

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

論題(和文)	無アルカリガラスの直流通電処理に対する微量元素の影響
Title(English)	Effect of the metal oxides dopants in alkali-free glass melts on the electrode reactions during the DC electrochemical treatment
著者(和文)	小出俊介, 瀬川浩代, 矢野哲司, 柴田修一
Authors(English)	S. Koide, H. Segawa, T. Yano, S. Shibata
出典(和文)	第48回ガラスおよびフォトンクス材料討論会要旨集, Vol. , No. , pp. 44-45
Citation(English)	Abstract of the 48th meeting on glass and photonics materials, Vol. , No. , pp. 44-45
発行日 / Pub. date	2007, 11

# 無アルカリガラスの直流通電処理に対する微量元素の影響

(東工大院・理工) ○小出俊介、瀬川浩代、矢野哲司、柴田修一

**Effect of the metal oxides dopants in alkali-free glass melts on the electrode reactions during the DC electrochemical treatment**/Koide, S. Segawa, H., Yano, T., Shibata, S. (Tokyo Institute of Technology)/DC electrochemical treatments(DCEC) has been applied to alkali-free glass melts at 1400°C. Dopants of  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  and  $\text{SnO}_2$  affected on the bubble generation on Pt electrodes and the electrode reactions. The electrode reactions during DCEC treatments were discussed based on the redox potentials of the constituent elements.

問合せ先:koide.s.aa@m.titech.ac.jp

## 1. はじめに

ガラスの製造において、残存気泡の低減が製品の質を左右する重要な課題となっている。融液内でガスを発生させ気泡径を大きくして浮上速度を高めることで気泡数を低減させる清澄剤の効果に関する研究はこれまで数多く行われている。ディスプレイ用の高機能性ガラス基板に用いられている無アルカリガラスの製造では気泡数低減の要請は厳しく、現在、毒性の強い砒素酸化物に代わってアンチモン酸化物が清澄剤として用いられているが、より地球環境に負荷の少ないすぐれた清澄剤が求められている。

白金などの金属との界面における電子の授受による気泡の生成も、ガラス中での気泡発生の1機構として研究されている。我々のグループでは、持続的な電位の付与によって連続的に生成する気泡群の挙動について研究をしており、微量添加物あるいは不純物の有無、濃度によって大きく影響を受けることを報告している。本研究では、酸化アンチモン、酸化スズを取り上げ、これらを微量添加した無アルカリガラスおよび無添加のガラスの三種類の試料に対し、1400°Cで三電極法による直流通電を施し、直接観察を行うとともに、電極における酸化還元反応の挙動について調べた。

## 2. 実験

60SiO<sub>2</sub>-12.6BaO-19.7B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol%)の無アルカリガラスについて、無添加・SnO<sub>2</sub>添加・Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>添加の3つの試料を作製し、それらの試料をブロック状のまま透明石英のつぼに入れ、Fig.1に示す通電炉にセットした。セッティングを終えたら、電気炉を1400°Cまで昇温・保持し、直流通電実験を行った。電圧0Vから1.35Vまで0.1V/minの速度で増加させ、1.35Vのまま約1時間保持した。通電処理中における電流値、基準電極と作用電極(陰極)間の電位差の測定・記録を行い、陽/陰極電位の変化を求めた。通電中の融液の様子は、電気炉の小窓からデジタルビデオカメラで撮影した。

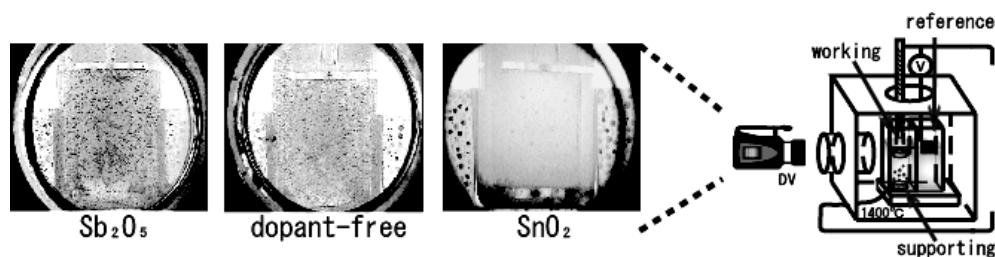


Fig.1 Schematic illustration of DCEC experiment on glass melts(right) and the snap shots of the recorded behavior of the melts(left).

## 3. 結果

観察結果より、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>添加の試料では、陽極からほぼ径のそろった泡(多くが約1.0 mm)が連続的に発生し、無添加の試料では不揃いな径の気泡(1.0 mm未満が多数)が連続的に発生したことが分かった。この二つの試料についてはSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>添加の試料の方が、無添加の試料と比べて、少しかけ発泡量が多かった。また、SnO<sub>2</sub>添加の場合は1時間保持後、陽極付近に霧のような微細な気泡が観察されただけであった。これより、直流通電処理による発泡量は「Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>添加>無添加>>SnO<sub>2</sub>添加」の順であった。Fig.2 に、通電処理中の各試料における電流値を示す。直接観察において極微量の気泡しか発生しなかった SnO<sub>2</sub>添加の試料の電流値は、最も気泡の発生量の多かった Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>添加の試料と同程度の電流値を示し、無添加の試料については、SnO<sub>2</sub>添加の試料よりも低い電流値を示した。また、直流通電処理における各試料の陽/陰極における電極電位を

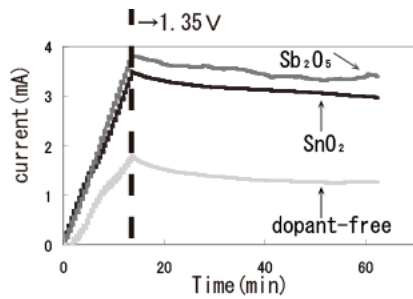


Fig.2 Changes of the currents during DCEC treatments.

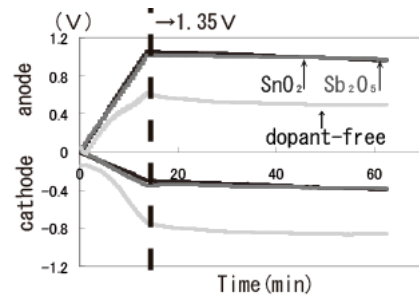


Fig.3 Changes of the electrode potentials during DCEC treatments.

Fig.3に示す。SnO<sub>2</sub>添加とSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>添加のカフスは共にほぼ同じ値を示し、高い電極電位であるのに対し、無添加の試料は低い値となった。

#### 4. 考察

それぞれの添加物について、酸化還元電位を考える。Fig.4はそれぞれの元素の価数変化における酸化還元電位を示している。陽極においては下側にあるほど多価数へ変化する反応が起き易く、陰極においては上側にあるほど低価数へ変化する反応が起き易いことを示している[1]。これを基にして、各試料の両電極で起こった反応を考察した(Fig.5)。無添加の試料において、陽極では酸素イオンの酸化反応(酸素の発生)が起こることが明らかになっている。そして陰極では、まず電極近傍の溶存酸素の還元が起こっていると考えられる。近傍に酸素が枯渇し十分な電位があれば金属元素の還元が起こると考えられるが、この試料には、対応する還元電位をもつ元素はない(Fig.5.(a))。したがって、陰極の反応が融液中の酸素の拡散律速となり、過電圧が生じるため、電極電位を低くしているものと考えられる。Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>添加の試料については、Fig.4から陽極で最も起こり易い反応はSbの0→3価の反応であるが、融液中にはSb<sup>0</sup>が存在しない。残りの反応はSb<sup>5+/3+</sup>とO<sup>0/2-</sup>だが、酸化還元電位が双方ともほとんど同じであるため、陽極ではSb<sup>3+</sup>とO<sup>2-</sup>の酸化が起こり、陰極ではSb<sup>5+</sup>と溶存酸素の還元が起こるものと考えられる(Fig.5.(b))。一方、Fig.2によると、無添加と比べて電流値は2倍以上であるが、観察では、発泡量は2倍ほどではなかった。この結果は、両極に金属元素の反応が付与され、その分だけ多くの酸化還元反応は起こるが、陽極における酸化反応の一部がSb<sup>3+</sup>の酸化に使われてしまったことに由来すると考えられる。また、無添加の場合と異なり、陽極にイオン間の反応があり電界によってイオンが引き寄せられることから、拡散を待つ必要が無く過電圧がかからないため、電極電位は高い値を示したと考えられる。SnO<sub>2</sub>添加の試料については、Fig.4から、Sn<sup>4+/2+</sup>とO<sup>0/2-</sup>の酸化還元電位は離れているため、陽極ではまずSnの2→4価の反応が主に起こると考えられる。しかし、近傍では次第にSn<sup>2+</sup>は減少し、電極表面では次第にSn<sup>2+</sup>の酸化が生じにくくなる。その結果、1.35V保持の間にO<sup>2-</sup>の酸化がわずかに起こり微量の酸素気泡が発生したものと考えられる。陰極では、まず溶存酸素の還元が起こるが、すぐに枯渇し、次に起こり易いSn

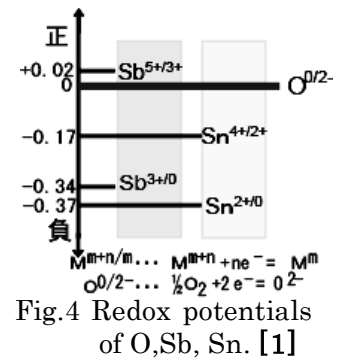
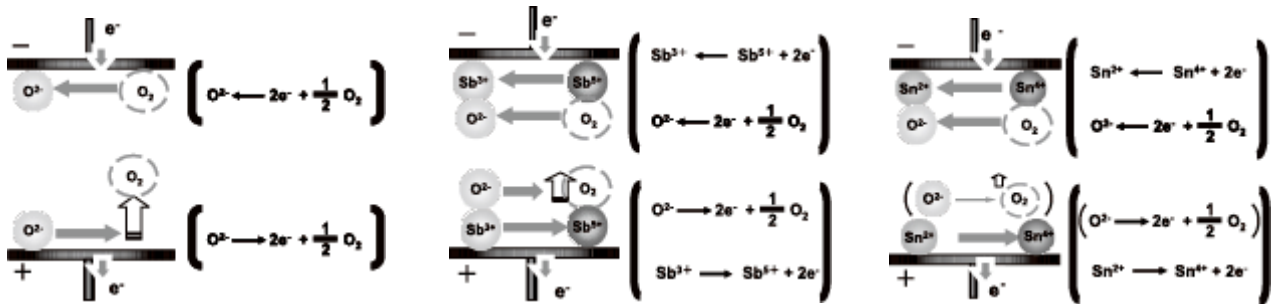


Fig.4 Redox potentials of O,Sb, Sn. [1]



の4→2価の反応が起こると考えられる(Fig5.(c))。

(a). dopant-free

(b).Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

(c).SnO<sub>2</sub>

Fig.5 Electrode reactions in the glass melts during DCEC treatments.

#### 参考文献

[1] L. D. Pye, A. Montenero, in "Properties of Glass-Forming Melts", Taylor & Francis, NY, (2005), pp.40~49.