

遷移金属酸化物含有ソーダライムガラス表面の化学状態分析 Chemical State Analysis of Soda-lime Glass Surface Including Transition Metal Oxides

石川 綾子^a, 伊藤 寿国^a, 山本 哲^a, 吉田 宜史^a, 中原 光一^b, 本間 徹生^c
Ayako Ishikawa^a, Toshikuni Ito^a, Satoshi Yamamoto^a, Yoshihumi Yoshida^a,
Koichi Nakahara^b, Tetsuo Honma^c

^a石塚硝子(株), ^bサントリービジネスエキスパート(株), ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aIshizuka Glass Co., Ltd., ^bSuntory Business Expert Ltd., ^cJASRI

SPring-8 BL14B2 を利用し、ソーダライムガラス中に添加した CuO の化学状態を X 線吸収微細構造法(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)により確認した。透過法、蛍光法により内部(バルク)の状態、転換電子収量法により表層の状態を確認することができた。XAFS は、従来からガラスの構造解析に用いられているが、本ガラスについて、化学状態はもちろんのこと、内部と表層の差異を確認するのに有効であることを確認した。

キーワード： ガラス、XAFS、Cu、表面

背景と研究目的：

ソーダライムガラスは、ガラスびんやガラス食器として古くから利用されている。ガラスの色にはバリエーションがあり、遷移金属酸化物を添加することで各色を調整する。ところが、近年になり、CuO を含有する着色びん(青：Cu²⁺発色)に充填した飲料が、ある一定期間貯蔵した後にわずかに味覚変化することが、我々の調査の結果、判明した。

当問題は、ガラスの概念を覆すものであり、ガラスびんの最大の利点である保存性能を左右するため、早急に現象解明すべき重要な問題である。これまでの検討から、この現象が内容物と接触するガラス表面で発現すると想定している。従って、今回はそのガラス材に着目し、添加した CuO の化学状態、及び、表面近傍の情報を得ることを目的とした。

実験：

試料は、Na₂O-CaO-SiO₂ から成る汎用のソーダライムガラス組成に、着色剤として CuO を添加したガラスを用いた。CuO の添加量は、0.35、0.60、1.00wt%である。一部、CuO 1.00wt%含有ガラスに Si を少量添加することで、意図的にガラス中の Cu 成分を還元状態にした試料も用意した。

標準試料は、Cu-foil と Cu₂O、CuO 粉末をペレットにしたものを用意した。

測定は、SPring-8 BL14B2 のビームラインを用い、上記試料について、XAFS を用いて分析した。分光結晶 Si(311)での Quick scan モードを用い、大気下、室温条件であった。また、全て、Cu K-edge を測定した。

ガラスに添加した CuO の内部(バルク)と表層の化学状態を確認するために、透過法、蛍光法(検出器：19 素子 SSD)、転換電子収量法を実施した。

得られた吸収スペクトルの解析には、フリーソフト IFEFFIT の Athena と Artemis を用いた。

結果および考察：

ガラス試料について、透過法と蛍光法で同様のプレッジピーク(吸収端の前に現れるピーク)位置を示す吸収スペクトルが得られ、転換電子収量法では、異なる吸収スペクトルが得られた(図 1)。つまり、前者がガラスの内部、後者が表層を捉えたものと思われる。同一試料を測定した場合、透過法と蛍光法でほぼ同一の吸収スペクトルが得られるが、今回は試料が異なる(成形方法の差異)ためにプレッジピークの大きさの違いが生じたと思われる。また、これは後述する理由によると想定され、成形方法によりガラス中の酸化還元状態が変化したものと思われる。

図 1 を見ると、標準試料の Cu₂O 結晶は 1s-4p 遷移(許容遷移)による鋭いプレッジピーク、CuO

結晶は 1s-3d 遷移(禁制遷移)による小さなプレエッジピークを確認できた[1][2][3]。ガラスの場合、ピーク位置は異なるが、内部は前者に類似のプレエッジピークが確認された。表層は S/N 比が不十分のせいかプレエッジピークは確認されなかったが、後者に類似の X 線吸収端近傍構造(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)スペクトルが確認された。

上記の様にピーク位置の違いは確認されたが、Cu₂O 結晶とガラス内部の広域 X 線微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)の振動スペクトルを比較すると、第一近接元素による振動周期が一致していた(図 2)。図は割愛するが、CuO 結晶とガラス表層についても同様であった。

従って、ソーダ石灰ガラスに添加した CuO は、内部では Cu₂O 結晶と同様の一価、表層では CuO 結晶と同様の二価で存在することが推察された。なお、ここでいう表層とは、経験的に 50~100 nm であることが想定される。

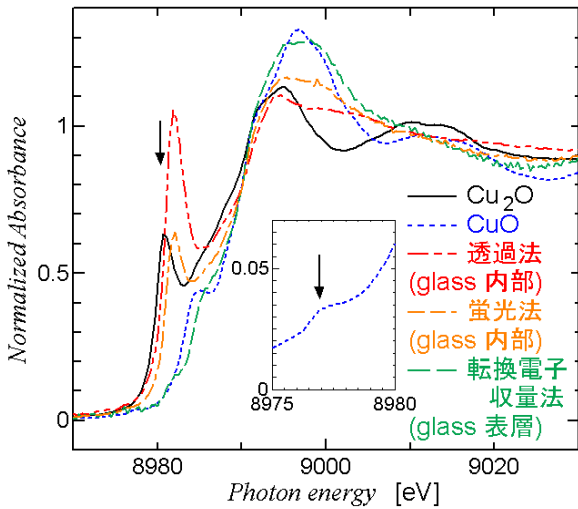


図 1. 標準試料及び CuO 含有ガラスの内部と表層の XANES スペクトル

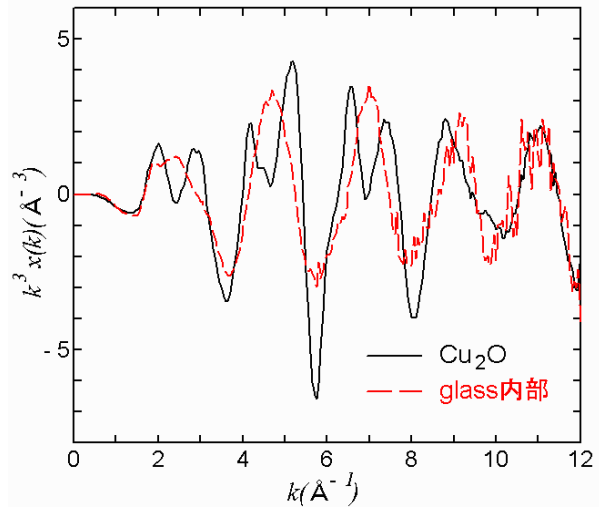


図 2. 標準試料 Cu₂O と CuO 含有ガラス(内部)の振動スペクトル

Si を少量添加したガラスは、Si 無添加のガラス系に比較して、意図的にガラス中の Cu 成分を還元状態にしていた。これは、添加した Si が酸素を奪うことによる。実際、Cu²⁺の発色が減少していたため、視覚的にも十分に還元性が確認された。このとき、内部の Cu 状態は、Si 無添加のガラスと比較して、プレエッジピークの位置に差異は確認されなかった。ただし、プレエッジピークが大きくなっており、酸化還元状態(Cu⁺/Cu²⁺バランスの変化)により、ピークの大きさが変化することが想定された(図 3)。

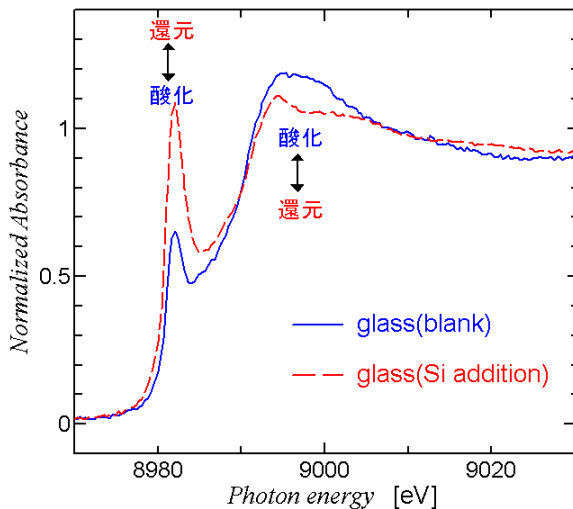


図 3. CuO 含有ガラスへの Si 添加有無による XANES スペクトル

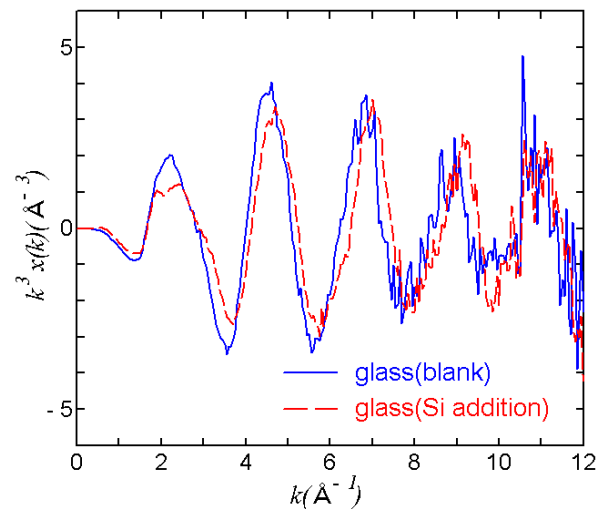


図 4. CuO 含有ガラスへの Si 添加有無による振動スペクトル

また、同ガラスについて、EXAFS の振動スペクトルを確認すると、Si を少量添加したガラスは、Si 無添加のガラス系よりも振幅が小さくなっていった(図 4)。振幅が小さくなる一要因として、配位数が小さいことが考えられる。その通りであれば、上記の仮説に一致する結果であった。

Si 無添加のガラス系について、CuO 添加量の違いにより、プレエッジピークの大きさの違いが確認された(図 5)。図 5 を見ると、CuO 添加量 0.35wt% と 0.60、1.00wt% とでピークの大きさが異なる。先述した仮説に基づくと、CuO 添加量が少ない 0.35wt% では還元方向(Cu^+ リッチ)、添加量が多い 0.60、1.00wt% では、酸化方向(Cu^{2+} リッチ)に進んでいることが想定された。

つまり、CuO 添加量によっても、酸化還元状態($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ バランスの変化)が変化し、プレエッジピークの大きさが変化すると考えられる。CuO 添加量が少なきとき、 $\text{Cu}^+ > \text{Cu}^{2+}$ となりプレエッジピークが大きくなり、CuO 添加量が多くなると、 $\text{Cu}^+ < \text{Cu}^{2+}$ となりプレエッジピークが小さくなると考えられる。

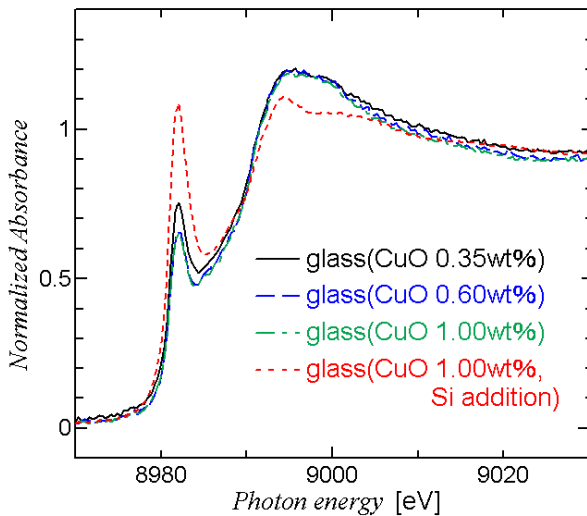


図 5. 添加量別 CuO 含有ガラスの XANES スペクトル

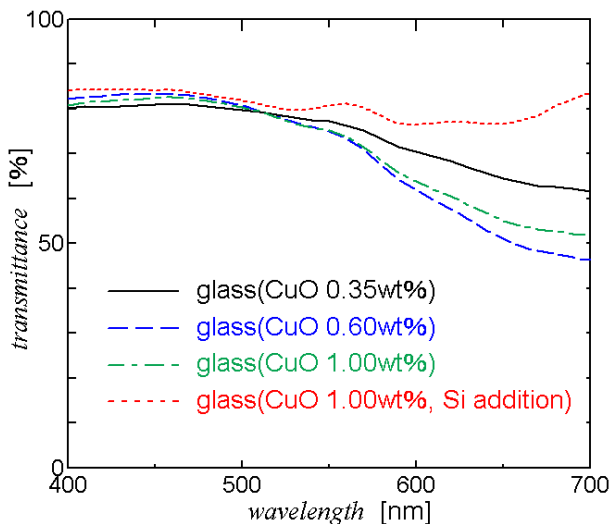


図 6. CuO 含有ガラスの透過率曲線

実際にガラス中の $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ バランスを確認するために、自記分光光度計を用いて、可視光(400 ~ 700 nm)での透過率[%]を測定した(図 6)。ガラス中の Cu^{2+} の吸収は、500 nm ~ 700 nm にかけて確認されるが、 Cu^+ は吸収がない。

図 6 を見ると、 Cu^{2+} の吸収量は次の通りであった。

1.00wt%(Si 添加) < 0.35wt% < 0.60wt% ≒ 1.00wt%

Si を少量添加した CuO 1.00wt% のガラスに確認された若干の吸収は、Co によるものである(本ガラスは若干量の Co を含んでいた)。

また、図 6 で確認した透過率曲線について、社内シミュレーション(*)により、同等の吸収を示す Cu^{2+} を算出した(*当社の知見より、添加量、酸化還元状態に応じた想定の透過率曲線を描くシミュレーションである)。

結果、以下が算出された。ただし、サンプル状態等もふまへ、あくまでも定性的な参考値である。ガラス中 CuO 添加量(Cu^{2+} 算出値) :

0.35wt%(0.09wt%)、0.60wt%(0.18wt%)、1.00wt%(0.16wt%)、1.00wt% + Si(0.00wt%)

以上より、実際、CuO 添加量によって、ガラス中の Cu^{2+} の存在量が異なることが判明した。CuO 添加量 0.60、1.00wt% の際の透過スペクトル(Cu^{2+} の吸収量)は若干異なるが、この差は XANES には現れなかったものと思われる。

また、プレエッジピークが酸化還元状態に依存することは裏付けされたが、 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ バランスによるかは定かではない。今回実施した限りでは、 Cu^{2+} 量が多いほど、プレエッジピークが小さくなり、 Cu^{2+} 量が少ないほどプレエッジピークが大きくなることは確かなようである。

得られた吸収スペクトルについて、Athena の linear combination fit を実施した。ここまでの仮説より、Si を少量添加してガラス中の Cu 成分を還元した(Cu^+ にした)状態の吸収スペクトルを Cu^+ のスペクトル、 Cu^{2+} の存在がリッチと推定されたガラス表層の吸収スペクトルを Cu^{2+} のスペクトルと仮定して、ガラス内部の吸収スペクトルに対してフィッティングを行った(図7)。

図7を見ると、ガラス内部の吸収スペクトルとフィッティングスペクトルが非常に一致していることから、酸化還元状態($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 量)により、ガラスの吸収スペクトルが変化するという仮説を裏付けている。

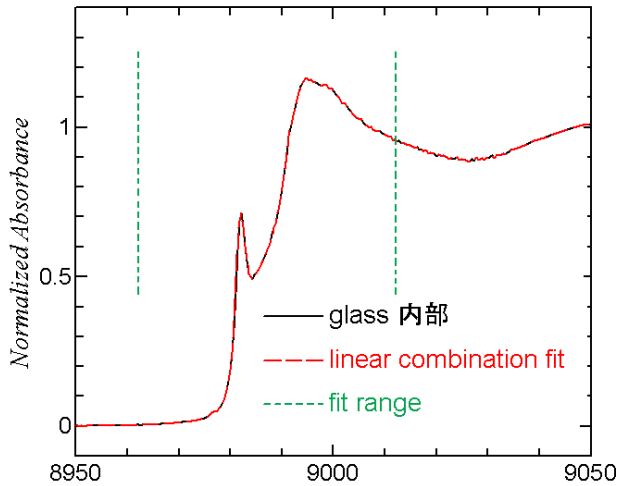


図7. CuO 含有ガラス内部の吸収スペクトルをガラス表層(Cu^{2+})と内部(Si 添加、 Cu^+)の吸収スペクトルでフィッティングした結果

動径分布関数を見ると、ガラス試料の場合、内部、表層共に、第一近接の酸素のみが確認された(図8、図9)。これは、ガラスに添加した Cu 原子の局所構造が、アモルファス構造であるがゆえと思われる。過去のガラスを測定した事例からも、同様の結果が確認されている[4]。

図8、9について、Artemis を用いてカーブフィッティングを実施した。ガラス内部と表層をそれぞれ Cu_2O 結晶と CuO 結晶をモデル構造としてフィッティングした。

結果、中心元素 Cu と第一近接の酸素との結合距離について、次の情報を得た。

ガラス内部は、用いたモデルの Cu_2O 結晶が 1.8451 \AA であることに対し、ガラスは 1.84 \AA であった。ガラス表層は、用いたモデルの CuO 結晶が 1.9509 \AA であることに対し、ガラスは 1.91 \AA であった。

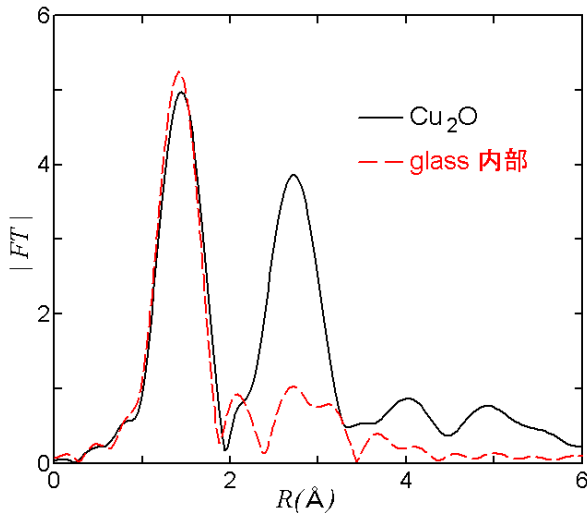


図8. 標準試料 Cu_2O と CuO 含有ガラス内部の動径分布関数

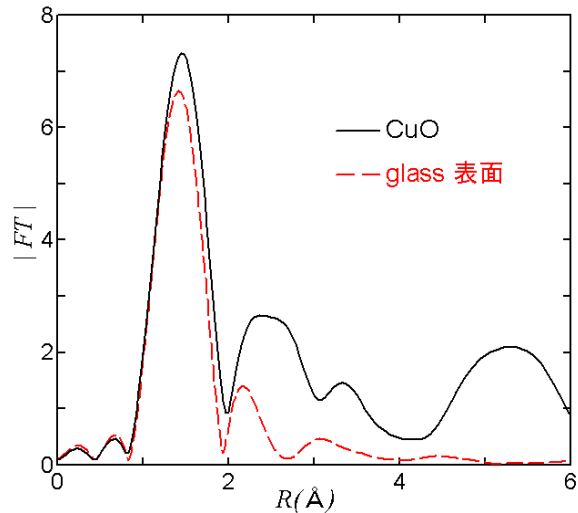


図9. 標準試料 CuO と CuO 含有ガラス表層の動径分布関数

また、配位数に関しても、 Cu_2O 結晶の2つの酸素による直線2配位、 CuO 結晶の4つの酸素による平面4配位は、計算上妥当であった。逆に、ガラス内部と表層に対してそれぞれのモデルを入れ替えると、妥当性は低くなった。

従って、ガラス内部と表層の Cu 原子と第一近接の酸素との配位構造は、それぞれ Cu_2O 結晶と CuO 結晶のそれと類似であることが考えられる。

以上のことをまとめると、次の結論を得た。

- CuO を 0.35、0.60、1.00wt%添加したソーダライムガラスについて、透過法、蛍光法によりガラス内部(バルク)の情報、転換電子収量法によりガラス表層の情報が得られた。
- ガラスに添加した CuO は、内部では一価、表層では二価として、平均的に多く存在することが推定された。また、内部は、一価と二価が混在していることが推察された。
- ガラス内部の吸収スペクトルが示すプレッジピークの大きさは、ガラス中の酸化還元状態(Cu²⁺の量)により変化することが推定された。
- ガラス中の Cu 原子と第一近接の酸素との配位構造は、ガラス内部は Cu₂O 結晶のそれと、ガラス表層は CuO 結晶のそれと類似であることが推定された。

今後の課題：

転換電子収量法により、CuO を添加したガラス表層(想定：50～100 nm)の Cu 状態を確認することができた。あくまで平均情報であることから、XPS を用いてさらに数 nm～数 10 nm に情報を分解し、その情報と今回のデータの整合性を確認する必要がある。

また、今回実施した転換電子収量法は一部の加工サンプル(成形時に発現する自由表面)に限っていた。研磨した際の表層が、内部の状態と同様になるのか、あるいは今回と同様の状態が再現されるのか確認する必要がある。

さらには、内容物と接触するのは極表面であることから、次回は、より表面敏感な全反射法を用いて、極表層(数 nm)の情報を得ること、前記の解析に適したサンプルを準備することが必須である。

その他、ガラスに表面処理をすることで、当件で問題となる現象を抑制することが可能である。この際の Cu の状態変化について、同様に検討したい。

上記はもちろんのこと、ガラス中の Cu 状態変化に伴い、内容物がどのように変化するかを見極めることが、最も重要な検討事項である。これについても別途検討し、サンプルを選択した上で次回の課題申請に備えたい。

参考文献：

- [1] H. Dathe et al., *Studies in Surface Science and Catalysis*, **volume158**, 995-1002, (2005).
- [2] Yihua. Zhang et al., *Chem. Mater.*, **18**, 2347-2356, (2006).
- [3] D. M. Pickup et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 3080-3087, (2006).
- [4] K. Fukumi et al., *Jornal of Non-Crystalline Solid*, **238**, 143-151, (1998).