

ガラス中の $\text{Fe}^{2+}$ の構造に関する考察

AGC(株) 商品開発研究所

土屋 博之

Consideration on the structure of  $\text{Fe}^{2+}$  in system

Hiroyuki Hijiya

New product R&amp;D center, AGC Inc.

## 1 はじめに

ガラスは産業的に非常に多くの場所で使用されている。例えば、建築、自動車、電子機器、ディスプレイ部材として用いられている。これらの用途では大量生産が必須であり、工業原料を使用する観点から必ず鉄が不純物としてガラス中に混入してしまう。混入した鉄はある種の着色をガラスに与える。ソーダ石灰ガラスでは、 $\text{Fe}^{3+}$ は400nm付近に鋭い吸収があり、ガラスに黄色味を与える。 $\text{Fe}^{2+}$ は1100nm付近にブロードな吸収が現れ、可視にまで広がった裾野の吸収により薄い青色を呈する。通常はこれらが混在するためにガラスは緑色の着色をしていることが多い。また、鉄の吸収は $\text{Fe}^{2+}$ の方が $\text{Fe}^{3+}$ よりも2桁大きい吸収係数を持っている。

そのため $\text{Fe}^{2+}$ の吸収は透過率と色に大きな影響を与える。ソーダ石灰ガラス中での $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ の遷移準位の帰属はVolotinenら<sup>(1)</sup>によって詳細が報告されている。また、 $\text{Fe}^{3+}$ についてはBinghamらによる報告<sup>(4)</sup>もある。

また、母ガラスによって遷移金属はd軌道の分裂の仕方が変わり、色味が変化することは古くから知られている。鉄以外の遷移金属では母ガラスの影響の調査を行った多くの報告<sup>(2)</sup>がされている。 $\text{Fe}^{2+}$ については、1100nm付近のピークがシフトすることが報告<sup>(3)</sup>されているが、ガラス中で鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ )の変化についての詳細な報告は筆者の知る範囲では報告されていない。

ガラス中の鉄イオンが何の影響により吸収係数および吸収波長を変化させるかについて表1にまとめた。吸収に影響がある要素について6種類に分類した。鉄量やクラスタリングによる着色の変化については、長嶋らが報告を行っている<sup>(5)</sup>。母ガラスの塩基度でスペクトルが変化することは知られている<sup>(3)</sup>。これは配位数や配

〒221-8755

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150

TEL 045-374-7789

FAX 045-374-8866

E-mail: hiroyuki-hijiya@agc.com

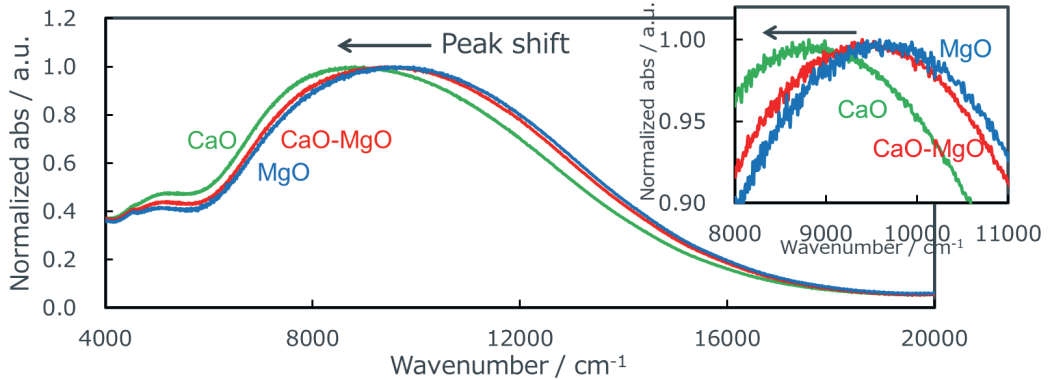


図1  $\text{Na}_2\text{O-RO-SiO}_2$  ガラス中の  $\text{Fe}^{2+}$  の吸収スペクトル (R = MgO, MgO-CaO, CaO)。縦軸はピークトップで規格化した値。

位子場が変化したものと考えられる。本稿では、 $\text{Na}_2\text{O-RO-SiO}_2$  ガラス中で土類の違いによりどの程度配位環境が変化しているかについて議論する。

## 2 $\text{Na}_2\text{O-RO-SiO}_2$ ガラス中の鉄の吸収スペクトル

$16\text{Na}_2\text{O-10RO-74SiO}_2+0.185\text{Fe}_2\text{O}_3$  (mol%) (R=Mg, Mg-Ca, Ca) に調合し、カーボン坩堝で窒素雰囲気下の電気炉で  $1500^\circ\text{C}$ 、60 分間熔融し、急冷することでガラス得た。ガラスの表記としてそれぞれ MgO ガラス, MgO-CaO ガラス, CaO ガラスとした。これらのガラスはすべて  $\text{Fe}^{2+}$  であることを湿式分析にて確認した。これらのガラスの紫外-可視-赤外域の分光スペクトルを図1に示した。縦軸には規格化した吸収係数、横軸には波数を示した。各組成で  $9000\sim 10000\text{cm}^{-1}$  に  $\text{Fe}^{2+}$  と思われる吸収のプロードなピークが確認できた。これらのピークは組成が変わること (MgO  $\Rightarrow$  MgO-CaO  $\Rightarrow$  CaO) で高エネルギーから低エネルギーにピークシフトとしている。したがって、 $\text{Fe}^{2+}$  周りの構造に何かしらの変化が起きていると思われる。

### 2.1 Fe イオンの動径分布

この内 MgO ガラスと CaO ガラスについて SPring-8 の BL08B2 を用いて Fe の K 端で

EXAFS の測定を行った。この結果から XAFS の解析ソフト Athena を用いて Fe の動径分布を求めた (図2)。 $\text{CaO}$  と  $\text{MgO}$  の組成による差は見られず、約  $1.5\text{ \AA}$  にピークが見られた。これは、組成によって配位子との距離が変化していないことになる。分光的にはピークのシフトは起きていることから、配位子場の変化は、配位子との距離ではなく表1に記載の他の要素を考える必要がある。表1から考えられる要素は、配位数の変化または歪の効果ということになる。

### 2.2 メスbauerによる分布の測定

メスbauerの測定を行うために  $16\text{Na}_2\text{O-10RO-74SiO}_2+0.185\text{Fe}_2\text{O}_3$  (mol%) (R=Mg, Ca)

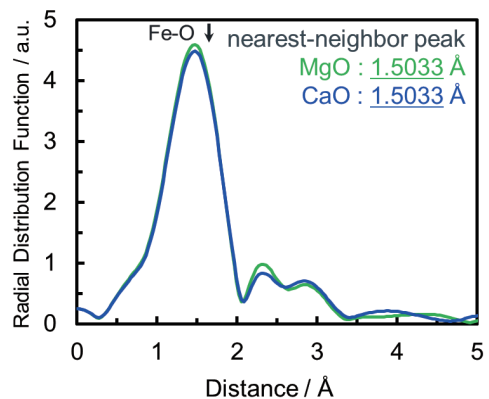


図2 MgO と CaO ガラスの動径分布

の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  はすべて  $^{57}\text{Fe}$  を用いた。サンプルの作製は 2.1 での測定に使用したガラスと同様に行った。すべての Fe は  $\text{Fe}^{2+}$  であることは湿式分析で確認した。組成によらずメスbauerで得られた結果は、単純な 6 配位だけでは説明がつかない結果であったが、組成による差は小さかった。そこで IS を 0.2mm/s で 7 水準、QS を 0.2mm/s で 13 水準、合計で 91 個の IS と QS の組み合わせ強度のみを変数としてピーク分離を行った。その結果を横軸に QS、縦軸に IS をとり等高線として図 3 に示した。図 3 (c) には結晶の場合に予想される 6 配位、5 配位、4 配位が現れる IS-QS の領域を示した。 $\text{Fe}^{2+}$  は MgO ガラス、CaO ガラスは共に 4, 5, 6 配位の状態でガラス中に存在していることがわかった。組成により特定の配位数の増減は見られなかった。

そこで、6 配位と思われる最も等高線が高い位置を組成で比較した (図 3 (a), (b) 中の点線)。IS と QS の位置は MgO から CaO に置換することで QS が大きくなり、IS が小さくなるのが分かる。シフト量を表 2 に示した。同じ価数の場合、IS は電子密度を表し、QS は歪を表す。一般的には、配位数が小さくなると IS だけでなく QS も小さくなる。しかし、Mg から Ca 置換により IS が低下し、QS が大きくなった。この理由としては、配位数の変化ではなく MgO を塩基性度が高い CaO で置換したことで、 $\text{Fe}^{2+}$  まわりの電子密度が増加し、IS が小さ

表 1 鉄の吸収に影響を与えると考えられるパラメータ

吸収に影響がある要素	パラメータ
Fe の量	多い, 少ない
Fe イオンの価数	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
他イオンとの相互作用	Fe-Fe, $\text{Ti}^{4+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+}, \dots$
配位子の種類	$\text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{SO}_4^{2-}$
配位数	4, 5, 6, ...
配位子場の強度	Fe-O の距離 歪み具合

表 2 メスbauerの  $\text{Fe}^{2+}$  の 6 配位の中心値のシフト量

	MgO	CaO	$\Delta$ (Mg-Ca)	影響因子
IS (mm/s)	1.19	1.16	-0.03	電子密度
QS (mm/s)	2.07	2.14	0.07	歪

くなったと考えられる。また、Mg よりもイオン半径が大きな Ca をガラス中に入れたことで、 $\text{FeO}_6$  八面体の歪が大きくなったと考えられる。これらの結果から組成にごとに Fe-O の距離が変化しのではなく、歪により d-d 遷移の縮退が変化しスペクトルのシフトが起きたことを示唆している。

### 3 まとめ

$\text{Na}_2\text{O-RO-SiO}_2$  系において、RO をそれぞれ MgO と CaO に置換したときに、EXAFS の結果から計算される  $\text{Fe}^{2+}$  の動径分布に違いを見出すことはできなかった。模式図として図 4 に予想される 6 配位の構造を示した。(a) は全く

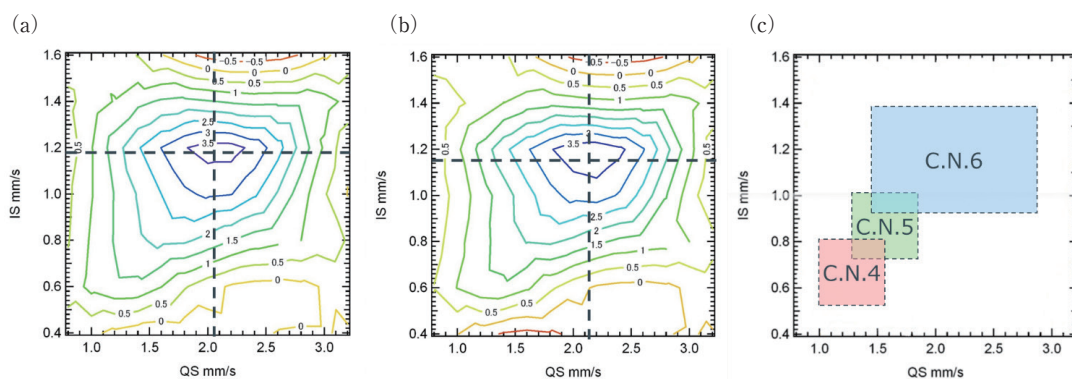
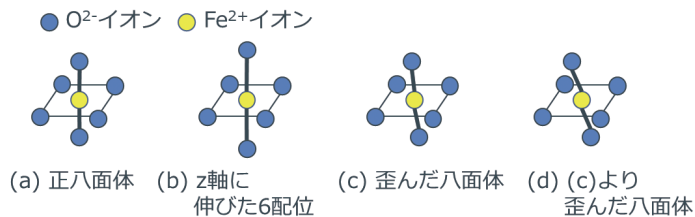


図 3 メスbauer計算した IS, QS の分布 (a) MgO, (b) CaO, (c) 配位数の分布

図4  $Fe^{2+}$ の配位のモデル図

歪んでいない正八面体であり、(b)はz軸に伸びた構造である。すなわち図4の(a)から(b)のような変化は起きていないと予想される。一方でメスbauerではわずかではあるが、6配位の分布に違いがあることを見出した。この違いは八面体が歪ことで説明ができる。この変化は図4の(c)から(d)にあたる。このような変化であればFe-Oの距離はほとんどせずメスbauerの結果とも整合が取れる。

一方で、近年においてはCalasとLelongらのグループがガラス中の $Fe^{2+}$ の構造は様々な5配位の重ね合わせで分光スペクトルを説明ができるという報告<sup>(6), (7)</sup>をしている。ここでいう5配位とは、ピラミッド構造であり、これは歪んだ八面体ともいえる。これらの結果は非常にエキゾチックで面白い提案である。また、表1で述べたようにFeの着色の原因は配位子が変わればさらに変わる可能性があり、他イオンとの相互作用についても同様である。今後さらなる研究において、これらが明らかになることを期待する。

#### 4 謝辞

本研究は、岡山大学環境理工学部環境物質工学科 藤井先生の協力を賜った。ここに謝意を表する。

#### 参考文献

- (1) T. T. Volotinen et. al., Eur. J. Glass Sci. Technol. B, 49 (5), 2008, 258-270
- (2) A. Terczynska-Madej et. al., Optical Materials 32 (2010) 1456-1462
- (3) K. Sakaguchi et. al., J. Non-Crystalline Solids 353 (2007) 4753-4761
- (4) P.A. Bingham et. al., J. Non-Crystalline Solids 353 (2007) 2479-2494
- (5) 長嶋ら, SPring-8 重点産業化促進課題・一般課題(産業分野)実施報告書 2013A1640, (2013)
- (6) G. Calas et. al., ICG 2018 Annual Meeting, 2F0900 (2018)
- (7) G. Lelong et. al., ICG 2018 Annual Meeting, 2F0940 (2018)