

**XAFS による少量の酸化鉄を含有す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 Containing  
Small Amount of Iron Oxides 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.

0.005mol%の少量の酸化鉄を含有する Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O-MgO/CaO-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの Fe-K 端の XAFS を測定し、以前測定より酸化鉄含有量の多いガラス中での Fe イオンの構造との違いを調べた。その結果、Fe イオンの X 線吸収には酸化鉄量で明瞭な違いが認められ、またその FeO 割合による変化にも違いがあることが分り、Fe イオンの構造が酸化鉄量によって異なることがより明確になった。

**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 Na<sub>2</sub>O-MgO/CaO-SiO<sub>2</sub> 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, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の両方がある一定の割合で存在し、一般的に Fe<sup>2+</sup>は酸素 6 配位構造を取り網目修飾イオンに、Fe<sup>3+</sup>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、Fe<sup>2+</sup>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、Fe<sup>3+</sup>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情報である。しかしながら、上記構造以外に Fe<sup>2+</sup>は一部酸素 4 配位構造を取り[1]、Fe<sup>3+</sup>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、筆者らは昨年 SPring-8 での課題 2008A1917 において 0.005 モル%を最低にそれより多い量の酸化鉄を主に添加したソーダライムガラスの Fe-K 端の XAFS 測定を初めて行い、Fe の X 線吸収測定がガラス中の Fe イオンの構造解析に有効との感触を得た。そこで、本課題では 0.005 モル%の酸化鉄を添加し、その FeO 割合あるいは母組成を変化させたガラスの Fe-K 端の XAFS 測定を行い、酸化鉄量、その FeO 割合あるいは母組成による Fe の X 線吸収の変化をより明確にすることを試みた。

**実験：**

モル%で 72SiO<sub>2</sub>・1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・6MgO・8CaO・13Na<sub>2</sub>O (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。酸化鉄を添加しないガラスは、原料の不純物等から混入する酸化鉄を 3ppm 含有することが化学分析から分っている。今回の測定では酸化鉄の添加量は 0.005 モル%とし、この場合通常の原料配合および熔融条件ではガラス中の FeO 割合は約 20%であった。FeO 割合の影響を見る試料としては、ガラスの熔融を通常より還元性で行うことによって FeO 割合を約 80%に高めたもの、あるいは原料中に酸化剤として 0.2 重量%の CeO<sub>2</sub> を添加することによって FeO 割合をほぼ 0 としたものを合わせて作製した。母組成の影響を見るためには、モル%で

72SiO<sub>2</sub>・1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・14MgO・13Na<sub>2</sub>O(SM 組成)

72SiO<sub>2</sub>・1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・14CaO・13K<sub>2</sub>O (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、SM 組成では約 15%、PL 組

成では約 45%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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末について 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前回測定の結果と比較したが、エネルギーのズレはほとんどなかった。

## 結果および考察：

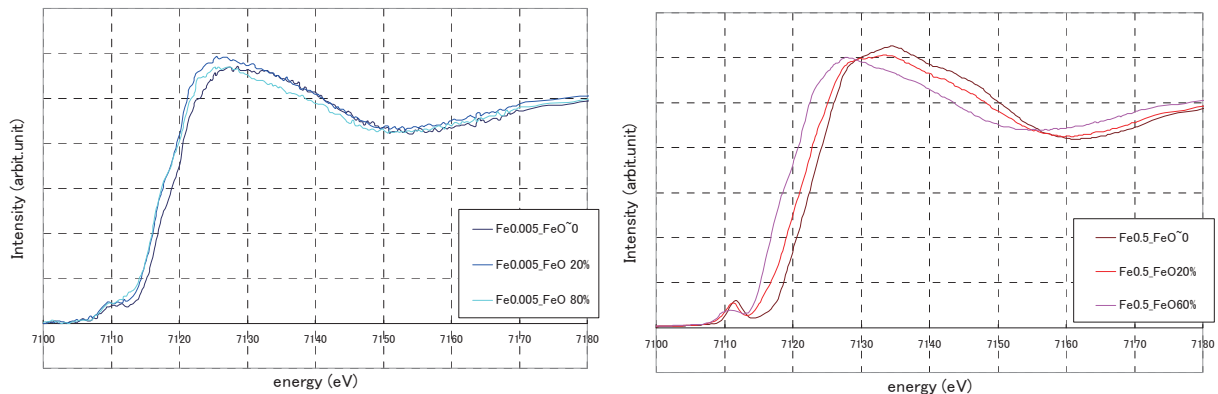
### 1. 酸化鉄を添加しない場合

酸化鉄を添加せずその酸化鉄含有量が 3ppm のガラスの場合には、7105eV 付近以上に認められる Fe の吸収はわずかに認められたものの、添加量 0.005%のガラスの場合に比べても非常に弱かった。

この測定はこのような微量の酸化鉄を含有する試料の XAFS 測定は過去に経験が無く、特に 0.005%のような極微量の場合には観察される X 線吸収が試料中の Fe によるものではなく、X 線の経路中に存在する Fe によるものである可能性もあるとの SPring-8 の担当者からの指摘により行なったものであるが、この測定により添加量が 0.005%と極微量であっても観察された 7105eV 付近以上の X 線吸収はガラス中の Fe イオンによるものであることが確認された。また、酸化鉄含有量が 0.005%の場合の X 線吸収でも 3ppm の場合に比べかなり強く、酸化鉄量はさらに少量でもガラス中の Fe の X 線吸収の測定は可能であると考えられた。

### 2. FeO 割合の影響

FeO 割合をほぼ 0 から約 80%の間で変化させたガラスの、Fe-K 端の XANES スペクトルを Fig.1(1) に示す。比較のため、これまで測定した酸化鉄量 0.5%の場合について、FeO 割合をほぼ 0 から約 60%の間で変化させたガラスのそれらを Fig.1(2)に示した。



(1) 酸化鉄量 0.005%

(2) 酸化鉄量 0.5%

Fig.1. 酸化鉄添加量 0.005%および 0.5%で FeO 割合を変化させたガラスの Fe の XANES スペクトル

酸化鉄添加量 0.5%の場合には、Fe の吸収は FeO 割合の増加と共に低エネルギー側にシフトし、その位置を吸収強度が最大の時の 1/2 になるエネルギーで表した場合、FeO 割合がほぼ 0 の場合で 7222eV、約 20%の場合で 7121eV、約 60%の場合で 7119eV であった。これは、Fe の X 線吸収はその原子価が小さくなるほど低エネルギー側にシフトするのに相当すると解釈された。これに対し今回測定した 0.005%の場合には、Fe の X 線吸収の位置は FeO 割合が変化してもほとんど変化せず、その位置を吸収が最大の時の 1/2 になるエネルギーで表した場合、FeO 割合がほぼ 0 の場合でも 7119eV で 0.5%の場合と比較し吸収は明らかに低エネルギー側に位置し、約 20%の場合と約 80%の場合とでほとんど差が無く 7118eV で、それらの XANES スペクトルの形状は 0.5%の場合の FeO 割合が約 60%の場合のそれに良く似ていた。

上記結果は、酸化鉄量が 0.005%程度と非常に少ない場合 Fe の X 線吸収はその FeO 割合にほと

んど影響されず、 $\text{Fe}^{3+}$ が $\text{Fe}^{2+}$ に近いエネルギーのX線を吸収することを示していると考えられる。しかしながら、なぜそのような挙動を示すのかは今のところ分かっていない。

### 3. 母組成の影響

母組成が SM 組成および PM 組成のガラスの Fe-K 端の XANES スペクトルを、Fig.1 に示した母組成が SML 組成の場合と共に Fig.2 に示す。

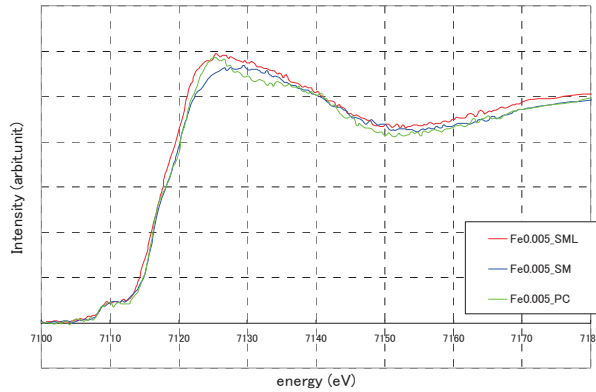


Fig.2. 母組成を変化させたガラスの Fe の XANES スペクトル

2. で SML 組成の場合に認められた、X 線吸収のエネルギーが酸化鉄量 0.5% の場合と比較し低エネルギー側に観察される現象は、SM 組成、PL 組成の場合にも同様に認められた。前回測定 0.17% の場合と同様、今回の測定ではガラスの母組成の変化に伴って酸化鉄の FeO 割合も変化しており、ガラスの母組成の相違のみによる XANES スペクトルの形状変化を見ることが出来なかった。しかし、前回測定結果と合わせ、その変化は FeO 割合の変化のみによるものではなくガラスの母組成の違いも反映したものと考えている。

前回測定 0.17% の場合にはガラスの母組成の違いによって XANES スペクトルの形状は非常にわずかしか変化しなかったが、今回の測定ではその変化はそれよりも大きかった。このことは酸化鉄量が 0.005% 程度と非常に少ない場合には、ガラス中の Fe イオンの構造がガラスの母組成によって変化しやすいことを示していると考えられる。しかしながら、2. で述べたように酸化鉄量が少ない場合の Fe の X 線吸収特性についてはまだ十分解明されておらず、このガラスの母組成の違いによる XANES スペクトルの形状の変化が、どのような構造的変化によるものかの解析は今後の課題である。

#### 今後の課題：

以上今回の測定結果に前回の測定結果を合わせ、ソーダライムガラスに 0.005–0.5 モル% 程度含まれている酸化鉄の示す Fe の X 線吸収は、その酸化鉄量に依存しその量が少ない場合には  $\text{Fe}^{3+}$  が  $\text{Fe}^{2+}$  のような吸収を起こすという新規な知見が得られた。しかし、それがどのような Fe イオンの構造によるものかは X 線吸収測定のみでは困難であることも分ってきた。今後は得られた XANES スペクトルの形状を、第一原理計算による X 線吸収の計算等から解析することを合わせて行い、ガラス中の Fe イオンの構造をより明らかにしていく予定である。

#### 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