

XAFS によるソーダライムガラス中の Fe イオンの構造解析
Structure analysis of Fe ion in soda-lime silicate glasses
by XAFS method

長嶋廉仁, 白木康一

Yukihito Nagashima, Koichi Shiraki

日本板硝子 (株) 技術研究所

TECHNICAL RESERCH LABORATORY, NIPPON SHEET GLASS CO. LTD.

Na₂O/K₂O-MgO/CaO-SiO₂ 系ガラスに種々の量あるいは異なる FeO, Fe₂O₃ 割合の酸化鉄を添加し、Fe-K 端の XAFS を測定することによって Fe イオンの構造を調べた。その結果、Fe イオンの X 線吸収には母組成の変化では余り変化が認められなかったが、酸化鉄量あるいは FeO 割合によって比較的大きな変化が認められ、Fe²⁺の構造がこれらによって変化することを示唆する結果を得た。以上の結果より、実用ガラスであるソーダライムガラス中での比較的微量の Fe イオンの構造解析に XAFS 測定が有効との感触を得た。

キーワード： XAFS、ソーダライムガラス、Fe イオン、構造

【背景と研究目的】

ソーダライムガラスと呼ばれる Na₂O-MgO/CaO-SiO₂ 系ガラスは建築、自動車用の窓ガラスあるいは種々のデバイスの基板として広く用いられているが、その中には酸化鉄が不純物としてあるいは意図的に加えられて必ず存在する。酸化鉄はガラス中では通常 FeO, Fe₂O₃ の両方がある一定の割合で存在し、一般的に Fe²⁺は酸素 6 配位構造を取り網目修飾イオンに、Fe³⁺は酸素 4 配位構造を取り網目形成イオンになると考えられている。一方、Fe²⁺は主に 1000nm 付近にピークを持つ吸収を示してガラスに青色の色調を与え、Fe³⁺は主に紫外域に強い吸収を持ち黄色の色調を与える。したがって、ガラスの色調あるいは近赤外、紫外透過率などの光学特性を設計する上でそれらがガラス中でどのような構造を取っているかは非常に重要な承保である。しかしながら、上記構造以外に Fe²⁺は一部酸素 4 配位構造を取り¹⁾、Fe³⁺はその量あるいは酸化鉄中の FeO の割合（以後 FeO 割合）によっては酸素 6 配位構造を取りうる²⁾と考えられているなど、ガラス中でのその構造は完全に解明されているとは言えない。また、それらの吸収、特に上記 1000nm 付近にピークを持つ Fe²⁺の吸収はガラスの母組成によって比較的容易にシフトすることが知られている。そこで、ソーダライムガラス中に種々の量の酸化鉄を添加したガラス、酸化鉄量一定で FeO 割合あるいは母組成が異なるガラスを作製し、その Fe の X 線吸収を測定することによってガラス中での Fe イオンの構造解析を行った。

【実験】

モル%で 72SiO₂・1Al₂O₃・6MgO・8CaO・13Na₂O (SML 組成) を母組成とするソーダライムガラス

を、5cm 角×5mm 厚に切断研磨し XAFS 測定用の試料とした。酸化鉄量の違いによる変化を見るためには、この母組成に 0.005, 0.035, 0.17, 0.5 モル%の酸化鉄を添加したガラスを作製した。これらのガラス中の FeO 割合は、いずれも約 20%であった。FeO 割合の影響を見る試料としては、酸化鉄添加量 0.5%の場合についてガラスの溶融を通常より還元性で行い、FeO 割合を約 60%に高めたものを作製した。母組成の影響を見るためには、酸化鉄添加量 0.17%の場合についてモル%

72SiO₂·1Al₂O₃·14CaO·13Na₂O (SL 組成)

72SiO₂·1Al₂O₃·14CaO·13K₂O (PL 組成)

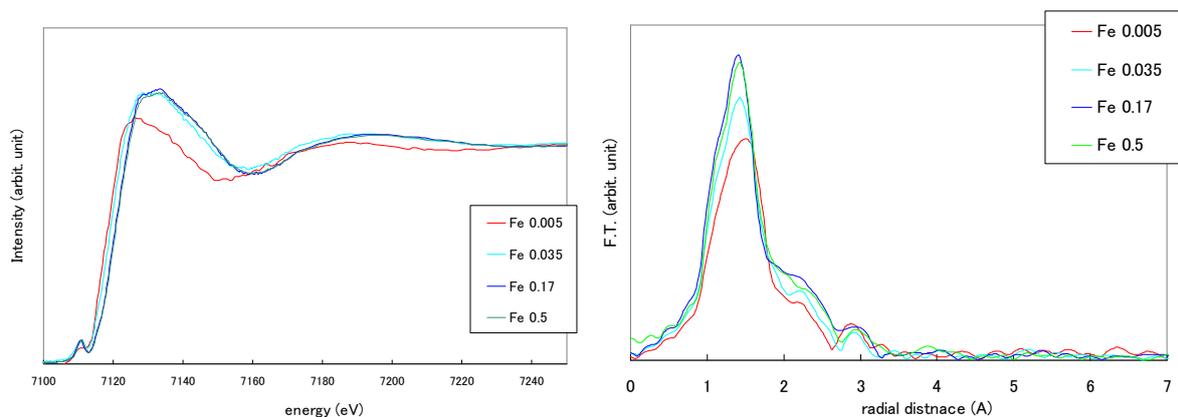
とした母組成のガラスを合わせて作製した。この場合の FeO 割合は、SL 組成では SML 組成とほぼ同じであったが、PL 組成ではやや高い約 30%であった。

このように作製したガラス試料について、BL14B2 において 19 素子 SSD を用いた蛍光法で Fe の K 端の X 線吸収の測定を行った。また、参照試料として試薬の FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 粉末についてそれらの XAFS を、窒化ホウ素粉末と混合し加圧成型によりペレット状に成形した後透過法により測定した。上記の内、FeO は純粋な FeO ではなく Fe₃O₄ および微量の Fe₂O₃ との混合物である。

【結果および考察】

1. 酸化鉄量, FeO 割合の影響

SML 組成を母組成とし酸化鉄添加量が 0.005、0.035、0.17、0.5%のガラスの Fe-K 端の XANES スペクトルおよび EXAFS から求めた動径分布を Fig.1 に示す。



(1) XANES スペクトル

(2) 動径分布

Fig.1 種々の酸化鉄添加量のガラスの Fe の XANES スペクトルおよび動径分布

XANES スペクトルは酸化鉄量が 0.17%および 0.5%の場合にはほぼ重なっており、0.17%以上では Fe イオンの構造は酸化鉄量によって余り変化しないことを示している。これに対し、酸化鉄量がそれより少ない場合には XANES スペクトルは酸化鉄量の低下と共に低エネルギー側にシフトし、0.005%の場合には強度がやや低下した。一方、動径分布から Fe-O の結合距離は 0.035%まではほとんど変わらないが、0.005%の場合にはやや長くなるようであった。

酸化鉄添加量 0.5%で FeO 割合を 60%に高めたガラス (Fe0.5, FeUp) の XANES スペクトルを、比較のために Fig.1 に示した酸化鉄添加量 0.005、0.5%で FeO 割合が約 20%の場合と共に Fig.2 に示す。

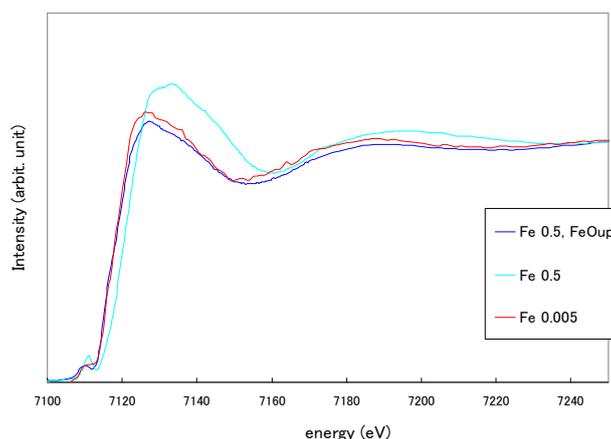
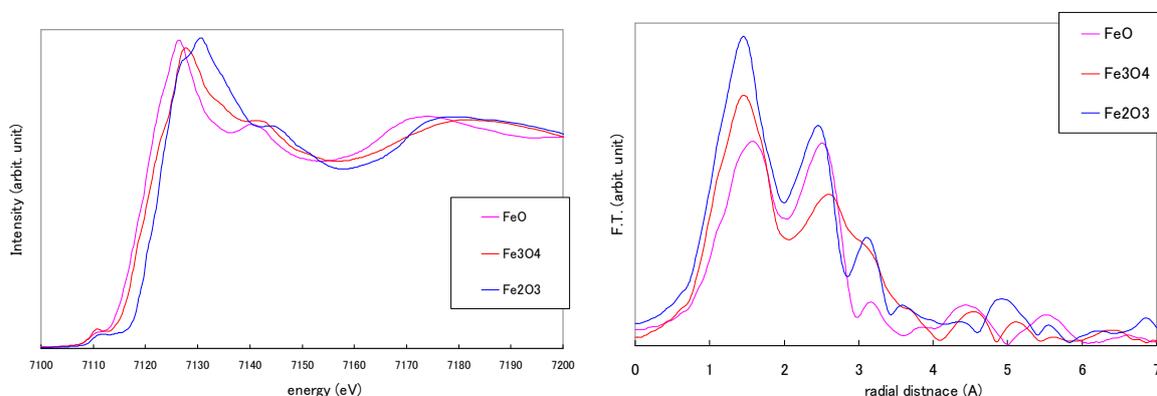


Fig.2 種々の FeO 割合のガラスの Fe の XANES スペクトル

XANES スペクトルは FeO 割合の増加によっても酸化鉄量が少ない場合と同様に低エネルギー側にシフトすると共に強度がやや低下し、FeO 割合を約 60%に高めたガラスの XANES スペクトルは酸化鉄量 0.005%で FeO 割合の 20%のガラスの場合にほぼ一致した。このことは、Fe イオンの構造は酸化鉄量が非常に少ないガラス中の場合と酸化鉄量が多くても FeO 割合が高い場合が類似していること示している。

この酸化鉄量および FeO 割合によるガラス中の Fe イオンの構造の変化が何によるものかを調べるために、参照試料とした FeO、 Fe_3O_4 および Fe_2O_3 の XANES スペクトルおよび動径分布を Fig.3 に示す。



(1) XANES スペクトル

(2) 動径分布

Fig.3 種々の酸化鉄単体の XANES スペクトルおよび動径分布

Fig1、2 を Fig.3 と比較すると、XANES スペクトルは酸化鉄単体の場合とガラスに含まれる場合とで異なり単純な比較はできないが、酸化鉄単体の場合に $FeO < Fe_3O_4 < Fe_2O_3$ の順に Fe イオンの価数が小さくなると共に低エネルギー側に位置し、この傾向は Fig.1、2 に示した酸化鉄量を減少させた時あるいは FeO 割合を増加させた時の変化の方向と一致する。一方、動径分布から Fe-O の結合距離は Fe_2O_3 と Fe_3O_4 とでは余り変わらないが、FeO の場合にはそれらより長く酸化鉄量を減少させた時の変化と一致した。

以上の結果から、XANES スペクトルの FeO 割合の増加に伴う低エネルギー側へのシフトは、

FeO の増加とそれによる $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}$ の減少によるものと考えてのが妥当と思われる。これに対し酸化鉄量の減少に伴う低エネルギー側へのシフトは、FeO 割合がほぼ同じであったことからこれと同様な FeO と Fe_2O_3 の量の変化では説明できない。これが何によるものかは今のところ明確ではないが、ガラス中の Fe^{2+} は酸化鉄量が多い場合には FeO 単体のような構造を取っておらず Fe_3O_4 中での Fe^{2+} のような構造を取っている、すなわち Fe^{2+} は単独で存在せず Fe^{3+} と近接して存在するが、酸化鉄量が非常に小さくなると FeO 単体のような構造を取る、すなわち単独で存在するようになるためではないかと考えている。こう考えると、Fe-O の結合距離が酸化鉄量が非常に少ない場合に長くなることも説明できるのではないかとと思われるが、この点についてはさらに検討が必要である。

2. 母組成の影響

母組成が SL 組成および PM 組成のガラスの Fe-K 端の XANES スペクトルおよび EXAFS から求めた動径分布を、Fig.1 に示した母組成が SML 組成の場合と共に Fig.4 に示す。

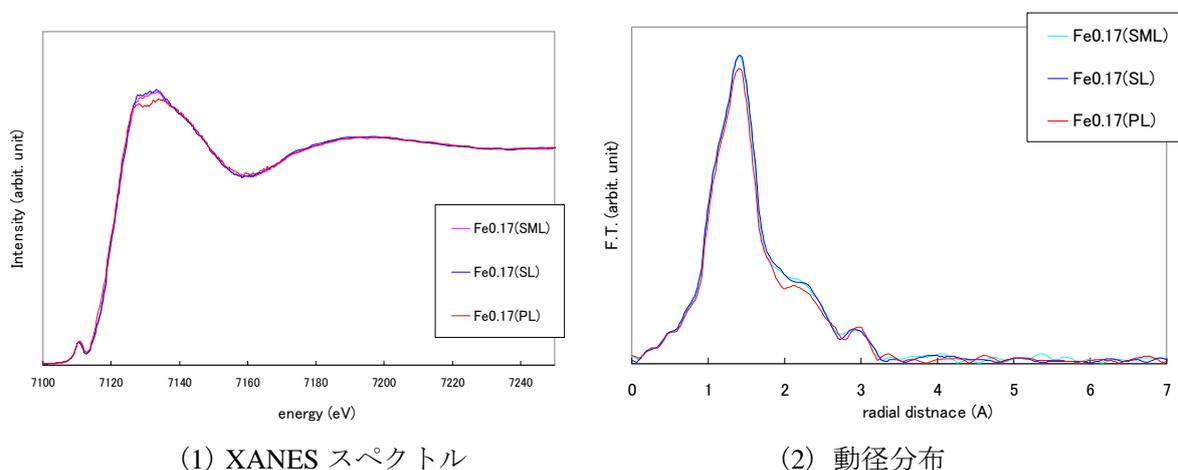


Fig.4 種々の母組成のガラスの Fe の XANES スペクトルおよび動径分布

XANES スペクトルについては、典型的なソーダライムガラス組成である SML 組成とこの組成の MgO を CaO に置換した SL 組成とではほとんど変化が認められなかった。これに対し、SL 組成の Na_2O を K_2O に置換した PL 組成ではこれらと比較し形状に変化が認められ、中央部がへこんだ二山の構造となった。これは、複数重なっているスペクトルの中央に位置するスペクトルを与える Fe イオンの構造が減少するためと考えられるが、それぞれがどのような構造によるものか今のところ明確ではないのでこれ以上の解析は困難である。一方、動径分布に関しては、これらの組成でほとんど違いが認められなかった。以上のように、XAFS 測定ではこれらの母組成の違いにより Fe イオンの構造に余り大きな変化が認められなかったが、1000nm 付近をピークとする Fe^{2+} の吸収にはこれらの母組成の違いで変化が見られるため、この吸収の変化の原因は X 線吸収に変化を与えるのとは別の要因によるものようである。

【今後の課題】

以上の結果より、Fe の XAFS 測定は一般的なソーダライムガラスに含まれている程度の比較的微量な Fe イオンの構造に関する情報を得るのにも非常に有用であり、また他の方法では情報を得

ることが困難な微量の Fe イオンについても情報を得ることが可能であることが分った。今後は、さらに酸化鉄量, FeO 割合あるいは母組成を変化させたガラス、その他の参照試料について測定を行うことによって、Fe イオンの構造をより明確にしたい。

【参考文献】

- 1) D. Goldman, J. Berg, *J. Non-Cryst. Solids*, **38&39**, 1980, 183-188
- 2) B. Hannoyer, M. Lenglet, J. Duerr, R. Cortes, *J. Non-Cryst. Solids*, **151**, 1992, 209-216