

## XAFS で明らかにするソーダ石灰ガラス中の微量/低濃度/高濃度の鉄イオンの構造と光の吸収・着色の関係

### The Relation between Low/High-Density Fe Ions Local Structures and Absorption/Coloring in Sodium Lime Glass by using the XAFS Analysis

長嶋 廉仁<sup>a</sup>, 景山 大輝<sup>a</sup>, 白木 康一<sup>a</sup>, 岡田 京子<sup>b</sup>, 大淵 博宣<sup>b</sup>, 櫻井 吉晴<sup>b</sup>, 梅咲 則正<sup>c</sup>  
Yukihito Nagashima<sup>a</sup>, Daiki Kageyama<sup>a</sup>, Koichi Shiraki<sup>a</sup>, Kyoko Okada<sup>b</sup>, Hironori Ofuchi<sup>b</sup>,  
Yoshiharu Sakurai<sup>b</sup>, Norimasa Umesaki<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 日本板硝子(株)技術研究所, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター, <sup>c</sup>大阪大学  
<sup>a</sup>Technical Research Laboratory, Nippon Sheet Glass Co. Ltd., <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>Osaka Univ.

実用ガラスにとって、ガラス中の鉄イオンの構造を知ることは重要である。しかし、ガラス中の鉄イオンの構造は未だ十分に明らかになっていない。ガラス中の鉄の制御パラメーター(ガラス作成時パラメーター)は次の2種類である：(1)全鉄量(酸化鉄量、鉄濃度)、(2)FeO比(FeO/(FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>))。これらのパラメーター2種をシステムティックに変えた試料ガラスを作成し、XAFS測定を行うことにより、ガラス中の鉄イオンの構造が変化するかどうか、変化する場合にはどのように変化するか、をXAFS測定を利用して調べた。試料ガラスのベース組成は典型的なソーダ石灰ガラスで、SiO<sub>2</sub>、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>Oからなる。今回は、Fe-KのXAFS測定を行った。その結果、ガラスのFeO比0.2のXANES・EXAFSには、①全鉄量(0.005~1.7 mol%の範囲)の違いによる明確な違いが見られなかった。また、ガラス中の全鉄量0.5 mol%のXANES・EXAFSでは、鉄同濃度のリファレンスガラス(FeO比0と0.6)からのFeO比の単純比例配分計算により、FeO比0.2および0.45の実データを再現することができた。つまり、②FeO比(0~0.6の範囲)の違いによる明確な差が認められなかった。一方、EXAFS振動をフーリエ変換して得られる動径構造関数から、③Fe-Oの距離が全鉄量によって異なっていることが明らかになった。以上の実験結果より、XAFSで情報が得られる距離範囲(ナノオーダー)での鉄イオン(Fe<sup>2+</sup>・Fe<sup>3+</sup>)回りの平均的な短距離秩序・局所構造は、全鉄量・FeO比による明確な差が無いということがわかった。

キーワード： 実用無機材料、ガラス、鉄イオン、産業界応用、XAFS/XANES/EXAFS

#### 背景と研究目的：

ガラスの赤外・可視・紫外域の吸収や着色は、ガラス中の全鉄量(酸化鉄量、鉄濃度)およびその中の鉄イオンの2価/3価の割合(FeO比(FeO/(FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)))に加え、Fe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>のそれぞれの構造・配位数などによって変化すると考えられている。実用ガラスにとってガラス中の鉄イオンの構造を知ることは重要である。しかしながら、ガラス中の鉄イオンの構造は未だ十分明らかになっていない。Fe<sup>2+</sup>は近赤外域(1μm帯)に吸収を持ち青色の色彩を与え、Fe<sup>3+</sup>は(可視光から)紫外域に吸収を持ち黄色の色彩を与える。一般的にFe<sup>2+</sup>は6配位、Fe<sup>3+</sup>は4配位を取り、Fe<sup>2+</sup>はネットワークモディファイヤー、Fe<sup>3+</sup>はネットワークフォーマーになると考えられている。ところが、これだけでは説明しきれない吸収や着色があるため、ガラス中の鉄イオンの構造に関して、光学測定などの結果を元に様々な構造やメカニズムや解釈が提唱されている。例えば、Fe<sup>3+</sup>は条件によっては6配位や5配位を取る場合がある、全鉄量が増える(0.5 mol%以上)とFe<sup>3+</sup>はクラスタリングを起こすなどである[1-6]。そこで本課題ではXAFS(XANES・EXAFS)測定法を利用して、広い濃度範囲の全鉄量およびFeO比の差で鉄イオンの構造がどのように変化するか・変化しないのかを実験的に明らかにすることを目的とした。ガラス中の鉄の制御パラメーター(ガラス作成時パラメーター)：(1)全鉄量(酸化鉄量、鉄濃度)、(2)FeO比(FeO/(FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>))をシステムティックに変えた試料ガラスを作成して測定を行った。そして、XAFS測定を行うことにより、ガ

ラス中の鉄イオンの構造が変化するのかどうか、変化する場合にはどのように変化するか、を調べた。

#### 測定試料と実験：

測定試料は、0.005~1.7 mol%の酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の形で添加)を含む $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ からなる典型的なソーダ石灰ガラスである( $\text{SiO}_2=71.26$  mol%、 $\text{Al}_2\text{O}_3=1.02$  mol%、 $\text{MgO}=5.88$  mol%、 $\text{CaO}=8.45$  mol%、 $\text{Na}_2\text{O}=13.39$ mol%)。試料ガラス作成時の制御パラメーター2種の範囲は、システムティックに、全鉄量が0.005-1.7 mol%(0.005、0.035、0.17、0.5、1.7 mol%：実用ガラス中の鉄濃度の範囲を網羅)、FeO比が各全鉄量で0-0.6(0、0.2、0.4、0.45、0.6：0.6は添加できる最大量)とした。各ガラスの元素組成に関しては蛍光X線測定により確認済である。また、FeO比はカーボンを利用した酸化還元反応で制御しており、FeO比の確認は光学測定および光学的計算で行っている。

作製した試料ガラスについて、BL14B2でFe-K(~7.1 keV)のXAFS測定を行った(Cバンチモード)。全鉄量が少ない(0.5 mol%以下)ガラスでは19素子Ge検出器を用いた蛍光XAFS法で、全鉄量の多い(1.7 mol%)ガラスではイオンチャンバーを用いた透過法(BN混10mm-phiペレット作成)でXAFS測定を行った。なお、試料位置でのビームサイズは~5 mm(W)×1 mm(H)とした。酸化鉄を含有するガラスのXAFS測定は、重要産業利用課題(2008A1917、2009A1794)他としてBL14B2で実施した実績がある[7]。今までのXAFS測定では初めてということもあってシステムティックな測定としての積み残しがあった。そこで今回は、以前の重要産業利用課題の実施時に抽出した課題も踏まえ、(1)全鉄量(2)FeO比各種でシステムティックに作製したガラス試料のXAFS測定を行い、実験結果を直接比較した。

#### 測定結果と考察：

図1は全鉄量0.035~1.7 mol%、FeO比0.2のガラスのXANESスペクトルである。BL14B2のモノクロメーターのエネルギー分解能では、XANESスペクトルには全鉄量の違い(0.035~1.7 mol%の範囲の酸化鉄の含有濃度による違い)による明確な差は認められなかった。これは、EXAFSスペクトルでも同様であった。BL14B2のモノクロメーターのエネルギー分解能では、プレピークでわずかに見分けられる $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の差が完全には見えていない可能性はあるが、このデータからは積極的にこの差がありそうだという結論には達せないと考えている。また、全鉄量が多い場合に $\text{Fe}^{3+}$ の一部で配位数が変化する、あるいはクラスタリングを起こすなど色々な解釈があるが[1-6]、今回のXAFS測定では、全鉄量によって鉄が異なる構造を取ることを示す実験結果は得られなかった。全鉄量が0.035 mol%と低くクラスタリングが起きていないと考えられているガラス[6]でも、全鉄量が1.7 mol%と高くクラスタリングが起きているとされたガラス[6]でも、全鉄量の違いによるXANESスペクトルの違いは認められなかった。この実験事実は、“XAFSで情報が得られる距離範囲(ナノスケール)の平均的な短距離秩序・局所構造としてのFeイオン( $\text{Fe}^{2+}$ ・ $\text{Fe}^{3+}$ )の構造には、全鉄量の違いによる明確な差が無い”ことを示していると考えられる。

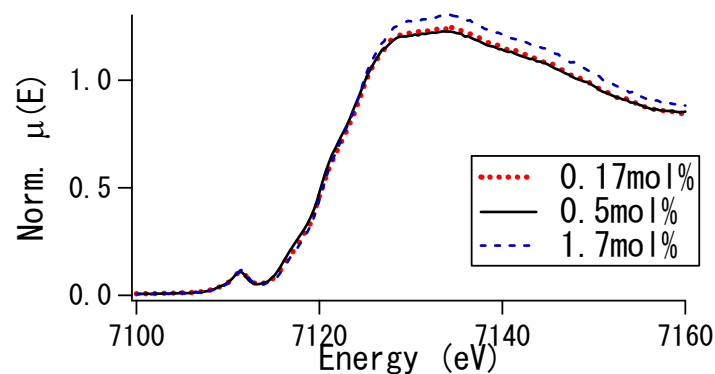


図1. 全鉄量0.17~1.7 mol%、FeO比0.2のガラスのFe-Kで測定したXANESスペクトル。

ガラスの XAFS 解析での比較用試料としては一般的に結晶が用いられる[8-10]ことが多いが、結晶は非晶質のガラスに対する最適ナリファレンスではないと我々は考えている。我々は、非晶質のガラスのリファレンスにはガラスが良いと考えている。なぜならば、結晶は周期的な構造を取っているため Fe 周りの構造も規則的だが、ガラスの場合は全体構造がそもそも周期的でないため、Fe 周りの構造も規則性がゆるみ歪んだ(結合距離や結合角に幅がある)構造を取っている、と考えているからである。しかしながら、現状では、規則性の低いガラスに対応させられる非晶質の良い(すべてが既知の)標準試料が無いことも事実である。そこで、FeO 比を細かく変えて作ったガラスを比較用標準試料として解析する試み(図 2)を行った。

図 2 は、(i)全鉄量 0.5 mol% で FeO 比 0、0.2、0.45、0.6 のガラス(FeO 比 0、0.6 はリファレンスガラス)の実測 XANES スペクトルと、(ii)FeO 比 0 および 0.6 のリファレンスガラスの実測 XANES スペクトルデータ(FeO 比 0 : 青色実線、FeO 比 0.6 : 紫色実線)から FeO 比の単純比例配分計算で構築した FeO 比 0.2 および FeO 比 0.45 の計算 XANES スペクトルを、一緒にプロットしたものである。実測の XANES スペクトル(FeO 比 0.2 : 赤色実線、FeO 比 0.45 : 緑色実線)と、実測値を元に比例配分計算で求めた XANES スペクトル(FeO 比 0.2 : 黒色点線、FeO 比 0.45 : 桃色点線)が、全エネルギー範囲で良く一致している。同様のことを EXAFS スペクトルに対しても行ったが、結果は XANES スペクトルと同様であった。このことは、XAFS で情報が得られる距離範囲の平均的な局所構造に関しては、FeO 比が低い場合と高い場合とで、 $Fe^{2+} \cdot Fe^{3+}$  の構造に明確な差が無いことを示していると考えられる。

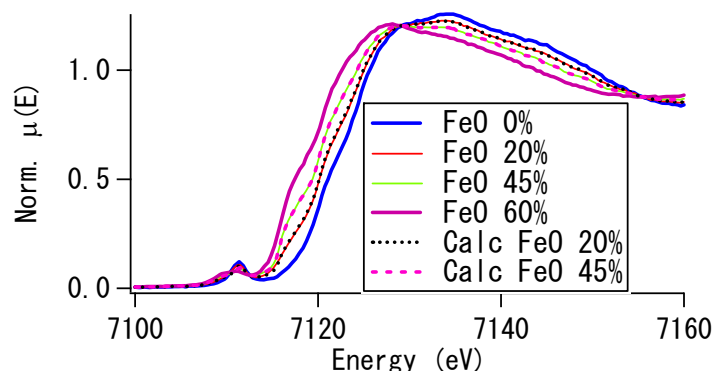


図 2. 全鉄量 0.5 mol% のガラスの Fe-K で測定した XANES スペクトル(FeO 比 0 : 青色実線、FeO 比 0.2 : 赤色実線、FeO 比 0.45 : 緑色実践、FeO 比 0.6:紫色実線)。また、FeO 比 0 (青色実線)と FeO 比 0.6(紫色実線)のリファレンスガラスの実測 XANES データから単純比例配分計算で求めた XANES スペクトル(FeO 比 0.2 : 黒色点線、FeO 比 0.45 : 桃色点線)。

参考までに、多くの研究者らがガラスのリファレンスとして用いることが多い結晶と試料ガラスの比較も行った。XRD で確認した鉱物結晶(高純度品)(a)酸化鉄 :  $FeO$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、 $\gamma-Fe_2O_3$  および(b)鉄含有シリケート鉱物 : Ferrosilite ( $Fe^{II}SiO_3$ )、Olivine ( $(Mg, Fe^{II})_2SiO_4$ )、Aegirine ( $NaFe^{III}Si_2O_6$ )を準備した。そして、これらの結晶の XAFS(XANES/EXAFS)測定を行った(図 3)。ガラス中の鉄の XANES スペクトル、EXAFS スペクトル、動径構造関数は、どの比較用結晶試料中の鉄とも完全には一致しないことがわかった。また、図 4 には全鉄量 0.035~1.7 mol%、FeO 比 0.2 の動径構造関数(EXAFS 振動をフーリエ変換して導出)を示す。ガラスでは最近接(Fe-O)しか見えなかった。また、0.017 mol%-1.7 mol%と酸化鉄濃度が高くなるにつれて、この試料では Fe-O の距離が若干長くなる傾向があることも分かった。

以上、XAFS 測定を用いて、全鉄量、およびその中の FeO 比で、ガラス中の鉄イオンの短距離秩序・局所構造がどのように変化するか・変化しないのかを実験的に明らかにした。つまり、XAFS で明らかにできる(短距離)平均局所構造の範囲内で、「(A)酸化鉄の含有濃度(0.005~1.7 mol%)による Fe イオン回りの構造には明確な差が無い。(B)FeO 比(0~0.6)により Fe イオン回りの構造に明確な差は無い。」ということを示した。このため、今回の実験結果は“ $Fe^{3+}$ は通

常考えられている 4 配位に加え全鉄量、FeO 比の条件によっては 5 配位や 6 配位を取る場合がある”、との仮説は肯定しないことを明らかにした。また、今回の実験結果は、“全鉄量が増える (0.5 mol%以上) と Fe<sup>3+</sup>はクラスタリングを起こす”との仮説も、積極的に支持しないことも明らかにした。なお、Fe-K の XAFS では、XANES 部分に構造の情報と化学状態の情報が重畳してしまうというデメリットがあるものの、XAFS は原子レベルでの平均的な(短距離)局所構造を明らかにする強力な手法であることも再確認した。なお、原子レベルで見た場合の短距離レンジの平均的な短距離秩序・局所構造が変わらないという X 線測定・XAFS の実験事実と、光学測定などで観測できる範囲の構造の実験事実との比較・検討を、現在、行っているところである。X 線の相互作用はそのエネルギーと物質の元素種・原子分子の数により影響を受け、XAFS 測定では原子レベルの平均短距離秩序・局所構造を見ている一方、光の吸収・透過は分子の形や大きな範囲の構造に敏感に反応する、という基本に立ち返りながら、今後更に解析を進め、ガラス中の鉄の構造について更なる知見を得る予定である。

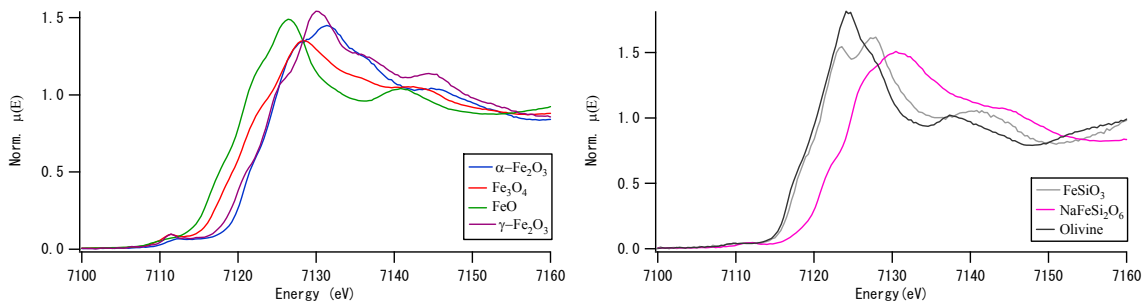


図 3. 鉱物結晶の XANES スペクトル。

(左図)酸化鉄： $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (青色)、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (赤色)、FeO (緑色)、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (紫色)。

(右図)鉄含有シリケート鉱物：Ferrosilite (Fe<sup>II</sup>SiO<sub>3</sub>) (灰色)、Aegirine (NaFe<sup>III</sup>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) (桃色)、Olivine ((Mg, Fe<sup>II</sup>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) (黒色)。

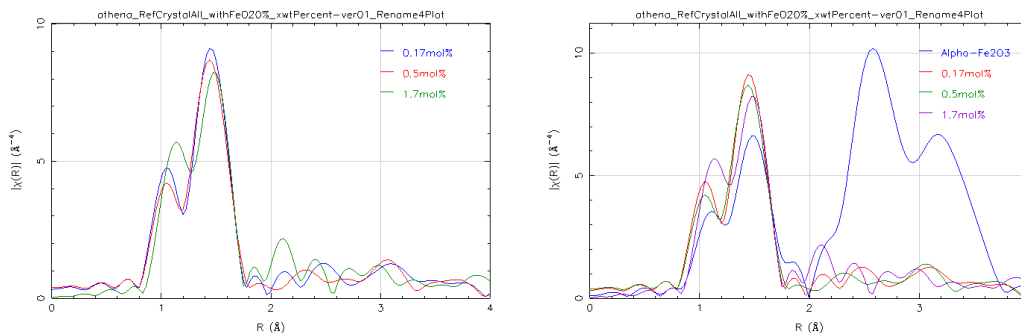


図 4. 左図：FeO 比 0.2 のガラスの全鉄量 0.17 (青色)、0.5 (赤色)、1.7 (緑色) mol% の動径構造関数。

右図：左図に比較較正用結晶試料 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：紺色) の動径構造関数を重ねた。

#### 参考文献：

- [1] T. Uchino, Y. Nagashima et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **261**, 72-78 (2000).
- [2] C. Ruessel et al., *Phys. Chem. Glass*, **47**(5), 563-568 (2006).
- [3] M. Parker et al., *Phys. Chem. Glass*, **49**(5), 258-70 (2008).
- [4] Farges et al., *Physica Scripta*, **T115**, 957-959 (2005).
- [5] Wilke et al., *Chemical Geology*, **213**, 71-87 (2004).
- [6] C. Ruessel, *Glastech. Ber.*, **66**, 68-75 (1993).
- [7] 長嶋廉仁, “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 -”  
第一回 SPring-8 ガラスセラミックス研究会、2010 年 8 月 27 日、於 SPring-8
- [8] P-E. Petit et al., *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 952-954 (2001).
- [9] F. Farges et al., *Physica Scripta.*, **115**, 957-959 (2005).
- [10] M. Wilke et al., *Chemical Geology*, **213**, 71-87 (2004).