含 Fe_2O_3 珪酸塩ガラスの赤外線吸収スペクトル

森 永 健 次* 杉之原幸夫** 柳ヶ瀬 勉***

Kenji Morinaga, Yukio Suginoara and Tsutomu Yanagase : Infrared Absorption Spectra of Silicate Glasses Containing Fe_2O_3 . Infrared absorption spectra of silicate glasses containing Fe_2O_3 have been measured in order to find out the effect of Fe_2O_3 on the structure of silicate anion. In binary systems $\text{RO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, the peak shifts of absorption spectra $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{O}^{2-}$ were studied in terms of the oxygen coordination number of Fe^{3+} .

The results indicate that the wave numbers of absorption peaks in $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.}) \cdot \text{O}^{2-}$ and $\text{Fe}^{3+}(\text{tetr.}) \cdot \text{O}^{2-}$ were about 580 cm^{-1} and $625 \sim 660 \text{ cm}^{-1}$, respectively. The oxygen coordination number of Fe^{3+} varied with the $(\text{RO}, \text{R}_2\text{O})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ratio and the basicity of $\text{RO}, \text{R}_2\text{O} \cdot \text{Fe}^{3+}$ in octahedral sites was predominant for the acidic glasses. It was assumed that the oxygen coordination number of Fe^{3+} in silicate glasses varied with the basicity of silicate glasses, and $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})$ acted on silicate anion structure as a network modifier.

(Received August 27, 1975)

I. 緒 論

著者らは珪酸塩ガラス中の Fe^{3+} の挙動に関するメスバウアースペクトルの研究から、珪酸塩ガラス中での Fe_2O_3 は、酸素 4 配位 4 面体 ($\text{Fe}^{3+}(\text{tetr.})$) と酸素 6 配位 8 面体 ($\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})$) の双方を形成することができる両性酸化物であり、 $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})/\text{Fe}^{3+}(\text{tetr.})$ の比は塩基度、および $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}, \text{RO})$ の値によって変化することを推論した。塩基度と $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}, \text{RO})$ の 2 つの因子を考え合せた $\text{O}^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ のパラメータ、つまり 1 個の Fe^{3+} に与えられる O^{2-} の数によって、従来提案された Fe^{3+} の錯陰イオンの形態を考察した⁽¹⁾。本研究では、 Fe_2O_3 を添加した珪酸塩ガラスの赤外線吸収スペクトルを測定し、 Fe^{3+} の酸素配位数の変化が珪酸陰イオンに及ぼす影響を主として $\text{Si}-\text{O}-\nu_3$ 伸縮振動数の移行により考察を試みた。また若干の Fe_2O_3 を主体とした化合物やガラスの赤外線吸収スペクトルを測定、酸素配位数による $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{O}^{2-}$ の吸収ピークの移行についても考察を加えた。

著者らは、 Fe_2O_3 と同様に両性酸化物として挙動すると考えられる TiO_2 , Al_2O_3 の珪酸塩ガラス中の珪酸陰イオンに及ぼす影響を赤外線吸収スペクトルの測定により考察し、すでに報告^{(2)~(5)}している。また、 TiO_2 や Al_2O_3 を主体とした 2 元化合物やガラスについての赤外線吸収スペクトルについては多くの報告がなされている。例えば Roy ら⁽⁶⁾によると、 $\text{Ti}^{4+}(\text{oct.})$ の $\text{Ti}^{4+} \cdot \text{O}^{2-}$ の伸縮振動は $500 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$, $\text{Ti}^{4+}(\text{tetr.})$ のそれは、 $690 \sim 850 \text{ cm}^{-1}$ とされている。また Al_2O_3 については Schroeder ら⁽⁷⁾は、 $\text{Al}^{3+}(\text{oct.})$ の $\text{Al}^{3+} \cdot \text{O}^{2-}$ の伸縮振動は 740 cm^{-1} 付近に、 Al^{3+}

($\text{tetr.})$ のそれは $775 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ に見出されると報告している。いずれも $\text{M}-\text{O}(\text{M}=\text{Ti}^{4+}, \text{Al}^{3+})$ 伸縮振動の吸収帯は、酸素配位数が 6 配位から 4 配位になれば高波数側へ移行している。 $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系は Fe_2O_3 30 mol% から 60 mol% までの範囲で、splat quenching によってガラス化した報告⁽⁸⁾はあるが、 Fe_2O_3 とアルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物の 2 元化合物やガラスについての赤外線吸収スペクトルに関する報告は少ない。なお、本実験では珪酸塩ガラス中での $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{O}^{2-}$ の主吸収帯の酸素配位数による移行は、 $\text{Si}-\text{O}$ 伸縮振動等の吸収強度が強いため、 SiO_2 を含む場合は考察できなかった。

II. 実 験

試料作成には SiO_2 として試薬特級石英砂を、アルカリ、アルカリ土類酸化物は特級試薬の炭酸塩、 Fe_2O_3 は 99.9% の特級試薬を用いた。それぞれを目的組成になるように精秤し、十分混合した後、融点が 1600°C 以下で容易にガラス化できるものは白金ルツボで熔融、水上にてルツボ外部より急冷ガラス化した。融点が 1600°C 以上の試料、および容易にガラス化しない試料は Pt-30% Rh 線を抵抗体とするホットフィラメントにより熔融、高圧ガスを用いた splat quenching⁽⁹⁾により急冷ガラス化した。

以上のようにして作製した試料を、メノウ鉢を用いて、約 2μ 以下に粉碎、その $0.5 \sim 1.5 \text{ mg}$ を 200 mg の KBr 粉末とよく混合した後、約 10 t/cm^2 の圧力で錠剤に成型した。測定装置は島津 IR-27 G で、測定波数範囲は $400 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ である。

* 九州大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

** 九州工業大学金属工学教室 (Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

*** 九州大学工学部材料開発工学教室 (Department of Materials Science & Technology, Kyushu University, Fukuoka)

III. 結 果

1. RO -, R_2O - Fe_2O_3 系の化合物およびガラス質の赤外線吸収スペクトル

Fig.1 に FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 の赤外線吸収スペクトルを示す。図に示すように, FeO の $Fe^{2+}-O^{2-}$ の主吸収帯は 450 cm^{-1} 付近であり, Fe_2O_3 の Fe^{3+} は酸素 6 配位 8 面体の中心に位置しており, その $Fe^{3+}(\text{oct.})-O^{2-}$ の主吸収帯は 555 cm^{-1} , また副吸収帯は 470 cm^{-1} に存在する。 Fe_3O_4 は逆スピネル構造をとり, Fe^{2+} と, Fe^{3+} の半分が酸素 6 配位 8 面体の中心に, Fe^{3+} の半分が酸素 4 配位 4 面体の中心に位置する。 Fe_3O_4 は $Fe^{3+}(\text{oct.})/Fe^{3+}(\text{tetr.})=1$ と考えられるが, その主吸収帯は約 580 cm^{-1} にあり, Fe_2O_3 の $Fe^{3+}-O^{2-}$ の主吸収帯より高波数側へ移行している。

Fig.2 に $Na_2O \cdot Fe_2O_3$, $K_2O \cdot Fe_2O_3$, $2CaO \cdot Fe_2O_3$, CaO ・

Fig.1 Infrared absorption spectra of FeO , Fe_3O_4 and Fe_2O_3 .

Fig.2 Infrared absorption spectra of R_2O ・ Fe_2O_3 , RO ・ Fe_2O_3 . (glasses)

Fe_2O_3 , $BaO \cdot Fe_2O_3$ のガラス質試料の赤外線吸収スペクトルを示した。一例として $BaO \cdot Fe_2O_3$ の徐冷した結晶質と考えられる試料のスペクトルも示している。図から明かなように, $BaO \cdot Fe_2O_3$ の徐冷試料は 770 cm^{-1} , 640 cm^{-1} , 500 cm^{-1} , 475 cm^{-1} にするどいピークを示し, $Fe^{3+}-O^{2-}$ の主吸収帯は 640 cm^{-1} にあると考えられる。一方 $BaO \cdot Fe_2O_3$ の急冷試料はガラス質特有の broad な吸収ピークを 655 cm^{-1} 付近に示している。他の系の徐冷試料も, $BaO \cdot Fe_2O_3$ と同じくするどい吸収を示し, 急冷試料は図のような broad な吸収帯を示した。Fig.2 の吸収帯は, Fig.1 に示した Fe_2O_3 , Fe_3O_4 の主吸収帯と考えられ, Fe_2O_3 中の Fe^{3+} は $Fe^{3+}(\text{oct.})$ で, $Fe^{3+}-O^{2-}$ の主吸収帯が 555 cm^{-1} であるのに比べると, いずれの吸収帯もそのピークが高波数側へ移行している。 $K_2O \cdot Fe_2O_3$ では 665 cm^{-1} , $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ では 625 cm^{-1} , $BaO \cdot Fe_2O_3$ では 650 cm^{-1} , $CaO \cdot Fe_2O_3$ では 585 cm^{-1} を示した。 $2CaO \cdot Fe_2O_3$ は $CaO \cdot Fe_2O_3$ に比べて高波数側へ移行し, $CaO \cdot Fe_2O_3$ の示すピークと同じ 580 cm^{-1} にピークを示すが, 630 cm^{-1} にも吸収ピークを示している。

このように $R_2O \cdot Fe_2O_3$, $RO \cdot Fe_2O_3$ で R の陽イオンが変化することにより, $Fe^{3+}-O^{2-}$ の主吸収帯のピークの波数に変化が起きている。また $CaO \cdot Fe_2O_3$ の同じ系でも, CaO/Fe_2O_3 の比が大きくなると, $Fe^{3+}-O^{2-}$ の主吸収帯のピークは高波数側へ移行している。このピークの移行は Fe^{3+} の酸素配位数の変化によると推定され, TiO_2 ⁽⁶⁾, Al_2O_3 ⁽⁷⁾ のガラスや化合物の赤外線吸収スペクトルの変化から類推して, 高波数側へのピークの移行は, Fe^{3+} の酸素配位数が 6 から 4 へ移行することに対応し, また Fe^{3+} の酸素陰イオンの重合度が増していることを暗示している⁽¹⁰⁾。

2. CaO -, Na_2O - SiO_2 - Fe_2O_3 系の赤外線吸収スペクトル

珪酸塩ガラスの赤外線吸収スペクトルは波数 $1100 \sim 900\text{ cm}^{-1}$ に大きな吸収帯を示すが, これは珪酸陰イオンの $Si-O$ 伸縮振動(ν_3)による吸収であり, また $800 \sim 700\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は同じく伸縮振動(ν_1)による吸収, 約 $500 \sim 470\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は変角振動(ν_4)によるものであると報告⁽¹¹⁾されている。本報文では主として $Si-O$ 伸縮振動(ν_3)による吸収帯について検討し, Fe_2O_3 の珪酸陰イオンに及ぼす影響について報告する。

$Si-O$ 伸縮振動(ν_3)は赤外線領域の $800 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ に吸収帯を示し, Saksena⁽¹²⁾は多くの天然産鉱物の赤外線吸収スペクトルの研究から, 珪酸陰イオンの型を分類している。著者ら⁽¹³⁾は Saksena の研究結果および多くの 2 元系珪酸塩ガラス, またそのガラスの結晶化過程の赤外線吸収スペクトルから, 珪酸塩ガラスでは, 890 cm^{-1} の吸収は SiO_4^{4-} の単一 4 面体, 930 cm^{-1} の吸収は $Si_2O_7^{6-}$ による吸収であり, 珪酸陰イオンの重合度が大きくなると高波数側

へ移行し、 1100 cm^{-1} の吸収は 3 次元の網目構造の吸収であると考えている。

(1) $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系の赤外線吸収スペクトル

CaO-SiO_2 2 元系ガラスの赤外線吸収についてはすでに報告⁽¹³⁾している。そこで本実験では CaO-SiO_2 2 元系の珪酸陰イオンに及ぼす Fe_2O_3 の影響について検討を加えた。

Fig. 3 に $\text{CaO/SiO}_2=1$ に Fe_2O_3 を添加した系列の赤外線吸収スペクトルを示した。図中の数字は添加した Fe_2O_3 の mol% である。 Fe_2O_3 を添加しない CaO-SiO_2 2 元系の吸収スペクトルは 930 cm^{-1} と 1030 cm^{-1} 付近に吸収を示し、従来の研究から $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ と $\text{Si}_2\text{O}_5^{2n-}$ の型をとる discrete anion 構造の珪酸陰イオンが主体であると推定される。この 2 元系に Fe_2O_3 を添加すると 930 cm^{-1} と 1030 cm^{-1} の二つの吸収ピークは一つの吸収ピークに移行し、約 20 mol% Fe_2O_3 の添加により、 960 cm^{-1} の $\text{Si}_n\text{O}_{3n}^{2n-}$ ($n=3\sim 8$) のリング状の珪酸陰イオンと推定される吸収ピークを示す。さらに Fe_2O_3 の添加量を増加しても 960 cm^{-1} 付近の吸収ピークの移行はなく、珪酸陰イオンの型状に大きな変化がないと推定される。

Fig. 4 に $\text{CaO/SiO}_2=2/3$ に Fe_2O_3 を添加した系列の赤外線吸収スペクトルを示した。 $\text{CaO/SiO}_2=2/3$ の 2 元系は 1020 cm^{-1} に主吸収ピークを、 930 cm^{-1} 付近に副吸収ピークを示し、discrete anion 構造の珪酸陰イオンと $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ が主体であると考えられる。この系に Fe_2O_3 を添加すると 930 cm^{-1} 付近の吸収ピークは吸収波数は変化せず吸収強度が強くなり、一方、discrete anion 構造の吸収ピークと考えられる 1020 cm^{-1} 付近の吸収ピークは低波数側へ移行し、大きな珪酸陰イオンが Fe_2O_3 の添加により切断され、小さな珪酸陰イオンになっていくことを示している。 Fe_2O_3 を 15 mol% 添加すると約 930 cm^{-1} の $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ と考えられる吸収ピークのみを示し、それ以上 Fe_2O_3 を添加し

Fig. 3 Infrared absorption spectra of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ glasses. ($\text{CaO/SiO}_2=1$)

Fig. 4 Infrared absorption spectra of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ glasses. ($\text{CaO/SiO}_2=2/3$)

ても、吸収ピークの移行はみられず、珪酸陰イオン構造には大きな変化はなく、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ が主体と推定される。

Fig. 3, **Fig. 4** の比較から、 $\text{CaO/SiO}_2=1$ の系列では約 20 mol% Fe_2O_3 添加まで吸収ピークはゆるやかに移行し、リング状珪酸陰イオンが主体となっている。一方、 $\text{CaO/SiO}_2=2/3$ の系列は約 15 mol% Fe_2O_3 添加までかなり急激な吸収ピークの移行を示し、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ の珪酸陰イオンが主体となっている。このことは、 Fe_2O_3 は $\text{CaO/SiO}_2=1$ の系列に対してよりも、 $\text{CaO/SiO}_2=2/3$ の系列に対して、より network modifier として作用していることを示している。

(2) $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系の赤外線吸収スペクトル

$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 2 元系の赤外線吸収スペクトルについてはすでに報告している⁽¹³⁾。**Fig. 5** に $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2=1$ の組成の試料に Fe_2O_3 を添加した系列の赤外線吸収スペクトルを示

Fig. 5 Infrared absorption spectra of $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ glasses. ($\text{Na}_2\text{O/SiO}_2=1$)

す。Na₂O・SiO₂ ガラスの珪酸陰イオンは 930 cm⁻¹ と 1030 cm⁻¹ に吸収ピークを示すことから Si₂O₇⁶⁻ と discrete anion 構造の Si_{2n}O_{3n}²ⁿ⁻ が主体と考えられる。この 2 元系に Fe₂O₃ を添加すると、Fe₂O₃ 25 mol% までは吸収ピークは 1030 cm⁻¹ が 1000 cm⁻¹, 930 cm⁻¹ が 890 cm⁻¹ へと移行して、discrete anion 構造の珪酸陰イオンの多少の崩壊と、Si₂O₇⁶⁻ の SiO₄⁴⁻ 単一 4 面体への移行がみられるが、吸収スペクトルの型には大きな変化は生じない。つまり Fe₂O₃ を 25 mol% まで添加しても、CaO/SiO₂=1 の系列に比べて、珪酸陰イオンは大きく変化していないと考えられる。しかし、Fe₂O₃ を 30 mol% 添加すると、吸収ピークは 920 cm⁻¹ 付近に収斂し、25 mol% から 30 mol% Fe₂O₃ の間に珪酸陰イオンの構造に大きな変化がおり、discrete anion 構造の珪酸陰イオンが崩壊し、Si₂O₇⁶⁻ の珪酸陰イオンが主体となる。さらに 35, 40 mol% と Fe₂O₃ を添加しても吸収ピークに移行はみられない。

以上のように Fe₂O₃ を Na₂O/SiO₂=1 に添加しても、25 mol% Fe₂O₃ 付近までは吸収スペクトルに大きな変化はなく、珪酸陰イオンの構造の変化は小さい。しかし、Fe₂O₃ を約 30 mol% 添加することにより、珪酸陰イオンの構造は大きく変化し、Si₂O₇⁶⁻ が主体となると考えられる。Fig. 3 に示した CaO/SiO₂=1 の系列のスペクトルと比較すると、Fe₂O₃ は Na₂O/SiO₂=1 では、CaO/SiO₂=1 と異なった影響を珪酸陰イオンに及ぼすことが考えられる。

Fig. 6 に Na₂O/SiO₂=2/3 の系列に Fe₂O₃ を添加した系列の赤外線吸収スペクトルを示した。2Na₂O・3SiO₂ ガラスは、1065 cm⁻¹ と 970 cm⁻¹ に吸収ピークを示し、Si₁₆O₃₆⁸⁻ 等の立体鼓状の珪酸陰イオンと Si_nO_{3n}²ⁿ⁻ (n=3~8) の構造をもつリング状珪酸陰イオンが主体と考えられる。この 2 元系に Fe₂O₃ を添加すると Fe₂O₃ 15 mol% までは、1065 cm⁻¹ が 1020 cm⁻¹ に、970 cm⁻¹ が 920 cm⁻¹ へと移行して、珪酸陰イオンは立体鼓状の構造から discrete

anion 構造、リング状構造から Si₂O₇⁶⁻ へ徐々に移行しているが、吸収ピークの型には大きな変化はみられない。しかし、Fe₂O₃ を 25 mol% 添加すると主吸収ピークは約 920 cm⁻¹ 付近を示し、大きな珪酸陰イオンが崩壊し、Si₂O₇⁶⁻ が主体となっている。さらに Fe₂O₃ を添加すると、よりその傾向を強く示し、40 mol% Fe₂O₃ 添加では Si₂O₇⁶⁻ が主体となる吸収ピークを示していると考えられる。Fig. 5 に示した Na₂O/SiO₂=1 の系列と比較して、Fig. 6 に示した Na₂O/SiO₂=2/3 の系列では SiO₂ 含有量が多いにもかかわらず、約 25 mol% Fe₂O₃ 添加により、Si₂O₇⁶⁻ と考えられる 930 cm⁻¹ の吸収ピークに収斂している。

IV. 考 察

赤外線吸収スペクトルのピークシフトと配位の関係について、Danchill, Roy⁽¹⁸⁾ らは、M-O (M=陽イオン) 伸縮モードに相当する主吸収帯は配位が低次になると高波数側へ動くことを報告している。また Tarte⁽¹⁹⁾ は Al₂O₃, TiO₂ を含むガラスの赤外線吸収スペクトルの研究から一般的説明として、第 1 に Na⁺ や K⁺ などのアルカリ、アルカリ土類金属陽イオンによって与えられる bond は約 500 cm⁻¹ 以上の赤外線領域では固有の吸収スペクトルを示さない、第 2 に配位数が小さいほど bond の長さが短くなり振動数は高くなる、第 3 に独立した配位群より重合状態にある配位群の方が振動数が高くなると述べている。そして、Al³⁺-O²⁻, Ti⁴⁺-O²⁻ の伸縮振動の吸収ピークのシフトと Al³⁺, Ti⁴⁺ の酸素配位数の関係を報告している。また Schroeder ら⁽⁷⁾ は多くの無機アルミン酸塩の結晶の赤外線吸収スペクトルから Al³⁺-O²⁻ の伸縮振動と酸素配位数の関係を示し、Tarte らの考え方と一致した結果を示している。

以上の考え方をもとに、Fe₂O₃ を主体とするガラス質試料における Fe³⁺-O²⁻ の主吸収帯のピークシフトを酸素配位数の変化から考察する。

1. Fe³⁺-O²⁻ の主吸収帯のピークシフト

ガラス質試料中の Fe³⁺-O²⁻ の主吸収帯は 580~665 cm⁻¹ に測定された。R₂O・Fe₂O₃, RO・Fe₂O₃ シスガラス質中の Fe³⁺-O²⁻ の主吸収帯のピーク波数を R₂O, RO の塩基性が強いと考えられる順に Table 1 にまとめた。表中には陽イオン R の oxygen-ion attraction⁽¹⁴⁾ (2z/a²; z=陽イオンの電荷, a=陽イオンと酸素イオンの半径の和) も示した。

2CaO・Fe₂O₃ の化合物について、メスバウアースペクトルの測定より Fe³⁺ は Fe³⁺(tetr.)/Fe³⁺(oct.)=1 という報告⁽¹⁵⁾ がある。本実験でガラス質の 2CaO・Fe₂O₃ も Broad な吸収帯であるが、580 cm⁻¹ と 630 cm⁻¹ に吸収ピークを示している。また、緒論で述べた Al₂O₃ や TiO₂ の Al³⁺-O²⁻, Ti⁴⁺-O²⁻ の酸素配位数による吸収ピークの変化は、4 配位の方が高波数側にあることなどから推定すると、

Fig. 6 Infrared absorption spectra of Na₂O-SiO₂-Fe₂O₃ glasses. (Na₂O/SiO₂=2/3)

Table 1 The wave number of $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ in $\text{R}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{RO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ glasses.

	$2z/a^2$	Peak wave number of $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ (cm^{-1})	Oxygen coordination number of Fe^{3+}
$\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.27	665	Fe^{3+} (tetr.)
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.35	625	Fe^{3+} (tetr.)
$\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.51	650	Fe^{3+} (tetr.)
$\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.69	585	Fe^{3+} (oct.)
$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$		580	Fe^{3+} (oct.)
		630	Fe^{3+} (tetr.)

580 cm^{-1} 付近の吸収ピークは $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})\text{-O}^{2-}$, 630 cm^{-1} 付近の吸収ピークは $\text{Fe}^{3+}(\text{tetr.})\text{-O}^{2-}$ の吸収ピークと推定される。

Fe_2O_3 は Al_2O_3 と同様に、酸素 4 配位 4 面体を形成する時、陽電荷が 1 価と、酸素イオンが 1 個不足し、他の塩基性酸化物から補充してもらう必要がある⁽¹⁶⁾。そこで、強い塩基性を示す酸化物の存在により、 Fe^{3+} は酸素 4 配位 4 面体を形成することが可能になる。Table 1 に示したように、 $\text{R}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ では K_2O の方が Na_2O より塩基性で $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ の吸収ピークは高波数を示し、また $\text{RO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ では BaO の方が CaO より塩基性で、 $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ の吸収ピークは BaO 系が 650 cm^{-1} で $\text{Fe}^{3+}(\text{tetr.})\text{-O}^{2-}$ の吸収、 CaO 系が 580 cm^{-1} で $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})\text{-O}^{2-}$ の吸収を示していると推定される。また $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系でも、 $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ では Fe^{3+} は $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})$ を示しているが、 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ では 630 cm^{-1} の $\text{Fe}^{3+}(\text{tetr.})$ と 580 cm^{-1} の $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})$ と推定される吸収ピークを示している。このことから Fe^{3+} の酸素配位数は、 R_2O , RO の塩基性酸化物の塩基度と $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}, \text{RO})$ の比によって変化すると推定され、塩基性が強い組成では $\text{Fe}^{3+}(\text{tetr.})$ が主体であり、 Fe_2O_3 含量が増加し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}, \text{RO})$ の値が大きくなると $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})$ が増加すると考えられる。

以上、 $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ の主吸収帯を酸素配位数の変化で矛盾なく説明できる。このことから、 $\text{R}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{RO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の示す $550\sim 650\text{ cm}^{-1}$ の吸収は $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ の伸縮振動の主吸収帯と推定できる。

2. Fe_2O_3 の珪酸陰イオンへの影響

IV-1 に考察したように、 R_2O , RO の塩基度と $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}, \text{RO})$ の比によって Fe^{3+} の酸素配位数に変化が見られた。珪酸塩ガラス中での Fe^{3+} も、塩基度と $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}, \text{RO})$ の比によって酸素配位数が変化し、珪酸陰イオンに異った影響を与えることが推定できる。

酸素 4 配位 4 面体の中心に位置する $\text{Fe}^{3+}(\text{tetr.})$ は、酸素錯陰イオンを形成し、珪酸陰イオンには大きな作用を示さないと考えられる。一方、酸素 6 配位 8 面体の中心に位置する $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})$ は陽イオンとして挙動し、珪酸陰イオンを切断する、いわゆる network modifier として作用

すると考えられる。

Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 および Fig. 6 に示した赤外線吸収スペクトルにおける Si-O 伸縮振動(ν_3)の吸収ピーク波数の変化と、 Fe_2O_3 含量の関係を Fig. 7 に示した。図から明らかなように $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2/3$ は 15 mol% Fe_2O_3 , $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ は 20 mol% Fe_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2/3$ は 25 mol% Fe_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1$ では 30 mol% Fe_2O_3 付近でそれぞれ吸収ピークは収斂している。このことを塩基度から考えると、酸性が強い組成と考えられる $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2/3$ の系列に添加された Fe_2O_3 の大半が、network modifier として作用し、 $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})$ として存在していると推定される。一方、塩基性が強いと考えられる $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1$ の系列に添加された Fe_2O_3 は $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ 等の酸素錯陰イオンを形成し、珪酸陰イオンに作用しないものと推定される。

Fig. 7 Relation between the wave number of peak(Si-O) and Fe_2O_3 content.

また $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}, \text{RO})$ の比を考えると CaO-SiO_2 系では、2つの系列ともに $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}=1/2$ で吸収ピークは収斂し、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系では2つの系列ともに $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1$ で吸収ピークは収斂している。この組成での変化について Frischat ら⁽¹⁷⁾ は Fe イオンを含むアルカリ珪酸塩ガラスのメスバウアー効果の測定から、 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Na}^++1/2\text{Ca}^{2+})=1$ において Fe^{3+} イオンの isomer shift が変化することを認め、 Fe^{3+} の酸素配位数が変化する結果であるとしている。また $\text{Fe}^{3+}/(\text{Na}^++1/2\text{Ca}^{2+})<1$ の Fe^{3+} が少ない領域では酸素を 4 配位すると推定していることから、本実験でも Fe^{3+} の酸素配位数は $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ の比によって変化し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}=1/2$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$ の組成で、 Fe^{3+} の酸素配位数が変化し、 Fe_2O_3 が多くなると

$\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})$ が多くなり、珪酸陰イオンに network modifier として作用するものと推定される。

次に Fe^{3+} の酸素配位数の塩基度による変化を見るために、広い組成範囲でガラス化できる $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系で、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 2 元系および $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2+10 \text{ mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ の 3 元系を $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ の比を同一にして比較した赤外線吸収スペクトル図を Fig. 8 に示した。

Fig. 8 Infrared absorption spectra of $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10 mol%) glasses.

図において、(A)は $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1/4$ の 2 元系ガラスとその組成に 10 mol% Fe_2O_3 を添加したガラスの赤外線吸収スペクトルである。(A), (B), (C)……の順に $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ の比は大きくなっている。図から明らかのように(E), (D)の Na_2O が多い領域では、 Fe_2O_3 は珪酸陰イオンに大きな影響を与えないと考えられる。しかし(B), (A)のように SiO_2 が多くなると、 Fe_2O_3 は珪酸陰イオンに作用し、(A)では Fe_2O_3 10 mol% 添加により、 1060 cm^{-1} の立体鼓状が主体の珪酸陰イオンが $970\sim 990 \text{ cm}^{-1}$ のリング状の珪酸陰イオンになっている。

このように Na_2O の多い領域では Fe_2O_3 は珪酸陰イオンの形状に大きな作用を与えず、 Fe^{3+} は $\text{Fe}^{3+}(\text{tetr.})$ が大部分であると考えられるが、 SiO_2 の多い領域では network modifier として作用し、 Fe^{3+} は $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})$ の割合が増加したと推定される。

V. 結 言

(1) $\text{RO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{RO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系ガラス質の試料の赤外線吸収スペクトルから、 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ の主吸収帯は酸素配位数によ

り変化し、 $\text{Fe}^{3+}(\text{tetr.})-\text{O}^{2-}$ は $625\sim 665 \text{ cm}^{-1}$, $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})-\text{O}^{2-}$ は 580 cm^{-1} 付近に吸収ピークを示した。

(2) Fe_2O_3 は TiO_2 , Al_2O_3 と同様に両性酸化物で、 Fe^{3+} は酸素 4 配位 4 面体の中心 ($\text{Fe}^{3+}(\text{tetr.})$) と酸素 6 配位 8 面体 ($\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})$) の中心の双方に位置できると考えられる。

(3) $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})/\text{Fe}^{3+}(\text{tetr.})$ の比は塩基度と $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}, \text{RO})$ の比によって左右され、塩基性強い領域では $\text{Fe}^{3+}(\text{tetr.})$ が主であり、また Fe_2O_3 が増加し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}, \text{RO})$ の値が大きくなると $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})$ が増加する。

(4) 珪酸塩ガラス中の Fe_2O_3 も $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})$ と $\text{Fe}^{3+}(\text{tetr.})$ が塩基度や $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{CaO}, \text{Na}_2\text{O})$ の比によって左右される傾向を示し、 $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})$ は network modifier として作用し、珪酸陰イオンを切断すると考えられる。

(5) $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系に比べて $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系では塩基性であるため、 $\text{Fe}^{3+}(\text{tetr.})$ が多く存在し、珪酸陰イオンに大きな作用を示さないが、 Fe_2O_3 の増加に伴って $\text{Fe}^{3+}(\text{oct.})$ の割合が多くなり、珪酸陰イオンに network modifier として作用すると推定された。

文 献

- (1) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 金属学会誌, **40**(1976), 480.
- (2) 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 金属学会誌, **31**(1967), 1229.
- (3) 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 金属学会誌, **33**(1969), 442.
- (4) 森永健次, 伊藤恒男, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 金属学会誌, **38**(1974), 1065.
- (5) 中村 崇, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 金属学会誌, **39**(1975), 48.
- (6) R. Roy and P. T. Sarjeant: J. Amer. Ceram. Soc., **52**(1969), 57.
- (7) R. A. Schroeder and L. L. Lyons: J. Inorg. Nucl. Chem., **28**(1966), 1155.
- (8) P. Kanter and A. Revcolevschi, et al.: J. Mater. Science., **8**(1973), 1359.
- (9) R. Roy and P. T. Sarjeant: J. Amer. Ceram. Soc., **50**(1967), 500.
- (10) P. Tarte: *Physics of non Crystalline Solides*, North. Holland Pub. Co. (Amsterdam), (1965), 549.
- (11) J. Bock and C. J. Su: J. Amer. Ceram. Soc., **53**(1970), 69.
- (12) B. D. Saksena: Trans. Farad. Soc., **57**(1961), Part 2, 242.
- (13) 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉, 伊藤 尚: 溶融塩, **12**(1969), 151.
- (14) A. Dietzel: Z. Electrochemie, **48**(1942), 8.
- (15) H. J. Whitefield: Austral. J. Chem., **20**(1967), 859.
- (16) E. F. Riebling: J. Amer. Ceram. Soc., **51**(1968), 43.
- (17) G. H. Frischat and G. Tomandl: Glastechn. Ber., **42**(1969), 182.
- (18) F. Danchill and R. Roy: Z. Krist., **111**(1959), 462.