

微分パルスボルタンメトリーによる
ケイ酸塩ガラス融液中のアンチモンイオンの酸化還元挙動
(滋賀県大工^A, 日本電気硝子(株)^B)
○吉田智^A, 須藤隆彦^A, 加藤光夫^A,
菅原透^A, 松岡純^A, 三浦嘉也^A, 紀井康志^B

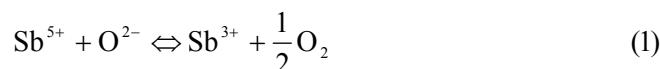
Redox Behaviors of Antimony Ions in Silicate Melts by Differential Pulse Voltammetry / ○Yoshida, S., Sudo, T., Kato, M., Sugawara, T., Matsuoka, J., Miura, Y. (U. Shiga Pref.), Kii, Y. (Nippon Electric Glass) / Redox behaviors of antimony ions in 16Na₂O-10RO-74SiO₂-0.1Sb₂O₅ (mol%, R = Mg, Ca, Sr, Ba) glass melts were investigated by differential pulse voltammetry. The redox ratios, [Sb³⁺]/[Sb⁵⁺] and [Sb⁰]/[Sb³⁺], for each glass composition at a given temperature were estimated from the peak potentials in each voltammogram. For all compositions, the Sb³⁺/Sb⁵⁺ and Sb⁰/Sb³⁺ equilibria shift to reduced states with increasing temperature. The redox ratio, [Sb³⁺]/[Sb⁵⁺], for Ba containing glass is larger than those for Ca or Sr containing glasses. It is suggested that the antimony redox state would be affected not only by the basicity of the melt but also by the stability of Sb⁵⁺ ion in the melt.

問合先 : e-mail yoshida@mat.usp.ac.jp

1. 緒言

ガラス製造プロセスにおいて、エネルギーを最も多く消費している過程のひとつが、脱泡(清澄)プロセスである。この清澄プロセスのメカニズムを十分に理解することが、エネルギーの効率的な利用に繋がると考えられる。

清澄プロセスを促進させるために、様々な清澄剤がガラス溶融時に添加されている。酸化アンチモンもその一つで、ガラス融液中でアンチモンイオンは(1)式の平衡反応に従って酸素を放出あるいは再吸収している¹⁾。



昇温時には、(1)式の平衡は右辺に移動し、発生する酸素はガラス融液から発生する他の気泡径を増大させ、気泡の浮上と、その後の気泡の消滅を促進させる。一方、降温時には、(1)式の反応は左辺に移動し、残留する微小酸素気泡をガラス融液に再吸収させることができる。ガラス融液中のアンチモンイオンの酸化還元比についてはいくつか報告例があるが、酸化還元比のガラス組成依存性に着目した研究例は少ない。

本研究では、電気化学的手法(微分パルスボルタンメトリー)により、種々のケイ酸塩ガラス融液中でアンチモン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。

2. 実験方法

測定対象としたガラスは、16Na₂O-10RO-74SiO₂-0.1Sb₂O₅ (mol%, R = Mg, Ca, Sr, Ba)である。アンチモンイオンの酸化還元比は、電気化学的手法(微分パルスボルタンメトリー)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°C 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、対極には白金坩堝(直径 45mm、高さ 35mm)を用いた(図 1 参照)。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 Sb³⁺/Sb⁵⁺ の平衡についてはアノード方向、Sb⁰/Sb³⁺ の平衡についてはカソード方向に電位を掃引することで、酸化還元電位を決定した。

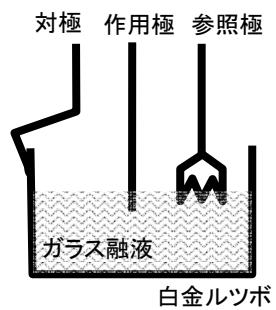
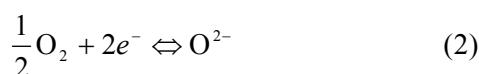


Fig. 1 Schematic of the cell for voltammetry.

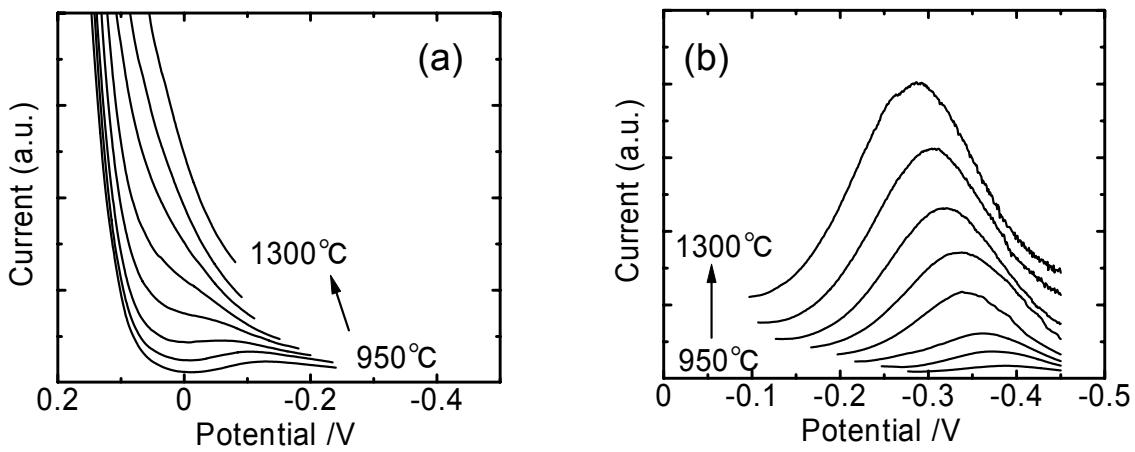


Fig. 2 Temperature dependence of differential pulse voltammogram with a temperature step of 50 K for 16Na₂O-10CaO-74SiO₂-0.1Sb₂O₅ glass melts. (a): anodic scan, (b): cathodic scan.

3. 結果と考察

図2に、0.1mol%のSb₂O₅を含む16Na₂O-10CaO-74SiO₂ガラス融液のボルタモグラムを示す。((a):アノードスキャナ, (b):カソードスキャナ)。図2(a)は、Sb³⁺→Sb⁵⁺の酸化反応、図2(b)は、Sb³⁺→Sb⁰の還元反応に対応している。温度の上昇と共に、それぞれの酸化還元ピークの強度が増大し、ピーク電位がアノード側にシフトすることが分かる。これは、それぞれの酸化還元平衡が還元側にシフトすることを意味する。

図3は、ボルタモグラムのピーク電位から求めた[Sb³⁺]/[Sb⁵⁺]比および[Sb⁰]/[Sb³⁺]比の温度依存性である。[Sb³⁺]/[Sb⁵⁺]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、1200°C以下のデータである。いずれのガラス組成においても、温度上昇とともに酸化還元平衡は還元側にシフトすることが分かった。一方、[還元体]/[酸化体]比のガラス組成依存性は、1100°C以下の温度において認められた。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割合が大きく、これはガラス融液の平均的な塩基度からは説明することができない。このことは、西村ら³⁾がケイ酸塩ガラス融液中の鉄イオンのボルタンメトリー測定において考察しているように、アンチモンイオンにおいても酸化還元比は、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⁴⁾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。

参考文献:

- 1) H. Yamashita, S. Yamaguchi, R. Nishimura, T. Maekawa, *Analytical Science* **17** (2001) 45.
- 2) E.P. Parry, R.A. Osteryoung, *Analytical Chemistry* **37** (1965) 1634.
- 3) 西村, 山下, 前川, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **111**(2003)723.
- 4) 酒井, 金, 横尾, *New Glass* **11**[1] (1996) 27.

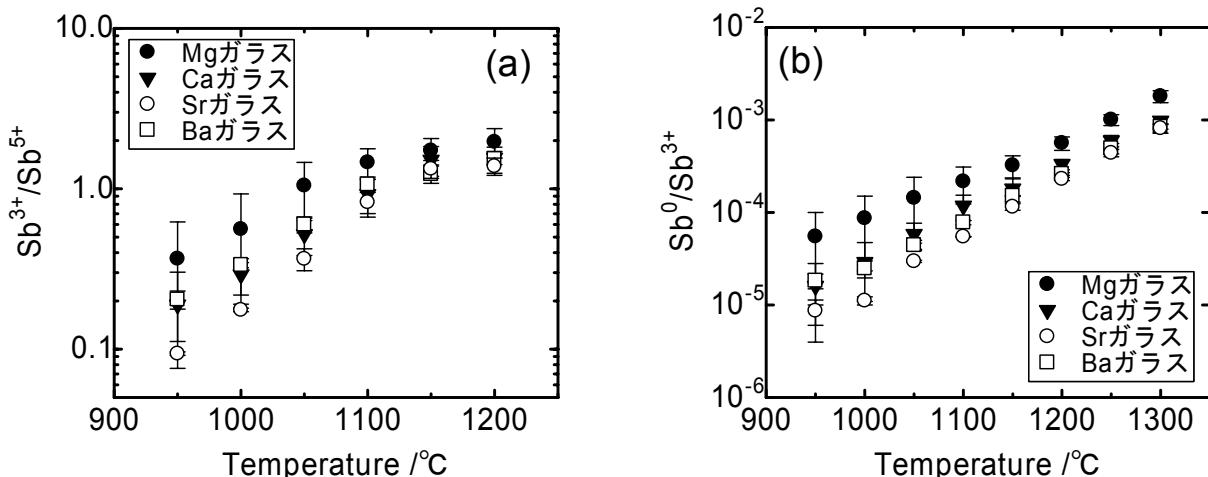


Fig. 3 Temperature dependence of the redox ratios, (a) [Sb³⁺]/[Sb⁵⁺] and (b) [Sb⁰]/[Sb³⁺].