

.....
 論 文

UDC 669.046.584 : 543.51-128 : 541.132

白金-ロジウム・フィラメント上の溶融けい酸塩
 から真空中で放出される正, 負イオンについて*

大内 義昭**・加藤 栄 一***

Positive and Negative Ions from Molten Silicates Coated on
 Platinum-Rhodium Filament

Yoshiaki ŌUCHI and Eiichi KATO

Synopsis:

Positive and negative ions from some molten silicates coated on a Pt-Rh(10%) filament have been measured using mainly a Hitachi RM-6E single-focusing mass spectrometer. The samples used are $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ (mole ratio 2 : 1 and 3 : 1), $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ (1 : 1 and 2 : 1), $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ (1 : 1), $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$ (1 : 1), PbO-SiO_2 (2 : 1), $\text{Li}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ (2 : 1 : 1 and 1 : 1 : 2), and $\text{K}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ (2 : 1 : 3). The temperatures of samples are read with an optical pyrometer, but the readings can not be corrected for emissivity and window transmission. The apparent temperature range is between 800°C and 1400°C.

The negative ions O^- , O_2^- , SiO_3^- , MSiO_3^- ($\text{M}=\text{Li, K, and Cs}$), RhO_2^- , RhO^- , and PtO_2^- are found for all the systems investigated, except PbO-SiO_2 (2 : 1) and $\text{Li}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ (1 : 1 : 2). The proportions of these ions from $\text{K}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ and $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ are particularly large compared with those from the other systems.

When PbO is added to a $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ system, the lowest temperature at which the negative ions are detected is lowered. The intensities of these ions are also increased by the addition of PbO.

The positive ions M^+ , M_2^+ , M_3O^+ ($\text{M}=\text{Li, Na, K, and Cs}$), O^+ , O_2^+ , and Si^+ are obtained from all systems, except PbO-SiO_2 (2 : 1). The ions Li_3O^+ and $\text{Li}_3\text{SiO}_3^+$ are found in the mass spectra of $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ and $\text{Li}_2\text{O-PbO-SiO}_2$. The ions containing Pb, such as LiPbO^+ , are found in the mass spectra of $\text{Li}_2\text{O-PbO-SiO}_2$.

(Received Nov. 5, 1971)

1. 結 言

スラグからどのような物質が蒸発するかという問題はスラグの物性や化学的性質を知るためにも、また工業的にも興味ある問題と思われる。しかしこれに関する研究は今までほとんど見られず、蒸気種を仮定することによって行なわれた二元系スラグの蒸気圧測定に関する報告があるのみである¹⁾²⁾。

今回、質量分析計を用い各種の溶融けい酸塩を白金-ロジウム・フィラメント上に塗布して放出される正, 負イオンを観察した。スラグから放出されるあらゆる蒸気種について完全な情報を得るためには中性分子種についても測定を行なうべきであるが、今回はとりあえず比較的測定の容易なイオンについて測定を行なった。合成スラグとして用いた溶融けい酸塩は Li_2O , Na_2O , K_2O , Cs_2O などのアルカリ金属酸化物の二元系けい酸塩、さ

らにこれに PbO を加えた三元系けい酸塩、そして PbO の二元系けい酸塩である。また観察された正, 負イオンの生成機構についても一応の考察を行なった。

なお、今回用いた合成スラグの成分である各酸化物からの蒸気種について、たとえば SiO_2 に関しては PORTER ら³⁾, Li_2O については BERKOWITZ ら⁴⁾, K_2O および Cs_2O については GORKHOV⁵⁾, そして PbO に関しては DROWART ら⁶⁾ などの報告がなされている。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置ならびに試料

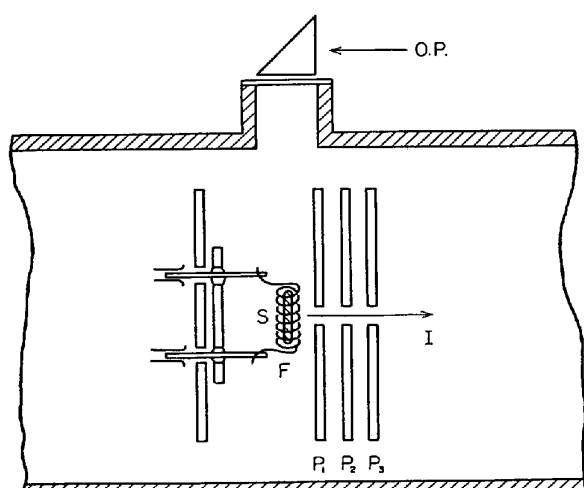
用いた装置は主として日立 RM-6E 単収束 90° 型質

* 昭和45年10月 本会講演大会にて発表

昭和46年11月5日受付

** 早稲田大学理工学部

*** 早稲田大学理工学部 工博



S : Sample, F : Filament, I : Ion beam, O. P. : Optical pyrometer, P₁ : Ion accelerating plate, P₂ : Half plate, P₃ : Exit plate.

Fig. 1. Schematic diagram of the ion source.

量分析計(イオン軌道の曲率半径 200 mm)である。Fig. 1 にイオン源の略図を示した。イオン源はシングルフィラメント型の表面電離用イオン源を本実験用に改造して用いた。イオン源内で試料を保持し、同時に試料を加熱溶解するためのコイル状フィラメントとして、径 0.3 mm ϕ の白金-ロジウム 10% 線 100 mm を内径 2.0 mm ϕ のコイル状に巻き使用した。

質量分析計は磁場走査方式であり、イオン電流の増幅は二次電子増倍管と直流増幅器によつており、イオン強度の記録は直示式電磁オシログラフを使用した。本装置は正、負イオンの測定を切り替えスイッチによつて自由に切り替へて行なうことが可能である。排気は分析管およびイオン源をそれぞれ油回転ポンプ、油拡散ポンプを用いて行ない、測圧はイオン化ゲージによつた。なおイオン源の排気には時に液体窒素トラップを併用した。

質量分析計として別に自家型の単収束 60° 型質量分析計(曲率半径 200 mm)も用いた。本装置は、RM-6E より分解能が劣り、 m/e [質量(質量単位)/電荷(単位電荷)]の高いところでのイオン種の同定が不完全であつたため、これによる結果は参考とするにとどめた。

実験に供した試料とその組成を Table 1 に示した。試料原料は Li, Na, K の各炭酸塩および硝酸セシウム、酸化鉛で、いずれも市販の試薬特級であつた。SiO₂ としてはコロイダルシリカ(商品名:スノーテックス 30, 日産化学製)またはエチルシリケートより作られた高純度シリカ粉末(多摩化学製)を用いた。コロイダルシリカの組成は SiO₂ 30~31%, Na₂O 0.1% 以下、残りは水分で pH は 9.2 であつた。また高純度シリカ粉末の純

Table 1. Composition of samples.

System	Mole ratio
Li ₂ O-SiO ₂	2 : 1 3 : 1
Na ₂ O-SiO ₂	1 : 1 2 : 1
K ₂ O-SiO ₂	1 : 1
Cs ₂ O-SiO ₂	1 : 1
PbO-SiO ₂	2 : 1
Li ₂ O-PbO-SiO ₂	2 : 1 : 1 1 : 1 : 2
K ₂ O-PbO-SiO ₂	2 : 1 : 3

度は 99.98% であつた。コロイダルシリカとシリカ粉末との相違は本実験に関するかぎり見られなかつた。

試料調製にあつては、白金ルツボを用い、シリコン炉内で、目標組成に配合しよく混合した試料原料を溶解調製し、一定時間保持後急冷粉碎した。調製の際の成分変動は問題とならぬことが予備実験において確認されたため、成分の分析は行なわなかつた。

2.2 実験方法

試料はコイル状フィラメント内に装入し、短時間通電して試料表面を溶解しフィラメントに付着させた。試料重量は 40~60 mg であつた。Na₂O-SiO₂(2 : 1) などの吸湿性の著しい試料は、装入時湿気をおびてフィラメントに容易に付着した。このような吸湿性の強い試料においては予備加熱時の脱ガス量が大いことから、この段階でほとんどの水分が放出されるものと思われるが、後に示すように測定において H₂O⁺ および OH を含む正、負イオンが検出されたことから、なお若干量の水分が試料に残留したと言えよう。

試料装入後、排気を開始しイオン源付近の圧力が 1×10^{-5} mmHg 以上にならないように徐々にフィラメントに通電し予備加熱して脱ガスした後、固相線以上の各温度において放出された正、負イオンを原則として交互に測定した。マススペクトルは $m/e=1\sim 300$ の範囲を記録した。この質量範囲を記録するのに約 2 min を要した。

得られたマススペクトルからのイオン種の同定は m/e および同位元素存在比の検討によつて行なつた。

測温はイオン源上部につけたパイレックス製ガラス窓を通して光高温計により行なつた。試料の輻射率に対する温度補正を行なうことができなかったため、実験結果

を示す場合測定値をそのまま示した。ただし実測によるとガラスの吸収による温度の読みの降下は 10~20°C であった。これに熔融スラグ (平炉スラグ) の輻射率, ϵ (波長 0.65 μ) に関する従来の測定値¹⁾を参考にして $\epsilon=0.60$ とし, ϵ の温度変化を無視して概算すると, 真温は測定温度 1000~1500°C の範囲で 60~100°C 程度高かつたものと推定される。

質量分析計の測定条件は多くの場合, イオン加速電圧; 2400V, 二次電子増倍管印加電圧; 1900V であった。またフィラメントは Fig. 1 に示したイオン加速電極 P₁ に対して, 多くの場合正イオン測定では 4.5V 正に, 負イオン測定では同じ値だけ負にし, イオンが引出されるようにした。

3. 実験結果および考察

3.1 負イオン

Li₂O-SiO₂ (2:1, 3:1), Li₂O-PbO-SiO₂ (2:1:1), K₂O-SiO₂ (1:1) および K₂O-PbO-SiO₂ (2:1:3) において得られた負イオンマスペクトルの結果を Table 2 にまとめて示した。表中の相対イオン強度は, 本表以下の正, 負イオンの相対強度を示した各表を通じてすべて同じ基準によつて示すことにした。

表には加えなかつたが, Cs₂O-SiO₂ (1:1) において得られた負イオン種は O⁻, O₂⁻, OH⁻, SiO₂⁻, SiO₃⁻, CsSiO₃⁻, RhO₂⁻, RhO₃⁻, PtO₂⁻ であり, K₂O-SiO₂ (1:1) において得られた負イオン種の K を Cs に置換した場合と強度は低下していたがほぼ一致した。

Na₂O-SiO₂ (1:1, 2:1) に関しては, RM-6E による詳しい測定結果は得られていないが, 自家製の質量分析計による測定で O⁻, O₂⁻, OH⁻, SiO₃⁻ の存在が認められた。

PbO-SiO₂ (2:1) からは負イオンは見いだされなかつた。また Li₂O-PbO-SiO₂ (1:1:2) からも負イオンは

検出されなかつた。これは Li₂O 含有量が少なかつたことによると考えられる。

各系において見いだされた負イオン種の形は, いずれの系においても同様であつた。これらの内 K₂O-PbO-SiO₂ (2:1:3) から得られた負イオン強度がとくに大きく, 次いで K₂O-SiO₂ (1:1) における負イオン強度が大きかつた。この 2 系における負イオン強度は, 同じ系における K⁺ を除いた各種正イオン強度と同程度またはむしろそれよりも大きかつた。

K₂O-PbO-SiO₂ (2:1:3) からは, K₂O-SiO₂ (1:1) より低い温度から強いイオン種が得られた。上述したようにこの両系の負イオン種に相違が見られず, さらに後述する正イオン種においても相違がほとんど見られなかつたから, K₂O-SiO₂ 系に対する PbO の添加は, 新たなイオン種を放出させることなく K₂O-SiO₂ 系において観測されたイオンと同一のイオンを単に放出しやすかつたのみであつたと言える。この結果は, PbO の添加が系の融点を低下させたことにより, 試料がより低い温度から液体となり蒸発成分の試料内拡散の促進, 蒸発表面積の増大, フィラメントとの接触の促進などをもたらしたことによるか, あるいは PbO の添加によつて系中の他の成分の活量に変化し蒸気圧を増大させたことによると考えられる。これらの効果のうちいずれが重要であつたかはイオンの生成機構によつて異なるであろう。

OH⁻ の存在は, さきに実験方法の項でもふれたとおり吸湿性を有した試料の残留水分が原因であろうと思われる。

RhO₂⁻, RhO₃⁻ および PtO₂⁻ の存在はフィラメントとして用いた白金-ロジウム 10% 線が試料と反応したことを示している。なお, 試料を装入せずにフィラメントのみを同じ温度範囲に加熱した際には, これらのイオン種は検出されなかつた。

Table 2. Relative intensities of negative ions observed above molten silicates at various temperatures.

Species (M=Li, K)	Li ₂ O-SiO ₂ (2:1)	Li ₂ O-SiO ₂ (3:1)	Li ₂ O-PbO-SiO ₂ (2:1:1)	K ₂ O-SiO ₂ (1:1)		K ₂ O-PbO-SiO ₂ (2:1:3)	
	1350°C	1200°C	1400°C	1000°C	1300°C	1250°C	1500°C
O ⁻	87	95	12	1600	1200	4.2 × 10 ⁴	5.0 × 10 ⁴
O ₂ ⁻	16	1.8	0.6	620	42	3000	1800
SiO ₂ ⁻	—	1.2	0.6	40	—	73	100
SiO ₃ ⁻	0.4	0.3	15	160	2600	4.3 × 10 ⁴	> 2.2 × 10 ⁵
SiO ₄ ⁻	—	—	—	23	—	25	27
MSiO ₃ ⁻	12	—	22	11	14	1100	1700
RhO ₂ ⁻	105	5.8	15	3.5 × 10 ⁴	190	1.8 × 10 ⁵	1500
RhO ₃ ⁻	8.8	0.3	1.2	1.5 × 10 ⁵	9	5.8 × 10 ⁴	72
PtO ₂ ⁻	810	6.9	34	8800	75	3.8 × 10 ⁴	780
OH ⁻	19	0.9	—	2700	660	5300	890

Table 3. Relative intensities of positive ions observed above molten silicates at 1 200°C.

Species (M=Li, K, Cs)	Li ₂ O-SiO ₂ (2 : 1)	Li ₂ O-SiO ₂ (3 : 1)	K ₂ O-SiO ₂ (1 : 1)	Cs ₂ O-SiO ₂ (1 : 1)
M ⁺	>8×10 ⁴	770	7.3×10 ⁷	>2 600
M ²⁺	—	—	37	38
M ₂ ⁺	31	14	97	11
MO ⁺	—	—	—	10
M ₂ O ⁺	29	9.6	75	56
M ₃ O ⁺	2 800	5.5	—	—
O ⁺	45	6.5	42	67
O ₂ ⁺	170	54	320	4
M ₃ SiO ₃ ⁺	41	—	—	—
Si ⁺	36	16	320	88
SiO ⁺	7.1	—	—	14
M ₂ OH ⁺	210	0.7	640	5
OH ⁺	—	0.2	54	7
H ₂ O ⁺	—	—	230	3

Table 4. Relative intensities of positive ions observed above molten Li₂O-PbO-SiO₂ systems at various temperatures.

Species	Li ₂ O-PbO-SiO ₂				
	(2 : 1 : 1)			(1 : 1 : 2)	
	1 130°C	1 160°C	1 350°C	1 350°C	1 450°C
Li ⁺	>5 300	>5 300	>5 000	3 600	3 900
Li ₂ ⁺	—	6 600	280	120	180
Li ₃ ⁺	—	15	0.6	—	—
Li ₂ O ⁺	320	900	120	16	54
Li ₃ O ⁺	4 500	3 200	58	6.3	15
O ⁺	—	—	4.3	—	—
O ₂ ⁺	9.3	70	3.9	—	—
Li ₃ SiO ₃ ⁺	22	890	0.6	—	—
Si ⁺	3.7	70	—	—	—
SiO ⁺	—	580	—	—	—
Pb ⁺	61	240	140	13	17
LiPb ⁺	—	—	37	5.6	3.7
PbO ⁺	11	1.9	—	—	—
LiPbO ⁺	140	11	1.3	—	—
Li ₂ PbO ⁺	—	—	5.2	—	—
Li ₂ OH ⁺	98	510	13	5.6	15

3.2 正イオン

Li, K, Cs の各けい酸塩において 1 200°C で得られた結果を Table 3 に示した. この測定温度に対応する真温の概略値は 1 270°C 程度である. 表に示した各系はフィラメント形状および試料重量をほぼ一定として測定を行なったものである. したがって密度のちがいを無視すれば試料が完全に液相であるときは試料表面積はほぼ同一であったと考えられる. 表中の K₂O-SiO₂(1 : 1) はこの温度で液相である⁹⁾. Cs₂O-SiO₂(1 : 1) は測定時の観察および従来の報告から液相であると推定された⁹⁾. Li₂O-SiO₂ 系はモル比 2 : 1, 3 : 1 の両組成ともにこの温度では固液共存域にあり, 同一組成の液相と Li₂O 固相が存在する⁹⁾. そして 2 : 1 組成の方が液相が多くしかもほとんど液相であると言える. 表中の Li₂O-SiO₂ 系

両組成のイオン強度の相異はこのような状態のちがいが現われたと考えられる.

Table 3 から知られるようにアルカリ金属けい酸塩からは, いずれの場合も M⁺ (M=Li, K, Cs) が最強イオンとして得られた. Li₂O-SiO₂(2 : 1) からは, Li₃O⁺ および Li₃SiO₃⁺ がかなりの強度で得られた. この結果は他の系と比較して特徴的であった. H₂O⁺, M₂OH⁺ および OH⁺ の存在は, さきの OH⁻ と同様, 試料中の残留水分が原因であろう. また各系において Si⁺ が得られた.

なお, Table 3 には加えなかつたが, 自家製の質量分析計による測定で, Na₂O-SiO₂ (1 : 1, 2 : 1) においても Na⁺, Na²⁺, NaO⁺, Na₂O⁺, H₂O⁺, OH⁺ などが見いだされた.

つぎに PbO-SiO₂(2 : 1) からは Pb⁺ が認められたの

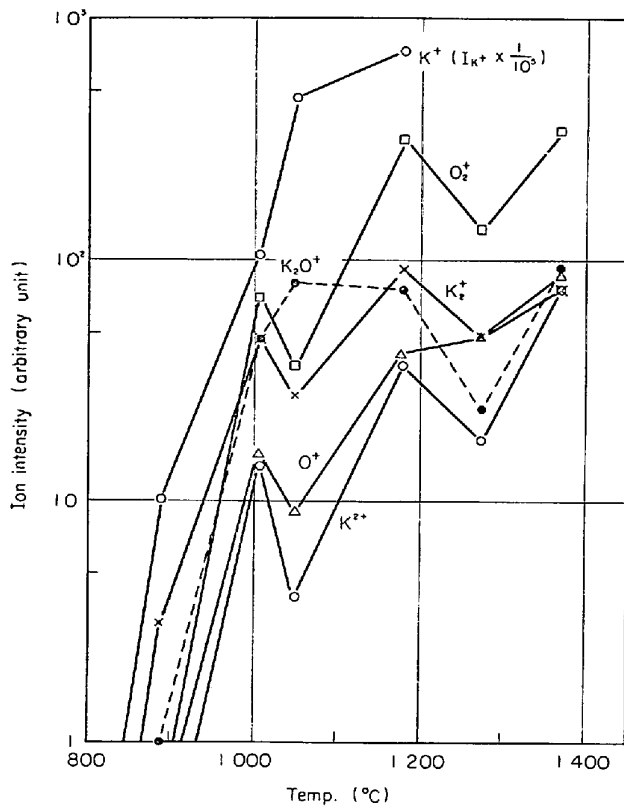


Fig. 2-1. Temperature dependence of intensities of positive ions. (K_2O-SiO_2 , mole ratio 1 : 1) I_{K^+} : Ion intensity of K^+

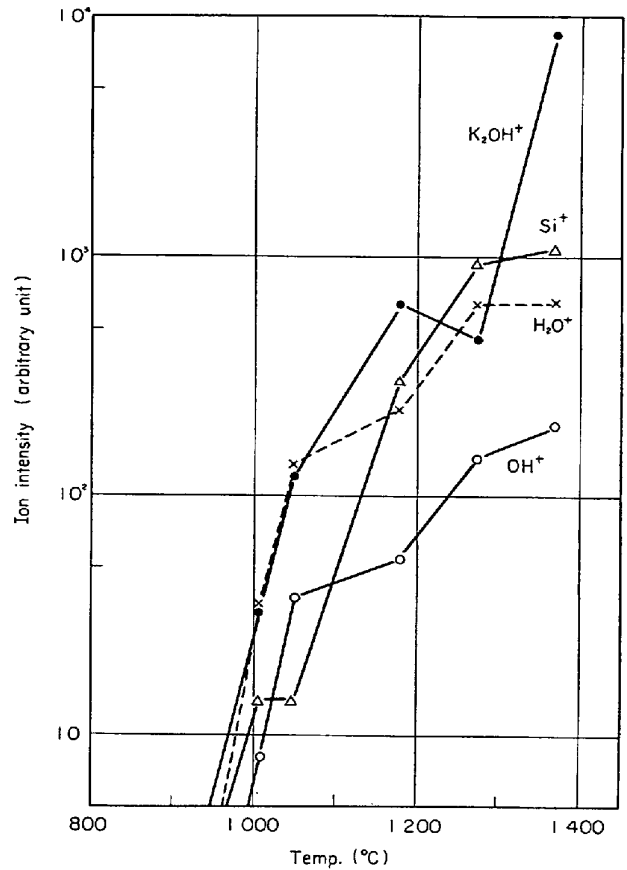


Fig. 2-2. Temperature dependence of intensities of positive ions. (K_2O-SiO_2 , 1 : 1)

みであつた。

$Li_2O-PbO-SiO_2$ 系における結果を Table 4 に示した。 Li_2O-SiO_2 (2 : 1) の結果と同様に Li_3O^+ , $Li_3SiO_3^+$ が認められたのに加えて、Pb を含むイオン種が見いだされた。 $PbO-SiO_2$ (2 : 1) では見いだされなかつた PbO^+ も得られた。このような傾向は Li_2O 含有量の大きい組成で著しかつた。

$K_2O-PbO-SiO_2$ (2 : 1 : 1) の場合には、PbO を加えぬ K_2O-SiO_2 (1 : 1) の場合とほぼ同様の正イオンが得られた。加えて $K_2O_2^+$ に相当する弱いマスピークが見いだされた。ところでこの系からは Table 4 に示した $Li_2O-PbO-SiO_2$ 系のような Pb を含む正イオン種はまったく認められなかつた。

Li_2O を含む系では二元系においても K_2O あるいは Cs_2O を含む系とは異なつたイオン種が見いだされたが、PbO を添加した三元系においてもこの傾向が示されたわけである。これは Li_2O を含むけい酸塩が、各種の元素からなる複雑な蒸気種を持つ傾向があることを示していると思われる。

3-3 イオン強度の温度変化

イオン強度の温度変化の代表例として K_2O-SiO_2 (1 :

1) におけるおもな正、負イオンについて Fig. 2-1, 2-2, Fig. 3-1, 3-2 に示した。これらは同一試料に対して温度を上昇させていながら正、負イオンを交互に測定した結果であり、図に示した温度域の測定には約 2hr を要した。したがつてこれらの図に現われた傾向は試料の組成変化の影響も加わつていると考えねばならないと思われる。

K_2O-SiO_2 (1 : 1) の融点は約 $980^\circ C$ である。Fig. 2-1, 2-2 に見られるように正イオンの強度は試料の融解によつて急増し、その後は温度上昇とともに漸増ないしは同程度の強度を保つた。なお Fig. 2-1 において K^+ のイオン強度は $1/10^5$ に縮尺して示してありまた $1200^\circ C$ 以上の結果が示されていないのは強度が測定上限を越えたことによる。

Fig. 3-1 によると O^- , SiO_3^- , $KSiO_3^-$ および OH^- の温度変化は正イオンの温度変化とほぼ同様であることが知られる。なお SiO_3^- および $KSiO_3^-$ の $1400^\circ C$ 付近での減少は組成変化によるものでないかと考えられる。一方 Fig. 3-2 に示したように RhO_2^- , RhO_3^- そして PtO_2^- のイオン強度は試料の融解直後が極大であり、その後は温度上昇にともなつて減少した。また Fig.

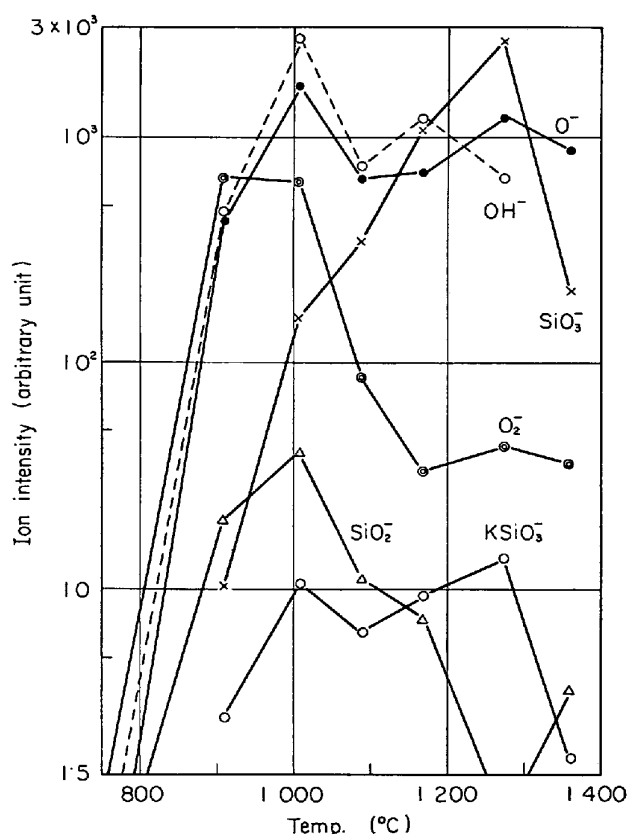


Fig. 3-1. Temperature dependence of intensities of negative ions. (K_2O-SiO_2 , 1:1)

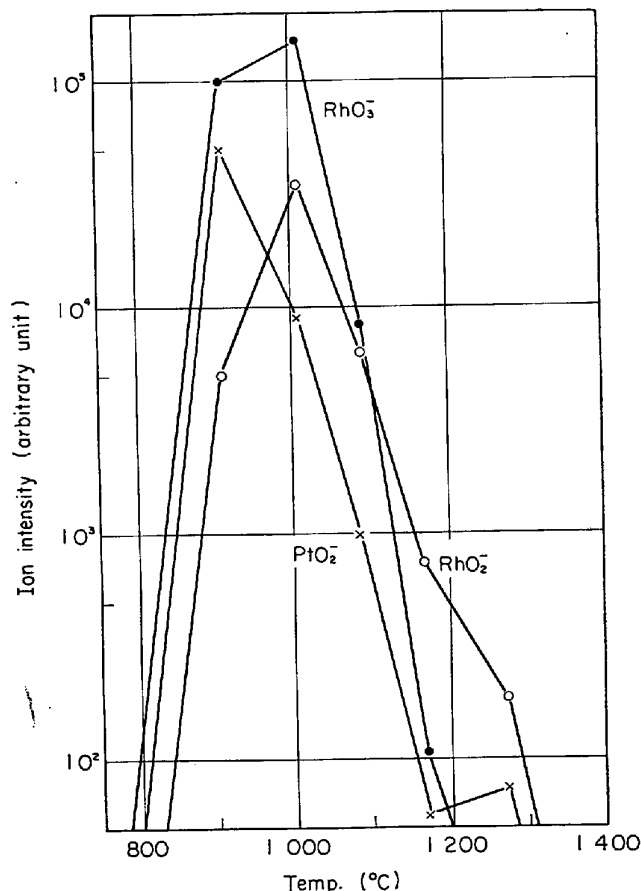


Fig. 3-2. Temperature dependence of intensities of negative ions. (K_2O-SiO_2 , 1:1)

3-2 における O_2^- および SiO_2^- の温度変化は 800~1200°C の範囲ではこれら三つの負イオンと類似の傾向を示していることが認められた。

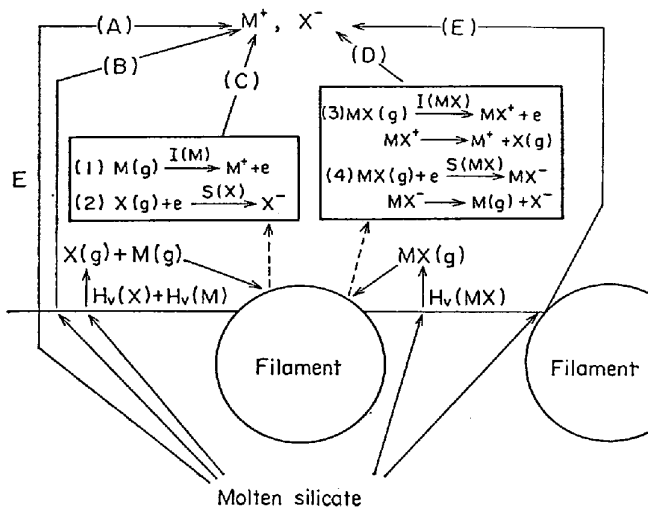
4. イオンの生成機構について

溶融けい酸塩に対して従来より推定されている構造モデルに従うと、試料としたアルカリ金属けい酸塩融体中には M^+ ($M=Li, Na, K, Cs$) や O^- および SiO_4^{4-} をはじめとする多価負イオンが存在したと考えられる¹⁰⁾。今回の結果によると K^{2+} および Cs^{2+} を除いて正、負イオンとも多価イオンは認められなかつた。この結果を考慮に入れ、明らかにフィラメントとの反応の結果と思われる RhO_2^- , RhO_3^- および PtO_2^- を除いた正、負イオンの生成機構とそれらのエネルギーの関係を考察した。

Fig. 4 に正、負イオン M^+ と X^- の生成機構として考えられる 5 つの過程をそのエネルギーの関係とともに示した。図において M および X はおのおの一つ以上の原子からなる原子集団を示している。

まず考えられるのは、融体からの正、負イオンの直接蒸発である。これは Fig. 4 において過程 (A), (B) に相当する。ここでエネルギー E はイオンが試料から蒸発

するに要する励起エネルギーであつて、イオンの蒸発熱に等しいかあるいはそれより大である¹¹⁾。過程 (A) は融体内の正、負イオンが蒸気としての正、負イオンと同一の場合である。一方、過程 (B) は正、負イオン蒸気の形が融体内のイオンと同一でない場合である。この二つのイオン直接蒸発過程の可能性の検討には、フィラメント-試料系が、イオンの引出しと加速のために各電極に印加した電圧による電場内に置かれていたことを考慮しなければならないと思われる。このような電場の効果を示す例として、アルカリ金属を含む酸化鉄からのアルカリ正イオンの放出が試料に負荷した負電圧によつて助長されたという土屋による報告がみられる¹²⁾。本実験の場合にもこのような電場の影響があつたものと考えられる。つぎに、イオンの直接蒸発が過程 (A), (B) のいずれによる可能性が大きいかは、蒸発の励起エネルギー E の大きさに帰着するのであるが、この定量的な判断は E の値が未知のため不可能であつた。しかし本実験において得られたイオンが過程 (A) によつて生じたとすると、これまでの構造モデルとは異なつたたとえば SiO_3^- や M_2O^+ ($M=Li, Na, K, Cs$) などの正、負イオンが試



E : Activation energy of vaporization of ion
 $H_v(M)$: Vaporization energy of molecule M.
 $I(M)$: Ionization potential of molecule M.
 $S(M)$: Electron affinity of molecule M.

Fig. 4. Schematic diagram showing the mechanisms of formation of positive and negative ions M^+ and X^- .

Table 5. Ionization potentials of molecules.

Ion species	Ionization potential (eV)	Ref.
Li^+	5.42	12)
LiO^+	9.0 ± 0.2	4)
Li_2O^+	6.8 ± 0.2	4)
Na^+	5.138	17)
K^+	4.34	17)
K^{2+}	36.2*	17)
Cs^+	3.90	17)
Cs^{2+}	$27.5 \pm 0.3^*$	17)
Cs_2O^+	4.45 ± 0.06	5)
Si^+	8.149	17)
SiO^+	10.8 ± 0.5	3)
SiO_2^+	11.7 ± 0.5	3)
$Si_2O_2^+$	10 ± 1.0	3)
Pb^+	7.3	6)
PbO^+	9.0	6)
O^+	13.61	17)
O_2^+	12.2	17)

* Appearance potential of divalent ion.

料融体中に存在することになる。また負イオンに関して言えば多価イオンそのものより価数の低いイオンの方が蒸気としてより安定と考えられる。したがって M^+ ($M=Li, K, Cs$) や O^- を別として過程(B)の可能性が大であると考えられるのである。

つぎに過程(C), (D)は融体から分子として蒸発し、その後何らかのイオン化機構を経てイオンが生成する場合である。Fig. 4において H_v は分子の蒸発エネルギー、厳密には分子の蒸発の活性化エネルギーであり、 $D(MX)$ は分子 MX の解離エネルギーである。NEWTON らによると、固体アルカリ金属けい酸塩を試料とし、タンゲステンの三重フィラメントによる表面電離型イオン源によつて、セシウムけい酸塩から強く、またカリウムけい酸塩からわずかに SiO_3^- を得たことが報告されている¹³⁾。この結果より考えると、過程(C), (D)に含まれる中性蒸気のイオン化機構として、本実験の場合には加熱用の白金-ロジウム 10% フィラメント表面における表面電離現象の可能性が考えられた。この現象による中性蒸気からのイオンの生成の形態としては、Fig. 4 に①~④として示した少なくとも四つの場合があると思われる。これらは二原分子の電子衝撃によるイオン化反応を参考として推定した¹⁴⁾。過程(D)における③, ④は分子 MX が表面電離によつてイオン、 MX^+ あるいは MX^- となり、その際の電子状態の変化によつて生じた新たなポテンシャルが反結合的であることにより、フラグメントイオンと中性分子に解離する場合を想定したものであ

る。ここで $I(M)$, $I(MX)$ は分子 M , MX のイオン化ポテンシャル、 $S(X)$, $S(MX)$ はおのおのの電子親和力である。①~④の反応におけるエネルギーの関係には、厳密にはほかにイオンおよび分子の励起エネルギーと運動エネルギーを考慮せねばならないと思われるが、ここでは無視した。

表面電離によつてイオン化が生じる条件は、フィラメント表面の仕事関数を ϕ とすると、①および③のような正イオン生成に関しては、 $I(M)$, $I(MX) < \phi$ 、一方②および④のような負イオン生成に関しては、 $S(X)$, $S(MX) > \phi$ である。本実験に関係する分子のイオン化ポテンシャル、 I の値を知りうる限り Table 5 にまとめた。一方、分子の電子親和力、 S はハロゲンについてのほかはあまり正確なデータはないと言われている¹⁵⁾。Pt および Rh の仕事関数はそれぞれ 5.29, 4.65 eV と知られている。しかし今回用いた Pt-Rh 10% のような合金については不明であり、さらに仕事関数の値が表面状態によつて変化することが報告されていることは注目に値する¹⁶⁾。本実験において PtO_2^- , RhO_2^- , RhO_3^- が検出され、Pt-Rh 10% 線が試料融体と反応したことは明らかであるから、表面状態は当然変化しているものと考えられる。したがって仕事関数 ϕ の値は、厳密な意味での仕事関数すなわち Pt-Rh 10% 固相のフェルミ準位から固相外部の真空へ電子を移すのに要する仕事とは異なっているであろう。このように、過程(C)および(D)によるイオン生成の可能性の検討は困難であつたが、Table 5 に示したイオンのうち、Pt による正イオン表面電離条件、 $I < \phi_{Pt} (= 5.29 \text{ eV})$ を満たす Na^+ , K^+ , Cs^+ および Cs_2O^+ に関しては過程(C)による生成の可

能性があると思われる。しかし一方、本実験において得られた K^{2+} が蒸気分子 K からこの過程によつて生じたとする、フィラメント表面の仕事関数 ϕ は、 $I_{K^{2+}} < \phi$ という条件と Table 5 の K^{2+} の出現電圧値とから、 $36 \cdot 2 \text{ eV}$ 以上でなければならないことになる。これは非常に大きい値と言える。さらに、本実験では SiO_3^- が見いだされたナトリウムけい酸塩に関して、さきの NEWTON らによると SiO_3^- は得られなかつたと報告されている。また本実験では得られた Si^+ について、彼らはこれまで表面電離によつて得られていないイオン種であると述べている。このように本実験におけるイオン生成機構は部分的には過程 (C), (D) によつて残る可能性があるが、すべてこれらの過程によつていたと思われた。

つぎに Fig. 4 における過程 (E) は、けい酸塩融体中に存在するイオンが、フィラメント表面との接触部から異なつたイオンの形で放出される場合である。すなわちこの過程は、(B) の過程に対してフィラメントが触媒的な作用をする場合であり、このような可能性も考えられると思われるがこの過程についてもより詳細な解析はできなかつた。

以上述べてきた5つの過程のいずれによつて正、負イオンが生成しやすいかは、Fig. 4 において Born-Haber サイクルを形成する各エネルギーの値の相対関係によつて決まるわけである。現段階では $H\nu$, D, I の一部を除いてこれらのデータはほとんど得られていないため、定量的な検討は不可能であつた。しかし上述の定性的な考察から、多くのイオンが過程 (B) によつて生成した可能性が強く、部分的には残る (A), (C), (D), (E) の過程による可能性もあると考えられる。

最後に PhO_2^- , RhO_3^- および PtO_2^- は、スラグ中の O_2^- とフィラメントとの反応といったような試料とフィラメントの化学反応の結果と考えられるが、イオン強度の温度変化から考えて以上述べてきた正、負イオンの生成機構と異なつた機構によつていたと思われる。

5. 結 言

合成スラグを白金-ロジウム・フィラメント上で溶融し、放出されるイオンを質量分析しつぎの結果を得た。

(1) Li_2O-SiO_2 (モル比, 2:1, 3:1), Na_2O-SiO_2 (1:1, 2:1), K_2O-SiO_2 (1:1), Cs_2O-SiO_2 (1:1), $Li_2O-PbO-SiO_2$ (2:1:1) および $K_2O-PbO-SiO_2$ (2:1:3) より O^- , O_2^- , SiO_3^- , $MSiO_3^-$ ($M=Li, K, Cs$) などのいずれも共通の形の単価負イオンが認められ、そのイオン強度は $K_2O-PbO-SiO_2$, ついで K_2O-

SiO_2 においてとくに著しかつた。またこれらの負イオンは測定温度範囲内 ($800 \sim 1400^\circ\text{C}$) では O_2^- を除いては一般に温度とともに強度を増す傾向を示した。

(2) K_2O-SiO_2 系に対して PbO を添加した場合には、添加しない場合と比較してより低い温度から負イオンの放出がみられ、また強度も増大した。

(3) これら負イオンの検出された系において、白金-ロジウム・フィラメントが試料と反応した結果と思われる RhO_2^- , RhO_3^- および PtO_2^- が得られた。これらのイオンは融点直上で極大となつた後、温度上昇とともに減少した。この傾向は O_2^- と類似していた。

(4) $PbO-SiO_2$ (2:1) および $Li_2O-PbO-SiO_2$ (1:1:2) からは負イオンはまったく得られなかつた。

(5) Li_2O-SiO_2 (2:1, 3:1), Na_2O-SiO_2 (1:1, 2:1), K_2O-SiO_2 (1:1), Cs_2O-SiO_2 (1:1), $Li_2O-PbO-SiO_2$ (2:1:1, 1:1:2) および $K_2O-PbO-SiO_2$ (2:1:3) より M^+ , M_2^+ , M_3^+ ($M=Li, Na, K, Cs$), O^+ , O_2^+ , Si^+ などの正イオンを得た。これらの正イオンは一般に測定温度範囲内では温度とともに増大した。一方 $PbO-SiO_2$ (2:1) からは Pb^+ が検出されたのみであつた。

(6) Li_2O を含む系において Li_3O^+ および $Li_3SiO_3^+$ が認められた。また $Li_2O-PbO-SiO_2$ 系においては $LiPbO^+$ などの Pb を含む正イオンが得られた。

(7) 試料中の残留水分が原因と思われる OH^- , OH^+ , M_2OH^+ ($M=Li, K, Cs$) が $PbO-SiO_2$ (2:1) を除くほとんどの系から見いだされた。

(8) 得られたイオン種の生成機構について定性的な考察を加えた。明確な結論は下しえなかつたが、多くのイオンの生成は、融体中に存在するイオン種と異なつたイオン種の直接放出という機構が有力であり、部分的には、①融体中に存在するイオン種と同一イオンの直接放出、②融体からの蒸発分子のフィラメント表面での表面電離によるイオン化、③フィラントの触媒的作用による融体中とは異なつたイオンの放出の三機構による可能性もあると推論された。

終わりに本研究遂行に協力された不破章雄君に感謝いたします。

文 献

- 1) L. YANG, C. L. McCABE, and R. MILLER: The Physical Chemistry of Steelmaking, (1956), p. 63~64 [The Technology Press of The Massachusetts Institute of Technology and John Wiley and Sons]
- 2) C. KRÖGER and L. SÖRSTRÖM: Glastechn. Ber., 38 (1965) 8, p. 313~322

- 3) R. F. PORTER, W. A. CHUPKA, and M. G. INGRAM: J. Chem. Phys., 23 (1955), p. 216~217
- 4) J. BERKOWITZ, W. A. CHUPKA, G. D. BLUE, and J. L. MARGRAVE: J. Phys. Chem., 63 (1959), p. 645
- 5) L. N. GOROKHOV: High Temperature Technology, (1967), p. 648, Organized and directed by Stanford Research Inst., [Butterworths, London]
- 6) J. DROWART, R. COLIN, and G. EXSTEEN: Trans. Faraday Soc., 61 (1965), p. 1376~1386
- 7) 高木: 日本学術振興会学術部第 19 小委員会報告Ⅱ, p. 64~65
- 8) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, 2 (1963), p. 469~470, Sponsored AISI, [Addison-Wesley, London]
- 9) F. C. KRACEK: J. Amer. Chem. Soc., 52 (1930), p. 1436~1442
- 10) たとえば白石: 溶鉄・溶滓の物性, (1968), 第2回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, p. 33~57
- 11) M. G. INGRAM, W. A. CHUPKA, and R. F. PORTER: J. Chem. Phys., 23 (1955) 11, p. 2159
- 12) T. TSUCHIYA: J. Chem. Phys., 39 (1963) 3, p. 828~830
- 13) D. C. NEWTON, J. SANDERS, and A. C. TYRRELL: Nature, No 4738 (1960), p. 683
- 14) たとえば鹿又: 質量分析, 9 (1959) 13, p. 3~17
- 15) 谷口: 質量分析, 14 (1966) 3, p. 139~141
- 16) 岡野: 新しい質量分析, (1964), p. 54 [化学同人]
- 17) 日本化学会編: 実験化学講座, 続 14, 質量スペクトル, (1966), p. 615, 623

討 論

【質問】 川鉄技研 江見俊彦

1. スライド中 Born-Haber cycle を示す 1 式の右辺は E_c のみではなく, MX を melt 中に入れる仕事〔これは数 kcal/mol くらいにすぎぬとは思うが〕を付け加える必要があるように思うがいかがか?

【回答】

①, 講演において説明に用いた図は多少あいまいな点があつたと思われるため, 本論文中には改めて示し, 融体中にあるイオンと蒸気中のイオンとのエネルギー差を E とした. E はイオンの蒸発熱に相当し, これにはご指摘のようなエネルギーも含まれるものとする.

【質問】

2. n^+ を表わす Arrhenius type の式中, Fermi level は厳密には surface level 補正を必要とするのではないだろうか?

【回答】

②, 表面電離現象において実質的な仕事関数が表面状態によつて変化するという実験例があり, ご指摘のとおり仕事関数(Fermi level) は Surface level 補正を必要とすると思われる.

【質問】

3. SiO_3^{2-} イオンの $n=1, 2, 3$ に変わるそれぞれのイオン化電圧はわかっているのか? もしわかていなければ, 同定された SiO_3^{2-} イオンは必ずしも melt 中に存在していたイオン種ではないという可能性はどの程度とお考えか?

【回答】

③, イオン化電圧は不明である. また同定されたのは, SiO_3^- のみであり, このイオンは融体中に存在したイオンそのものである可能性は少ないと考える.

以上の内 ②, ③ に関しては本論文の“4. イオンの生成機構について”においてさらに言及してある.