課題番号 :2023B-E03

利用課題名(日本語) :ソーダライムガラス融液中で起こる Fe²⁺⁻Ce⁴⁺酸化還元反応の operando Ce K

端 XAFS 法による電子状態解析

Program Title (English) : Electronic structure analysis of the Fe²⁺-Ce⁴⁺ redox reaction in soda-lime

glass melts by operando Ce K-edge XAFS Technique

利用者名(日本語) :小澤沙記 1,塩沢優大 1,前原輝敬 1, 西條佳孝 1,宮嶋達也 1,中瀬正彦 2, 辻卓也 3,

松村大樹 3)

Username (English) :S. Ozawa 1, Y. Shiozawa 1, T. Maehara 1, Y. Saijo 1, T. Miyajima 1, M. Nakase 2, T. Tsuji 3,

D. Matsumura³⁾

所属名(日本語) :1) AGC 株式会社, 2) 東京工業大学科学技術創成研究院, 3) 日本原子力研究開発機構

キーワード : ガラス、融液、in situ、酸化還元反応、XAFS

1. 概要(Summary)目的・用途・実施内容

ガラスの分光特性はその付加価値に関わる重要な特性で、ガラスに含まれる多価元素の状態が大きく関与する。このため、多価元素の状態の理解を通じた分光特性の予測が期待されている。また、複数の多価元素がガラスに含まれる場合、最終的な多価元素の状態は、溶解や徐冷の過程でそれらが相互に酸化還元反応した結果決定される。したがって、最終的な製品特性である透過率や紫外可視吸収スペクトルを予測するには、融液中における多価元素間の反応過程に関する理解が不可欠である。ここでは、ガラス融液中で起こる Fe²+と Ce⁴+の酸化還元反応を、Ce の化学状態変化をプローブとして in situ で追跡し、酸化還元反応速度の議論を試みた。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

実験に用いる試料は Si, Na, Ca 酸化物を主成分とするソーダライムガラスとし、Fe と Ce を含む組成で Fe 量が異なる 2 種類と Ce のみを含む組成 1 種類の計 3 種類を準備した。高温 XAFS 実験は SPring-8 BL14B1 で行った。赤外集光炉を用いてガラスを 1250 °C に加熱し、15 分間保持した後に一定の速度(20 °C/min ま

たは 5 °C/min)で徐冷した。一連の熱処理過程における Ce の状態変化を Ce K 端 DXAFS 法により追跡した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

一連の熱処理前後における Ce の化学状態 (Ce redox, Ce³+/total Ce) に着目すると、Fe を含まないガラスは、熱処理前後で Ce redox は変化しなかったが、Fe を含むガラスでは、熱処理後の Ce redox は反応前よりも高い値を示した。すなわち、熱処理時の融液中で Ce の還元が進んだと推察された。現在 Ce, Fe を含む系について、Ce redox の熱処理時における温度依存性および酸化還元反応速度の議論を進めている。ただし、熱処理中の Ce redox はバラつきが大きく、分析精度を含めて有意差を議論中である。

4. その他・特記事項(Others)

なし。