Na_2O-CaO-SiO_2 および Na_2O-SiO_2 組成のガラス融液における Fe のボルタンメトリー

（滋賀県大･工）○菅原透，藤田善久，加藤光夫，吉田智，松岡純，三浦嘉也

Voltammetry of iron in Na_2O-CaO-SiO_2 and Na_2O-SiO_2 melts / T. Sugawara, Y. Fujita, M. Kato, S. Yoshida, J. Matsuoka, Y. Miura. (Univ. Shiga Pref.) / Redox equilibria of iron in $16Na_2O$-10CaO-$74SiO_2$(SLS), $22Na_2O$-$78SiO_2$(SS) and $22K_2O$-$78SiO_2$(PS) melts (mol%) doped with 0.5-3.0 wt% Fe_2O_3 were examined using differential pulse voltammetry in the temperature range from 1373 to 1723K. Half-wave potentials ($E_{1/2}$) of SLS, SS and PS were increased with increasing temperature, but no significant differences of the values of $E_{1/2}$ were observed among three melts. Difference of the $E_{1/2}$ of SLS under pure oxygen and air atmosphere is about 38mV and is smaller than theoretical value (46-58 mV). Ferric-ferrous ratio calculated from the $E_{1/2}$ of SS and PS are larger than that measured by wet chemical analysis reported in previous works. These two discrepancies can be explained by assuming redox reaction: $0.85Fe^{2+}\cdot 0.15Fe^{3+} + 0.20\ O_2 = 0.95Fe^{3+}\cdot 0.05Fe^{2+} + 0.40\ O^{2-}$.
問合先：e-mail sugawara@mat.usp.ac.jp

1．緒言

ガラス融液に含まれる多価原子イオンの挙動を理解することは，その清澄剤ならびに着色剤としての作用を制御する上で重要である． ボルタンメトリーは少量しか含まれない多価原子イオンの酸化還元反応を高温下で直接的に観察することができるため，その定量的評価を目的に用いられている． 本研究では，アルカリシリケイトのガラス融液についてFeのボルタンメトリー測定を行い，これまでほとんど議論されてこなかったFeの酸化還元平衡に関する新たな2つの問題点を指摘し考察する．

2．実験

ボルタンメトリー測定は $16Na_2O$-$10CaO$-$74SiO_2$(mol%)＋0.5wt%Fe_2O_3(SLS)，$22Na_2O$-$78SiO_2$(mol%)＋3.0wt% Fe_2O_3(SS)および $22K_2O$-$78SiO_2$(mol%)＋3.0wt% Fe_2O_3(PS)の組成で行った．約 70g の試料を 1623K で 30 分間溶融して電極を差し込み，SLS 組成は空気(fO2=0.21)と酸素(fO2=1)，SS と PS 組成は空気雰囲気で 1373-1723K の温度範囲で 50K 毎に約10時間一定温度に保って平衡化させ，ポテンシオスタットを用いて引加パルス電圧 20mV の微分パルス法でピーク電位を測定し，半波電位($E_{1/2}$)を算出した．

3．結果と考察

SLS，SS，PS の空気中における半端電位は，いずれも温度が増加するにつれて-570mV から-450mV へと連続的に増加したが，相互に顕著な大きさの差は観察されなかった． Fe の酸化還元については，一般的には

$$Fe^{2+} + 0.25\ O_2 = Fe^{3+} + 0.5\ O^{2-} \qquad (1)$$

の平衡反応が仮定される．この場合，理論的には本研究での測定温度範囲においては酸素中と空気中で 46-58mV の半波電位の差が生ずると見込まれる．しかし実測された $E_{1/2}$ の差は約 38mV で一定であり，理論値よりも系統的に小さな値であった(Fig. 1)．

SS と PS 組成については，本研究と同じ温度範囲で平衡化した急冷ガラスの湿式分析による Fe^{3+}/Fe^{2+} 比の値が文献で報告されている．しかし，ボルタンメトリーの半波電位から算出される Fe^{3+}/Fe^{2+}比は，SS と PS 組成のいずれについても湿式分析による実測値と比較して３～５倍の大きさであった(Fig.2)．

以上２点の矛盾について考察する．まず酸素中と空気中の約 38mV の半波電位の差は反応する酸素の係数が 0.20 であることに相当するため，平衡反応が

$$aFe^{2+}\cdot(1-a)Fe^{3+} + 0.20\ O_2 = bFe^{3+}\cdot(1-b)Fe^{2+} + 0.40\ O^{2-} \qquad (2)$$

と置けると考える．ここで電荷のバランスから b=1.8-a の関係がある．

ボルタンメトリーと湿式分析での Fe^{3+}/Fe^{2+}比がおよそ一致するようにこの反応式の係数を求めると a=0.85, b=0.95 が得られた(Fig.2). すなわち空気中（fO_2=0.21）のアルカリシリケイトのガラス融液において，Fe は「$0.85Fe^{2+}$・$0.15Fe^{3+}$」および「$0.95Fe^{3+}$・$0.05Fe^{2+}$」の比で２価と３価がペアになるような化学種として存在することを仮定すれば，上記２つの問題が解決されるかもしれない．他の可能性としては， Fe^{3+}と Fe^{2+}の拡散係数が等しくない，あるいは活量係数が大きな組成依存性を有し，半波電位が形式電位を表していないことが考えられる．

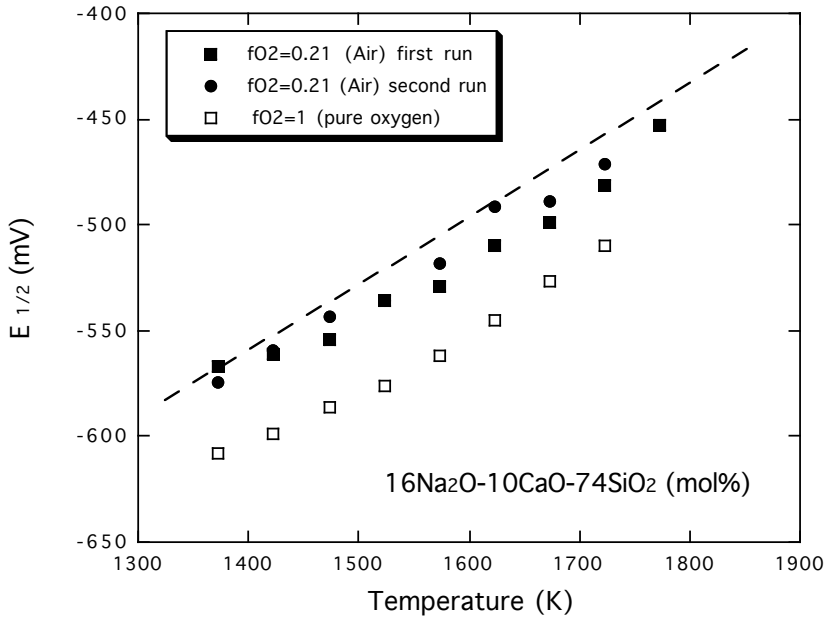

Figure 1. Temperature dependence of half-wave potentials of $16Na_2O$-$10CaO$-$74SiO_2$ melts in air and pure oxygen. Dotted line shows theoretical value of $E_{1/2}$ in air calculated based on the reaction (1) and the data of fO2=1.

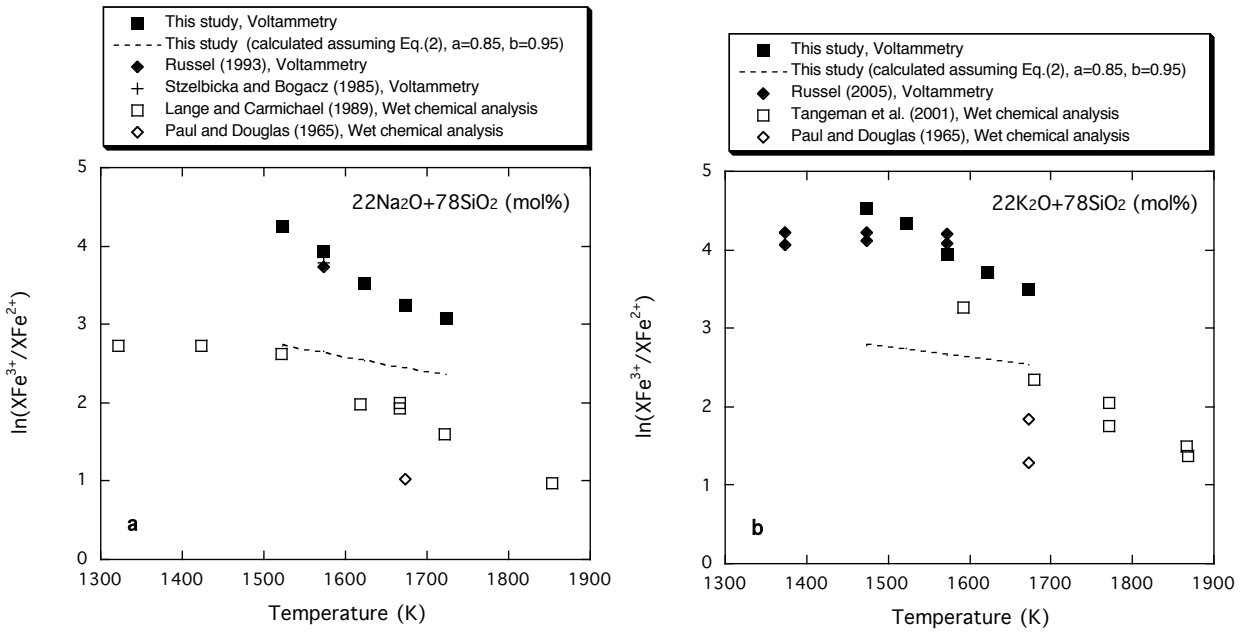

Figure 2. Comparisons of XFe^{3+}/XFe^{2+} in $22Na_2O$+$78SiO_2$ (**a**) and $22K_2O$+$78SiO_2$ (**b**) melts obtained from voltammetry and wet chemical analysis. Dotted lines show values calculated assuming reaction (2) and a=0.85 and b=0.95 based on the data of this study.