論文・Paper

Na₂O-B₂O₃ 系ガラス融液における Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ 及び Cr⁶⁺ イオンの拡散挙動

(ガラス融液におけるイオンの電気化学的挙動 第3報)

高橋 克明・三浦 嘉也

(岡山大学 工学部 工業化学科)

Na₂O-B₂O₃ (Na₂O : 15.7~38.7 mol%) 2成分系ガラス融液における, 微量金属イオン (Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ 及び Cr⁶⁺ イオン) の拡散挙動を, 720°~1040°C の温度範囲で, クロノポテンシオメトリーで調べた。いずれのイオンについても, 解析可能なクロノポテンシオグラムが得られた。拡散係数のアレニウスプロットは, いずれのイオン種の場合でも, それぞれの組成のガラスの液相温度以上で屈曲した。また, 拡散係数はガラス組成に対して, Na₂O が約 20 mol% で極小を示した。拡散イオン種のイオン半径と拡散係数の間には明りょうな相関が認められないことから, ガラス融液では Stokes-Einstein の関係式は成立しないことが分った。一方, 拡散の活性化エネルギーは, 高温部で 25~35 kcal/mol, 低温部で 35~45 kcal/mol であり, 母体ガラスの電気伝導の活性化エネルギーより大きく, 粘性の活性化エネルギーよりは小さかった。しかし, 活性化エネルギーと拡散イオンの Ion-Oxygen Attraction との間には相関は認められなかった。拡散係数は, いずれのイオンについても, 母体ガラスの単位体積中の酸素イオンの数が増すにしたがって減少した。

(1979年4月6日受付)

Diffusion Behavior of Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ and Cr⁶⁺ Ions in Molten Sodium Borates

Katsuaki TAKAHASHI and Yoshinari MIURA

(Department of Industrial Chemistry, School of Engineering, Okayama University, Okayama-shi 700)

Diffusion behavior of Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ and Cr⁶⁺ ions in molten sodium borates (Na₂O : 15.7~38.7 mol%) was investigated by constant current voltammetry (chronopotentiometry) with platinum electrodes in the temperature ranges 720° to 1040°C.

Arrhenius plots of diffusion coefficients of these ions break at higher temperature than the respective liquidus in many cases of Na₂O-B₂O₃. Isothermal diffusion coefficients show minima at about 20 mol % Na₂O content. There is no apparent relation between the diffusion coefficients of these ions and their ionic radii.

The activation energies for diffusion were 25 to 35 kcal/mol at higher temperature region and 35 to 45 kcal/mol at lower temperature region. These values are higher than the values for electric conduction but lower than the values for viscous flow of the base glasses. There is no apparent relation between the activation energies for diffusion of these ions and their "Ion-Oxygen Attraction".

Stokes' equation does not hold between diffusion coefficient and viscosity, also between electric conduction and viscosity in molten sodium borates.

Diffusion coefficients decrease with increasing total number of oxygen ions per unit volume in the base glasses.

[Received April 6, 1979]

Key-words : Metal ions, Diffusion coefficient, Activation energy for diffusion, Electrochemical technique, Chronopotentiometry, Molten sodium borates

1. 緒 言

通常のガラスがイオン伝導体であることに注目すれば、電気化学的手法の適用により、イオンの移動、イオン間の酸化還元反応など、イオン挙動に対する知見が得られる。著者らは前報^{1),2)}において、電気化学的手法の一つであるクロノポテンシOMETRYを用いて $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス融液の電気化学的特性を調べ、ガラス融液中の微量金属イオンの拡散係数を放射性同位元素を用いる手法に比べ、簡便にかつ精度よく測定できることを見いだした。また、白金電極を用い、種々の金属イオンの電極反応を決定し、それに基づいて電気化学列を作り、イオン間の反応の方向を予測する方途を見いだした。

ここでは、金属イオンとして、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 及び Cr^{6+} イオンを選び、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス融液における拡散係数をクロノポテンシOMETRYで測定し、拡散係数の温度、ガラス組成に対する依存性の検討を行うとともに、拡散イオン種のイオン半径と拡散係数の関係、拡散の活性化エネルギーと拡散イオンの Ion-Oxygen Attraction との関係などの検討を試みた。更に、母体ガラスの電気伝導、粘性との関連についても考察を加えた。

2. 実験試料及び実験方法

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの組成は Na_2O が mol% で 38.7, 34.4, 28.7, 24.5, 19.6 及び 15.7 のものを選んだ。これらの組成を選択した理由は、Shartsis ら^{3),4)}によって、広い温度範囲にわたって、密度、熱膨張係数及び粘性係数などの基礎物性が測定されているので、拡散係数とこれら種々の物性との関連について考察が可能になると配慮したことによる。

基礎ガラスのカレットに、それぞれ、 CdCO_3 、 NiO 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 を加え、再溶融することによって、それぞれ、既知量の Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ イオンを含むガラスを作製した。これらのイオンの濃度は 0.4 mol% 程度とした。均質なガラス試料を得るため、十分かくはんを行った。測定装置と電極系は、ともに前報^{1),2)}と全く同様である。測定は $720^\circ\sim 1040^\circ\text{C}$ の範囲で、約 40°C 間隔で行った。各温度で、定電流下で電位-時間曲線を得る測定を、電流値を少なくとも 6 回変えて行い、遷移時間と電流密度の関係を得た。

3. 結 果

3.1 ガラス中の Cr^{6+} イオンの存在比の決定

Cr イオンのようなレドックス系では、ガラス中には Cr^{6+} と Cr^{3+} イオンが共存しており、 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ 比はガラスの組成、温度、ふん囲気及び溶融時間によって変化する。

一例として、 $34.4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 65.6 \text{ B}_2\text{O}_3$ に Cr_2O_3 を 0.4

Fig. 1. Ratio of Cr^{6+} to total chromium ions as a function of time at 900°C for a glass of $34.4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 65.6 \text{ B}_2\text{O}_3 + 0.4 \text{ mol}\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$.

Fig. 2. Equilibrium $\text{Cr}^{6+}/\Sigma\text{Cr}$ ratio as a function of sodium oxide concentration in sodium borate glasses at 900°C .

mol% 加え、溶融温度を 900°C に保持した場合の急冷ガラス中の全クロム量に対する Cr^{6+} イオンの比、 $\text{Cr}^{6+}/\Sigma\text{Cr} (\%)$ の溶融時間に対する変化の様子を図 1 に示す。 $\text{Cr}^{6+}/\Sigma\text{Cr}$ は保持時間とともに増加するが、次第に飽和し、10 時間以上ではほぼ一定値 (85%) となる。保持温度を変えた場合でも、 $750^\circ\sim 1050^\circ\text{C}$ の範囲では $\text{Cr}^{6+}/\Sigma\text{Cr}$ の値はほとんど変化しないことが分った。なお、 Cr^{6+} イオンの定量はガラスを炭酸ガス気流中で 0.2 N 硫酸に溶解させ、ジフェニルカルバジドとの反応による赤紫色の $540 \text{ m}\mu$ での吸光度を測定する⁵⁾ ことによって行った。図 2 は、このようにして得られた種々のガラス中での、 900°C における $\text{Cr}^{6+}/\Sigma\text{Cr}$ の平衡値を、 Na_2O 濃度に対してプロットしたものである。 Na_2O 濃度の増加とともに $\text{Cr}^{6+}/\Sigma\text{Cr}$ は増す。

以上の結果より、 Cr^{6+} イオンの拡散係数を測定する実験においては、すべてのガラス組成について、 900°C 、15 時間保持した試料を用いた。また、 Cr^{6+} イオンの拡散係数の算出には、 Cr^{6+} イオンのガラス中での濃度を知る必要があるが、その値は図 2 から読み取った。なお、 Cr^{6+} イオンの存在比の温度依存性は、拡散係数の測定温度範囲が $720^\circ\sim 1040^\circ\text{C}$ であるので無視した。

3.2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系融液での Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 及び

Cr⁶⁺ イオンの拡散係数

28.7 Na₂O・71.3 B₂O₃ 融液における Cd²⁺ イオンの還元反応については、クロノポテンシオメトリーによって、電流密度を適切に選択すれば、明りようなクロノポテンショグラムが得られ、電解開始から変曲点までの時間（遷移時間、 τ ）を測定することによって、(1) 式より Cd²⁺ イオンの拡散係数を決定することができた¹⁾。

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F D_0^{1/2} C^0}{2 i_0} \quad (1)$$

ここで、 D_0 ：電極反応で還元を受けるイオンの拡散係数

i_0 ：電流密度

Fig. 3. Diffusion coefficient of Cd²⁺ ions, D_{Cd} as a function of temperature in molten sodium borate glasses.

Fig. 4. Diffusion coefficient of Ni²⁺ ions, D_{Ni} as a function of temperature in molten sodium borate glasses.

τ ：遷移時間

C^0 ：電極反応で還元を受けるイオンの沖合濃度

n ：電極での還元反応における電荷移行数

F ：ファラデー定数

また、Ni²⁺、Co²⁺ 及び Cr⁶⁺ イオンの還元反応についても同じ組成のガラス融液について明りようなクロノポテンショグラムが得られ、Ni²⁺ 及び Co²⁺ イオンは可逆2電子還元反応を受けること、また Cr イオンは2段階の非可逆還元反応を受け、初段波は Cr⁶⁺→Cr³⁺ の反応に相当していることを明らかにした²⁾。それゆえ、Ni²⁺、Co²⁺ イオンについても、(1) 式より拡散係数を算出することができる。また、Cr イオンの初段波より、Cr⁶⁺ イオンの拡散係数の算出が可能である。更に、測定対象

Fig. 5. Diffusion coefficient of Co²⁺ ions, D_{Co} as a function of temperature in molten sodium borate glasses.

Fig. 6. Diffusion coefficient of Cr⁶⁺ ions, D_{Cr} as a function of temperature in molten sodium borate glasses.

のすべてのイオンについて、全測定温度範囲、すべてのガラス組成にわたって、電流密度 i_0 の適切な選択によって、 $\tau^{1/2}$ と $1/i_0$ の間には原点を通る直線関係が得られた。このことは、(1) 式が成立していることを意味し、電極反応で還元を受けるイオンは半無限平面拡散で移動していることになる。 $\tau^{1/2}$ vs. $1/i_0$ の直線のこう配より、種々のガラス組成、種々の温度における拡散係数を決定することができる。

このようにして得られた Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 及び Cr^{6+} イオンの拡散係数（それぞれ、 D_{Cd} , D_{Ni} , D_{Co} , D_{Cr} と表示する）のアレニウスプロットを、それぞれ図 3~6 に示す。

これらの図から明らかなように、これらのイオンの拡散係数のアレニウスプロットには屈曲が見られる場合が多い (Na_2O : 38.7 及び 15.7 mol% の場合は、測定温度範囲が狭いため、直線とみなせる変化をしている)。屈曲点に対応する温度は、それぞれの系の液相温度より $90^\circ\sim 130^\circ\text{C}$ 高温側にある。アレニウスプロットにおけるこのような屈曲現象は、Müller による $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系融液の電気伝導度の測定結果⁶⁾にも見られる。その場合も屈曲点の温度はいずれも液相温度以上である。

4. 考 察

図 7 は、測定対象にした Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 及び Cr^{6+} イオンについて、それらの拡散係数のガラス組成に対する依存性を、それぞれ 900° 及び 750°C において図示したものである。いずれの温度で比較した場合でも、拡散係数は Na_2O 濃度の減少とともに小さくなり、 Na_2O が約 20 mol% で極小を示している。この極小現象については、電気伝導及び粘性の組成依存性を比較した所で記述することにする。

Fig. 7. Diffusion coefficient of Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Cr^{6+} ions as a function of sodium oxide concentration in sodium borate glasses at 900° and 750°C .

Fig. 8. Diffusion coefficient of various ions as a function of their ionic radii in sodium borate glasses at 900°C .

一方、等組成のガラス融液における拡散係数の拡散イオン種の違いによる変化の様子は複雑であり、この図からは明りょうな相関を見いだせない。そこで、拡散イオンの半径と拡散係数の関係を調べてみた。図 8 は、一例として、 900°C における Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 及び Cr^{6+} イオンの拡散係数の、それぞれのイオンのイオン半径に対する依存性を、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ の組成をパラメーターにして図示したものである。この場合、各々のイオン半径としては、 Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} イオンについては 6 配位の値を、 Cr^{6+} イオンについては 4 配位の値を用いた⁷⁾。プロットにはかなりのばらつきも散見される（図 7 から明らかなように、 750°C ではばらつきはもう少し大きくなる）が、拡散係数と拡散イオン種のイオン半径の間には、明りょうな相関は認められない。むしろ、拡散係数はイオン半径にほとんど依存していないと考える方が妥当であると思われる。

図 9 (a) は、測定対象にしたイオンのうち、複雑さを避けるために、 Ni^{2+} イオンのみについて、その拡散係数の Na_2O 濃度に対する依存性を、種々の温度について図示したものである。比較のため、(b) 図には $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系融液の当量伝導度⁹⁾, λ ($=\kappa/C$, ここで、 κ : 電気伝導度, C : 単位体積中の Na^+ イオンのグラム当量)の組成依存性、及び (c) 図には粘性係数⁹⁾, η の組成依存性を示す。拡散係数は Na_2O がほぼ 20 mol% の所で極小を示しているが、同様に当量伝導度もほぼ 20 mol% に極小が現れている。一方、粘性係数は Na_2O が 20~23 mol% で極大を示しており、拡散係数及び当量伝導度の極小点にほぼ対応している。また、粘性係数の極大現象は、低温になるほど顕著になるが、これに対応

して、拡散係数及び当量伝導度の極小も、低温ほど顕著になっている。このように、拡散係数及び当量伝導度と粘性係数の間には、見掛け上反比例的関係があるため、拡散及び電気伝導を律速する因子として粘性を考慮に入れてもよいように思われる。しかし、粘性と拡散及び粘性と電気伝導の間の関係を詳細に調べてみると、これら物性値の間には明りょうな定量関係は存在しないことが判明した。

粘性と拡散は Stokes-Einstein 式によって関係づける

Fig. 9. Comparison among diffusion coefficient of Ni^{2+} ions (a), equivalent conductance⁶⁾ (b) and viscosity⁴⁾ (c) in molten sodium borate glasses.

ことができる⁹⁾。

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta} \tag{2}$$

ここで、 D : 溶質粒子の拡散係数
 r : 拡散粒子の半径
 η : 溶媒の粘性係数
 k : ボルツマン定数
 T : 絶対温度

また、電気伝導度と粘性の間には Stokes 的電導の式と呼ばれる⁹⁾ (3) 式が成立する。

$$\kappa = \frac{n_i(ze)^2}{6\pi r\eta} \tag{3}$$

ここで、 κ : 電気伝導度
 n_i : イオン種 i の 1cm^3 中のイオンの数
 z : イオンの電価
 e : 単位電荷

表1は、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系融液における、 Ni^{2+} イオンの拡散及び電気伝導度について、Stokes-Einstein 式及び Stokes 的電導の式の妥当性を調べたものである。 Ni^{2+} イオンの拡散係数の実測値 D_{meas} と (2) 式より算出した値 D_{cal} の比、 $D_{\text{meas}}/D_{\text{cal}}$ は 3~6 であり、実測値の方がかなり大きい。このような Stokes-Einstein 式からのかい離は、図8における拡散イオンの大きさと拡散係数の間に反比例的関係が存在しないという結果からも支持される。一方、電気伝導度の実測値⁹⁾、 κ_{meas} は、(3) 式からの計算値 κ_{cal} の 100~180 倍大きく、実測値と計算値のかい離は著しい。

Stokes-Einstein 及び Stokes 的電導の式の導出に当たっては、イオンの移動に対する摩擦力として、Stokes の法則 ($F=6\pi r\eta v$, ここで、 F : 摩擦力、 v : イオンの

Table 1. Tests of validity of the Stokes-Einstein equation and Equation (3) in molten sodium borates.

Diffusion of Ni^{2+} ions.					
Na_2O (mol %)	Tempera- ture ($^{\circ}\text{C}$)	Viscosity ⁴⁾ (poise)	D_{meas} (cm^2/s)	D_{cal} (cm^2/s)	$D_{\text{meas}}/D_{\text{cal}}$
15.7	895	13.8	5.62×10^{-7}	8.98×10^{-8}	6.3
19.6	900	12.7	4.57×10^{-7}	9.80×10^{-8}	4.7
24.5	899	8.63	5.89×10^{-7}	1.44×10^{-7}	4.1
28.7	903	4.16	1.02×10^{-6}	3.00×10^{-7}	3.4
34.4	807	9.31	3.16×10^{-7}	1.23×10^{-7}	2.6

Electric conduction.					
Na_2O (mol %)	Tempera- ture ($^{\circ}\text{C}$)	Viscosity ⁴⁾ (poise)	κ_{meas} ⁶⁾ ($\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	κ_{cal} ($\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\kappa_{\text{meas}}/\kappa_{\text{cal}}$
15.7	895	13.8	5.43×10^{-2}	5.30×10^{-4}	1.0×10^2
19.6	900	12.7	1.03×10^{-1}	7.47×10^{-4}	1.4×10^2
24.5	899	8.63	2.06×10^{-1}	1.48×10^{-3}	1.4×10^2
28.7	903	4.16	5.21×10^{-1}	3.52×10^{-3}	1.5×10^2
34.4	807	9.31	3.58×10^{-1}	1.95×10^{-3}	1.8×10^2

移動速度)を仮定している。この仮定は拡散又は電導にあずかるイオンのまわりで、粘性層流の定常流が生成することを意味している⁶⁾。移動しているイオンが大きな球体である場合、この仮定は成立する可能性がある。しかし、本実験で用いた系は溶媒系には大きな種々のアニオン群が想定され、一方溶質系は Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 又は Cr^{6+} 、及び Na^+ イオンといった小さなイオンであり、上記の仮定が成立する可能性は少ない。それゆえ、Stokes-Einstein 式及び Stokes 的電導の式を満足しなくなるものと思われる。

図 10 及び 11 は Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 及び Cr^{6+} イオン拡散の活性化エネルギーを $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス組成をパラメーターとして、拡散イオンの Ion-Oxygen Attraction¹⁰⁾, $I (=2z/(r_0+r)^2)$, ここで、 z : イオンの電価, r , r_0 : それぞれ、イオン及び酸素イオンの半径) に対してプロットしたものである。アレニウスプロットが屈曲するものについて、活性化エネルギーを高温部 (図 10)、低温部 (図 11) にわけて表示した。この場合もかなりのばらつきが見られるが、活性化エネルギーの算出にはかなり大きな誤差が見込まれることを考え合わせると、

Fig. 10. Variation of activation energy of diffusion of various ions with their "Ion-Oxygen Attraction" in molten sodium borate glasses in higher temperature region.

Fig. 11. Variation of activation energy of diffusion of various ions with their "Ion-Oxygen Attraction" in lower temperature region.

高温部、低温部とも、等組成のガラス中では、活性化エネルギーは拡散イオンの Ion-Oxygen Attraction にはほとんど依存していないと考える方が妥当であると思われる。このことは、イオンの拡散の活性化エネルギーを注目しているイオンと酸素との結合力の大きさのみで説明することが困難であることを意味している。

図 12 は、測定対象にしたイオンのうち Ni^{2+} イオンのみについて、拡散の活性化エネルギー E_D の Na_2O 濃度に対する依存性を、粘性の活性化エネルギー E_η (Shartsis らのデータ⁴⁾から著者らが算出したもの)、及び電気伝導の活性化エネルギー E_k (Müller のデータ⁶⁾から著者らが算出したもの)と対比させて図示したものである。電気伝導度のアレニウスプロットにも、拡散の場合と同様、屈曲する場合があったので、高温部 (図中、high temp.), 低温部 (low temp.) それぞれについて表示した。 Ni^{2+} イオンの拡散の活性化エネルギーは、測定組成域で、およそ 27~41 kcal/mol の値を示し、 Na_2O 濃度の増加に対してほぼ一定値を保ったのち、減少傾向を示す。一方、電気伝導の活性化エネルギーは拡散の場合と同じ組成域で、10~25 kcal/mol であり、 Na_2O 濃度の増加にしたがって、拡散の場合より急激に減少する。拡散と電気伝導の活性化エネルギーの比、 E_D/E_k

Fig. 12. Comparison of various activation energies in molten sodium borate glasses. E_η : activation energy for viscous flow⁴⁾. E_k : activation energy for electric conduction⁶⁾. E_D : activation energy for diffusion of Ni^{2+} ions.

を算出してみると、1.7~3.0 の範囲の値が得られる。この値は Ni^{2+} イオンと Na^+ イオンの Ion-Oxygen Attraction の比、2.6 にかなり近いといえる。しかし、活性化エネルギーの組成依存性が拡散と電気伝導とでかなり異なること、及び図 10, 11 での結論とを考え合わせるならば、電気伝導をも含めたイオン移動の活性化エネルギーを、酸素イオンとの結合力の大きさのみで説明することは困難であると思われる。

なお、図 8 及び図 10, 11 の結果からだけでは、拡散している実体が酸素イオンを配位したアニオンの形であることを否定することはできない。しかし、図 12 より拡散の活性化エネルギーは粘性の活性化エネルギーよりかなり小さいことが分る。このことは、拡散による移動には、ホウ素-酸素結合を切る要素は少ないことを意味しており、単イオンのカチオンとして拡散している可能性が多いことを示唆しているものと考えられる。

次に、ガラス中におけるイオンの充てん度と拡散係数の関係を調べてみた。イオンの充てん度の目安として、(4)式で定義されるガラスの酸素換算充てん密度 (equivalent oxygen packing density, $O_{epd}^{(1),(12)}$); ガラス 1 cm^3 中に含まれる全イオンを酸素イオンの大きさに換算した値)、及びガラス 1 cm^3 中の全酸素イオン数、 ΣO^{2-} を採用することにする。

$$O_{epd} = \Sigma\text{O}^{2-} + \Sigma M(V_M/V_O) + \Sigma N(V_N/V_O) \quad (4)$$

ここで、 M, N : ガラス 1 cm^3 中の $\text{Na}^+, \text{B}^{3+}$ のようなカチオンの数
 V_M, V_N, V_O : それぞれ M, N , 酸素イオンの容積
種々の組成の $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスについて、 900°C における O_{epd} 及び ΣO^{2-} の値を表 2 に示す。図 13 及び図 14 は、 900°C におけるイオンの拡散係数と、それぞれ、 O_{epd} , ΣO^{2-} との関係をプロットしたものである。 O_{epd} と拡散係数の間には、相関関係は全く認められない。図 14 では、 ΣO^{2-} の増加とともに拡散係数はほぼ減少傾向を示しており、 ΣO^{2-} と拡散係数の間にはある程度の相関性を認めることができる。

このように、イオンの拡散係数とガラス中の酸素イオ

Table 2. Equivalent oxygen packing density, O_{epd} and total number of oxygen ions per unit volume, ΣO^{2-} of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ at 900°C .

Na_2O (mol%)	$O_{epd}/10^{20}$	$\Sigma\text{O}^{2-}/10^{20}$
15.7	463	446
19.6	473	451
24.5	480	451
28.7	475	442
34.4	468	426
38.7	452	407

Fig. 13. Relation between diffusion coefficient of various ions at 900°C and equivalent oxygen packing density, O_{epd} of sodium borate glasses.

Fig. 14. Relation between diffusion coefficient of various ions at 900°C and total number of oxygen ions per unit volume, ΣO^{2-} in sodium borate glasses.

ンの充てんの度合との間には、何らかの関係があると思われるが、現段階ではこれを定量的に評価することは困難である。今後、拡散係数のアレニウスプロットが屈曲することも考慮に入れ、自由体積理論等の適用を試みる所存である。

5. 総 括

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (Na_2O : 15.7~38.7 mol%) 2成分系ガラス融液における Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 及び Cr^{6+} イオンの拡散挙動を、 720°C ~ 1040°C の温度範囲で、クロノポテンシOMETRYで調べた。結果は以下のごとくである。

(1) 測定温度範囲が狭いガラス組成を除いて、いずれのイオン種についても、拡散係数のアレニウスプロットは、それぞれの組成のガラスの液相温度以上で屈曲した。また、拡散係数を等温度で比較した場合、 Na_2O が約 20 mol% で極小を示した。

(2) 拡散イオン種のイオン半径と拡散係数の間には、明りょうな相関が認められず、むしろ両者は無関係

である。

(3) 拡散係数及び電気伝導度と母体ガラスの粘性との間には、イオンの移動に対する抵抗として、Stokes の法則を前提とした相関関係は成立しない。

(4) 拡散の活性化エネルギーは高温部で 25~35 kcal/mol, 低温部で 35~45 kcal/mol であった。この値は電気伝導の活性化エネルギーより大きく、粘性の活性化エネルギーより小さい。また、拡散イオンの Ion-Oxygen Attraction と拡散の活性化エネルギーの間には、明りょうな相関は認められない。

(5) 拡散係数は、母体ガラスの単位体積中の酸素イオンの数が増すにしたがって減少する。

文 献

1) 高橋克明, 三浦嘉也, 窯協, 87, 95 (1979).

- 2) 三浦嘉也, 高橋克明, 窯協, 87, 189 (1979).
- 3) L. Shartsis, W. Capps and S. Spinner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 35 (1953).
- 4) L. Shartsis, W. Capps and S. Spinner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 319 (1953).
- 5) P. Nath and R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, **6**, 197 (1965).
- 6) K.P. Müller, *Glastech. Ber.*, **42**, 1 (1969).
- 7) 桐山良一, 桐山秀子, “構造無機化学 I”, 共立出版 (1964) p. 282.
- 8) S.G. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring, “The Theory of Rate Processes”, McGraw-Hill Book Co., N.Y. (1941) p. 517-25.
- 9) 例えば, 後藤和弘, 雀部 実, 川上正博, 金属物理セミナー, **1**, 171 (1976).
- 10) A. Dietzel, *Naturwissenschaften*, **23**, 537 (1941).
- 11) M. Schwartz and J.D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 582 (1966).
- 12) 寺井良平, 北岡猛志, 窯協, 76, 393 (1968).

論文・Paper

Crystal Structure of Anhydrous Aluminum Sulfate

Etsuro KATO and Keiji DAIMON

(Department of Inorganic Materials, Nagoya Institute of Technology, Nagoya-shi 466)

The detailed crystal structure of anhydrous aluminum sulfate, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, has been determined from X-ray powder diffraction with well crystallized powder sample. The grain was rhombohedron in shape and surrounded by crystal-faces of $\{0\ 1\ \bar{1}\ 2\}$ planes. The unit cell was assigned to hexagonal symmetry with $a_0=8.032\ \text{\AA}$, $c_0=21.360\ \text{\AA}$ and $Z=6$, and the space group $C_{3i}^2-R\bar{3}$.

All the atomic parameters were determined by purely geometrical calculations with some assumptions. The calculated intensities of the diffractions from the parameters were in good agreement with the observed ones.

Each S atom forms a regular SO_4 tetrahedron. The orientation of the SO_4 tetrahedron within the unit cell is such that one of the twofold symmetry axes is parallel to the $(0\ 0\ l)$ planes and makes an angle of 16° to one of the a -axis, and the two edges perpendicular to this symmetry axis are inclined at about 80° and 10° respectively to the $(0\ 0\ l)$ planes.

Each Al atom is surrounded with the six SO_4 tetrahedra and coordinates six O atoms by taking one O atom per one SO_4 tetrahedron. The AlO_6 octahedra are slightly distorted and classified into two kinds with shape and symmetry.

[Received April 2, 1979]

無水硫酸アルミニウムの結晶構造

加 藤 悦 朗・大 門 啓 志

(名古屋工業大学 無機材料工学科)

無水硫酸アルミニウム, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, の詳細な結晶構造が結晶性の良い粉末試料の X 線回折から決定された。この結晶粒子は $\{0\ 1\ \bar{1}\ 2\}$ 面の結晶面から成る菱面体である。単位格子は $a_0=8.032$