FeO-Fe₂O₃-RP₂O₆ (R=Mg, Ca, Ba) 系ガラス熔融体と 気相との酸化還元平衡に及ぼす酸化鉄濃度の影響

吉田 哲郎・岡田 有次・平 島 碩

(慶応義塾大学 工学部 応用化学科)

The Effect of Iron Oxide Concentration on Redox Equilibrium of the Melts of FeO-Fe₂O₃-RP₂O₆ System (R=Mg, Ca, Ba) with Gas Phase

By

Tetsuro YOSHIDA, Yuji OKADA and Hiroshi HIRASHIMA

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

To elucidate the redox equilibrium of high concentration transition metal ions in a highly viscous oxide melts with gas phase, the effect of iron concentration on the redox equilibria in the oxide melts of FeO-Fe₂O₃-RP₂O₆ system (R=Mg, Ca, Ba) at 1200°C with CO₂ atmosphere, which oxygen partial pressure is about 10^{-3.6} atm, was studied in this report.

The [Fe²⁺]/[Fe³⁺] ratios decreased at low iron oxide concentration and then increased after reaching their minimum values, as iron oxide concentration increased. These ratios also decreased at low iron oxide level and increased at high iron oxide level, as R was exchanged by Mg, Ca, Ba. The minimum values of [Fe²⁺]/[Fe³⁺] ratios shifted to the low iron oxide concentration by these exchange.

It is discussed from these experimental results that the reaction between free ferrous ion and ferric oxiaacid ion such as

contributes mainly to the redox equilibrium at the low iron oxide concentration, and that the reaction between oxiaacid ions of ferrous and ferric ions such as

contributes mainly at the high iron oxide concentration.

The relation between [Fe²⁺]/[Fe³⁺] and [O²⁻], oxygen ion concentration, given by the combination of the above two redox reactions, agrees with the experimental results about the relation between iron oxide concentration and [Fe²⁺]/[Fe³⁺] ratios in various melts, if the oxygen ion concentration increases with the increase of iron oxide concentration.

The increase of oxygen ion concentration was recognized from the infra-red spectrums of glasses, obtained by quenching the melts in the redox equilibrium. Comparing the I.R. spectrums of FeO-Fe₂O₃-RP₂O₆ glasses with RP₂O₆ glasses, it was observed that the increase of iron oxide concentration corresponded to the exchanging R by Mg, Ca, Ba in RP₂O₆ glasses, the increase of basicity in the melts. This increase seemed to accompany with the change of the form (for example, chain length) of the phosphorus oxiaacid ions in the melts. The formation of ferrous oxiaacid ion in the melt was found to be possible from the shift of absorption peak by ferrous ion in the optical absorption spectrum in the above glass.

Discussion about activities of various ions was not successful in this paper.

[Received September 9, 1972]

1. 緒 言

近年遷移金属酸化物を多量含有するガラスが着目されている。それは1つには半導性ガラスなどガラスに特別

な物性が期待されるからであり、1つには強磁性、強誘電性、電導性などの物性を持った結晶を析出させる結晶化ガラスに関してである。

これらのガラスでは遷移金属酸化物の濃度を高めるのみならず、その酸化状態^{*}を制御することが必要である。

酸化状態を制御するのに、熔融中に還元剤あるいは酸化剤を加える方法が行なわれてきたが、これでは添加剤が不純物として残る欠点がある。そこで各種酸素分圧の気相との平衡によって、酸化還元反応を支配することが重要な手段として考えられる。いかなる場合でも熔融中気相との酸化還元反応が行なわれることに着目されねばならない。

熔融体中の遷移金属酸化物と気相との酸化還元平衡において、遷移金属イオンの酸化状態を支配する条件として、気相の酸素分圧、反応温度、熔融体の組成すなわち酸塩基度などが挙げられる¹⁾。前報²⁾に報告したように、この酸化還元平衡では、熔融体中の遷移金属イオンがオキシ酸錯イオンを形成し、これが酸化還元反応にあずかる。このために酸化還元平衡には、熔融体の基礎組成が塩基性になると高イオン価（高酸化状態）の遷移金属イオンが増加するO型と、逆に減少するR型が生ずる。しかも遷移金属酸化物の濃度によって、反応にあずかる遷移金属イオンのオキシ酸の形が変化し、平衡を支配する反応式が変化し、酸化還元平衡の型が変化することがわかった。また酸化還元平衡にあった熔融体を急冷して得たガラスの電気伝導度も、熔融体中の遷移金属イオンの状態によって変化し、このような物性が酸化還元平衡によって支配されることもわかった。

前報の結果では $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{RP}_2\text{O}_6$ 、 $7\text{TiO}_2 \cdot 93\text{RP}_2\text{O}_6$ ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) のように遷移金属酸化物の濃度が比較的小さいときは、酸化還元平衡はO型となったが、 $20\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{RP}_2\text{O}_6$ のように Fe_2O_3 の濃度が大きであると平衡はR型となった。そしてそれぞれの酸化還元平衡を支配する酸化還元反応式について検討を行なった。しかしながら遷移金属酸化物の濃度が増加すると、O型からR型に変化する過程についての研究は報告していない。

そこで本報では酸化還元平衡の遷移金属酸化物の濃度依存性について研究を行なった結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 反応装置

反応装置の詳細は前報²⁾に図示した通りである。反応気体としては、精製された O_2 、空気、 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 混合気体を用いた。 CO は木炭 (C) と CO_2 との反応によって製造したものを用いた。これらの気体はあらかじめ $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 CaCl_2 およびシリカゲルを通して脱 H_2O を行なった。また CO_2 および CO 気体の脱酸素は、 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ に加熱した Cu チップを通じて行なった。各種気体の 1200°C における酸素分圧の概略の計算値を表-1 に示す。 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 混合気体の酸素分圧 P_{O_2} は

Table 1. Oxygen partial pressures, P_{O_2} , of various atmospheres at 1200°C .

Atmospheres	O_2	Air	CO_2	CO+CO ₂ gas mixtures			
				CO ₂ /CO=10	5	3	1
$-\log P_{\text{O}_2}$	0	0.70	3.65	8.83	9.37	10.0	10.9

なる反応の ΔG° を用い、次式によって計算した。

$$-\log P_{\text{O}_2} = 2(14750/T - 4.535 - \log P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$$

前報と同様に、この P_{O_2} については、同じ装置において同じ雰囲気気体中で、各種金属を酸化し、

なる反応の平衡 P_{O_2} と比較して、確認を行なった。また CO_2 気体の P_{O_2} としては、 $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$ なる反応の平衡定数 K_p より、 $K_p = P_{\text{O}_2}^{-1/2}$ なる関係を用いて計算した。

図-1 に反応装置を示す。反応管E中のアルミナ質坩堝Aは坩堝支持台Bにのせられ、支持台支持管Cに支えられる。支持管の下部にはバイブレーターDをつけて、坩堝を振動回転し、坩堝内の熔融体を攪拌した。この方法により平衡達成時間を著しく短縮することができた。

Fig. 1. Schematic representation of reaction apparatus.

坩堝として白金坩堝を用いるとき、白金はごく微量溶解して、酸化還元平衡を還元側にずらせる⁴⁾。高純度アルミナ (SSA-H) を用いるとき、アルミナが溶解し、その溶解量は 1200°C で 10 h 反応させたとき、熔融体中に約 3 wt% に達することがあった。しかしながらこの程度の Al_2O_3 は酸化還元平衡に影響が少ないと考えられ、他に適当な坩堝がなかったため、アルミナ坩堝を用いた。坩堝の大きさは内径約 17 mm、高さ 35~50 mm であった。

*1 遷移金属イオンのイオン価、あるいは酸化還元比

2.2 試料の作成

母ガラスの作成には $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ および BaCO_3 , MgO , H_3PO_4 の特級試薬を所定比に混合し、白金皿中で漸次加熱脱水し、 CaP_2O_6 , BaP_2O_6 の場合 $1000^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ で、 MgP_2O_6 の場合 $1200^\circ\sim 1300^\circ\text{C}$ で 2 h 以上加熱熔融した。また場合によっては粗砕再熔融し、母ガラスの均一化をはかった。

いずれも熔融後、炭素板上に流し出し、無色透明なガラス試料を得た。

これら母ガラス試料を粗砕し、 Fe_2O_3 特級試薬を所定比に混合し、 $1200^\circ\sim 1300^\circ\text{C}$ で 2 h 以上熔融し、 Fe_2O_3 - RP_2O_6 ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) 系のガラス試料を得た。得られた試料の全鉄の分析を行ない、所定の混合比であることを確かめた。

これらの試料 3~5 g を坩堝にとり、前述の反応装置中で酸化還元平衡の実験を行なった。

2.3 化学分析

試料を 2 価鉄の多少により、0.3~0.5 g をとり、 CO_2 中で 6 N HCl 溶液に加熱 (約 70°C) 溶解した。HCl 溶液はあらかじめ CO_2 を通じて、溶存酸素を少なくした。溶解冷却後、 CO_2 雰囲気中で KMnO_4 規定液を用い、ジフェニルアミンを指示薬として滴定した。全鉄量は同様な方法で溶解後、塩化第 1 錫溶液を加えて、3 価鉄を 2 価鉄とし、 KMnO_4 規定液で滴定した。なお 3 価鉄が少量のとき、これを溶液からブチルメチルケトンにより抽出し、チオシアン法により比色定量を行なったが、満足な結果を得なかった。したがって、3 価鉄、2 価鉄がそれぞれ少量のときの分析結果には、それほど精度を期待することができなかった。

2.4 分光分析

酸化還元平衡後、急冷して得たガラス試料について、赤外線吸収、可視部吸収のスペクトル分析を行なった。赤外線吸収スペクトル分析には、試料を粉末にし、KBr ペレット法により、日立社製 EP-I-II 型赤外分光計を用いて行なった。可視部吸収スペクトルの測定には、試料ブロックを研磨し、厚さ 0.5 mm 程度にして、これをガラスと屈折率の近いトルオール媒体中に入れて、日立社製 ESP-2 型スペクトルフォトメーターを用いて行なった。

3. 実験結果

3.1 ガラス化範囲

図-2 に $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaP}_2\text{O}_6$ 系のガラス化範囲を示す。これではまず $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaP}_2\text{O}_6$ 系混合物を空気中で熔融後急冷し、肉眼ならびに X 線分析による観察によりガラス化範囲を求めた。この結果を図で□印で囲ったプロットで示す。●印はガラス化した組成点、×印はガラス化しなかった組成点を示す。これらの試料にも少量の

● : composition forming glass by quenching the melt after redox reaction
× : composition not forming glass by quenching the melt after redox reaction
□ : starting composition before melting the oxide mixture in air
Fig. 2. The limit composition of glass forming region in $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaP}_2\text{O}_6$ system.

FeO を含有したが、図ではこれを含めないでプロットした。

次に $20\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{CaP}_2\text{O}_6$, $30\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{CaP}_2\text{O}_6$ なる組成の熔融体を、 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 混合気相中還元し、同様な方法でガラス化範囲を求めた。その結果は図-2 に示すように、 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaP}_2\text{O}_6$ 系のガラス化限界組成の Ca/Fe 比が、 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaP}_2\text{O}_6$ 系においても変化しないように観察された。 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ が 2 以上に FeO の多い試料の作成が、ガラス化限界組成では困難であったので、この部分のガラス化範囲を点線で示した。この部分ではガラス化限界組成における Fe/Ca 比がいくぶん小さくなっていると推定している。

いずれにしてもガラス化限界組成における Fe/Ca 比がほぼ変化しないことは、ガラス中における Fe^{3+} の位置と、 Fe^{2+} の位置がほぼ同様であることを示す。 Fe^{3+} イオンが網目形成イオンとなるときは、 Fe^{2+} イオンも網目形成イオンに近い構造をとり得ると考えられる。

$\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{BaP}_2\text{O}_6$ 系では、ガラス化範囲がこれより広くなり、ガラス化限界組成の Fe 濃度が大きくなった。また融点もいくぶん低いように観察された。 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgP}_2\text{O}_6$ 系ではガラス化限界が狭くなり、 Fe 濃度が小となった。また融点はかなり高くなった。

3.2 雰囲気を選択

図-3, 4 に $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{RP}_2\text{O}_6$, $20\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{RP}_2\text{O}_6$ 系について、前報に報告した結果、すなわち $-\log p_{\text{O}_2}$ と $\log[\text{Fe}^{2+}]$ あるいは $\log[\text{Fe}^{3+}]$ (mol%) の関係を示す。図-3 に示すように $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{RP}_2\text{O}_6$ 系では、 p_{O_2} が大であるとき $[\text{Fe}^{2+}]$ が小さく、 p_{O_2} が小であるとき $[\text{Fe}^{3+}]$ が小さく、いずれも分析精度が悪い。

*2 以下この表現で酸化還元反応を行なわせる前の Fe_2O_3 混合組成を示す

Fig. 3. Relation between $-\log P_{O_2}$ and $\log [Fe^{2+}]$ or $\log [Fe^{3+}]$ of the melts in redox equilibrium at $1200^\circ C$. Starting composition before redox reaction is $5 Fe_2O_3 \cdot 95 RP_2O_6$ ($R = Mg, Ca, Ba$).

Fig. 4. Relation between $-\log P_{O_2}$ and $\log [Fe^{2+}]$ or $\log [Fe^{3+}]$ of the melts in redox equilibrium at $1200^\circ C$. Starting composition before redox reaction is $20 Fe_2O_3 \cdot 80 RP_2O_6$ ($R = Mg, Ca, Ba$).

両者の関係が交わっている P_{O_2} の値は $10^{-3} \sim 10^{-4} atm$ で、 CO_2 雰囲気中の P_{O_2} に相当する。また図-4 に示す $20 Fe_2O_3 \cdot 80 RP_2O_6$ 系に関する結果では、 Fe_2O_3 濃度が高いのでこの点は問題がない。しかしながら図に見られるように、 P_{O_2} が大きいときには $R = Mg, Ca, Ba$ と置換したとき、 $[Fe^{3+}]$ の値にほとんど差がない。また P_{O_2} が小さいときには、 $[Fe^{2+}]$ の値に差が少ない。そこでこの中間の P_{O_2} が適当と考えられた。そこで CO_2 雰囲気が選ばれた。

3.3 平衡到達時間

図-3, 4 に示す組成の試料のほかに、 $17 Fe_2O_3 \cdot 83 RP_2O_6$, $28 Fe_2O_3 \cdot 72 RP_2O_6$ 系試料を空气中で熔融作成し、 CO_2 中 $1200^\circ C$ で反応せしめ、 $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ が一定になるまで反応させ、平衡に到達させた。

図-5 に示すように反応時間が 10 h 以上で平衡に到達した。平衡到達に長時間を要するのは、主として燐酸塩中の微量の H_2O が徐々に抜けていくためと考えている。

したがって長時間反応させることにより、 H_2O の影響が除かれたことになる。冷却後得られたガラス試料の

Fig. 5. Reaction time to reach redox equilibrium of the melts in $FeO-Fe_2O_3-RP_2O_6$ system with CO_2 atmosphere at $1200^\circ C$.

Starting compositions, 1 : $5 Fe_2O_3 \cdot 95 BaP_2O_6$, 2 : $13 Fe_2O_3 \cdot 87 BaP_2O_6$, 3 : $20 Fe_2O_3 \cdot 80 BaP_2O_6$, 4 : $28 Fe_2O_3 \cdot 72 BaP_2O_6$, 5 : $5 Fe_2O_3 \cdot 95 CaP_2O_6$, 6 : $13 Fe_2O_3 \cdot 87 CaP_2O_6$, 7 : $20 Fe_2O_3 \cdot 80 CaP_2O_6$, 8 : $28 Fe_2O_3 \cdot 72 CaP_2O_6$, 9 : $5 Fe_2O_3 \cdot 95 MgP_2O_6$, 10 : $13 Fe_2O_3 \cdot 87 MgP_2O_6$, 11 : $20 Fe_2O_3 \cdot 80 MgP_2O_6$, 12 : $28 Fe_2O_3 \cdot 72 MgP_2O_6$.

赤外線吸収スペクトルにも OH による吸収は観察されなかった。組成とか P_{O_2} と平衡到達時間との関係が、はっきりした傾向として見られなかったが、これも H_2O の影響によりマスクされたと考えられる。ただ Fe_2O_3 濃度が高くなると、平衡到達時間は長くなることは明らかであった。

3.4 Fe_2O_3 濃度依存性

BaP_2O_6 , CaP_2O_6 , MgP_2O_6 に 5, 13, 20, 28 mol% の Fe_2O_3 を加えて、母ガラスを作成し、これを $1200^\circ C$, CO_2 中で酸化還元平衡に到達させた。これらの試料について Fe^{2+} と Fe^{3+} を分析した。

図-6 にこれらの結果より、 Fe_2O_3 濃度と $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$

1 : $R = Ba$ 2 : $R = Ca$ 3 : $R = Mg$
Fig. 6. Relation between Fe_2O_3 concentration and $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ ratios in the melts of $FeO-Fe_2O_3-RP_2O_6$ system ($R = Mg, Ca, Ba$), in equilibrium with CO_2 at $1200^\circ C$. Fe_2O_3 concentration in abscissa is starting composition.

$[\text{Fe}^{3+}]$ の比との関係を示す. 図中 1, 2, 3 はそれぞれ Fe_2O_3 - BaP_2O_6 , $-\text{CaP}_2\text{O}_6$, $-\text{MgP}_2\text{O}_6$ 系を示す.

図-6 より次の事実が観察された.

1) $\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ の各系とも, Fe_2O_3 濃度が増加すると, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]^{*3}$ ははじめ減少し, 極小値を経て再び増加する.

2) $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ が極小となる Fe_2O_3 濃度は, $\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ の順に減少する.

3) Fe_2O_3 ほぼ 10 mol% で, 各系のこの関係を示す曲線(図中 1, 2, 3)は交叉する. しかも交点は互いに近接していた.

4) Fe_2O_3 ほぼ 10 mol% 以下では, $\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ の順に $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ は増加し, 酸化還元平衡は O 型となった.

5) Fe_2O_3 ほぼ 10 mol% 以上では $\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ の順に $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ は増加し, 酸化還元平衡は R 型となった.

もし $[\text{O}^{2-}]$ が Fe_2O_3 濃度とともに増加するとすれば, Fe_2O_3 濃度の増加とともに $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ がはじめ減少し, 極小値を経て再び増加することは ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ の各系において), Fe_2O_3 濃度の増加とともに極小値を境として, 酸化還元平衡は O 型から R 型に移行することとなる.

Fe_2O_3 - BaP_2O_6 系では図-6 曲線 1 に示すような曲線を引いた. これでは $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ の極小値は Fe_2O_3 5 mol% 以下にあるように推定される. ここに示す 4 つの測定点よりこの点について確かめることはできない. 場合によっては Fe_2O_3 8 mol% 付近に極小値を想定することもできる. さらに細かく測定点を得ることは実験的に困難であった.

28 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 72 \text{MgP}_2\text{O}_6$ なる組成の熔融体を, CO_2 中で平衡に到達せしめた後, 急冷したガラス中には, かなりの部分が結晶化していた. しかも結晶部分とガラス部分を分離することは困難であった. 結晶中の Fe^{2+} 濃度はガラスに比して大であるようで, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ の分析結果は図-1 曲線 3 からの予想値よりかなり高い値となった. ガラス部分のみを分離して分析できれば, 図-6 の曲線 3 のごとく関係を示した.

3.5 スペクトル分析

図-7, 8 に 5 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 95 \text{CaP}_2\text{O}_6$, 5 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 95 \text{BaP}_2\text{O}_6$ なる組成のガラスにおいて, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ を変化させた試料について, 可視部のスペクトルを測定した結果を示す. いずれも 800~1000 m μ に Fe^{2+} イオンによる吸収のピークが観察される. このピークは $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ が増加すると, 低波長側へずれる.

また吸収のピークも明瞭となる. 吸収も大となるようであるが, これについてははっきり比較できない. 両系

*3 [] は mol% を表わす (成分は FeO , $\text{FeO}_{1.5}$, RP_2O_6)

1: $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ ratio, 0.19 2: 0.30 3: 1.01 4: 11.4
Fig. 7. Optical absorption spectra of glasses, obtained by quenching the melts in redox equilibrium with various atmospheres at 1200°C. Starting composition before redox reaction is 5 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 95 \text{CaP}_2\text{O}_6$.

1: $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ ratio, 0.14 2: 0.23 3: 0.76 4: 3.44
Fig. 8. Optical absorption spectra of the glasses, obtained by quenching the melts in redox equilibrium with various atmospheres at 1200°C. Starting composition before redox reaction is 5 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 95 \text{BaP}_2\text{O}_6$.

のガラスを比較してその差は余り顕著ではないが, BaP_2O_6 系ガラスにおいて, 低波長側へのずれがいくぶん大きいようであった. 450~500 m μ に吸収端があり, これは $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ が大となると低波長側へずれる. 500 m μ 付近にあるといわれる Fe^{3+} イオンによる吸収はいずれもスペクトル曲線に肩として観察される程度であった. これより Fe_2O_3 濃度が大である試料の可視部の吸収スペクトルは, 吸収が大で測定することが困難であった.

図-9 に Fe_2O_3 - BaP_2O_6 系熔融体を CO_2 中 1200°C

1: CaP_2O_6 2: $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{CaP}_2\text{O}_6$ ($[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$, 1.01)
 3: $13\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 87\text{CaP}_2\text{O}_6$ (0.83) 4: $28\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 72\text{CaP}_2\text{O}_6$ (1.19)

Fig. 9. Infra-red spectra of glasses, obtained by quenching the melts of $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{BaP}_2\text{O}_6$ system in redox equilibrium with CO_2 at 1200°C . Fe_2O_3 contents are starting composition before redox reaction.

で平衡に到達させた後、急冷して得たガラスの赤外線吸収スペクトルの測定結果を示す。これらの試料では各種 Fe_2O_3 濃度について、図-6 に示す $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ の平衡値を与えている。図に示すように Fe_2O_3 濃度が増加すると、波数約 900 cm^{-1} の吸収のピークが低波数側にずれる。 Fe_2O_3 が増加すると、これによる構造の変化が重なって、吸収のピークの幅が広がる。そのためこのピークのずれはわかり難くなるが、この隣りの波数約 800 cm^{-1} の吸収の谷の明瞭なずれより推定することができる。波数約 1080 cm^{-1} に観察される吸収のピークも、 Fe_2O_3 濃度の増加とともに低波数側にずれる。ただし、このピークも BaP_2O_6 に Fe_2O_3 を加えることにより、新たに生ずる波数約 1150 cm^{-1} の吸収により不明瞭となる。図-10 に示すように $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaP}_2\text{O}_6$ 系ガラスの赤外線吸収スペクトルにも、ほぼ同様な変化が観察される。

これと同様な変化が、図-11 に示す RP_2O_6 ガラスの赤外線吸収スペクトルにおいても観察される。すなわち R を Mg, Ca, Ba で置換したとき、波数約 900 cm^{-1} および 1100 cm^{-1} に観察される吸収のピークが、この順に低波数側にずれる。この変化は R を Mg, Ca, Ba で置換するとき、ガラス熔融体中の $[\text{O}^{2-}]$ が増加し、磷酸イオンの構造が変化することに対応するものであると考えられる。 Fe_2O_3 を増加したときも同様なずれが観察されることから、 Fe_2O_3 濃度の増加は熔融体中の $[\text{O}^{2-}]$ の増加に対応していると推定される。各吸収における磷酸イオンの構造との対応はよくわからない⁵⁾。

4. 検 討

図-6 に示すように $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{RP}_2\text{O}_6$ (Fe_2O_3 5 mol

1: BaP_2O_6 2: $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{BaP}_2\text{O}_6$ ($[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$, 0.76) 3: $13\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 87\text{BaP}_2\text{O}_6$ (0.91) 4: $28\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 72\text{BaP}_2\text{O}_6$ (1.51)

Fig. 10. Infra-red spectra of the glasses, obtained by quenching the melts of $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaP}_2\text{O}_6$ system in redox equilibrium with CO_2 at 1200°C . Fe_2O_3 contents are starting compositions before redox reaction.

1: R=Ba 2: R=Ca 3: R=Mg

Fig. 11. Infra-red spectra of RP_2O_6 glasses.

%) なる組成では、R=Mg, Ca, Ba の置換により (塩基性となり O^{2-} 濃度が増加する) $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ は減少し、酸化還元平衡は O 型である。また $20\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{RP}_2\text{O}_6$ (Fe_2O_3 20 mol%) では、R=Mg, Ca, Ba の置換により $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ は増加した。すなわち酸化還元平衡は R 型となった。

本研究においては、さらに Fe_2O_3 濃度を変化させて実験した。その結果、図-6 に示すように Fe_2O_3 濃度の増加とともに、 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ は Fe_2O_3 低濃度 (前述の O 型の領域) では減少し、極小値を経て Fe_2O_3 高濃度 (前述の R 型の領域) では増大することがわかった。

この結果を説明するのに前報と同様、次の酸化還元反

応式によって検討を行なう。

ここで k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 はそれぞれ反応式 (1), (2), (3), (4), (5) の平衡定数で次の形で示される。

$$k_1 = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_f [\text{O}^{2-}]^{1/2}}{[\text{Fe}^{2+}]_f P_{\text{O}_2}^{1/4}} \dots\dots\dots (6)$$

$$k_2 = \frac{[\text{FeO}_x^{(2x-3)-}]}{[\text{Fe}^{3+}]_f [\text{O}^{2-}]^x} \dots\dots\dots (7)$$

$$k_3 = \frac{[\text{FeO}_y^{(2y-2)-}]}{[\text{Fe}^{2+}]_f [\text{O}^{2-}]^y} \dots\dots\dots (8)$$

$$k_4 = \frac{[\text{FeO}_x^{(2x-3)-}]}{[\text{Fe}^{2+}]_f [\text{O}^{2-}]^{x-1/2} P_{\text{O}_2}^{1/4}} \dots\dots\dots (9)$$

$$k_5 = \frac{[\text{FeO}_x^{(2x-3)-}] [\text{O}^{2-}]^{1/2 - (x-y)}}{[\text{FeO}_y^{(2y-2)-}] P_{\text{O}_2}^{1/4}} \dots\dots\dots (10)$$

$[\text{Fe}^{2+}]_f, [\text{Fe}^{3+}]_f$ はそれぞれ $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 遊離イオン濃度を表す*4。これらの反応式で、(1), (5) 式は $[\text{O}^{2-}]$ の増加によって $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ が増加することを示し、R型の酸化還元反応式である。O型の酸化還元反応式は(4)式のみであり、 $[\text{O}^{2-}]$ の増加により $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ が減少することを示す。

図-6におけるO型からR型への変化を、まず $[\text{O}^{2-}]$ の変化によるものと考え、上述の式の組み合わせを行なう。この組み合わせでO型からR型への変化は、(4)と(1)式、(4)と(5)式の組み合わせしかない。

前報²⁾で検討したように、 $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{RP}_2\text{O}_6$ なる組成では酸化還元反応は(4)式によってO型となり、 $20\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 80\text{RP}_2\text{O}_6$ なる組成では(5)式によってR型となる。(4)と(5)式の組み合わせでは、両式で示されるように平衡にある熔融体中では、鉄イオンの大部分が Fe^{2+} 遊離イオン、 $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ のオキシ酸錯イオンとして存在すると考えられる。化学分析結果から得た $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ は、遊離イオン、オキシ酸錯イオンの総和であるから次の形で表わされる。

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_f + [\text{FeO}_y^{(2y-2)-}]}{[\text{FeO}_x^{(2x-3)-}]}$$

この式の $[\text{FeO}_y^{(2y-2)-}], [\text{FeO}_x^{(2x-3)-}]$ にそれぞれ(8), (10)の関係を代入し、 $k_5 = k_4/k_3$ なる関係を用うれば、次式を得る。

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{1}{P_{\text{O}_2}^{1/4}} \left\{ \frac{1}{k_4 [\text{O}^{2-}]^{x-1/2}} + \frac{1}{k_5 [\text{O}^{2-}]^{1/2 - (x-y)}} \right\} \dots\dots\dots (11)$$

(11)式において、 P_{O_2} が一定の場合の $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$

Fig. 12. Schematic representation of the relation between $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ and $[\text{O}^{2-}]$, calculated from the combination of two redox reactions. Curve A is the combination of equation (4) and (5), curve B is the combination of equation (1) and (4).

と $[\text{O}^{2-}]$ の関係を考察する。 $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ イオンが形成する錯イオンについて、その O^{2-} イオン配位数に関して、 $x > \frac{1}{2}, \frac{1}{2} > (x-y)$ なる関係が成立するとすれば、図-12Aに模式的に示すように、(11)式における $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ と $[\text{O}^{2-}]$ の関係は、 $[\text{O}^{2-}]$ の増加とともに $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ ははじめ減少し、極小値を経て増加する。

すなわち $[\text{O}^{2-}]$ の増加とともに、酸化還元反応はO型からR型に連続的に変化することを示す。このときO型の領域では反応式(4)が支配的であり、R型の領域では反応式(5)が支配的である。ここで $[\text{O}^{2-}]$ を Fe_2O_3 濃度で置き換えれば、図-6に示す実験結果は(11)式によってよく説明されることになる。

前述の反応式の組み合わせで、もしO型の平衡が反応式(4)によって行なわれ、R型の平衡が反応式(1)によって行なわれるとすると、次の計算が行なわれる。この場合、熔融体中では鉄イオンは主として $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 遊離イオンならびに $\text{FeO}_x^{(2x-3)-}$ なる Fe^{3+} のオキシ酸イオンとして存在する。

そこで分析された $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ は次のように表わされる。

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_f}{[\text{Fe}^{3+}]_f + [\text{FeO}_x^{(2x-3)-}]}$$

この式の $[\text{Fe}^{2+}]_f, [\text{Fe}^{3+}]_f, [\text{FeO}_x^{(2x-3)-}]$ に(6)ならびに(7)式の関係を代入すれば、 $k_1 \cdot k_2 = k_4$ であるから、(12)式を得る。

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{1}{P_{\text{O}_2}^{1/4}} \frac{1}{k_1 [\text{O}^{2-}]^{-1/2} + k_4 [\text{O}^{2-}]^{x-1/2}} \dots\dots\dots (12)$$

(12)式において $x > \frac{1}{2}$ とすれば、 P_{O_2} 一定のとき、 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ と $[\text{O}^{2-}]$ の関係は、図-12Bに示すようになる。これでは $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ は $[\text{O}^{2-}]$ の増加とと

*4 厳密には活量，ここではすべて濃度を用いる

もに、はじめ増加し、極大値を経て減少する。すなわち $[\text{O}^{2-}]$ が小である部分では、酸化還元平衡はR型であり、 $[\text{O}^{2-}]$ が大となるとO型となる。この関係は図-6に示す Fe_2O_3 濃度の増加とともに $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ が極小値を示す実験結果とは結びつかない。

そこで図-6の実験結果について(11)式による検討をさらに詳細に行なう。ここではまず $[\text{O}^{2-}]$ と Fe_2O_3 濃度の関係が明らかにされねばならない。 Fe_2O_3 濃度が増加するとこの解離によって、 O^{2-} イオンが増加する。その一部は Fe_2O_3 (あるいは Fe^{3+}) と結びついて、 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{4-}$ のごときオキシ酸イオンを形成する⁶⁾。しかしながら全体として Fe_2O_3 濃度の増加とともに O^{2-} イオン濃度が増加すると考える。この関係は例えば、

なる解離式で表わされる。還元生成した FeO の解離によっても O^{2-} 濃度は増加する。 Fe_2O_3 濃度の増加とともに $[\text{O}^{2-}]$ が増加することは、後述の赤外線吸収スペクトルの検討からも推定された。

(11)式において Fe_2O_3 濃度が大であるとき、酸化還元平衡に(5)式による反応を考え、 Fe^{2+} オキシ酸錯イオンの存在を推論した。図-7, 8に示すガラスの可視部吸収スペクトルでは、 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ の増加とともに Fe^{2+} イオンによるとされる $800\sim 1000\text{ m}\mu$ の吸収が低波長側にずれた。これはおそらく Fe^{2+} に配位する O^{2-} イオンが、より強く Fe^{2+} イオンに結びつけられるためと考えられる。これは熔融体中でオキシ酸イオンを形成する傾向と結びつけて考えられる。熔融体中の Fe 濃度が大となり、 Fe^{2+} 濃度が増加するとこの傾向はさらに顕著になると推定している。

図-6において熔融体の基礎成分 RP_2O_6 の R を Mg , Ca , Ba で置換すると、 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ が極小となる。 Fe_2O_3 濃度は減少した。 RP_2O_6 の解離においては、 $\text{R}=\text{Mg}$, Ca , Ba の順に $[\text{O}^{2-}]$ を増加する。その解離平衡は、例えば次のような式で示される。

この平衡定数が $\text{R}=\text{Mg}$, Ca , Ba の順に増加すると考えられている¹⁾。したがって、同じ Fe_2O_3 濃度においても、 $\text{R}=\text{Mg}$, Ca , Ba の順に $[\text{O}^{2-}]$ は増加する。そこで(11)式において、 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ が極小となる $[\text{O}^{2-}]$ に相当する Fe_2O_3 濃度は、 $\text{R}=\text{Mg}$, Ca , Ba の順に減少すると推定される。この点でも(11)式は図-6に示す実験結果をよく説明する。

図-6において $\text{R}=\text{Mg}$, Ca , Ba の置換によって、O型になる部分とR型になる部分の境界は、 Fe_2O_3 濃度約 $10\text{ mol}\%$ にあるように観察される。これは Fe_2O_3 濃度の変化によって、O型からR型に変化する Fe_2O_3 濃度、すなわち $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ の極小位置とはずれている。このことは $\text{R}=\text{Mg}$, Ca , Ba の置換による $[\text{O}^{2-}]$ の変化

が、 Fe_2O_3 濃度の増大による $[\text{O}^{2-}]$ の増大より大であるためと考えている。すなわち Fe_2O_3 濃度の変化に対してはR型であっても、R種の置換に対してはO型となるような領域、あるいはその逆の変化をする領域が存在する。図-6にはそのような領域が観察される。

(11)式において k_4 , k_5 の変化によっても、 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ が極小になる $[\text{O}^{2-}]$ は変化する。 k_4 , k_5 が $\text{R}=\text{Mg}$, Ca , Ba の置換によって変化することは考え難い。変化するとしたらオキシ酸イオンの形が変化することによるだろう。オキシ酸イオンにおける O^{2-} イオン配位数 x , y の変化によっても、極小値の位置は変化する。 x , y は各遷移金属イオンに特有な値と考えられるが、この数値についてはよくわからない。上述の検討では、 k_4 , k_5 , x , y をそれぞれ各遷移金属に特有な定数であるとして考えた。

図-9, 10に $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaP}_2\text{O}_6$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaP}_2\text{O}_6$ 系熔融体を CO_2 中で酸化還元平衡に到達させた後、急冷して得たガラス試料の赤外線吸収スペクトルを示した。これでは Fe_2O_3 濃度が増加すると、波数約 900 , および 1080 cm^{-1} の吸収が低波数側にずれることが観察された。この事実は図-11に示す Fe_2O_3 を含しない RP_2O_6 ガラスにおいて、 $\text{R}=\text{Mg}$, Ca , Ba と置換したときの同じ吸収の波数のずれと類似していた。この場合 $\text{R}=\text{Mg}$, Ca , Ba の順に塩基性となり、 $[\text{O}^{2-}]$ が増加すると考えられるから、 Fe_2O_3 濃度の増加による赤外線吸収スペクトルの吸収の波数のずれも、 $[\text{O}^{2-}]$ の増加に結びつけて考えることができる。

図-3において、 $5\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 95\text{RP}_2\text{O}_6$ 系の酸化還元平衡では、 $\text{R}=\text{Mg}$, Ca , Ba の置換によって $[\text{Fe}^{3+}]$ はほとんど変化せず、 $[\text{Fe}^{2+}]$ がこの順に減少し、O型となるのがわかる。この事実は前報²⁾における検討のように、 Fe^{3+} イオンが大部分オキシ酸イオンとして存在し、 Fe^{2+} イオンの大部分は遊離イオンとして存在し、酸化還元平衡は反応式(4)によることを示すものである。

図-4に示すように、 $20\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 80\text{RP}_2\text{O}_6$ 系のごとく Fe 濃度が高くなるとこの関係は複雑となる。 P_{O_2} が大、すなわち $[\text{Fe}^{3+}]$ が大である場合、 $\text{R}=\text{Mg}$, Ca , Ba の置換によって $[\text{Fe}^{3+}]$ はほとんど変化せず、 $[\text{Fe}^{2+}]$ はこの順に増加した。 P_{O_2} が小すなわち $[\text{Fe}^{2+}]$ が大である場合、この置換によって $[\text{Fe}^{2+}]$ はほとんど変化せず、 $[\text{Fe}^{3+}]$ はこの順に減少した。この中間の P_{O_2} では $\text{R}=\text{Mg}$, Ca , Ba の置換によって、 $[\text{Fe}^{2+}]$ はこの順に増加し、 $[\text{Fe}^{3+}]$ は減少した。前報においてはこの実験結果を、反応式(2), (3), (5)によって検討し、このように Fe 濃度の高い熔融体中では、遷移金属イオンの大部分は $\text{FeO}_x^{(2x-3)-}$, $\text{FeO}_y^{(2y-2)-}$ のごとき錯イオンとして存在し、酸化還元平衡がR型になるのは、主として Fe^{2+} オキシ酸イオン ($\text{FeO}^{(2y-2)-}$) の増加と、 Fe^{3+} イオ

ンの減少によることを推定した。この場合 Fe^{2+} オキシ酸イオンとしては、 O^{2-} イオンならびに磷酸イオンを配位したイオンと、広義に解釈してもよいと考えている。いずれにしても図-3, 4 に示す相違は、酸化還元平衡にあずかる反応が Fe_2O_3 濃度によって変化することを示す1つの事実と考えられる。

5. 結 論

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RP}_2\text{O}_6$ ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) 系熔融体と気相との酸化還元平衡の、 Fe_2O_3 濃度（反応前の Fe_2O_3 添加量、反応後は一部分が FeO となる）依存性について研究を行ない、次の結論を得た。

1200°C, CO_2 中の酸化還元平衡において、

1) いずれの系においても、 Fe_2O_3 濃度の増加とともに $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ (mol% 比) ははじめ減少し、極小値を経て増加した。

2) $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ が極小となる Fe_2O_3 濃度は、 $\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ の順に低濃度側にずれた。

3) 低 Fe_2O_3 濃度では $\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ の置換によって、この順に $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ は減少し、酸化還元平衡

はO型となった。

4) 高 Fe_2O_3 濃度では $\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ の置換によって、この順に $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ は増加し、酸化還元平衡はR型となった。

以上の実験結果について、 $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ イオンのオキシ酸イオンを含む反応式の組み合わせによって、酸化還元平衡を検討した。

文 献

- 1) 増子 昇, 電気化学 **35**, 508 (1967).
W.D. Johnstone, *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 198 (1964).
P.Nath, R.W. Douglass, *Phys. Chem. Glasses* **6**, 212 (1965).
永野正光, 加藤昭夫, 持田 勲, 清山哲郎, 窯協 **78** [12] 401-10 (1970) など (前報に詳述).
- 2) 吉田哲郎, 新井一正, 橋本忠浩, 岡田有次, 窯協 **81** [4] 139-48 (1973).
- 3) O.Kubaschewski et al., "Metallurgical Thermochemistry" Pergamon Press (1958).
- 4) J. Baak, E.J. Hornyark, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.* **44**, 541 (1961).
- 5) K.P. Müller, *Glastech. Ber.* **42**, 83 (1969).
- 6) 平島 碩, 吉田哲郎, 窯協 **79** [9] 316-23 (1971).
(9/9/1972 受付)