

# 酸化ビスマスを主成分とするガラス融液と白金の化学反応

(環境材料科学研究室) 平林 純一

担当教員 松下 和正

---

## 【緒言】

白金およびその合金は融点が 1700 以上と耐熱性が高く、化学的に不活性であるため熔融用坩堝等に広く応用されている。しかし白金は高温化で酸化鉛、あるいは酸化ビスマスを含む融液により侵食されることはよく知られている。

そこで本研究では、白金とガラス・酸化物融液との界面反応のメカニズムを解明するために酸化ビスマスを含む融液を定電流電気分解した。その後白金電極と融液の界面を EPMA により反射電子像およびマッピング分析、定性分析により界面の状態、生成物の同定を行った。

## 【実験方法】

本実験で用いたガラス融液組成は、 $60\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\text{BaO-}30\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\text{BaO-}50\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\text{BaO-}70\text{B}_2\text{O}_3$  (mol %) の 3 成分系である。原料粉末  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{BO}_3$  を目的の組成になるように秤量・混合し、不純物の混入を防ぐため高純度 Pt 坩堝を用いて電気炉中 1100 で熔融した。熔融開始後 30 分で鉄板上にキャストしガラス固体試料を得た。このガラス固体試料を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  乳鉢にて粉碎し、粉末試料とした。作製した試料が熔融時、融液に Pt 電極が 10 mm まで挿入させるために必要な量を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩堝にいれ、これに 2 本の Pt 電極 (35mm × 2.5mm × 0.5mm) を挿入し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  製の蓋をかぶせ電解セルを作製した。電解セルを 900 ~ 1000 に設定した電気炉にセットし、30 分熔融後、大気雰囲気下で定電流電気分解 (6 mA, 950 ~ 1000 , 6 h / 2 h) を行った。電気分解後の Pt 電極とガラスの界面状態を EPMA により解析した。また電気分解中における電圧をマルチメータにより測定した。

## 【定電流電気分解による白金電極の侵食】

白金電極を用いて、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を含む融液を定電流電気分解するとカソード電極では白金とビスマスの合金を生成し、電極が侵食された。さらにガラスと大気との界面およびガラス中に白金もしくは酸化白金と思われる黒い物質が生成していた。またアノード電極界面においては電気分解による酸素の発生は示唆されたが、電極は侵食を受けていなかった。しかし稀にアノード電極の一部に白金の剥離が見られた。Fig. に EPMA による結果の例を示す。

## 【組成変化による白金電極の侵食】

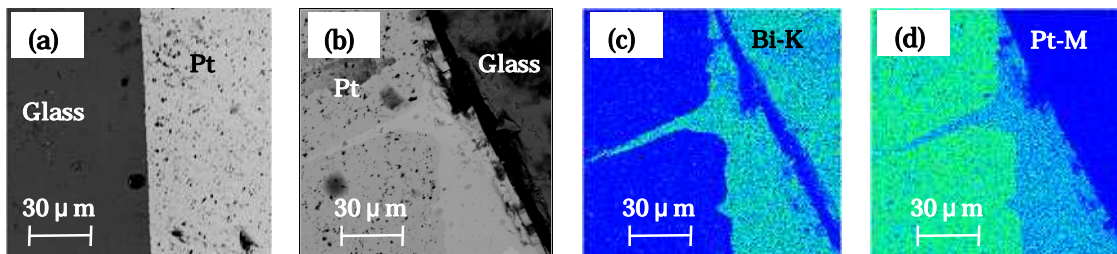
白金電極を用いて融液の酸化ビスマスの組成を変えて定電流電気分解 (6 mA, 950 , 6 h, in air) を行った結果、カソード電極界面の侵食は酸化ビスマスの減少に伴って激しくなっていた。アノード電極では組成変化による侵食の差は見られなかった。また  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の減少に伴って電圧は高くなっていた。

### 【温度変化による白金電極の侵食】

白金電極を用いて融液の温度を変えて定電流電気分解(6 mA , 900・950・1000 , 2 h, in air)を行った結果、カソード電極の侵食は温度の上昇に伴って激しくなっていた。また合金部分から黒い物質が発生していた。しかし同定はできなかった。アノード電極界面では侵食は見られなかった。

### 【白金と酸化ビスマスを含む融液の反応メカニズム】

以上の結果より融液中の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の量が少ないとき、白金と融液との電位差が大きくなり  $\text{Bi}^{3+}$  が主要なキャリアとなりカソード電極で還元され白金電極上で白金と合金を生成し白金を侵食すると考えられる。また同時に電極から溶解した  $\text{Pt}^{2+}$  がキャリアとなっていると考えられる。また酸化ビスマスの量が少ないとき、白金と融液の電位差が小さくなり電極から溶解した  $\text{Pt}^{2+}$  が主なキャリアとなりカソード電極で還元されていると考えられる。 $\text{Bi}^{3+}$  もキャリアとなつてはいるが非常に反応速度が遅いためわずかしかな還元されないため合金が生成しないと考えられる。白金と融液の反応は融液の電気抵抗が大きく関わっており標準電極電位と密接に関連していた。



(I)  $20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\text{BaO-}70\text{B}_2\text{O}_3$ ,

Fig. BSE image and X-ray area scans of elements at the interface between melt (I), and platinum electrode after electrolysis with dc 6 mA at 950 for 6 h. (a) anode BSE, (b) cathode BSE, (c) cathode Bi-K , (d) cathode Pt-M

### 参考文献

- ・ 中島史紀、白金と酸化物融液との界面反応、長岡技術科学大学大学院工学研究科修士課程修士論文(1992)
- ・ 大久保顕吉、白金と  $\text{PbO-SiO}_2$  二成分融液の界面反応、長岡技術科学大学大学院工学研究科修士課程修士論文(1993)