

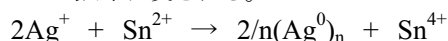
トライアルユース課題実施報告書

実施課題番号 : 2004B0677-NI-np-TU
実施課題名 : 銀発色したフロートガラス表面における銀および種々イオンの酸化還元状態の XAFS による決定
実験責任者 : 滝本 康幸(旭硝子株式会社)
共同実験者 : 松永 将弥、鈴木 俊夫(旭硝子株式会社)、
保倉 明子、中井 泉(東京理科大学理学部応用化学科)
使用ビームライン : BL19B2
実験結果:

フロートガラス表面、特に成型時に熔融錫と接触した面(ボトム面)は、錫イオンの内部拡散に伴い、バルクに比べて還元的な性質を有するため、種々の後処理でその影響が現れる。例えば、車載用途やディスプレイ用途でガラス上に銀をプリント配線したとき、ガラス中に拡散した銀イオンがこの表面還元層で一部還元して、ナノスケールの銀コロイドになり、特有の着色を呈することが知られている。今般、この表面還元層における銀コロイド生成反応を明らかにすることを目的として、XAFS 測定を実施した。

試料として、銀プリントをボトム面に施したソーダライム珪酸フロートガラス(G1,G2)および未処理のフロートガラス(G3)を用意した。G1,G2 については、加熱処理により銀の一部をガラス中に拡散させた後、残りの銀は硝酸に溶解除去した。さらに G2 については表面還元層の深さ方向の変化の様子を調べる目的で、フッ酸により表面還元層の大部分をエッチング除去した。以上の処理を実施した後の銀プリント面側のガラスの色は、濃い茶色(G1)、薄い黄色(G2)であった。Ag-K 端および Sn-K 端 XAFS 測定は斜入射による蛍光法にて実施した。検出器は多素子 SSD を用いた。

まず始めに G1,G2 および標準試料の Ag-K 端 XANES スペクトルを Fig.1 に示す。これより、G1 からは明瞭に金属 Ag と同様の振動が認められるのに対し、G2 からは認められる振動はやや弱い。よって、G1,G2 中には金属 Ag と Ag⁺ が共存し、G1 のほうが金属 Ag の割合が高いことがわかる。次に G1,G2 および標準試料の Sn-K 端 XANES スペクトルを Fig.2 に示す。これより、フロートガラスボトム面に拡散した Sn の価数として、G1 すなわち銀発色後では 4 価が支配的であるのに対し、G3 すなわち銀発色前では 2 価が支配的であることがわかる。以上から、フロートガラスボトム面に拡散した銀イオンが還元して銀コロイドを生成する際の酸化還元反応として、次の反応が起きていることが強く示唆される。



以上のように、フロートガラス表面還元層中の銀の酸化還元反応の解析に、XAFS が極めて有用であることが明らかとなった。今後の課題として、酸化還元反応への関与が推測される他の成分として、鉄イオンの状態の解明が挙げられる。

謝辞:

本実験にあたり、JASRI の本間徹生博士には測定について多大なご支援を賜りました。ここに感謝いたします。

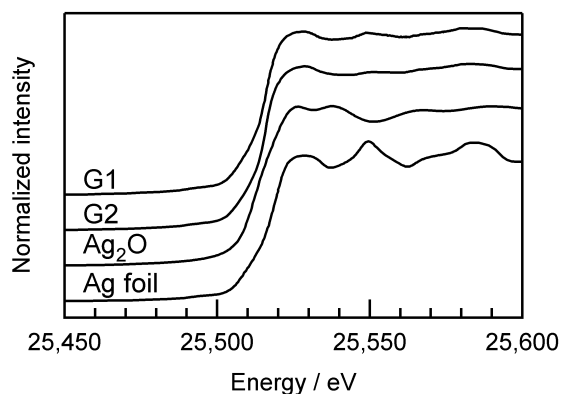


Fig. 1 Ag XANES spectra of G1, G2, Ag foil and Ag₂O.

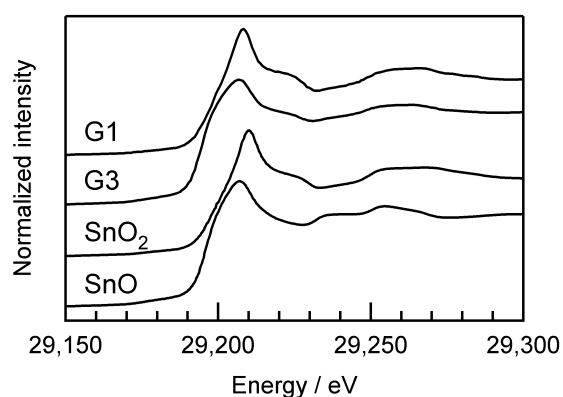


Fig. 2 Sn XANES spectra of G1, G3, SnO₂ and SnO.