

ガラス融液の電気化学

¹滋賀県立大学客員教授・岡山大学名誉教授 ²日本電気硝子株式会社研究部

三浦 嘉也¹, 紀井 康志²

Electrochemistry of Molten Oxide Glasses

Yoshinari MIURA¹, Yasushi KII²

¹Center for Glass Science and Technology, The University of Shiga Prefecture

²Nippon Electric Glass Co., Ltd.

1. はじめに

酸化物ガラス融液は典型的なイオン性液体であり、大抵の場合修飾カチオンの輸率が1のカチオン伝導体である。それ故電気化学測定がガラス融液のイオン挙動解明の有力な手段となるので従来よりガラスの分解電圧の測定、金属-溶融ガラス界面反応の解明、ボルタンメトリーによるドーパントイオンの redox 反応の解明などについて研究が進められてきた。ここではガラス融液の電気化学の基礎とガラス融液への電気化学測定法の適用の問題点を概説した後、サイクリックボルタンメトリーや最近のパルスボルタンメトリーによる測定例を紹介する。さらに電気化学センサーをガラス溶融現場で使用する試みについて紹介する。

2. ガラスの電気分解

ガラス融液の電気分解に関する知見はガラス中のイオン挙動の解明およびガラスの熱力学において重要であるばかりでなく、ガラスの電気溶融における印加電圧の条件設定など工学的観点からも必要不可欠である。分解電圧の決定は、1)可逆電池の起電力測定、2)電流-電位曲線の測定などの方法がある¹⁾。1)の方法は熱力学に則った精確な値が期待できるが、ガルバニ電池たとえば $\text{Na}|\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2|\text{O}_2$ または $\text{Si}|\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2|\text{O}_2$ を組み立てるの必要があり、高温における電極形成に困難を伴う。不溶性電極を用いてガラスに直流を印加し、得られた電流-電位曲線から分解電圧を決定する2)の方法は簡便であるが、得られた分解電圧には理論分解電圧に電極の材質に依存する分極成分が加わることに留意する必要がある。ところでアノードとカソードの2電極を用いて分解電圧を測定する手法ではトータルの分解電圧を得ることができるが、基準電極がないためにアノード・カソード

〒678-0232 兵庫県赤穂郡上郡町竹万 1155
 TEL 0791-52-2760
 FAX 0791-52-2760
 E-mail: miuray@bloom.ocn.ne.jp

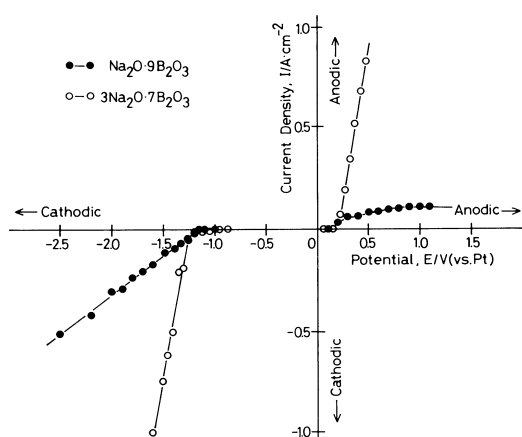


図1 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$ および $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$, $1,000^\circ\text{C}$ における電気分解挙動²⁾。電極は全て白金。

個々の電位に関する情報を得ることができない。ポテンショスタットを用い白金を参照電極とした3電極法を用いると個々の電極の情報を得ることができる。図1はこの方法で得られた定常電流-電位曲線の一例である²⁾。

$x\text{Na}_2\text{O}\cdot(10-x)\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス融液, $1,000^\circ\text{C}$ において白金作用電極の電位を参照電極に対してステップ状に印加し定常電流を得た。カソード側ではいずれの組成でも -1.2V 付近までの電圧印加に対する電流応答は小さいが、これより負電位で急激な電流増加が認められる。一方アノード側ではおおよそ 0.2V より正電位側で電流が増加している。それ故トータルな分解電

圧は大略 1.4V である。電気分解後のカソードの元素分析によれば、ホウ素の析出が確認されておりホウ素イオンが還元され白金ホウ化物合金を作ると想定された。アノードでは酸素発生が確認された。図2は透明石英坩堝を用いて電気分解の様子をその場観察したものである²⁾。

(c)図は $2\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$, $1,000^\circ\text{C}$ において作用電極(T)を 0.3V でアノード分極させた場合であるが連続的な酸素ガスの発生が見られる。同じ条件で作用電極(T)を -1.65V でカソード分極させた場合((a)図)には補助電極(A)に酸素ガスの発生が見られる。ホウ素原料に H_3BO_3 を用いた仕込み組成 $2\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_3\text{BO}_3$ ガラスを $1,000^\circ\text{C}$ で作用電極(T)を -1.60V でカソード分極させた場合((b)図)には作用電極(T)および補助電極(A)両方から気泡発生が認められる。作用電極での気泡は水素であり残留水分の電気分解が起こっている。

ホウ酸塩系以外の酸化物ガラスの電気分解でもアノード側の分解挙動は組成によって大きくは異なる³⁾。しかしカソード側の分解挙動は網目形成酸化物に依存する。白金電極での還元され易さは、(易) $\text{P} > \text{Al} > \text{Si} > \text{B}$ (難)の順であり、それぞれの還元析出電位は、 $\text{P} : -0.7\text{V}$, $\text{Al} : -0.85\text{V}$, $\text{Si} : -1.1\text{V}$, $\text{B} : -1.2 \sim -1.4\text{V}$ と想定された³⁾。

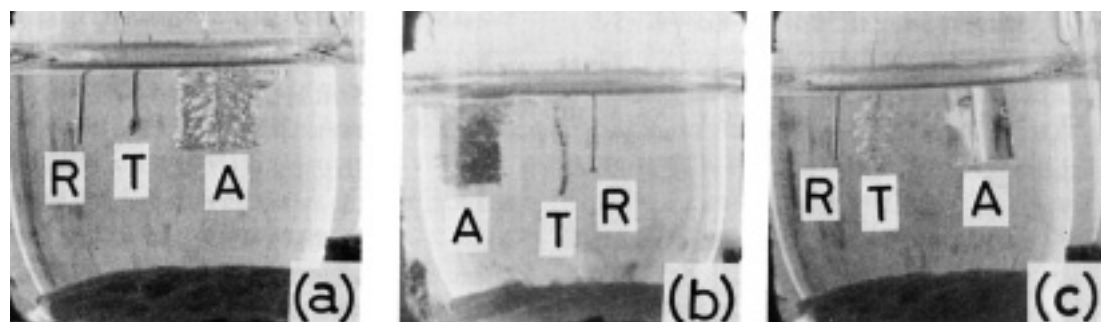


図2 アルカリホウ酸塩, $1,000^\circ\text{C}$ における電気分解中の電極の様子²⁾。(a)作用電極(T)を -1.65V でカソード分極した時 ($2\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$ 中)。(b)作用電極(T)を -1.60V でカソード分極した時 ($2\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_3\text{BO}_3$ 中)。(c)作用電極(T)を 0.3V でアノード分極した時 ($2\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$ 中)。A:補助電極, R:参照電極。

3. 金属-酸化物ガラス融液界面の電気化学反応

金属など電子伝導体と電解質であるガラスが高温で接すると何らかの化学変化が起こり電圧印加によって電気化学反応が随伴する。金属Mが酸化物ガラス融液と接触した時に考えられる主な電気化学反応は、

1. アノード反応として
 - 1) Mのアノード溶解; $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$
 - 2) 不導体皮膜の形成; $M + X^{-} \rightarrow MX + ne^{-}$
 - 3) 酸素ガスの発生; $O^{2-} \rightarrow 1/2 O_2 + 2e^{-}$
2. カソード反応として
 - 1) ガラス構成カチオンの還元析出と合金形成;

たとえば, $B^{3+} + 3e^{-} \rightarrow B$, $Si^{4+} + 4e^{-} \rightarrow Si$, $Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$
 - 2) 溶解した M^{n+} イオンの還元, 化合物MXの還元;

$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$, $MX + ne^{-} \rightarrow M + X^{-}$
 - 3) 交換反応; たとえば, $M + n/2 Pb^{2+} \rightarrow M^{n+} + n/2 Pb$

ガラスに微量添加物が含まれる場合にはこれ

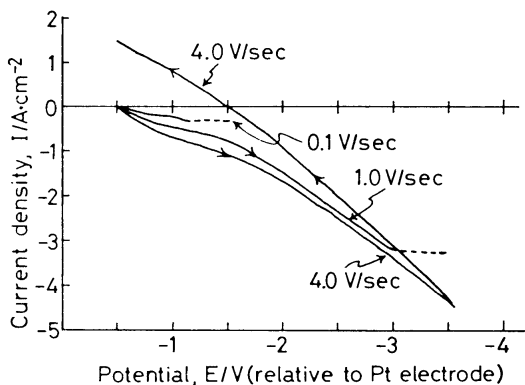


図3 16 Na₂O·12 CaO·72 SiO₂, 1,400°C におけるMoカソードの電位走査法による電流-電位曲線⁴⁾。

らの反応以外に様々な酸化還元反応や交換反応が想定できる。

測定例を一例だけ示す。図3は16 Na₂O·12 CaO·72 SiO₂, 1,400°Cにおいて白金を参照電極と補助電極に用い三角波ポテンシャルスイープ法でモリブデン作用電極をカソード分極した時に得られた電流-電位曲線である⁴⁾。

何の変哲もない電流-電位曲線であるが電位走査速度を1 V/s, 0.1 V/sと遅くするとある電位で不導体皮膜が形成されてポテンショスタットが制御不能となった(図中の破線)。分極後の電極のEPMA分析からモリブデンシリサイドと考えられる反応層の存在が認められた。一方アノード分極ではモリブデン酸化物生成による電流ピークが認められた。

前川らはSbイオンを含むアルミノケイ酸塩ガラス融液中でのMoの電気化学的腐食を調べSbイオンの影響や交流周波数依存性を議論している⁵⁾。

4. 酸化物ガラス融液でのボルタンメトリー

4-1. ボルタンメトリーの概略

ガラス融液中の微量ドーパントイオンの電極反応, redox 反応および物質移動過程を in situ で評価するのに適した電気化学手法がボルタンメトリーである。

電解系に電流が流れた時には次のような諸過程が考えられる。

- 1) 電極・溶液界面(電極反応層)での電極反応
- 2) 電極面に隣接した物質移動層中での電極反応物質の電気化学的移動
- 3) 溶液層内部での全イオンによる電氣的泳動

イオンの移動の駆動力は電気化学ポテンシャル $\tilde{\mu}$ の勾配である⁶⁾。イオンiの電気化学ポテンシャルを $\tilde{\mu}_i (= \mu_i + z_i F \phi)$, ここで μ_i : イオンiの化学ポテンシャル, $z_i F$: iの1 molの電荷, ϕ : 内部電位) とすると, イオンiの flux J_i は,

$$J_i = n_i v_i \left(\frac{-d\tilde{\mu}_i}{dx} \right) \quad (1)$$

ここで, n_i : i の濃度, v_i : i の x 方向への移動速度 (dx/dt)

イオン i の移動によって流れる電流密度 I_i は,

$$I_i = z_i F n_i v_i \left(\frac{-d\tilde{\mu}_i}{dx} \right) \\ = z_i F n_i v_i \left(\frac{-d\mu_i}{dx} \right) + z_i^2 F^2 n_i v_i \left(\frac{-d\phi}{dx} \right) \quad (2)$$

全電流 I は(2)式の第1項のイオン i の化学ポテンシャル勾配による拡散電流と第2項の電位勾配による泳動電流の和である。特殊な場合として, 極めて少量のイオン i が大過剰の無関係電解質(支持電解質)中で移動する場合にはイオン i のイオン環境は常に一定に保たれていると考えられるので, 活量係数を一定とみなすことができる。またイオンの移動によって生じる微視的な電場の影響も無視できる。したがってイオン i の flux は,

$$J_i = n_i v_i \left(\frac{-d\tilde{\mu}_i}{dx} \right) = n_i v_i \left(\frac{-d\mu_i}{dx} \right) \\ = -n_i v_i RT \left(\frac{d \ln a_i}{dx} \right) = -n_i v_i RT \left(\frac{d \ln n_i}{dx} \right) \\ = -v_i RT \left(\frac{dn_i}{dx} \right) = D_i \left(\frac{-dn_i}{dx} \right) \quad (3)$$

ここで, a_i : イオン i の活量, n_i : i の濃度, D_i : i の拡散係数

(3)式から明らかなように支持電解質中での微量イオンの移動は, 拡散のみで行われることになり電場の影響を受けない。

酸化物ガラス融液はアルカリ金属イオンやアルカリ土類イオンなど修飾カチオンの輸率が1であり, これらカチオンはガラス構成イオンとして多量に存在しており, 支持電解質としての役割を担っている。それ故微量のドーパントイオンの移動は濃度勾配による拡散のみである。

このようにアルカリ金属イオンなど修飾カチオンを多く含む酸化物ガラス融液中のドーパントイオンのイオン挙動をボルタンメトリーで解析することは電気化学理論に則っている。しかし無アルカリ系ガラスや修飾酸化物の少ないガラスでは熔融温度が高い・ドーパントの溶解度が小さいなどの測定上の困難以外に, カチオン

の易動度が小さいために, ドーパントイオンの移動は拡散以外に泳動を伴う割合が大きくなり, ボルタンメトリー適用の理論前提が危うくなる可能性があり, データの解釈に注意払う必要がある。

4-2. ガラス融液へのボルタンメトリー適用の問題点と留意事項

高温を必要とするガラス融液へのボルタンメトリーの適用には多くの困難と限界が存在する。そのひとつは参照電極の選定であり, 作用電極の材質にも配慮する必要がある。またガラス融液の“電位窓の広さ”に関する情報も重要である。

(1) 参照電極

参照電極には電位が安定であること・再現性のあることに加えて, 種々の組成の融液および温度について相互換算性があることが要求される。水溶液ではカロメル電極のようにこれらの条件を満たす参照電極があるが, 高温を必要とするガラス融液では基準融液と液絡を作る方法が技術的に作製困難であること, さらに基準融液の選定の任意性のために電位の相互換算性を犠牲にして, 電位の安定性・再現性の観点のみで参照電極を選定し, 特定のガラス系ごと・測定温度ごとに作用電極電位を決めているのが現状である。

それ故各種ドーパントイオンの redox 電位を同一組成のガラス融液・同一温度で比較するのは意味があるが, ガラス組成が異なる場合や異なる温度での値を単純に比較するのは理論的な意味を持たない。また電極電位から熱力学諸量を算出し組成や温度依存性を議論している論文が散見されるが, 同じ理由で理論的根拠が薄弱であると言わざるを得ない。

珪酸塩ガラス融液で, 安定化ジルコニア, 酸化錫, 白金などの参照電極特性を最初に調べたのは Plumat らである⁷⁾。1, 100°C において安定化ジルコニア電極 Pt·O₂(1 atm) | ZrO₂(MgO) |

および酸化錫電極 Pt・SnO₂, O₂(0.2 atm) | の電位は1時間以内で安定化し10 mV 以内の再現性を示した。しかし高温ではガラス融液による侵食を免れることはできない。白金電極 Pt・O₂(0.2 atm) | は安定化に4時間近くを要し再現性も前二者に比較してやや劣るが、高温でも使用でき化学的に安定であるという利点を有している。Rüssel の研究グループや Schott の研究者らはもっぱら安定化ジルコニア電極を使用している^{8,9)}。CaO や MgO で安定化させたジルコニアは、ガラス中のこれらイオンとの反応によって容易に侵食されるが、Y₂O₃ で安定化させた (ZrO₂)_{0.955} (Y₂O₃)_{0.045} は比較的耐侵食性が高い⁹⁾。

一般的には取り扱いの簡便な純白金を参照電極として使っている。白金電極は酸素電極反応、 $O^{2-}(m) = 1/2 O_2(m) + 2 e^-$, $O_2(m) = O_2(g)$ (ここで m は融液中, g は気相) をすると想定しているので、気相・金属・融液3相の接触面積が大きくなるように白金線は波状に折り曲げ、波状の中間まで液に浸漬させ電位の安定化を図っている場合が多い¹⁰⁾。

(2) 作用電極

水溶液系のポーラログラフィーでは作用電極として滴水銀電極を使用する。電極は液体なので電解質に接している電極面は常に清浄表面を保ち、電気化学理論が厳格に適用できる。しかしガラス融液では(滴下)液体電極は技術的に困難であり、固体電極を使用せざるを得ない。固体電極としてはガラス融液中での安定性・非反応性の観点から主として白金を使用することになるが、カソード反応の場合には電解生成物と反応したり合金を作ることがままある。電解生成物が液体または気体の場合には、時間の経過とともに電極から離脱して電極の表面状態は旧に復すことになるが、電解生成物が固体の場合には電解時間の経過とともに電極表面状態は変化し、電極電位は初期電位からずれてしまう。このような場合には測定ごとに新鮮

表面をガラス中に浸漬できるような実験上の工夫をするとともに、印加電位の低減・電位印加時間の短縮化に工夫する必要がある。昨今の主流であるパルスボルタンメトリーは電気二重層の充電電流の影響を極小にすることができるので高感度測定が可能であるが、それ以外に測定時間の縮減に役立っている。不純な白金を作用電極に使用すると、混合電位を示したり局部酸素濃淡電池ができたりするので白金の純度に留意すべきである⁹⁾。

(3) 補助電極

ポテンシオガルバナスタットを用いてボルタンメトリー測定を行う場合、作用電極電位を参照電極に対して規制しながら作用電極と補助電極間の電流を測定し、得られた電流-電位曲線を解析する。補助電極は電流に対する安定性が大きく、電流が多少流れても電位変動せず電流変化はすべて作用電極に帰着できる状況が望ましい。そのためには作用電極に比べて表面積が十分大きな非分極性電極を用いる必要がある。安定性の観点から白金を用いることになるが、面積を大きくとった白金板を用いるかまたは白金坩堝を補助電極とするのが現実的である。しかし(2)式の拡散電流は半無限線形拡散を前提にしている。白金線を作用電極、白金坩堝を補助電極とする電極配置では物質移動は巨視的には円筒拡散で行われており、理論からずれる可能性について検討しておく必要がある。

(4) 酸化ガラス融液の“電位窓”の広さ

ドーパントイオンを含まない支持電解質が電子授受をせずに単に電気二重層の充電電流のみが流れ、理想分極性電極として振舞う電位範囲を電位窓というが、電位窓のカソード側は支持電解質や不純物の還元され易さで決まる。他方電位窓のアノード側は支持電解質や不純物の酸化または電極のアノード溶解で決まる。

白金電極と酸化ガラス融液で形成される電気化学系では、多量に含まれている修飾カチオ

ンの泳動電流が大きいのが特徴である。カソード電位が大きくなるにつれ、比較的低電位からガラス構成成分の還元析出が起こる。カソード電流が急激に増加し始める電位は、白金電極基準でおおよそ -1 V前後であり電位窓は比較的狭い。電位窓内でも充電電流は大目であり、ドーパントイオンの還元電位が卑な場合にはバックグラウンドに隠れて電極電位の精度の高い決定を困難にする。この場合、ボルタモグラムのバックグラウンド補正を考える必要がある。

アノード側では白金電極基準でおおよそ 0.2 V前後からアノード電流が急激に増加し、ガラスや含まれている水分の分解による酸素発生に至る。アノード側電位窓は極めて狭いのでドーパントイオンのアノード反応を調べるのは極めて難しい。

4-3. ボルタンメトリーの分類と測定例

電気化学で測定できるものは、電位(E)、電流(i)、時間(t)および電極反応関与物質の濃度(C)であることを念頭においてボルタンメトリーを分類すると、電位規制法、電流規制法に大別され、また時間項を考慮するかどうかで定常法と非定常法に分かれる(詳細は紙数の制限

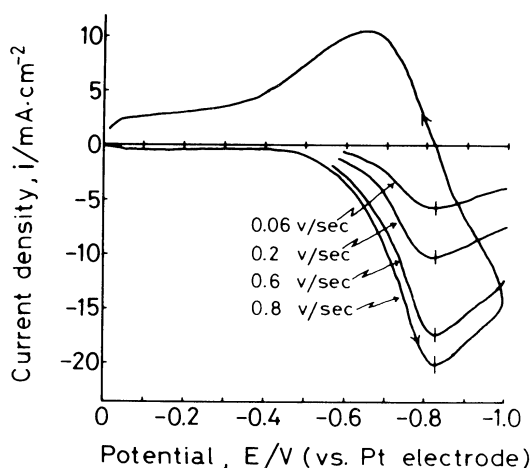


図4 28.7 Na₂O·71.3 B₂O₃, 850°CにおけるCd²⁺イオンの還元方向のボルタモグラム¹²⁾。

のため成書にゆずる¹¹⁾。電位規制法の内最もポピュラーな手法がサイクリックボルタンメトリー(CV法, 電位走査法)である。その一例を図4に示す¹²⁾。

28.7 Na₂O·71.3 B₂O₃に微量添加したCd²⁺イオンの850°Cにおける還元電流-電圧曲線であるが、電流ピークは電位走査速度に依存しておらず電極反応は可逆であることを示している。ピーク電位 E_p から $Cd^{2+} + 2e^- = Cd$ の電極反応の標準電位に相当する半波電位 $E_{1/2}$ を、 $E_p = E_{1/2} - 1.11 RT/nF$ によって決定できるので、種々のドーパントイオンの還元され易さの序列(電気化学列)を決定することができる。

しかし電位走査法で電位が時間とともに変わると、電気二重層の充電を伴いながらドーパントイオンの電子授受反応が進むので、求めたいファラデー電流成分が充電電流の陰に隠れて分離困難となり、分析可能イオン種が限られるとともに測定精度も良いとは言えない。

その後発達した電位をステップ状に変える方法では、電気二重層の充電は電位ステップの初期に終わってしまうので、以後の電流はファラデー成分のみとなり測定精度は飛躍的に良くなる。Rüsselや愛媛大学の前川のグループは各種のパルスボルタンメトリーを用いてドーパントイオンのredox反応を精力的に研究してきた^{8,13-15)}。これらを含めた最近の研究例を以下に示す。

図5は16 Na₂O·10 CaO·74 SiO₂に微量添加したFeイオンの1,100°Cにおける電流-電圧

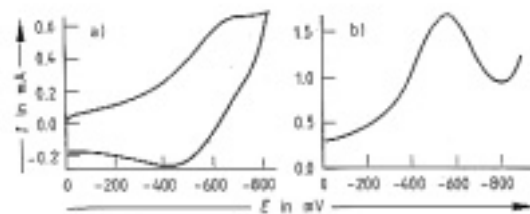


図5 16 Na₂O·10 CaO·74 SiO₂ + 1 Fe₂O₃ (mol %), 1,100°Cにおけるボルタモグラム¹⁶⁾。
a) CV法, b) SWV法。

曲線であり、a) はCV法、b) は矩形波ボルタンメトリー (SWV法) を用いた測定結果を示している¹⁶⁾。CV法では上述した充電電流の影響によってピークが不明瞭であるが、SWV法ではピークが鮮明になっている。

近年、上述のSWV法や微分パルスボルタンメトリー (DPV法) を用いて、清澄剤として使用されるSb⁵⁺イオン、As⁵⁺イオンやガラス中の不純物であり着色に影響を及ぼすFe³⁺イオンなどの酸化還元の状態が明らかにされてきた¹³⁻¹⁸⁾。図6はRüsselらがSWV法を用いて測定したリン酸ガラス中のドーパントイオンのピーク電位E_pの温度依存性の評価例である¹⁷⁾。図中の上に位置するほど還元されやすいイオン種であることを示す。

ボルタンメトリーでは半波電位E_{1/2}を用いて添加した微量イオンの酸化体と還元体の比 (redox比) を見積もることができる¹⁸⁾。SWVではピーク電位E_pはE_{1/2}と等しくなり¹⁹⁾、いくつかの仮定を踏まえるとE_{1/2}は次式で与えられる¹⁵⁾。

$$E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (4)$$

ここで[Red]/[Ox]は添加した微量イオンの

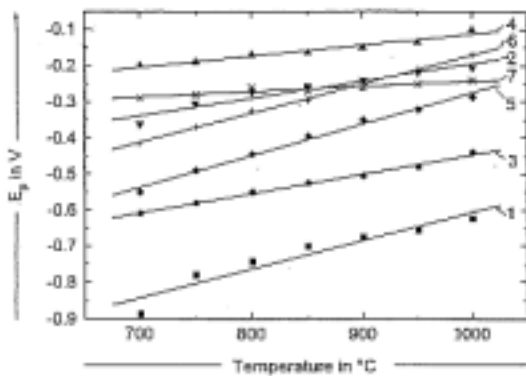


図6 NaPO₃·2Si(PO₃)₂中の各種redoxイオンのピーク電位と温度の関係¹⁷⁾。Line 1: Sb³⁺/Sb⁰, line 2: Sb⁵⁺/Sb³⁺, line 3: As³⁺/As⁰, line 4: As⁵⁺/As³⁺, line 5: Cu²⁺/Cu⁺, line 6: Fe³⁺/Fe²⁺, line 7: S⁴⁺/S⁰。

redox比である。Redox比は、たとえば次式で示される清澄反応 (酸化体Oxが還元体RedになりO₂ガスを放出する反応) のO₂ガス放出温度域や放出ガス量を知る一つの指標となる。



図7に吉田らがDPV法を用いて行ったソーダ石灰ガラスにおけるSbとAsのredox比に関する研究例を示す²⁰⁾。Sbは1,000℃付近からO₂ガスを放出するのに対し、Asは1,400℃付近からO₂ガスを放出することが分かり、電気化学測定がin situ測定に適していることを示唆する結果である。

このようにボルタンメトリーで得られるピーク電位は、ガス放出温度域などの清澄挙動を理解する上で有用な情報を与える。しかしこれらの情報を得るためには、得られたピークが如何なる酸化還元反応に起因するピークかを同定しなければならない。たとえばSb⁵⁺からSb³⁺への還元反応を利用する清澄現象について考察するためには、観察しているピーク電位がSb⁵⁺

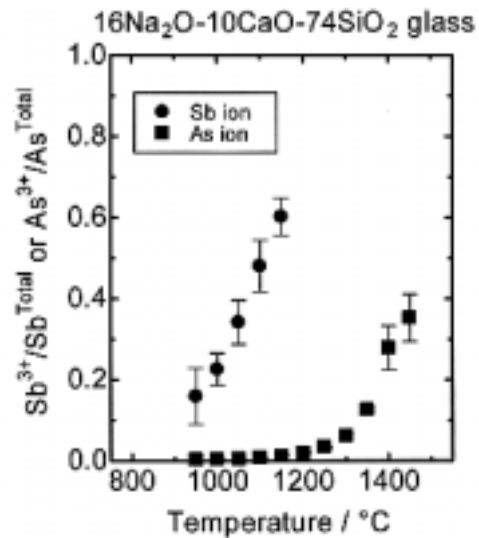


図7 16Na₂O·10CaO·74SiO₂+0.1M₂O₃ (M=Sb or As)におけるSb³⁺およびAs³⁺のredox比と温度の関係²⁰⁾。

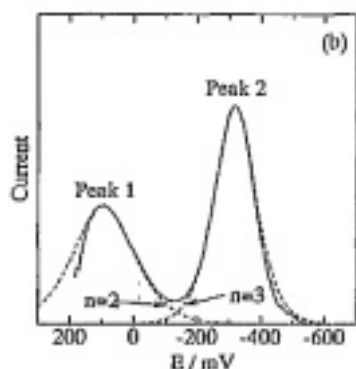


図8 16 Na₂O·10 CaO·74 SiO₂, 1, 200°C, P(O₂) = 1.013×10⁵Paにおける典型的なボルタモグラム¹³⁾。実線: 0.5 mol%のSb₂O₃を含む(プランク減算処理後), 点線: 理論曲線。

からSb³⁺への還元反応に対応していることを別の手段で示さなければならない。一般的に行われている確認方法は, J. Osteryoungらによって提案された“理論曲線”と比較する方法である^{13, 15, 18, 19)}。図8は前川らがSb⁵⁺イオンとSb³⁺イオンの還元ピークを理論曲線と比較し移行電子数を特定した例である¹³⁾。図中の2つのピーク(Peak 1, Peak 2)はそれぞれ2電子反応, 3電子反応に起因するピークであると結論付けられ, それぞれSb⁵⁺→Sb³⁺, Sb³⁺→Sb⁰の還元反応に帰属できた。その他のイオン種についても同様の手法でピークの帰属が試みられており, Rüsselと前川らの同一イオンでの測定結果は概ね一致している^{15, 18)}。

しかし, ピークに対するredox反応の帰属の見解が研究者間で一致しないケースが存在する。その代表例は硫黄である。ガラス融液中において硫黄種は, S⁶⁺(SO₄²⁻), S⁴⁺(SO₂もしくはSO₃²⁻), S⁰, S²⁻で存在すると考えられ, 研究者はおおの得られたボルタモグラムを理論曲線と比較してピークの帰属を試みているが, その結論は一致していない²¹⁻²⁴⁾。これは硫黄種の反応が, ガス(SO₂)が関与するSO₄²⁻⇌SO₂やSO₂⇌S⁰のような不可逆酸化還元反応であるため, 基本的に可逆反応を前提としている理論曲

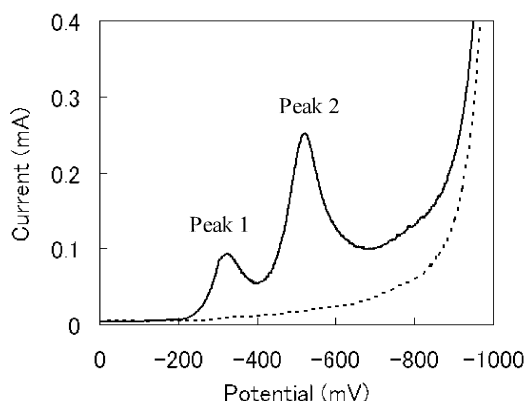


図9 14 Na₂O·10 CaO·76 SiO₂, 1, 300°Cにおけるボルタモグラム²⁵⁾。実線: 0.2 mol%Na₂SO₄を含む場合, 点線: ブランク。

線が適用できないことに起因する。

そこで筆者(紀井)は理論曲線と比較する方法ではなく別の方法でSO₄²⁻⇌SO₂反応の帰属を試みた²⁵⁾。SO₄²⁻⇌SO₂反応は還元方向に電位を挿引する場合, SO₂が発生する2電子反応であることに着目し, ボルタンメトリー測定中の電極をその場観察した。ソーダ石灰ガラスでは1, 300°Cにおいてpeak 2のある-500 mV付近(図9参照)で泡が発生することを確認するとともに質量分析によってこの泡のガス成分がSO₂であることを明らかにした。また定電位に保持したときに発生するSO₂ガスをその場観察し電流量と発生ガス量の定量関係を検討した。ファラデー則から反応電子数を約2と決めることができpeak 2をSO₄²⁻⇌SO₂反応と特定できた。図10にガス発生の電位依存性をその場観察した一例を示す。-500 mV付近から顕著な泡発生が観察された。

ドーパントイオンの挙動が多く研究されているガラス系はソーダ石灰ガラスやNa₂O-SiO₂ガラスなどである。最近ではEガラスや液晶用板ガラスに代表される無アルカリ系ガラス(たとえばCaO-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ガラスやCaO-BaO-Al₂O₃-SiO₂ガラス)に対する研究例も見られるようになってきているが²⁶⁻²⁸⁾, まだその

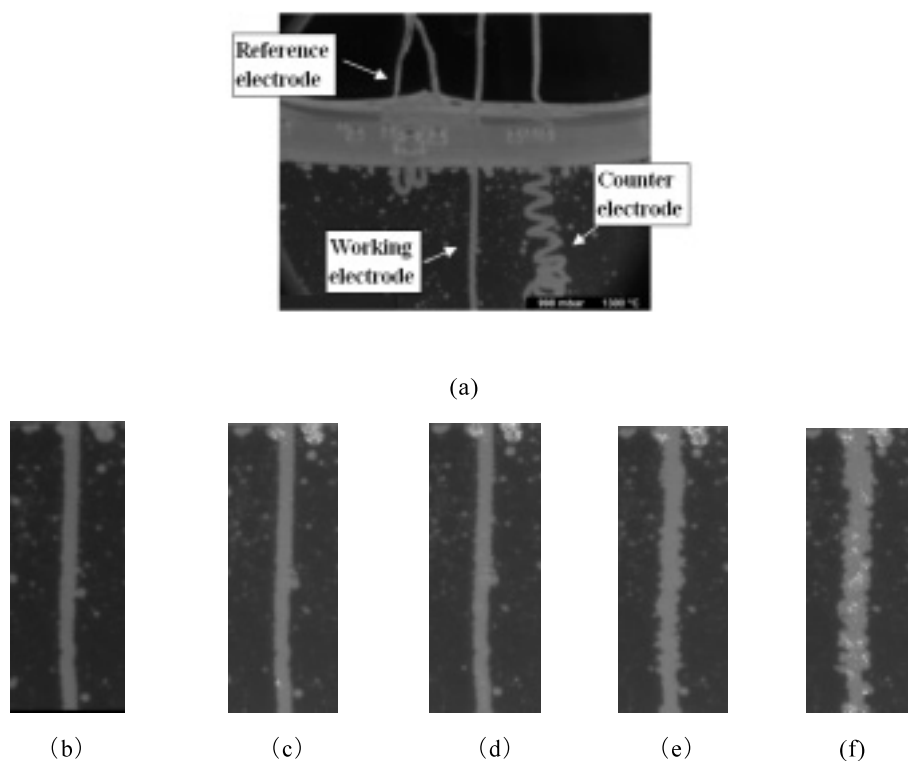


図10 14 Na₂O・10 CaO・76 SiO₂+0.2 Na₂SO₄, 1,300℃において電位を還元方向に変化させたときの作用電極周辺のその場観察²⁵⁾。(a)ボルタンメトリー測定のための電極配置, (b)~(f)：作用電極周辺の拡大図。(b)から順に印加電圧 0 mV, -400 mV, -450 mV, -500 mV, -550 mV。

数は多くはない。これは無アルカリ系ガラスの電気伝導度が小さいこと、ドーパントイオンの溶解度が小さいこと、熔融温度が高温であることなどの技術的困難のためと考えられるが、今後電気化学測定系に工夫を凝らしこの方面の研究がさらに発展することが期待される。

5. 電気化学センサーのガラス製造現場での適用例

ガラス製造プロセスの技術的課題として消費エネルギーの削減や環境負荷物質 (Sb, As など) の低減と代替が挙げられる。消費エネルギーを削減する一つの手段として、生産炉におけるガラス融液中の Sb イオンや As イオンの酸化還元状態をリアルタイムで測定し、酸化還元状態を制御することによって澄清の効率化を図る

方法が考えられる。実際に、タンク炉中のガラス融液に含まれる多価金属イオンの redox 比をボルタンメトリーを用いて測定した例がいくつか報告されている²⁹⁻³¹⁾。しかし電気化学センサーとして信頼でき実用化が図られるためには、参照電極電位に影響を及ぼす雰囲気酸素分圧や参照電極の浸漬深さを制御する方法やガラス融液中の酸素イオン活量を見積もる方法など技術的に検討すべき課題が残されている。

他方、上記の redox fining に代わる環境負荷物質低減法として electrolytic fining が提案されている³²⁾。この方法はメルター底面に設置した fining electrode (アノード) と融液表面に設置した counter electrode (カソード) 間に電位をかけることによって、アノードで O₂ を発生させ、一方のカソードで O₂ を吸収させる

反応を利用した清澄技術である。アノードで発生する O_2 泡はガラス融液中の微小泡と合体拡大し清澄を促進させる。この方法では電極間に印加する電圧を高くするに従い、アノードでは白金電極が酸化されカソードではシリコンイオンの還元反応が生じるので、電圧印加を参照極を用いてアノードおよびカソードそれぞれでこれらの反応が起こらない範囲に制御する必要がある³²⁾。電位制御を精密に行うためには各種ドーパントイオンの電極電位への影響を知る必要があるが、これらの値はソーダ石灰ガラスなど一部のガラス系で研究されるに留まっているのでさらに検討を要する技術であると言える。

6. おわりに

著者のひとり（三浦）が約40年前にガラス融液の電気化学測定を始めた頃はポテンシostatは高価で手に入れることは難しかった。そこでクロノポテンシメトリー用の定電流電源を自作し、X-Yオシログラフで電位-時間曲線を写真撮影しドーパントイオンの還元電位や拡散挙動を調べたが、データの信頼性は低くガラス融液に電気化学手法が適用可能であることを示しただけの意義しかなかった。また当時のポテンシostatもマニュアル制御であり、記録計で紙の上にボルタモグラムを描かせる方式であったので、速い過渡応答測定は困難であったので、かなりの測定誤差が見込まれた。

その後パソコンで制御できるデジタルポテンシostatが開発され、またパルス法が普遍的に使えるようになって、ガラス融液特有の大きな充電電流の低減化が図れたので測定可能イオン種は増え測定精度も飛躍的に向上した。しかしパルス法でも如何ともしがたいのはガラス融液の電位窓の狭さであり、イオン挙動が解明できるイオン種にはなおも限界があるのが現状である。バックグラウンド補正法の改良でこの隘路が拡がりさらに電極に関する諸課題が解決したならば、電気化学測定の最大の特

徴は *in situ* 測定ができ測定情報をリアルタイムでフィードバックできる点にあるので、ガラス清澄プロセスの電気化学センサー制御の可能性が生じ、溶融プロセスの効率化のみならず省エネルギー・省資源・環境保全に大きく貢献すると期待できる。

他方、無アルカリ系ガラスや修飾カチオンの少ないガラス系での redox fining のボルタメトリーによる研究が要請されているが、項目5に書いたような技術的課題があり格段の工夫が必要となる。たとえばマイクロ電極の採用によって高感度化を図ったり、オーミックドロップ補正法を考える必要があろう。

別の電気化学的課題としてガラス融液内で発生する熱起電力の理論的解明が要請されている。ガラス製造プロセスは大きな温度勾配下にあるのでガラスには熱起電力が発生しているが、ガラス組成・温度差・容器の材質などの影響が明確になっているとは言えず系統的研究が必要である。これも電気化学的に解明すべき課題であるが今回は言及できなかった。関心のある向きは文献³³⁾を参照されたい。

参考文献

- 1) I. U. K. Delimarskii and B. F. Markov, "Electrochemistry of Fused Salts", pp.123-158, Sigma Press Pub., (1961).
- 2) 三浦嘉也, 秋山幸徳, 高橋克明, 窯業協会誌, 94, 425 (1986).
- 3) 三浦嘉也, 稲生正行, 高橋克明, 窯業協会誌, 94, 491 (1986).
- 4) 三浦嘉也, 高橋克明, 浅田雅之, 山崎隆太郎, 材料, 33, 1085 (1984).
- 5) M. Yamamoto, K. Sakai, R. Akagi, M. Sakai, H. Yamashita and T. Maekawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, 112, 179 (2004).
- 6) たとえば, 玉虫伶太, 「電気化学 (第2版)」(東京化学同人), pp.67-73 (1991).
- 7) E. Plumet, F. Toussaint and M. Boffe, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 551 (1966).
- 8) C. Rüssel, "Redox Behavior and Electrochemical Behavior of Glass Melts" ("Properties of Glass-Forming Melts" ed. by L. D. Pye, A. Montenero and I. Joseph, Taylor&Francis,

- (2005).
- 9) Friedrich G. K. Baucke, "Electrochemistry of Glasses and Glass Melts, Including Glass Electrodes", pp. 304-313, (ed. by H. Bach, Friedrich G. K. Baucke and D. Krause, Springer, (2000).
 - 10) たとえば, 高橋克明, 三浦嘉也, 窯業協会誌, **87**, 94 (1979).
 - 11) 電気化学会編, 「電気化学測定マニュアル (基礎編)」 (丸善), pp. 74-141 (2002).
 - 12) K. Takahashi and Y. Miura, *J. Non-Cryst. Solids*, **80**, 11 (1986).
 - 13) H. Yamashita, S. Yamaguchi, R. Nishimura and T. Maekawa, *Anal. Sci.*, **17**, 45 (2001).
 - 14) R. Nishimura, H. Yamashita and T. Maekawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **111**, 723 (2003).
 - 15) S. Itoh, H. Yamashita and T. Maekawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **112**, 110 (2004).
 - 16) E. Freude and C. Rüssel, *Glastechn. Ber.*, **60**, 202 (1987).
 - 17) A. Matthai, O. Claußen, D. Ehrt and C. Rüssel, *Glastechn. Ber. Glass Sci. Techn.*, **71**, 29 (1998)
 - 18) D. Benne and C. Rüssel, *Glastechn. Ber. Glass Sci. Techn.*, **76**, 130 (2003).
 - 19) J. Osteryoung and J. J. O'Dea, *Electroanalytical Chem.*, **14**, 209 (1986).
 - 20) S. Yoshida, T. Sudo, M. Kato, T. Sugawara, J. Matsuoka, Y. Miura and Y. Kii, *J. Non-Cryst. Solids*, (投稿中).
 - 21) T. Kordon, C. Rüssel and E. Freude, *Glastechn. Ber.*, **63**, 213 (1990).
 - 22) H. Yamashita, S. Yamaguchi, M. Yokozeki, M. Nakashima and T. Maekawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 895 (1999).
 - 23) B. LaFage and P. Taxil, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3089 (1993).
 - 24) R. G. C. Beerkens, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 1893 (2003).
 - 25) Y. Kii, M. Kawaguchi, T. Futagami, S. Aoki, S. Yoshida, M. Kato, T. Sugawara, J. Matsuoka and Y. Miura, *J. Non-Cryst. Solids*, (投稿中).
 - 26) M. Yamamoto, *Abstract of 21st ICG*, I-48 (2007).
 - 27) Gordon von der Gonna and C. Rüssel, *J. Non-cryst. Solids*, **288**, 175 (2001).
 - 28) Gordon von der Gonna and C. Rüssel, *J. Non-cryst. Solids*, **306**, 263 (2002).
 - 29) H. Muller-Simon and M. Szafarczyk, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 1484 (1996).
 - 30) M. Zink, C. Rüssel, H. Muller-Simon and K. W. Mergler, *Glastechn. Ber.*, **65**, 25 (1992).
 - 31) H. Muller-Simon and K. W. Mergler, *Glastechn. Ber. Glass. Sci. Techn.*, **68**, 273 (1995).
 - 32) 文献9)の pp. 359-364.
 - 33) 文献9)の pp. 367-384.