

珪酸アルカリガラス中の銅イオンの 酸化還元平衡と光吸収

作花濟夫・神谷寛一・松下和正・城 卓雄
(三重大学 工学部)

The Oxidation Reduction Equilibria and Optical Absorption of Copper Ions in Alkali Silicate Glasses

By

Sumio SAKKA, Kanichi KAMIYA, Kazumasa MATSUSITA
and Takao TACHI
(Faculty of Engineering, Mie University)

The $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ oxidation-reduction equilibria in binary alkali silicate glasses were studied by melting the glasses in platinum crucibles in air with 0.5 mol% CuO and by making chemical analysis and measurement of optical absorption. The equilibrium concentration ratio $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$ in $30\text{Na}_2\text{O}\cdot 70\text{SiO}_2$ melt decreased with the rise in temperature, as expected from the known behavior of oxidized-reduced ion pairs of many other multivalent elements. The ratio $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$ in $30\text{R}_2\text{O}\cdot 70\text{SiO}_2$ melts ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) at a given temperature decreased in the order $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O} > \text{Cs}_2\text{O}$, that is, with the increase in basicity of the melt, in contrary to the expectation derived from the previous results on the equilibria of many other multivalent ions. The intensity of the optical absorption at the wavelength of 800 nm served in indicating the amount of Cu^{2+} ions in glasses and its measurement gave the similar information on the oxidation-reduction equilibria of copper ions in melts to the chemical analysis.

[Received March 11, 1976]

1. 緒 言

熔融ガラス中の多原子価イオンの酸化還元平衡はガラスの色を決定し¹⁾, 放射線着色に影響し²⁾, ガラスの清澄に関係し³⁾, 酸化物半導体ガラス中の電気伝導度を支配する⁴⁾のできわめて重要である。銅は銅赤ガラスをつくる⁵⁾が, イオンとしては2価イオンが800 nm付近に吸収ピークを持ち^{6), 7)}, 1価イオンは紫外部のみ吸収⁸⁾を有する。したがって, 光導波路用ガラスには2価の銅イオンの存在はきわめて有害である^{9), 10)}。フォトクロミックガラスでは2価の銅イオンはガラスに不要な青色を与えるだけであるが, 1価のイオンは AgCl 粒子の感光性を高める¹¹⁾。このように Cu^+ と Cu^{2+} の平衡は実用上重要であるが, さらに, ガラス構造とも関連しているはずで, 構造上の知見を与えることが期待される。

本研究は珪酸アルカリガラスに指示イオンとして少量の銅イオンを加え, $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ の平衡にたいするガラス組成および熔融温度の影響を明らかにすることを目的

として始めた。銅イオンの酸化還元平衡にたいするガラス組成の影響は Edwards, Paul and Douglas¹²⁾により $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系の珪酸塩ガラスについて調べられているが, 2成分珪酸アルカリガラスについて平衡に達していることを確かめて行った測定はみあたらない。2成分珪酸アルカリについて Cu^{2+} の光吸収の強さにたいするアルカリ含有量の影響を調べたものに Bamford の研究⁶⁾があるが, 融液が平衡に達しているかどうかは考慮されていない。Johnston and Chelko¹²⁾は $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスについて酸素分圧と平衡の $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$ 比の関係を研究し, その比は O_2 分圧の1/4乗に従って変化することを示した。

Paul が紹介しているように⁸⁾, Cu^{2+} イオンは d^9 電子配置を有し, ガラス中では4面体的にゆがんだ8面体位置に存在して ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}_2$ 遷移による吸収ピークを800 nmにもち, ガラスに青色を与える。 Cu^+ イオンは d^{10} の電子位置をもつため配位子場による吸収帯を持たない

はずであり、事実可視部および近赤外部に Cu^+ による吸収は認められない。このほかに銅は中性の Cu 原子として存在することが可能であるが、 Na_2O 含有量が 10% 以上の硼酸ナトリウムガラスを空气中で 1000°C で熔融した場合 Cu 原子は含まれていないことが確かめられている⁸⁾。このことと、本実験で平衡状態において Cu^{2+} が存在することから、本研究の場合平衡状態では中性の Cu 原子は存在せず、 $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ の酸化還元平衡を考慮すればよいと考えられる。

2. 実験方法

2.1 ガラスの熔融

実験に使用したガラスはモル組成で $30 \text{R}_2\text{O} \cdot 70 \text{SiO}_2 \cdot 0.5 \text{CuO}$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) である。バッチ原料には特級試薬の炭酸塩、一級試薬の 2 酸化銅（いずれも和光純薬製）および酸洗いによって鉄を除いた光学ガラス用珪砂（富士写真フイルム（株）より提供していただく、 Fe_2O_3 0.0013% 以下）を使用した。バッチは白金坩堝に入れ、炭化珪素発熱体電気炉中で空気雰囲気中で熔融した。白金坩堝はガラス中の多原子価イオンの酸化還元平衡に影響する^{13~15)}が、アルカリ-シリカ 2 成分系ガラスでアルカリ含有量が 30 モル% またはそれ以上の組成では $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+} - \text{Ce}^{4+}$ の平衡は熔融に白金坩堝を使用してもシリカガラス坩堝を使用しても同様であった。したがってアルカリが 30 モル% の本研究で使用したガラスでは白金坩堝を用いてもよいと考えた。はじめ約 80 g のガラスが得られるバッチを熔融し、その後熔融物を 2 個の白金坩堝に分割して加熱を続けた。したがってある一点の熔融時間にたいする測定のためのガラス試料は約 40 g であった。平衡達成のための加熱時間は温度および組成によって変化するが、一般に $100 \sim 190$ 時間であった。熔融温度は 1500°C , 1350°C および 1250°C とした。熔融後ガラス融液は鉄板上に流し出して板状に成形し、約 500°C で徐冷した。

2.2 光吸収

吸光係数測定用の試料作成のためガラスを縦 30 mm、横 10 mm の大きさに切断し、320 メッシュの SiC 粉末、続いて 1000 メッシュの Al_2O_3 粉末で $1.0 \sim 2.5$ mm 厚まで荒削りしたのち、 CeO_2 粉末とフェルトによって光学研磨した。使用したガラスの耐火性は低いので研磨液には機械油を使用した。研磨後可視紫外分光光度計（島津製作所製ダブルビーム UV-200 型）により 800 nm における光吸収強度を測定した。ただし、ガラスの研磨仕上げの僅かな相違と反射の程度の違いによる誤差を避けるために、同一試料について 800 nm の吸収と 450 nm (Cu^{2+} イオンによる吸収がない波長) の吸収の測定値の差をとり、これをガラスの厚さで割った値をそのガラスにおける Cu^{2+} による吸収係数とした。測定は

3 個の試片について行い、その平均値を採用した。

2.3 化学分析

平衡の酸化還元比 $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$ を決定するため Cu^+ の量を化学分析によって求め、バッチ組成から計算した全 Cu 量から Cu^+ の量を差し引いて Cu^{2+} の量とした。ガラス中にバッチ組成に対応する量の Cu が残存していることは後述のようにいくつかの試料についてあらかじめ全 Cu の化学分析を行って確かめた。

Cu^+ の分析は Close, Tillman の方法¹⁶⁾に基づいて行った。この方法では、ガラスから溶け出した Cu^+ によって Fe^{3+} を Fe^{2+} に変え、生じた Fe^{2+} を Ce^{4+} で滴定することにより Cu^+ の含有量を求める。十分粉碎した約 0.5 g のガラスと 0.1 g の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ を 50 ml プラスチックビーカーに入れ、酸素を除去した窒素ガスを、5~10 分間通した。過マンガン酸カリウムで処理して還元性イオンを除いた硫酸と弗酸の混合液 20 ml を加え、ガラスが溶解するまで (20~30 分) 混合攪拌した。攪拌中酸化を防ぐため窒素を通し、窒素雰囲気を保った。ついで 2 g の硼酸を加えた。ビーカーとカロメル電極を塩橋でつなぎ、ポテンシオメーターを接続して 0.002 N の $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液 (硫酸酸性) を 0.25 ml ずつ滴下して電位滴定した。ポテンシオメーターの電位は $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液を滴下するにつれてゆっくりと上昇し、当量点で急激に上昇した。当量点に達したのち上昇のしかたはまたゆるやかになった。この分析法では、操作途中で溶液が酸素雰囲気と接触しないように窒素雰囲気を保つこと、試薬中の微量の還元剤を十分除いておくこと、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中に沈澱が生じて $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 濃度の変化がおこることがないように少量の硫酸を加えて硫酸酸性にすることが重要であった。

全 Cu 量の分析はアンモニア吸光光度法によって行った¹⁷⁾。ただし試料ガラス量は 1 g または 2 g とし、分解に弗酸と硫酸を使用した。また標準液として CuSO_4 の 0.1 N 硫酸水溶液を用いて検量線を作成した。この方法でいくつかのガラスについて分析を行ったところ以下のように化学分析結果はバッチ組成から計算した値とほぼ一致した。

ガラス組成	試料量	計算量	化学分析
$30 \text{Na}_2\text{O} \cdot 70 \text{SiO}_2$	1 g	5.2 mg/g	5.3 mg/g
$30 \text{Cs}_2\text{O} \cdot 70 \text{SiO}_2$	2 g	2.5 "	2.6 "

そこで、前述のように、バッチ組成から計算した値を全 Cu 量として用いた。

3. 実験結果

3.1 平衡への接近

平衡状態への接近は吸光係数を測定することによって調べた。図 1 に $30 \text{Na}_2\text{O} \cdot 70 \text{SiO}_2 \cdot 0.5 \text{CuO}$ ガラスの吸

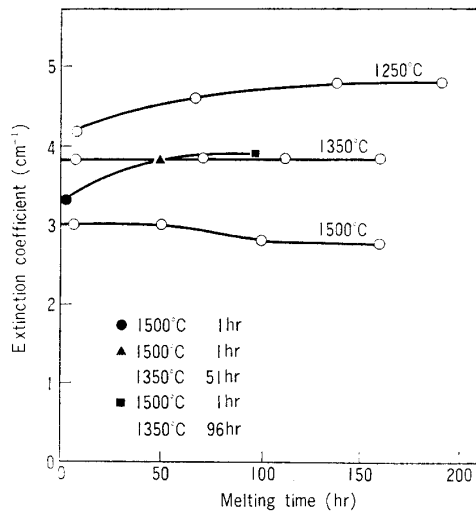


Fig. 1. Variation of extinction coefficient of $30 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 70 \text{ SiO}_2 \cdot 0.5 \text{ CuO}$ glass with melting time.

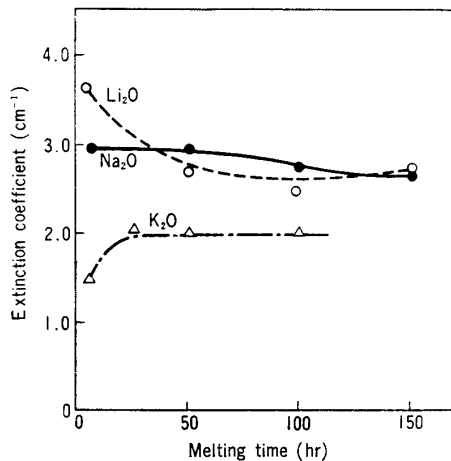


Fig. 2. Variation of extinction coefficients of $30 \text{ R}_2\text{O} \cdot 70 \text{ SiO}_2 \cdot 0.5 \text{ CuO}$ glasses at 1500°C with melting time.

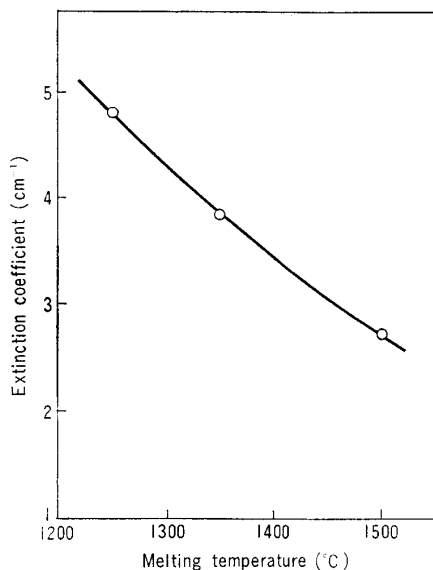


Fig. 3. Equilibrium extinction coefficient of $30 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 70 \text{ SiO}_2 \cdot 0.5 \text{ CuO}$ glass as a function of melting temperature.

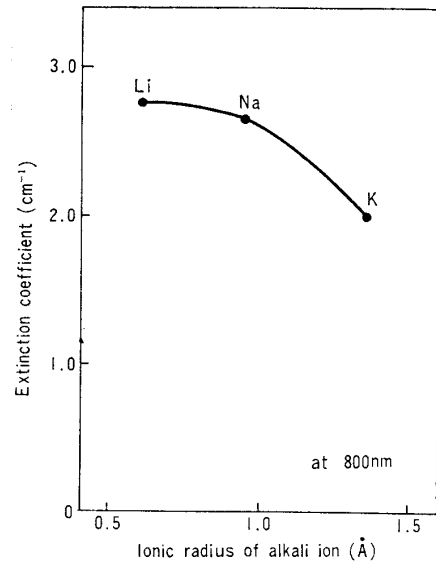


Fig. 4. Equilibrium extinction coefficient of $30 \text{ R}_2\text{O} \cdot 70 \text{ SiO}_2 \cdot 0.5 \text{ CuO}$ glasses melted at 1500°C .

光係数が 1250°C , 1350°C , 1500°C で時間とともにそれぞれの平衡値に近づく有様を示す。 1250°C では時間がたつにつれて吸光係数が増して $140 \sim 190$ 時間で平衡に達した。 1500°C では吸光係数がやや減少して平衡に達した。 1350°C では吸光係数の変化は見られないので初めから平衡にあると予想される。これを確かめるため初め 1500°C で熔融し、その後 1350°C で加熱を続けると、吸光係数は低い値から 1350°C における値に達し、予想が正しいことがわかった。

図2はアルカリが異なるガラスの 1500°C における平衡への接近を示したものである。図から、100時間 (K_2O ガラス) または150時間 (Li_2O , Na_2O ガラス) の加熱によってほぼ平衡に達することがわかる。

3.2 平衡の吸光係数

図3に $30 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 70 \text{ SiO}_2 \cdot 0.5 \text{ CuO}$ ガラスについて平衡の吸光係数の温度変化を示す。熔融温度が高いほど吸光係数が小さいこと、すなわち、温度が上昇するにつれて Cu^{2+} の割合が減少することがわかる。

図4にアルカリの種類が異なるガラスについて平衡の吸光係数を示す。横軸にはアルカリイオンのイオン半径をとってその種類を示した。イオン半径が大きくなるほど、すなわち、ガラスの塩基性が増すほど着色が減少することがわかる。 $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスは吸湿性が著しく、信頼できる吸光係数値が得にくいのでデータを示していない。

3.3 平衡酸化還元比 $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$ (化学分析結果)

図5に $30 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 70 \text{ SiO}_2 \cdot 0.5 \text{ CuO}$ における酸化還元比 $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$ の温度変化を示す。温度が高いほどこの比が小さいこと、すなわち、平衡は低原子価側に移ることがわかる。

図6に酸化還元比とアルカリの種類との関係を示す。

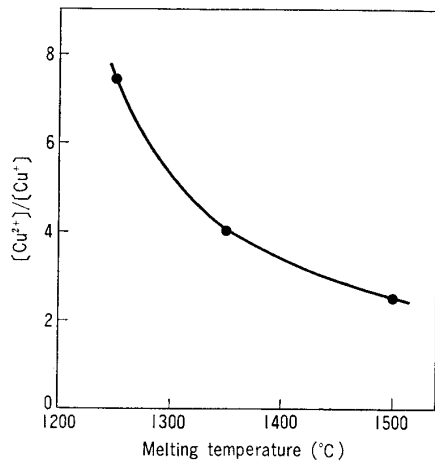


Fig. 5. Variation of $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ equilibrium in $30 \text{Na}_2\text{O} \cdot 70 \text{SiO}_2 \cdot 0.5 \text{CuO}$ glass with melting temperature.

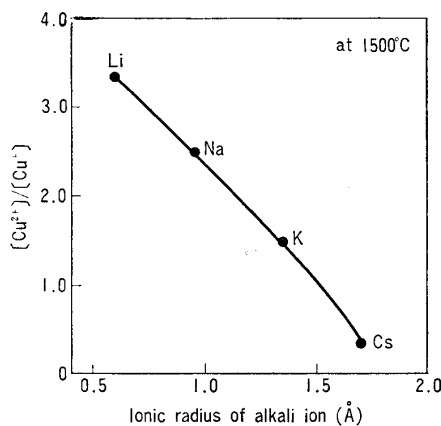


Fig. 6. Variation of $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ equilibrium in $30 \text{R}_2\text{O} \cdot 70 \text{SiO}_2 \cdot 0.5 \text{CuO}$ glasses with the type of alkali.

アルカリイオンのイオン半径が大きくなるほど、すなわち、ガラスの塩基性が増すほど平衡は低原子価側に移動することがわかる。

表 1, 2 は以上に示した実験結果をまとめたものである。以下の考察で必要な数値も同時に示してある。ガラスの密度値は文献¹⁸⁾から引用した。

表 2 には Cu^{2+} の量と吸光係数から求めた Cu^{2+} イオ

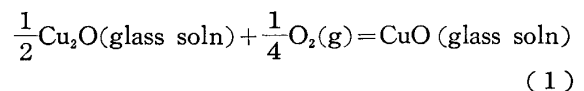
ンの分子吸光係数の値が示してある。ただし、実験誤差を考慮すれば、分子吸光係数値が組成によってどのように変化するかをこれだけのデータから規定することは不可能である。

4. 考 察

4.1 $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ 平衡の温度変化

酸化還元比 $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$ は温度が高いほど減少し(図 5), 温度が高いほど平衡が還元側に移行することが確かめられた。この事実は吸光係数の測定結果(図 3)からも明らかである。このように高温ほど平衡が還元側に移行することは従来から多くの多原子価イオンにおいて認められている。すなわち, Paul and Douglas¹⁵⁾ は $30 \text{R}_2\text{O} \cdot 70 \text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) ガラス中の $\text{Ce}^{3+} - \text{Ce}^{4+}$ の平衡について, 永野・加藤・持田・清山¹⁹⁾ は $\text{KPO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ ガラス中の $\text{V}^{4+} - \text{V}^{5+}$ の平衡について, Johnston²⁰⁾ は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ ガラス中の $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$, $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, $\text{Sn}^{2+} - \text{Sn}^{4+}$, $\text{Ce}^{3+} - \text{Ce}^{4+}$, $\text{Sb}^{3+} - \text{Sb}^{5+}$, $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{3+}$, $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{3+}$ の平衡について, それぞれ高温ほど平衡が還元側に移動することを確かめた。Banerjee and Paul⁵⁾ は $30 \text{Na}_2\text{O} \cdot 70 \text{B}_2\text{O}_3$ と $25 \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 65 \text{B}_2\text{O}_3$ の 2 種の硼酸塩ガラスについて, $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ の温度範囲で温度が上昇するほど $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ の平衡は還元側に移動することを示した。

Banerjee and Paul⁵⁾ はさらに硼酸塩ガラスについて $\log [\text{CuO}]/[\text{Cu}_2\text{O}]^{1/2}$ と $1/T$ の間に直線関係が成立することを確かめ, 直線の勾配から反応式



に基づく反応のエンタルピーとして $4H = -14.57 \text{ kcal/mol}$ を得た。この値は酸化物結晶で求められる値にほぼ等しいといわれる。図 7 は本研究の結果を同様に図示したものである。測定は 3 点で, 必ずしもデータとして十分ではないが, $4H$ は -13.9 kcal/mol で, 上述の値と

Table 1. Data on the $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ equilibrium in $30 \text{Na}_2\text{O} \cdot 70 \text{SiO}_2 \cdot 0.5 \text{CuO}$ glass at three different temperatures.

Temperature (°C)	Analysis ($10^{-5} \text{g-eq/1g-glass}$)			$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$	Extinction coefficient (cm^{-1})	Density of glass (g/cm^3)	Concentration (mol/l)		$\log \frac{[\text{CuO}]}{[\text{Cu}_2\text{O}]^{1/2}}$
	Total Cu	Cu^+	Cu^{2+}				$[\text{CuO}]$	$[\text{Cu}_2\text{O}]$	
1250	8.19	0.98	7.21	7.36	4.79	2.462	0.178	0.0121	0.209
1350	8.19	1.62	6.56	4.05	3.85	"	0.162	0.0200	0.059
1500	8.19	2.33	5.86	2.52	2.73	"	0.144	0.0287	-0.070

Table 2. Data on the $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ equilibrium in $30 \text{R}_2\text{O} \cdot 70 \text{SiO}_2 \cdot 0.5 \text{CuO}$ glasses ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) at 1500°C .

Glass (R_2O)	Ionic radius of alkali ion (Å)	Analysis ($10^{-5} \text{g-eq/1g-glass}$)			$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$	Extinction coefficient (cm^{-1})	Density of glass (g/cm^3)	Concentration of Cu^{2+} (mol/l)	Molecular extinction coefficient ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
		Total Cu	Cu^+	Cu^{2+}					
Li_2O	0.60	9.75	2.25	7.49	3.33	2.79	2.328	0.175	15.9
Na_2O	0.95	8.19	2.33	5.86	2.52	2.73	2.462	0.144	19.0
K_2O	1.33	7.07	2.85	4.22	1.48	1.99	2.440	0.103	19.3
Cs_2O	1.69	3.96	2.94	1.02	0.347	—	3.433	0.035	—

ほぼ同様であった。硼酸塩ガラス中ばかりでなく珪酸塩ガラス中においても結晶の場合と同様の値が得られたことは興味がある。

4.2 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ の平衡にたいする融液組成の影響

多原子価イオンの酸化還元平衡にたいする融液組成の影響について珪酸アルカリ 2 成分融液を用いて行われた研究には, Nath, Paul, Douglas による $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{6+}$, $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{4+}$ の平衡の研究があり^{21), 14), 15)}, いずれの場合も組成的にみて融液の塩基性が増すにつれて平衡は酸化側に移動した²²⁾. すなわち, アルカリ含有量が増すにつれ, また, アルカリの種類が $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O}$ と変化するにつれてガラス中の高原子価イオンの割合が増した. このことは一般に認められ, その結果を説明する試みがいろいろなされている^{22)~25)}. 硼酸塩および磷酸塩ガラスにおける Cu 以外の多原子価イオンの平衡においても多原子価イオンの含有量が低い場合には同様のことが確かめられている^{26)~31)}.

これにたいして, 本研究で調べた Cu イオンの場合, $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ の平衡は融液の塩基性が増すにつれて逆に低原子価側に移動することがわかった. このことは他の多原子価イオンにくらべて Cu の挙動が特殊であることを示している.

遷移元素の含有量が高いとき (たとえば酸化物として 10 モル % 以上のとき) にはガラス組成が塩基性になるほど平衡が低原子価側にかたよる R 型の例が知られている. すなわち, 吉田らは MP_2O_5 系 (M は Mg, Ca, Sr, Ba) で Fe_2O_3 含有量が 20 モル % で多いときには Fe の平衡は R 型になることを示している^{30), 31)}. しかし, Fe_2O_3 含有量が 5 モル % で少ないときには Fe の平衡は O 型で塩基性が増すと平衡は高原子価側に移行する. 本研究において, ガラスに加えた酸化銅の量は 0.5 モル % できわめて少量であるから, やはり Cu の挙動は特殊であるというべきであろう.

Cu が他の多原子価元素と異なる酸化還元挙動を示す唯一の例が Edwards ら⁷⁾によって報告されている. 彼らは Fe および Cu をそれぞれ 0.85 wt% および 0.2 wt% 程度以下の少量含む $15\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{PbO} \cdot (85-x)\text{SiO}_2$ ガラス中の酸化還元比 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ および $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$ がガラス中の PbO 含有量によってどのように変化するかを調べた結果, 図 8 に引用するように, Fe では PbO 含有量が増すにつれて平衡が酸化側 (比が増す方向) に移動するのにたいし, Cu では逆の還元側 (比が減少する方向) に移動した. PbO による SiO_2 の置換はガラス組成を塩基性にするから, このガラスシリーズにおいて Fe とは逆に Cu ではガラス組成が塩基性になるにつれて平衡は還元側に移行するといえる.

このような Cu の挙動は, イオンがガラスを溶媒とする遊離イオンとして振舞うと考えると導びかれた式に基づ

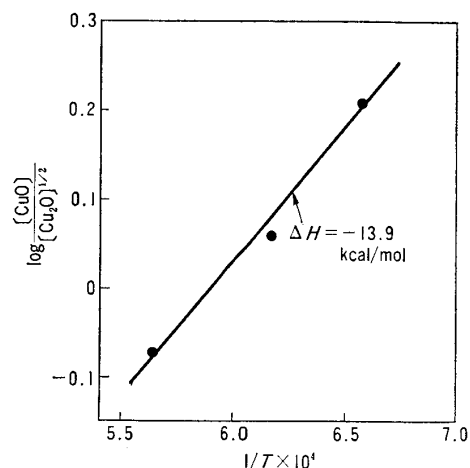


Fig. 7. Variation of $[\text{CuO}]/[\text{Cu}_2\text{O}]^{1/2}$ in $30\text{Na}_2\text{O} \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{CuO}$ glass with temperature.

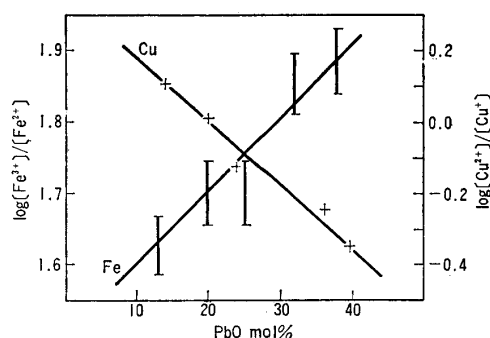
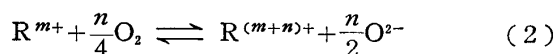


Fig. 8. Effect of PbO content on the $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ and $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$ equilibrium ratios in $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ glasses (after Edwards, Paul and Douglas⁷⁾).

いても定性的に説明することができる. Douglas ら²²⁾および Johnston ら²⁰⁾は酸化物融液中の遷移金属イオンと気相の酸素との酸化還元平衡を一般的に次の (2) 式で示した. この式は遊離イオンとしての振舞いを仮定している. また, (1) 式は (2) 式を Cu イオンにあてはめたものである.



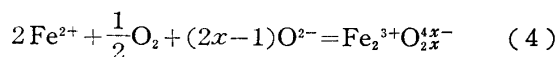
この場合, 平衡定数は (3) 式で表わされる.

$$X = \frac{a_{\text{R}^{(m+n)+}} a_{\text{O}^{2-}}^{n/2}}{a_{\text{R}^{m+}} P_{\text{O}_2}^{n/4}} \quad (3)$$

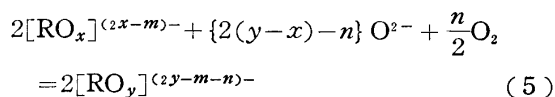
$a_{\text{R}^{m+}}$, $a_{\text{R}^{(m+n)+}}$ は決定できないが, 濃度が低いときには, それぞれ $[\text{R}^{m+}]$, $[\text{R}^{(m+n)+}]$ に比例すると考えてよいだろう. 一定温度で K が組成によらず, P_{O_2} が一定であれば, 融液中の $a_{\text{O}^{2-}}$ が増す場合 $a_{\text{R}^{(m+n)+}}/a_{\text{R}^{m+}}$ 比, すなわち, $[\text{R}^{(m+n)+}]/[\text{R}^{m+}]$ 比は (3) 式から減少するはずである. $a_{\text{O}^{2-}}$ は融液の組成が塩基性になると増加するから, 酸化還元比は融液が塩基性になると減少するはずであり, これは本研究における Cu の挙動と定性的に一致する.

Douglas らは珪酸アルカリ融液中の Cr, Fe, Ce の酸

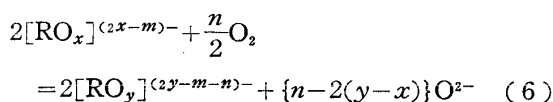
化還元比の組成依存性を説明するのに(2)式を利用したが、酸化還元平衡はこれらの元素では融液の塩基性の増大、したがって、酸素イオン活量 $a_{O^{2-}}$ の増大とともに高原子価側に移動する。これは(2)式から直観的に予想されるのと逆の結果であり²⁶⁾、Douglas らはその原因を平衡定数 K の組成変化に帰した。これにたいし、Budd²⁴⁾ および Holmquist²⁵⁾ はこれらのイオンが錯体として融液中に存在すると考えると平衡の組成変化は無理なく説明できるとし、Holmquist はたとえば Fe について次式を提案した。



x は配位している O^{2-} の数である。吉田ら³¹⁾ はこれを一般化した。すなわち、 R^{m+} イオンおよび $R^{(m+n)+}$ イオンが、それぞれ x 個および y 個の O^{2-} と結合して $[RO_x]^{(2x-m)-}$ 錯イオンおよび $[RO_y]^{(2y-m-n)-}$ 錯イオンを形成し、 $y-x > n/2$ とすれば、つぎの式が成立するとした。



この式に基づくと、融液の塩基性が増し、 O^{2-} イオンの活動度が増すにつれて平衡が高原子価側にかたよることが容易に説明できる。また、 $y-x < n/2$ であれば、式は



となり、これに基づくと、融液の塩基性が増すにつれて平衡が低原子価側にかたよることが説明できる。この一般式で $x=y=0$ (錯体をつくらない) とおくと(2)式が得られる。さきに、融液中の Cu の酸化還元反応は Cu が遊離イオンとして振舞うと仮定して求めた式によっても定性的に説明できると述べたが、これは(2)式による平衡定数 K ((3)式)の組成変化が酸素イオン活動度 $a_{O^{2-}}$ の組成変化と定性的に一致することに基づいていた。しかし、Cu が O^{2-} と錯体をつくり、したがって一般式の(6)式を使用する必要があるとしても、Cu イオンの酸化還元挙動の $a_{O^{2-}}$ 依存性は定性的には(2)式の場合と同様に(6)式によって説明することが可能である。したがって、Cu が遊離イオンとして振舞うか錯体をつくっているかを明らかにするためには、今後、 $a_{O^{2-}}$ のガラス組成による変化と酸化還元平衡の関係を定量的に求め、また Cu イオンの融液中での状態を種々の実験手段により調べることが必要であろう。

5. 総括

0.5 モル % の CuO を含む 2 成分珪酸アルカリガラスを白金坩堝で、空気雰囲気下で 100~190 時間加熱して平衡状態に到達させ、その後融液中の Cu^+ を化学分

析によって求め、 $Cu^+ - Cu^{2+}$ の酸化還元平衡にたいする温度およびガラス組成の影響を調べた。また Cu^{2+} による吸収の強度を 800 nm の波長で測定した。その結果つぎのことがわかった。

1) $30Na_2O \cdot 70SiO_2$ 組成における平衡の酸化還元比 $[Cu^{2+}]/[Cu^+]$ は加熱温度が高くなるにつれて減少した。すなわち、温度が高いほど平衡は還元側に移行した。これは各種多原子価元素の酸化還元平衡に関する従来の知見と一致している。

2) $30R_2O \cdot 70SiO_2$ で R を Li, Na, K, Cs と変化した組成の融液中の $[Cu^{2+}]/[Cu^+]$ 比は一定温度においてアルカリの種類によって、 $Li_2O > Na_2O > K_2O > Cs_2O$ の順に変化した。すなわち、融液組成の塩基性が増すにつれて平衡は還元側に移動した。これは銅以外の多原子価元素の酸化還元平衡にたいする組成の影響についての従来の実験結果と逆の傾向である。

3) Cu^{2+} イオンによる 800 nm の吸収の強度の測定結果からも酸化還元平衡について化学分析結果と同様の結論が得られることが確かめられた。

謝辞 本研究の遂行にあたって、文部省科学研究費(総合研究A, 昭和48~50年度, 代表大石行理および小松和蔵教授)の援助を受けた。感謝します。また、実験の一部を担当された守屋 学, 上田 明宏の両氏に感謝します。

文 献

- 1) W.A. Weyl, "Coloured Glasses", Society of Glass Technology, Sheffield, England (1959).
- 2) A. Bishay, *J. Non-Crystal. Solids*, **3** [1] 54-114 (1970).
- 3) M. Cable, M.A. Haroon, *Glass Tech.*, **11** [2] 48-53 (1970).
- 4) J.D. Mackenzie, "Semiconducting oxide Glasses, Modern Aspect of the Vitreous State", **3**, ed. J.D. Mackenzie, p. 126-48, Butterworths (1964).
- 5) Subrata Banerjee, A. Paul, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **57** [7] 286-90 (1974).
- 6) C.R. Bamford, *Phys. Chem. Glasses*, **3** [6] 189-202 (1962).
- 7) E.J. Edwards, A. Paul, R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, **13** [5] 131-36 (1972).
- 8) A. Paul, *Phys. Chem. Glasses*, **11** [5] 159-67 (1970).
- 9) R.D. Maurer, *IEEE Proc.*, **61**, 452-62, (1973).
- 10) D.C. Schultz, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **57** [7] 309-13 (1974).
- 11) 作花済夫, 材料科学, **8** [4-5] 191-202 (1971).
- 12) W.D. Johnston, A. Chelko, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49** [10] 562-64 (1966).
- 13) T. Baak, E.J. Hornyak, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **44** [11] 541-44 (1961).
- 14) A. Paul, R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, **6** [6] 207-11 (1965).
- 15) A. Paul, R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, **6** [6] 212-15 (1964).
- 16) W.P. Close, J.F. Tillman, *Glass Tech.*, **10** [5] 134-46 (1969).

- 17) 無機応用比色分析委員会編, 「無機応用比色分析」2 (Cl-Ge), 共立出版, p. 158-246 (1974).
- 18) R. Hakim, D. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses*, **12** [5] 132-38 (1971); 岸井 貫, 「ガラスハンドブック」(作花済夫, 境野照雄, 高橋克明編) p. 590, 朝倉書店 (1975).
- 19) 永野正光, 加藤昭夫, 持田 勲, 清山哲郎, 窯協, **78** [12] 401-10 (1970).
- 20) W.D. Johnston, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **48** [4] 184-90 (1965).
- 21) P. Nath, R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, **6** [6] 197-202 (1965).
- 22) R.W. Douglas, P. Nath and A. Paul, *Phys. Chem. Glasses*, **6** [6] 216-23 (1965).
- 23) A.P. Herring, *Phys. Chem. Glasses*, **7** [6] 209-10 (1966).
- 24) S.M. Budd, *Phys. Chem. Glasses*, **7** [6] 210-13 (1966).
- 25) S.B. Holmquist, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49** [4] 228-29 (1966).
- 26) T. Yokokawa, S. Tamura, S. Saito, K. Niwa, *Phys. Chem. Glasses*, **15** [5] 113-15 (1974).
- 27) R. Majumdar, D. Lahiri, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **85** [3-4] 99-101 (1975).
- 28) A. Paul, D. Lahiri, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49** [10] 565-68 (1966).
- 29) 平島 碩, 豊田洋一, 吉田哲郎, 窯協, **82** [6] 309-16 (1974).
- 30) 吉田哲郎, 岡田有次, 平島 碩, 窯協, **81** [7] 281-89 (1973).
- 31) 吉田哲郎, 新井一正, 橋本忠浩, 岡田有次, 窯協, **81** [4] 139-48 (1973).

(3/11/1975 受付)

実験・技術・調査報告・Report

含チタン燐酸塩ガラスの電気伝導

林 卓・本多康二・斎藤 肇

(名古屋大学 工学部 応用化学科)

Electrical Resistivity of Phosphate Glasses containing Titanium

By

Takashi HAYASHI, Kouji HONDA and Hajime SAITO

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University)

The compositional range of the glass formation in the system $RO(R_2O)-TiO_2-P_2O_5$ ($R=K, Ca, Be$) and electrical resistivity of the glasses were studied.

The results are summarized as follows;

- 1) The compositional range of the glass formation obtained by the quenching method was similar to each other in three systems ($R=K, Ca, Be$).

In glasses, maximum contents of TiO_2 were 65 mol %.

- 2) In the $10K_2O \cdot 50TiO_2 \cdot 40P_2O_5$ composition glass, the precipitated crystal by heat treatment at $800^\circ C$ were TiO_2 (anatase) and unknown crystal ($K_2O \cdot TiO_2 \cdot P_2O_5$ system).
- 3) The temperature dependence of resistivity for the phosphate glasses containing Ti^{3+} was given by

$$\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/kT)$$

in which ρ is resistivity, ρ_0 , constant, ΔE , activation energy, T , absolute temperature, and k , Boltzman's constant. But the linear relationship between $\log \rho$ and $1/T$ bent into two straight line in all glasses in the neighborhood of $100^\circ C$. In the $xK_2O-(60-x)TiO_2-40P_2O_5$ system, the resistivity of the glasses decreased with increasing TiO_2 contents. Addition of Ti^{3+} ion to the base glass ($10K_2O \cdot 50TiO_2 \cdot 40P_2O_5$) decreased electrical resistivity very much, and also decreased the apparent activation energies for electrical conduction.

- 4) The electrical resistivity of crystallized glasses decreased with increasing the quantity of crystal deposited in the glasses and the concentration of Ti^{3+} ion. It was assumed that the decreases of resistivity by crystallization were due to the deposition of non-stoichiometric crystals having higher electrical conductivities.