

ZrO<sub>2</sub> 固体電解質を用いたケイ酸塩ガラス融液の酸素活量測定

(滋賀県立大学工学部\*, 秋田大学工学資源学部\*\*, 日本電気硝子株式会社\*\*\*)

○安田衣里\*・吉田智\*・加藤光夫\*・菅原透\*\*・松岡純\*・三浦嘉也\*・紀井康志\*\*\*・川口正隆\*\*\*

Measurement of Oxygen Activity in Silicate Melts Using ZrO<sub>2</sub> Solid Electrolyte

(U. Shiga Pref.\* , Akita Univ.\*\* , Nippon Electric Glass Co., Ltd.\*\*\*)

○ E. Yasuda\*, S. Yoshida\*, M. Kato\*, T. Sugawara\*\*, J. Matsuoka\*, Y. Miura\*, Y. Kii\*\*\*, M. Kawaguchi \*\*\*

e-mail: zn21eyasuda@ec.usp.ac.jp

## 【緒言】

ガラス融液中の酸素活量は、泡を除去するための清澄反応や、着色に影響を与える多価元素の酸化還元反応と密接な関係がある。そのため、酸素活量の測定と評価は、ガラス製造プロセスの高効率化のために重要である。本研究では、酸化物イオン導電性をもつ ZrO<sub>2</sub> 固体電解質を用いて、ケイ酸塩ガラス融液中の酸素活量を測定する手法を提案し、酸素活量測定に影響を与える因子を評価することを目的としている。

## 【実験方法】

Fig.1 に、本研究で用いた電気化学セルの模式図を示す。ナトリウムケイ酸塩ガラス (30Na<sub>2</sub>O-70SiO<sub>2</sub> mol%) を溶融法で作製し、測定試料とした。白金プレートを ZrO<sub>2</sub> 管 (安定化剤 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の外側に接着し、参照電極とした。また、ZrO<sub>2</sub> 管内の試料融液に白金線、あるいは白金板を浸漬し作用電極とした。1100~1300°C の温度範囲で両極間の開放電位を測定し、安定した開放電位をその温度における起電力とした。測定した起電力から、以下の式(1)を用いて測定試料の酸素活量を算出することを試みた。

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{O_2}(melt)}{P_{O_2}(air)} \cdot \frac{(a_{O^{2-}}(ZrO_2))^2}{(a_{O^{2-}}(melt))^2} \quad (1)$$

ここで、 $\Delta E$  は起電力、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $F$  はファラデー一定数、 $a_{O_2}(melt)$  はガラス融液中の酸素活量、 $P_{O_2}(melt)$  は雰囲気中の酸素分圧、 $a_{O^{2-}}$  は ZrO<sub>2</sub> およびガラス融液中の酸化物イオン活量である。また、 $P_{O_2}(air) = 0.21$  とした。

## 【結果と考察】

Fig.2 に温度と起電力の関係を示す。温度上昇に伴い、起電力が増大する傾向が認められる。また、ガラス融液内部の白金板を作用電極とした場合と、ガラス融液表面の白金線を作用電極にした場合では起電力が異なり、ガラス融液表面に電極を設置すると起電力が高くなることが分かった。式(1)を用いて酸素活量を算出する際に、以下の仮定を行った。I. ガラス融液中の酸化物イオン活量はガラス融液中の Na<sub>2</sub>O 活量と等しく<sup>[1]</sup>、ガラス融液内で一定である<sup>[2]</sup>。II. ZrO<sub>2</sub> 内の酸化物イオン活量は温度依存性があるが、ガラス融液組成によって変化しない。III. ガラス融液表面近傍の酸素活量は、雰囲気ガスの酸素分圧と等しい。これらの仮定により、酸素活量は以下の手順で算出できる。

①  $a_{Na_2O}(melt) (= a_{O^{2-}}(melt))$  が既知のガラス融液を用い、 $a_{O_2}(melt) = P_{O_2}(melt)$  となるようにガラス融液表面に作用電極を設置して、そのときの起電力から  $a_{O^{2-}}(ZrO_2)$  を得る。

② 作用電極をガラス融液内部に設置して起電力測定し、①で得られた結果を用いて、 $a_{O_2}(melt)$  を得る。

以上のことより、本研究で作製した測定セルを用いることで、ガラス融液中の酸素活量を求めることができ、その値は、 $\log a_{O_2}(melt) = -1.04 \sim -0.98$  (1150 ~ 1250°C) となることが分かった。

## 【参考文献】

- [1] 横川敏雄、「高温融体の化学」(1998)、アグネ技術センター。  
[2] J. Plessers et al., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **19**[1] (1998) 145.

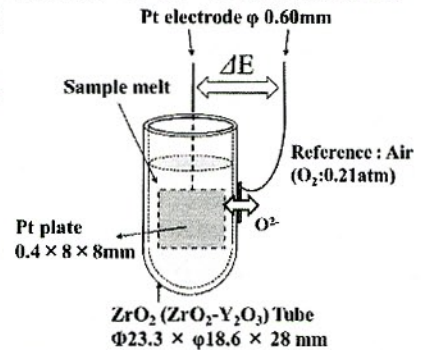


Fig. 1 Schematic drawing of an electrochemical cell.

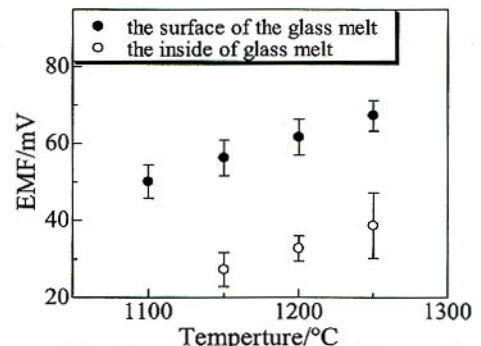


Fig. 2 Temperature dependence of EMF of 30Na<sub>2</sub>O-70SiO<sub>2</sub> melt.