

金属イオンの酸化・還元平衡と清澄作用

愛媛大学工学部応用化学科

山下 浩・前川 尚

Redox equilibria of multivalent metal ions and refining nature in glass forming process

Hiroshi Yamashita and Takashi Maekawa

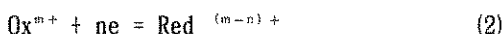
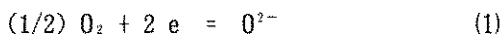
Department of Applied Chemistry, Ehime University

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である。例えば、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。一方、ガラス製造の分野では、アンチモンやひ素イオンがガラス形成における清澄剤として利用されてきた。清澄作用のメカニズムの解明は、ガラスプロセス研究会の設立にもあるように、製造現場では大きな問題となっている。アンチモンやひ素イオンは環境問題などからその使用は制限を受け、これらに代わる新しい清澄材の開発が急務となっている。ガラスプロセス研究会では様々な角度から泡の問題に取り組んでいるが、ここでは電気化学的手法（ボルタンメトリー）を用いたアンチモンなどの多価金属イオンのガラス融液中での酸化還元に関する研究の一端を紹介する。

2. 酸化還元電位の測定法

図1にあるようなセルを用いている。この形状は横川等によって確立されたもので、簡単でかつ再現性があることゆえ我々も採用した[1, 2]。ボルタンメトリーによって得られる電流-電位曲線について簡単に記す。



が電極反応の基本式である。ここで、OxおよびRedは酸化体及び還元体イオンを意味する。参照極は(1)の反応に応答するもので気・液・固界面を広くとるように融液表面で折曲げた白金線を用いている。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。初期電位（通常0ボルト）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、作動極と対極に電圧をかけそのときの電流を読みとる。ある電位から電位掃引の方向を反転し初期電位に戻す方法がサイクリックボルタンメトリーである。一方、走査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

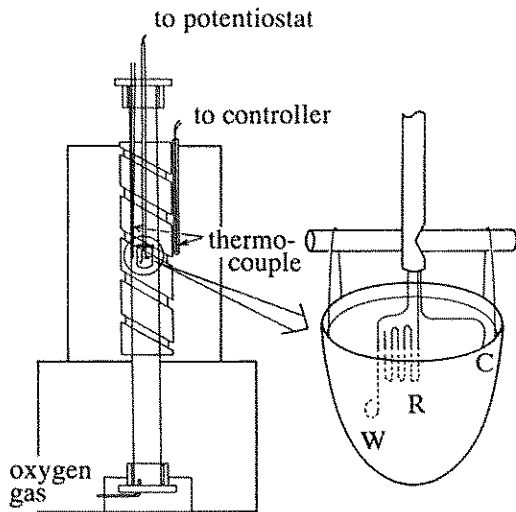


Fig. 1 Schematic cell assembly for voltammetry. W:working electrode, R:reference electrode, C:counter electrode.

を読みとっていく方法が微分パルスボルタンメトリーである。この方法は感度がよくまた溶媒による効果を押さえることができるためよく用いられる[3]。電位掃引は一般に10 mV/s程度、パルスの高さは10 mV、パルス引加時間は50 ms前後を選んでいる。装置はポテンシostatとファンクションジェネレーターがあればよい。水溶液系のポーラログラフィックアナライザーでも十分の機能を持っているものもあり、特に高級な装置を必要としない。我々は、市販の装置にA/D変換器を接続し、パソコン上でデータ処理を施すことができる装置を制作した[2]。また、他のイオンの混入をさけるため、電気炉はそれぞれのイオン専用とする工夫も必要である。

3. 電流-電位曲線

図2は鉄イオンを用いたときの典型的な電流-電位曲線の例である。(1)式で決まる参照極の電位に対して、作動極の電位(E)を負の方へ下げていくと酸化体イオンは還元されて還元体イオンになるがそのときの電流が観測される。

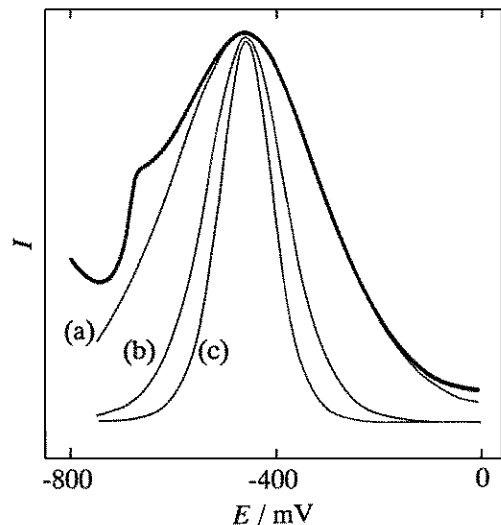
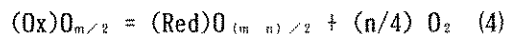


Fig. 2 Simulation of the differential pulse voltammogram. Bold and fine lines are experimental and simulated ones, respectively. Simulated curves of (a), (b) and (c) are ones for one-, two- and three-electron steps, respectively. Experimental curve: $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$ at 1173K. The concentration of total iron is 1 mol%.

酸素分圧1気圧の下で、(1)式と(2)式を組み合わせるとEは次式で表すことができる。

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln a(\text{Ox})/a(\text{Red}) \quad (3)$$

ここで、aは活量である。E°は次式の反応の自由エネルギー変化(ΔG°)と結びつけられる。



$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (5)$$

いま、E = 0が達成されるならば電流-電位曲線のピーク電位(半波電位(E_{1/2})と呼ぶ)は

$$E_{1/2} = E_0' + (RT/4F) \ln D(\text{Red})/D(\text{Ox}) \quad (6)$$

となる。ここでE₀'は式量電位といい(3)式の活量を濃度で表したものになる。Dは拡散係数である。拡散係数の比が組成によって変化しないならば半波電位が負になるほど酸化体の濃度

は増すことになる。

作動極における電極反応が実際に(2)式のような反応によっているかの証明の一つは電流-電位曲線のシュミレーションである[4]。詳しい説明は省略するが、図2にはほう酸ナトリウム系融液に微量溶けた鉄イオンについてのものである。nは反応に関わる電子数である。n = 1を仮定したときに実験値を最もよく再現する。従って $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ の反応が考えられる。同じようにしてアンチモンの場合は2が最適の値を与え $Sb^{5+} \rightarrow Sb^{3+}$ の反応が作動極で起きていることが分かる。

4. 半波電位と組成および温度との関係

図3は Na_2O-SiO_2 融液中のアンチモンイオンの還元半波電位の組成と温度変化の結果である。半波電位は温度上昇とともに正の方へシフトしている。また、 Na_2O 量の増加とともに負の方へシフトしている。(6)式にあるように、半波電位には拡散係数が関与しており平衡値のみの量ではない。従って、酸化体と還元体の正確

な濃度比を求めることはできない。

塩基度に対する金属イオンの酸化還元挙動はいくつかに分類される[5]。これらは急冷ガラスの分析に負うところが大きい。

- (1) 塩基度の増加によって酸化体の濃度が増加する (Cr^{6+}/Cr^{3+} など)
 - (2) 塩基度の増加で還元体の濃度が増加する (Cu^{2+} / Cu^+ など)
 - (3) 低い塩基度の領域では塩基度の増加で還元体の増加が見られるが塩基度が高い領域では酸化体の濃度が増加する (Fe^{3+}/Fe^{2+} など)
- これまでの文献などによる半波電位の測定によれば半波電位の負のシフトと酸化体濃度の増加とはよく対応している。従って、半波電位の値より酸化体と還元体の濃度比のおおざっぱな見積もりができる。

5. 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存在する。大きな泡は上昇し気相へ抜けるが、小さな泡は融液内部に残存する。ひ素やアンチモンイオンの酸化還元平衡は高温では還元方向に平衡は移動する。この過程で発生した酸素ガスが小さな泡の上昇を助ける。ガラス形成のために温度を下げると平衡は酸化側へ移り、まだ残存している酸素ガスを取り込んでガラス中に溶解する[6]。これを模式的に示したのが図4である。我々もこのメカニズムが妥当であろうと考えていた。しかし、いくつかの問題点がある。例えば、図5はセルを電気炉に設置したのち一定の半波電位が得られるまでの時間変化を、すずイオンを例に示したものである。SnO ならびに SnO₂ から出発しても一定の半波電位になるまでに約24時間程度かかる。酸化物融体は粘性が高く気相酸素ガスの電極近傍への拡散に時間を要するのが原因の一つである。ガラス原料に粉末を用いたときとカレットを用いたときではアンチモンイオンの清澄作用に大きな違いがあるという報告もある[7]。つまり、実際のガラス形成の場において

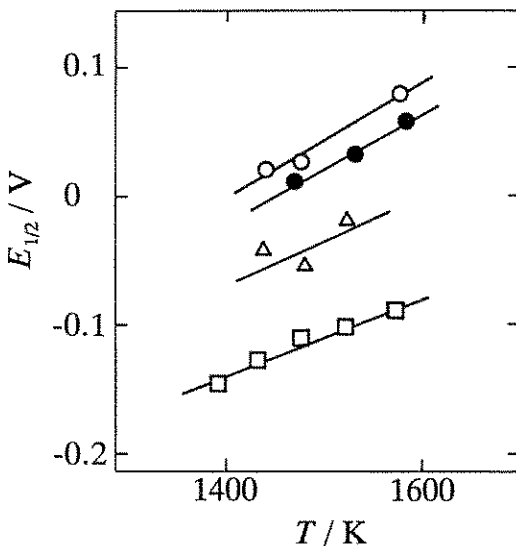


Fig. 3 Effects of melt composition and temperature on the half wave potential in Na_2O-SiO_2 binary melts. Melt composition ($Na_2O:SiO_2$): ○; 30:70, ●; 35:65, △; 40:60, □; 45:55. The concentration of total antimony ion is 1 mol %.

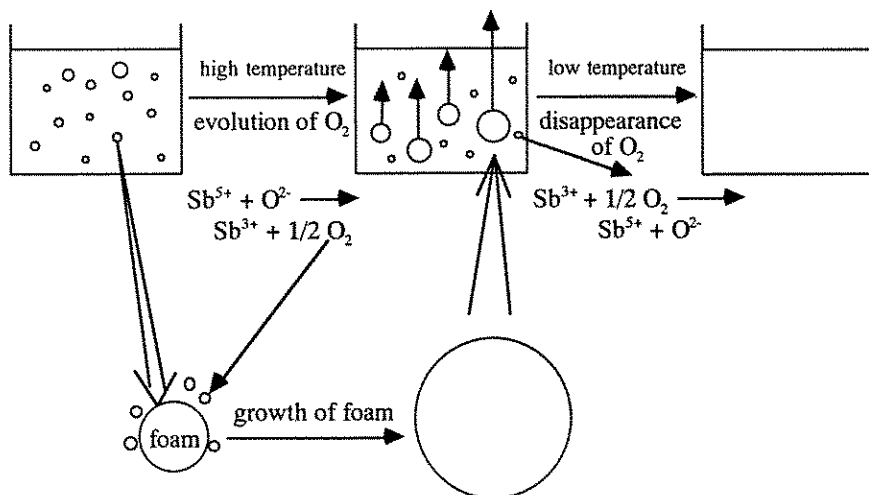


Fig. 4 Qualitative explanation of refining by antimony ions (see text)

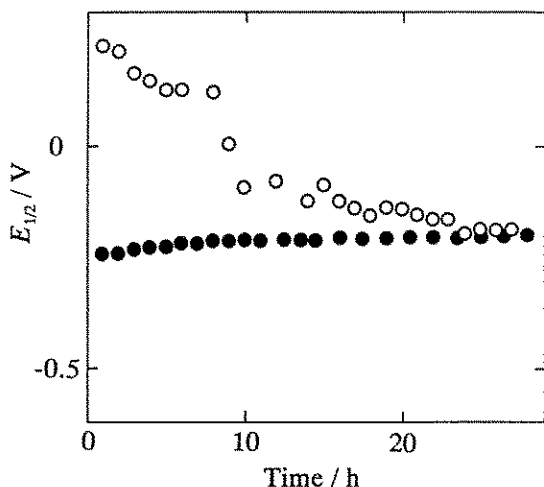


Fig. 5 Relationship between the half wave potential and duration of heating time after melting in 25 Na₂O-75 B₂O₃ melt at 1163 K.
○: from SnO, ●: from SnO₂. The concentration of total tin ion is 1 mol %.

酸素ガスの溶解脱離の時間的スケールが問題となる。通常の操業において温度上昇ならびに下降時間に、いかに平衡が追従するかを測定しなければならないことが問題となってきた。ここでは、詳しいメカニズムの説明はできないが、アンチモンイオンの場合、他の金属イオンと比較して半波電位がゼロの値に近いことを指摘し

ておく。つまり、ガラス操業温度範囲で酸化体と還元体の濃度比が1（いずれかのイオンに片寄っていない）に近く、平衡移動に伴う酸素ガスの発生量が多いことが清澄剤として有効であるようである。様々なイオン（単独あるいは混合）に関する半波電位の測定をすることで、有効な清澄剤の探索ができると思う。

文献

- [1] T. Yokokawa, K. Kawamura and S. Denzumi, Trends in Electrochem., 1, 71-89(1992).
- [2] 森田敏文、山下 浩、前川 尚、日本セラミックス協会学術論文誌、102, 419-23 (1994).
- [3] C. Russel and G. Sprachman, J. Non-cryst. Solids, 127, 197-206(1991).
- [4] J. Osteryoung and J. J. O' Dea, in Electroanalytical Chem., ed. A. J. Bard, Vol. 14 (Decker, New York, 209-308(1986).
- [5] H. Hirashima, T. Yoshida and R. Bruckner, Glasstech Ber., 61, 283-92 (1988).
- [6] R. Pyare, S. P. Singh, A. Singh and P. Nath, Phys. Chem. Glasses, 23, 158-68(1982).
- [7] D. M. Krol and P. J. Rommers, Glass Technology, 25, 115-18(1984).