

ケイ酸塩ガラス融液における酸化還元平衡のガラス組成依存性

(滋賀県大・工¹, 日本電気硝子(株)²) ○吉田智¹・須藤隆彦¹・加藤光夫¹・
菅原透¹・松岡純¹・三浦嘉也¹・紀井康志²

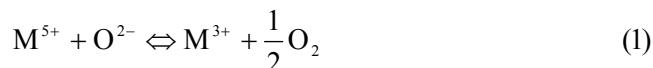
The Effect of Silicate Melt Composition on Redox Behaviors of Multivalent Ions / (U. Shiga Pref.¹, Nippon Electric Glass Co., Ltd.²) Yoshida, S.¹, Sudo, T.¹, Kato, M.¹, Sugawara, T.¹, Matsuoka, J.¹, Miura, Y.¹, Kii, Y.² / Redox behaviors of antimony or arsenic ions in 16Na₂O-10RO-74SiO₂ (mol%, R = Mg, Ca, Sr, Ba) glass melts were investigated by differential pulse voltammetry. The redox ratios of each ion in every glass composition at a given temperature were estimated from the peak potentials in each voltammogram. With increasing temperature, the redox equilibria shift to reduced states. The [Sb³⁺]/[Sb⁵⁺] and [Sb⁰]/[Sb³⁺] ratios for Ba containing glass is larger than those for Ca or Sr containing glasses. It is not the case for arsenic ions in these glasses. It is suggested that the redox states of multivalent ions in silicate melts are affected not only by the basicity of melt but also by the stability of complex ion in the melt.

E-mail: yoshida@mat.usp.ac.jp

【緒言】

ガラス製造プロセスにおいて、ガラス融液の均質化と脱泡を目的とする「清澄過程」は、高品質なガラス製品を作製するために極めて重要な過程の一つである。この清澄過程では、粘度の高いケイ酸塩ガラス融液を高温で長時間保持する必要があるので、多くのエネルギーが消費されている。ガラス製造で消費されるエネルギーを低減するためにも、また、より高効率のガラス製造プロセスを開発するためにもガラスの清澄過程の十分な理解が求められている。

ガラスの清澄のために、様々な清澄剤が用いられてきた。アンチモンイオンやヒ素イオンは、ガラス融液中で(1)式に示す酸化還元反応により、酸素を放出あるいは吸収する。昇温時には、(1)式の反応が還元側に進行し、発生する酸素は融液中の気泡を取り込み、気泡径の増大により気泡を浮上させて脱泡が進行する。逆に、降温時には気泡内の酸素が融液に取り込まれ、気泡は収縮・消滅する¹⁾。



ここでMは、SbあるいはAsを表している。これらイオンの高温融液中の酸化還元比に関する報告はあるが、ガラス融液の化学組成が酸化還元比に与える影響に着目した研究は少ない。

本研究では、電気化学的手法（微分パルスボルタントリー）を用いて、種々のケイ酸塩ガラス融液中でアンチモンイオンおよびヒ素イオンの酸化還元比を決定し、そのガラス組成依存性を評価することを目的としている。

【実験】

測定対象としたガラスは、16Na₂O-10RO-74SiO₂-0.1Sb₂O₅ or -0.1As₂O₅ (mol%, R = Mg, Ca, Sr, Ba)である。アンチモンイオンおよびヒ素イオンの酸化還元比は、微分パルスボルタントリーにより酸化還元電位を求ることで決定した²⁾。ガラス融液を950~1300℃の各温度で8時間以上保持した後、ボルタモグラムを測定した。作用極、参照極は白金線（直径0.6mm）とし、参照極はガラス融液との接触面積を大きくするために折り曲げた形状にした。図1に測定セルの写真と模式図を示す。試料ガラスを入れる白金坩堝（直径45mm、高さ35mm）自体を対極電極として用いた。参照極における(2)式の反応を基準として作用極の電位を掃引し、作用極-対極間に流れる電流を測定した。

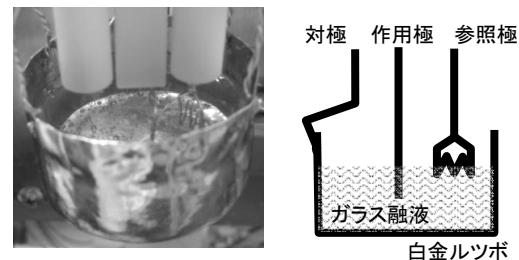


Fig. 1 Schematic and photo of the cell for voltammetry.

【結果と考察】

図2(a)-(b)に、ボルタモグラムのピーク電位から求めた $[Sb^{3+}]/[Sb^{5+}]$ 比および $[Sb^0]/[Sb^{3+}]$ 比の温度依存性を示す³⁾。 $[Sb^{3+}]/[Sb^{5+}]$ 比については、高温でバックグラウンドの電流が大きくなり、ピーク電位の決定が困難であったため、1150°C以下のボルタモグラムを用いて決定した。一方、図2(c)-(d)は、 $[As^{3+}]/[As^{5+}]$ 比および $[As^0]/[As^{3+}]$ 比の温度依存性である。すべてのガラス組成において、アンチモンイオンとヒ素イオンの酸化還元平衡は、温度上昇とともに還元側にシフトすることが分かった。また、アンチモンイオンとヒ素イオンでは、アンチモンイオンの方が還元体の存在比が大きいことが分かった。アンチモンイオンは、Mgガラス、Caガラス、Srガラスの順に還元体の割合が小さくなる。しかしながら、Baを含むガラスでは、Caガラス、Srガラスに比べて還元体の存在比が大きく、これはガラス融液の平均的な塩基度から説明することができない。一方、ヒ素イオンについては、アンチモンイオンのようなBaガラスにおける[還元体]/[酸化体]比の特異性が認められない。

[還元体]/[酸化体]比が、ガラスの平均的な塩基度の序列と異なるという結果は、アルカリ金属イオンの種類を変化させたケイ酸塩ガラス融液中の鉄イオンについても報告されている⁴⁾。ケイ酸塩ガラス融液中の多価イオンの酸化還元比は、ガラス融液の平均的な塩基度のみではなく、融液中の錯イオン⁵⁾の安定性のような他の因子が影響を与えることを示唆している。アンチモンイオンは、ケイ酸塩ガラス融液中で SbO_6^{7-} および SbO_3^{3-} として存在していると予想され、ヒ素イオンは AsO_4^{3-} や $As_2O_7^{4-}$ および AsO_2^- として存在していると考えられる^{5), 6)}。本研究の結果は、 SbO_6^{7-} イオンの融液中の安定性に、カチオンの電場強度が関係していることを示唆するものである。

【参考文献】

- 1) H. Yamashita *et al.*, *Anal. Sci.* **17** (2001) 45. 2) E.P. Parry, R.A. Osteryoung, *Anal. Chem.* **37** (1965) 1634. 3) 吉田ら, 第49回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2B12. 4) 西村ら, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **111** (2003) 723. 5) 酒井ら, *New Glass* **11**[1] (1996) 27. 6) H. Verweij, *J. Am. Ceram. Soc.* **64** (1981) 493.

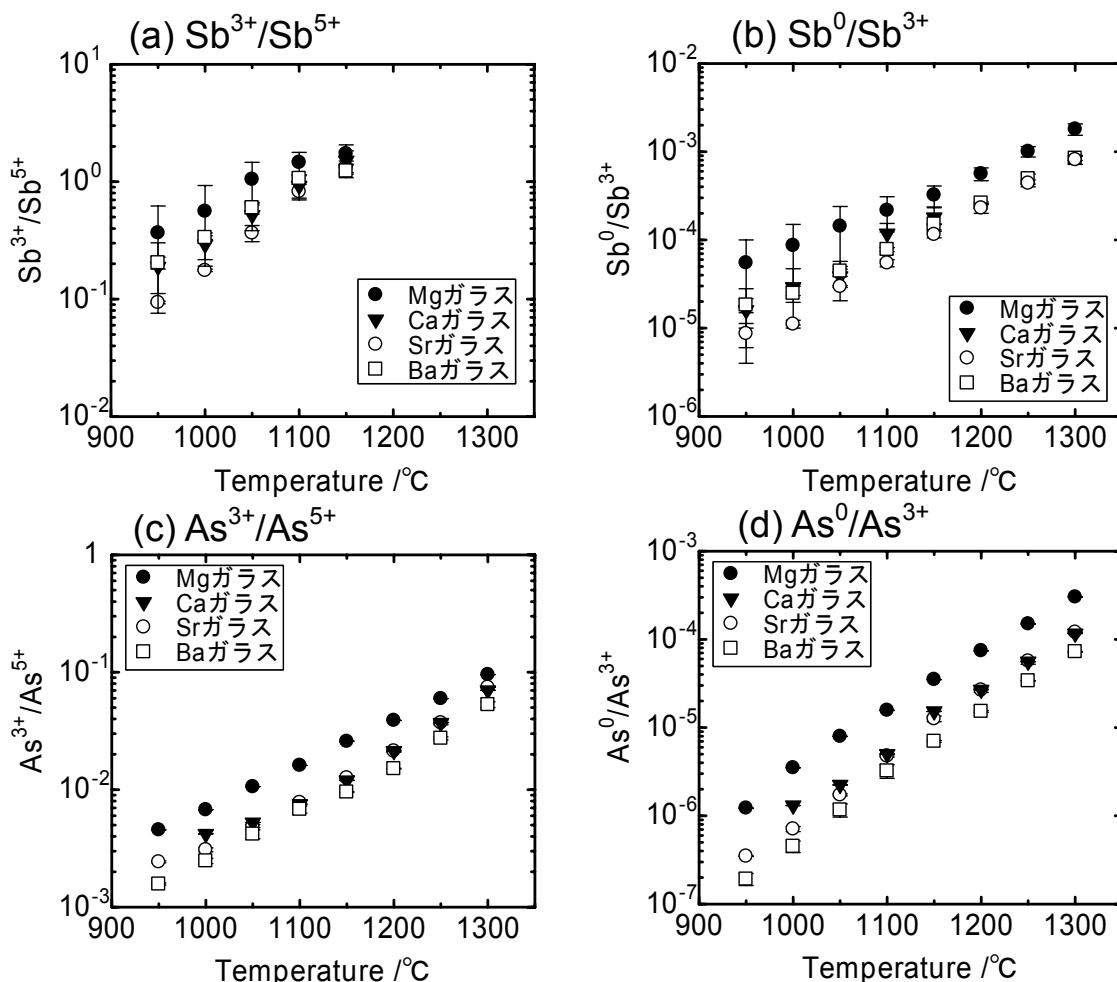


Fig. 2 Temperature dependence of the redox ratios, (a) $[Sb^{3+}]/[Sb^{5+}]$, (b) $[Sb^0]/[Sb^{3+}]$, (c) $[As^{3+}]/[As^{5+}]$, and (d) $[As^0]/[As^{3+}]$.