

電気化学的手法を用いたガラス融液の評価技術

日本電気硝子(株) 研究開発本部 評価部

紀井 康志

Evaluation of Molten Oxide Glasses by Electrochemical Techniques

Yasushi Kii

Evaluation Div., Research & Development Gr., Nippon Electric Glass Co., Ltd.

1. はじめに

ガラス製造における問題の一つに泡欠陥がある。泡欠陥はガラス溶融時の清澄不足や白金設備等での電気化学反応, 攪拌工程での雰囲気ガスの混入, 溶融窯に使用している耐火物との反応など様々な原因で生じる。これらの問題を解決するためには各現象の理解が不可欠であり, 過去から固体および融液状態のガラスに対して様々な評価がなされてきた。ここでは電気分解による発泡, 温度差による起電力, 清澄剤の酸化還元反応に関して電気化学的手法を用いたガラス融液の評価技術を紹介する。

2. 電気分解による発泡

ガラス融液の電気分解に関する知見は電気化

学反応によって生じる発泡を抑制するために必要不可欠である。電気分解の評価方法として電流電位曲線の測定や透明石英容器を用いたその場観察等があるが¹⁻³⁾, ここでは後者について紹介する。一例として図1にその場観察によるガラス融液の電気分解試験の概略図と, 硫黄種を含むソーダ石灰ガラスに直流電圧を印加した時の電極の様子を示す。

図1は大気雰囲気下で白金電極間に0.25Vの直流電圧を印加した場合であるが, 両電極で発泡が認められる。試験後のガラスを室温まで急冷し, 電極周辺の気泡を高真空下で破壊し質量

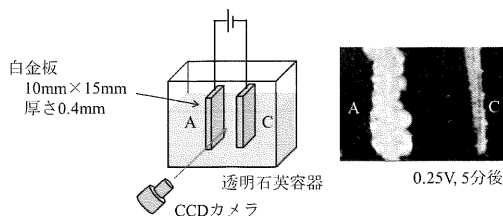


図1 その場観察によるガラス融液の電気分解試験の概略図と1300℃において硫黄種を含むソーダ石灰ガラス融液を0.25Vで5分間電気分解した後の電極の様子。A: アノード, C: カソード。

〒520-8639

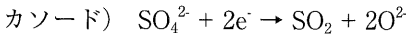
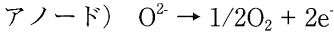
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

TEL 077-537-8773

FAX 077-537-1709

E-mail: ykii@neg.co.jp

分析計にてガス成分を分析すると、アノードでは酸素が、カソードでは二酸化硫黄が主成分として検出された。硫黄種を含むソーダ石灰ガラスの電気分解では、アノードとカソードで以下の電気化学反応が生じて発泡すると考えられる。



次に、電圧印加 5 分間で気泡が 100 μ m 以上拡大する電位差を発泡開始電位差と定義し、組成の異なる複数の酸化物ガラスについて大気雰囲気下で評価した結果及びソーダ石灰ガラスにて雰囲気下の酸素分圧を下げて評価した結果を表 1 に示す。酸化物ガラスの電気分解では、アノード側の発泡開始電位差はガラス組成によらず大気雰囲気下では 0.1V 付近であり、その電位差は雰囲気下の酸素分圧によって変わる。

ここで、融液中の酸素分圧が雰囲気と平衡状態にあり、1 気圧に達した時に発泡すると仮定する。この時のアノードでの電極電位差は Nernst 式から導出した式 (1) で表され、電圧印加前の酸素分圧 0.21 と 0.001 の状態が 1 まで変化する場合、電極電位差はそれぞれ 0.05V と 0.23V となる。これは、アノードでの発泡開始電位差の実験値である 0.10V と 0.25V に近く、アノードでの発泡開始電位差が式 (1) により推定できることを示している。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{pO_2, a}{pO_2, b} \right) \quad (1)$$

ここで、E: アノードでの電気化学反応の電極電位差、 pO_2, a : 気泡発生時の融液中の酸素分圧、 pO_2, b : 電圧印加前の融液中の酸素分圧

3. 温度差による起電力の発生

前節では外部から電気エネルギーを加えた時の電気化学反応（発泡）について述べたが、ガラス製造工程においては電気エネルギーを加えずとも生じる電気化学反応がある。その一つが温度差により生じる反応であり、ガラス融液に白金のような電子伝導体が接触していると起電力が生じ、電子伝導体の高温側で酸素が生じることが知られている⁴⁾。この温度差により生じる起電力（熱起電力）は、図 2 に示すような温度勾配を設けた炉内で電極間の電位差と温度差を測定することで評価可能である。本評価では、アルミナ製のボート内のガラス融液に複数の電極と熱電対を設置する。ここで、電極間の電位差を正確に測定するため、3 電極法を利用して高インピーダンスの参照極に対する作用極の電位を測定している。図 3 に組成の異なる複数の酸化物ガラスの熱起電力測定結果を示す。

ガラス融液の熱起電力は図 3 の直線の傾きに相当するが、LAS が約 0.50mV/K、SLS と BS が約 0.42mV/K、E-glass と ABS が約 0.35mV/K であった⁵⁾。E-glass や ABS のような無アルカリガラスよりも LAS、SLS のようにアルカリを含むガラスの方が熱起電力は大きく、より小さな温度差で発泡開始電位差（前節参照）に達することが予想される。各ガラスに含まれるアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンが電荷キャリアである⁶⁾ とすれば、LAS では Li^+ 、SLS と BS では Na^+ 、E-glass と ABS では Ca^{2+} であり、熱起電力の大きさは電荷キャリアのイオン種に依存すると言える。

表 1 アノードでの発泡開始電位差。LAS: リチウムアルミノ珪酸ガラス、SLS: ソーダ石灰ガラス、BS: 硼珪酸ガラス、E-glass: ガラス繊維用無アルカリガラス、ABS: LCD 用無アルカリガラス。

	LAS	SLS	BS	E-glass	ABS
温度 [°C]	1400	1300	1300	1300	1400
発泡開始電位差 [V] $pO_2=0.21$	0.07	0.10	0.10	0.10	0.10
発泡開始電位差 [V] $pO_2=0.001$		0.25			

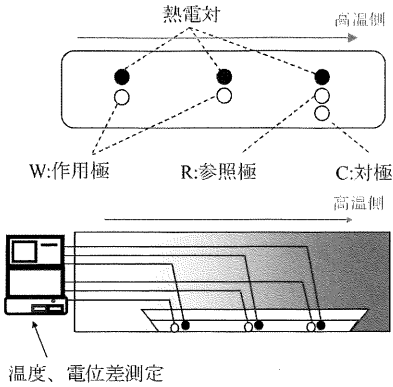


図2 温度勾配のある炉を用いた熱起電力測定の概略図と電極配置.

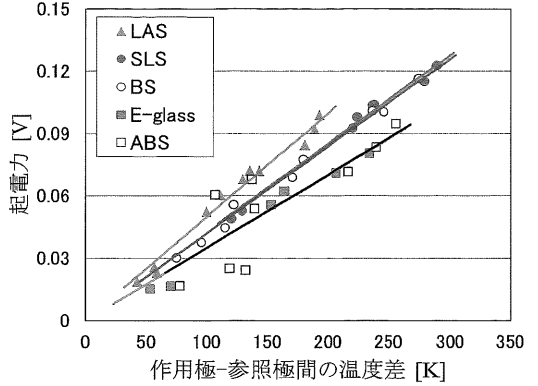
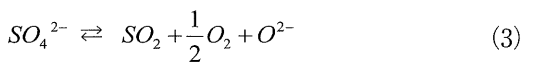
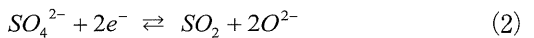


図3 ガラス融液の熱起電力. LAS: リチウムアルミノ珪酸ガラス, SLS: ソーダ石灰ガラス, BS: 硼珪酸ガラス, E-glass: ガラス繊維用無アルカリガラス, ABS: LCD用無アルカリガラス.

4. 清澄剤の酸化還元反応

ガラスの清澄や着色に寄与する微量ドーパントイオンの融液中での酸化還元反応は、電気化学的手法の一つであるボルタンメトリーによって評価可能である⁷⁻⁹⁾。ボルタンメトリーでは様々な電位印加方法があるが、ここでは電気2重層の充電による非ファラデー電流の影響を極力減らし、ドーパントイオンの電子授受によるファラデー電流を高感度で評価できる微分パルス法を例に挙げる。図4に3電極法によるボルタンメトリーの測定セルの概略図と微分パルス法による電流電位曲線の測定方法を示す。微分パルス法の電流電位曲線のピーク電位からドーパントイオンの酸化体と還元体、例えばアンチモンを含むガラスであれば Sb^{5+} と Sb^{3+} の比率がわかる⁹⁾。さらに、融液中と雰囲気酸素分圧が平衡状態にあり酸素分圧が等しいと仮定すれば、ドーパントイオンの酸化還元反応の反応平衡定数を見積もることができる。

一例として、硫黄種を含むソーダ石灰ガラスの電流電位曲線を図5に示す。各温度で硫黄種の電極反応に由来するピークは少なくとも2つ認められる。電極上での発泡観察等を併用した我々の研究により、 $-0.5V$ 付近に生じるピーク(2nd peak)が式(2)の硫酸イオンの還元反応により生じていることが確認された^{10,11)}。各温度での2nd peakの電位から導出した式(3)の硫酸塩清澄反応の反応平衡定数を式(4)に示す。



$$K = \exp\left(-\frac{27700}{T} + 26.4\right) \quad (4)$$

ここで、 K : 硫酸塩清澄反応の反応平衡定数 [$mol^1 \cdot m^3 \cdot Pa^{3/2}$], T : 絶対温度 [K]

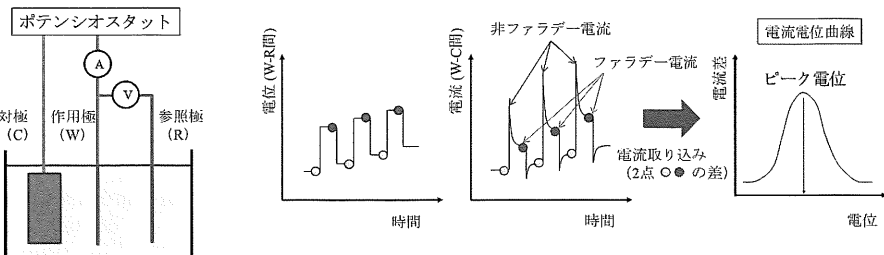


図4 3電極法によるボルタンメトリーの測定セルの概略図と微分パルス法による電流電位曲線.

清澄剤として含まれる微量ドーパントイオンの酸化還元反応の反応平衡定数から、清澄ガスの放出温度域や放出量が推定できる。これらの知見は、ガラス製造工程の溶融温度を決めるうえで有用である。

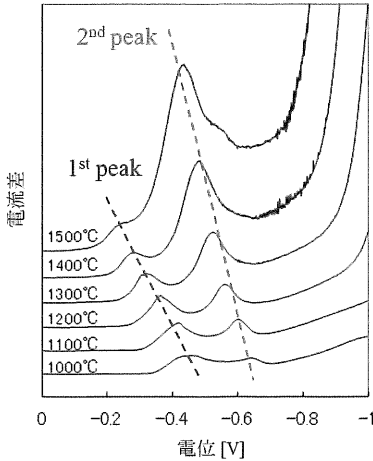


図5 硫黄種を含むソーダ石灰ガラスの電流電位曲線、微分パルス法^{10,11)}。

5. おわりに

本稿ではガラス融液への電気化学的手法の活用事例について述べた。ガラス融液の電気化学では、白金等の電子伝導体上での気泡の発生や清澄ガスの放出挙動に対する有用な知見が得られるが、研究例はまだまだ不足しているのが現状である。特に、ガラス組成や電極材質などの影響などは明確になっているとは言えず、現象の理論的解明には更なる系統的研究が必要である。

6. 謝辞

本研究は、滋賀県立大学ガラス工学研究センター（松岡純教授、吉田智准教授ら）と弊社の共同研究であり数々の協力を賜った。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) 三浦嘉也, 秋山幸徳, 高橋克明, 窯業協会誌, 94, 425 (1986).
- 2) 三浦嘉也, 稲生正行, 高橋克明, 窯業協会誌, 94, 491 (1986).
- 3) Y. Katagami et al., 58th Symposium on Glasses and Photonic Materials, PA-06 (2017).
- 4) J. H. Cowan et al., J. Am. Ceram. Soc. 49, 559 (1966).
- 5) S. Tojo et al., 23rd International Congress on Glass, 356 (2013).
- 6) W. Oldekop, Glastechnische Berichte, 73-78 (1956).
- 7) 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).
- 8) S. Itoh, H. Yamashita and T. Maekawa, J. Ceram. Soc. Japan, 112, 110 (2004).
- 9) S. Yoshida, T. Sudo, M. Kato, T. Sugawara, J. Matsuoka, Y. Miura and Y. Kii, J. Non-Cryst. Solids 356, 2842 (2010).
- 10) Y. Kii et al., 8th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, S24-023 (2009).
- 11) Y. Kii et al., 22nd International Congress on Glass, 0228 (2010).