

# SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CeO<sub>2</sub>)-Na<sub>2</sub>O 系ガラスの溶出現象

矢田部俊一\*・高尾 紀男\*\*

## The Dissolving Phenomenon of SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CeO<sub>2</sub>)-Na<sub>2</sub>O System Glasses

Shun-ichi YATABE and Toshio TAKAO

### Abstract

The dissolving phenomenon of SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CeO<sub>2</sub>)-Na<sub>2</sub>O system glasses were studied in this paper. The fused glasses were powdered into particles of 35-60 meshes and 1g of them were immered in 50cc water of 30, 50 and 70°C and agtated for 10, 20, 40 and 80 min.

Then the amount of Na ion dissolved in water was measured by 0.01 N HCl.

The results were as follows.

(1) Log of amount of Na ion dissolved in water was linear function of log dissolving time and the reciprocal of dissolving temperature.

(2) The amount of Na ion dissolved in water did not depend on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CeO<sub>2</sub>) mole in glasses.

(3) The amount of Li ion dissolved in water was little and the amount of Na ion was much.

### 1. 諸 言

電導性がよく、電解質溶液に匹敵するような高電導性ガラスは、高エネルギー密度が得られる新型二次電池の固体電解質あるいは隔膜材料としての利用がおおいに期待されている。このようなガラスとして、SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O系(I)およびSiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O系(II)をえらび、この系の水に対する化学的耐久性について考察した。すなわち、これらのガラス中に含まれるナトリウムイオンが一定条件のもとで水中へ溶出する現象を下記の3点について考察した。

1) ナトリウムイオンの溶出理論式の検討において、ガラスより水中へ溶出するナトリウムイオンの溶出量と溶出時間および溶出温度との関係。

2) ナトリウムイオンの溶出量と組成との関係

3) 系(I)および(II)のナトリウムイオンの溶出現象とSiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O系(III)<sup>1)</sup>のリチウムイオンの溶出現象との比較。

### 2. 実験方法

#### 2.1 ガラスの組成

ガラスの組成表を Table 1-1, 1-2 に示す。

\* 工業化学科

\*\* 早川ゴム KK

Table 1-1 Composition of glasses in SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O system (mol % and wt %)

Glass No.	SiO <sub>2</sub>		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> O	
	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%
1	55	36.0	5	17.8	40	46.2
2	60	40.3	5	18.2	35	41.5
3	65	44.8	5	18.7	30	36.5
4	70	49.6	5	19.2	25	31.2
5	75	54.6	5	19.7	20	25.7

Table 1-2 Composition of glasses in SiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O system (mol % and wt %)

Glass No.	SiO <sub>2</sub>		CeO <sub>2</sub>		Na <sub>2</sub> O	
	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%
1	55	39.3	5	10.2	40	50.5
2	60	44.1	5	10.5	35	45.4
3	65	49.2	5	10.8	30	40.0
4	70	54.5	5	11.2	25	34.3
5	75	60.2	5	11.5	20	28.3
6	70	52.3	10	21.4	20	26.3
7	75	57.7	10	22.0	15	20.3

#### 2.2 ガラスの溶出試験法<sup>2)</sup>

溶出温度 30°C, 50°C および 70°C, 溶出時間 10分,

20分, 40分および80分, ガラス粉末粒度35~60 mesh, 一定攪拌.

### 2.3 分析法

ナトリウムイオンの定量

試薬

0.01N HCl 水溶液

メチルレッド指示薬

操作

試料溶液に指示薬数滴を加え, 0.01NHCl 水溶液で中和滴定を行なう.

終点の変化 黄色→赤色

計算

$$\text{Na}(\text{mg}) = 22.99 \times \text{塩酸規定度} \times l_{\text{HCl}} \times 50 / l_{\text{Na}^+}$$

$l_{\text{HCl}}$  : HCl 滴定量

$l_{\text{Na}^+}$  : 試料溶液採取量

### 3. 溶出理論

溶出時間  $t$  (min) および溶出温度  $T$  (K) において, 一定量のガラス粉末より水中へ溶出した, ナトリウムイオンの溶出量を  $Q$  (mg) とする. いまこのガラスの密度を  $d$  ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) とすれば,  $Q_1' = Q_1 \cdot d$  はガラス試料の密度の差異に無関係な同一体積よりの溶出量である<sup>3), 4)</sup>. ガラスの組成を  $x \cdot \text{SiO}_2 - y \cdot \text{La}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2) - z \cdot \text{Na}_2\text{O}$  ( $x+y+z=100$ ) として  $M_{\text{SiO}_2}$ ,  $M_{\text{La}_2\text{O}_3}$ ,  $M_{\text{CeO}_2}$  および  $M_{\text{Na}_2\text{O}}$  をそれぞれ  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  および  $\text{Na}_2\text{O}$  の分子量とすれば, ガラスの見かけの分子量  $M$  は下式で定義される.

$$M = 0.01(x \cdot M_{\text{SiO}_2} + y \cdot M_{\text{La}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2)} + z \cdot M_{\text{Na}_2\text{O}})$$

しかるとき,

$$\begin{aligned} Q_0 &= Q_1' / (0.01 \cdot Z / M) \cdot d = 100 \cdot Q_1 \cdot M / Z \\ &= 100 \cdot Q \cdot l \end{aligned}$$

はガラス試料  $1\text{cm}^3$  あたり, かつその中の  $\text{Na}_2\text{O}$   $1\text{mol}$  あたりの溶出量である. ナトリウムイオンの溶出量は, ガラスの表面積により主として定まると考えられるので  $Q_0$  の値を  $1\text{cm}^2$  あたりの値に換算しなければならないが, 密度のばらつきが小さく粒度を一定に定めているから  $1\text{cm}^3$  あたりの値を  $1\text{cm}^2$  あたりの値に近似的に等しいと見なせば  $Q_0$  はガラスの表面積および  $\text{Na}_2\text{O}$  mol 数に無関係な値となる. よって  $S = Q \cdot l$  で定義される  $S$  が従う溶出理論式を求める.

ガラスの粉末より, 水中へのイオンの溶出機構を考えるために, 液相とガラス相との2相が接しているの

で, これら2相の界面を界として, ガラス相内側および液相内側に別々に境膜, いわゆる2重境膜を考える. すなわち図(0)に示すように, ガラス内部にガラス薄層, 液相内に拡散層という2重境膜が存在すると考える.

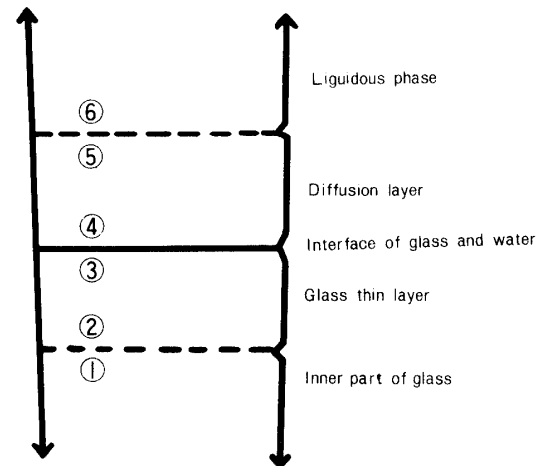


Fig.0 Schematic model of dissolving mechanism

しかるとき, ガラス粉末より水中へのイオンの溶出は, 次のような2段階より成る. i) ガラス表面薄層の近傍にあるガラス内部のイオンが, ガラス表面薄層上の点①に現われ, このイオンが抵抗なしに点②に侵入し, この位置よりガラス表面薄膜を通過し, ガラス, 液相界面上の点③に至る. さらに ii) 界面上においては, イオンがガラス側と液相とで平衡にあるから, 抵抗なしに点④に移動し, この点より拡散層を拡散して点⑤に至る, そしてこの点より, イオンは点⑥に入り液相内に溶出する.

上記の諸段階において, ガラス粉末より水中へのイオンの溶出の律速段階は, イオンが点②より点③に至る段階であると考えられる.

ガラス内部のイオンは, ポテンシャルエネルギー  $E$  の深さの井戸の中に固定されている. このイオンが外部よりの熱エネルギーを吸収して, イオンの運動エネルギーが最低  $E$  であるものが, このポテンシャルの井戸より出ることが出来る. ボルツマン分布則により, イオンがエネルギー  $E$  をもつ確率は  $e^{-E/RT}$  に比例する.

以後このエネルギーを, 溶出エネルギーと名付ける.

いまガラス内部のイオンの濃度を  $C$  とすれば, 点①に現われるイオンの数は  $Ce^{-E/RT}$  である. そして点①に現われたイオンは直ちに全部点②に侵入する. 点②より点③への移動を律速段階と考えるなら点②より点③へのイオンの移動速度がガラス粉末より水中へのイオンの溶出速度  $dS/dt$  に等しい.

そして  $dS/dt$  は, 1次反応と同様な式に従うと考え

る。

$$dS/dt = k(Ce^{-E/RT} - S)$$

溶出量は少ないから  $Ce^{-E/RT} \gg S$  とすれば

$$dS/dt = SCe^{-E/RT}$$

$$S = kCe^{-E/RT} \cdot t$$

上式を一般化して

$$S = kC^n e^{-E/RT} t^m$$

$$\therefore \ln S = \ln k + n \ln C - E/RT + m \ln t$$

$$\log S = a + n \log C - B/T + m \log t$$

$$B = E/2.3R = E/4.6 \quad (2)$$

1) 溶出温度一定のとき

$$S = A \cdot t^m \quad (3)$$

2) 溶出時間一定のとき

$$\log S = A_2 - B/T \quad (4)$$

3) 溶出時間, 溶出温度一定のとき

$$S = A_3 C^n \quad (5)$$

#### 4. 実験結果

ガラス試料 1g より純水 50 ml 中に溶出したナトリウムイオンの値  $Q$ , (mg) より求めた  $S$  (mg) の値を Table 2-1, 2-2 に示す。

Table 2-1 Reduce value  $S$  (mg)/glass sample 1g/H<sub>2</sub>O 50ml in SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O system

Glass No.	Conversive coefficient $l$	Time (min) Temp (°C)	10	20	40	80
1	2.29	30	7.930	10.03	13.58	16.18
		50	18.30	20.05	25.46	30.93
		70	29.84	35.01	41.51	48.75
2	2.56	30	3.842	5.143	6.710	8.453
		50	8.276	11.61	14.84	17.44
		70	15.96	18.86	24.09	28.70
3	2.91	30	1.008	1.208	2.013	2.684
		50	2.954	4.128	5.705	7.518
		70	6.208	8.390	11.41	14.40
4	3.39	30	0.559	1.254	1.568	1.960
		50	2.549	3.686	4.823	6.900
		70	6.157	7.998	10.20	13.57
5	4.13	30	0.076	0.153	0.215	0.248
		50	0.320	0.525	0.630	0.864
		70	1.040	1.146	1.432	2.430

Table 2-2 Reduco value  $S$  (mg)/glass sample 1g/H<sub>2</sub>O 50ml in SiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O system

Glass No.	Conversive coefficient $l$	Time (min) Temp (°C)	10	20	40	80
1	2.10	30	13.84	18.76	24.10	33.41
		50	38.06	49.22	63.40	88.73
		70	95.77	143.9	278.2	377.3
2	2.34	30	6.099	8.769	11.06	13.84
		50	14.25	18.49	25.37	32.92
		70	28.80	39.40	47.14	62.85
3	2.65	30	2.877	3.979	4.866	6.183
		50	7.038	8.384	10.47	14.90
		70	12.91	15.85	21.79	27.11
4	3.09	30	1.535	1.856	2.713	3.714
		50	3.748	4.782	6.353	8.316
		70	7.390	8.032	12.89	16.78
5	3.74	30	0.186	0.212	0.298	0.398
		50	0.628	0.736	1.524	1.948
		70	1.645	2.381	3.290	4.392
6	4.02	30	0.116	0.330	0.511	0.930
		50	0.418	1.074	1.581	2.000
		70	0.962	2.475	3.736	4.185
7	5.21	30	0.060	1.157	0.241	0.338
		50	0.277	0.410	0.698	0.844
		70	0.782	1.011	1.308	1.642

#### 5. 考 察

##### 5.1 溶出式の検討

1) 系 (1) の  $\log S$  と  $\log t$  との関係を図. 1 に、

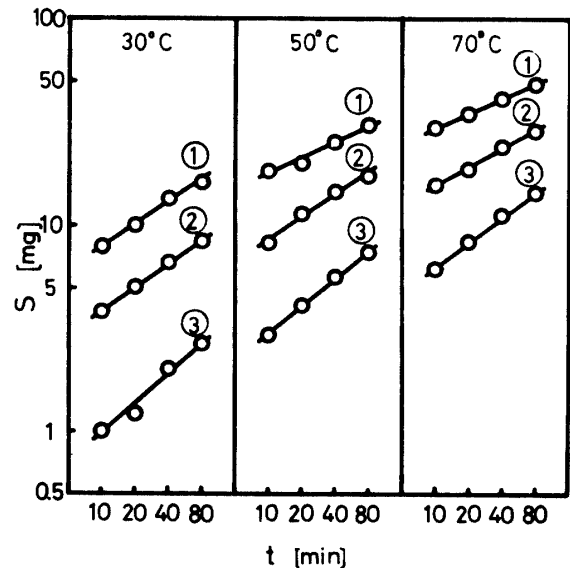


Fig. 1 Relation between  $S$  and Time

log S と 1/T との関係を Fig. 2 に示した。

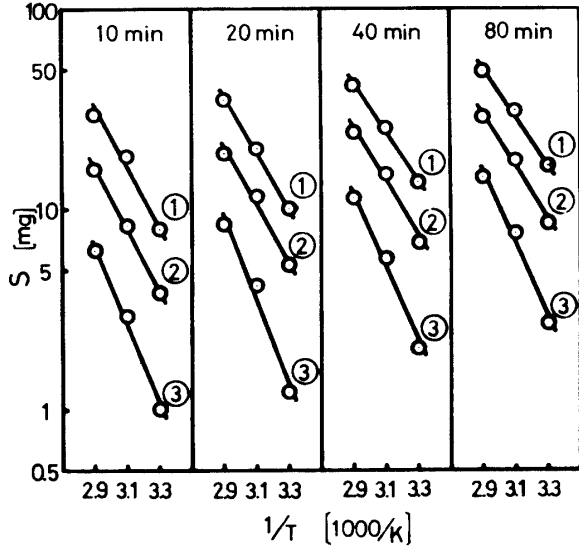


Fig. 2 Relation between S and 1/T

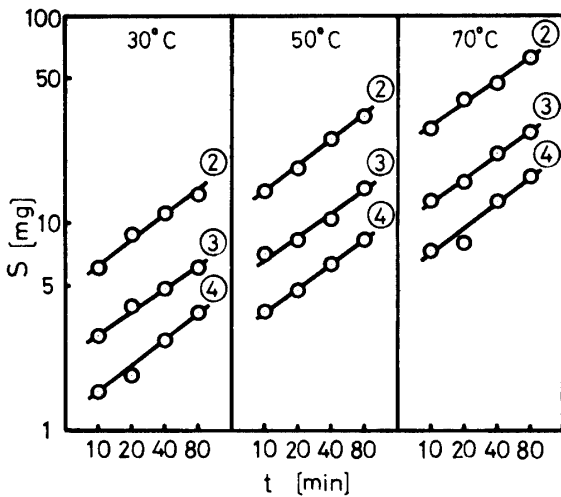


Fig. 3 Relation between S and Time

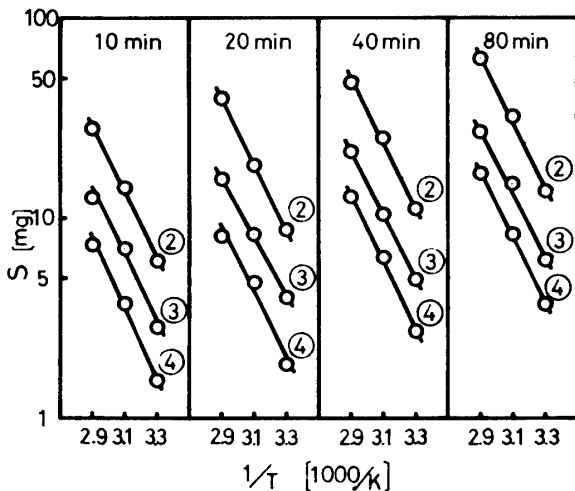


Fig. 4 Relation between S and 1/T

これより log S と log t および 1/T との間に非常によい一次関係が成立することがわかる。また log S と log t とのグラフより溶出速度 b を求めると、その平均値は 0.41 となった。よって溶出温度一定のときアルカリの溶出式として  $S \propto t^{0.41}$  が得られる。また log S と 1/T とのグラフより溶出エネルギー E を求めると、その平均値は 17.0 kcal/mol となった。

2) 系 (II) の log S と log t との関係を Fig. 3 に、log S と 1/T との関係を Fig. 4 に示した。

これより log S と log t および 1/T との間に非常によい一次関係が成立することがわかる。また log S と log t とのグラフより溶出速度 b を求めると、その平均値は 0.50 となり、 $S \propto t^{0.50}$  が得られる。log S と 1/T とのグラフより溶出エネルギー E を求めると、その平均値は 18.4 kcal/mol となる。

また溶出エネルギー E と Na<sub>2</sub>O mol % との関係を Fig. 5 に示した。

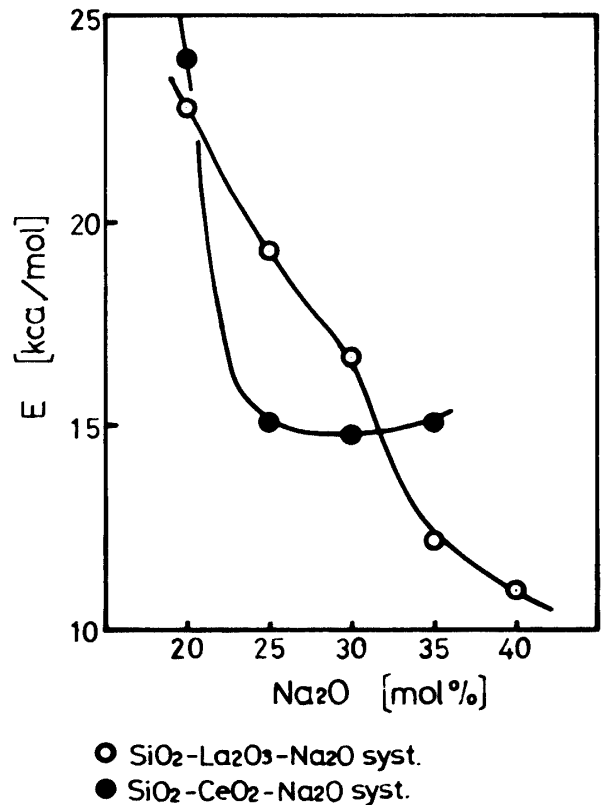


Fig. 5 Relation between E and Na<sub>2</sub>O mol %

これより系 (I) では溶出エネルギー E は Na<sub>2</sub>O mol % の増加に伴い減少している。系 (II) では、E は Na<sub>2</sub>O 20~25 mol % にかけて急激に減少し、25~35 mol % にかけてはほぼ同じ値をとっている。

5.2 溶出量と組成との関係

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および CeO<sub>2</sub> mol 数を一定にして Na<sup>+</sup> イオン

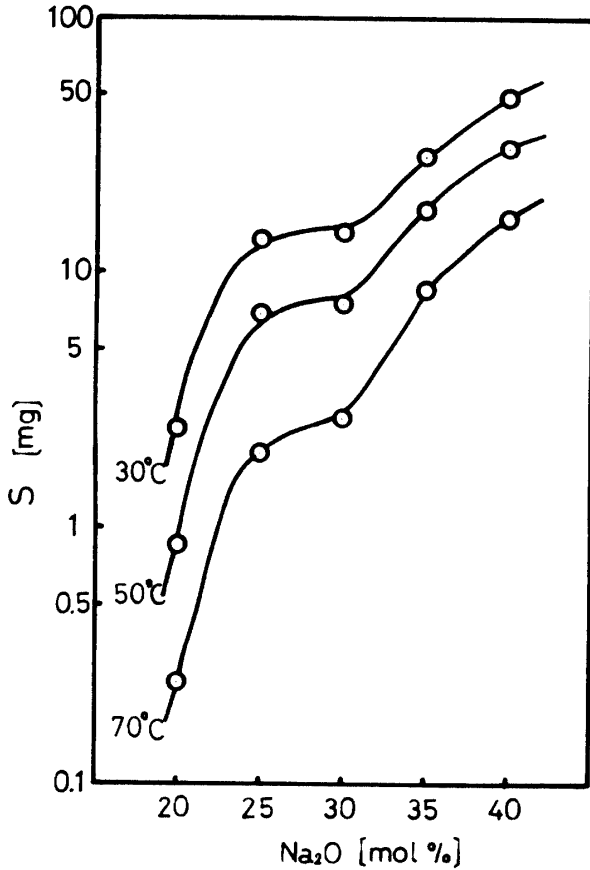


Fig. 6 Relation between  $S$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  mol%

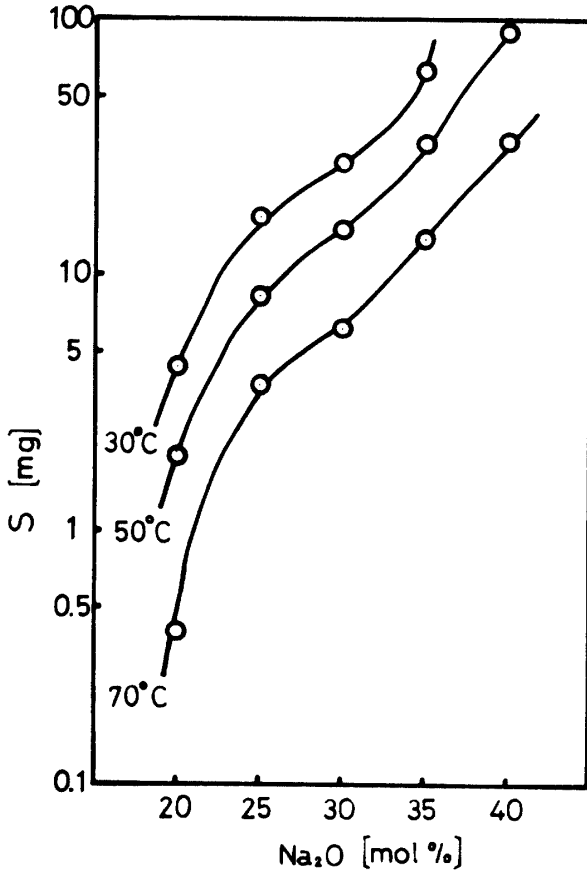


Fig. 7 Relation between  $S$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  mol%

の溶出量と  $\text{Na}_2\text{O}$  mol%との関係を Fig.6, Fig.7 に示した。

1)  $\text{Na}^+$  イオンの溶出量と組成との関係

系 (I) においては Fig.6 に示したように  $\text{Na}^+$  イオンの溶出量は各温度とも  $\text{Na}_2\text{O}$  20mol% から 25mol% にかけて急激に増加し、25mol% から 30mol% にかけてはほとんど増加していない。そして 30mol% 以上で再び増加している。

2)  $\text{Na}^+$  イオンの溶出量と組成との関係

系 (II) においては、Fig.7 に示したように  $\text{Na}^+$  イオンの溶出量は各温度とも  $\text{Na}_2\text{O}$  20mol から 25mol にかけて急激に増加し、25mol 以上で少しゆるやかに増加している。

5-3 系 (I) および系 (II) と系 (III) との比較検討

系 (I) および系 (II) と系 (III) の溶出現象を比較するにあたり  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  とでは分子量に差があるので  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  のモル分率でなく重量百分率を用いて  $\log S$  との関係を図.8 に示した。

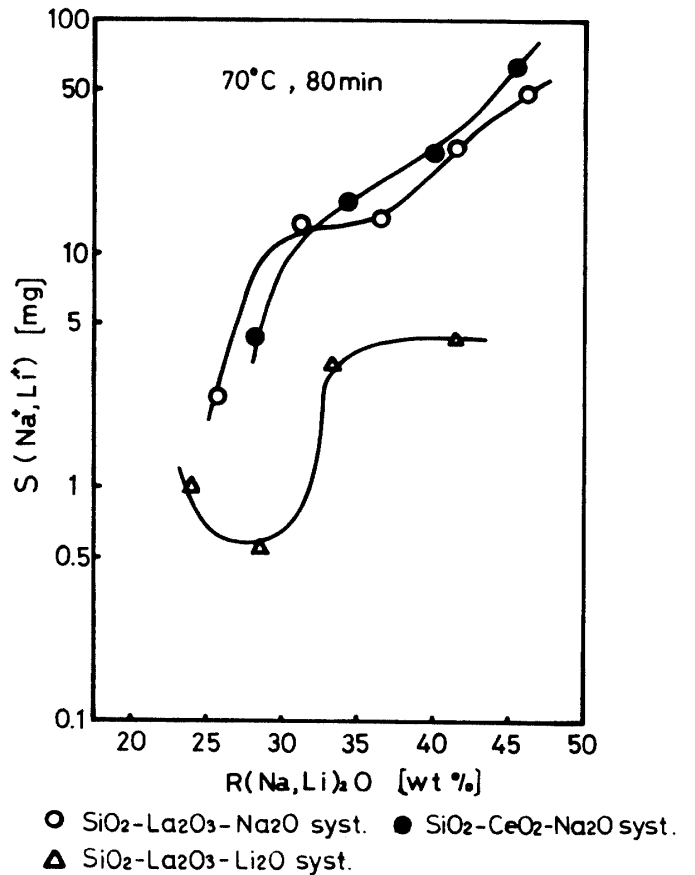


Fig. 8 Relation between  $S$  and  $\text{R}_2\text{Owt}\%$

Fig. 8 に示したように系 (III) では  $\text{Li}^+$  イオンの溶出量に  $\text{Li}_2\text{O}$  28 wt% 付近で明瞭な極小値が現われている。しかし系 (I) および系 (II) ではどちらも極大

値, 極小値が現われることなく, Na<sub>2</sub>O の増加に伴い Na<sup>+</sup> イオンの溶出量は増加している。

また系 (I) と系 (II) のガラスの化学的耐久性は, 同じ程度であるが, どちらも系 (III) のガラスより化学的耐久性は劣っていることがわかる。

## 6. 結 言

1) Na<sup>+</sup> イオンの溶出については,  $\log S$  と  $\log t$  および  $1/T$  との間非常によい一次関係が成立することがわかる。そして温度一定のとき Na<sup>+</sup> イオンの溶出式は次のようになる。

$$a) \text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O 系} \quad S \propto t^{0.41}$$

$$b) \text{SiO}_2\text{-CeO}_2\text{-Na}_2\text{O 系} \quad S \propto t^{0.50}$$

さらに溶出エネルギーの平均値は上記のガラスの順に

17.0 kcal/mol, 18.4 kcal/mol である。

2) 溶出量と Na<sub>2</sub>O mol% との関係は, Na<sub>2</sub>O mol% の増加により Na<sup>+</sup> イオンの溶出量は急激に増加することがわかる。

3) 系 (I) および系 (II) のガラスの方が系 (III) のガラスより水に対する化学的耐久性は劣っていることがわかる。

## 参 考 文 献

- 1) 山大工学部研究報告, **26**, 153 (1976).
- 2) 成瀬省: ガラス工学, 共立 (1969).
- 3) 矢田部俊一: 窯協 **80**, 442 (1972).
- 4) *ibid*: **80**, 463 (1972).
- 5) Donglass, R.W and Isard, I.O.: J. Soc. Glars Tech. **32**, 289 (1954).

(昭和51年5月24日受理)