

UDC : 666.1.031.2 : 666.112.93

2. 無アルカリガラスメルトへの金属白金、ロジウム溶解現象

Platinum and Rhodium Dissolution Behavior in Non-alkaline Glass Melt

山本峰子*・秋山良司*
Mineko Yamamoto and Ryoji Akiyama

The dissolution behavior of platinum(Pt) and rhodium(Rh) metals in non-alkaline glass melts was investigated, using Pt and Pt-Rh alloy crucible under a different temperature and oxygen partial pressure in the atmosphere(pO_2). The Pt and Rh concentrations in non-alkaline glass melt increased with increasing time and temperature. The equilibrium concentration of Rh was 10-fold higher than that of Pt. As pO_2 was decreased, the Pt and Rh solubility in the glass melt were decreased and the valence state of Pt and Rh were also decreased. Additionally, it was clarified from the relationship between pO_2 and $\log(\text{Pt or Rh solubility})$ that the valence states of Pt and Rh changed around $pO_2=14\text{kPa}$ in the following series of Pt^{2+} , Pt^0 or Rh^{4+} , Rh^{2+} . The Pt concentration in the glass melt using 82Pt-18Rh(in atm%) crucible was lower than in 100%Pt, which indicated that the Pt solubility in the glass melts was influence by Pt metal activity in the crucible.

1. 緒 言

白金 (Pt) あるいは白金 (Pt)–ロジウム (Rh) 合金材料は、高温においてもガラスとの化学的反応性が低く、そのため高品質が要求される光学ガラス、レーザーガラス、液晶基板ガラスなど、さまざまな分野のガラス製造プロセスに使用されている。しかし、Pt、Rh材料とガラスメルトとの反応性は他のセラミックス材料と比較して低いとはいえ、リン酸塩系レーザーガラスにおいては製品中に数～数10ppmのPt、Rhイオンが溶解し、着色、金属異物析出などの問題が起こることが報告されている^{(1)～(4)}。これらの現象を解明するためには、ガラスメルト中のPt、Rh溶解量、飽和溶解度および原子価状態を調べるのが重要である。本研究では液晶用基板として用いられている $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-RO$ ($R: Mg, Ca, Sr$) 組成系無アルカリガラスに対するPt、Rh金属材料からのPt、Rh溶解挙動、飽和溶解度について1673～1873Kの温度域で調べた。さらに、ガラスメルト中のPt、Rhの原子価数に対する雰囲気中の酸素分圧の影響について調べた。

2. 理 論

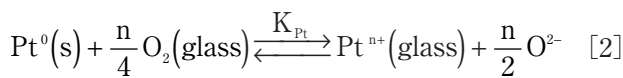
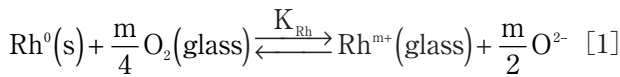
Pt、Rh金属材料はガラスメルト中の物理溶解酸素 (physically dissolved oxygen) により酸化されイオン化して溶解する、あるいは還元雰囲気下ではメタルコロイド状態またはSi等のガラス成分と合金化した状態で溶解することが知られている^{(1)～(4)}。ガラスメルト中にPt、Rhが溶出する場合の反応は [1]～[8] 式によって表される。平衡状態においてガラス中の酸素活量 a_{O_2} は雰囲気中の酸素分圧 p_{O_2} と比例すると考えられ、[7] および [8] 式の直線の傾きからガラス中のPtおよびRhの原子価数を調べることができる⁽¹⁾。

Fig. 1に示す通り、白金-ガラス-雰囲気界面に局部電池が生成することにより雰囲気中の酸素分圧 p_{O_2} とガラスメルト中酸素活量 a_{O_2} とは比較的単時間で平衡状態に達することが知られている^{(5), (6)}。著者らはジルコニア酸素センサーを用いて白金坩堝中のガラスメルト中の酸素活量 a_{O_2} の経時変化を調べ、白金近傍のガラスメルト中の a_{O_2} は数10時間で雰囲気中酸素分圧 p_{O_2} と平衡に達することを確認している⁽⁷⁾。従って、ガラス体積に対して白金表面積が十分に大

*中央研究所

きければ、数10hでガラスメルト中の酸素活量 a_{O_2} は雰囲気中の酸素分圧 p_{O_2} と平衡に達すると考えられる。

また、微量のPt、Rh濃度は質量分析法 (ICP-MS) により測定可能であるものの、ガラス試料中に多量のSrOが含まれる場合、Table 1から分かる通り、 ^{103}SrO および $^{103}\text{SrOH}$ による干渉が大きく、そのため同位体が存在しない ^{103}Rh 濃度の測定は困難であった。しかし、近年Srレジジン処理によりガラス分解溶液中のSrイオンを除去する手法が開発され、ガラス試料換算で数10ppbレベルのRh濃度測定が可能となった⁽⁸⁾。



$$K_{\text{Rh}}(T) = \frac{[\text{Rh}^{m+}(\text{glass})] \cdot [\text{O}^{2-}]^{m/2}}{[\text{Rh}(\text{s})] \cdot a_{\text{O}_2}^{m/4}} \quad [3]$$

$$K_{\text{Pt}}(T) = \frac{[\text{Pt}^{n+}(\text{glass})] \cdot [\text{O}^{2-}]^{n/2}}{[\text{Pt}(\text{s})] \cdot a_{\text{O}_2}^{n/4}} \quad [4]$$

$$K'_{\text{Rh}}(T) = \frac{K_{\text{Rh}}(T) \cdot [\text{Rh}(\text{s})]}{[\text{O}^{2-}]^{m/2}} = \frac{[\text{Rh}^{m+}(\text{glass})]}{a_{\text{O}_2}^{m/4}} \quad [5]$$

$$K'_{\text{Pt}}(T) = \frac{K_{\text{Pt}}(T) \cdot [\text{Pt}(\text{s})]}{[\text{O}^{2-}]^{n/2}} = \frac{[\text{Pt}^{n+}(\text{glass})]}{a_{\text{O}_2}^{n/4}} \quad [6]$$

$$\log[\text{Rh}^{m+}(\text{glass})] = \frac{m}{4} \log a_{\text{O}_2} + \log K'_{\text{Rh}} \quad [7]$$

$$\log[\text{Pt}^{n+}(\text{glass})] = \frac{n}{4} \log a_{\text{O}_2} + \log K'_{\text{Pt}} \quad [8]$$

O_2 : physically dissolved oxygen

a_{O_2} : oxygen activity

m, n : valence state

3. 実 験

Fig. 2に実験条件の概要を示す。実験に用いたガラスは $66\text{SiO}_2\text{-}8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}12\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{MgO-}4\text{CaO-}5\text{SrO/mol\%}$ であり (以降NAABSとする)、極微量 (20ppb) のPt、Rhを含んでいる。また、Pt、Rhの供給源として100%Ptまたは82%Pt18%Rh (in atm%) の2種類の坩堝を使用した。電気炉内の雰囲気中酸素分圧は(Air + N_2) ガスをフローすることにより調節し、ガ

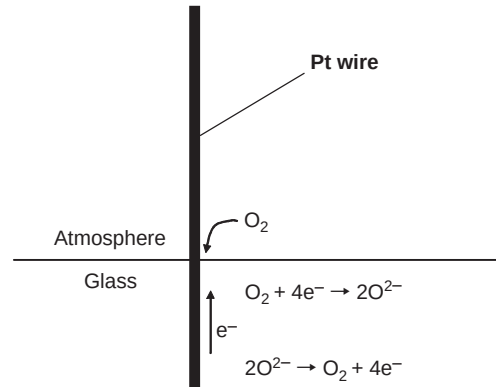


Fig. 1 Transfer of O_2 molecule into glass melt from atmosphere by the local cell on platinum.^{(5),(6)}

Table 1 Isotopic Abundance of Rh, SrO, SrOH.

Mass No.	101	102	103	104	105	106
Rh			100			
SrO		9.84	6.99	82.41	0.05	0.17
SrOH	0.56		9.84	6.99	82.41	0.05

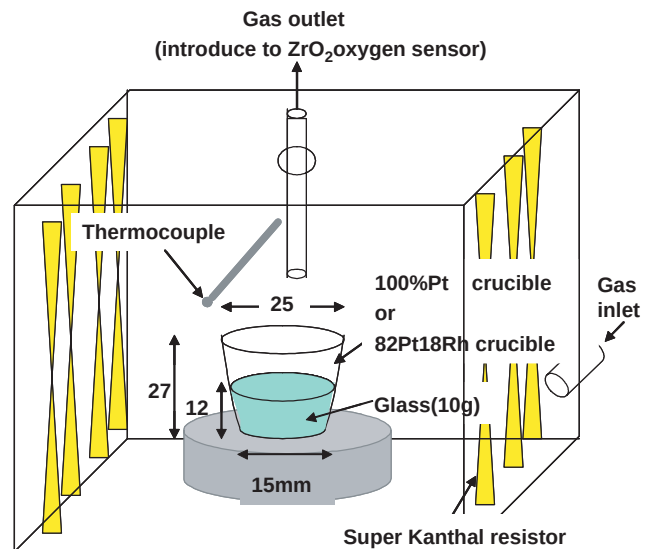


Fig. 2 Schematic drawing of experimental set-up for investigating about Pt and Rh dissolution behavior in NAABS glass.

ス出口から放出されるガス中の酸素濃度をジルコニア式酸素濃度計により測定した。坩堝中に10gのガラスを添加し電気炉内で1673~1873Kで所定時間保持した後、坩堝外側を水中で急冷した。得られたガラスサンプルは垂直方向に半分切断し、乳鉢で粉碎・均質化した後、1gを過塩素酸、フッ化水素酸溶液と共にPTFE容器内で加熱溶解し、ICP-MSによりPt、Rh濃度を測定した (Fig. 3)。Fig. 4にSrレジジン処理方法の外略図を示す。ICP-MSによるPt、Rhの定量はAgilent7500s (質量数: 195Pt, 103Rh) を用いて行った。

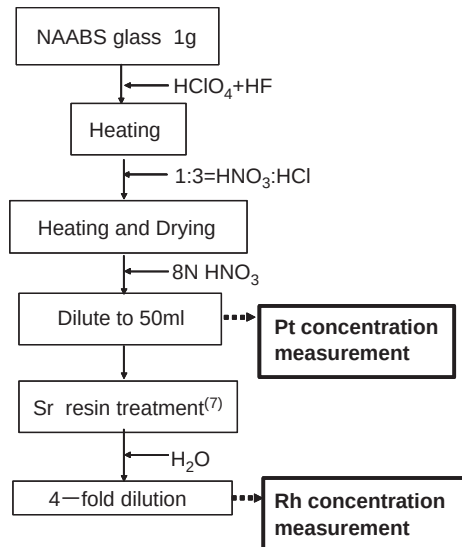


Fig. 3 Glass dissolution process for measurement of Pt and Rh concentrations in NAABS glass.

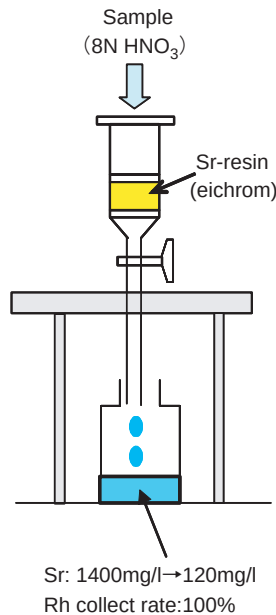


Fig. 4 Strontium-resin treatment to remove Sr ions in the glass dissolution sample.

4. 結果と考察

Fig. 5、6に、各温度におけるガラス中のPt、Rh濃度の経時変化を示す。時間経過に伴いガラス中のPt、Rh濃度は増加しており、また温度が高いほどPt、Rh濃度が高いことが分かる。

Fig. 5、6において、20～50h程度でガラス中Pt、Rh濃度は平衡値に達している。この平衡値が母材として82Pt18Rh合金材料を用いた場合のガラスメルトに対するPt、Rhの飽和溶解度であると考えられる。

次に、Fig. 7にFig. 5、6から求めたPt、Rh飽和溶解度と温度との関係を示す。Fig. 7から、同じ温度ではRh溶解度はPt溶解度よりも10倍程度大きいこと

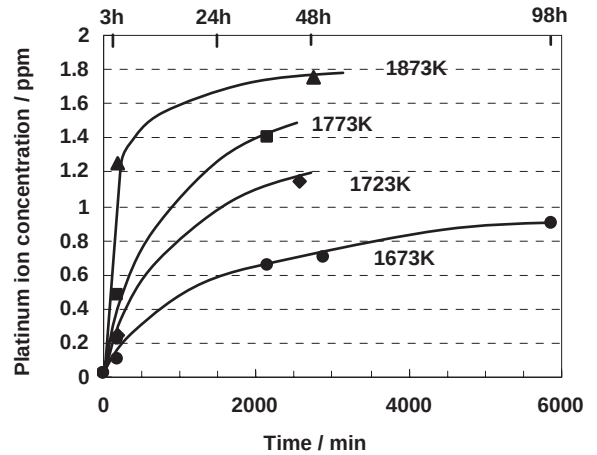


Fig. 5 Pt concentration in NAABS glass heated in 82Pt18Rh crucible as a function of time and temperature in the air.

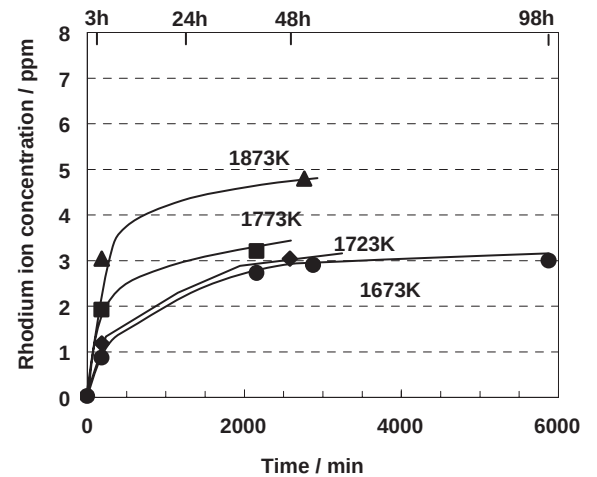


Fig. 6 Rh concentration in NAABS glass heated in 82Pt18Rh crucible as a function of time and temperature in the air.

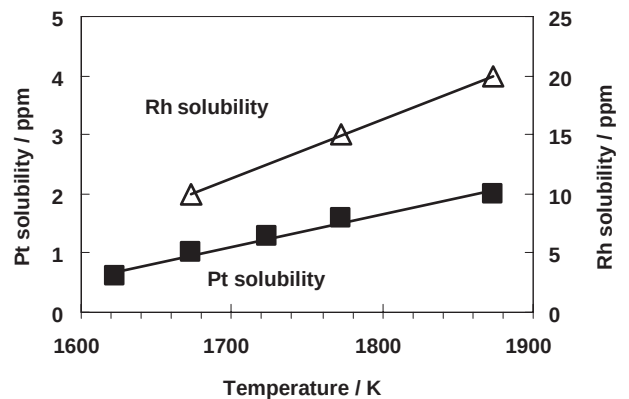


Fig. 7 Pt and Rh solubility in NAABS glass heated in 82Pt12Rh crucible as a function of temperature in the air.

が分かる。

次に、雰囲気中の酸素分圧 pO_2 を変化させた場合のガラス中のPt、Rh飽和溶解度の変化を調べた

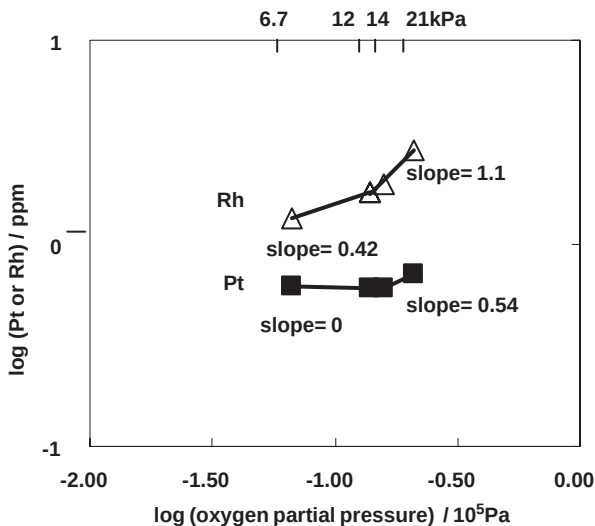


Fig. 8 Pt and Rh ion concentrations in NAABS glass heated at 1673K for 48hrs in 82Pt18Rh crucible as a function of oxygen partial pressure in the atmosphere.

($pO_2=6.7\sim 21\text{kPa}$, $1673\text{K}\times 48\text{h}$, 82Pt18Rh坩堝)。
その結果をFig. 8に示す。

Fig. 8から雰囲気中酸素分圧 pO_2 が低下するとガラス中PtおよびRh溶解度が低下することが分かる。さらに、 $pO_2=14\text{kPa}$ 付近を境に pO_2 に対するPt、Rh溶解度の傾きが大きく変化している。この結果から、 $pO_2=14\text{kPa}$ 付近でガラス中のPt、Rhの原子価数状態が大きく変化すると考えられる。Table 2に、Fig. 8

Table 2 Average Valence State of Pt and Rh in NAABS Glass at 1673K.

aO_2 / kPa	Pt	Rh
14~21	2+	4+
<14	0+	2+

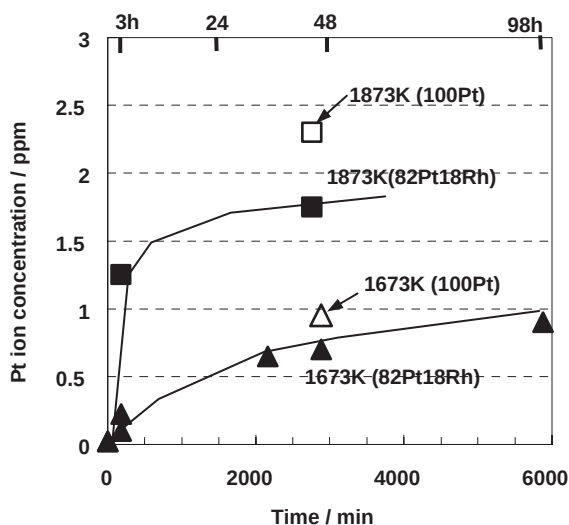


Fig. 9 Pt concentration change in NAABS glass in 100Pt and 82Pt18Rh crucible as a function of time and temperature.

の一次近似直線の傾きおよび[7]、[8]式から求めたPtおよびRhの平均原子価数を示す。

一方、無アルカリガラスメルトの酸素活量 aO_2 は1kPa程度であることが著者らの研究で明らかとなっている⁽⁹⁾。従って、NABSSガラスメルト中ではPt、Rhはそれぞれ Pt^0 、 Rh^{2+} として溶解していると推定される。

Fig. 9およびTable 3に100Pt坩堝と82Pt18Rh坩堝を用いた場合のガラス中のPt濃度の経時変化およびPt溶解量(48h加熱)を比較した結果を示す。Fig. 9から分かる通り、100Pt坩堝を使用した方がガラス中のPt濃度が明らかに高い。またTable 3から分かる通り100Pt坩堝と82Pt18Rh坩堝とのPt溶解量の比率は母材中のPt原子比率(1:0.82)から予想される値と比較的良好一致している。これらの結果から、100Pt坩堝の方がPt溶解量が高い理由は母材である坩堝中の Pt^0 メタル活量が高いためであると考えられる。

Table 3 Comparison of Pt Concentration in 100Pt and 82Pt18Rh Crucible for NAABS Glass Heated at 1673 and 1873K for 48hrs.

Temperature	Pt concentration / ppm	
	1673K	1873K
100Pt	0.95	2.3
82Pt18Rh	0.6	1.8
Ratio of Pt concentration (100Pt:82Pt18Rh)	1:0.6	1:0.8

5. 結 言

無アルカリガラスメルト中のPtおよびRh飽和溶解度および原子価数状態を調べた。その結果、無アルカリガラス中のPtおよびRh溶解度はそれぞれ数ppm、数10ppmであることが分かった。また、PtおよびRhの標準酸化還元電位からも推定される通り、Rh溶解度はPt溶解度と比較して10倍程度大きいことが分かった。

さらに、無アルカリガラスメルト中のPtおよびRh溶解度は雰囲気中の酸素分圧(pO_2)に依存し、 pO_2 が低下すると溶解度が低下することが分かった。またPt原子価数はRh原子価数よりも小さく、酸素分圧が低下するとPt、Rhとも原子価数が小さくなることが明らかとなった。一方、無アルカリガラスメルト中の酸素活量 aO_2 は1kPa程度であることが著者らの研究で知られており⁽⁹⁾、このことから無アルカリガラスメルト中ではPt、Rhはそれぞれ Pt^0 、 Rh^{2+} として溶解していると推定される。本研究は今後Pt-Rh材料の長寿命化、Pt-Rh異物欠点等の研究において重要な知見となるものと思われる。

—参考文献—

- (1) J.H. Campbell and E.P. Wallerstein, *Glass Sci. Technol.*, **68** (1), 11 (1995).
- (2) J.H. Campbell and E.P. Wallerstein, *Glass Sci. Technol.*,

- 68** (2), 59 (1995).
- (3) P. Sable, M. Allibert and J. C. Poignet, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (5), 1097 (2001).
 - (4) J. Amossè, M. Allibert, W. Fischer and M. Piboule, *Chemical Geology*, **81**, 45 (1990).
 - (5) M. Yamamoto, Electrochemical studies on the fining of TV glass melt, 学位論文 (2004).
 - (6) J. Plessers, P. Limböck, A. J. Faber and T. Tonthat, *Ceram. Eng. Sci. Ptoc*, 19 (1), 145 (1998).
 - (7) 横河アナリティカルシステムズ(株) 山中理子, 日本分析化学会 第51 年会要旨集 (2002/9).
 - (8) M. Yamamoto, R. Akiyama, 第43回ガラスおよびフォトンクス 材料討論会要旨集, 82 (2002).
 - (9) M. Yamamoto, H. Yamamshita, T. Maekawa, 第42回ガラスおよびフォトンクス材料討論会要旨集, 37 (2001).