

ガラス融液の酸化還元と清澄作用

Redox and Fining of Glass Melts

前川 尚

Takashi MAEKAWA

The differential pulse voltammetry was applied to glass melts containing antimony ions. The experiments were performed in an atmosphere controlled reaction tube heated by MoSi₂ or SiC electric furnace. Three electrodes were immersed into a platinum reaction cell. The electrode reactions are expressed by,



The half wave potential ($E_{1/2}$) is expressed by the following equation under 1.013×10^5 Pa oxygen pressure.

$$E_{1/2} = (RT/2F) \ln [\text{Sb}^{5+}] / [\text{Sb}^{3+}].$$

$E_{1/2}$ increases to positive side with an increase in temperature. At 1300K $E_{1/2}$ across 0 V, which means $[\text{Sb}^{5+}] / [\text{Sb}^{3+}] = 1$. At higher temperature, i.e. 1800K, it is expected that antimony ion presents predominant as Sb^{3+} . The oxygen gas evolution is conducted by the refining reaction: $\text{Sb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2\uparrow$ which occurs during the heating period. Effective evolution of oxygen bubbles supports the rise of bubbles originated from the starting material in glass production.

Key-words: Redox, Glass melts, Fining, Antimony ion

1. はじめに

酸化物融体の構造や物性を調べることは、高温でのみ得られる非水系液体の物理化学の分野で興味ある研究課題であるが、工業的にもガラス形成の際の指針を得るためにも欠かせない研究課題である。たとえば、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する。この値は、ガラス融液の温度、種類（塩基度）、雰囲気酸素分圧によって変化する。オプトエレクトロニクス材料をはじめとする機能性材料創製分野におけるガラス材料の占める役割は大きい。機能性発現の機構やガラス構造の微視的解明もNMRをはじめとする分光機器の適用で着々と明らかになってきている。これら新しいガラスの作成においてはゾル-ゲル法が一部適用されているものの、主流は原料の溶融、脱泡（清澄）、冷却というオーソドックスなかたちで行われている。光学ガラスの場合、ガラス形成時における微小泡の除去が問題になっている。泡の除去（清澄）には清澄材が用いられる。これには多価金属の酸化物や硫酸ナトリウムなどが用いられる。これら清澄材の酸化還元に伴うガス発生を利用するもので、ガラス融液の酸塩基度に大きく依存する。この一見単純な過程と見られる清澄現象であるが、融液の化学を理解する上で重要なキーポイントを与えてくれる。筆者は平成16年度日本セラミックス協会の学術賞を頂いた。業績として「酸化物系ガラス及び融液の化学反応と塩基度概念による評価の研究」である。この報告ではその一部である融液について、酸化還元と清澄作用を例にその一端を紹介する。

原稿受理 平成16年10月29日

2. ボルタンメトリー

水溶液中にある種の金属イオン Ox (酸化体) が溶解しているとする。この溶液に電極を入れ、電位をかけたとき、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。



ここで、 n は電極反応に関与する電子数である。この電気化学反応の平衡条件を示す式を一般に Nernst 式といい、式 (2) で表される。

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln a(Ox) / a(Red) \quad (2)$$

ここで、 E^0 は標準酸化還元電位と呼ばれ、酸化還元のされやすさを表す物質に固有な量である。また R, T, F 及び a はそれぞれ気体定数、絶対温度、ファラデー定数ならびに活量である。 E^0 の値は水溶液の場合標準水素電極を参照電極とし、これを基準に表される。例えば Fe^{3+}/Fe^{2+} の場合は $-0.44 V$ である。高温のガラス融液の場合、標準水素電極は使用できないので、その代わりに参照電極を工夫しなければならない。幸いにも、ガラス融液は共通成分である酸化物イオンが種々の陽イオンと再配列の反応を起こしている電解質溶液とみなせる。したがって、水溶液と同様の電

学的方法が適用できる。測定用セルの概要を図 1 に示している。参照極は(3) 式にあるように融液内の酸化物イオンと気相中の酸素ガスとの間の反応を利用している。



このために、気・液・固界面を広くとるように融液界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酸素ガスの分圧に応じ良好に応答しかつ再現性も良いことを確認している。作動極は先端をループ状とした白金線を融液に浸している。対極としては白金るつぼ自体としている。このセルを高純度アルミナ 4 つ孔管に固定している。3 本の電極は溶接した白金リード線によって電気炉外部に導かれている。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位をかけ、そのときの電流を読みとり、電流-電位曲線を得る。実際の測定には、走査電位に一定の高さのパルス状電位をかけ、パルス重畳前後の電流をよみとる方法、つまり微分パルスボルタンメトリーにより測定を行っている。なお、融液系の場合(3) 式により作動極と参照極の間の電圧は酸素分圧ならびに融液の酸化物イオンの活量に依存する。酸素分圧 1 気圧下では、(1) 式と (3) 式を組み合わせることで、水溶液系で得られたものと同様に E を取り扱うことができる。ここで E^0 は (4) 式の反応の自由エネルギー変化と結び付けられる。



具体的にアンチモンイオンの場合は



となる。作動極と参照極の間の電圧 E は(2)式と類似の式となる。

$$\begin{aligned} E &= E^0 + (RT/2F) \ln a(Sb^{5+}) / a(Sb^{3+}) + (RT/2F) \ln a(O^{2-}) + (RT/4F) \ln p(O_2) \\ &= E^0 + (RT/2F) \ln ([Sb^{5+}]/[Sb^{3+}]). \end{aligned} \quad (5)$$

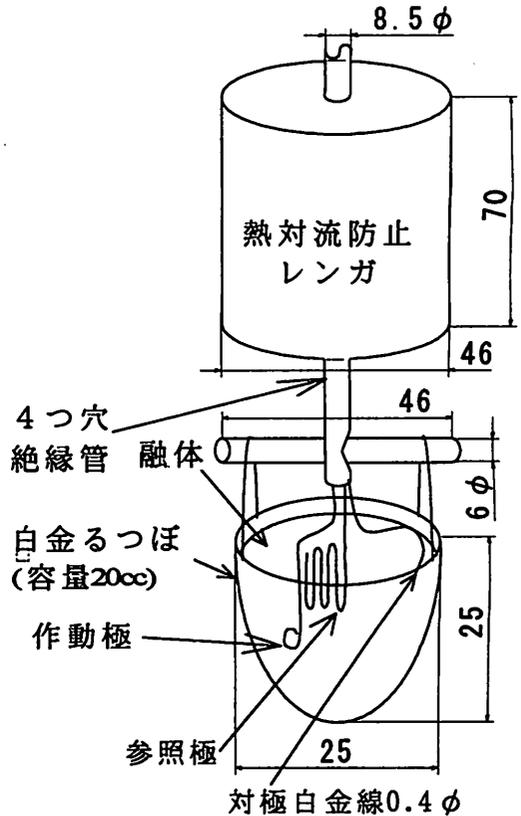


図 1 セルの略図

ここで $a(O^{2-})$ は O^{2-} の活量である。括弧付きの $[I]$ は化学種 I の濃度である。形式電位, $E^{\circ'}$ は酸化還元種の濃度比以外の全ての項を含んでおり溶媒の塩基度や雰囲気中の酸素分圧に依存する。半波電位と形式電位の間関係は次のようになる。

$$E_{1/2} = E^{\circ'} + (RT/2F) \ln [D(Sb^{3+})/D(Sb^{5+})]^{1/2} \quad (6)$$

$D(Sb^{3+})$ と $D(Sb^{5+})$ は Sb^{3+} と Sb^{5+} の拡散係数である。もし Sb^{3+} の拡散係数が Sb^{5+} の拡散係数と等しいと仮定するならば微分パルスボルタメトリーで得た半波電位, $E_{1/2}$ は形式電位を与える。

3. 電流—電位曲線

図2はソーダ石灰系ガラスの典型的な組成である $16Na_2O \cdot 10CaO \cdot 74SiO_2$ (モル比) ガラス融液に0.5%のアンチモンイオンを添加し、酸素1気圧雰囲気下で得られた電流—電位曲線の一例である。(3)式で決まる参照極の電位に対して、作動極の電位 (E) を負電位側へ掃引していくと酸化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。図2の電流—電位曲線では0 mV 付近(第一ピーク)及び-350 mV 付近(第二ピーク)の二つのピークが観測されている。この電流—電位曲線は数値的にシミュレーションでき、第一ピークは2電子反応 ($n=2$) 第二ピークは3電子反応 ($n=3$) で表現可能となる。つまり第一ピークは Sb^{5+} から Sb^{3+} への、第二ピークは Sb^{3+} から 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になっている。

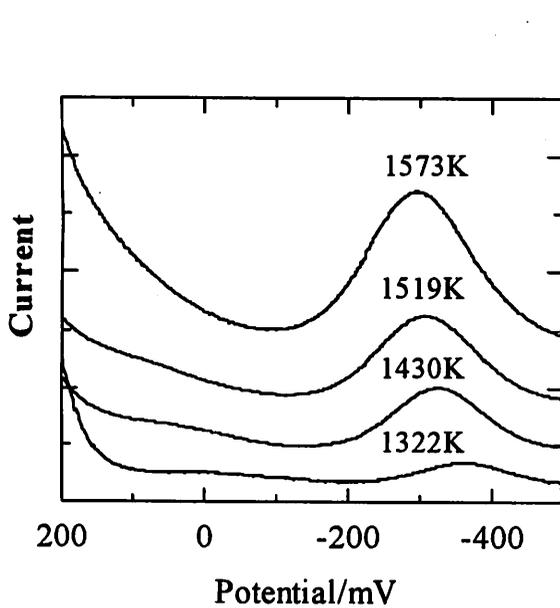


図2. 電流—電位曲線の温度依存性

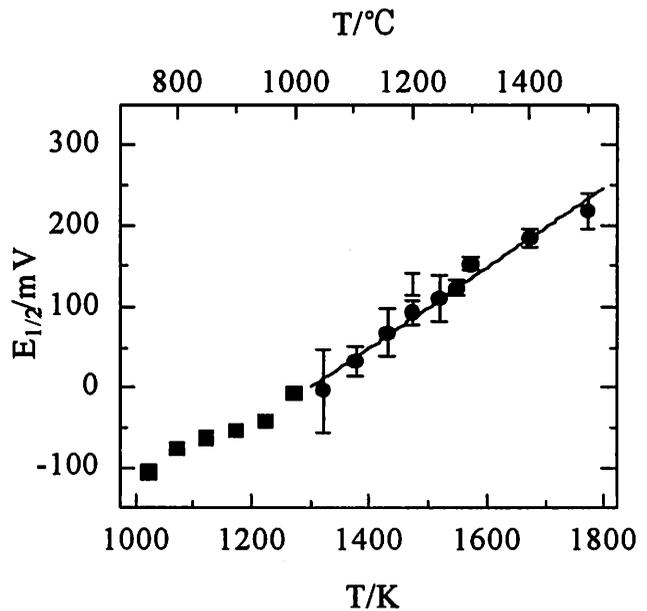


図3 半波電位の温度依存性

また、これらのピーク電位は温度の上昇と共に正電位にシフトしている。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意味する。なお、第一ピークについては溶媒(アンチモンイオンが含まれないガラス融液)の電流—電位曲線を差し引くことにより、ピーク位置が明確になる。図3はピーク電位にパルス高を補正して求めた半波電位と温度の関係を示している。1300K付近で半波電位がゼロを横切っているのがわかる。なお、図中の●印は原料に市販の試薬を利用し調整したものであり、■は同じ組成のカレットを利用したものである。両者に違いは見られない。カレットは参考文献にあるニューガラスフォーラムが中心となりガラス融液の物性評価のために作成した、標準試料でもある。

4. 清澄作用について

ガラス溶融時には原料の分解、気相ガスの混入などにより多くの泡が融液内に存在する。大きな泡はストークスの法則にあるように融液内を上昇し気相へ抜けるが、小さな泡は融液内部に残存する。アンチモンやひ素イオンの場合にはこれらイオンの酸化還元平衡の温度変化を巧みに利用していることがわかる。酸化還元平衡は温度上昇とともに還元方向へ移動する。このとき発生する酸素ガスが小さな泡の上昇を促進させる。一方、ガラス形成のための温度を下げると平衡は酸化方向へ移り、まだ残存している酸素ガスを取り込んでガラス骨格に入り込む。アンチモンの場合、半波電位がガラス製造の作業温度領域で0 Vを通過する。このことは酸化体と還元体の濃度比が1に近いこと。つまり、融液の温度範囲で極端に還元側、あるいは酸化側に偏っておらず温度変化によって効果的に酸素ガスを吸収、発生できるため清澄剤として適しているものと考えられる。ただしこの場合も融液内のガスと気相との交換が早いことが前提であり、実際の操業ではこのような考えが当てはまるかは、酸素ガスの溶解量などを求めてみる必要がある。

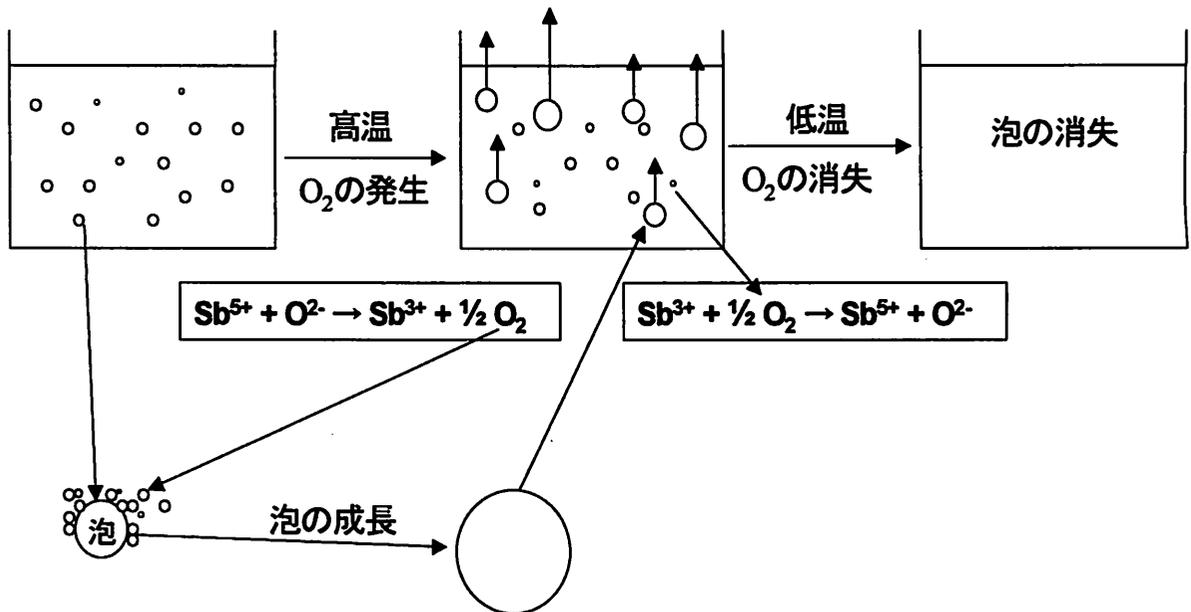


図4 アンチモンイオンによるガラス融液の清澄作用の模式図

5. まとめ

融体の酸塩基や酸化還元などの研究は時間がかかり、かつ地味な仕事である。華々しい材料開発の影に隠れて、ともすれば敬遠しがちな課題でもある。高温ガラス融液の研究はガラス製造現場においては必須の課題でもある。高温でのみ実現できる融液ということで、物理化学的にも興味ある。地球内部状態（マグマ）に研究にも直結するものであり、古くて新しい研究課題でもある。清澄剤として使用されてきたアンチモンは毒性が高く、今後は使用を制限されよう。新しい清澄剤の探索が急務になっている。

参考文献

- [1] T. Maekawa : Chemical Reactions Occurred in Oxide Glasses and Their Melts and Evaluation by Acid-Base Concept : NMR Investigation of Multi-Component Silicate Glasses, *Journal of Ceramic Society of Japan*, Vol. 112, pp. 467-471, 2004
- [2] H. Yamashita, S. Yamaguchi, R. Nishimura and T. Maekawa : Voltammetric Studies of Antimony Ions in Soda-lime-silica Glass Melts up to 1873 K, *Analytical. Science*, Vol. 17, pp. 45-50, 2001
- [3] M. Yokozeki, T. Moriyasu, H. Yamashita and T. Maekawa : Electrochemical Studies of the Redox Behavior of Antimony Ions in Sodium Borate and Silicate, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 202, pp. 241-247, 1996
- [4] 山下 浩、前川 尚：金属イオンの酸化・還元平衡と清澄作用、*New Glass*, Vol. 11, pp.19-22, 1996
- [5] 山下 浩、前川 尚：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、*New Glass*, Vol. 15, pp.37-40, 2000
- [6] 前川 尚：酸化還元電位の評価技術に関する研究開発，新エネルギー・産業技術総合開発機構研究受託研究報告書—新規産業支援国際標準開発事業，ニューガラス高温物性の評価方法の標準化，日本規格協会，ニューガラスフォーラム，1999，2000 and 2001