

# 高温ガラス融体中の多価金属イオンの スペシエーション

愛媛大学工学部応用化学科

山下 浩・前川 尚

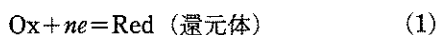
## Speciation of multivalent metal ions in high-temperature glass melts

Hiroshi Yamashita, Takashi Maekawa

Department of Applied Chemistry, Ehime University

### 1. はじめに

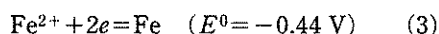
溶液中の溶存化学種の形態別定性・定量を行うことをスペシエーションという。この場合、特に *in situ* な分析法が必要である。溶液中にある種の金属イオン Ox (酸化体) が溶存しているとする。この溶液に電極を挿入し、電位をかける。するとある電位  $E$  において式(1)の反応に相当する電流が流れる。



この電気化学反応の平衡条件を表す式を一般にネルンストの式といい、式(2)で表される。

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln a_{\text{Red}}/a_{\text{Ox}} \quad (2)$$

ここで、 $E^0$  は標準酸化還元電位と呼ばれる量で、酸化還元のされやすさを表す物質に固有の値である。また、 $R$ ,  $T$ ,  $F$ ,  $a$  はそれぞれ気体定数、絶対温度、ファラデー定数、活量である。一例として、鉄の酸化還元を考えてみる。



であり、これよりも正電位側では  $\text{Fe}^{2+}$  が安定であるので、電子移動は起こらない。一方負電

位側では Fe が安定なので式(3)の還元反応が進行する。物質に応じて電極との間で電子を受け渡す電位が異なるため電位の変化に応じた電流値を測定することで、特定の物質の量を測定することができる。これがボルタンメトリーと呼ばれる分析手法であり、*in situ* な分析が可能である。これまでは水溶液系での話であるが、ガラス製造現場においてもスペシエーションが重要となってくる。例えば、色ガラスの色調は添加した遷移金属イオンの価数によって変化し、これらの金属イオンの存在量は、ガラス融液の温度、組成、雰囲気ガスによって変化する。またガラス形成時の清澄剤としてアンチモンやヒ素イオンが用いられてきているが、これらイオンの酸化還元平衡が清澄作用と密接に関わっている<sup>1),2)</sup>。従って、ガラス熔融状態での *in situ* なスペシエーションが必要となってくる。ここでは、ボルタンメトリーによるガラス融液中の多価金属イオンのスペシエーションについて概説する。

### 2. 装置及び測定法

式(3)の  $E^0 = -0.44 \text{ V}$  の値は、標準水素電

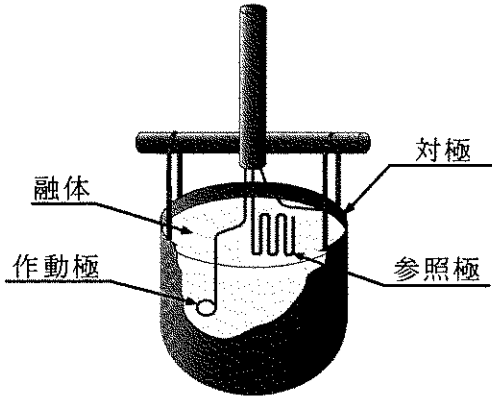


図1 測定用セル

極を参照電極とし、これを基準としたものである。高温のガラス融液中において、参照極として何がよいのか。測定用セルの概要を図1に示す。参照極は式(4)の反応に应答するもので、気・液・固界面を広くとるように



融液表面で折り曲げた白金線を用いている。これにより高温状態下でも、雰囲気ガス等に対しても良好に应答し、再現性も良い<sup>3),4)</sup>。作動極は先端をループ状とした白金線を融体に浸したものである。また白金ルツボ自体を対極とした。初期電位から、参照極から測った作動極の電位が一定速度で変化するように、作動極と対極との間に電圧をかけ、そのときの電流を読みとり、電流—電位曲線が得られる。実際の測定の際には、走査電位に一定の高さのパルス状電圧をかけ、パルス重畳前後の電流の差を読みとる微分パルスボルタンメトリーにより主に測定する。

### 3. 電流—電位曲線

図2は  $16Na_2O \cdot 10CaO \cdot 74SiO_2$  (モル比) 融体に、0.5 mol% の  $Sb_2O_3$  を添加し、酸素1気圧雰囲気下で得られた電流—電位曲線である。式(4)で決まる参照極の電位に対して、作動極の電位 ( $E$ ) を負電位側に掃引していくと酸化

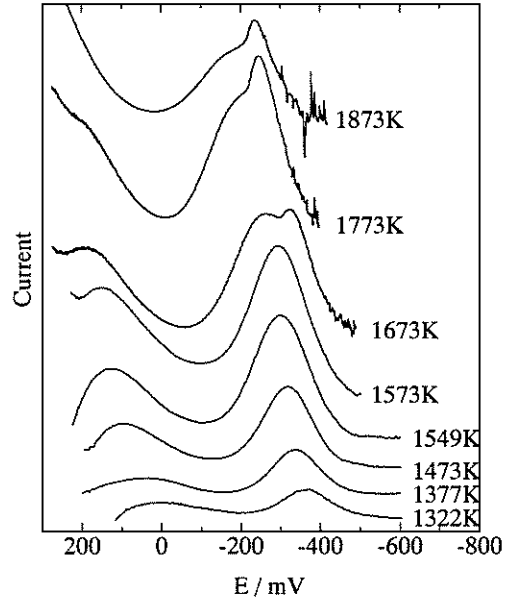
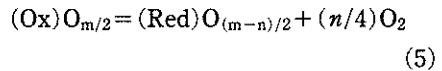


図2 酸素分圧  $1.013 \times 10^5$  Pa 下での  $16Na_2O \cdot 10CaO \cdot 74SiO_2 \cdot 0.5Sb_2O_3$  融体の微分パルスボルタモグラムの温度依存性

体イオンは還元されて還元体イオンになり、このとき電流が観測される。酸素分圧1気圧の下で、式(1)と式(4)を組み合わせると水溶液系で得られたものと同様に、 $E$  は式(2)で表すことができる。ここで  $E^0$  は式(5)の反応の自由エネルギー変化 ( $\Delta G^0$ ) と結びつけられる。



$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (6)$$

ここで、 $E=0$  が達成されるなら、電流—電位曲線のピーク電位 (厳密には半波電位 ( $E_{1/2}$ )) は

$$E_{1/2} = E^0 + (RT/4F) \ln (D_{Red}/D_{Ox}) \quad (7)$$

となる。ここで、 $E^0$  は式量電位といい、式(2)の活量を濃度で表したものになる。 $D$  は拡散係数である。拡散係数の比が組成によって変化しないならば半波電位が負になるほど酸化体の濃度は増す。

さて、図2の電流—電位曲線を見てみよう。0 mV 付近 (第1ピーク) 及び -350 mV 付近

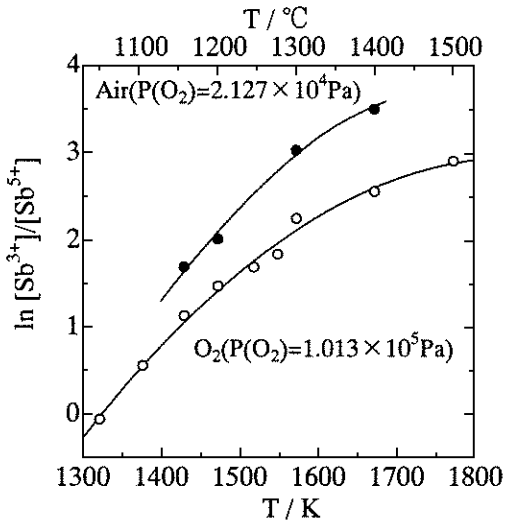


図3  $[\text{Sb}^{3+}]/[\text{Sb}^{5+}]$  濃度比と温度との関係

(第2ピーク)の概ね二つのピークが観察された。詳細は省略するが、電流-電位曲線のシミュレーションにより、これらのピークがどのイオンの酸化還元平衡に起因するのかが分かる<sup>5)</sup>。第1ピークについては2電子還元、第2ピークについては3電子還元のシミュレーションと得られた電流-電位曲線が良く一致した。これらのことから、それぞれ  $\text{Sb}^{5+}$  から  $\text{Sb}^{3+}$  への、 $\text{Sb}^{3+}$  から  $\text{Sb}^0$  への還元反応が作動極で起こっていることが明らかとなった。また、これらのピーク電位は温度の上昇と共に正電位側にシフトした。このことは、温度上昇と共に低原子価のイオンの存在割合が大きくなっていることを示唆している。第1ピークについて、温度と  $[\text{Sb}^{3+}]/[\text{Sb}^{5+}]$  比との関係を図3に示す。温度の上昇と共に、 $\text{Sb}^{3+}$  の割合が大きくなっていることが分かる。また雰囲気ガスを変えた場合、酸素分圧  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  と  $2.127 \times 10^4 \text{ Pa}$  では、酸素分圧が小さい方が、 $\text{Sb}^{3+}$  の割合が大きくなっていることが分かる。

-350 mV 付近のピークについては、1673 K から2つのピークの合波として観察された。このような曲線は、水溶液系でも見られる。図4は、硝酸-ヒドロキノン混合溶液中の  $\text{U}^{6+}$

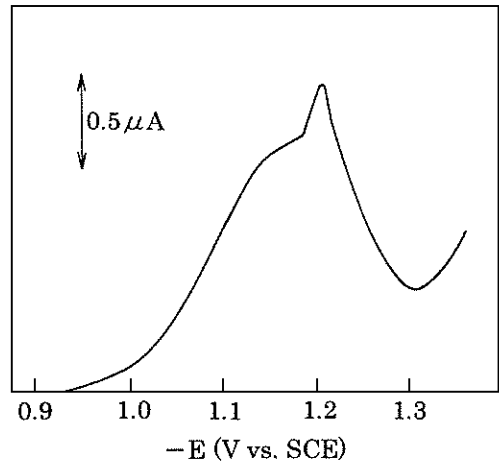
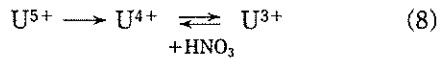


図4 硝酸-ヒドロキノン混合系での  $\text{U}^{6+}$  の微分パルスボルタモグラム  
 $[\text{U}^{6+}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , [ヒドロキノン] =  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , [硝酸] =  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 25°C

の微分パルスボルタモグラムである<sup>6)</sup>。これは、式(8)に示すように、硝酸共存による接触波が生じたためであると結論できた。



ガラス融液中でも同様のボルタモグラムが観察されるわけであるが、これも、作動極への  $\text{Sb}^0$  の析出に伴う電子伝導による接触波ではないかと考えているが、まだ確証が得られていない。また、この合波の負電位側において、1673 K からノイズが観察される。これは作動極に析出した  $\text{Sb}^0$  が、蒸発するためではないかと考えられる。

#### 4. まとめ

ボルタンメトリーといえば、25°Cにおける水溶液での測定を思い浮かべるのではないであろうか。しかし、ガラスも高温状態では融液であり、導電性があるためボルタンメトリーが可能である。装置を工夫しさえすれば、水溶液と変わらない測定ができる。しかし、水溶液に比

表1 ガラス熔融温度と ICP 測定によるアンチモン残存量との関係

熔融温度 K	熔融時間 h	Sb 含有率 mol%	残存率 %
1377	132	0.497	99.4
1473	95	0.489	97.8
1773	36	0.286	57.2
1873	21	0.247	49.4

べて粘性が高いため、平衡に達するまで少々時間がかかる。我々は、サンプルを 24 時間一定温度に保った後、測定をしている。この融液を急冷することによりガラスが得られるわけであるが、上述のように、微量添加した遷移金属イオンの酸化還元状態の把握が、製品として得られるガラスの品質を左右することになる。ヒ素イオンは言うに及ばず、アンチモンイオンも慢性毒性評価を重視した水道水質基準では、監視項目という区分ながら指針値  $2 \mu\text{g}/\text{l}$  という厳しい基準が設けられるようになった。表 1 は、ガラス製造工程において、熔融温度と熔融時間によりどれだけのアンチモンが揮発するものか

見たものである。1377 K ではほとんど揮発しないアンチモンも、1873 K になると熔融時間 21 時間で 50% 以上が損失している。これらのことから、清澄剤として有用なアンチモンイオンの使用に規制が設けられることも考えられ、新たな清澄剤の探索法としてのボルタンメトリの重要性は大きいものがある。

#### 参考文献

- 1) R. Pyare, S. P. Singh, A. Singh and P. Nath, *Phys. Chem. Glasses*, 23, 158-68 (1982).
- 2) 山下 浩, 前川 尚, *NEW GLASS*, 11, 19-22 (1996).
- 3) T. Yokokawa, K. Kawamura and S. Denzumi, *Trends in Electrochem.*, 1, 71-89 (1992).
- 4) 森田敏文, 山下 浩, 前川 尚, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 102, 419-23 (1994).
- 5) J. Osteryoung and J. J. O'Dea, in *Electroanalytical Chem.*, ed. A. J. Bard, Vol. 14, Decker, New York, 209-308 (1986).
- 6) 野崎 亨, 山下 浩, 山元友尚, *日本化学会誌*, 1989, 2035-2038 (1989).