

課題番号 : 2024B-E13  
利用課題名 (日本語) : *Operando* Ce K 端 XAFS 法によるソーダライムガラス融液中で起こる Fe<sup>2+</sup>-Ce<sup>4+</sup> 酸化還元反応の追跡  
Program Title (English) : Tracking Fe<sup>2+</sup>-Ce<sup>4+</sup> Redox Reactions in Soda-Lime Glass Melts Using Operando Ce K-edge XAFS Method  
利用者名 (日本語) : 小澤沙記<sup>1)</sup>, 塩沢優大<sup>1)</sup>, 前原輝敬<sup>1)</sup>, 西條佳孝<sup>1)</sup>, 宮嶋達也<sup>1)</sup>, 中瀬正彦<sup>2)</sup>, 辻卓也<sup>3)</sup>, 松村大樹<sup>3)</sup>  
Username (English) : S. Ozawa<sup>1)</sup>, Y. Shiozawa<sup>1)</sup>, T. Maehara<sup>1)</sup>, Y. Saijo<sup>1)</sup>, T. Miyajima<sup>1)</sup>, M. Nakase<sup>2)</sup>, T. Tsuji<sup>3)</sup>, D. Matsumura<sup>3)</sup>  
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。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、Fe<sup>2+</sup>と Ce<sup>4+</sup>を含むガラス融液が平衡に至る過程を Ce に着目して観察し、温度と pO<sub>2</sub> (ガラス融液の酸素分圧) の関数としての平衡定数の議論を通じてガラス融液中での Ce イオンの反応挙動を解明することを目指した。

### 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。持ち込んだ MoSi<sub>2</sub> 電気炉を使用してガラスを以下のプロシージャで加熱した (1250 °C に昇温し、1 時間静置の後、5 °C/min で 1450 °C に昇温、1 時間静置、同様に 1250 °C に降温、800 °C まで自然冷却)。この過程において、ガラス融液の pO<sub>2</sub> 測定を行いながら、同時に 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 Ce K-edge XAFS スペクトルを昨年 (2023B-E03) と同じ方法で解析し、Ce の化学状態の変化と同時に測定した pO<sub>2</sub> の変化を関連付けて議論することを試みた。pO<sub>2</sub> 測定結果は温度プロシージャに対応した解釈ができるものであった。しかし、XAFS スペクトルの測定域に今回新しく導入したサファイアセルによる回折起因と思われる吸収が生じた。この影響により Ce の化学状態を正しく評価できない状況にある。回折現象が白色 X 線の利用に伴うものかは結論が出ていないが、実験的解決策としてはセルとして多結晶アルミナを用いた再測定が望まれる。現在、解析的にこの問題に対処するため、手法の検討と関係者との議論を進めている。

### 4. その他・特記事項 (Others)

なし。