

無色ガラスの光照射による着色と加熱による脱色 —リサイクルに適した着色ガラスの作製を目指して—

産業技術総合研究所 生活環境系

角野 広平・矢澤 哲夫

Coloration and decoloration of glasses by photo-irradiation and heat-treatment

—For application to prepare reusable or recyclable colored glass products—

Kohei Kadono, Tetsuo Yazawa

Special Div. for Green Life Tech., National Institute of AIST

1. はじめに

1 年間に生産されるガラスびん（2000 年度約 177 万トン）の内半数以上は、着色ガラスびんである¹⁾。着色ガラスは、それ自身リサイクルされにくく、また無色ガラスや他の色のガラスと混ぜることができないため、リサイクルの障害にもなっている²⁾。そこで、我々は、Fig. 1 に示すように、光照射により着色し、また、加熱により脱色できるようなガラスを作製し、無色ガラスと同様に、また、無色ガラスとしてリユース、リサイクルできるような、着色ガラスの開発を進めている。

光照射による無色ガラスの着色と熱による脱色の基本的な機構として、本研究では、Fig. 2 に示すような 3 つの現象を取り上げている。(a)は、光照射によりガラス中に可視域で吸収を持つような欠陥（カラーセンタ）を生成する

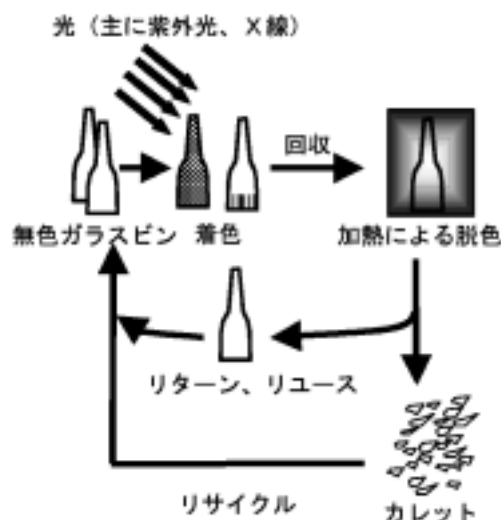


Fig. 1 光照射による着色と、加熱による脱色を利用したリサイクルに適した着色ガラス。照射光源としては、主に、紫外線や X 線などが用いられる。軟化点以下の温度による加熱、もしくは、再溶融により脱色し、無色ガラスとしてリユース、リサイクルされる。

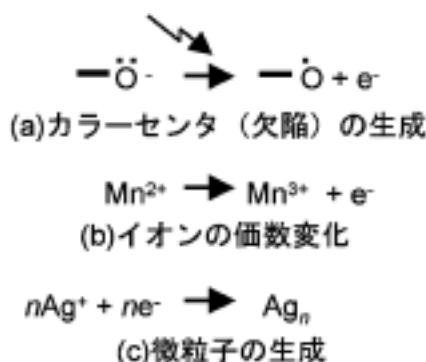


Fig. 2 光照射と加熱によるガラスの着色脱色の基本的な機構。

知られている。(b)は、もともと無色のイオンをガラス中に含有させ、光照射により価数を変化させて着色させる方法。(c)は、やはりもともと無色のイオンから、光照射により、微粒子を析出させて着色する方法である。これらの現象については、いずれも古くから数多くの研究がなされてきた。しかし、これを、実用的なリサイクルに適した着色ガラスの製造に応用する場合、Fig. 1 で説明した再溶融後、あるいは、軟化点以下の温度での熱処理により無色に戻るといった要件の他に、なるべく短時間で高濃度に着色が可能であること、実際に利用される温度（室温付近）では、着色が長期間安定であること等の条件を満たす必要がある。さらに、できるだけいろいろな色を出せることが望ましい。また、対象となるガラス製品は、当然、市中で最も一般的に利用されているびん、建材・自動車用板ガラスであるということを考えると、ガラス組成はソーダ石灰シリケートを基本とし、それから大きく逸脱することはできないであろうし、着色に必要な、あるいは、着色を高濃度安定化させるために必要な添加成分の種類と量はかなり制限される。このような制約のものとで、ガラス組成、添加成分、ガラス作製条件、光照射条件などを最適化し、いかに実用レベルの着色脱色可能なガラスを完成するかが大きな研究開発課題といえる。

以下にそれぞれの研究例を紹介する^{3)~11)}。

2. カラーセンタによる着色の高濃度化と安定化

カラーセンタ（NBOHC）による着色を用いる場合、着色の高濃度化と安定化が大きな課題となる。NBOHC を安定化させるために、非架橋酸素から飛び出した電子を安定にトラップできるようなサイトをガラス中に導入してやれば良い。そのようなトラップサイトとしていくつかの酸化段階を安定に取ることができるイオンが考えられる。ここでは、通常ガラス原料中に不純物として含まれる鉄を取り上げ、鉄のガラス中での存在状態と、カラーセンタによる着色の濃さ、安定性との関係について調べた³⁾。ガラス試料としては、びんガラス組成に近いソーダ石灰シリケートガラス（ $74\text{SiO}_2 \cdot 16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO}$ (mol%)）に 0.07 wt% の Fe_2O_3 を含有させたガラス、および、板ガラスを用いた。 Fe_2O_3 を含有させたガラスは、溶融時の雰囲気を整えることによりガラス中の Fe^{3+} と Fe^{2+} の量比を変化させた。1200 nm 付近にピークを持つ Fe^{2+} に帰属されるブロードな吸収から（Fig. 3 挿入図参照） Fe^{3+} の量は、酸化雰囲気で溶融したガラス（Oxi ガラス）が 92%、還元雰囲気で溶融したガラス（Red ガラス）が 62%、板ガラスが 75% であった。それぞれのガラスに、Mo をターゲットとし、50 kV, 100 mA で 10 分間 X 線を照射した。ガラスは茶色に着色し、Fig. 3 に示すように 420 nm, 620 nm 付近にピークを持つブロードな吸収が観察された。それぞれは、 HC_1 , HC_2 として帰属されている。着色は、 Fe^{3+} の割合が最も多い Oxi ガラスが最も濃く、ついで板ガラス、Red ガラスの順になり Fe^{3+} の量に一致した。Fig. 4 にそれぞれのガラスを室温で保持した時の 620 nm の吸収ピークの経時変化を、着色直後のピーク強度を 1 として規格化して示す。吸収は、初期に急激に減少し、その後ゆっ

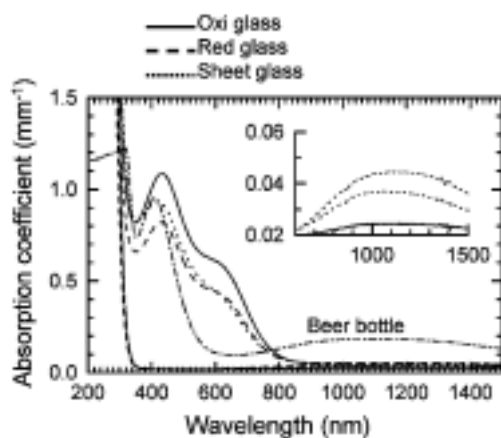


Fig. 3 X線照射前後でのOxiガラス、Redガラス、板ガラスの吸収スペクトル。参考のためビールびんガラスの吸収スペクトルも示す。挿入図は、照射前の1000 nm付近の Fe^{2+} に帰属される吸収。Redガラス、板ガラス、Oxiガラスの順に吸収強度が減少している。

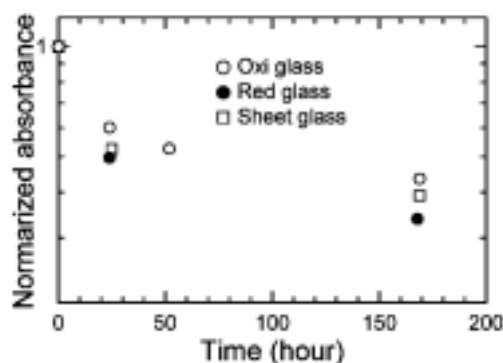


Fig. 4 各ガラスの吸収(620 nm)の室温での経時変化。

くりと減少していく。着色の安定性は、Oxiガラス、板ガラス、Redガラスの順で、着色直後の濃さと同様、ガラス中の Fe^{3+} の量に一致した。以上より、 Fe^{3+} が電子のトラップサイトとしてはたらいっていることが予想される。実際、X線照射前後のOxiガラスのESRスペクトルより、 Fe^{3+} の量がX線照射によって減少していることが分かった³⁾。

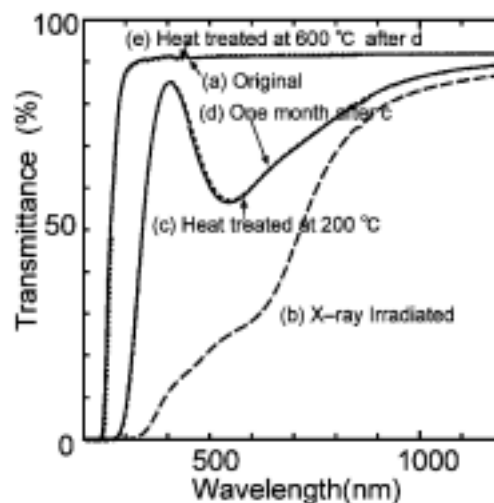


Fig. 5 0.1 mol% Mn + 0.1 mol% Sn 含有ガラスのX線照射および熱処理による吸光度スペクトルの変化。

3. イオンの価数変化による着色⁴⁾

イオンの価数変化による着脱色として代表的なものに $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + e^-$ がある。 Mn^{2+} は、スピン禁制のため無色であるが、 Mn^{3+} はきれいな紫を呈する。ガラスは、 $74\text{SiO}_2 \cdot 16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO}$ (mol%)の組成になるようにガラス原料と、0.1 mol%の MnO_2 及び、 SnO を添加し、熔融作製した。ガラスは無色透明であり、加えたMnはほとんどが2価として存在することが分かる (Fig. 5(a))。このガラスに、Rhをターゲットとして50 kV, 50 mAで2分間X線を照射すると、茶色に変色し、Fig. 5に示すように400 nm, 600 nm付近にショルダーをもつ吸収が現れる(b)。これは、NBOHCによる吸収である。このガラスを200 °Cで熱処理すると青紫に変色し、540 nmにピークを持つ吸収が現れた(c)。この吸収は、光照射によって生成した Mn^{3+} に帰属される。この青紫は非常に安定で、室温では退色はまったく観察されない(d)。この試料を600 °Cで熱処理すると完全に脱色し、無色透明のガラスに戻った(e)。X線照射および200 °Cの熱処

理による発色と、600℃の熱処理による退色は何回も繰り返し行うことが可能であった。

4. 微粒子の生成による着色^{5),6),9)}

光照射による微粒子の生成として、代表的なものに Ag 微粒子があげられる。通常ガラス中で Ag 微粒子を生成する場合、光還元剤として Ce が共ドーブされるが、ここでは、Ag のみをドーブすることによって、一旦生成した Ag 微粒子が熱処理によって消滅し、無色になることを見出した。

ガラスは、組成 $76.3\text{SiO}_2 \cdot 16.7\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.2\text{CaO}$ (mol%) + 0.02 wt% Ag になるように作製し、前節と同様の条件で X 線を 34 分間照射した。照射前、ガラスは無色透明であるが、照射後、濃い茶黒色を呈する。これは主に非架橋酸素ホールセンタによる吸収である。このガラスを 400℃ 以上の温度で熱処理すると、Ag ナノ微粒子による 400 nm 付近にピークを持つ吸収が現れ、ガラスは黄色に着色した (Fig. 6. 1→2)。このガラスを更に 500℃ で加熱すると吸収は消滅し、ガラスは無色透明になった (2→3)。この時 Ag^+ に帰属される蛍光スペクトルが観察されることから、Ag 微粒子は酸化され、 Ag^+ になっていると考えられる。この脱色したガラスにもう一度 X 線を照射し、400℃ で熱処理することによって再び Ag ナノ微粒子が生成し、黄色に着色させることができた (3→4)。更に 500℃ で熱処理することによって脱色した (4→5)。この着脱色は何回も繰り返し行うことが可能であった。500℃ の熱処理で Ag ナノ微粒子が消滅する理由については、現在考察中であるが、400℃ で熱処理したガラス試料でも依然として NBOHC に帰属される ESR シグナルが観察され、450℃ での熱処理では、そのようなシグナルは著しく減少することから、僅かに残るホールセンタが Ag の酸化に関与しているものと考えられる。

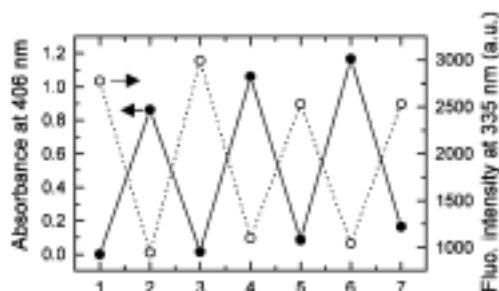


Fig. 6 Ag を 0.02 wt% 含むガラスに X 線を照射後、400℃ で 15 分間熱処理すると、406 nm に吸収ピークが現れる。同時に、335 nm にピークを持つ蛍光強度が減少する。これは、 Ag^+ が還元され Ag ナノ微粒子が生成したことを示す。更に 500℃ で 15 分間熱処理すると、Ag 微粒子が消滅し、 Ag^+ になる。(335 nm の蛍光が観察される。) X 線照射と熱処理による、Ag ナノ微粒子の生成消滅は繰り返し可能である。

5. 終わりに

無色ガラスの着色方法として、近年では、ポリマーコート法が実用化されており、また、ゾル-ゲル法を用いたコーティング膜による着色の研究もなされている¹²⁾。これらの方法で着色したガラスは、無色ガラスと一緒にリサイクルすることが可能である。しかし、ポリマーコート法では、再溶融時、樹脂による発泡の問題がある。さらに着色表面の硬度の問題、あるいは、着色工程で揮発性の有機化合物や CO_2 が発生するなど環境への負荷が大きいという問題点も指摘されている。またゾル-ゲル法ではゾルの管理などについても注意を要する。本研究開発で進めている光照射によるガラスの着色技術は、こういった問題点を解決する手法として注目される。

本研究では実際の板ガラスやびんガラスの着色が可能な小型着色装置の開発も行っており、着色光源としてレーザを用いた装置では、図柄などの描画も可能である。今後、この着脱色技術が実用化されるための課題としては、多色化、着色速度の高速化が重要なポイントになる

と考えられる。

尚, 本研究開発は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から委託を受けたガラス企業と共同で実施している。

参考文献

- 1) ガラスびんリサイクル促進協議会ホームページ (<http://www.glass-recycle-as.gr.jp/>).
- 2) ガラスのリサイクルについては, 本誌 Vol. 16 No. 2 (2001) に詳しい。
- 3) 板倉他, 第 42 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演要旨集, p85 (2001).
- 4) 姚他, 第 42 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演要旨集, p89 (2001).
- 5) S. Chen, T. Akai, K. Kadono and T. Yazawa, Chem. Comm., 2090 (2001).
- 6) S. Chen, T. Akai, K. Kadono and T. Yazawa, Appl. Phys. Lett., 79, 3687 (2001).
- 7) J. Sheng, K. Kadono, Y. Utagawa and T. Yazawa, Appl. Rad. Isotopes, 56, 621 (2002).
- 8) 板倉他, 日本セラミックス協会 2002 年年会講演予稿集, p65 (2002).
- 9) 陳他, 日本セラミックス協会 2002 年年会講演予稿集, p68 (2002).
- 10) J. Sheng, K. Kadono and T. Yazawa, Glass Technology, in printing.
- 11) J. Sheng, K. Kadono, Y. Utagawa and T. Yazawa, Glass Technology, in printing.
- 12) 船戸他, New Glass, 16 (2), 27 (2001).