

白金とガラス融液の界面反応

- 電気化学的解析 -

環境材料科学研究室 内野 茂雄
指導教官 松下 和正

1 はじめに

白金は、耐食性に優れ、触媒作用など多くの工学的有用性を持つことから、装飾・財産的価値の他、種々の工業用途に応用されている。また、高温を要するガラス工業分野においては、ガラス溶融に対しても優れた化学的安定性を示すことから、溶融容器や攪拌装置として利用されている。しかし、貴金属である白金も化学的に完全な不活性物質ではなく、溶融条件によってはガラス融液中への溶解・混入や、異種元素との合金の形成などの問題と引き起こす。ガラス中へ溶解・混入した白金は、ガラスの性能に種々の悪影響を及ぼす。例えば、光通信時の伝送損失、レーザー発振時のレーザーガラスの破損、液晶ディスプレイの解像度低下などが挙げられるが、これらの問題を解決するために必要である白金とガラス融液の反応メカニズムは未だ明確にされていない。

ガラス融液はイオン性融体であり、白金とガラス融液の反応は、電気化学的な手法に基づく解析が最適であると考えられる。本研究では、白金インクリュージョンによる解像度低下が問題となっている、液晶ディスプレイ用ガラスとして使用されるアルカリフリー組成のガラス融液に対して白金を電極として用いて電気分解を行い、ガラス溶融プロセスにおける白金の溶解メカニズムを解明することを目的とした。

2 実験

2.1 ガラス試料の作製

目的の組成 ($48\text{SiO}_2\text{-}33\text{ZnO}\text{-}19\text{CaO}$ (mol%))となるように秤量・混合した化学試薬 (SiO_2 , ZnO , CaCO_3)を、1500 に設定した電気炉中でアルミナ坩堝を用い 60 分間溶融した。その後、鉄板上に流し出しガラス試料を得た。また、ヘキサクロロ白金酸 (H_2PtCl_6)を用いて、白金を 100ppm 含む白金化合物添加ガラス試料を作製した。

2.2 電気化学的測定

2.2.1 電気分解セルの作製

ガラス試料の作製に使用したものと同様のアルミナるつぼとアルミナ皿を利用して電気分解用の溶融容器を作製した。上部を約 10mm 切断したアルミナるつぼにガラス試料 40g を投入し、電極を支持させるための切り込みを入れたアルミナ皿を被せた。電極は、参照電極(Reference Electrode : RE)、作用電極(Working Electrode :WE)に $35 \times 2 \times 0.5\text{mm}$ の白金板、対極(Counter Electrode : CE)に直径 0.5mm の白金線を使用し、これを電気分解セルとした (Figure 1)。

2.2.2 サイクリックボルタンメトリー

電気分解セルを電気炉に設置し1300、1400 でガラス融液の電気分解を行った。電位制御はポテンショスタットおよびファンクションジェネレータによっておこない、X-Y レコーダによって記録した。

Figure 1 に示すように、サイクリックボルタンメトリーでは参照電極に対する作用電極の電位を走査し、電位走査とともに対極 - 作用電極間に流れる電流を測定する。

サイクリックボルタンメトリーの電位走査速度は10mV/sec とした。また、定電位電解は、サイクリックボルタンメトリーによって得られたボルタモグラムを基に、+500mV および-800mV において1400 で5時間おこなった。

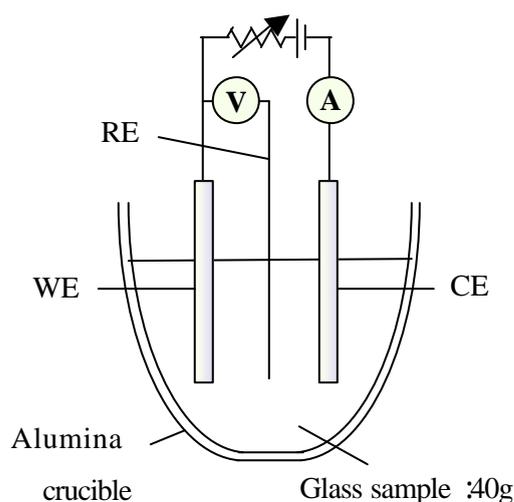


Figure 1. Illustration of electrolytic cell.

2.3 電解生成物の同定

定電位電解後の試料について X 線回折測定を行った。測定は、白金電極、定電位電解によって生じた電解生成物および冷却後のガラス試料についておこなった。

3 結果および考察

3.1 ガラス融液の電気分解

実験対象としたガラス融液についてサイクリックボルタンメトリーを適用した例を Figure 2 に示す。上方向に酸化電流、下方向に還元電流を示した。電位走査は+1000mV から開始し、-1000mV で反転後、再び+1000mV まで戻した。

還元方向への電位スイープにおいて、+200mV、-800mV 付近に2つの還元電流ピークが観察された。-1000mV で反転後の酸化方向への電位スイープでは、-200mV と+500mV 付近に2つの酸化電流ピークが観察された。これらの電位における還元電流および酸化電流に基づく電極反応を調査するため、1400、+500mV および-800mV で5時間の定電位電解をおこなった。

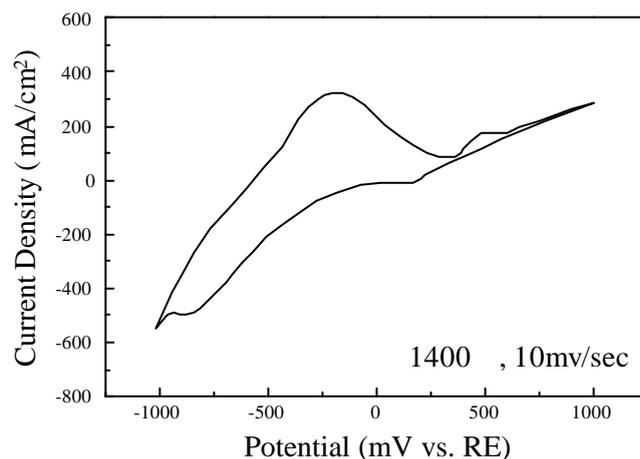


Figure 2. Cyclic Voltammogram of $48\text{SiO}_2\text{-}33\text{ZnO}\text{-}19\text{CaO}$ glass melt at 1400 with a sweep rate 10mV/sec.

3.1.1 酸素の酸化還元反応

+500mV における定電位電解後、作用電極周辺のガラス表面に気泡の痕跡が観察された。しかし、X 線回折結果から、電極である白金以外の結晶ピークは観察されなかった。この結果から +500mV 付近での電極反応を推定する。

作用電極周辺に観察された気泡については分析をおこなっていないが、酸化反応による電流が観察されていること、また池田の研究結果より¹⁾、



の反応が有力である。同時に、ここでの逆反応は+200mV 付近に現れていると推測される。



また、J.C.Chaston²⁾によると、酸素の存在下におけるガラス融液中では、(3),(4)式に示すように白金は酸素と反応して PtO, PtO₂ となることが報告されている。また、その生成量は微量であり、生成すると同時にガラス融液中に溶解するか、(5),(6)式に示すように、その低い分解温度(700)ゆえに、白金と酸素に分解することも報告されている。

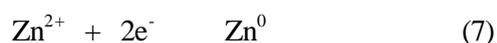


このことから、本研究においても+500mV 付近における酸化ピークは酸素の発生によるものだけでなく、酸素発生にともなった白金の酸化反応が起こっている可能性も考えられる。

3.1.2 亜鉛の酸化還元反応

-800mV における定電位電解の結果、作用電極の融液に浸っていた部分は消失しており(Figure 3)、坩堝の底に濃い灰色の堆積物が観察された。X 線回折測定より 坩堝の底の堆積物は Pt₇Zn₁₂ であることがわかった。

この結果から-800mV 付近での電極反応を推定する。サイクリックボルタモグラムより-800mV 付近で還元ピークが出現していることことから、ここでの電極反応は



が生じていると考えられる。

この電位でガラス融液中に存在する Zn²⁺ は作用電極上で電子を受け取り還元され Zn⁰ となり、電極である Pt と低融点の合金 Pt₇Zn₁₂ を形成したものと考えられる。また、定電位電解中の Zn²⁺ の還元にとまなつ Pt₇Zn₁₂ の形成過程で、白金である作用電極は侵食されていると考えられ、1400 においてこの低融点合金 Pt₇Zn₁₂ は液相として存在するために、形成された Pt₇Zn₁₂ は順次坩堝の底に堆積していくものと考えられる。このため、還元した Zn と

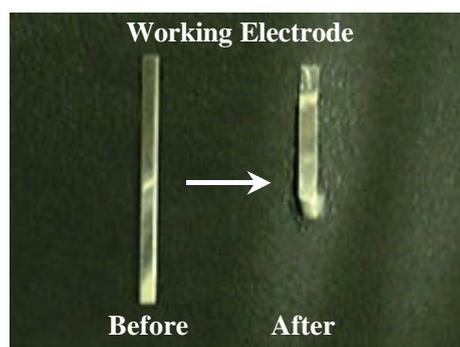


Figure 3. Working electrode after potentiostatic electrolysis.

電極であるPtの低融点合金Pt₇Zn₁₂は坩堝の底に堆積し、最終的にガラス融液中の作用電極が消失したものと考えられる。

3.1.3 ケイ素の還元反応

融液主成分であるケイ素の還元は、高濃度であるため拡散による効果を必要とせずに、+1000mV ~ -1000mV での電位スイープ範囲全域にわたって電気分解が進行し、明瞭な還元電流ピークを示さないものと考えられる。したがって、-800mV 付近における亜鉛の還元ピークに対して、-200mV 付近の亜鉛の酸化ピークが大きくなっているのは、逐次的に進行していたケイ素の還元反応に対応した、電位スイープ反転に帰するケイ素による酸化電流と亜鉛による酸化ピーク各々の酸化電流値の総和として現れているためと考えられる。

3.1.4 カルシウムの還元反応

水溶液系におけるケイ素、カルシウムの標準酸化還元電位は亜鉛よりも負である^{3), 4)}。高温においてもこの傾向はほぼ同様であると考えられる。



本研究において、-1000mV 以下の電位では急速かつ不安定な還元反応(電流)を示し、正確な測定がおこなえなかった。これはケイ素、カルシウムによる急速な還元反応が生じるためと考えられる。(これら還元反応量に対応する対極での酸素電極反応を追いつかせるためには、正方向へ大きく分極させなければならない。しかし、装置の都合上、作用電極 - 対極間の電位に制限があるため-1000mV 以下の電位では正確な測定がおこなえなかった。)

これらのことから、本研究におけるガラス融液中でのケイ素、カルシウムの酸化還元電位は亜鉛よりも低い電位であることが予想される。

3.2 白金化合物添加ガラス融液の電気分解

ガラス試料に白金化合物(H₂PtCl₆)を添加し、サイクリックボルタンメトリーを適用した結果をFigure 4 に示す。白金化合物を含まない場合には観察されなかった酸化・還元ピークが+200 ~ +500mV 付近に認められた。

Figure 4 に示したように、+400mV 付近に白金を含まない場合には観察されなかった還元ピークが観察された。また、+200mV 付近の還元ピーク、+500mV 付近の酸化ピークは白金化合物を含まないガラス融液でも観察されたが、白金化合物を添加することによってピーク電流値の増加が認められた。+200 ~ +500mV 付近に出現したこれらの酸化還元ピークは、白金化合物を添加したことによって出現、またはより顕著に観察されたピークであることから、白金の酸化還元に起因したピークであると考えられる。これらの結果より、ガラス融液中での白金の酸化還元反応を以下のように推定した。

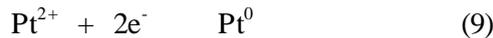
3.2.1 白金の還元反応

白金は2価と4価の安定な状態をとることが知られている。また、ここでガラス試料に添加した白金化合物は H_2PtCl_6 であることから、融液中においても+4 価の状態で存在していることが予想される。これらのことから、正電位で保持しているとき、電極近傍に存在している白金は+4 価であり、Figure 4 における+400mV 付近での電極反応を推測すると、



が生じていると考えられる。また、こ

の反応により生成した Pt^{2+} は+200mV 付近で次段階の反応、



を生じていると考えられる。

Figure 2 に示したように、この電位(+200mV)では白金化合物を添加していないガラス融液におけるボルタモグラムでも還元ピークが観察されたことから(2)式の反応も同時に起こっていると考えられる。そのため、白金化合物を含まない場合のサイクリックボルタモグラムで観測された還元ピークよりも、より顕著な還元ピークとして観察されたものと考えられる。

3.2.2 白金の酸化反応

ガラス融液中で還元された白金は Figure 4 に示したように-1000mV における電位スイープ反転後、+500mV で、



の反応を同時に生じているものと考えられる。同様に、この電位(+500mV)でも Figure 2 に示したように、白金化合物を含まないガラス融液におけるボルタモグラムでも酸化ピークが観察されたことから(1)式の反

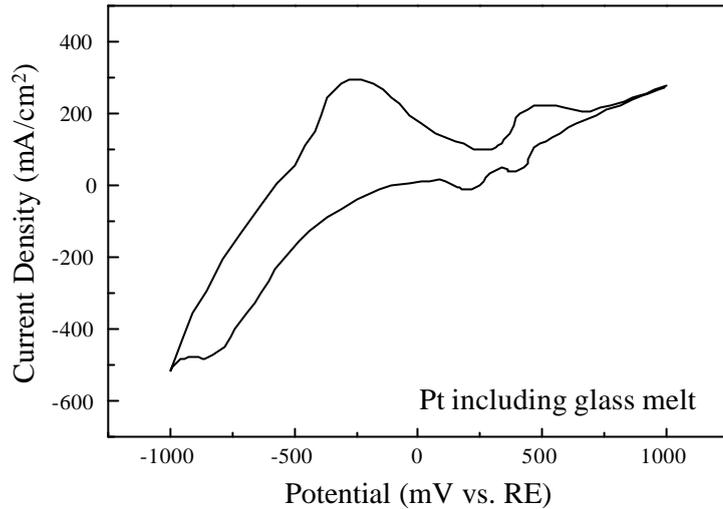


Figure 4. Voltammogram of $48\text{SiO}_2\text{-}33\text{ZnO}\text{-}19\text{CaO}$ including Pt glass melt at 1400 with a sweep rate 10mV/sec.

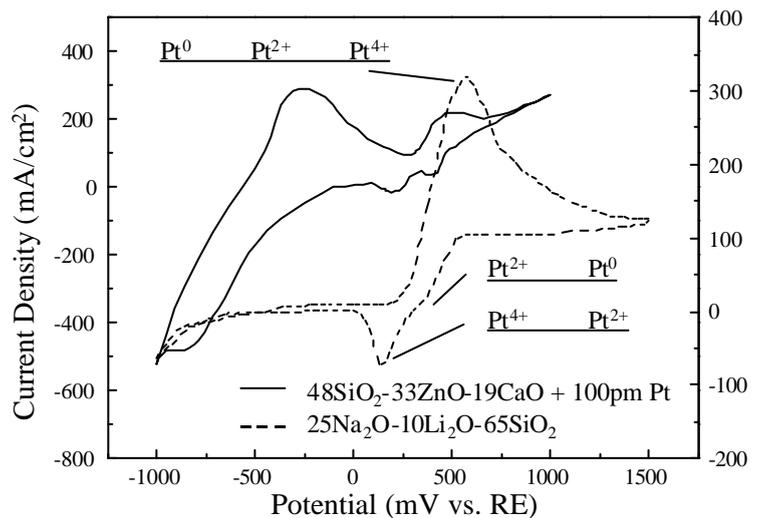


Figure 5. Voltammogram of $48\text{SiO}_2\text{-}33\text{ZnO}\text{-}19\text{CaO}$ including Pt & $25\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{Li}_2\text{O}\text{-}65\text{SiO}_2$ glass melts at high temperature.

応も同時に起こっていると考えられる。そのため、白金化合物を含まない場合のサイクリックボルタモグラム(Figure 2)で観測された酸化ピークよりも、より顕著な酸化ピークとして観察されたものと考えられる。

Figure 5 に示すように、これらの結果は池田⁵⁾によるアルカリケイ酸塩ガラス中における白金の酸化還元の考察ともほぼ一致する。

4 結論

- () 本研究に適用したアルカリフリー組成のガラス融液中には白金の溶解は認められなかった。
- () ガラス融液中で還元された亜鉛は電極である白金と合金(Pt_7Zn_{12})を形成し、白金を侵食することがわかった。
- () アルカリフリー組成のガラス融液中への白金の溶解・混入は、ガラス融液中での白金の酸化還元反応によって起こるものではなく、ガラス成分の還元析出による白金侵食に起因している可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 池田 稔範, “長岡技術科学大学大学院工学研究科修士課程修士論文”, 高温ガラス融液と白金の反応機構 - 電気化学的解析 -, 35,47 (2001)
- 2) J.C.Chaston , “Reaction of Oxygen with the Platinum Metals, I THE OXIDATION OF PLATINUM ”,Platinum Met.Rev. ,9[2]50-54 (2001)
- 3) 電気化学会編, ” 電気化学便覧 第5版 ”, 丸善株式会社,80-94 (2000)
- 4) 藤嶋 昭、相澤 益男、井上 徹 ” 電気化学測定法 ”, 技報堂出版株式会社,12 (1996)
- 5) 池田 稔範, “長岡技術科学大学大学院工学研究科修士課程修士論文”, 高温ガラス融液と白金の反応機構 - 電気化学的解析 -, 49-53 (2001)