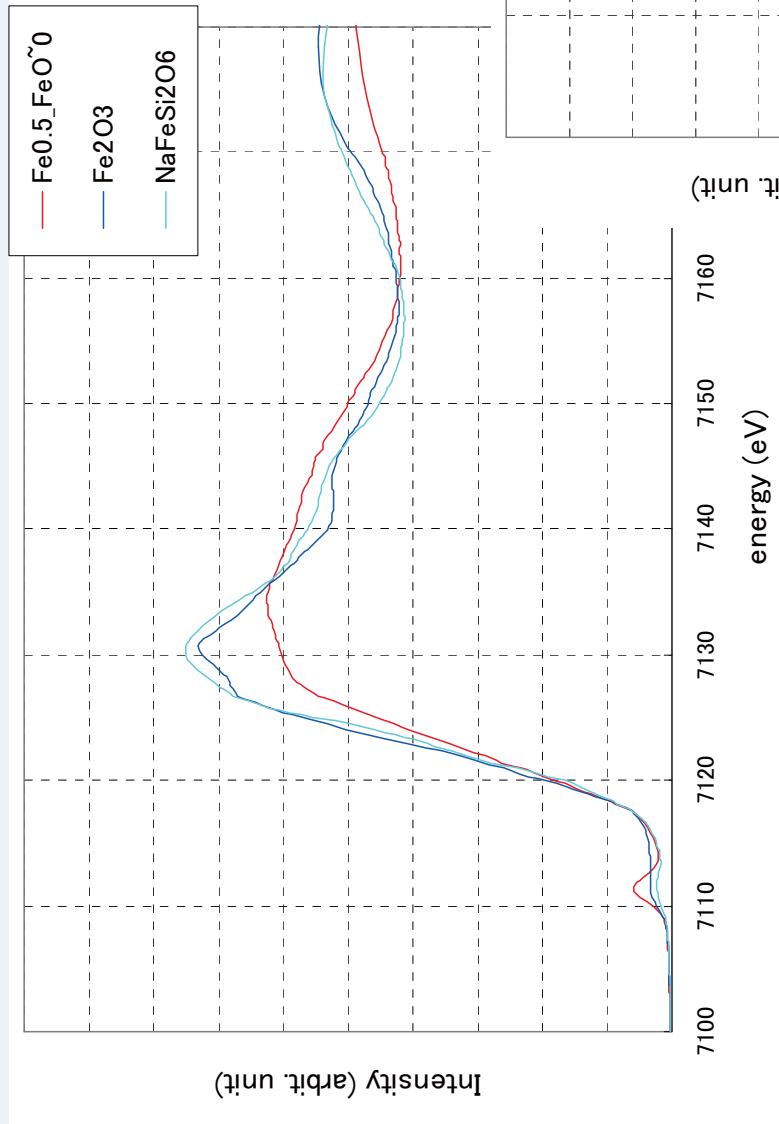
Intensity

energy (eV)

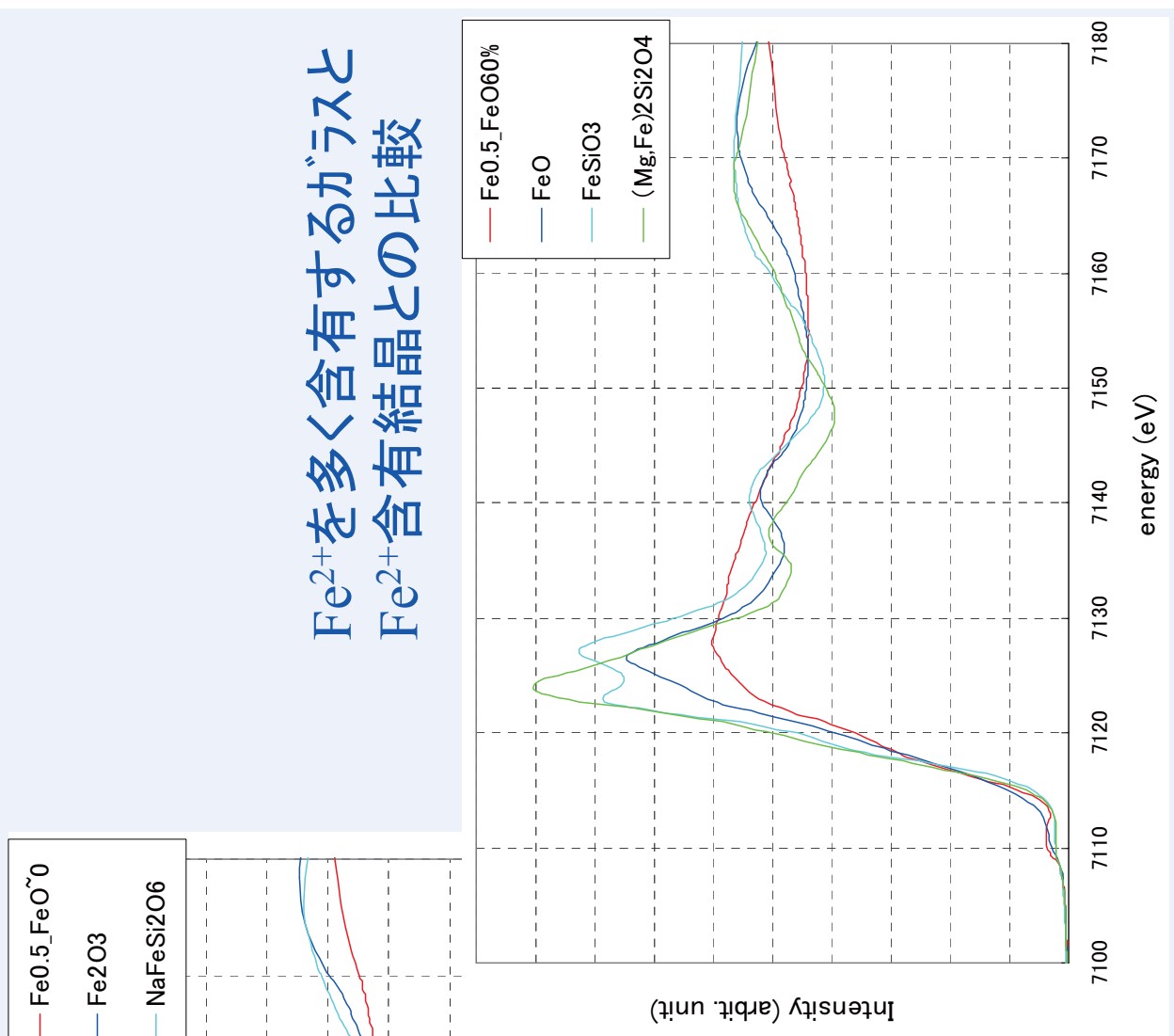
全鉄量0.17mol%と0.5mol%ではほとんど  
同じスペクトル



# 全鉄0.5mol%のXANES: 標準試料との比較

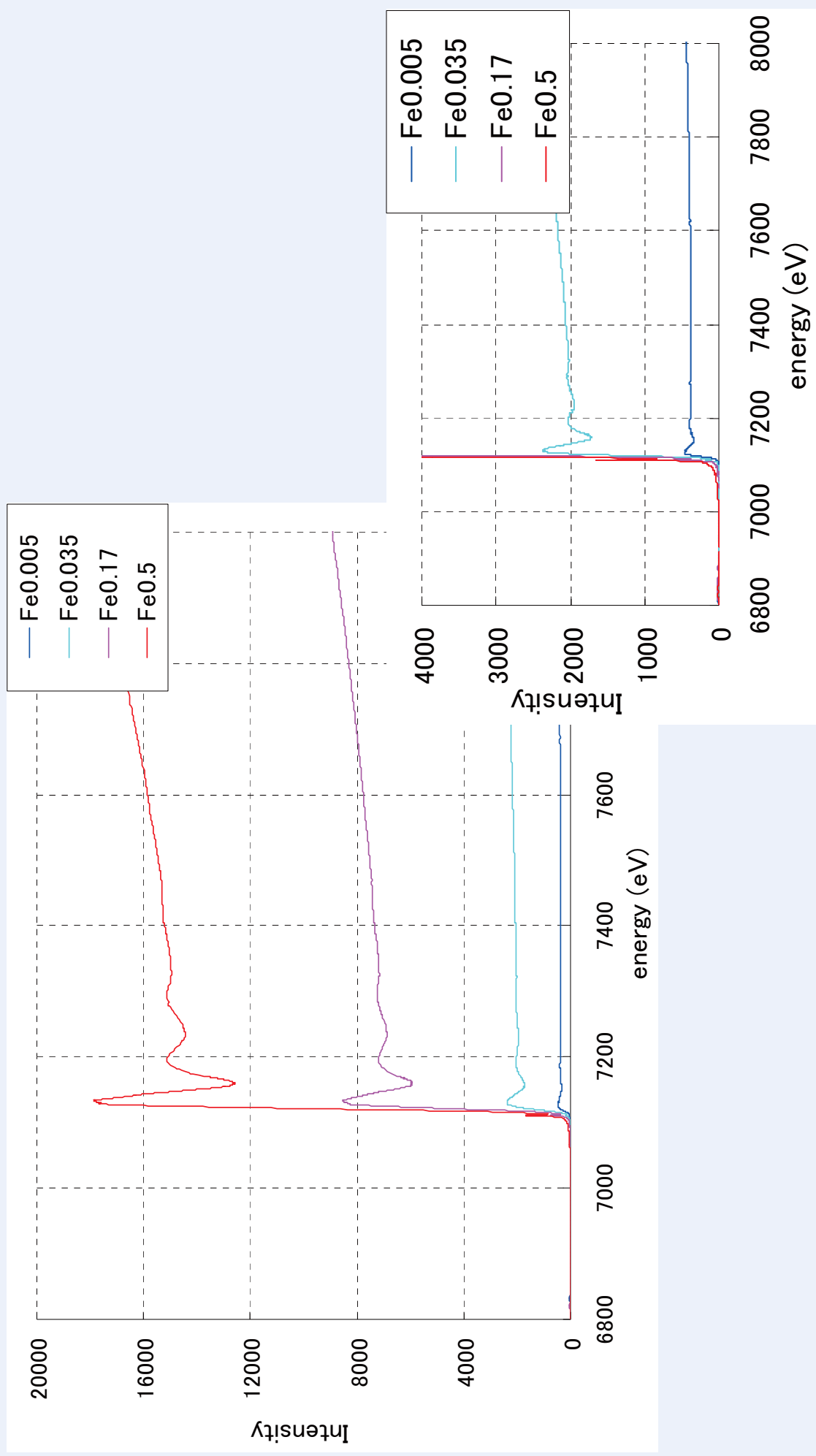


Fe<sup>3+</sup>のみを含むガラスと  
Fe<sup>3+</sup>含有結晶との比較



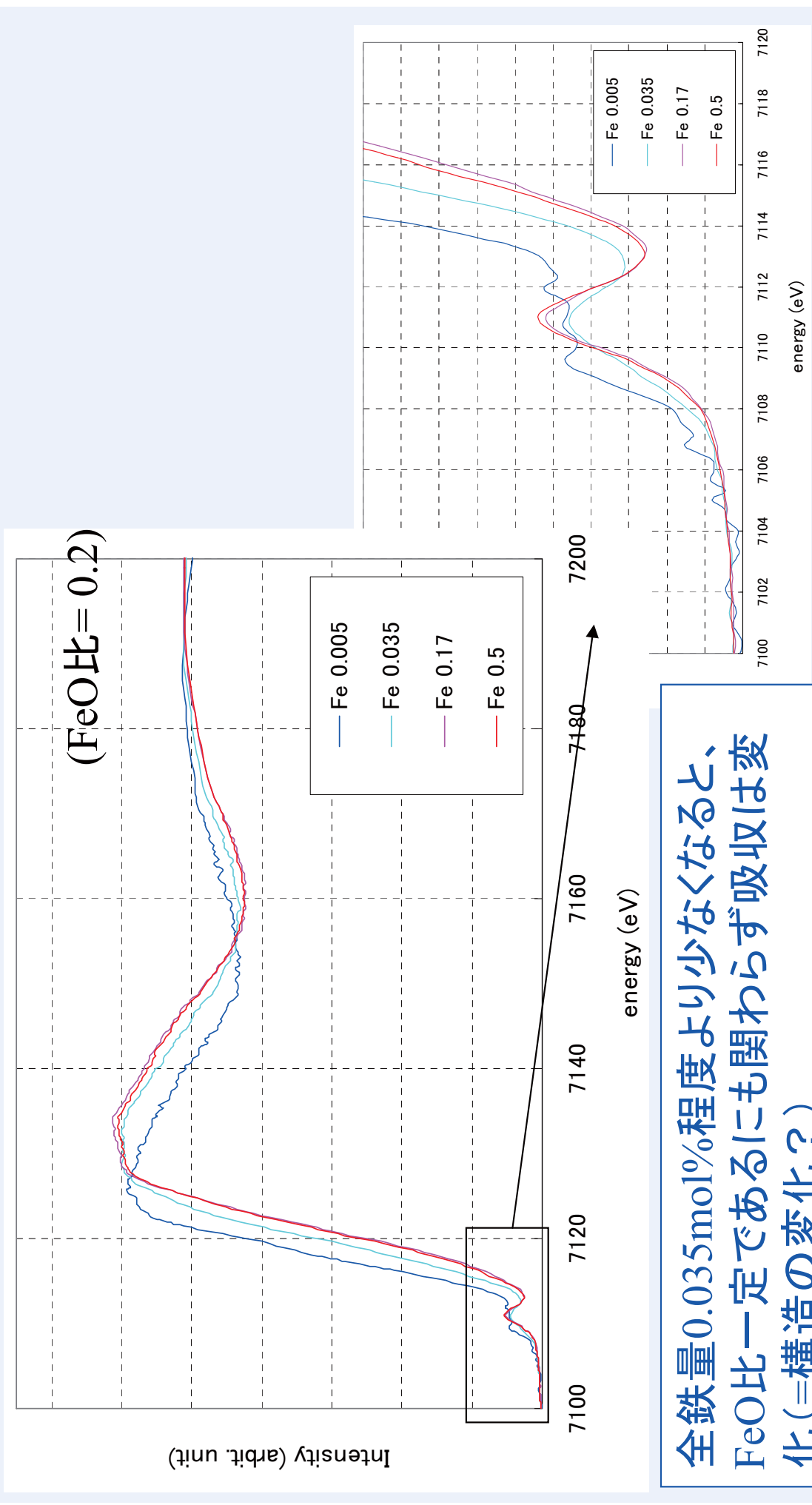
Fe<sup>2+</sup>を多く含むガラスと  
Fe<sup>2+</sup>含有結晶との比較

## (5) 全鉄0.005-0.035mol%の測定結果



全鉄量0.005mol%でも弱いながらXAFSスペクトルが得られる

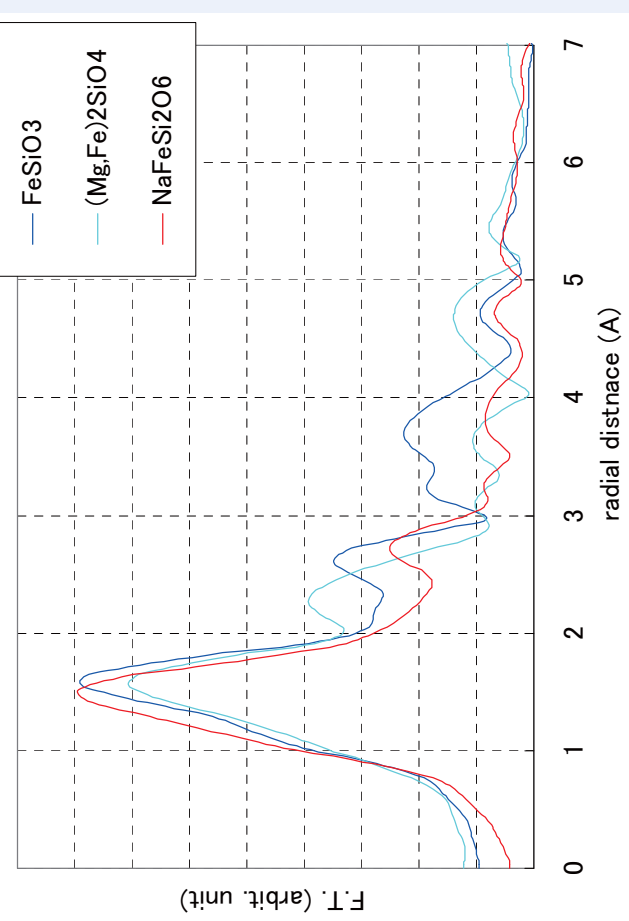
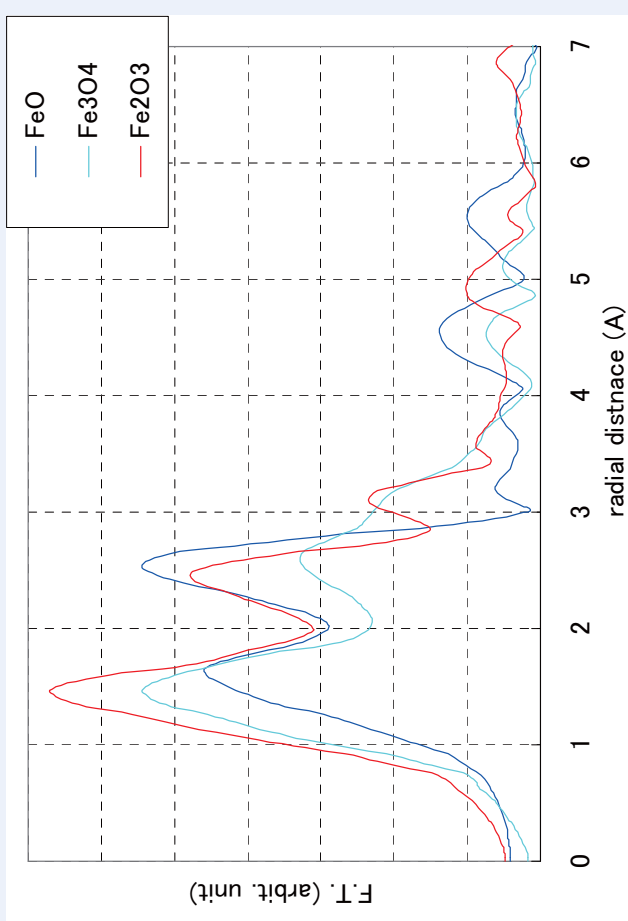
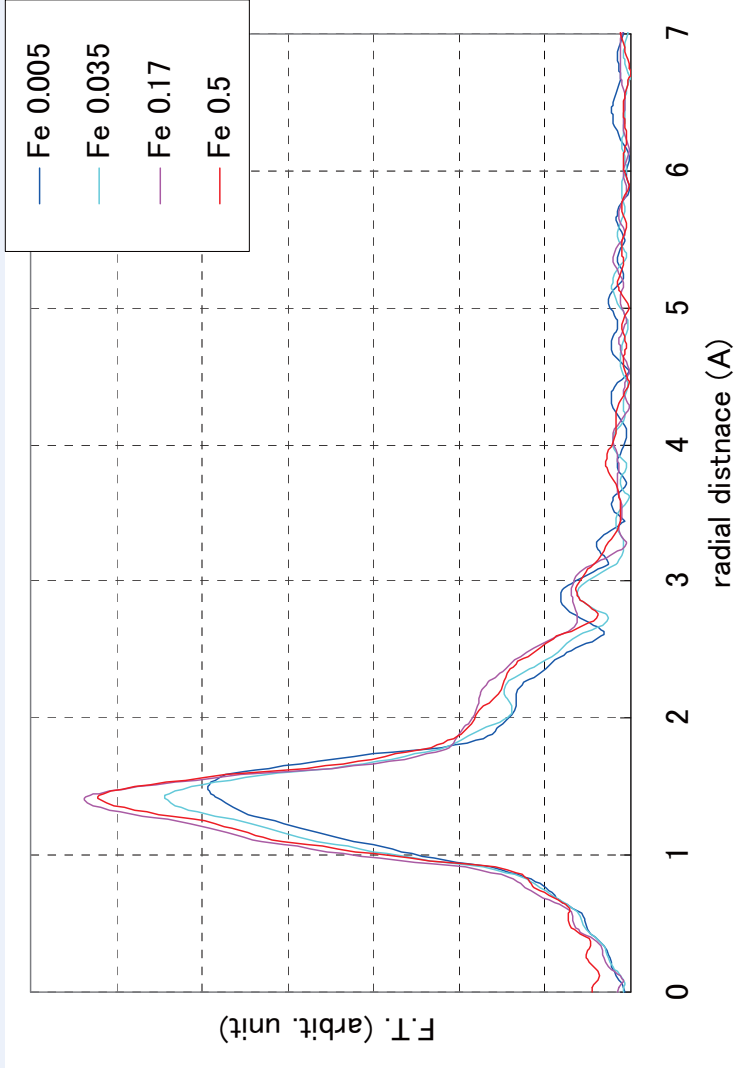
# 全鉄0.005-0.035mol%の測定結果 1) XANES



全鉄量0.035mol%程度より少なくなると、FeO比一定であるにも関わらず吸収は変化(=構造の変化?) (フリッジ吸収は0.005mol%程度ではノイズに埋没)

# 全鉄0.005-0.035mol%の測定結果 2) EXAFS

全鉄量の影響: FeO = 0.2



全鉄量0.005mol%の場合はFe-Oの距離が増加?

## 4. まとめ

1. SPring-8のような放射光光源を用いると、0.1mol%程度以上のみならず0.005mol%(100ppm程度)あるいはそれより微量のガラス中のFeイオンのXAFS測定が可能
2. 全鉄量が0.17mol%程度以上では、ガラス中の鉄のXAFSには変化が見られず鉄イオンは全鉄量に関わらず同様な構造
3. 全鉄量が0.035mol%程度以下では、FeO比が一定でもXAFSは全鉄量と共に変化するとの結果だが解析にはさらに検討必要(含、分子シミュレーションによる吸収の解析)



## 謝辞

本放射光実験は、一部を除き(財)高輝度光科学研究センターが実施する重要産業利用課題(課題No.2008A1917, 2009A1794)としてSPring-8のBL12B2で実施しました。

また、実験の実施並びに結果解析にあたりましては(財)高輝度光科学研究センターの二宮様, 梅咲様, 本田様, 大淵様に大変お世話になりました。

**NSG**

**GROUP**