

氏 名	三 浦 嘉 也 み うら よし なり
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1126 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	硼酸塩および珪酸塩ガラス融液中のイオンの拡散挙動と電極反応に関する研究

(主 査)  
論文調査委員 教授 功刀雅長 教授 渡辺信淳 教授 吉澤四郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、アルカリ及びアルカリ土類硼酸塩、アルカリ珪酸塩ガラスの融液にクロノポテンシヨメトリーを適用し、これらガラス融液中での種々の金属イオンの拡散現象を究明し、さらにポテンシャルスイープ法によりこれらガラス融液における種々の金属イオンの電極反応などを検討した結果をまとめたものであって、緒言、本文4章及び総括からなっている。

緒言では、本研究の目的、意義及び研究内容の概要を述べている。

第1章では、本研究で用いたクロノポテンシヨメトリー、ポテンシャルスイープ法などの電気化学的測定法の概略を述べ、次いでアルカリ硼酸塩融液での白金電極の電位は安定で、添加した各種の金属イオンの濃度が小さい場合にはその融液における白金電極の電位は母体ガラスでの値と大差はないことを確め、白金電極を参照電極として使用できることなどを明らかにしている。また、 $Cd^{2+}$  イオンを含む  $Na_2O$  28.7、 $B_2O_3$  71.3 モル%組成のガラス融液についてクロノポテンシヨメトリー法により種々の温度で  $Cd^{2+}$  イオンの拡散係数を測定し、例えば  $950^{\circ}C$  では  $3.5 \times 10^{-6} cm^2/sec$  の値を得ており、この電極反応は可逆な二電子反応であることを明らかにしている。

第2章では、アルカリ硼酸塩ガラス融液における  $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Cr^{6+}$  及び  $Cd^{2+}$  イオンの拡散係数を求めるとともに、アルカリ珪酸塩及びアルカリ土類硼酸塩ガラス融液における  $Ni^{2+}$  イオンの拡散係数を測定し、これらのイオンの拡散機構について検討している。その結果、Cohen-Turnbull の自由体積理論の修正式を適用し、適切な特性温度として  $0.8 Tg$  ( $Tg$ : ガラス転移温度) 程度の値をとりあげることによって、融液中の各種イオンの拡散機構を説明することができると述べている。また、 $^{60}Co$  をトレーサーとしてアルカリ硼酸塩ガラス融液にける拡散係数を測定し、その結果はクロノポテンシヨメトリーによる値とほぼ一致することを確認している。

第3章では、アルカリ硼酸塩及び珪酸塩ガラス融液における種々の金属イオンの電極反応について、白金を電極としてポテンシャルスイープ法を適用し、種々の温度における電気化学列を作成している。また、

特定の組成のアルカリ硼酸塩ガラス融液について790~950℃の温度範囲で十数種のイオンの電極反応を調べ、電極反応が可逆なものについては電気化学列を作成し、さらに電極電位の温度依存性を検討し、790~950℃におけるイオンの溶媒和エネルギーの温度変化は小さく、ガラス融液中でのイオンの存在状態はこの温度範囲では殆んど変化しないことなどを明らかにしている。なお、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  組成のガラス融液についても同様の各種イオンの電極反応について究明し、1250℃における電気化学列を求め、またこの系での半波電位はイオンの種類によって硼酸塩ガラスほど大きく変化しないことなどを明らかにしている。

第4章では、ガラスの通電式熔融用電極の電気化学的挙動を解明するための基礎的研究として、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  組成のガラス融液中の白金、ニッケル、タングステン、鉄、モリブデン、酸化錫及び黒鉛のアノード及びカソード分極の挙動をポテンシャルスイープ法で究明している。白金ではアノード分極によって限界電流を示すS字型の電流-電位曲線が得られ、この系では酸素イオンの拡散が律速であること、ニッケル及びモリブデンではアノード分極によって電極面に酸化被膜を作って不動態化するが、タングステン及び鉄は不動態化することなく溶解すること、酸化錫はわずかながらアノード溶解をすること、また黒鉛は白金と類似の挙動を示すことなどを明らかにしている。

総括では、以上の結果をまとめ結論を述べている。

#### 論文審査の結果の要旨

本論文は、ガラスの通電式熔融用電極の電気化学的挙動を解明することを目的として、硼酸塩及び珪酸塩ガラス融液に電気化学的手法を適用し、これらガラス融液中での種々の金属イオンの拡散現象並びに電極反応などについて究明したものであって、得られた主な成果は次の通りである。

(1) アルカリ硼酸塩ガラスの代表として  $\text{Na}_2\text{O}$  28.7,  $\text{B}_2\text{O}_3$  71.3 モル%組成のガラス融液について  $\text{Cd}^{2+}$  イオンの拡散係数を種々の温度で測定し、例えば 950℃では  $3.5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$  の値を得ている。

(2) アルカリ硼酸塩ガラス融液における  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  及び  $\text{Cd}^{2+}$  イオンの拡散係数並びにアルカリ珪酸塩、アルカリ土類硼酸塩ガラス融液における  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの拡散係数を測定し、これら各種イオンの拡散機構を検討し、Cohen-Turnbull の自由体積理論の修正式を適用し、適切な特性温度として 0.8 Tg (Tg: ガラス転移温度) の値をとりあげることによって拡散機構を説明することができると述べている。

(3) アルカリ硼酸塩及び珪酸塩ガラス融液における種々の金属イオンの電極反応について、白金を電極としてポテンシャルスイープ法を適用し、種々の温度における電気化学列を作成している。また特定の組成のアルカリ硼酸塩ガラス融液について790~950℃の温度範囲で種々のイオンの電極電位の温度依存性を検討し、イオンの溶媒和とエネルギーの温度依存性は小さく、ガラス融液中でのイオンの存在状態はこの温度範囲ではあまり変化しないことなどを明らかにしている。

(4)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  組成のガラス融液中の白金、ニッケル、タングステン、鉄、モリブデンなどのアノード及びカソード分極の挙動を究明し、白金ではアノード分極によって限界時流を示すS字型の電流-電位曲線が得られること、ニッケル及びモリブデンではアノード分極によって電極面に酸化被膜を作って不動態化するが、タングステン及び鉄では不動態化することなく溶解することなどを明らかにしている。

以上要するに本論文は、硼酸塩及び珪酸塩ガラス融液に電気化学的手法を適用し、これらのガラス融液

中での種々の金属イオンの拡散機構を明らかにし、またガラス融液における金属イオンの電極反応などを検討し、多くの有益な知見を得たものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。