

ガラス融体のボルタンメトリ

愛媛大学大学院理工学研究科

山下 浩

Voltammetry in Glass Melts

Yamashita Hiroshi

Ehime University Graduate School of Science and Technology

1. はじめに

「温故知新」。ふるきをたずねて新しきを知る。孔子は、たずねるに「尋」を用いていない。「温」には、なべでコトコト煮るという意味がある。じっくり煮込んで出たうまみ成分を利用することにより、おいしい料理を作ることができるのである。これまで得られてきた事象をじっくり熟考し、そこから得られるエッセンスを利用して、新しい事実を見出していくのである。

「温」よりもさらに高い温度領域において得られる酸化物溶融体は、高温でのみ実現できる非水系融体であり、製鋼精錬のスラグ、ガラスさらには地球内部のマグマなどが関係する。このような融体では、網目形成酸化物である SiO_2 や B_2O_3 などによる Si-O 、 B-O 結合が網目修飾酸化物である Na_2O などによって切断されるという反応が起こっており、その構造は、構成成分の種類や濃度によって網目が発達した粘性の高い融体から、電解質溶液と考えてよいイオン性融体まで様々である。これら融体を急冷することによりガラスが得られるが、高い粘性のため原料由来によって発生した泡はなかなか抜けにくく、融体中に残った微少な泡を除くこと

は必要不可欠な技術である。泡の除去（清澄）には清澄剤が用いられる。これには多価金属の酸化物や硫酸ナトリウム（亡硝）などが用いられ、清澄剤の酸化還元、分解に伴うガス発生を利用するもので、水溶液における pH-ポテンシャルダイアグラムと同一の考えが成り立ち、ガラス融体の酸・塩基度に大きく依存する。

酸化アンチモンは清澄剤として利用されている。融体中に融けたアンチモンイオンの酸化還元は次式で書くことができる。



平衡定数を K とおくと

$$K = a(\text{Sb}^{5+})a(\text{O}^{2-})/a(\text{Sb}^{3+})p(\text{O}_2)^{1/2}$$

ここで、 a は活量、 $p(\text{O}_2)$ は酸素分圧である。 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} の濃度比 $[\text{Sb}^{5+}]/[\text{Sb}^{3+}] = R$ は次のようになる。

$$R = K(\gamma[\text{Sb}^{3+}]/\gamma[\text{Sb}^{5+}])p(\text{O}_2)^{1/2}/a(\text{O}^{2-})$$

γ は活量係数である。これは温度、アンチモンイオンのトータル量に依存する。酸化物イオンの活量 $a(\text{O}^{2-})$ は塩基度をあらわす尺度となる。 R は一定酸素分圧のもとでは塩基度が高い融体ほど大きくなるのがボルタンメトリによって裏づけされている¹⁾。このことは、 $\gamma[\text{Sb}^{3+}]/\gamma[\text{Sb}^{5+}]$ が $a(\text{O}^{2-})$ の増大を打ち消すだけ大きくなることを意味する。融体の塩基度が増すにつれ Sb^{5+} の活量係数が低下する。別の意味で言えば、高原子価イオンは Si^{4+} と同様

〒790-8577 松山市文京町 3

TEL 089-927-9935

E-mail : yamashita.hiroshi@eng.ehime-u.ac.jp

に網目形成イオンとして存在するのである。つまり Sb^{5+} イオン (Sb_2O_5) は強い酸である。

液晶ディスプレイガラスに代表される無アルカリガラスでは、アルカリ含有ガラスに比べて粘性が高く、高温で溶融が行われる。したがって無アルカリガラスでは、1200~1300°C でガラス化反応が起こり、1400°C 以上の高温で、脱泡、均質化が行われる。このため、1200~1600°C 程度で清澄ガスを発生させることができる清澄剤が必要となる。 Sb_2O_5 は 1200~1300°C 付近で Sb_2O_3 に変化する際に清澄ガスを放出し、 SnO_2 は 1400°C 以上で SnO に変化する際に清澄ガスを放出する。このように近年の機能性ガラス製造工程においては、清澄剤として求められる機能はより高度化している。本稿では、著者の最近の研究例を述べる。

2. 装置及び測定法

測定用セルの概要を図1に示す。参照極は、気・液・固界面を広くとるように融体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回答し、再現性も良い^{1),2)}。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



図1 測定用セル

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により主に測定した。

3. 電流—電位曲線

著者は以前、硫酸ナトリウムを含んだガラス融体中の微分パルスボルタンメトリを行った³⁾。ホウ酸塩系ガラスでは、-450 mV 付近の第1ピークと -650 mV 付近の第2ピークの2つのピークが観察され、温度上昇とともに両ピークとも正電位側にシフトし、第1ピークの高さは減少し、第2ピークの高さは増大していった。このことは、温度の上昇とともに SO_2 の存在割合が増大していくことを示している。ホウ酸ナトリウム塩系融体中に、硫酸ナトリウムと Sb_2O_5 を同時添加した際の微分パルスボルタモグラムを図2に示す。 $\text{Na}_2\text{O} = 37.5 \text{ mol\%}$ にお

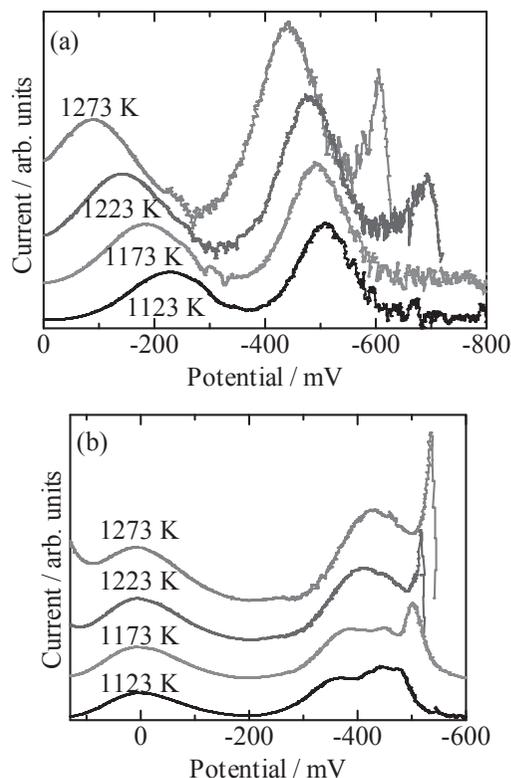


図2 Na_2SO_4 - Sb_2O_3 同時添加時の温度依存性
(a) : $62\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 37.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.25\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0.25\text{Na}_2\text{SO}_4$
(b) : $77\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 22.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.25\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0.25\text{Na}_2\text{SO}_4$
(組成は、それぞれ mol% で表している)

いては、 $-100\sim-200$ mV の第1ピーク、 $-450\sim-550$ mV の第2ピーク、 $-600\sim-700$ mV の第3ピークの3つのピークが観察され、温度上昇にともなっていずれも正電位側にシフトした。また、ピークフィッティングの結果、第1ピークは Sb^{5+} から Sb^{3+} への還元ピーク、第2ピークは Sb^{3+} から Sb^0 への還元ピーク、第3ピークは、 SO_2 から S^0 への還元ピークであることがわかった。また、ガス発生によると見られるスパイク状の波形が観察された。 $\text{Na}_2\text{O}=22.5$ mol%では、 0 mV 付近の第1ピークにはあまりシフトは見られず、 -400 mV 付近の第2ピークは温度の上昇とともに負電位側にシフトした。この原因についてはまだ解明できていないが、 Sb^{3+} から Sb^0 への還元反応が進行する際、硫酸ナトリウムが共存することにより Sb^0 への還元反応がさらに進むことが考えられる。今後は、このような硫酸ナトリウムと Sb_2O_3 同時添加系における酸化還元挙動を詳細に検討し、さらにラマン分光や固体NMR測定により、硫黄の存在状態やガラス構造と酸化還元挙動の関係について見ていく。

4. おわりに

製品としてのガラスの材料評価をする際、溶融段階で評価できれば有用である。in situ な分析法であるボルタンメトリは、溶融状態でガラスの塩基度が評価でき、また新たな清澄剤開発においても極めて有用な分析手法である。昨今、学の領域において、ガラス産業に近い立場で高温状態を研究する研究者は少なくなっている。しかし、今回の硫酸ナトリウムと Sb_2O_3 同時添加系でみられる特異な酸化還元挙動が観察されることから、清澄剤の探索という視点からもこれらの挙動を少しずつ解明していくことが必要であろう。また、リサイクルという観点からもガラス産業において進めなければならないことは数多くあり、それらへの寄与も念頭に置いて研究を進めていきたい。

参考文献

- 1) 森田敏文, 山下 浩, 前川 尚, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 102, 419–23 (1994).
- 2) T. Yokokawa, K. Kawamura and S. Denzumi, *Trends in Electrochem.*, 1, 71–8 (1992).
- 3) H. Yamashita, S. Yamaguchi, M. Yokozeki, M. Nakashima and T. Maekawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 107, 895–900 (1999).