

インピーダンス測定による高温酸化物融体の構造評価

原田, 祐亮

<https://hdl.handle.net/2324/2236200>

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

インピーダンス測定による高温酸化物融体の構造評価

原田 祐亮

目 次

第1章 序論	…1
1-1 諸言	…1
1-1-1 シリケート系溶融酸化物の構造	…1
1-1-2 インピーダンス分光法	…6
1-2 研究目的	…11
参考文献	…13
第2章 SiO ₂ -R ₂ O (R=Li, Na, or K) 系融体のインピーダンス測定	…15
2-1 諸言	…15
2-2 実験方法	
2-2-1 試料作製	…15
2-2-2 インピーダンス測定装置および測定手順	…17
2-3 結果および考察	
2-3-1 ナイキストプロットおよび等価回路成分に及ぼす K ₂ O 添加量の影響	…19
2-3-2 ナイキストプロットおよび等価回路成分に及ぼす アルカリ酸化物の影響	…27
2-4 結言	…32
参考文献	…33
第3章 SiO ₂ -RO-R'O (R, R'=Na, K, or Ca)系融体のインピーダンス測定	…35
3-1 諸言	…35
3-2 実験方法	
3-2-1 ²⁹ Si MAS-NMR 測定手順	…36
3-2-2 インピーダンス測定試料作製および測定条件	…37
3-3 結果および考察	
3-3-1 ²⁹ Si MAS-NMR 測定結果	…38
3-3-2 ナイキストプロットおよび等価回路成分に及ぼす 混合アルカリ効果の影響	…42
3-4 結言	…53
参考文献	…54

第4章 セルモデルによる酸化物融体の構造推測	…56
4-1 諸言	…56
4-2 実験方法	
4-2-1 試料作製および実験条件	…57
4-2-2 セルモデルについて	…58
4-2-3 等価回路成分と熱力学パラメータとの相関式作成	…58
4-3 結果および考察	
4-3-1 インピーダンス測定結果	…60
4-3-2 等価回路成分と熱力学パラメータの関係	…67
4-3-3 等価回路成分の補正および構造推測	…73
4-4 結言	…79
参考文献	…80
Appendix	…81
第5章 Quasichemical model による酸化物融体の構造推測	…90
5-1 諸言	…90
5-2 実験方法	
5-2-1 Quasichemical model について	…90
5-2-2 等価回路成分と熱力学パラメータとの相関式作成	…92
5-3 結果および考察	
5-3-1 等価回路成分と熱力学パラメータの関係	…92
5-3-2 構造推測結果の検証	…100
5-4 結言	…110
参考文献	…111
Appendix	…112
第6章 結論	…115
謝辞	

第 1 章 序論

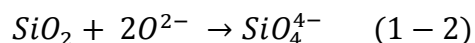
1-1 緒言

1-1-1 シリケート系溶融酸化物の構造

高温酸化物融体は非常に多くの分野で使用されており，その中でも特にシリケート系溶融酸化物は金属製錬プロセス^{1-1, 1-2)}やガラス製造プロセスなど多くの分野で用いられている．シリケート系溶融酸化物は，融体状態で不規則な網目構造を形成していることが広く知られている．この網目構造は，融体中の酸性酸化物(網目形成酸化物，Network Fomer)，塩基性酸化物(網目修飾酸化物，Network Modifier)および両性酸化物から形成される．酸性酸化物，塩基性酸化物および両性酸化物は，以下の式で表される陽イオン酸素間引力 I_i の大小を目安に決められている¹⁻³⁾．

$$I_i = \frac{2Z_i}{(r_i + 1.4)^2} \quad (1-1)$$

ここで， Z_i は酸化物成分 i の陽イオンの電荷数， r_i は酸化物成分 i の陽イオン半径である．また，式中の分子の 2 は，酸素イオンの電荷数を表し，分母の 1.4 は酸素イオン半径[Å]を表している．Fig.1-1 に主要な酸化物について，式(1-1)により計算した陽イオン酸素間引力 I_i と陽イオン半径の関係を示す．ただし， Al_2O_3 および Fe_2O_3 については，4 配位および 6 配位構造を取りうる^{1-4, 1-5)}ため， Al_2O_3 (IV)， Al_2O_3 (VI)， Fe_2O_3 (IV)， Fe_2O_3 (VI)のように記述し，各配位構造を区別して表した．各陽イオンの半径には Shannon が報告した値¹⁻⁶⁾を用いた．一般に， I_i が大きな酸化物は酸性酸化物であり，Fig.1-1 より SiO_2 や B_2O_3 ， P_2O_5 が大きな値となっていることがわかる．これらの酸化物は，以下のように融体中で酸素を受け取ることで錯イオンを形成し，網目構造を形成する．



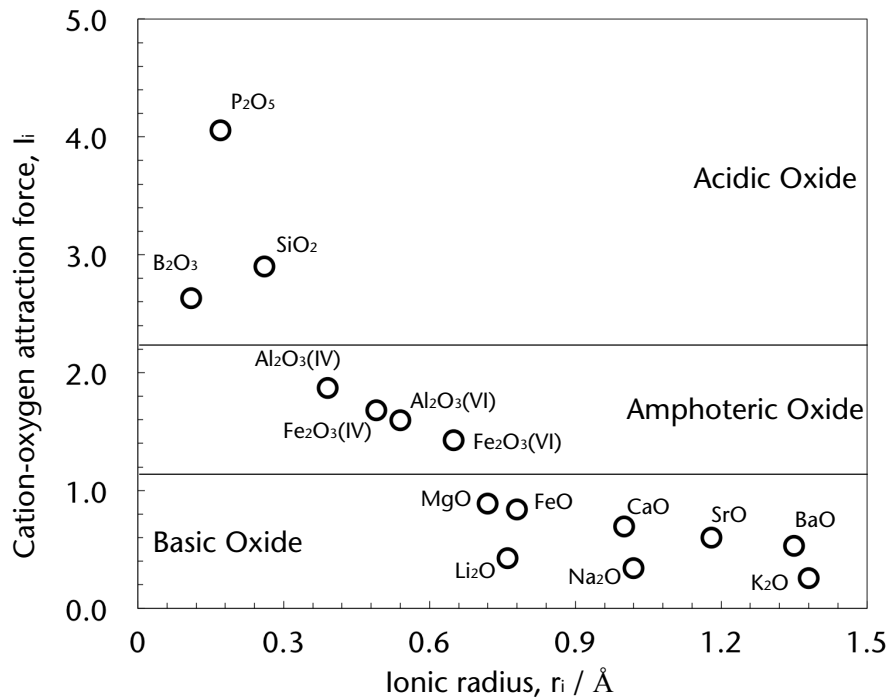
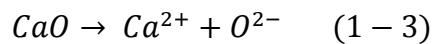


Fig.1-1 The relationship between cation-oxygen attraction force and ionic radius for various oxides.

逆に I_i が小さな酸化物は塩基性酸化物であり， Fig.1-1 より， アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物などが該当する． 塩基性酸化物は以下の式のように酸素を供給し， 網目構造を切断する．



また， I_i が酸性酸化物と塩基性酸化物の中間の値をとっている Al_2O_3 や Fe_2O_3 は両性酸化物と呼ばれ， 融体中では複雑な挙動を示すことが知られている． 例えば Al_2O_3 は， 酸性酸化物が多く存在する酸性融体中では酸素 6 配位(AlO_6)構造となり， 融体中で Network modifier として働くが， 逆に塩基性酸化物が多く存在する塩基性融体中では， 酸素 4 配位(AlO_4)構造となり， 融体中で Network former として挙動する¹⁻⁷⁾． このように融体構造は， 融体中のイオンによる網目構造が形成・切断されることで決定され， 特にシリケート系溶融酸化物においては， Si

を中心として4つの酸素が配位した SiO_4^{4-} 四面体が融体構造に直接関わってくる。ここで、アルカリシリケートの網目構造を模式的に表した図を Fig.1-2 に示す。Fig.1-2 に示すように、シリケート中の酸素は、(1)2つのSiと結合している架橋酸素(Bridging Oxygen, BO), (2)1つのSiに結合しており、網目構造が切断された箇所が存在している非架橋酸素(Non Bridging Oxygen, NBO), および(3)Siと結合していない自由酸素(Free Oxygen)から構成されていることがわかる(自由酸素は SiO_2 量が非常に少ない場合にのみ見られることが知られている)。このような融体構造を知ることは、融体物性の考察とともに、未だ解明されていない現象の理解に大きな役割を果たす。そのため融体の構造は、古くは赤外線分光¹⁻⁸⁾によって、近年ではラマン分光法^{1-9, 1-10)}や核磁気共鳴分光法(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)^{1-11, 1-12)}等を用いて多くの組成や条件で解析され、構造に関するデータがこれまでに蓄積されている。特にNMRによる構造解析は、非常に高精度な解析が可能であり、また分析可能な元素も多く、周囲の環境を含めた分析ができることから、現在最も有力な構造解析手法の一つとなっている。シリケート系溶融酸化物の構造解析を行う場合、 ^{29}Si の核に注目した ^{29}Si NMR測定を行う場合が多い。 ^{29}Si NMR測定を行うことで、 SiO_4^{4-} 四面体1つあたりの非架橋酸素の数を定量できる。NMRは、外部磁場中の試料にパルス(ラジオ波)を与えることで核が励起し、その後、パルスを停止した際に放出するエネルギーを検出し構造解析を行う。このとき、パルスによって傾いた原子核スピンの元の状態に戻るまで待つ¹⁻¹³⁾必要があり、 ^{29}Si のように測定する原子核によっては1試料あたり24時間ほどかかるなどのデメリットも存在する。そのため、NMRのように直接構造を測定する手法の他に、熱力学モデルを用いて、計算により構造を推測した研究¹⁻¹⁴⁾も行われてきた。熱力学モデルは多成分系における各相の自由エネルギーを、系の組成や温度、圧力などの関数で表すものであり、これによって多成分系の平衡状態図の計算や、融体中のイオン同士の結合の種類とその割合などの計算を行う手法である。一方で、推測可能な組成範囲が限られていることも多く、あらゆる系での構造推測は困難であることが知られている¹⁻¹⁵⁾。

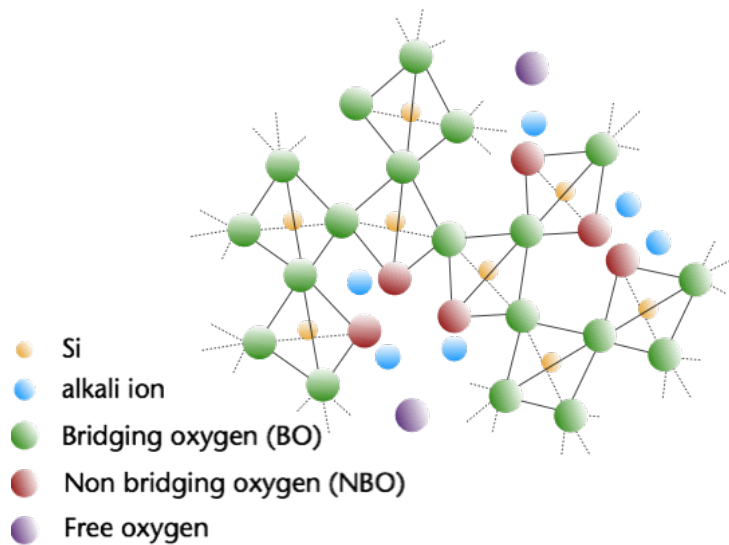


Fig.1-2 Schematic of the network structure of alkali silicate melt.

しかし、熱力学モデルは、コンピュータによる計算によって構造を推測するため、簡便に、かつ短時間で推測が可能であり、これは熱力学モデルの最大の強みの一つである。この「短時間」という熱力学モデルの利点と、「高精度」という直接測定の特長を組み合わせた構造推測手法が確立されれば、より酸化物融体分野に関する知見が深まると考えられる。

酸化物融体の構造についてこれまで述べてきたが、酸化物融体の構造の違いを、従来の手法とは全く異なる測定によって検出できる可能性が、近年の研究によって示唆された。それは、太田らによって報告されたガラスの電気容量を測定することで結晶化を検出する手法¹⁻¹⁶⁾を応用し、各種過冷却融体の電気容量測定によって、融体の結晶化の検出^{1-17~1-19)}や結晶化率の定量化¹⁻²⁰⁾に成功した研究である。これらの研究は、融体の電気容量を測定することで、その結晶化を検出した研究であるが、これらの研究において、均一融体における電気容量の値に、組成によって差が生じていることが明らかになった。例えば Fig.1-3 に、1500°Cにおいて、50SiO₂-50CaO (mol%) (C/S=1)二元系融体を基準とし、そこに10mol%の添加物を加えた場合の電気容量を添加物ごとに示す。Fig.1-3 より、い

ずれの添加物を加えた場合においても、基準の C/S=1 の電気容量より大きくなっていることがわかる。また、アルカリ金属酸化物で比較すると、Li₂O, Na₂O, K₂O の順番で電気容量が大きくなることがわかった。さらに、CaF₂ を添加した場合、電気容量は非常に大きくなることがわかった。このような電気容量の変化は、融体構造を反映したためであると考えられ、この結果は、電気的な測定によって融体構造の違いを検出できることを示唆している。ここで、これまで測定されてきた電気容量は、インピーダンスおよび位相角より算出できるパラメータの一つである。そこで本論文では、インピーダンスという電気容量よりもさらに因数分解が可能なパラメータに焦点を当て、インピーダンス分光法^{1-21, 1-22)}という手法に着目した。

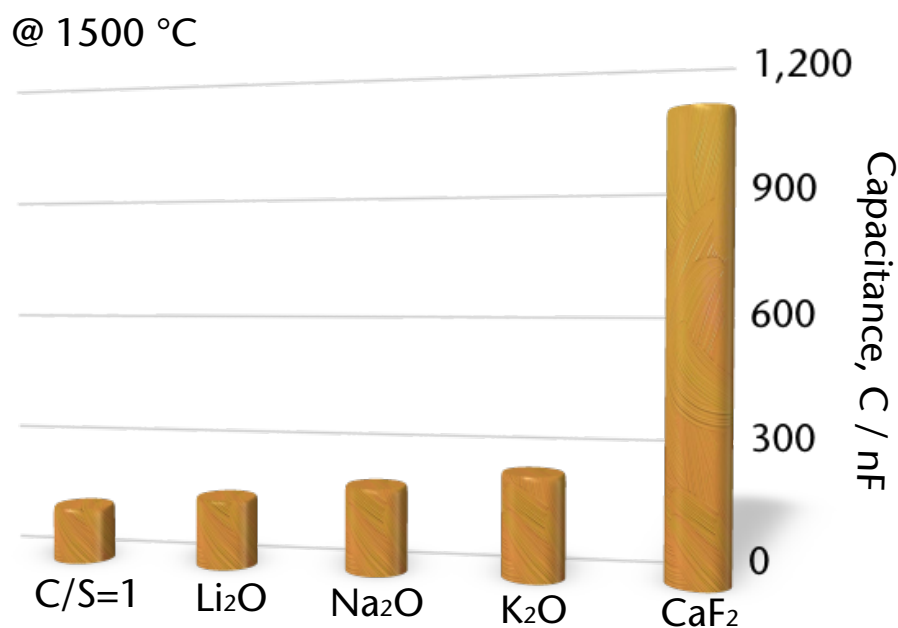


Fig.1-3 Comparison of the electrical capacitance values for 50SiO₂-50CaO (C/S=1) (mol%) based melts with 10 mol% additives at 1500 °C.

1-1-2 インピーダンス分光法

インピーダンス Z は交流回路における印加電圧 V (式(1-4)) および電流 I (式(1-5)) の比であり, 電流の流れの妨げを表すパラメータである. また, 位相角 θ は電圧と電流の位相のずれを表している.

$$V = V_0 \exp(j\omega t) \quad (1-4)$$

$$I = I_0 \exp(j\omega t + \theta) \quad (1-5)$$

$$Z = \frac{V}{I} \quad (1-6)$$

また, インピーダンス分光法とは, 測定物質の電極界面などを含んだ情報を, 周波数を種々に変化させながらインピーダンスを測定し, 得られたデータをスペクトル解析することで得る手法である. 得られたスペクトルはナイキストプロット (Cole-Cole プロット) と呼ばれる. Fig.1-4 にナイキストプロットの一例を示す. ナイキストプロットは, 横軸がインピーダンスの実数部 Z' , 縦軸がインピーダンスの虚数部 Z'' となっており, 以下の式でそれぞれ与えられる.

$$Z' = |Z| \cos\theta \quad (1-7)$$

$$Z'' = |Z| \sin\theta \quad (1-8)$$

ここで, θ は位相角差である. ナイキストプロットは, グラフの右側から左側となるにつれて低周波数側から高周波数側へと向かう.

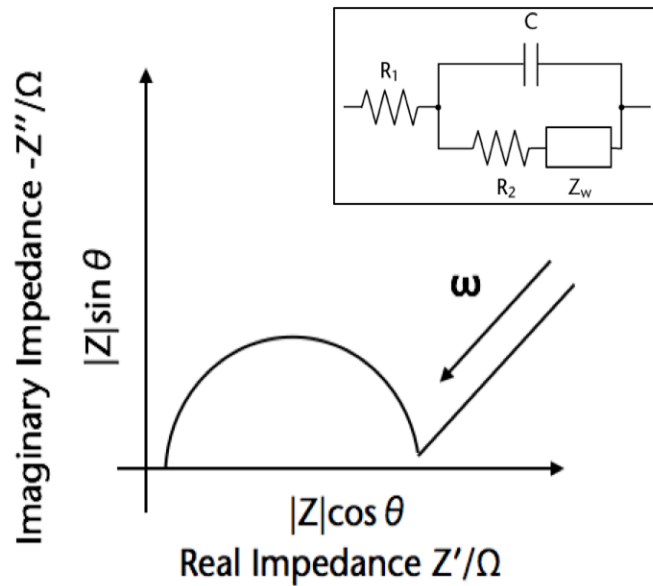


Fig.1-4 A typical example of nyquist plot and its equivalent circuit.

また、一般に、ナイキストプロットはその形状より等価回路¹⁻²³⁾を決定でき、例えば Fig.1-4 のような形状のナイキストプロットは図中の挿入図のような等価回路となることが知られている。Fig.1-5～Fig.1-9 に、その他の形状のナイキストプロットおよび、その等価回路の例をいくつか示す。このような既存の等価回路と実験によって得られたナイキストプロットを見比べ、実験結果に合う適切な等価回路を選択する必要がある。ここで、等価回路とは、電気回路成分を用いて測定対象の電気化学素過程や電極構造を模擬したものであり、等価回路成分の組み合わせで Fig.1-4～Fig.1-9 のように非常に多様に変化する。適切な等価回路を選択後、パラメータフィッティングによって回路内の成分の値を知ることが可能となる。したがって、実験条件を変化させながらナイキストプロットを作成することで、各実験条件の等価回路および等価回路成分を求めることができるため、実験条件が等価回路成分に与える影響を調査することが可能である。また、ナイキストプロットとして、グラフ化することで視覚的に変化を捉えることが可能である点もこの手法の利点である。

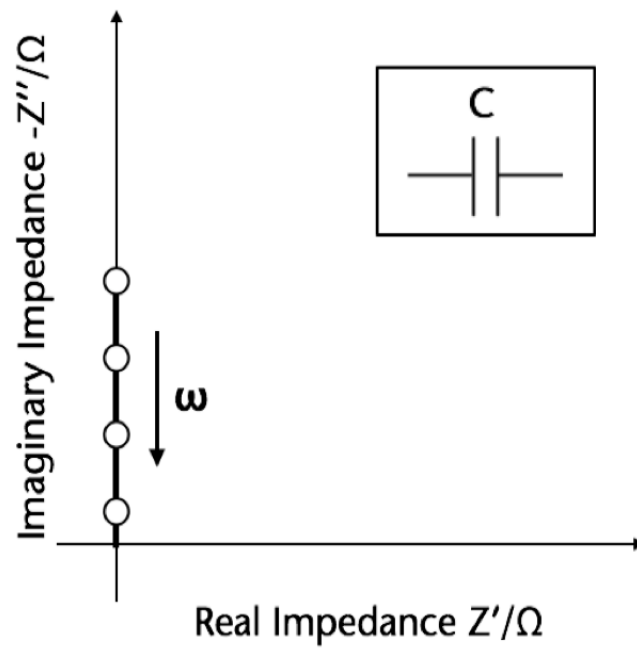


Fig.1-5 A nyquist plot for the equivalent circuit of a capacitance.

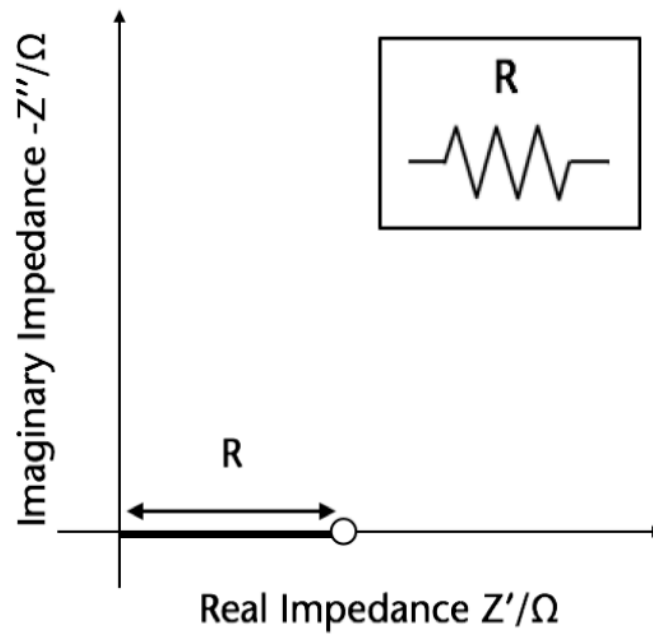


Fig.1-6 A nyquist plot for the equivalent circuit of a resistance.

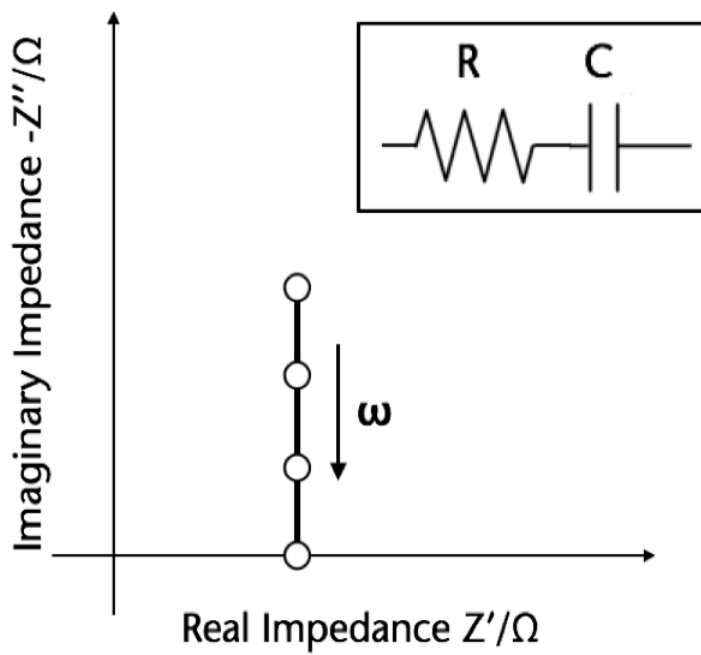


Fig.1-7 A nyquist plot for the equivalent circuit of a resistance and capacitance in series.

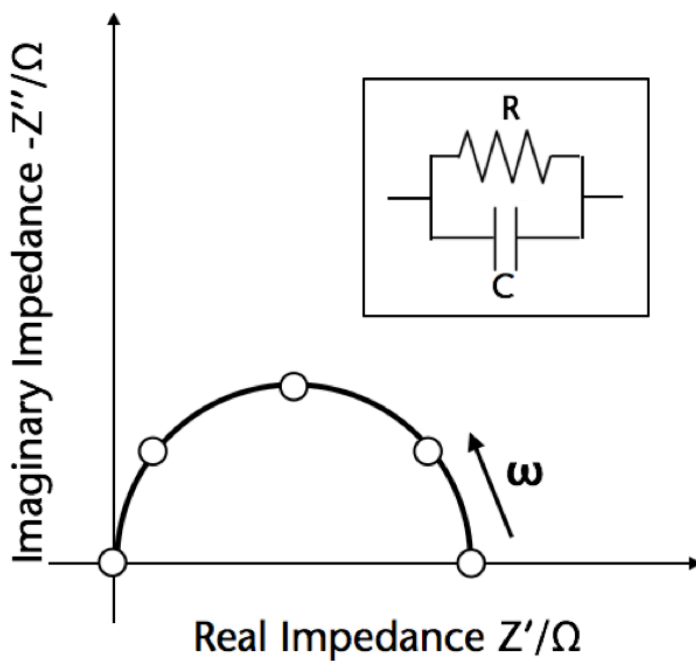


Fig.1-8 A nyquist plot for the equivalent circuit of a resistance and capacitance in parallel.

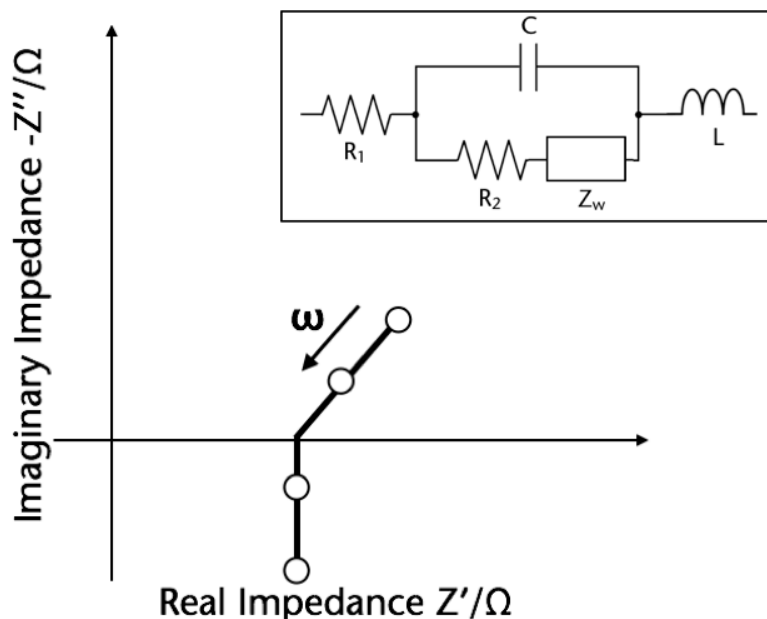


Fig.1-9 A nyquist plot for the equivalent circuit which consists of a resistance, capacitance and inductance.

このインピーダンス分光法は古くからあり，電池性能の劣化に関する研究¹⁻²⁴⁾や食品の品質に関する研究¹⁻²⁵⁾，医療分野での研究¹⁻²⁶⁾など研究分野は多岐にわたっている．また近年， $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系固体ガラス¹⁻²⁷⁾や $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MO}$ ($\text{MO} = \text{FeO}$, or NiO)系融体¹⁻²⁸⁾のインピーダンスおよび位相角差を測定し，ナイキストプロットで表現している研究がある．いずれの研究においても，ガラスおよび酸化物融体の電気伝導度を評価した研究となっているが，両者の研究において大きく異なる点として，ナイキストプロットの形状が挙げられる．固体ガラスの測定によって得られたナイキストプロットは，Fig.1-4のような，半円と直線からなる形状であったが，酸化物融体の測定によって得られたナイキストプロットはFig.1-9のような直線が屈折したグラフとなっていた．Fig.1-4およびFig.1-9中の等価回路を見比べると，後者にはコイル成分が追加されていることがわかる．このコイル成分は測定電極導線のインダクタンス成分であるとされており，おそらくノイズ成分であると考えられる．スラグ融体ではバルク全体がイオンの海でありイオンが動きやすいため，固体ガ

ラスに比べて電気伝導率は非常に大きくなる．そのため，測定試料以外のノイズの影響をより受けやすくなったことで，このようにナイキストプロットの形状に差が生じたと考えられる．そのため，融体のインピーダンス測定を行う際はノイズの影響を限りなく小さくすることが求められるが，正確な測定を行うことができれば，これまでの研究において測定してきた電気容量と比較して，より多くの融体に関する情報をインピーダンス分光法によって得られることが期待できる．

そこで本論文では，電気容量よりもさらに因数分解が可能な値であるインピーダンスに焦点を当て，インピーダンス分光法という直接測定と，熱力学モデルという短時間に構造推測を行うツールを組み合わせることによって短時間かつ高精度に構造を推測することを試みた．

1-2 研究目的

以上述べてきたように，融体の構造解析は現象の理解などに必須ではあるが， ^{29}Si NMR などの構造解析では 24 時間程度の長時間を要することがあるため，より短時間の構造解析手法が求められている．また，NMR やラマン分光法などの直接的構造解析とは異なる，熱力学モデルを用いた構造推測は，比較的短時間で推測が可能であるが，その適用範囲についての制限があるのが現状である．

そこで本研究では，二元系アルカリシリケート系融体 ($\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{or K}$)系) のインピーダンス測定を行い，等価回路解析によって得られた等価回路成分についての評価とそのメカニズムの解明を第一目標とした．また，混合アルカリシリケート系融体 ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ および $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-CaO}$ 系) のインピーダンス測定結果と，NMR による構造解析結果から，未だ解明されていない現象の一つである混合アルカリ効果について着目し，その考察を試みた．さらに，三元系アルミノシリケート系融体 ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ および $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系) についてインピーダンス測定を行い，得られた等価回路成分と熱力学モデルを組み合わせることで構造推測を行うことを目的とした．

本論文は以下に示す 6 章から構成されている。

第 1 章ではシリケート系融体が様々な分野で使用されており、その構造は物性の考察および現象の理解に必須であることから、構造解析の重要性および必要性を述べ、現状の構造解析手法ではしばしば長時間を要するという課題点を明らかにした。また、より短時間に構造推測が可能な熱力学モデルが現在までに報告されてきたが、多くが適用組成に制限があることなど、従来の知見を総括し、現状の課題を明らかにした上で本研究の目的を述べた。

第 2 章では、二元系アルカリシリケート系融体について、インピーダンス測定を行った。また、得られたナイキストプロットの等価回路解析を行い、各等価回路成分に及ぼす融体構造およびアルカリ酸化物の影響について明らかにした。

第 3 章では $\text{SiO}_2\text{-RO-R}'\text{O}$ ($\text{R}, \text{R}'=\text{Na}, \text{K}, \text{or Ca}$)系シリケート系融体について、第 2 章と同様にインピーダンス測定を行い混合アルカリ効果についての考察を、NMR による構造解析結果とともにを行った。

第 4 章では本論文の目的である、インピーダンス測定による融体構造推測を、熱力学モデルの一つであるセルモデルに着目して行った。セルモデルにおける熱力学パラメータと、インピーダンス測定によって得られた等価回路成分との関係を明らかにした。さらにそれらの関係から、熱力学モデルを幅広い組成で適用するために、熱力学パラメータの値を等価回路成分の値から計算できる相関式を作成し、構造推測を行った。この構造推測の結果と、NMR による構造解析結果とを比較し、その推測精度について検証を行った。

第 5 章では、インピーダンス測定による構造推測を、セルモデルとは別の熱力学モデルである Quasichemical model に着目して行った。Quasichemical model における熱力学パラメータと等価回路成分との関係を調査し、それらの相関式を作成した。得られた相関式から構造推測を行い、その推測精度がセルモデルによる構造推測精度より向上していることを明らかにし、本研究における構造推測手法の有効性を示した。

第 6 章では本研究で得られた知見を総括した。

References

- 1-1 R.Yamanaka, K.Ogawa, H.Iritani, and S.Koyama, *ISIJ Int.* 32 (1992) 136.
- 1-2 E.Andersson, and D.Sichen, *Steel Res. Int.*, 80 (2009), 544.
- 1-3 飯田孝道, 喜多善史, 上田満, 森克己, 中島邦彦, *溶融スラグ・ガラスの粘性*, アグネ技術センター, 東京, (2003).
- 1-4 D.E. Day, and G.E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 (1962), 489.
- 1-5 K. Nagata, and M. Hayashi, *J. Non-Cryst. Solids*, 282 (2001), 1.
- 1-6 R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32(1976), 751.
- 1-7 佐々木康, 石井邦宜, *鉄と鋼*, 88 (2002), 419.
- 1-8 J.H. Park, D.J. Min, and H.S. Song, *ISIJ Int.*, 42 (2002), 344.
- 1-9 D.R. Neuville, *Chem. Geol.* 229 (2006) 28.
- 1-10 B. Hehlen, and D.R. Neuville, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 4093.
- 1-11 H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, and T. Yokokawa, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6822.
- 1-12 S. Sukenaga, K. Kanehashi, H. Shibata, N. Saito, and K. Nakashima, *Metall. Mater. Trans. B* 47B (2016) 2177.
- 1-13 T. Watanabe, H. Shimizu, A. Masuda, and H. Saito, *Chem. Lett.*, (1983), 1293.
- 1-14 T. Yokokawa, and K. Niwa, *Trans. JIM*, 10 (1969), 3.
- 1-15 T. Hidayat, D. Shishin, S.A. Decterov, and E. Jak, *CALPHAD*, 56 (2017), 58.
- 1-16 Y. Ohta, M. Kitayama, K. Kaneko, S. Toh, F. Shimizu, and K. Morinaga, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1634.
- 1-17 N. Saito, K. Kusada, S. Sukenaga, Y. Ohta, and K. Nakashima, *ISIJ Int.* 52 (2012) 2123.
- 1-18 Y. Harada, K. Kusada, S. Sukenaga, H. Yamamura, Y. Ueshima, T. Mizoguchi, N. Saito, and K. Nakashima, *ISIJ Int.* 54 (2014) 2071.
- 1-19 Y. Harada, S. Sakaguchi, T. Mizoguchi, N. Saito, and K. Nakashima, *ISIJ Int.* 57 (2017) 1313.

- 1-20 Y. Harada, N. Saito, and K. Nakashima, *ISIJ Int.* 57 (2017) 23.
- 1-21 I.M. Hodge, M.D. Ingram, and A.R. West, *J. Electroanal. Chem.* 74 (1976) 125.
- 1-22 J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, and A.R. West, *Adv. Mat.* 2 (1990) 132.
- 1-23 板垣昌幸, *電気化学インピーダンス法 第二版*, 丸善出版, 東京, (2011).
- 1-24 T. Matsuda, K. Ando, M. Myojin, and D. Imamura, *JARI Research Journal*, (2016), 1.
- 1-25 上野茂昭, *食品と容器*, 58 (2017), 658.
- 1-26 朝倉悠太, サブコタアチュタ, 丸山修, 小阪亮, 山根隆志, 武居昌宏, *可視化情報学会論文集*, 33 (2013), 17.
- 1-27 L.F. Maia, and A.C.M. Rodrigues, *Solid State Ionics*, 168 (2004), 87.
- 1-28 S. Chang-yu, and G. Xing-min, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 21 (2011), 1648.

第 2 章 SiO₂-R₂O (R=Li, Na, or K)系融体のインピーダンス測定

2-1 緒言

シリケート系溶融酸化物は多様な分野・プロセスで用いられており、これら融体の構造や物性^{2-1~2-12)}は、プロセスの高効率化や最適化には不可欠な情報となる。特に融体構造は組成によって著しく変化し、さらに融体物性に大きな影響を与えることから、プロセスを制御する上で非常に重要な因子となる。しかしながら、実プロセスにおいて用いられる溶融酸化物は、非常に複雑な多元系組成であることが多く、このような系における融体構造の報告例は極めて少ない。本研究の目的は第 1 章でも述べたが、酸化物融体のインピーダンスおよび位相角差を測定し、インピーダンス分光法によって、融体構造の推測を行うことであり、将来的には実プロセスで用いられるような多元系の酸化物融体への応用も期待できる。そのためには、インピーダンス分光法によって得られるパラメータが、融体構造に起因した因子から受ける影響を明らかにする必要がある。しかし、酸化物融体のインピーダンス測定をした研究例は非常に少なく、融体構造および融体組成がインピーダンス分光法によって得られるパラメータに与える影響についての知見が不足しているのが現状である。

そこで本章では、インピーダンス測定データの蓄積とともに、それによって得られるパラメータについての理解を深めることを目的とした。そのために、幅広い組成範囲で NMR による融体構造解析がなされている、単純な SiO₂-R₂O(R=Li, Na, or K)系を本章では選択し、インピーダンス測定によって得られたパラメータを、融体構造およびアルカリの種類や量といった観点から系統的に考察することを目的とした。

2-2 実験方法

2-2-1 試料作製

Table2-1 にインピーダンス測定に用いた試料組成を示す。これらの組成は、過去に²⁹Si MAS-NMR によって構造解析がなされている²⁻¹³⁾。特級試薬の SiO₂,

Li₂CO₃, Na₂CO₃ および K₂CO₃(Sigma-Aldrich, Japan)を所定の組成となるよう秤量し、乳鉢を用いて十分に混合した。混合粉末を Pt ルツボに充填し、電気炉にて 1540K の大気下で 30min 熔融した。その後熔融した試料を銅板上に流しだし銅板で挟み込むことで急冷した。得られた急冷ガラスをインピーダンス測定試料として用いた。

Table2-1 The initial compositions (mol%) of the melts employed in this study.

No.	SiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O
1	50.0			50.0
2	66.7			33.3
3	80.0			20.0
4	66.7	33.3		
5	66.7		33.3	

2-2-2 インピーダンス測定装置および測定手順

Fig.2-1 に本研究において使用したインピーダンス測定装置の概略図を示す。加熱系は U 字型の MoSi_2 発熱体を Al_2O_3 製炉心管の周囲に 6 本配置することによって、通常 1873K までの測定が可能である。温度測定は外径 6mm の保護管に挿入した B-type(Pt-6Rh/Pt-30Rh)熱電対をルツボの真横に設置して行った。インピーダンス測定には市販のインピーダンスアナライザー (HIOKI, IM3500, IMPEDANCE ANALYZER) を使用した。

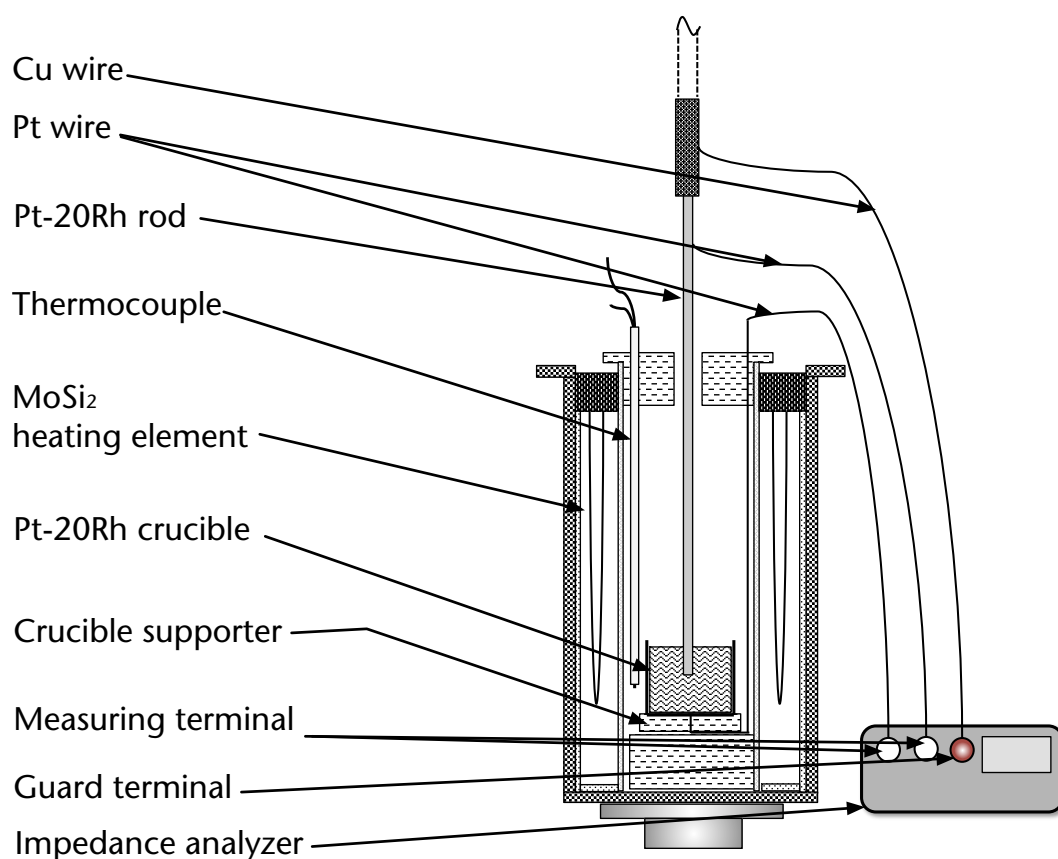


Fig.2-1 Schematic diagram of the furnace of impedance measurement.

先述の手順によって得られた測定用試料をルツボに充填し、炉内に設置後 1540K まで昇温し、180 分保持することで、融体組成・温度の均一化および融体中の気泡のない均一な融体を得た。その後、棒電極（ロッド）をルツボの中心に位置させ、融体の表面から正確に 10mm 浸漬させた。コンタクトマテリアルとして用いている Pt-20mass%Rh 製のルツボおよびロッドのそれぞれに Pt 線を接続し、Pt 線の本端をインピーダンスアナライザーに接続することでルツボ内壁およびロッド間に円筒電極配置の交流回路が形成され、ルツボ内の試料のインピーダンスおよび位相角差を測定できるようになっている。このとき、測定電圧は実効値 1.0V とし、測定周波数を 50Hz から 150kHz までスイープさせて測定した。このとき、ロッドを固定する治具と、インピーダンスアナライザーのガード端子を、銅線を用いて接続した。このガード端子によって、ロッドより上部が接地状態となることで、ルツボ-ロッド間のみで交流回路を形成することが可能となる。

測定によって得られた、各周波数におけるインピーダンスおよび位相角差から、横軸がインピーダンスの実数部である $Z' = |Z| \cos \theta$ 、縦軸がインピーダンスの虚数部である $-Z'' = |Z| \sin \theta$ のグラフを作成した。このとき、 Z はインピーダンス、 θ は位相角差である。ここで横軸がインピーダンスの実数部、縦軸がインピーダンスの虚数部であるグラフは、ナイキストプロット (Cole-Cole プロット) と呼ばれている。ここで、第 1 章にて一例として示した Fig.1-4 のナイキストプロットおよび等価回路について述べる。一般に、半円の左側(高周波数側)と横軸との交点の値は溶液抵抗 R_{sol} であることが知られており、溶液抵抗を融体バルク中の直流抵抗と定義する。また、半円の直径は電荷移動抵抗 R_{ct} と呼ばれるパラメータであることが知られており、この電荷移動抵抗を二重層における電荷の移動抵抗と定義する。また、ナイキストプロットの半円および低周波数側の直線はそれぞれ、二重層容量 C_{dl} および拡散のインピーダンス Z_w によるものであるとされている。ここで、二重層とは電極近傍に存在する外部ヘルムホルツ層および拡散二重層の両方をあわせた領域である。この得られたナイキストプロットを EIS Spectrum Analyzer^{2-14, 2-15)} というソフトを用いてフィッティング法に

よって等価回路解析を行った。このソフトによって、インピーダンスおよび位相角差測定によって得られたナイキストプロットの形状を以下の式(2-1)によってフィッティングし、最適な等価回路パラメータを算出できる。

$$Z = R_{sol} + \frac{1}{j\omega C_{dl} + 1/(R_{ct} + Z_w)} \quad (2-1)$$

2-3 結果および考察

2-3-1 ナイキストプロットおよび等価回路成分に及ぼす K₂O 添加量の影響

Fig.2-2～Fig.2-4 に 1540K における 50.0SiO₂-50.0K₂O, 66.7SiO₂-33.3K₂O および 80.0SiO₂-20.0K₂O (mol%)系融体のインピーダンスおよび位相角差測定によって得られたナイキストプロットを示す。これらのナイキストプロットを、前述の通り EIS Spectrum analyzer で等価回路解析を行った結果、いずれも Fig.2-5 で示す等価回路であることがわかった。Table2-2 に各ナイキストプロットの等価回路解析によって得られた回路成分の値および各組成の ²⁹Si MAS-NMR による構造解析結果から計算した NBO/T の値を示す。ここで NBO/T とは、SiO₄⁴⁻ユニット 1 つあたりの非架橋酸素の数であり、融体の網目構造の大きさを表す指標の一つである²⁻¹⁶⁾。Table2-2 より、添加した K₂O 量が上昇すると NBO/T が上昇することがわかった。

ここで、等価回路中の各成分の値について考察する。例えば、Fig.2-3 中の 66.7SiO₂-33.3K₂O (mol%)のナイキストプロットにおいて、得られた半円の左側と横軸の交点はグラフより、約 4.4 であることがわかる。この値は、R₁ の値と非常に近いことから、等価回路中の R₁ は溶液抵抗 R_{sol} であると考えられる。同様に、Fig.2-3 のナイキストプロットにおいて、半円の直径と R₂ の値が近いことから、等価回路中の R₂ は電荷移動抵抗 R_{ct} であると考えられる。また、C は二重層容量 C_{dl}、Z_w は拡散のインピーダンスであると考えられる。同様の考察が、50.0SiO₂-50.0K₂O および 80.0SiO₂-20.0K₂O (mol%)のナイキストプロットにおい

でも成り立つことがわかった。したがって、等価回路解析によって、その等価回路から溶液抵抗や電荷移動抵抗、電気二重層容量などの成分に分解することが可能であることがわかった。

ここで、得られた等価回路成分のうち、溶液抵抗、電荷移動抵抗および電気二重層容量について着目した。Fig.2-6～Fig.2-8 にそれぞれのパラメータのNBO/T 依存性を表すグラフを示す。

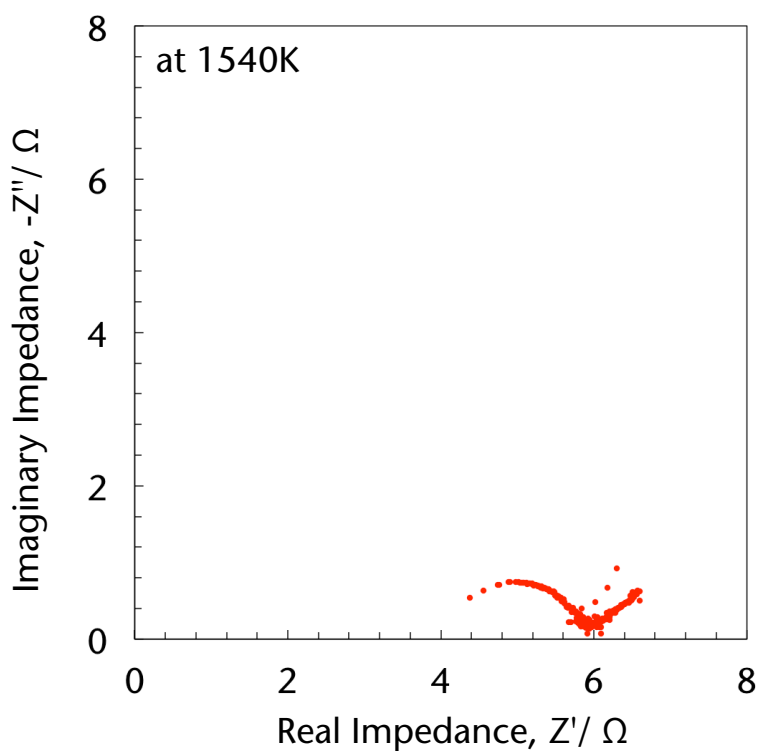


Fig.2-2 Nyquist plot for 50.0SiO₂-50.0K₂O (mol%) at 1540K.

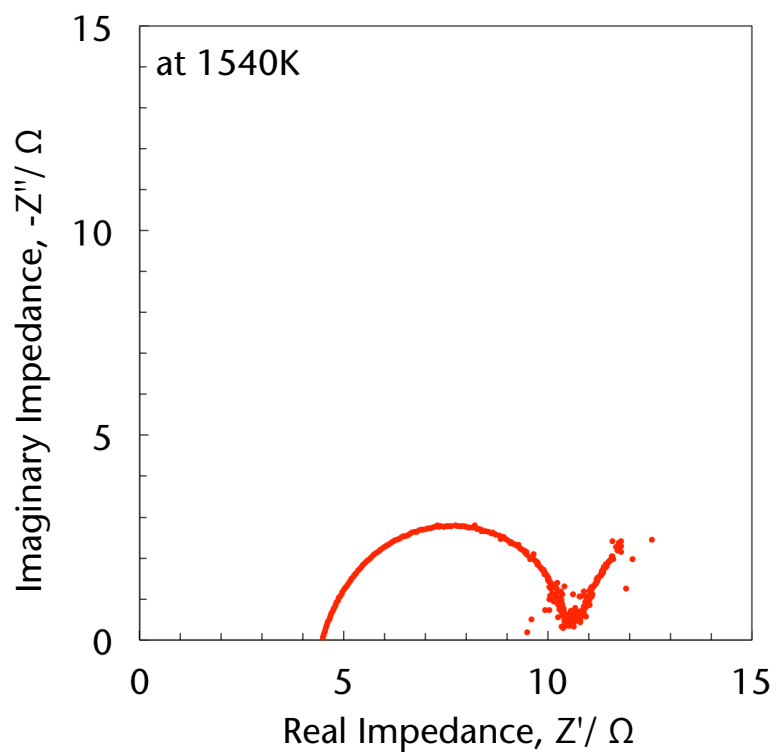


Fig.2-3 Nyquist plot for 66.7SiO₂-33.3K₂O (mol%) at 1540K.

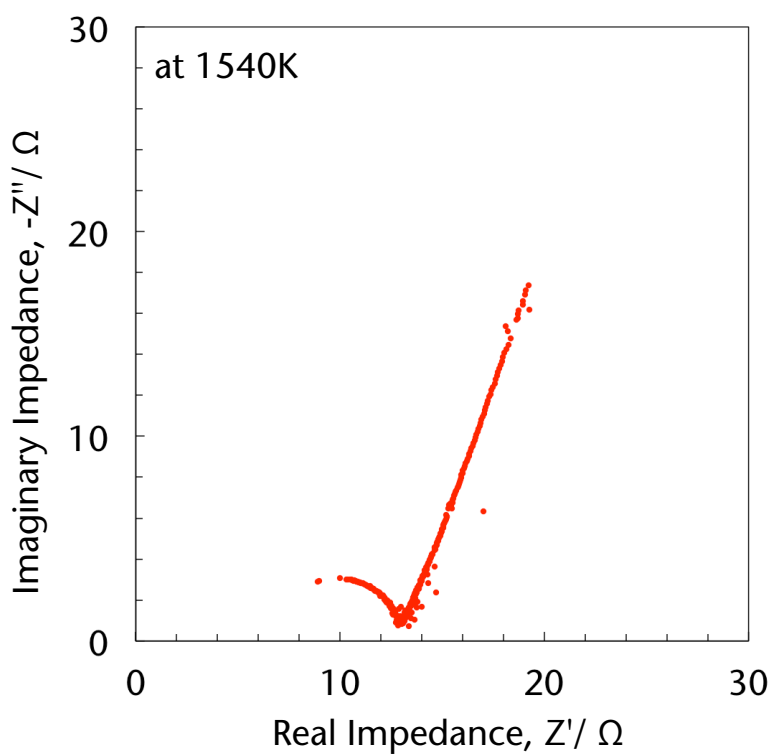


Fig.2-4 Nyquist plot for 80.0SiO₂-20.0K₂O (mol%) at 1540K.

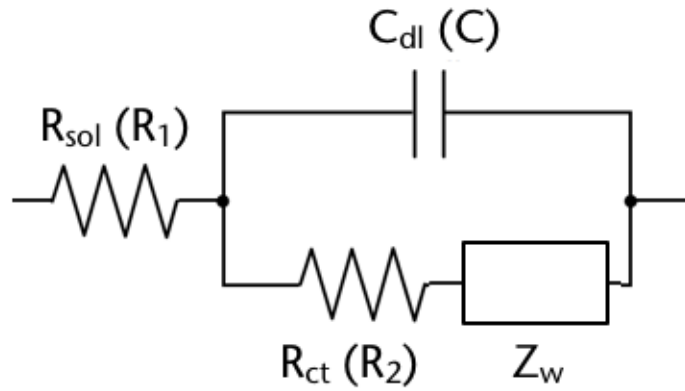


Fig.2-5 Equivalent circuit estimated by fitting method.

Table2-2 The values of equivalent circuit components and NBO/T of the melts with changing amount of K_2O .

No.	$R_{sol} (R_1)$ [Ω]	$R_{ct} (R_2)$ [Ω]	$C_{dl} (C)$ [μF]	Z_w [Ω]	NBO/T
1 (50.0K ₂ O)	4.29	1.52	2.17	12.4	1.98
2 (33.3K ₂ O)	4.37	5.19	0.993	28.7	1.00
3 (20.0K ₂ O)	5.47	6.52	0.226	144	0.51

この NBO/T と、インピーダンス測定によって得られたデータとの比較を行うことで融体構造と交流電場特性の関係を調査することが可能となる。まず、Fig.2-6 の溶液抵抗と NBO/T との関係について、NBO/T の増加、つまり K_2O 添加量が増加することによって溶液抵抗は減少することがわかった。これは、電荷キャリアである K^+ の量が上昇したためであると考えられる。次に電荷移動抵抗について、電荷移動抵抗は NBO/T が増加すると減少した。ここで、Fig.2-9(a) に添加するアルカリの量による二重層厚さの変化の模式図を示す。Fig.2-9(a) より、 K^+ の量が増えることによって二重層厚さが減少することがわかる。これは、水溶液系において、電解質として添加した NaCl 量を変化させた場合の二重層厚さを XPS によって直接測定した研究²⁻¹⁷⁾があり、それによると、NaCl 量が増加することで電極表面の電荷密度が上昇するため、Gouy-Chapman-Stern モデルによって二重層厚さが減少したと報告している。また、モンテカルロ法によって熔融塩の二重層厚さを計算した研究²⁻¹⁸⁾があり、この研究では、電極表面において電気的中性を保つために必要な二重層厚さを、ポワソン-ボルツマンの方程式を用いてシミュレーションしている。この研究によって、バルク中の塩濃度の上昇に伴い二重層厚さが減少することが明らかとなった。したがって融体においても、 K^+ 量の増加によって二重層厚さが減少したことで、電荷が移動するべき距離が小さくなったため、電荷移動抵抗が減少したと考えられる。次に二重層容量について、二重層容量は、NBO/T が増加すると上昇することがわかった。Fig.2-9(b) にアルカリ添加によるシリケートの網目構造の変化を模式的に表した図を示す。これは一般に、シリケートに Network Modifier として働くアルカリなどを添加すると、Fig.2-9 (b) に示すように、シリケートの網目構造が切断され、 SiO_4 ユニットが小さくなることが知られている。網目構造が切断されることで、 SiO_4 ユニット一つ一つが小さくなり、外部電場による回転・移動運動が容易になると考えられる。また、二重層容量は、電極近傍における溶媒の分極に依存するとされており、分極が大きいほど二重層容量も大きくなることが報告されている²⁻¹⁹⁾。したがって、 SiO_4 ユニットの外部電場による回転・移動運動に起因した配向分極²⁻²⁰⁾が大きくなったことで、二重層容量が NBO/T の増加に伴って

上昇したと考えられる。また、同時に K^+ の量が上昇するため、 K^+ による界面分極²⁻²¹⁾も上昇したこと、および二重層厚さが減少したことによっても二重層容量が増加したと考えられる。

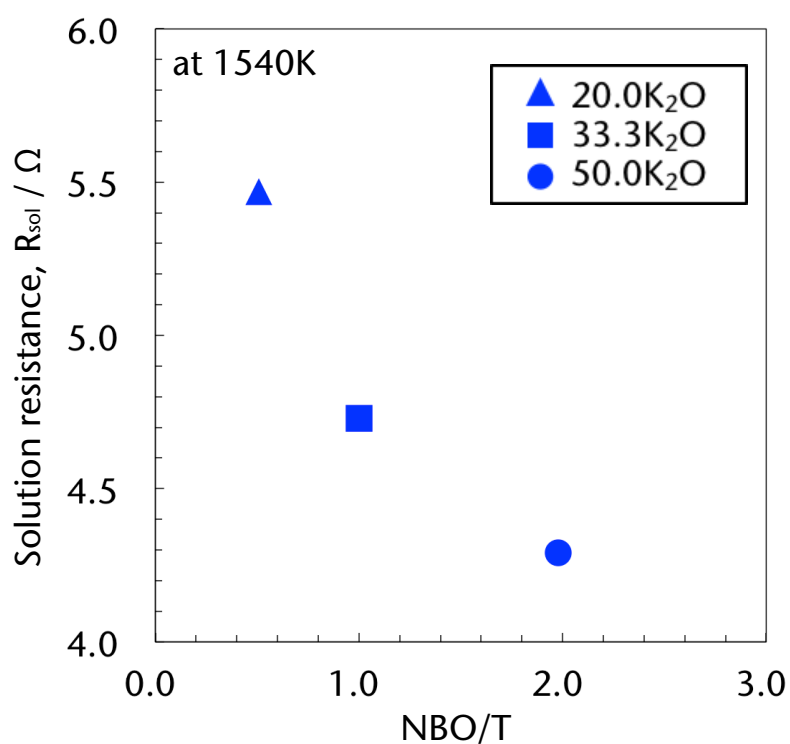


Fig.2-6 Relationship between solution resistance and NBO/T for SiO_2-K_2O system at 1540K.

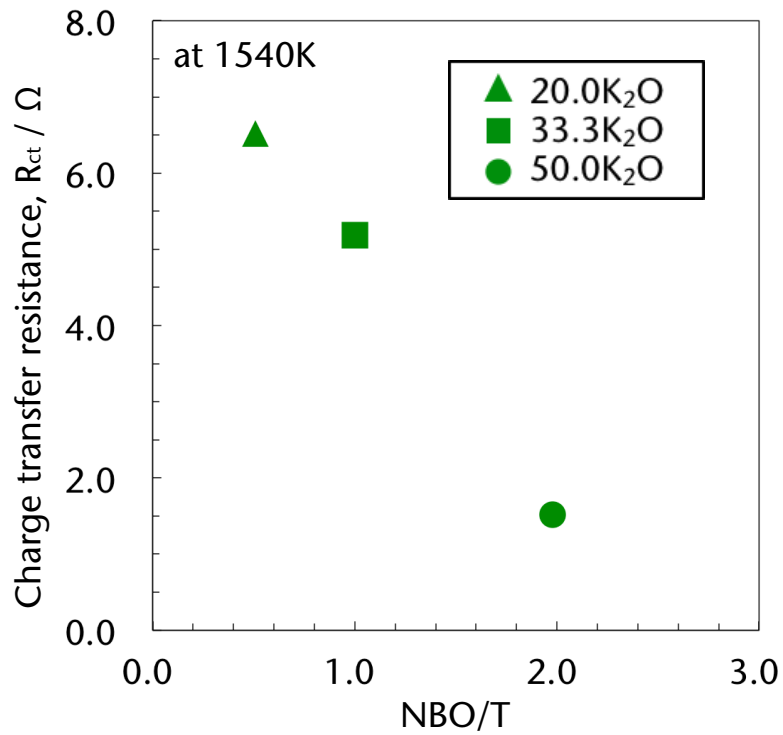


Fig.2-7 Relationship between charge transfer resistance and NBO/T for SiO₂-K₂O system at 1540K.

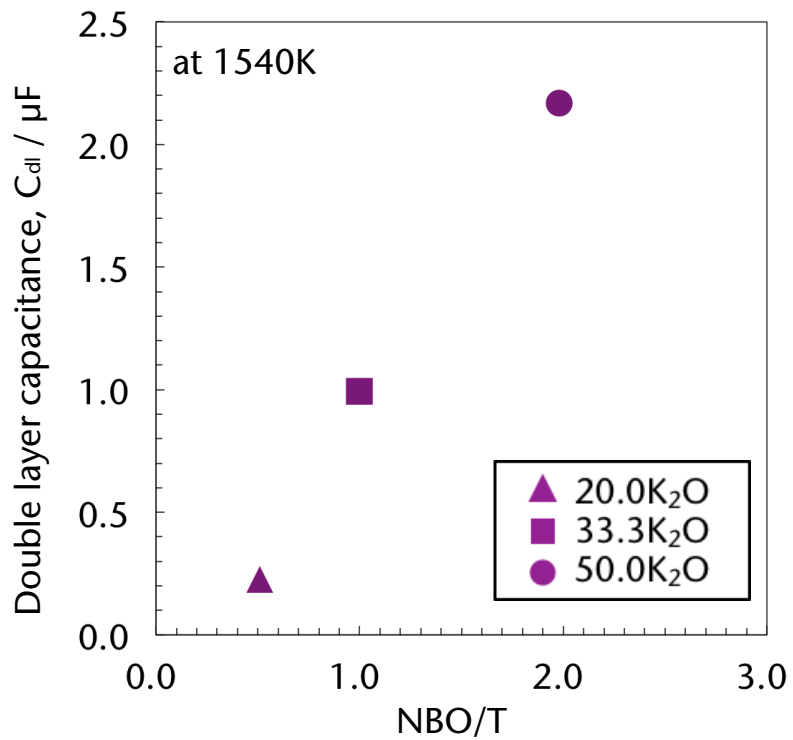


Fig.2-8 Relationship double layer capacitance and NBO/T for SiO₂-K₂O system at 1540K.

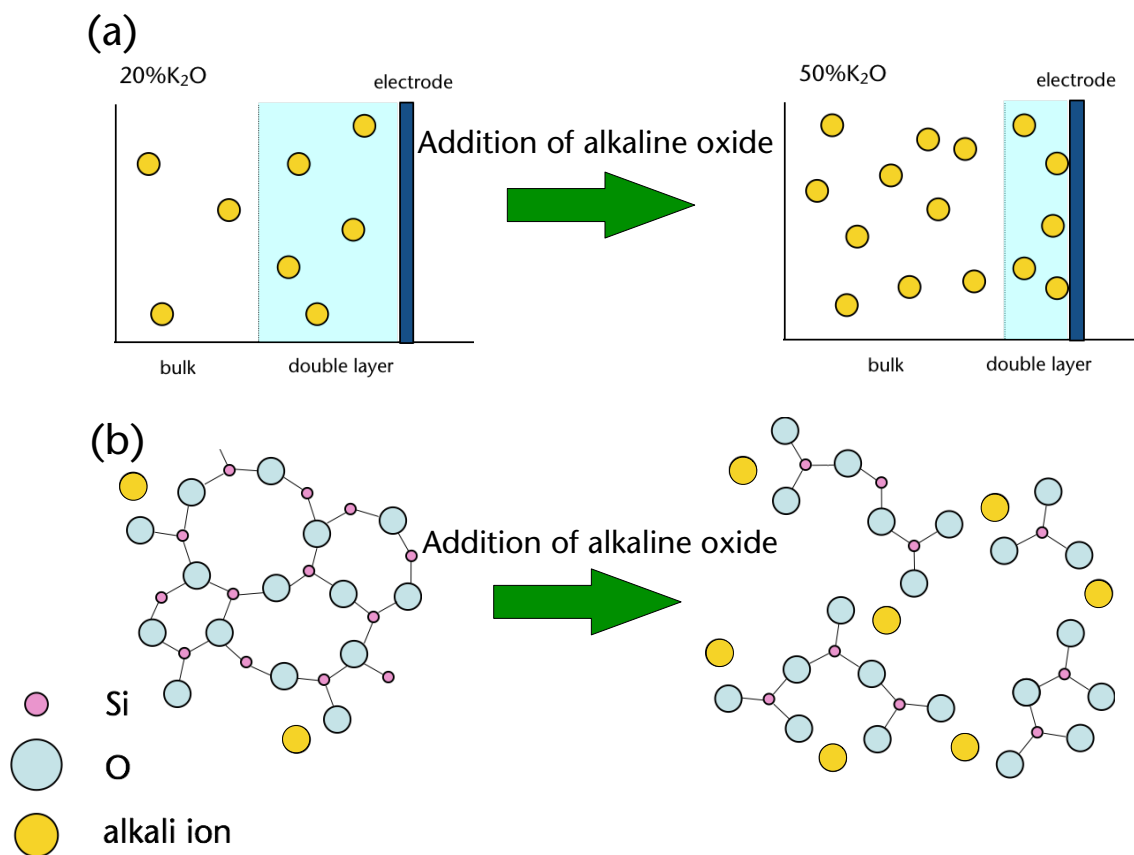


Fig.2-9 Schematic illustrations of the effects of the addition of alkaline oxide on (a) double layer thickness and (b) network structure of the silicate melt.

2-3-2 ナイキストプロットおよび等価回路成分に及ぼすアルカリ酸化物の影響

Fig.2-10およびFig.2-11に66.7SiO₂-33.3Li₂Oおよび66.7SiO₂-33.3Na₂O (mol%)のナイキストプロットを示す. Fig.2-10に示した66.7SiO₂-33.3Li₂O系についてのナイキストプロットの半円部分が小さかったため、拡大したグラフを挿入図に示した. Fig.2-3, Fig.2-10およびFig.2-11より、得られたナイキストプロットの半円は、Li₂O, Na₂O, K₂Oの順番で大きくなっていることがわかる. これらのナイキストプロットも先述と同様に等価回路解析を行った結果、Fig.2-5に示す等価回路であることがわかった. Table2-3に各ナイキストプロットの等価回路解析によって得られた回路成分の値およびNBO/Tの値を示す. 2-3-1の考察と同様に溶液抵抗、電荷移動抵抗および電気二重層容量について着目した. Fig.2-12(a)に溶液抵抗とNBO/Tの関係を表したグラフを示す. まず溶液抵抗について、溶液抵抗は、NBO/Tが上昇すると大きくなったことがわかるが、これは、2-3-1で述べたNBO/Tの変化に対する溶液抵抗の変化の傾向とは逆である. ここで、Fig.2-12(b)にイオン半径に対する溶液抵抗の変化を示す. Fig.2-12(b)よりイオン半径が大きくなるにつれて溶液抵抗が増加していることがわかる. 芦塚ら^{2-22, 2-23})は、本研究と近い組成である60SiO₂-40R₂O (mol%) (R=Li, Na or K)について、1473Kにおいて電気抵抗率を測定している. これによると、電気抵抗率はLi, Na, Kの順番で大きくなることがわかっている. つまり、今回の溶液抵抗のイオン半径に対する変化の傾向は、文献の電気抵抗率の順番と同じ傾向を示したことがわかった. ここで、融体中での移動度はLi⁺, Na⁺, K⁺の順番で小さくなることが知られている²⁻²⁴). そのため、融体中で最も動きやすいLiが存在している組成において溶液抵抗が最も小さくなり、Na, Kの順番で大きくなったと考えられる. したがって今回の系においては、NBO/Tのわずかな差に比べて、アルカリイオン半径の差がより支配的になってパラメータが変化したと考えられる. ゆえに以降は、アルカリ金属酸化物の影響についてはイオン半径で比較、考察を行った. Fig.2-13およびFig.2-14に電荷移動抵抗および電気二重層容量のイオン半径の依存性を表すグラフを示す. Fig.2-13より、電荷移動抵抗は、イオン半径が増加すると上昇したことがわかった. また、Fig.2-15(a)に、Li⁺と

K^+ を例として、アルカリイオン半径の違いによる二重層厚さの変化の模式図を示す。Fig.2-15(a)で示した通り、イオン半径が大きな K^+ において Li^+ よりも二重層が大きくなることが知られている²⁻²⁵⁾。また、二重層の厚さが大きくなることによって電荷移動抵抗が大きくなることが知られている²⁻²⁶⁾。したがって、二重層が大きくなった K_2O 添加組成において電荷移動抵抗が大きくなったと考えられる。最後に、二重層容量について、Fig.2-14より、電気二重層容量はイオン半径が上昇すると減少したことがわかった。ここで、先述の通り融体中での移動度は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の順番で小さくなることから、この順番で界面分極が小さくなると考えられる。また、アルカリを添加した組成について、いずれも SiO_2 量は一定であるから融体構造に大きな差はないと考えられる。したがってこの電気容量の変化は、アルカリイオンによる界面分極の違いによって引き起こされたと考えられる。この界面分極の違いを、 Li_2O および K_2O を例としてFig.2-15(b)に示すが、Fig.2-15(b)より、イオン半径が大きな K^+ イオンの方が、イオン半径が小さな Li^+ イオンに比べて、外部電場による移動（界面分極）が小さいことがわかる。これは先述の通り、融体中での移動度が Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の順番で小さくなることが知られており、これによって Li^+ に比べて K^+ の界面分極が小さくなり、二重層容量が添加したアルカリイオン半径の上昇に伴い減少したと考えられる。2-3-1の K_2O 量の電気二重層容量の考察と合わせると、本研究における電気二重層容量は、配向分極よりも、界面分極の寄与が大きいと考えられ、これはアルカリカチオンの融体中での移動度の差に起因すると考えられる。

Table2-3 The values of equivalent circuit components and NBO/T of the melts with changing alkali oxides.

No.	R_{sol} [Ω]	R_{ct} [Ω]	C_{dl} [μF]	Z_w [Ω]	NBO/T
4 (Li_2O)	4.10	0.437	16.4	18.8	0.93
5 (Na_2O)	4.35	2.88	1.69	16.8	0.99
2 (K_2O)	4.73	5.19	0.993	28.7	1.00

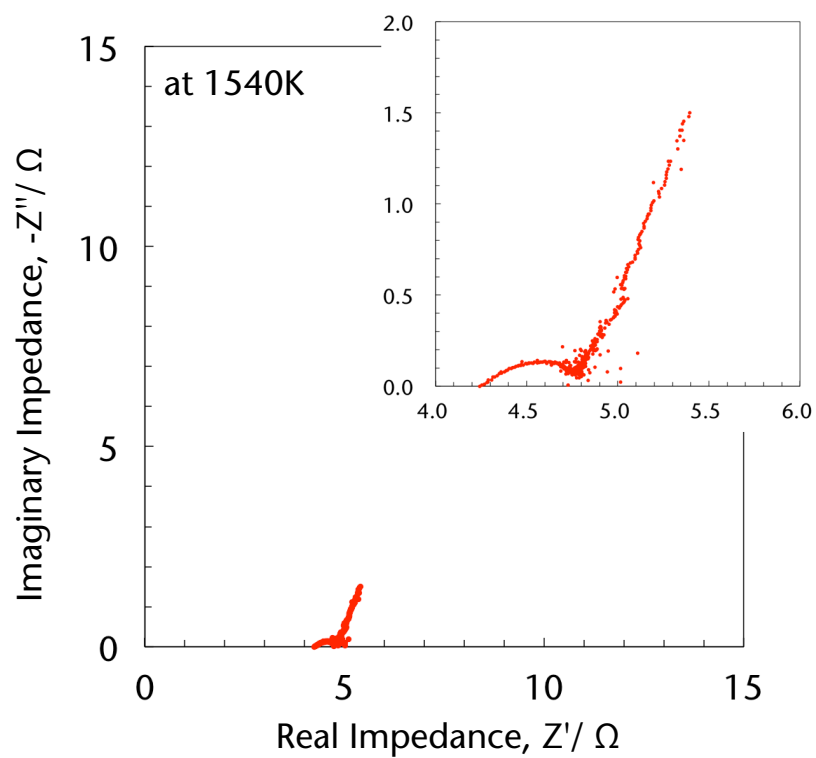


Fig.2-10 Nyquist plot for 66.7SiO₂-33.3Li₂O (mol%), and the enlarged nyquist plot (inset) at 1540K.

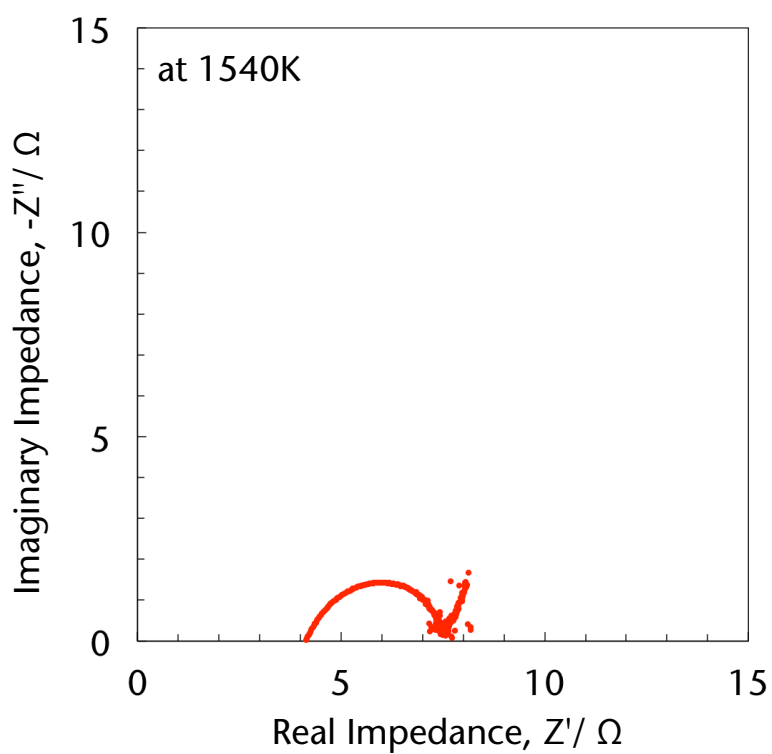


Fig.2-11 Nyquist plot for 66.7SiO₂-33.3Na₂O (mol%) at 1540K.

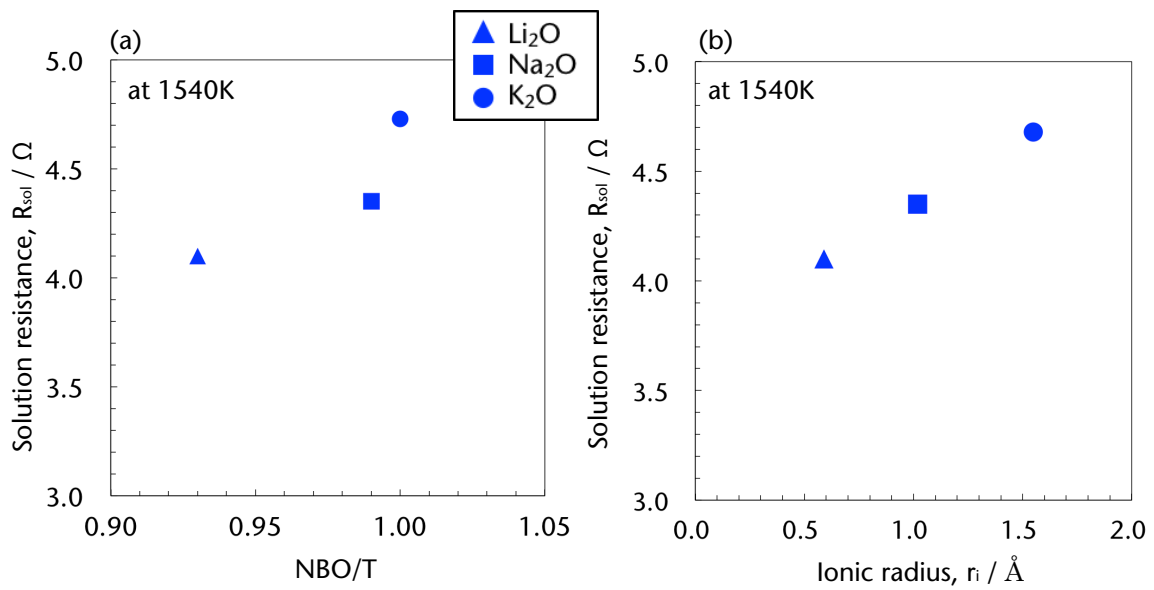


Fig.2-12 Relationship between the solution resistance and (a) NBO/T and (b) ionic radius of alkali ions at 1540K.

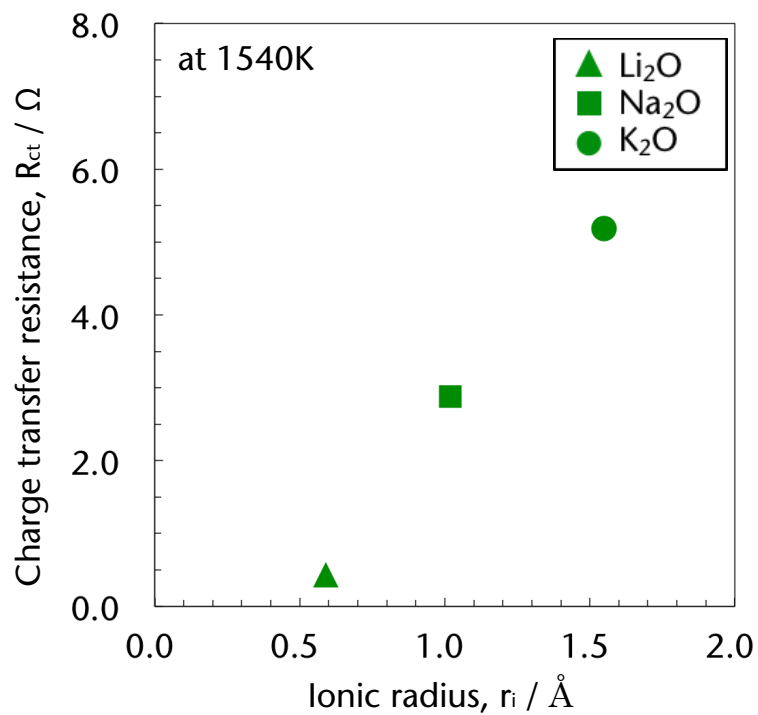


Fig.2-13 Relationship between the charge transfer resistance and ionic radius of alkali ions at 1540K.

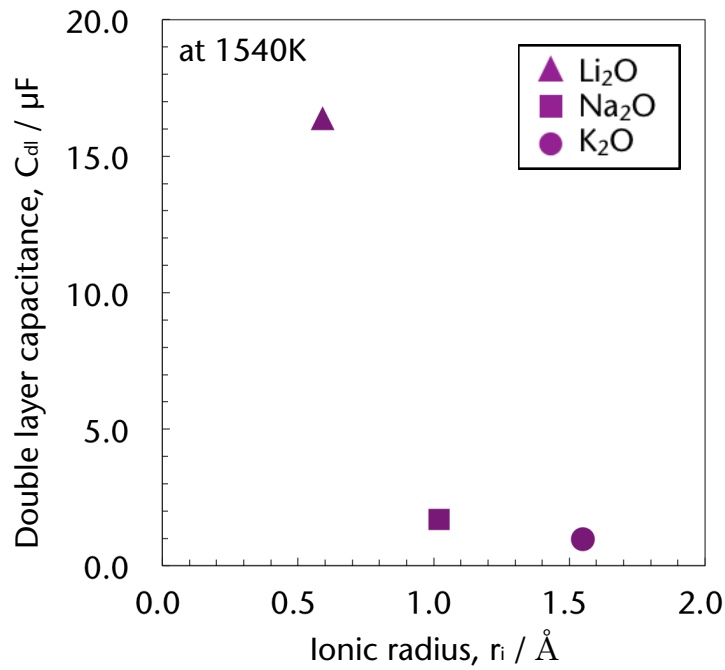


Fig.2-14 Relationship between double layer capacitance and ionic radius of alkali ions at 1540K.

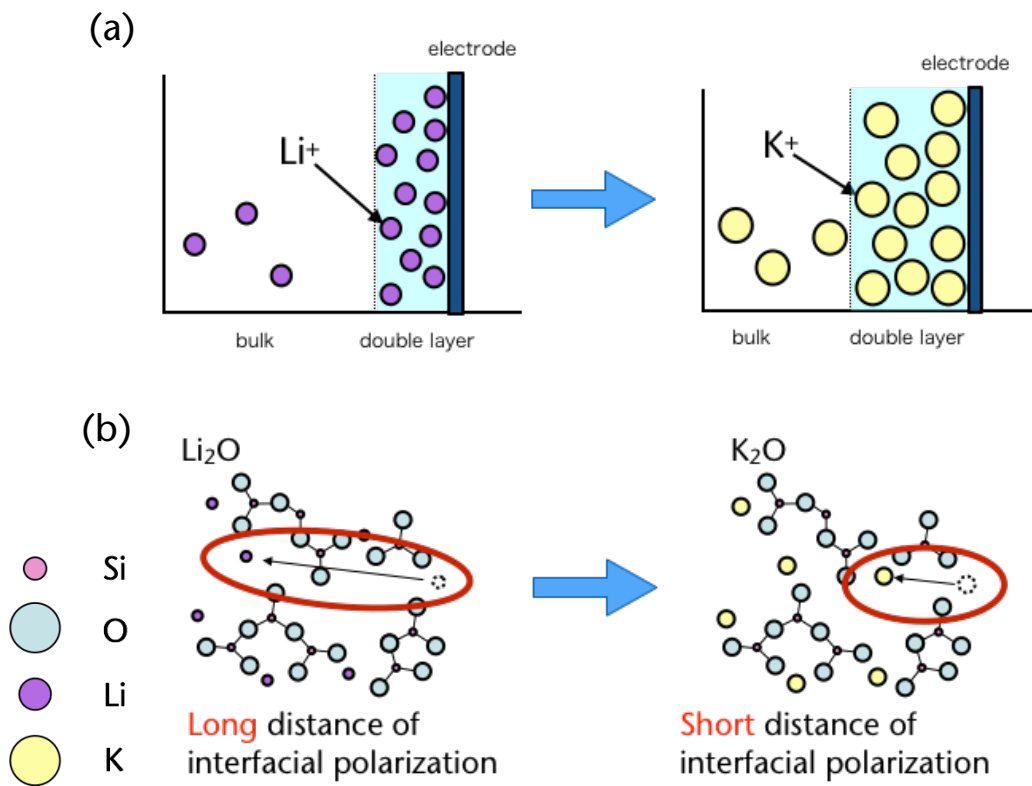


Fig.2-15 Schematic illustrations of the effects of the kind of alkaline oxide addition on (a) the double layer thickness and (b) interfacial polarization.

2-4 結言

SiO₂-R₂O (R=Li, Na, or K)系融体のインピーダンスおよび位相角差の測定によって得られたナイキストプロットを等価回路解析することで、溶液抵抗、電荷移動抵抗、二重層容量および拡散のインピーダンスに分解できることがわかり、これらは融体組成および融体構造の影響を受けて変化することがわかった。また、これらの等価回路成分のうち溶液抵抗、電荷移動抵抗および二重層容量に着目すると、アルカリ金属酸化物の添加量が上昇するほど、溶液抵抗および電荷移動抵抗は減少し、二重層容量は増加することがわかった。これは、融体中における電荷キャリア量の変化や、アルカリ金属酸化物添加量の変化に伴う二重層厚さの変化、さらにはシリケートネットワークの大きさなどによって変化することが明らかとなった。また、同添加量条件において、アルカリ金属酸化物の種類を変化させることで、溶液抵抗が融体中でのイオンの移動度にも影響を受けること、二重層容量は今回の組成においては融体中での配向分極に比べて界面分極の寄与が大きくなることが明らかとなった。

References

- 2-1 D. Elwell, P. Capper and C.M. Lawrence, *J. Crys. Growth* 24/25 (1974) 651.
- 2-2 H.Y. Chang, T.F. Lee and T. Ejima, *Trans. ISIJ* 27 (1987) 797.
- 2-3 K.C. Mills, *ISIJ Int.* 33 (1993) 148.
- 2-4 L.W. Coughanour, L. Shartsis and H.F. Shermer, *J. Am. Ceram. Soc.* 41 (1958) 324.
- 2-5 S. Hara and K. Ogino, *Can. Metall. Quart.* 20 (1981) 113.
- 2-6 H. Kania, K. Nowacki and T. Lis, *Metalurgija* 52 (2013) 204.
- 2-7 M. Askari and A.M. Cameron, *Can. Metall. Quart.* 30 (1991) 207.
- 2-8 P. Vadasz, M. Havlik and V. Danek, *Can. Metall. Quart.* 39 (2000) 143.
- 2-9 E.J. Jung and D.J. Min, *Steel Res. Int.* 83 (2012) 705.
- 2-10 A. Nagashima, *Int. J. Theor. Phys.* 11 (1990) 417.
- 2-11 M. Hayashi, H. Ishii, M. Susa, H. Fukuyama and K. Nagata, *Phys. Chem. Glass.* 42 (2001) 6.
- 2-12 Y. Kang, J. Lee and K. Morita, *Metall. Mater. Trans. B* 44B (2013) 1321.
- 2-13 H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, and T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 127 (1991), 53.
- 2-14 B.C. Riggs, G.E. Plopper, J.L. Paluh, T.B. Phamduy, D.T. Corr and D.B. Chrisey, *Proc. of SPIE*, 8371 (2012) 83711F.
- 2-15 A.P. Sandoval, J.M. Feliu, R.M. Torresi and M.F.S. Herrera, *RSC Adv.*, 4 (2014) 3383.
- 2-16 B.O. Mysen, D. Virgo, and F.A. Seifert, *American Mineralogist*, 70 (1985), 88.
- 2-17 M.A. Brown, A. Goel, and Z. Abbas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 (2016), 3790.
- 2-18 G.G. Garcia, E.G. Tovar, M.C. Paez, J. Ktos, and S. Lamperski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 (2018), 262.
- 2-19 K. Aoki, *Review of Polarography*, 61 (2015), 33.
- 2-20 K. Shimoda, *Physics Education Society of Japan*, 88 (2005), 1634.
- 2-21 大里齊, 高周波誘電体, シーエムシー出版, (2001).

- 2-22 M. Ashizuka and M. Ohtani, *J. Japan Inst. Metall. Mater.* 33 (1969) 498.
- 2-23 M. Ashizuka, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 97 (1989) 489.
- 2-24 F.M. Richter, A.M. Davis, D.J. DePaolo and E.B. Watson, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 67 (2003) 3905.
- 2-25 A.P. Chernyshev, and N.F. Uvarov, *Mater. Chem. Phys.*, 182 (2016), 1.
- 2-26 W. Zhang, J. Ma, P. Wang, Z. Wang, F. Shi, and H. Liu, *J. Membrane Sci.*, 502 (2016), 37.

第3章 SiO₂-RO-R'O (R, R'= Na, K, or Ca)系融体のインピーダンス測定

3-1 緒言

学術的にも実プロセスの面からも重要である混合アルカリ効果(Mixed Alkaline Effect, MAE)^{3-1~3-3}と呼ばれる現象は、これまでに多くの研究者によって報告されてきた。この現象は、異なる種類のアルカリ(アルカリ土類)が混合した場合に見られる現象であり、粘度³⁻⁴や電気伝導率^{3-5, 3-6}といった様々な物性値が、組成に対する加成性からずれる現象である。例えば、ガラスの電気抵抗率はアルカリイオンが共存、つまりアルカリの混合によって劇的に変化する。この現象は Mazurin らによって最初に報告された³⁻⁷。彼らの報告によると、アルカリを混合することで電気抵抗率は著しく増加し、27~40mol%のアルカリを含んだナトリウム-カリウムシリケート系においては、およそナトリウムとカリウムを1:1に含む組成で極大を示すことを明らかにした。このような特異な現象を引き起こす混合アルカリ効果は、その後多くの研究がなされ、いくつかのレビューも出された^{3-8, 3-9}。しかしながら、これらの混合アルカリ組成において、ガラスの物性を支配する大きな要因の一つである融体構造解析結果の報告例は多いとは言えず、また、依然として混合アルカリ効果のメカニズムは明確にされていないのが現状である。

また、一般的に熔融酸化物が使用されているプロセスを考えると、使用する熔融酸化物は混合アルカリ組成であることが多く、また、過冷却状態で使用されることも少なくない。過冷却状態では、熱力学的に不安定な状態にあるため、融体の物性にも影響を及ぼすことも考えられる。そこで本章では、混合アルカリシリケート組成を選択し、²⁹Si MAS-NMR による構造解析と、過冷却状態も含めた幅広い温度範囲でのインピーダンス測定結果から混合アルカリ効果について考察を行うことを目的とした。

3-2 実験方法

3-2-1 ^{29}Si MAS-NMR 測定手順

Table3-1 に本章で使用した試料組成を示す. Table3-1 中において, $66.7\text{SiO}_2\text{-}26.64\text{RO-}6.66\text{R}'\text{O}$, $66.7\text{SiO}_2\text{-}16.65\text{RO-}16.65\text{R}'\text{O}$ および $66.7\text{SiO}_2\text{-}6.66\text{RO-}26.64\text{R}'\text{O}$ (R, R'=Na, K, or Ca) (mol%)について簡略のためそれぞれ 4R1R', 1R1R'および 1R4R'と表している. 以下この表記で各組成を表す. これらの組成については, 構造解析を行った文献が存在しないため, 新たに構造解析を行う必要がある. ここで, NMR は特定の原子核に着目し, その近接原子を含めた局所構造を得ることが可能な構造解析手法の一つであり, 非常に高精度な解析が可能であることから本研究では ^{29}Si MAS-NMR による構造解析を行った.

Table3-1 に示した組成について, 所定の組成となるよう SiO_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 および CaCO_3 (Sigma Aldrich, Japan)を秤量し, 乳鉢を用いて十分に混合した.

Table3-1 The initial compositions (mol%) of the melts employed in this study.

	SiO₂	Na₂O	K₂O	CaO
4Na1K	66.7	26.64	6.66	
1Na1K	66.7	16.65	16.65	
1Na4K	66.7	6.66	26.64	
4Na1Ca	66.7	26.64		6.66
1Na1Ca	66.7	16.65		16.65
1Na4Ca	66.7	6.66		26.64
4K1Ca	66.7		26.64	6.66
1K1Ca	66.7		16.65	16.65
1K4Ca	66.7		6.66	26.64

混合粉末を Pt ルツボに充填し、電気炉にて 1540K の大気下で 30min 熔融した (1Na4Ca および 1K4Ca については液相線温度が 1540K よりも高いため、1650K で 30min 熔融させ、その後 1540K まで冷却・保持後急冷した)。その後熔融した試料を銅板上に流しだし銅板で挟み込んで急冷することで、 ^{29}Si MAS-NMR 測定用試料の作製を行った。このとき各組成に、0.1wt%の Fe_2O_3 を添加した。これは NMR の測定原理より、試料に磁場を与え傾いた原子核スピンのもとに戻るまでにある時間(緩和時間)がかかることが知られているが、特に今回測定した ^{29}Si の緩和時間は非常に長いことが知られている³⁻¹⁰⁾。この緩和時間は、試料に微量の常磁性体を添加することで、その磁性体がスピン拡散の起点となって緩和を促進させることが知られている³⁻¹¹⁾。そこで本研究では、常磁性体の一つである Fe_2O_3 を 0.1wt% 添加し、緩和時間の短縮を図っている。NMR 測定には JNM-ECA400(磁場強度：9.39 T, 共鳴周波数：79.4 MHz)を用いた。ガラス粉末を ZrO_2 製の ϕ 4.0 mm MAS プローブに充填し、15 kHz で回転させた。また、Single 45° パルス測定で 8192 回繰り返して測定を行った。緩和時間は 10 s とし、このとき十分にピーク強度が得られることを確認した。なお、 ^{29}Si の化学シフト補正用標準試料には、TMS(tetramethylsilane, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)を用いた。得られたスペクトルを、ガウス関数によってピーク分離を行った。このとき、 Q_n ($n=4, 3, \text{ or } 2$) (n は SiO_4^{4-} ユニット一つあたりの架橋酸素の数を表す) のピークで分離し、そのピーク面積割合から各 Q_n の存在割合を定量した。

3-2-2 インピーダンス測定試料作製および測定条件

試料作製は 3-2-1 で述べた手順で行った。このとき、 ^{29}Si の緩和時間短縮のために添加した 0.1wt% Fe_2O_3 はインピーダンス測定試料には添加していない。また、 $\text{CaO}/(\text{R}_2\text{O}+\text{CaO}) = 1.0$ ($\text{R}=\text{Na}$ or K)の組成である 66.7 SiO_2 -33.3 CaO 系は、液相線温度が 1873K を超えるため試料作製およびインピーダンス測定はできなかった。1Na4Ca を除く組成についてのインピーダンス測定は第 2 章と同様のインピーダンス測定装置、測定条件(測定温度：1540K, 雰囲気：Air, 保持時間：180 min, 測定電圧：1.0 V, 測定周波数：50 Hz～150 kHz)で行い、ナイキストプロットを

作成後、等価回路解析によって等価回路成分を決定した。1Na4Ca については、均一融体状態(液相線温度以上)と過冷却状態(液相線温度以下)の差が、等価回路成分に及ぼす影響を調査するため、1690K で 180min 保持しインピーダンス測定後、25K 降温し 15min 保持後測定を行うという操作を 1440K まで繰り返した。1Na4Ca において、雰囲気や測定電圧、測定周波数の条件は、他の組成と同様の条件で行った。

3-3 結果および考察

3-3-1 ^{29}Si MAS-NMR 測定結果

Fig.3-1 に Table3-1 に示した組成系のガラス試料について測定した ^{29}Si MAS NMR スペクトルおよびその波形分離結果を示す。いずれのガラスのスペクトルも、 Q_3 に帰属される -80~-100ppm のピークがメインであり、-90~-110ppm に Q_4 の、-70~-80ppm に Q_2 に帰属するショルダーが観察された^{3-12, 3-13}。得られた ^{29}Si MAS NMR スペクトルを Q_4 、 Q_3 および Q_2 にガウス関数を用いてピーク分離し、ピーク面積から各 Q_n の存在割合を定量した。波形分離の結果得られた各 Q_n のピーク位置(- σ [ppm])およびピークの半値幅(fwhm [ppm])、面積割合から算出した存在割合(I [%])を Table3-2 に示す。

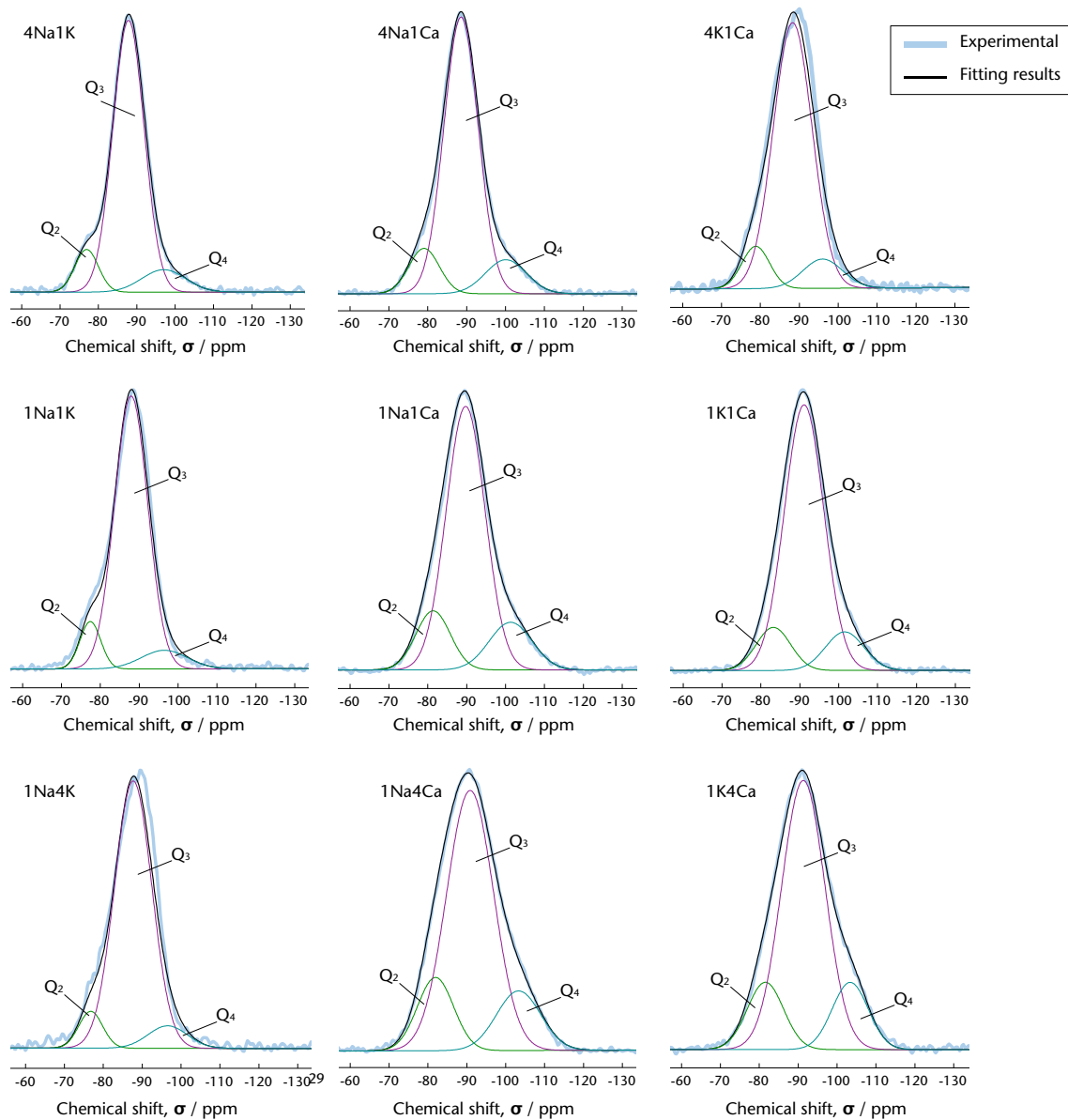


Fig.3-1 Fitting results of the ^{29}Si MAS-NMR spectra for all samples shown in Table 3-1.

Table3-2 Observed chemical shifts (σ [ppm]), full width at half maximum (fwhm [ppm]) and Q_n distributions (I [%]) for binary alkali silicate and mixed alkali silicate glasses.

	Q_4			Q_3			Q_2			NBO/T
	$-\sigma$	fwhm	I	$-\sigma$	fwhm	I	$-\sigma$	fwhm	I	
Na ₂ O	99.99	13.83	11.04	88.48	9.58	79.06	77.96	8.75	9.90	0.99
4Na1K	96.59	11.46	9.42	87.84	9.52	80.94	76.94	7.22	9.64	1.00
1Na1K	96.47	13.93	7.82	87.93	10.09	83.19	77.44	6.27	8.99	1.01
1Na4K	96.57	13.89	7.48	87.70	11.33	85.07	76.78	7.21	7.45	1.00
K ₂ O	97.96	17.56	6.90	87.34	12.32	86.07	76.25	8.05	7.03	1.00
4Na1Ca	100.11	12.39	11.34	88.59	10.41	77.41	79.06	9.22	11.25	0.999
1Na1Ca	101.31	12.96	14.24	89.75	11.79	71.57	81.39	10.43	14.19	1.00
1Na4Ca	103.34	13.55	15.03	90.87	14.22	69.87	81.96	10.92	15.11	1.00
4K1Ca	96.02	11.95	9.15	88.31	11.74	81.60	78.82	8.35	9.26	1.00
1K1Ca	101.56	11.62	11.05	91.13	11.90	77.88	83.23	10.42	11.07	1.00
1K4Ca	103.40	10.92	14.65	91.34	13.17	70.66	81.59	10.95	14.69	1.00

Table3-2 には，参考として 66.7SiO₂-33.3Na₂O(Na₂O と表記)および 66.7SiO₂-33.3K₂O(K₂O と表記)の結果もあわせて示している．Table3-2 より，いずれの組成も NBO/T の値はおよそ 1 であった．ここで，SiO₄⁴⁻ユニット一つあたりの架橋酸素数を Y，非架橋酸素数を X とすると，ガラス組成と架橋酸素および非架橋酸素の数には以下に示す関係が成立していることが知られている³⁻¹⁴⁾．

$$Y = 8 - 2R \quad (3 - 1)$$

$$X = 4 - Y \quad (3 - 2)$$

ここで，R については， $R = n_o / n_{Si}$ で表され，ガラス組成を分子式で表したときの酸素原子の割合を示しており， n_o および n_{Si} はそれぞれ，分子式で表したときの酸素原子および Si 原子の数である．式(3-1)および式(3-2)より，本章における試料組成である 66.7 mol% SiO₂ 組成の場合，R はおよそ 2.5 となることから，Y=3，X=1 となる．ゆえに，SiO₄⁴⁻ユニット一つあたりの非架橋酸素の数が 1，つまり NBO/T=1 であることがわかり，ガラス組成から計算した NBO/T と NMR 測定によって得られた NBO/T がほぼ一致することがわかった．ここで，すべての組成について NBO/T はおよそ 1 であったが，Q_n の存在割合に違いが見られた．例えば，2 元系アルカリシリケートについて，Na₂O に比べて K₂O は，Q₄ および Q₂ は減少し，Q₃ は増加している．また，混合アルカリ組成については，添加している Na₂O の K₂O による置換，CaO の Na₂O または K₂O による置換によって，Q₄ および Q₂ は単調に減少し，Q₃ は単調に増加している．つまり，アルカリ（アルカリ土類）の Z/r (Z：価数，r：イオン半径)で表されるイオン強度が大きくなるほど，以下の SiO₄⁴⁻ユニットの平衡反応の反応定数が大きくなることで，反応が右に進行することを示している³⁻¹⁵⁾．

$$2Q_3 = Q_4 + Q_2 \quad (3 - 3)$$

これは、イオン強度の差によって融体中での平均酸素配位数が異なることに起因すると考えられる。このような傾向は前川らの研究³⁻¹⁰⁾や Stebbins の研究結果³⁻¹⁶⁾とも一致することから、²⁹Si MAS-NMR 測定およびピーク波形分離は正確になされていると考えられる。

3-3-2 ナイキストプロットおよび等価回路成分に及ぼす混合アルカリ効果の影響

Fig.3-2に Table3-1に示した組成系の融体のナイキストプロットを一覧で示す。Fig.3-2 より、いずれのナイキストプロットも半円と直線が描かれていることがわかった。これらのナイキストプロットを、第2章で述べた通り EIS Spectrum analyzer で等価回路解析を行った結果、いずれも Fig.2-5 で示す等価回路であることがわかった。Table3-3に各ナイキストプロットの等価回路解析によって得られた回路成分の値を $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Na}$ or K)₂ 元系も含めて示す。ここで、Fig.3-3に $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ 混合組成について、 $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ 混合比($\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$)に対して、各等価回路成分の変化および²⁹Si MAS-NMRによって測定した Q_n の存在割合の変化を示す。Fig.3-3(a)～(c)より、いずれの等価回路成分においても $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ に対して直線加成性は成り立っておらず、アルカリが混合することで溶液抵抗および電荷移動抵抗は直線加成性より負にずれ極小を持ち、二重層容量は直線加成性より正にずれ、極大を持つことがわかった。しかし、Fig.3-3(d)より、各 Q_n 種の変化はアルカリの混合に対して極値を持たず、単調に変化していることがわかる。したがって、 $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ 混合組成においては、混合アルカリ効果がシリケートの構造である Q_n に与える影響は小さいと考えられる。一方で、アルカリの混合によって等価回路成分の極値を持った変化より、明らかに混合アルカリ効果の影響を受けていることがわかった。

ここで、一般に、固体ガラス状態(ガラス転移温度以下)ではアルカリの混合によって電気抵抗率が上昇することが知られている^{3-7, 3-8, 3-17)}。これは、ガラス中のアルカリイオンが相互に作用し合う振動子として振る舞うことで、イオン分極によるエネルギーを生じ、イオン伝導の活性化エネルギーを増加させるため

であるとされている³⁻⁸⁾。したがって、固体ガラス状態での報告結果から考えると、溶液抵抗はアルカリの混合によって増加すると考えられるが、先述の通り本研究においてはアルカリの混合によって溶液抵抗は減少していることがわかる。本研究においても、振動子によるイオン伝導の活性化エネルギーの増加は考えられるが、インピーダンス測定試料は高温で溶融していることから、イオンが持つ熱エネルギー(熱振動)が非常に大きく、相対的に振動子の影響が小さくなったと考えられる。

また混合アルカリ組成において、融体バルク中で動けるアルカリイオンの濃度に関係し、温度に依存しない以下の式で表される前指数因子(pre-exponential factor) σ_0 がアルカリの混合によって増加することが知られている^{3-18, 3-19)}。

$$\sigma = \sigma_0 \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3-4)$$

ここで、 σ は電気伝導率、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。この式において、この前指数因子 σ_0 は、移動可能なイオンが存在する確率を表す頻度因子である。したがってアルカリの混合によって前指数因子が増加したことで、移動が容易なイオン濃度、つまり電荷キャリアとなるイオン濃度が増加し、溶液抵抗が負に偏倚したと考えられる。また、前指数因子の増加(移動が容易なイオン濃度の増加)によって、第2章でも述べたが、二重層厚さが減少した³⁻²⁰⁾ことで、電荷移動抵抗が負に偏倚したと考えられる。二重層容量はアルカリの混合によって直線加成性よりおおむね正にずれているが、これは二重層厚さが減少したこと、およびイオン濃度の増加による界面分極の増加による影響が考えられる。

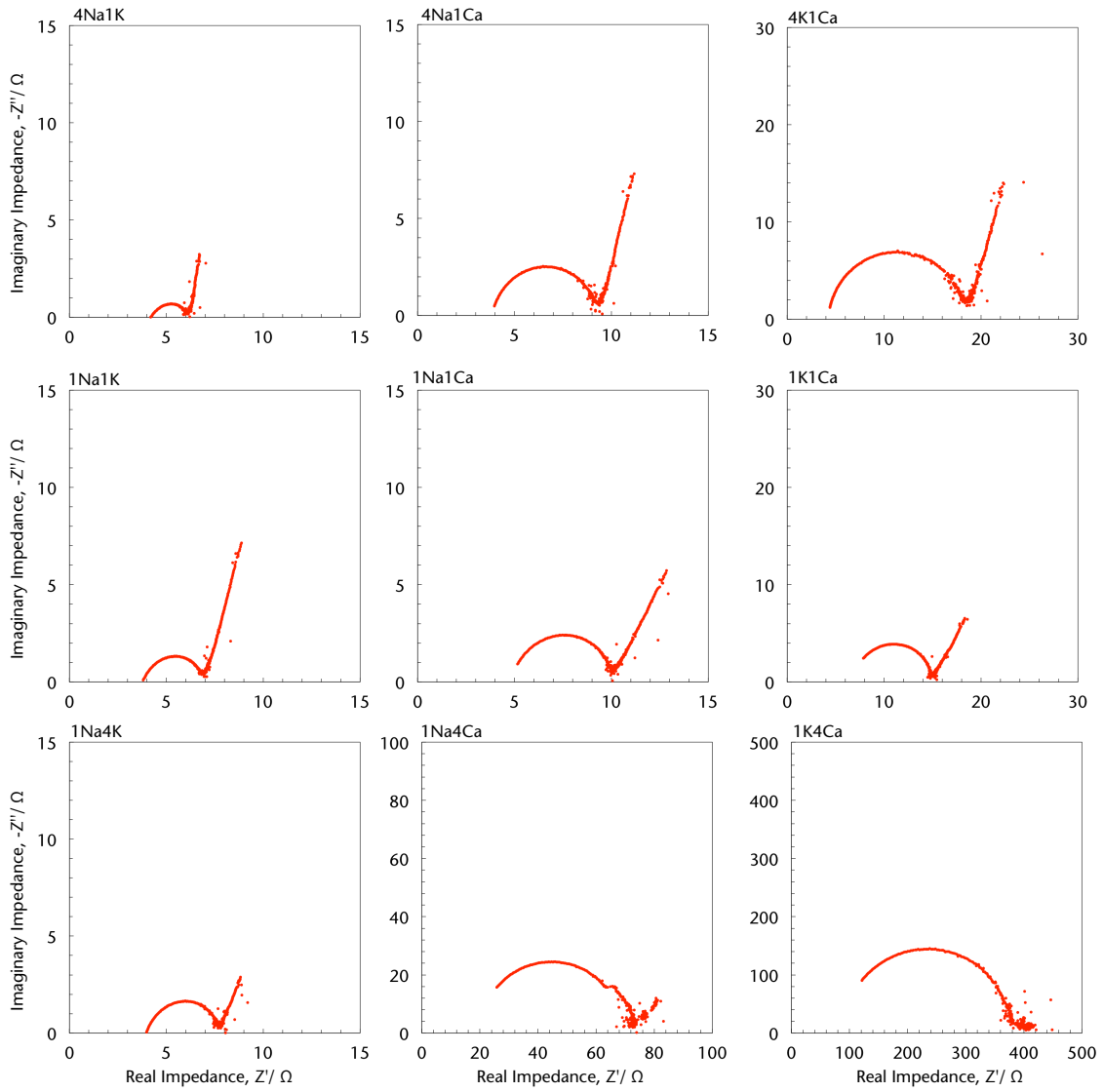


Fig.3-2 The nyquist plots of mixed alkali (alkaline) silicate melts shown in Table 3-1 at 1540K.

Table3-3 The equivalent circuit components of the melts of employed compositions melts.

	$R_{sol} [\Omega]$	$R_{ct} [\Omega]$	$C_{dl} [\mu F]$	$Z_w [\Omega]$
Na ₂ O	4.35	2.88	1.69	16.8
4Na1K	4.31	1.15	2.55	38.3
1Na1K	3.84	1.95	1.14	84.5
1Na4K	4.17	2.13	1.29	35.9
K ₂ O	4.73	5.19	0.993	28.7
4Na1Ca	3.87	4.13	0.806	86.4
1Na1Ca	4.96	4.36	0.622	77.4
1Na4Ca	20.4	49.6	0.0573	187
4K1Ca	4.21	11.8	0.483	169
1K1Ca	6.79	7.31	0.291	91.7
1K4Ca	93.7	293	0.0106	482

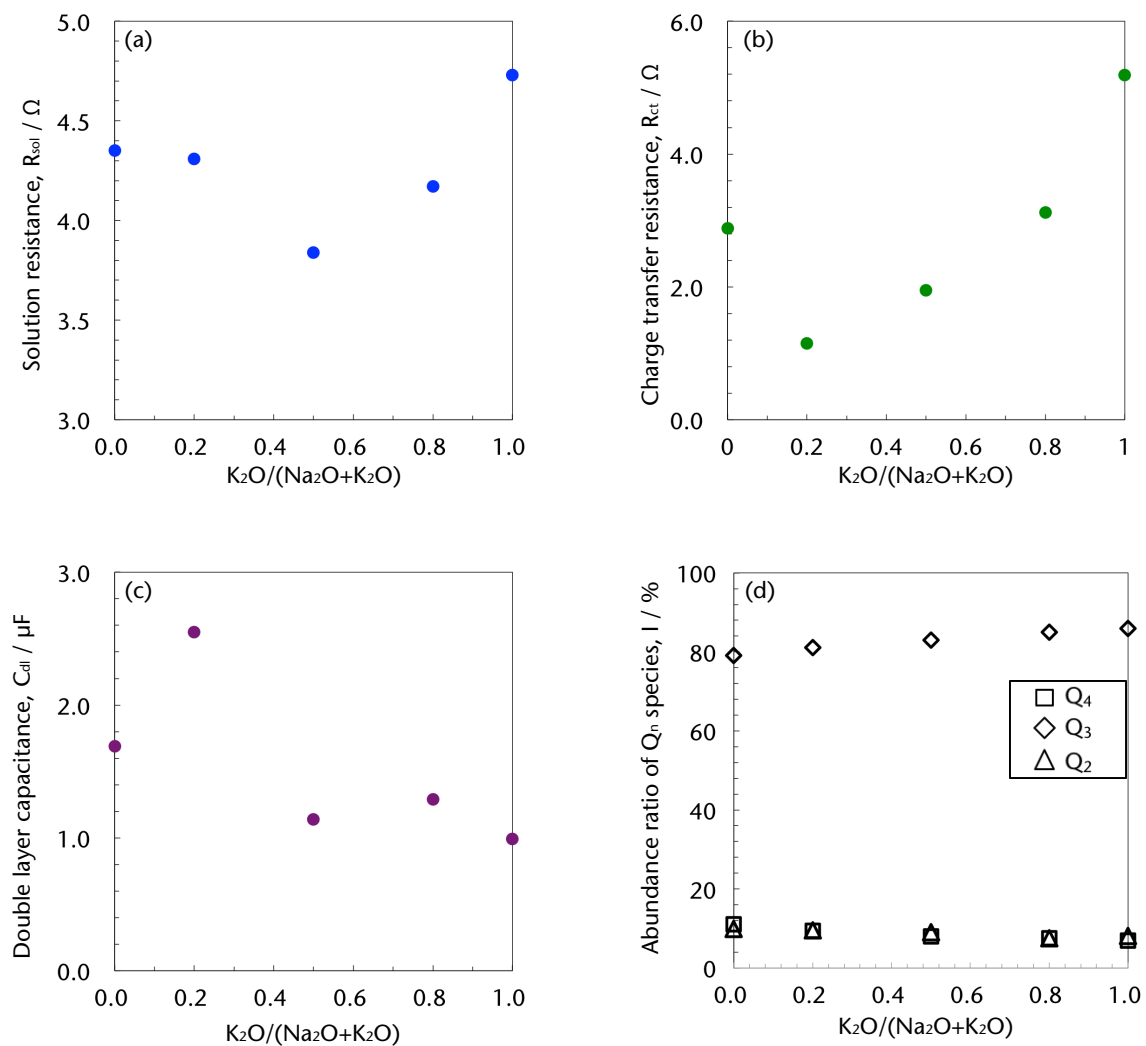


Fig. 3-3 The relationship between $K_2O/(Na_2O+K_2O)$ ratio and (a) solution resistance, (b) charge transfer resistance, (c) double layer capacitance, and (d) abundance ratio of Q_n species at 1540K.

Fig.3-4 および Fig.3-5 にそれぞれ、 R_2O -CaO 混合組成について $CaO/(R_2O+CaO)$ 変化に対する等価回路成分および各 Q_n 種の存在割合の変化を $R=Na$ および $R=K$ についてそれぞれ示す。Fig.3-4 および Fig.3-5 より、溶液抵抗および電荷移動抵抗は $CaO/(R_2O+CaO)$ 比の増加とともに上昇し、 $CaO/(R_2O+CaO)=0.8$ において非常に大きな値となることがわかった。また、二重層容量については、 $CaO/(R_2O+CaO)$ 比の増加とともに減少し、 $CaO/(R_2O+CaO)=0.8$ において非常に小さな値となることがわかった。一方、Fig.3-4(d)および Fig.3-5(d)より、 R_2O -CaO 混合比に対して各 Q_n 種は単調に変化しており、 R_2O -CaO 混合組成についても、混合アルカリ効果がシリケートの網目構造に及ぼす影響は小さいと考えられる。等価回路成分については、 Na_2O - K_2O 混合組成と同様に前指数因子 σ_0 がアルカリの混合によって増加したことで、アルカリの混合比に対して直線的に変化しなかったと考えられる。

ここで、 $CaO/(R_2O+CaO) = 0.8$ の 2 組成、つまり $1Na4Ca$ 系および $1K4Ca$ 系において溶液抵抗および電荷移動抵抗は明らかに他の組成と比べて大きく、一方二重層容量は小さな値をとっていることがわかる。これはこれら 2 組成の液相線温度が、測定温度の $1540K$ よりも高い($1Na4Ca$ 系：約 $1620K$ 、 $1K4Ca$ 系：約 $1630K$)組成であり、測定温度が過冷却温度域であることによるものであると考えられる。 $1540K$ で作製した NMR 測定用試料は均一なガラスであったことから、インピーダンス測定時も均一なガラス状態であったと考えられる。つまりこれらの組成における等価回路成分の明確な変化は、液相線温度以上である融体と、液相線温度以下の過冷却融体の何らかの変化を捉えていることが示唆される。過冷度、つまり液相線温度と測定温度の差がより大きな $1K4Ca$ 組成において、 $1Na4Ca$ 組成よりも溶液抵抗および電荷移動抵抗は大きくなり、一方で二重層容量は小さくなっていることから、過冷却状態にある融体の過冷度も反映している可能性も示唆される。

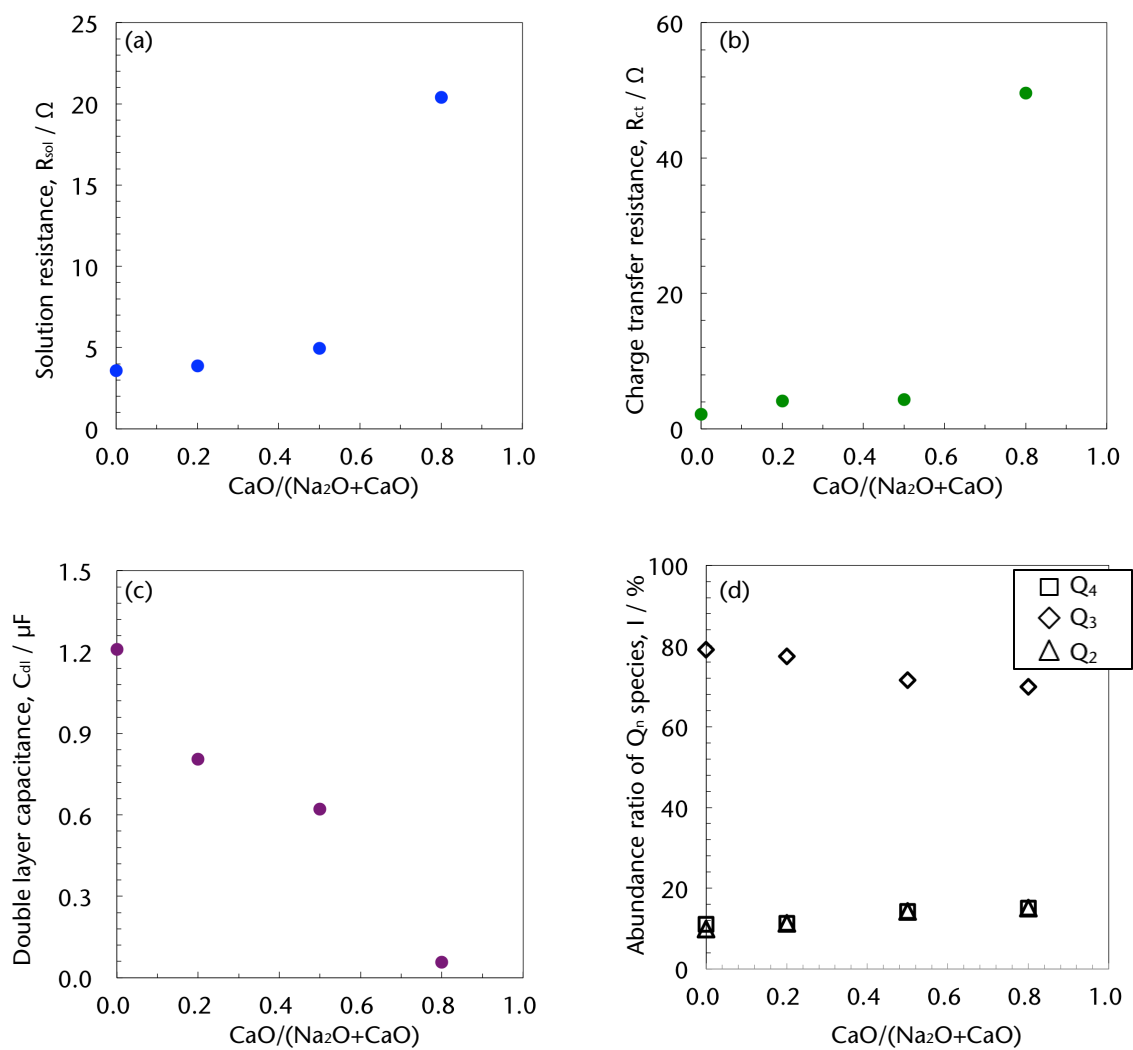


Fig. 3-4 The relationship between CaO/(Na₂O+CaO) ratio and (a) solution resistance, (b) charge transfer resistance, (c) double layer capacitance and (d) abundance ratio of Q_n species at 1540K.

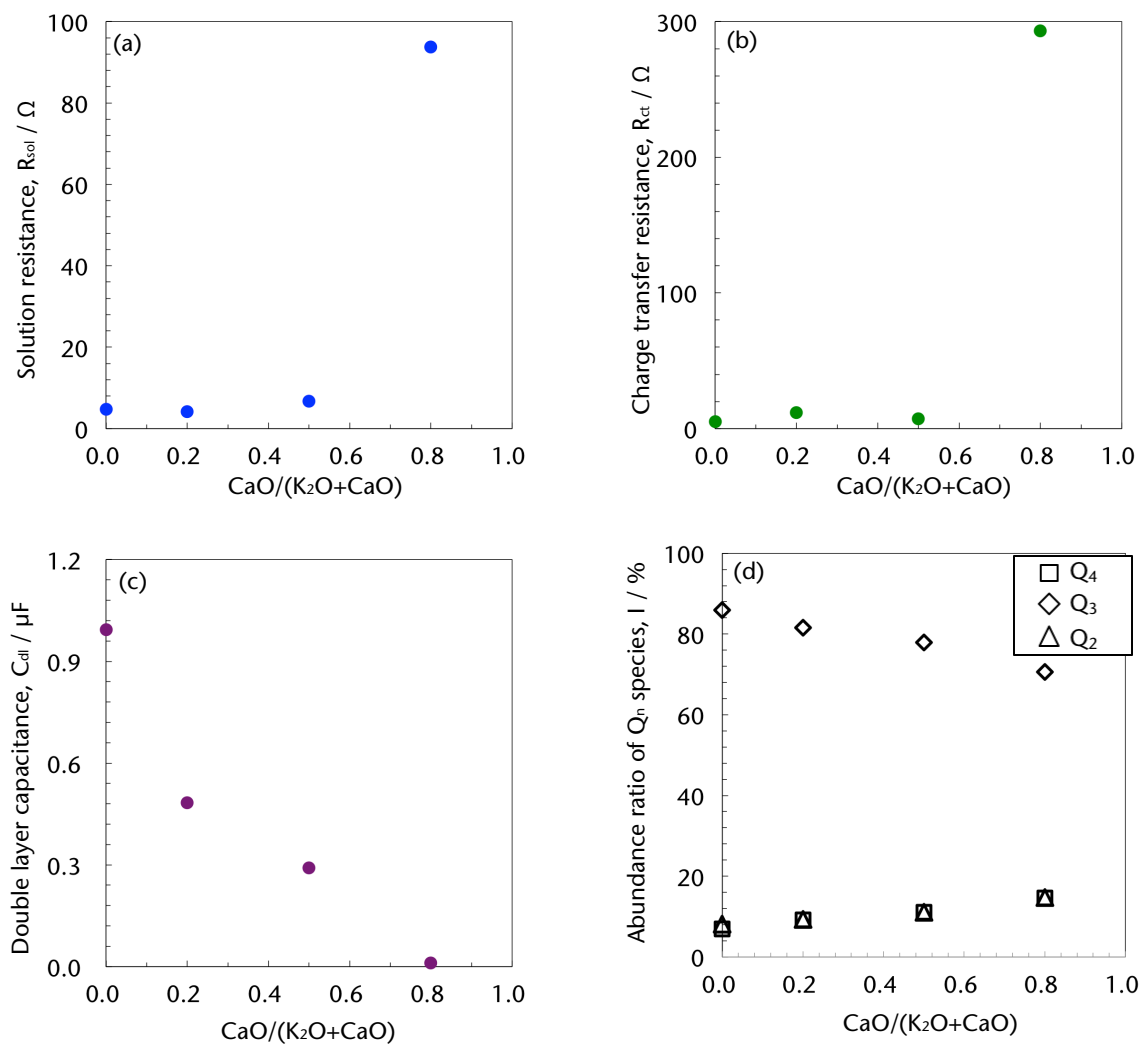


Fig. 3-5 The relationship between CaO/(K₂O+CaO) ratio and (a) solution resistance, (b) charge transfer resistance, (c) double layer capacitance and (d) abundance ratio of Q_n species at 1540K.

Fig.3-6 に 1Na4Ca について溶液抵抗，電荷移動抵抗および二重層容量の温度変化を液相線温度 T_L とともに示す． Fig.3-6 より，温度が低下すると溶液抵抗および電荷移動抵抗は上昇し，二重層容量は減少することがわかった．また，液相線温度 T_L を境に，温度に対する等価回路成分の変化の傾向が変化することがわかった．石黒ら³⁻²¹⁾および Greenwood ら³⁻²²⁾によって，水溶液系において不飽和溶液と過飽和溶液を，温度を変化させることで作製し，各溶液で電気伝導度を測定した研究が過去になされている．この研究で，不飽和溶液から過飽和溶液へ移り変わる温度，つまり本研究における液相線温度に相当する温度を境に，電気伝導度が低下することが明らかになった．これは，溶液中のイオン伝導の活性化エネルギーが，不飽和溶液から過飽和溶液へと移り変わることで増加したことに起因するとされている．本研究においても，アルカリ(アルカリ土類)カチオンの移動が一つの要因となって溶液抵抗や電荷移動抵抗，二重層容量がもたらされると考えられる．一般に，溶液抵抗の逆数 R_{sol}^{-1} は電極形状が同じ場合，試料の電気伝導率（電気抵抗率の逆数）に比例することから，以下のようなアレニウスの式で表されることが知られている³⁻²³⁾．

$$R_{sol}^{-1} = R_0 \times \exp\left(\frac{-E_R}{RT}\right) \quad (3-5)$$

ここで本研究における 1Na4Ca 組成について， $\log(1/R_{sol})$ と $1/T$ の関係を Fig.3-7 に液相線温度 T_L とともに示す． Fig.3-7 において，液相線温度以上の温度範囲と液相線温度以下の温度範囲においてそれぞれ直線近似を行った． Fig.3-7 より，液相線温度以上の温度範囲では直線の傾きは-0.796 であったのに対し，過冷却状態である液相線温度以下の温度範囲では直線の傾きが-0.941 であることがわかった．これらの傾きより本研究におけるイオン伝導の活性化エネルギーを計算した結果，液相線温度以上の温度範囲および過冷却状態ではそれぞれ，66.2kJ/mol および 78.3kJ/mol であることがわかった．このことより，本研究においても過冷却状態になることでイオン伝導の活性化エネルギーが約 18%増加することがわかった．また，若林らの研究によると，70 SiO₂-20R₂O-10R'₂O(R= Na,

R'=Li, Na, K, Rb, or Cs) (mol%)系について、ガラス転移温度以上である 600°Cにおいて、約 60~95kJ/mol の活性化エネルギーとなることが報告されており³⁻²⁴⁾、本研究における活性化エネルギーの値も妥当な値であると考えられる。さらに、石黒らの研究においても、過飽和溶液(過冷却溶液)になることでイオン伝導の活性化エネルギーは約 13%~15%増加したと報告していることから、本研究における約 18%の活性化エネルギーの増加も起こりうると思われる。このようにイオン伝導の活性化エネルギーが増加し、融体中におけるイオンの移動が制限されたことで、溶液抵抗および電荷移動抵抗は増加したと考えられる。一方、イオンの移動が制限されたことによって、界面分極が減少し、その結果二重層容量が減少したと考えられる。これは測定温度が過冷却状態である 1K4Ca 組成についても、イオン伝導の活性化エネルギーが増加したことによって、イオンの移動が制限され、溶液抵抗および電荷移動抵抗は増加し、一方で二重層容量は減少したと考えられる。また、Fig.3-3, Fig.3-4 および Fig.3-5 より、それぞれアルカリの混合比に対する変化を比較すると、明らかに 1Na4Ca および 1K4Ca 組成の変化は大きいことから、この変化は主に過冷却状態であったことに起因していると考えられる。以上のことより、本研究においては、等価回路成分に及ぼす混合アルカリ効果の影響よりも過冷却状態となったことの影響が大きいことが示唆された。

したがって、本研究におけるインピーダンス測定法によって、溶液抵抗や電荷移動抵抗など複数のパラメータを得ることができ、混合アルカリ効果や過冷却状態を検出できることが示唆されたことから、NMR などの構造解析手法と組み合わせることで、明らかになっていない現象の解明および融体構造の推測のための非常に有力なツールとなりうると思われる。

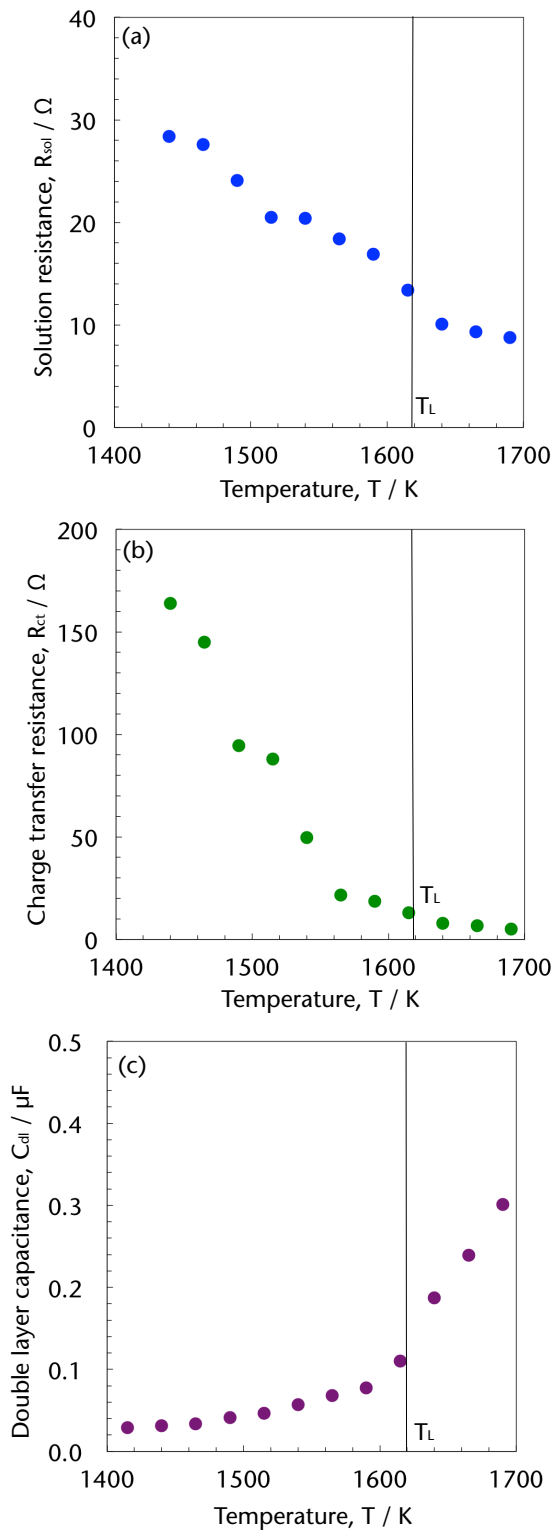


Fig. 3-6 The relationship between temperature and (a) solution resistance, (b) charge transfer resistance and (c) double layer capacitance for 66.7SiO₂-6.66Na₂O-26.64CaO (1Na4Ca) system at 1540K.

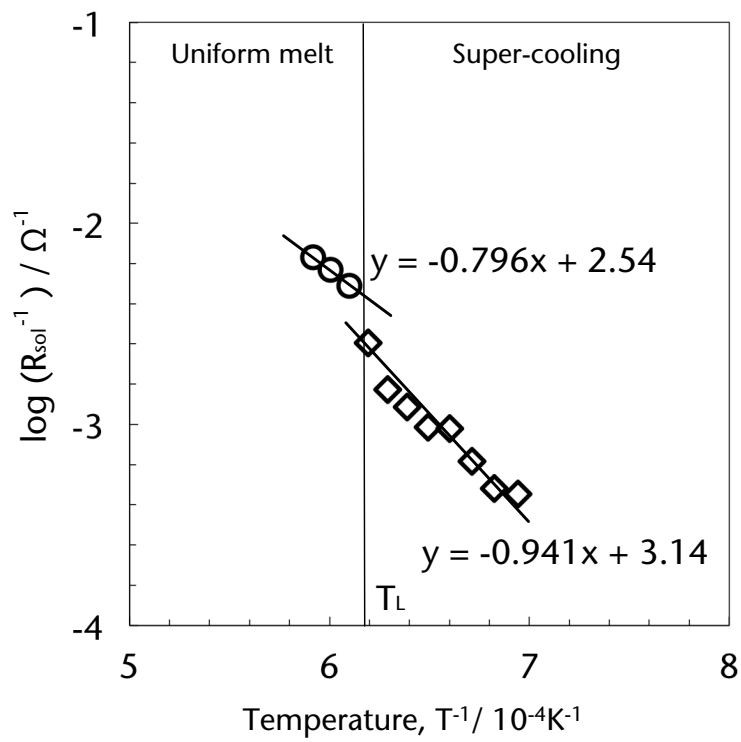


Fig.3-7 The relationship between inverse of solution resistance and temperature, and linear approximations of uniform melt and super-cooling state for 66.7SiO₂-6.66Na₂O-26.64CaO (1Na4Ca) system.

3-4 結言

$\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O-CaO}$ および $\text{K}_2\text{O-CaO}$ の混合アルカリ(土類)組成を選択し、インピーダンス測定を行うことによって、以下に示す知見が得られた。

- ・インピーダンス測定によって得られる等価回路成分である、溶液抵抗、電荷移動抵抗および二重層容量において、それらの値はアルカリの混合比に対して直線加成性から偏倚しており、いわゆる混合アルカリ効果を示すことが明らかとなった。またこれは、各組成の ^{29}Si MAS-NMR 測定結果より、NBO/T には明確な差は見られず、各 Q_n 種のアルカリ混合比に対する変化も単調に変化していることから、混合アルカリ効果はシリケートの網目構造の変化に対して、大きな影響を与えていないことが示唆された。

- ・混合アルカリ組成において、融体バルク中で動けるアルカリイオンの濃度に関係し、温度に依存しない前指数因子(pre-exponential factor) σ_0 がアルカリの混合によって増加することが知られており、これによって移動が容易なイオン濃度、つまり電荷キャリアとなるイオン濃度が増加したことで、等価回路成分が混合アルカリ効果を示したと考えられる。

- ・測定温度である 1540K において過冷却状態である 1Na4Ca および 1K4Ca 組成について、その他の組成に比べて等価回路成分の値が大きく変化したことがわかった。これは、過冷却状態において、イオン伝導の活性化エネルギーが増加することが室温水溶液系において報告されており、本研究中の融体においてもこのイオン伝導の活性化エネルギーの増加の影響が考えられる。

References

- 3-1 N. Soga, H. Yamanaka, C. Hisamoto, and M. Kunugi, *J. Non-Cryst. Solids*, 22 (1976), 67.
- 3-2 R.A. Lange, and I.S.E. Carmichael, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 (1987), 2931.
- 3-3 A. Angelopoulou, V. Montouillout, D. Massiot, and G. Kordas, *J. Non-Cryst. Solids*, 356 (2010), 187.
- 3-4 J.P. Poole, *J. Am. Ceram. Soc.* 32 (1949), 230.
- 3-5 B. Roling, and M.D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids*, 265 (2000), 113.
- 3-6 G.H. Zhang, W.W. Zheng, S. Jiao, and K.C. Chou, *ISIJ Int.*, 57 (2017), 2091.
- 3-7 O.V. Mazurin, and E.S. Borisovskii, *Sov. Phys. – Tech. Phys.*, 2 (1957), 243.
- 3-8 D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, 21 (1976), 343.
- 3-9 A. Bunde, M.D. Ingram, and P. Maass, *J. Non-Cryst. Solids*, 172-174 (1994), 1222.
- 3-10 H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, and T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 127 (1991) 53.
- 3-11 T. Watanabe, H. Shimizu, A. Masuda, and H. Saito, *Chem. Lett.*, (1983), 1293.
- 3-12 H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, and T. Yokokawa, *J. Phys. Chem.*, (95) 1991, 6822.
- 3-13 S. Sukenaga, N. Saito, K. Kawakami, and K. Nakashima, *ISIJ Int.*, 46 (2006), 352.
- 3-14 Y. Sasaki, and K. Ishii, *Tetsu-to-Hagane*, 88 (2002), 419.
- 3-15 M.C. Davis, D.C. Kaseman, S.M.Parvani, K.J. Sanders, P.J. Grandinetti, D. Massiot, and P. Florian, *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010), 5503.
- 3-16 J.F. Stebbins, *J. Non-Cryst. Solids*, 106 (1988), 359.
- 3-17 J.R. Hendrickson, and P. J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, 13 (1972), 102.
- 3-18 J.C. Lapp, and J.E. Shelby, *J. Non-Cryst. Solids*, 95 &96 (1987), 889.

- 3-19 S. Mishina, J. Kawamura, and M. Shimoji, *Solid State Ionics*, 23 (1987), 323.
- 3-20 M.A. Brown, A. Goel, and Z. Abbas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 (2016), 3790.
- 3-21 T. Ishiguro, and J. Kozatani, *Yakugaku Zasshi*, 75 (1955), 1346.
- 3-22 N.N. Greenwood, and R.L. Martin, *Proc. Roy. Soc.*, 215A (1952), 46.
- 3-23 D.ハリデイ, R.レスニック, J.ウォーカー, 野崎光昭, *物理学の基礎*
[3]電磁気学, 培風館, 東京, (2007).
- 3-24 H. Wakabayasi, R. Terai, and H. Watanabe, *窯業協会誌*, 94 (1986), 677.

第4章 セルモデルによる酸化物融体の構造推測

4-1 緒言

酸化物融体の構造評価手法について、NMR やラマン分光法などの直接的な構造解析手法の他に、熱力学モデルを用いた構造推測手法が存在する。熱力学モデルは多成分系における各相の自由エネルギーを、系の組成や温度、圧力などの関数で表すものであり、これによって多成分系の平衡状態図の計算や、融体中のイオン同士の結合の種類とその割合などの計算を行う手法である。例えば熱力学モデルの一つであるセルモデル⁴⁻¹⁾を用いた構造推測手法は、コンピュータによる計算が可能であるため非常に簡便であり、短時間で評価できるといったメリットが存在する。松宮ら⁴⁻²⁾は、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系において、セルモデルを用いて計算した融体中の架橋酸素と非架橋酸素の比(BO/NBO 比)が、NMR によって測定した BO/NBO 比を再現していることを報告した。また、山崎ら⁴⁻³⁾は、 Ca-CaO-CaX_2 (X=F, or Cl)系において三元系状態図を作成し、セルモデルを用いて計算した融体中の Ca 活量が実測値と一致したと報告した。このように、セルモデルを用いた構造推測や平衡状態図の計算は、一般的な酸化物融体系のみならず、カルシウムハライド系のような実測による評価が困難な組成についても報告がなされている。一方でセルモデルには、構造推測に必要な熱力学パラメータは幅広い組成で与えられておらず、特にアルカリ金属が含まれた系については計算できないといったデメリットも存在している。しかしながら、この熱力学パラメータが、アルカリ金属が含まれる系でも与えられれば、そのような組成において融体構造の推測が可能となりうる。

そこで本研究では、インピーダンス測定によって得られた等価回路成分と、セルモデルにおける熱力学パラメータとの関係を調査し、等価回路成分と熱力学パラメータとの相関式を作成することで、幅広い組成範囲について熱力学パラメータを等価回路成分の値から算出することを第一目的とし、相関式から算出した熱力学パラメータの値を用いて、構造推測を行うことを本研究の目的とした。

4-2 実験方法

4-2-1 試料作製および実験条件

Table4-1 に本研究でインピーダンス測定を行った試料組成を示す。これらの組成は NMR を用いて構造解析がすでになされている組成^{4-2, 4-4}である。試料には、SiO₂, Al₂O₃, MgO および CaCO₃ の特級試薬 (Sigma Aldrich, Japan) を使用した。まず、試薬を所定の組成となるように秤量・混合後、大気雰囲気下、Pt ルツボ中で 1873K で溶融・保持して均一な融体を得た。その後、銅板上に流しだして急冷して得られたガラスを測定用試料とした。得られた測定用試料をルツボに充填し、炉内に設置後 1873K まで昇温後 120 分保持することで、気泡のない均一な融体を得た。その後、棒電極を融体表面から 10mm 浸漬させ、インピーダンス測定を行った。このとき、測定電圧は実効値 1.0V とし、測定周波数を 50Hz から 150kHz まで連続的に変化させて測定した。

Table4-1 The initial compositions (mol%) of the melts employed in this study.

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
1	55.0	15.0	30.0	
2	51.0	12.5	36.5	
3	36.0	9.9	54.1	
4	39.5	9.5	51.0	
5	60.1	9.8	30.1	
6	51.0	12.5		36.5
7	50.0	10.0		40.0
8	50.0	15.0		35.0
9	50.0	25.0		25.0
10	55.0	6.0		39.0

4-2-2 セルモデルについて

セルモデルは、Kapoor と Froberg によって提案されたモデル⁴⁻⁵⁾であり、一つの酸素イオンとそれに結合した 2 つの陽イオンを最小単位の「セル」とし、セル間の物質的・熱力学的平衡を考慮することで、セルの数を計算する方法である。後に Gaye と Welfringer によって、複雑な多元系スラグへの応用がなされ⁴⁻⁶⁾、このときセル中の陰イオンについて、酸素イオンのみならず硫化物やフッ化物となった場合のスラグについても拡張されており、実測が困難な組成系の熱力学パラメータも推定されている⁴⁻⁷⁾。このセルモデルでは、セルの数を計算することで融体構造の推測が可能となるが、このときセル数の計算には以下の 2 つの熱力学パラメータが必要であり、これらの値とセルの分配則よりセルの数を計算する。

- ・セルの生成自由エネルギー，W
- ・セル間の相互作用エネルギー，E

このとき、 M_i および M_j をカチオンとして、同種のカチオンが結合したセル同士から異種のカチオンが結合したセルが生成する以下の反応を考えている。

$$\frac{1}{2}(M_i - O - M_i) + \frac{1}{2}(M_j - O - M_j) = (M_i - O - M_j) \quad (4-1)$$

しかしながら、セル数の計算に必要なセルの生成自由エネルギーW およびセル間の相互作用エネルギーEは、 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , FeO , Fe_2O_3 および MnO 系についてのみ与えられており、幅広い組成での適用は困難であるという課題点があるのが現状である。

4-2-3 等価回路成分と熱力学パラメータとの相関式作成

ここで、第 2 章および第 3 章で述べた通り、インピーダンス測定によって得られる等価回路成分は、試料組成によらず 4 種類（溶液抵抗，電荷移動抵抗，二重層容量および拡散のインピーダンス）である。そのうちイオン 3 個分程度のセルのようなマイクロな構造を反映していると考えられるパラメータは、二重

層部分の現象を捉えた電荷移動抵抗 R_{ct} および二重層容量 C_{dl} の 2 つである。一方で、本研究における $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ($R=\text{Mg}$ or Ca) 3 元系の場合、セルモデルにおける熱力学パラメータ W および E は、異種カチオンが結合したセルの生成について考えているため、3 種類のカチオンから 2 種類を選ぶ組み合わせの数より、 $W_{\text{Si-Al}}$, $W_{\text{Si-R}}$, $W_{\text{Al-R}}$, $E_{\text{Si-Al}}$, $E_{\text{Si-R}}$, $E_{\text{Al-R}}$ の合計 6 つとなる。6 つの熱力学パラメータを 2 つの等価回路成分で表現するためには、非常に多くのデータが必要であり、現段階では不可能である。そこで、融体の系を Network Former(NWF)となる酸化物と Network Modifier(NWM)となる酸化物の擬似的な 2 元系と考えた。これによって、異種カチオンが結合したセルは、NWF カチオンと NWM カチオンが結合した 1 種類となるため、セルモデルにおける熱力学パラメータ W および E はそれぞれ一つずつとなる。ここで、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 3 元系および NWF 酸化物-NWM 酸化物擬 2 元系における、セルモデルによって計算される混合の自由エネルギーをそれぞれ、 $G^M(\text{ternary})$, $G^M(\text{binary})$ とする。また、セルモデルにおけるセルの分配係数を P とすると、以下の式を連立して解くことで、NWF 酸化物-NWM 酸化物擬 2 元系のセルの生成自由エネルギー W およびセル間の相互作用エネルギー E を算出できる。

$$G^M(\text{ternary}) = G^M(\text{binary}) \quad (4-2)$$

$$P = \frac{R_{\text{NWF-NWM}}}{(R_{\text{NWF-NWF}} \cdot R_{\text{NWM-NWM}})^{1/2}} \quad (4-3)$$

$$P = \exp(\alpha E - \beta W) \quad (4-4)$$

ここで、 R_{i-j} はカチオン i , j が結合したセルの数、 α および β は組成によって決まる定数である。式(4-2)において、 $G^M(\text{ternary})$ は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 3 元系の混合の自由エネルギーであるから組成が決定するとセルモデルによって計算が可能であり、 $G^M(\text{binary})$ は熱力学パラメータ W および E の 1 次関数となる。また、式(4-3)について、各 R_{i-j} は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 3 元系のセル数の計算結果より求めるこ

とが可能である。また、式(4-4)より P についても熱力学パラメータ W および E の関数であることから、式(4-2)~(4-4)を W および E について連立して解くことで、NWF 酸化物-NWM 酸化物擬 2 元系における W および E を計算することが可能となる。これらの熱力学パラメータの計算およびセルの数の計算については、章末 Appendix に詳細を記す。

このとき、熱力学パラメータが与えられている組成でインピーダンス測定を行い、得られた等価回路成分と熱力学パラメータとの相関式を作成できれば、幅広い組成で等価回路成分の値から熱力学パラメータの値を求めることが可能となる。Table4-1 に示した組成については先述の通り、文献より熱力学パラメータが計算できるため、これらの組成において等価回路成分と熱力学パラメータとの相関式の作成を試みた。

4-3 結果および考察

4-3-1 インピーダンス測定結果

Fig.4-1~Fig.4-10 に、Table4-1 に示す組成についてインピーダンス測定を行い得られたナイキストプロットを示す。また、Table4-2 に各組成について等価回路解析を行い得られた等価回路成分の一覧を示す。

ここで、Table4-1 の組成のうち、 $51.0\text{SiO}_2\text{-}12.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}36.5\text{RO}$ (R= Mg or Ca)系に着目すると、添加したアルカリ土類金属酸化物が等価回路成分に与える影響を考察することができる。まず、溶液抵抗について、添加しているアルカリ土類金属の種類のみが異なるため、シリケートの融体構造に大きな差はないと考えられる。第 2 章で述べた通り、二元系アルカリシリケート融体について、アルカリ添加量が同量の場合、アルカリイオン半径が大きいほど溶液抵抗も大きくなった結果が得られている(Fig.2-12 (b))。これは、イオン半径が大きなイオンほど融体中で動きにくいと考えられ、それによって電荷キャリアのバルク中における移動抵抗が大きくなったためであると考察した。

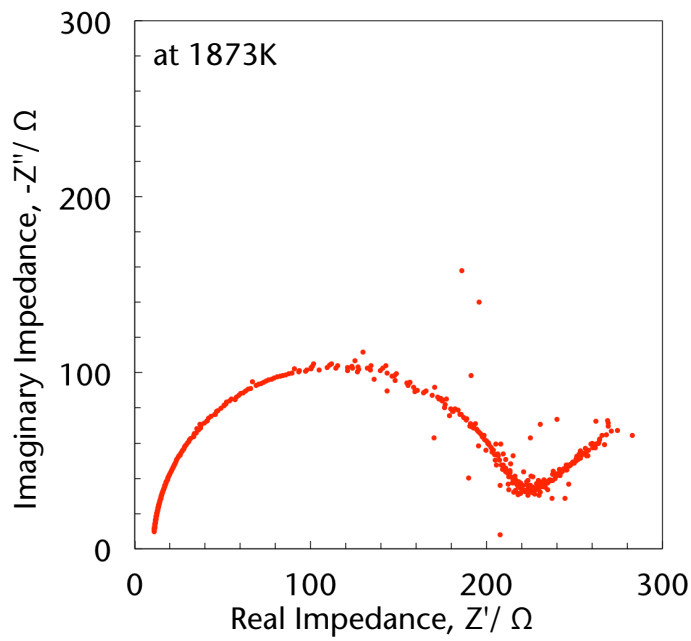


Fig.4-1 Nyquist plot for 55.0SiO₂-15.0Al₂O₃-30.0CaO (mol%) melts at 1873K.

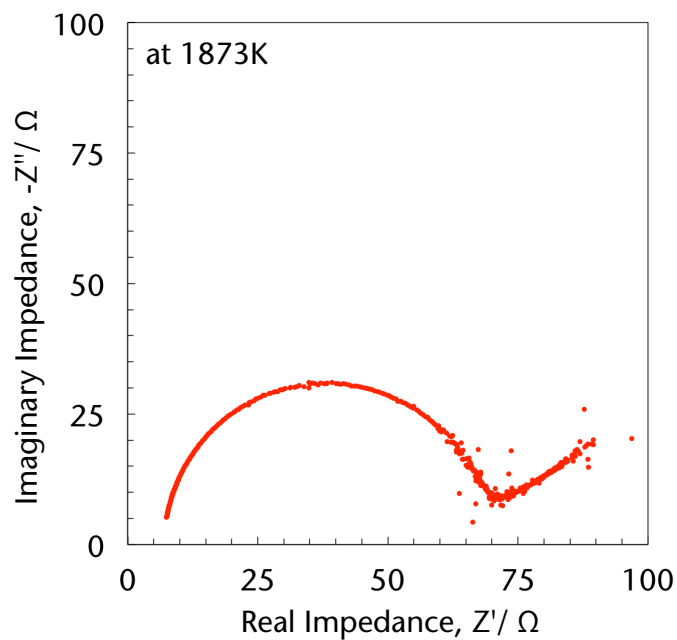


Fig.4-2 Nyquist plot for 51.0SiO₂-12.5Al₂O₃-36.5CaO (mol%) melts at 1873K.

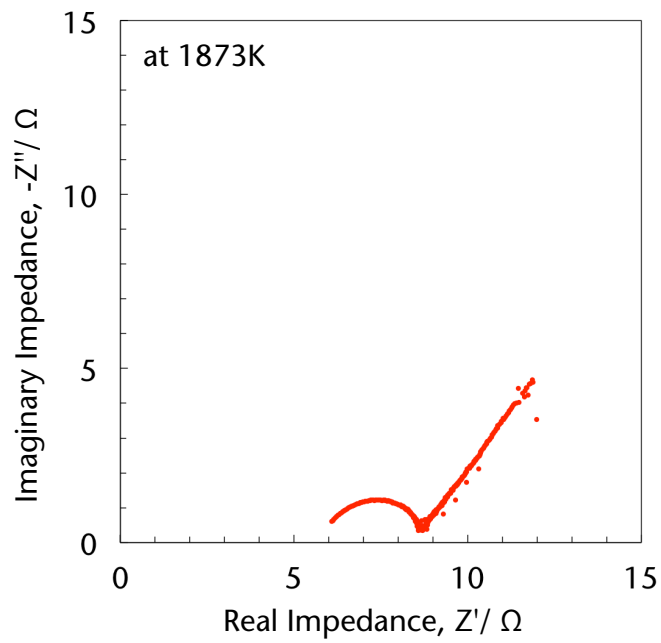


Fig.4-3 Nyquist plot for 36.0SiO₂-9.9Al₂O₃-54.1CaO (mol%) melts at 1873K.

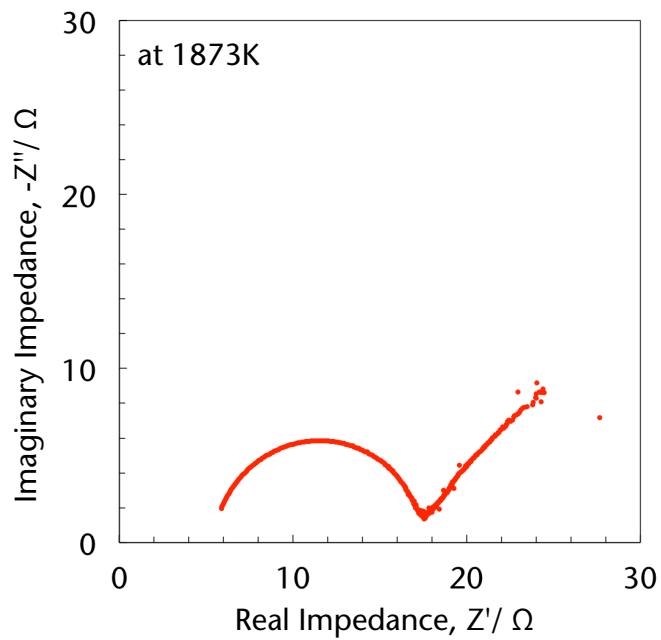


Fig.4-4 Nyquist plot for 39.5SiO₂-9.5Al₂O₃-51.0CaO (mol%) melts at 1873K.

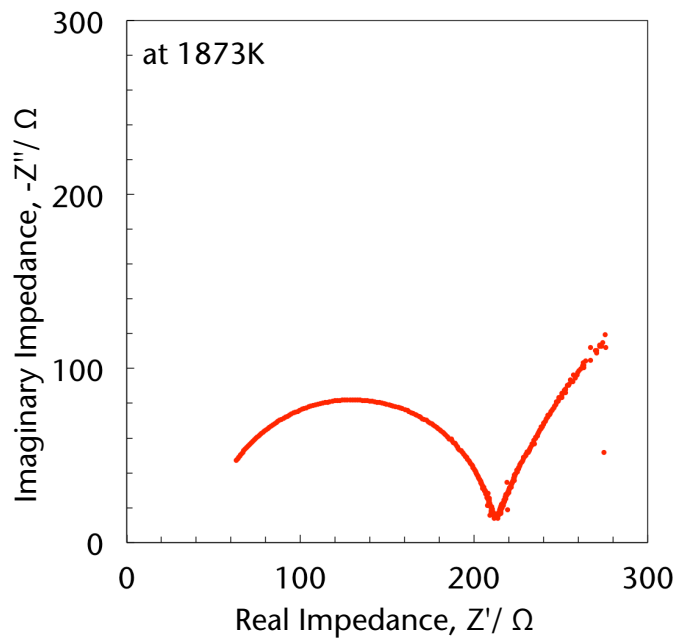


Fig.4-5 Nyquist plot for 60.1SiO₂-9.8Al₂O₃-30.1CaO (mol%) melts at 1873K.

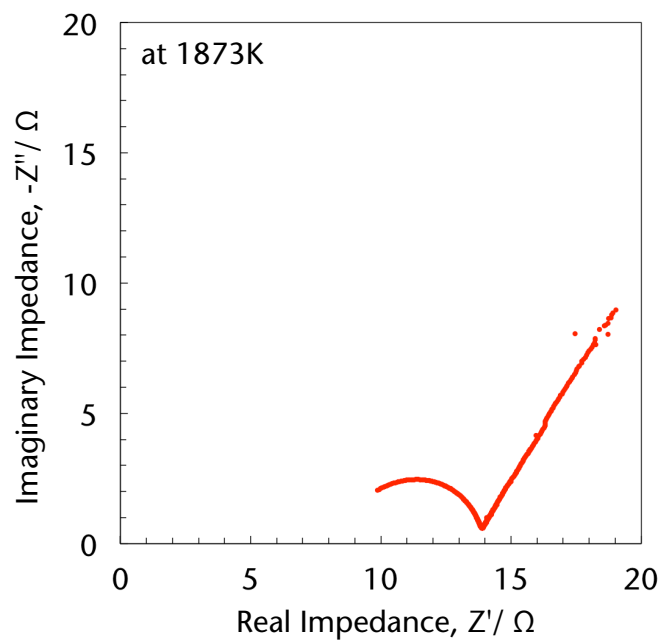


Fig.4-6 Nyquist plot for 51.0SiO₂-12.5Al₂O₃-36.5MgO (mol%) melts at 1873K.

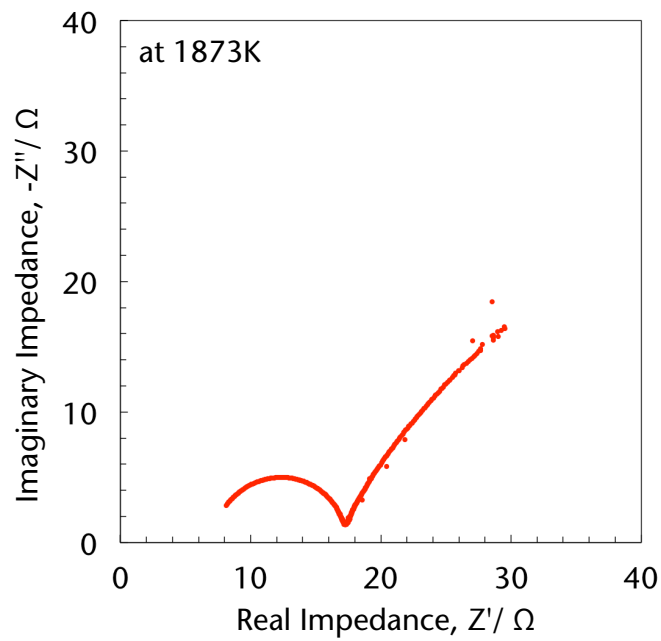


Fig.4-7 Nyquist plot for 50.0SiO₂-10.0Al₂O₃-40.0MgO (mol%) melts at 1873K.

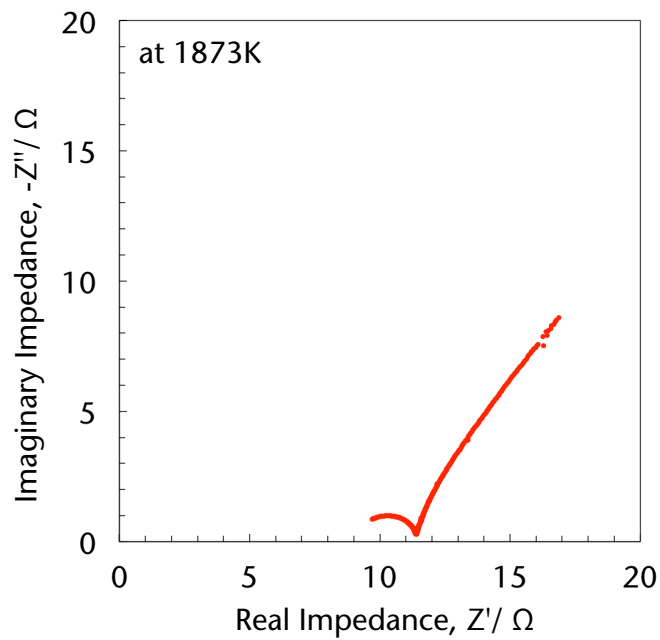


Fig.4-8 Nyquist plot for 50.0SiO₂-15.0Al₂O₃-35.0MgO (mol%) melts at 1873K.

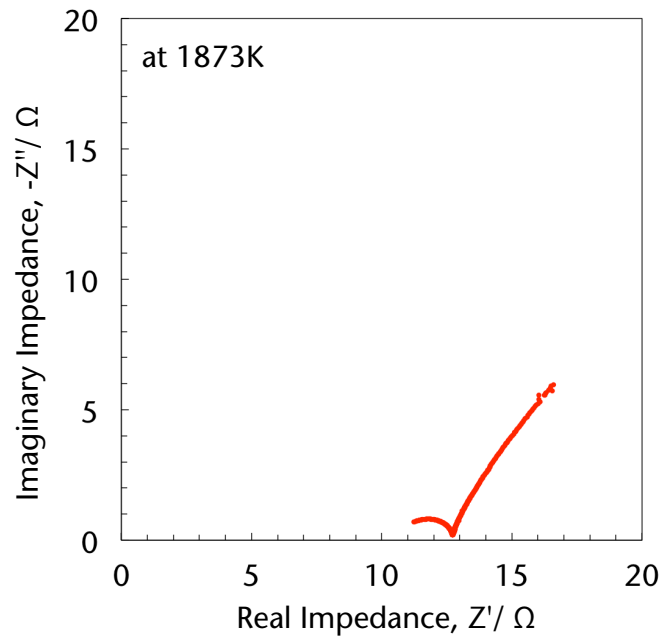


Fig.4-9 Nyquist plot for 50.0SiO₂-25.0Al₂O₃-25.0MgO (mol%) melts at 1873K.

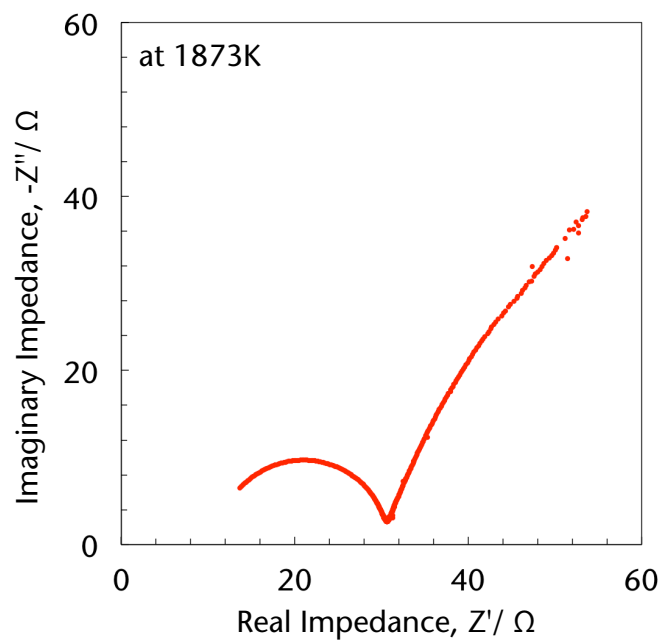


Fig.4-10 Nyquist plot for 55.0SiO₂-6.0Al₂O₃-39.0MgO (mol%) melts at 1873K.

Table4-2 The equivalent circuit components of the melts containing Al₂O₃.

No.	R _{sol} [Ω]	R _{ct} [Ω]	C _{dl} [μF]	Z _w [Ω]
1	10.5	198	0.0991	1052
2	7.07	60.7	0.177	352
3	5.97	2.28	0.834	69.4
4	5.54	11.1	0.376	136
5	46.2	158	0.0195	1152
6	7.89	4.90	0.209	129
7	6.77	8.76	0.236	250
8	9.27	1.97	0.457	47.0
9	10.9	1.60	0.753	50.0
10	10.3	17.8	0.112	389

しかし、SiO₂-Al₂O₃-RO 系においては、Table4-2 よりイオン半径が大きな CaO 添加組成(No. 2)のほうが MgO 添加組成(No. 6)と比べて、溶液抵抗が小さくなっていることがわかった。本章の組成について二元系のアルカリシリケートと大きく異なる点は、Al₂O₃ の存在であることから、この結果は Al₂O₃ の影響によるものであると考えられる。今回のすべての組成において Al₂O₃ 量 ≤ RO 量であることから、融体中において Al₂O₃ はすべて Network Former である四配位 AlO₄ として存在していると考えられる⁴⁻⁸⁾。このとき、AlO₄ 四面体において、Al³⁺が酸素 1 つあたりに与える電荷は+3/4 であるのに対し、SiO₄ 四面体中の Si⁴⁺が酸素 1 つあたりに与える電荷は+4/4 である。したがって、電気的中性を考慮すると、四配位 AlO₄ として存在するためには、+1/4 の電荷を補償しなければならない⁴⁻⁹⁾。この電荷の補償にアルカリ土類金属イオンが使われるが、このとき、電荷補償イオンの Cationic Field Strength(CFS)⁴⁻¹⁰⁾が小さいものほど電荷補償しやすいことが知られている⁴⁻¹¹⁾。これは、CFS が大きなカチオンが、-1 の電荷を有する NBO に優先して結合するためである。ここで、CFS は以下の式で表され、Mg²⁺およ

び Ca^{2+} の CFS はそれぞれ 3.86 および 2.00 となる。

$$CFS = \frac{Z}{r^2} \quad (4-5)$$

ここで、 Z および r はイオンの価数およびイオン半径である。 Mg^{2+} と Ca^{2+} を比較すると Ca^{2+} の方が CFS が小さいことから、 Ca^{2+} がより電荷補償しやすい傾向にあることがわかる。また、近年の研究において、アルカリおよびアルカリ土類アルミノシリケートガラスにおいて NWM として働くカチオンに比べて電荷補償カチオンの方が、イオン伝導度が大きいことが報告されている^{4,12)}。これは、NWM として働くカチオンは、先述の通り -1 の電荷を有する NBO と結合しているのに対し、電荷補償カチオンは -0.25 の電荷を有する AlO_4 四面体と結合しており、電荷補償カチオンの方がカチオンに生じる電氣的引力が小さくなることで移動抵抗が減少するためである。この結果は融体におけるイオン伝導度にも影響を与えることが考えられる。ゆえに、 Mg^{2+} に比べて Ca^{2+} の方が電荷補償しやすく、それによって融体中における Ca^{2+} のイオン伝導度が Mg^{2+} に比べて大きくなったことで、 CaO を添加した組成において溶液抵抗が小さくなったと考えられる。また、電荷移動抵抗については、添加したアルカリ土類金属イオンのイオン半径が大きくなるほど大きくなり、二重層容量については添加したアルカリ土類金属イオンのイオン半径が大きくなるほど小さくなることがわかった。これら二つの等価回路成分については、二元系アルカリシリケート融体と同様の傾向を示しており、イオン半径の違いによって二重層厚さが変化したことおよび界面分極の影響によってこのような変化が見られたと考えられる。

4-3-2 等価回路成分と熱力学パラメータの関係

セルモデルにおいてセル数の計算に用いられる熱力学パラメータである、セルの生成自由エネルギー W およびセル間の相互作用エネルギー E と、インピーダンス測定によって得られた等価回路成分との相関式の作成を行った。Fig.4-11 に $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系および $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系について、セルの生成自由エネル

ギーと各等価回路成分との関係を、スピアマンの順位相関係数 ρ およびピアソンの相関係数 R^2 (以後、相関係数と表す) とともに示す⁴⁻¹³⁾。スピアマンの順位相関係数 ρ は以下の式で与えられ、2 つの変数が一切の分布を仮定しない条件において、2 つの変数間の関係が任意の単調関数でどの程度表現できるかを表す指標であり、 $-1 \leq \rho \leq 1$ の値をとる。つまり、2 つの変数の順序が全て一致するとき $\rho = 1$ (単調増加)、2 つの変数の順序が全て逆になるとき $\rho = -1$ (単調減少) となる。

$$\rho = 1 - \frac{6}{n(n^2 - 1)} \sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2 \quad (4 - 6)$$

ここで、 n はデータ数、 X_i および Y_i は 2 変数の順序である。スピアマンの順位相関係数を用いることで、2 変数間の相関の有無を判別することが可能となる。また、相関係数 R^2 は以下の式で与えられ、変数が正規分布に従うと仮定した条件において、回帰分析における回帰式(相関式)がどの程度フィットしているかを表す指標であり、 $0 \leq R^2 \leq 1$ の値をとり、1 に近いほど相関式の当てはまりが良いことを表す。

$$R^2 = \frac{\{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (4 - 7)$$

ここで、 n はデータ数、 x_i および y_i は変数、 \bar{x} および \bar{y} はデータ x_i および y_i の相加平均である。相関係数によって、設定した相関式の妥当性の判断の基準となる。Fig.4-11 中のほぼ全ての関係において、スピアマンの順位相関係数 ρ は 0.8 以上の値をとった。これは、セルの生成自由エネルギーと各等価回路成分との間に相関があることを示している。また、セルの生成自由エネルギーと電荷移動抵抗とのスピアマンの順位相関係数が CaO 添加組成および MgO 添加組成のいずれにおいても 1.0 となっており、他の等価回路成分に比べて相関が強く見られ (Fig.4-11(b))、相関係数 R^2 も 0.9 以上であり、相関式の精度も良いことがわかった。また、電荷移動抵抗が増加するに従ってセルの生成自由エネルギーは減少することがわかった。第 2 章で述べたとおり、2 元系アルカリシリケート系融体におけるインピーダンス測定結果より、融体中の非架橋酸素(Non Bridging

Oxygen: NBO)が多いほど電荷移動抵抗が小さくなる事がわかっている(Fig.2-7).
ここで、セルの生成自由エネルギーとは、同種のカチオンが結合したセル同士から、異種のカチオンが結合したセルが生成する場合のセルの生成自由エネルギーである。本研究において、融体の系を NWF と NWM の酸化物からなる 2 元系として考えていることから、異種のカチオンが結合したセルの酸素は、NWM カチオンが結合した非架橋酸素である。つまり、セルの生成自由エネルギーを NBO が結合したセルの生成のしやすさと考えることができる。ゆえに融体中の NBO が少なくなり電荷移動抵抗が大きくなると、融体中で NBO セルが生成しにくくなったため、このような関係が得られたと考えられる。

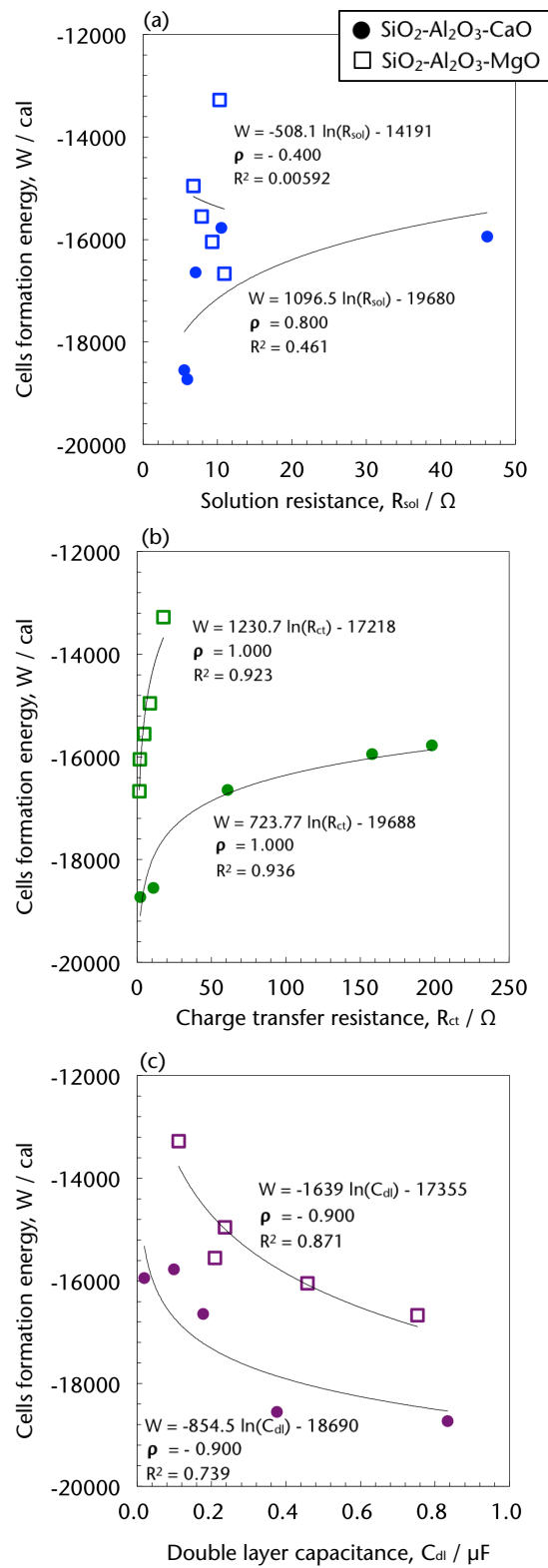


Fig.4-11 Relationship between energy of cells formation and (a) solution resistance, (b) charge transfer resistance and (c) double layer capacitance at 1873K.

Fig.4-12 にセル間の相互作用エネルギーと各等価回路成分との関係をスピアマンの順位相関係数 ρ および相関係数 R^2 とともに示す。Fig.4-12 中のほぼ全ての関係において、スピアマンの順位相関係数 ρ の絶対値は 0.9 以上の値をとった。これは、セルの生成自由エネルギーと各等価回路成分との間に相関があることを示している。セル間の相互作用エネルギーは、Fig.4-12(b)および(c)の電荷移動抵抗および二重層容量とのスピアマンの順位相関係数の絶対値が 0.9~1.0 と大きく、両者との相関が強く見られた。セル間の相互作用エネルギーについて、Gaye らの論文では詳細に述べられてはいないが、融けた酸化物中ではイオンが非常に多く存在していることから、セル同士の電氣的な相互作用が大きな影響を与えていると考えられる。二重層容量は室温系において、電極近傍における溶媒の分極に依存するとされており、融体中においても二重層容量は、イオンなどの分極によってもたらされ、分極が大きいくほど二重層容量も大きくなることが考えられる⁴⁻¹⁴⁾。したがって、本研究ではセル間の相互作用エネルギーと二重層容量の相関について考える。Fig.4-12(c)より二重層容量が大きくなると、セル間の相互作用エネルギーも大きくなっていることがわかった。これは、融体中の分極が大きくなったことが、二重層容量の増加およびセル間の相互作用エネルギーの増加に寄与したためであると考えられる。

しかし、Fig.4-11(b)および Fig.4-12(c)より、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系および $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系について、組成ごとに別の相関式で表されていることがわかった。幅広い組成で相関式より熱力学パラメータを求め、構造推測を行うためには、それぞれ組成によらず、一つずつの相関式で表すことが望ましい。そこで等価回路成分である、電荷移動抵抗および二重層容量の成分系の影響について補正を行った。

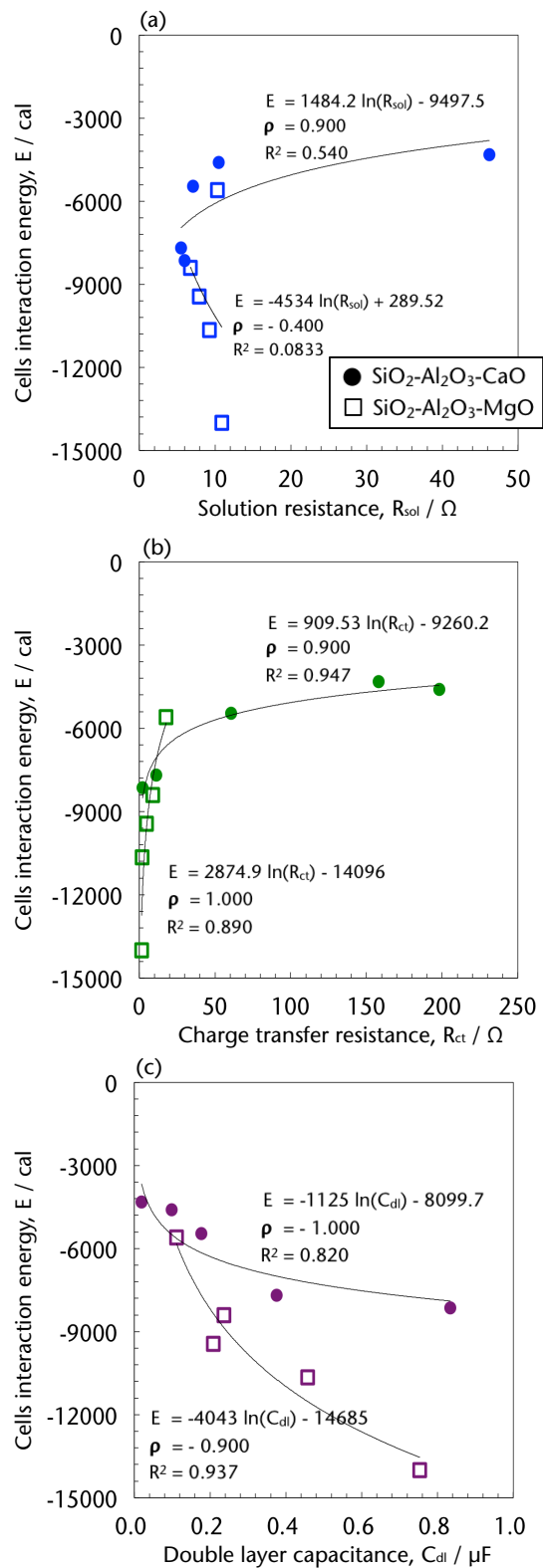


Fig.4-12 Relationship between energy of cells interaction and (a) solution resistance, (b) charge transfer resistance and (c) double layer capacitance at 1873K.

4-3-3 等価回路成分の補正および構造推測

まず電荷移動抵抗 R_{ct} の補正について、室温の水溶液系において電荷移動抵抗は α を係数、電解質濃度を C_s として以下のような式で表すことができる⁴⁻¹⁵⁾。

$$R_{ct} = \alpha \cdot \frac{1}{C_s} \quad (4-8)$$

本研究における電解質濃度に相当するパラメータは、融体中において比較的自由に動くことが可能なアルカリ土類金属酸化物の濃度であると考えられる。このとき、アルカリ土類金属酸化物濃度を、その活量として表すことでより融体中におけるアルカリ土類金属酸化物の効果を再現できると考えられる。式(4-8)より、電荷移動抵抗は融体中のアルカリ土類金属酸化物の活量の逆数に比例することから、その活量 a_{RO} ⁴⁻¹⁶⁾ をかけることで電荷移動抵抗を補正した。以下に電荷移動抵抗の補正式を示す。

$$R'_{ct} = R_{ct} \cdot a_{RO} \quad (4-9)$$

Fig.4-13 に補正した電荷移動抵抗とセルの生成自由エネルギーについての関係を示す。Fig.4-13 に示した通り、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系および $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系について一つの相関式で表すことができた。

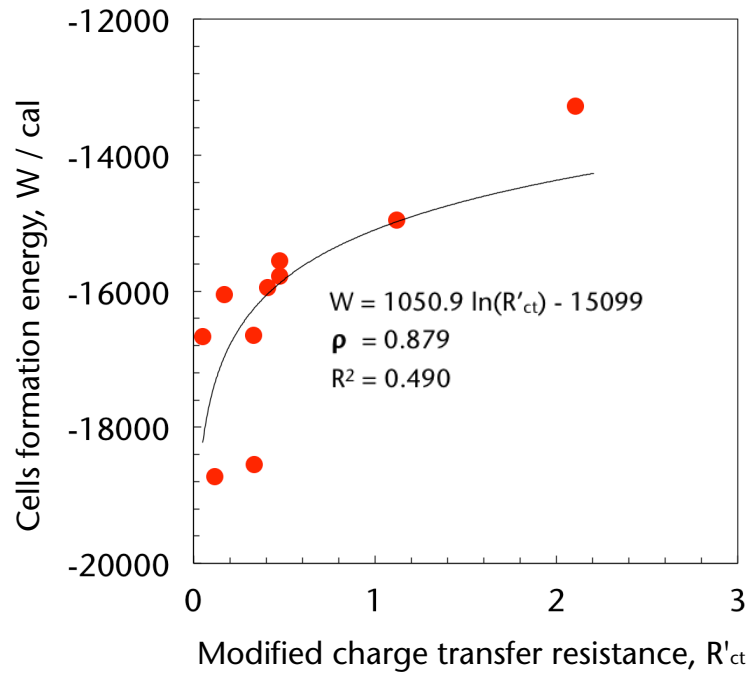


Fig.4-13 Relationship between energy of cells formation and modified charge transfer resistance at 1873K.

次に二重層容量の補正について、二重層容量をもたらす要因の一つに界面分極が存在する。界面分極とは、融体中においてイオン(今回はアルカリ土類金属イオンを想定している)が外部電場によって移動する現象であり、この移動距離が大きいほど界面分極が大きくなり、二重層容量も大きくなる。ここで、4-3-1で述べたように、アルミノシリケート系融体において、アルカリ土類金属イオンのCFSが小さくなるほど、電荷補償しやすく、イオンの移動度が大きくなると考えられるため、二重層容量の補正にはこのCFSを用いた。このとき、イオンの分極能の大小で規格化するために、相関式作成のために用いたアルミノシリケート系融体において界面分極をしうるカチオン(Mg および Ca)のCFSの平均値を基準とした比で以下のような式で補正を行った。

$$C'_{dl} = C_{dl} \cdot \frac{CFS(R)}{CFS(ave.)} \quad (4-10)$$

式中の $CFS(R)$ は融体組成中のカチオンの CFS , $CFS(ave.)$ は Mg および Ca の CFS の平均値で約 2.93 である. Fig.4-14 に, 補正した二重層容量とセル間の相互作用エネルギーの関係を示す. Fig.4-14 より $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ 系および $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系について二重層容量とセル間の相互作用エネルギーの関係を一つの相関式で表すことができた.

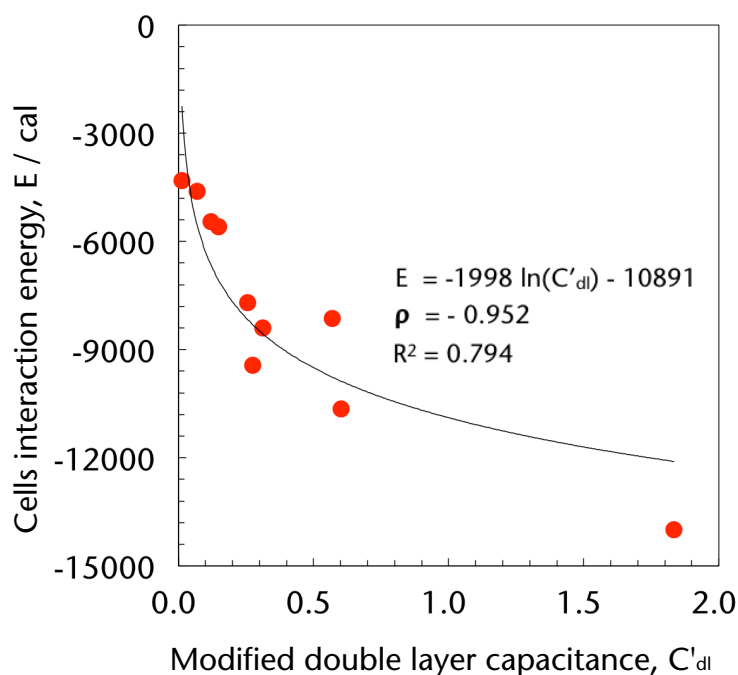


Fig.4-14 Relationship between energy of cells interaction and modified double layer capacitance at 1873K.

Fig.4-13 および Fig.4-14 で得られた相関式を用いて, 等価回路成分からセルモデルの熱力学パラメータを求め, 融体の構造推測を行うことが本研究の目的である. そこで, Table2-1, Table3-1 および Table4-1 に示した組成について, 得られた等価回路成分の値を Fig.4-13 および Fig.4-14 で得られた相関式に代入することで各組成における熱力学パラメータを求めた. このとき, Table2-1 および Table3-1 の組成はセルモデルにおける熱力学パラメータが与えられていないアルカリシリケート系である. Fig.4-15 にこれらの組成について構造推測を行っ

た結果を示す。横軸は NMR による構造解析結果を、縦軸は本研究で推測した構造推測結果をどちらも NBO/T として示す。Fig.4-15 のグラフにおいて、その横軸および縦軸より、それらの値が一致するとき、つまり Fig.4-15 中の実線にプロットが近いほどより精度良く構造推測ができていていることを示す。Table2-1 および Table4-1 に示す組成については先述の通り、文献より構造解析結果を引用し、Table3-1 の組成については第3章で述べた NMR による構造解析結果を使用した。Fig.4-15 より、グラフ中の実線に近い位置にプロットがあり、比較的精度良く構造の推測ができていていることがわかる。

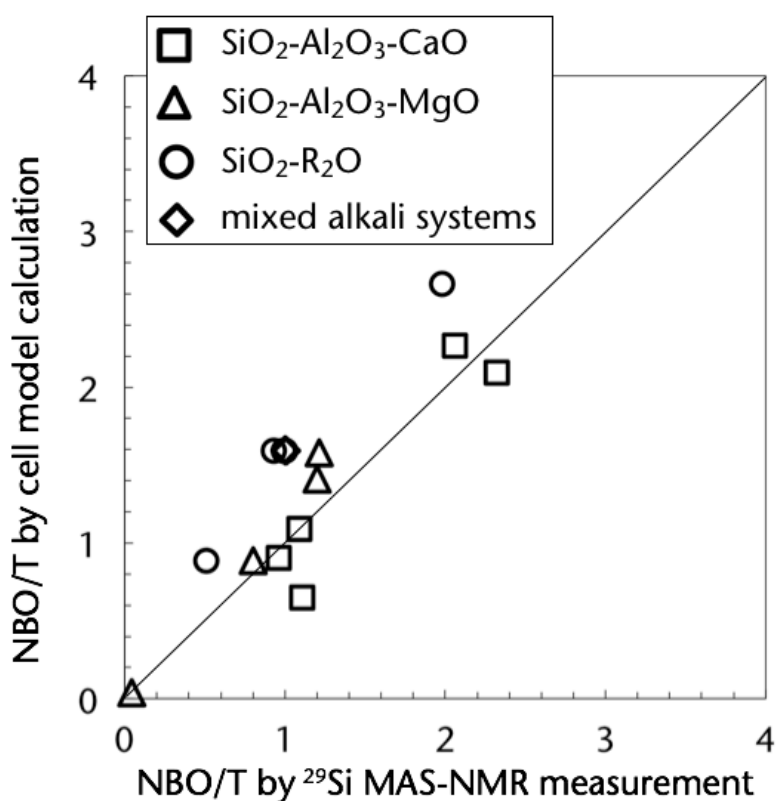


Fig.4-15 Relationship between NBO/T by cell model calculation and NBO/T by ^{29}Si MAS-NMR.

ここで、より定量的な推測精度の評価方法としてグローバルデルタ Δ [%]を用いた評価を導入する⁴⁻¹⁷⁾。グローバルデルタとは以下の式で表されるパラメータであり、測定値と推測値の相対的差異を表すパラメータである。

$$\Delta = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^N |\delta_n| \quad (4-11)$$

$$\delta_n = \frac{(NBO/T)_{est} - (NBO/T)_{mea}}{(NBO/T)_{mea}} \times 100 \quad (4-12)$$

ここで、N は試料の数、 $(NBO/T)_{est}$ および $(NBO/T)_{mea}$ はそれぞれ NBO/T の推測値と測定値を表わす。一般にこの Δ が小さいほど高精度な推測と評価可能と言える。ここで、Fig.4-15 の推測結果についてグローバルデルタ Δ を計算すると、約 42.2%であった。ここで、比較のため、セルモデルの熱力学パラメータが文献で与えられた $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ 系、 $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系および $SiO_2-CaO-MgO$ 系について、熱力学パラメータの文献値を用いて構造推測を行った結果と、NMR による構造解析結果^{4-2, 4-4, 4-18)}の関係を示したグラフを Fig.4-16 に示す。Fig.4-16 についても、図中の実線とプロットが近いほど推測精度が高いことを示しているが、NMR 測定結果に比べて文献の熱力学パラメータを用いた構造推測結果は NBO/T を過剰量評価していることがわかり、Fig.4-15 に示した本研究の推測結果と比較しても悪くなっていることがわかる。Fig.4-16 について、グローバルデルタ Δ を計算すると、約 131%であることがわかった。これらの結果より、本研究における等価回路成分と熱力学パラメータの相関式を用いて熱力学パラメータを計算し構造推測を行った結果は、文献で与えられた熱力学パラメータを用いて構造推測を行った結果と比較して Δ が約 89%低下しており、より高精度な構造推測が可能となることがわかった。しかし、相関式を用いた構造推測においても Δ は 40%程度あり、本手法による構造推測の改善の余地があることを示唆している。これは本研究において、異なる組成について一つの相関式で表すために等価回路成分の補正を行ったが、その補正式に改善の余地があると考

えられる。しかし同時に、セルモデルの計算の限界であることも考えられることから、今後さらなる検討が必要であると考えられる。

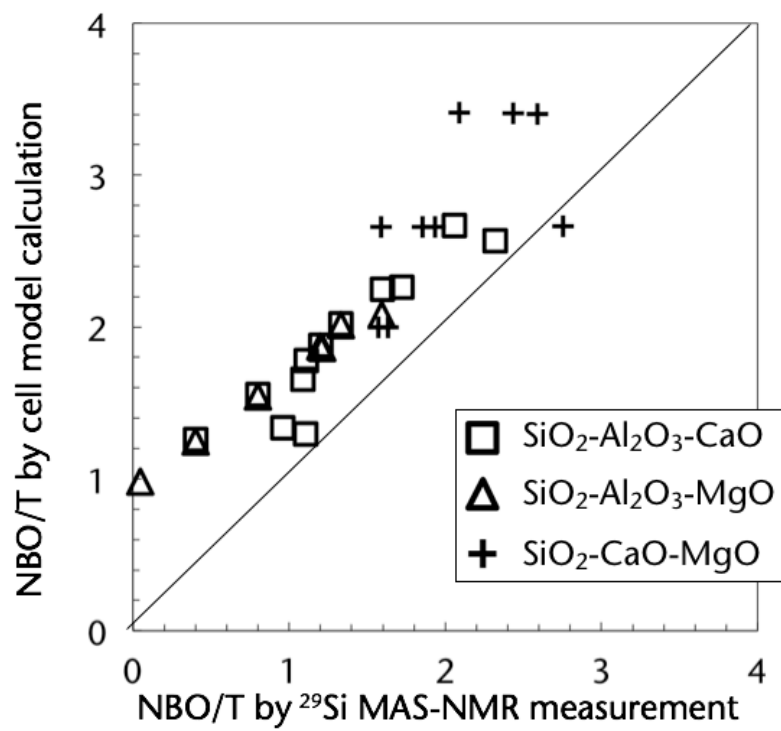


Fig.4-16 Relationship between NBO/T by cell model calculation and NBO/T by ^{29}Si MAS NMR.

4-4 結言

セルモデルにおける熱力学パラメータと等価回路成分との関係を系統的に調査した結果、以下に示す知見が得られた。セルの生成自由エネルギーは電荷移動抵抗と、セル間の相互作用エネルギーは二重層容量との強い相関があることがわかった。これらの関係について、電荷移動抵抗および二重層容量を補正し、成分系の影響を考慮することで、それぞれ一つずつの相関式で表すことが可能となった。また、この得られた相関式とインピーダンス測定によって得られた電荷移動抵抗および二重層容量の値から様々な組成で熱力学パラメータを算出でき、それを用いて構造の推測が可能となった。このとき文献で与えられた熱力学パラメータを用いて構造の推測を行った結果と比較して、その精度も向上したことがわかった。しかし、さらなる推測精度の向上ためには補正項の見直しが有効であると考えられるが、一方でセルモデル自体の計算手法による限界によって、精度の向上が困難となる可能性があることも同時にわかった。

References

- 4-1 C.H.P. Lupis, H. Gaye, and G. Bernard, *Scripta Metallurgica*, 4 (1970), 497.
- 4-2 T. Matsumiya, K. Shimoda, K. Saito, K. Kanehashi, and W. Yamada, *ISIJ Int.*, 47 (2007), 802.
- 4-3 J. Yamazaki, T. Ito, H. Shoji, and F. Tsukihashi, *J. Japan Inst. Metals*, 63 (1999), 702
- 4-4 C.I. Merzbacher, B.L. Sherriff, J.S. Hartman, and W.B. White, *J. Non-Cryst. Solids*, 124 (1990), 194.
- 4-5 M.L. Kapoor and M.G. Froberg, *Chemical Metallurgy of Iron and Steel*, The Iron and Steel Institute, London, (1973), 17.
- 4-6 H. Gaye and J. Welfringer, *Proc. 2nd Int. Symp. On Metallurgical Slags and Fluxes*, ed. by H.A. Fine and D.R. Gaskell, TMS-AIME, Warrendale, PA, (1984), 357.
- 4-7 H. Gaye, J. Lehmann, T. Matsumiya, and W. Yamada, 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes, Sendai, (1992), 103.
- 4-8 H. Doweidar, *Phys. Chem. Glasses*, 42 (2001), 42.
- 4-9 Y. Sasaki, and K. Ishii, *Tetsu-to-Hagane*, 88 (2002), 419.
- 4-10 F. Shimizu, H. Tokunaga, N. Saito, and K. Nakashima, *ISIJ Int.*, 46 (2006), 388.
- 4-11 K. Kanehashi, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 84 (2017), 158.
- 4-12 S. Amma, M.T. Lanagan, S.H. Kim, and C.G. Pantano, *J. Am. Ceram. Soc.*, 99 (2016), 1239.
- 4-13 S.H. Downs, and N. Black, *J. Epidemiol. Community Health*, 52 (1998), 377.
- 4-14 K. Aoki, *Review of Polarography*, 61 (2015), 33.
- 4-15 W. Zhang, J. Ma, P. Wang, Z. Wang, F. Shi, and H. Liu, *J. Membrane Sci.*, 502 (2016), 37.
- 4-16 C.W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melancon, A.D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, and M.-A. Van Ende, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 54 (2016), 35.
- 4-17 飯田孝道, 喜多善史, 上田満, 森克己, 中島邦彦, *溶融スラグ・ガラスの粘性*, アグネ技術センター, 東京, (2003).
- 4-18 J.H. Park, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012), 3096.

Appendix セルの数および熱力学パラメータの計算について

(A) セルの数の計算について

セルモデルでは i および j をカチオンとして、同種のカチオンが結合したセル同士から異種のカチオンが結合したセルが生成する以下の反応を考えている。

$$\frac{1}{2}(i - O - i) + \frac{1}{2}(j - O - j) = (i - O - j) \quad (A-1)$$

この反応について m 元系の酸化物を考え、 $y_i \equiv (R_{ii})^{1/2}$ と定義して以下の物質保存則(A-2)、および分配則(A-3)の2式を連立させて解くことでセルの数 R_{ij} を計算できる。

$$y_i \cdot \sum_{j=1}^m P_{ij} \cdot y_j = v_i X_i \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (A-2)$$

$$R_{ij} = P_{ij} \cdot y_i \cdot y_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, m) \quad (A-3)$$

ここで、 v_i は酸化物 $(M_i)_{v_i}O_{v_i}$ についての酸素の化学量論係数（例えば SiO_2 の場合 $v_i=2$ 、 Na_2O や CaO の場合 $v_i=1$ となる）、 X_i は酸化物のモル分率である。また、

$$P_{ij} = \exp\left(Q_i + Q_j - \frac{W_{ij}}{RT}\right) \quad (i \neq j) \quad (A-4)$$

$$Q_i = \sum_{k=i}^m \left(\frac{v_k X_k}{D_i} \cdot \frac{E_{ik}}{RT} \right) \quad (A-5)$$

$$D_i = \sum_{k=i}^m v_k X_k \quad (A-6)$$

ここで、 W_{ij} はセル $(i - O - j)$ の生成自由エネルギー、 E_{ij} はセル $(i - O - j)$ とセル $(i - O - i)$ 間の相互作用エネルギーである。

このとき、式(A-2)の m 次連立方程式から y_i の値を求められれば、式(A-3)より R_{ij} を求められる。

式(A-2)について、 $z = T/\xi$ としたとき、温度 ξ における保存則は、

$$y_i \cdot \sum_{j=1}^m (P_{ij})^z \cdot y_j = v_i X_i \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (A-7)$$

と表せる. (A-7)式を1階および2階微分した後, 整理すると,

$$(A) \cdot (y') = (B') \quad (A-8)$$

$$(A) \cdot (y'') = (B'') \quad (A-9)$$

と表せる. ここで,

$$a_{ij} = (P_{ij})^z \cdot y_i \quad (i \neq j) \quad (A-10)$$

$$a_{ij} = y_i + \sum_{k=1}^m (P_{ik})^z \cdot y_k \quad (i = j) \quad (A-11)$$

$$b'_i = -y_i \cdot \sum_{j=1}^m [(P_{ij})^z \cdot \ln(P_{ij}) \cdot y_k] \quad (A-12)$$

$$b''_i = -\sum_{j=1}^m (P_{ij})^z [2y'_i y'_j + 2(y'_i y_j + y_i y'_j) \cdot \ln(P_{ij}) + y_i y_j \{(\ln(P_{ij}))^2 + \frac{1}{z} \ln(P_{ij})\}] \quad (A-13)$$

$$(A) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1j} \\ a_{21} & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ a_{i1} & \dots & \dots & a_{ij} \end{pmatrix} \quad (A-14)$$

$$(y') = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_i \end{pmatrix} \quad (B') = \begin{pmatrix} b'_1 \\ b'_2 \\ \vdots \\ b'_i \end{pmatrix} \quad (B'') = \begin{pmatrix} b''_1 \\ b''_2 \\ \vdots \\ b''_i \end{pmatrix} \quad (A-15)$$

式(A-8)および(A-9)について, 行列(A)の逆行列(A)⁻¹を(B'), (B'')に施すことで, (y'), (y'')を求めることができる.

求めた(y'), (y'')を用いて, z=0 (ξ → ∞) から z=1 (ξ = T)までテイラー展開し,

$z=1$ ($\xi=T$)のときの y_i を求める.

$$y_i(z + \Delta z) = y_i(z) + y'_i(z) \cdot \Delta z + y''_i(z) \cdot \frac{\Delta z^2}{2} \quad (A-16)$$

このとき, $z=0$ ($\xi \rightarrow \infty$)のときの y_i の値, つまり y_i の初期値 y_i^* は,

$$y_i^* = \frac{v_i X_i}{\sqrt{D_1}} \quad (A-17)$$

で表される.

以下に実際に 3 元系組成について, セルの数をエクセルによって計算する際のマクロ(Visual Basic for Applications, VBA)のプログラムを記す.

Sub セル計算()

*****各種変数の定義*****

Dim h As Double ""刻み幅

Dim x As Double ""行

Dim p As Double

Dim P12 As Double ""分配係数

Dim P13 As Double ""分配係数

Dim P23 As Double ""分配係数

h = Cells(21, 2)

p = ((1 / h) + 21 + 1)

For x = 21 To ((1 / h) + 21)

*****z, ζ の計算*****

Cells(x, 3) = 0 + (h * (x - 21)) ""z について

If Cells(x, 3) = 0 Then

Cells(x, 4) = 1e+25

Else

Cells(x, 4) = (Cells(9, 7) / Cells(x, 3)) ""ζ について

End If

Next x

*****温度 T における Q_i, P_{ij} の計算*****

Cells(18, 6) = (Cells(5, 14) / Cells(12, 7) * Cells(10, 3) / 1.987 / Cells(9, 7)) + (Cells(6, 14) / Cells(12, 7) * Cells(12, 3) / 1.987 / Cells(9, 7)) "" Q_1

Cells(18, 7) = (Cells(6, 14) / Cells(12, 7) * Cells(14, 3) / 1.987 / Cells(9, 7)) "" Q_2

Cells(18, 8) = 0 "" Q_3

Cells(18, 9) = Exp(Cells(18, 6) + Cells(18, 7) - Cells(9, 3) / 1.987 / Cells(9, 7)) "" P_{12}

Cells(18, 10) = Exp(Cells(18, 6) + Cells(18, 8) - Cells(11, 3) / 1.987 / Cells(9, 7)) "" P_{13}

Cells(18, 11) = Exp(Cells(18, 7) + Cells(18, 8) - Cells(13, 3) / 1.987 / Cells(9, 7)) "" P_{23}

P12 = Cells(18, 9)

P13 = Cells(18, 10)

P23 = Cells(18, 11)

z = 0 のときの計算

y_i

Cells(21, 13) = Cells(12, 10) y₁

Cells(21, 14) = Cells(13, 10) y₂

Cells(21, 15) = Cells(14, 10) y₃

For x = 21 To ((1 / h) + 21)

(P_{ij})^z の計算

Cells(x, 9) = Cells(18, 9) ^ Cells(x, 3) (P₁₂)^z

Cells(x, 10) = Cells(18, 10) ^ Cells(x, 3) (P₁₃)^z

Cells(x, 11) = Cells(18, 11) ^ Cells(x, 3) (P₂₃)^z

Next x

a_{ij} の計算

Cells(21, 19) = Cells(21, 9) * Cells(21, 13) a₁₂

Cells(21, 20) = Cells(21, 10) * Cells(21, 13) a₁₃

Cells(21, 21) = Cells(21, 9) * Cells(21, 14) a₂₁

Cells(21, 22) = Cells(21, 11) * Cells(21, 14) a₂₃

Cells(21, 23) = Cells(21, 10) * Cells(21, 15) a₃₁

Cells(21, 24) = Cells(21, 11) * Cells(21, 15) a₃₂

Cells(21, 25) = 2 * Cells(21, 13) + Cells(21, 9) * Cells(21, 14) + Cells(21, 10) * Cells(21, 15) a₁₁

Cells(21, 26) = Cells(21, 9) * Cells(21, 13) + 2 * Cells(21, 14) + Cells(21, 11) * Cells(21, 15) a₂₂

Cells(21, 27) = Cells(21, 10) * Cells(21, 13) + Cells(21, 11) * Cells(21, 14) + 2 * Cells(21, 15) a₃₃

a_{ij} の 逆行列の計算

Cells(21, 31) = Cells(21, 25) * Cells(21, 26) * Cells(21, 27) + Cells(21, 19) * Cells(21, 22) * Cells(21, 23) + Cells(21, 20) * Cells(21, 21) * Cells(21, 24) - Cells(21, 20) * Cells(21, 26) * Cells(21, 23) - Cells(21, 19) * Cells(21, 21) * Cells(21, 27) - Cells(21, 25) * Cells(21, 22) * Cells(21, 24) 逆行列の係数の決定

Cells(21, 32) = (-1) / (Cells(21, 31)) * (Cells(21, 19) * Cells(21, 27) - Cells(21, 20) * Cells(21, 24)) a₁₂⁽⁻¹⁾

Cells(21, 33) = 1 / (Cells(21, 31)) * (Cells(21, 19) * Cells(21, 22) - Cells(21, 20) * Cells(21, 26)) a₁₃⁽⁻¹⁾

Cells(21, 34) = (-1) / (Cells(21, 31)) * (Cells(21, 21) * Cells(21, 27) - Cells(21, 22) * Cells(21, 23)) a₂₁⁽⁻¹⁾

Cells(21, 35) = (-1) / (Cells(21, 31)) * (Cells(21, 25) * Cells(21, 22) - Cells(21, 20) * Cells(21, 21)) a₂₃⁽⁻¹⁾

Cells(21, 36) = 1 / (Cells(21, 31)) * (Cells(21, 21) * Cells(21, 24) - Cells(21, 26) * Cells(21, 23)) a₃₁⁽⁻¹⁾

Cells(21, 37) = (-1) / (Cells(21, 31)) * (Cells(21, 25) * Cells(21, 24) - Cells(21, 19) * Cells(21, 23)) a₃₂⁽⁻¹⁾

Cells(21, 38) = 1 / (Cells(21, 31)) * (Cells(21, 26) * Cells(21, 27) - Cells(21, 22) * Cells(21, 24)) a₁₁⁽⁻¹⁾

Cells(21, 39) = 1 / (Cells(21, 31)) * (Cells(21, 25) * Cells(21, 27) - Cells(21, 20) * Cells(21, 24))

$$\begin{aligned} & \text{Cells}(21, 23) \text{ ""} a_{22}^{(-1)} \\ & \text{Cells}(21, 40) = 1 / (\text{Cells}(21, 31)) * (\text{Cells}(21, 25) * \text{Cells}(21, 26) - \text{Cells}(21, 19) * \\ & \text{Cells}(21, 21)) \text{ ""} a_{33}^{(-1)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{ ""} b_i \text{ ""} \\ & \text{Cells}(21, 28) = (-1) * (\text{Cells}(21, 13)) * (\text{Cells}(21, 9) * \text{Log}(P12) * (\text{Cells}(21, 14)) + \\ & \text{Cells}(21, 10) * \text{Log}(P13) * (\text{Cells}(21, 15))) \text{ ""} b'_1 \\ & \text{Cells}(21, 29) = (-1) * (\text{Cells}(21, 14)) * (\text{Cells}(21, 9) * \text{Log}(P12) * (\text{Cells}(21, 13)) + \\ & \text{Cells}(21, 11) * \text{Log}(P23) * (\text{Cells}(21, 15))) \text{ ""} b'_2 \\ & \text{Cells}(21, 30) = (-1) * (\text{Cells}(21, 15)) * (\text{Cells}(21, 10) * \text{Log}(P13) * (\text{Cells}(21, 13)) + \\ & \text{Cells}(21, 11) * \text{Log}(P23) * (\text{Cells}(21, 14))) \text{ ""} b'_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{ ""} y_i \text{ ""} \\ & \text{Cells}(21, 16) = \text{Cells}(21, 38) * \text{Cells}(21, 28) + \text{Cells}(21, 32) * \text{Cells}(21, 29) + \text{Cells}(21, 33) \\ & * \text{Cells}(21, 30) \text{ ""} y'_1 \\ & \text{Cells}(21, 17) = \text{Cells}(21, 34) * \text{Cells}(21, 28) + \text{Cells}(21, 39) * \text{Cells}(21, 29) + \text{Cells}(21, 35) \\ & * \text{Cells}(21, 30) \text{ ""} y'_2 \\ & \text{Cells}(21, 18) = \text{Cells}(21, 36) * \text{Cells}(21, 28) + \text{Cells}(21, 37) * \text{Cells}(21, 29) + \text{Cells}(21, 40) \\ & * \text{Cells}(21, 30) \text{ ""} y'_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{ ""} b_i \text{ ""} \\ & \text{Cells}(21, 45) = -2 * (\text{Cells}(21, 16)) ^ 2 \\ & \quad - \text{Cells}(21, 9) * (2 * \text{Cells}(21, 16) * \text{Cells}(21, 17) + 2 * \\ & (\text{Cells}(21, 16) * \text{Cells}(21, 14) + \text{Cells}(21, 13) * \text{Cells}(21, 17)) * \text{Log}(P12) + \text{Cells}(21, 13) * \\ & \text{Cells}(21, 14) * ((\text{Log}(P12)) ^ 2)) \text{ ""} \\ & \quad - \text{Cells}(21, 10) * (2 * \text{Cells}(21, 16) * \text{Cells}(21, 18) + 2 * \\ & (\text{Cells}(21, 16) * \text{Cells}(21, 15) + \text{Cells}(21, 13) * \text{Cells}(21, 18)) * \text{Log}(P13) + \text{Cells}(21, 13) * \\ & \text{Cells}(21, 15) * ((\text{Log}(P13)) ^ 2)) \text{ ""} b''_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Cells}(21, 46) = -\text{Cells}(21, 9) * (2 * \text{Cells}(21, 17) * \text{Cells}(21, 16) + 2 * (\text{Cells}(21, 17) * \\ & \text{Cells}(21, 13) + \text{Cells}(21, 14) * \text{Cells}(21, 16)) * \text{Log}(P12) + \text{Cells}(21, 14) * \text{Cells}(21, 13) * \\ & ((\text{Log}(P12)) ^ 2)) \text{ ""} \\ & \quad - 2 * (\text{Cells}(21, 17)) ^ 2 \text{ ""} \\ & \quad - \text{Cells}(21, 11) * (2 * \text{Cells}(21, 17) * \text{Cells}(21, 18) + 2 * \\ & (\text{Cells}(21, 17) * \text{Cells}(21, 15) + \text{Cells}(21, 14) * \text{Cells}(21, 18)) * \text{Log}(P23) + \text{Cells}(21, 14) * \\ & \text{Cells}(21, 15) * ((\text{Log}(P23)) ^ 2)) \text{ ""} b''_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Cells}(21, 47) = -\text{Cells}(21, 10) * (2 * \text{Cells}(21, 18) * \text{Cells}(21, 16) + 2 * (\text{Cells}(21, 18) * \\ & \text{Cells}(21, 13) + \text{Cells}(21, 15) * \text{Cells}(21, 16)) * \text{Log}(P13) + \text{Cells}(21, 15) * \text{Cells}(21, 13) * \\ & ((\text{Log}(P13)) ^ 2)) \text{ ""} \\ & \quad - \text{Cells}(21, 11) * (2 * \text{Cells}(21, 18) * \text{Cells}(21, 17) + 2 * \\ & (\text{Cells}(21, 18) * \text{Cells}(21, 14) + \text{Cells}(21, 15) * \text{Cells}(21, 17)) * \text{Log}(P23) + \text{Cells}(21, 15) * \\ & \text{Cells}(21, 14) * ((\text{Log}(P23)) ^ 2)) \text{ ""} \\ & \quad - 2 * (\text{Cells}(21, 18)) ^ 2 \text{ ""} b''_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{ ""} y_i \text{ ""} \\ & \text{Cells}(21, 42) = (\text{Cells}(21, 38) * \text{Cells}(21, 45) + \text{Cells}(21, 32) * \text{Cells}(21, 46) + \text{Cells}(21, \\ & 33) * \text{Cells}(21, 47)) \text{ ""} y''_1 \\ & \text{Cells}(21, 43) = (\text{Cells}(21, 34) * \text{Cells}(21, 45) + \text{Cells}(21, 39) * \text{Cells}(21, 46) + \text{Cells}(21, \\ & 35) * \text{Cells}(21, 47)) \text{ ""} y''_2 \end{aligned}$$

Cells(21, 44) = (Cells(21, 36) * Cells(21, 45) + Cells(21, 37) * Cells(21, 46) + Cells(21, 40) * Cells(21, 47)) "y₃"

z≠0 のときの計算

For x = 22 To ((1 / h) + 21)

y_i の計算

y₁ Cells(x, 13) = Cells(x - 1, 13) + Cells(x - 1, 16) * h + (Cells(x - 1, 42) * (h) ^ 2) / 2

y₂ Cells(x, 14) = Cells(x - 1, 14) + Cells(x - 1, 17) * h + (Cells(x - 1, 43) * (h) ^ 2) / 2

y₃ Cells(x, 15) = Cells(x - 1, 15) + Cells(x - 1, 18) * h + (Cells(x - 1, 44) * (h) ^ 2) / 2

If x = ((1 / h) + 21) Then

Exit For

End If

a_{ij} の計算

Cells(x, 19) = Cells(x, 9) * Cells(x, 13) a₁₂

Cells(x, 20) = Cells(x, 10) * Cells(x, 13) a₁₃

Cells(x, 21) = Cells(x, 9) * Cells(x, 14) a₂₁

Cells(x, 22) = Cells(x, 11) * Cells(x, 14) a₂₃

Cells(x, 23) = Cells(x, 10) * Cells(x, 15) a₃₁

Cells(x, 24) = Cells(x, 11) * Cells(x, 15) a₃₂

Cells(x, 25) = (2 * Cells(x, 13) + Cells(x, 9) * Cells(x, 14) + Cells(x, 10) * Cells(x, 15)) a₁₁

Cells(x, 26) = (Cells(x, 9) * Cells(x, 13) + 2 * Cells(x, 14) + Cells(x, 11) * Cells(x, 15)) a₂₂

Cells(x, 27) = (Cells(x, 10) * Cells(x, 13) + Cells(x, 11) * Cells(x, 14) + 2 * Cells(x, 15)) a₃₃

b_i の計算

Cells(x, 28) = (-1) * Cells(x, 13) * (Cells(x, 9) * Log(P12) * Cells(x, 14) + Cells(x, 10) * Log(P13) * Cells(x, 15)) b₁

Cells(x, 29) = (-1) * Cells(x, 14) * (Cells(x, 9) * Log(P12) * Cells(x, 13) + Cells(x, 11) * Log(P23) * Cells(x, 15)) b₂

Cells(x, 30) = (-1) * Cells(x, 15) * (Cells(x, 10) * Log(P13) * Cells(x, 13) + Cells(x, 11) * Log(P23) * Cells(x, 14)) b₃

a_{ij} の 逆行列の計算

Cells(x, 31) = Cells(x, 25) * Cells(x, 26) * Cells(x, 27) + Cells(x, 19) * Cells(x, 22) * Cells(x, 23) + Cells(x, 20) * Cells(x, 21) * Cells(x, 24) - Cells(x, 20) * Cells(x, 26) * Cells(x, 23) - Cells(x, 19) * Cells(x, 21) * Cells(x, 27) - Cells(x, 25) * Cells(x, 22) * Cells(x, 24)

Cells(x, 32) = (-1) / (Cells(x, 31)) * (Cells(x, 19) * Cells(x, 27) - Cells(x, 20) * Cells(x, 24)) a₁₂⁽⁻¹⁾

Cells(x, 33) = 1 / (Cells(x, 31)) * (Cells(x, 19) * Cells(x, 22) - Cells(x, 20) * Cells(x, 26)) a₁₃⁽⁻¹⁾

Cells(x, 34) = (-1) / (Cells(x, 31)) * (Cells(x, 21) * Cells(x, 27) - Cells(x, 22) * Cells(x, 23)) a₂₁⁽⁻¹⁾

$$\begin{aligned} \text{Cells}(x, 35) &= (-1) / (\text{Cells}(x, 31)) * (\text{Cells}(x, 25) * \text{Cells}(x, 22) - \text{Cells}(x, 20) * \\ &\text{Cells}(x, 21)) \text{*****}a_{23}^{(-1)} \\ \text{Cells}(x, 36) &= 1 / (\text{Cells}(x, 31)) * (\text{Cells}(x, 21) * \text{Cells}(x, 24) - \text{Cells}(x, 26) * \text{Cells}(x, \\ &23)) \text{*****}a_{31}^{(-1)} \\ \text{Cells}(x, 37) &= (-1) / (\text{Cells}(x, 31)) * (\text{Cells}(x, 25) * \text{Cells}(x, 24) - \text{Cells}(x, 19) * \\ &\text{Cells}(x, 23)) \text{*****}a_{32}^{(-1)} \\ \text{Cells}(x, 38) &= 1 / (\text{Cells}(x, 31)) * (\text{Cells}(x, 26) * \text{Cells}(x, 27) - \text{Cells}(x, 22) * \text{Cells}(x, \\ &24)) \text{*****}a_{11}^{(-1)} \\ \text{Cells}(x, 39) &= 1 / (\text{Cells}(x, 31)) * (\text{Cells}(x, 25) * \text{Cells}(x, 27) - \text{Cells}(x, 20) * \text{Cells}(x, \\ &23)) \text{*****}a_{22}^{(-1)} \\ \text{Cells}(x, 40) &= 1 / (\text{Cells}(x, 31)) * (\text{Cells}(x, 25) * \text{Cells}(x, 26) - \text{Cells}(x, 19) * \text{Cells}(x, \\ &21)) \text{*****}a_{33}^{(-1)} \end{aligned}$$

*****y_iの計算*****

$$\begin{aligned} \text{Cells}(x, 16) &= \text{Cells}(x, 38) * \text{Cells}(x, 28) + \text{Cells}(x, 32) * \text{Cells}(x, 29) + \text{Cells}(x, 33) * \\ \text{Cells}(x, 30) \text{*****}y'_1 \\ \text{Cells}(x, 17) &= \text{Cells}(x, 34) * \text{Cells}(x, 28) + \text{Cells}(x, 39) * \text{Cells}(x, 29) + \text{Cells}(x, 35) * \\ \text{Cells}(x, 30) \text{*****}y'_2 \\ \text{Cells}(x, 18) &= \text{Cells}(x, 36) * \text{Cells}(x, 28) + \text{Cells}(x, 37) * \text{Cells}(x, 29) + \text{Cells}(x, 40) * \\ \text{Cells}(x, 30) \text{*****}y'_3 \end{aligned}$$

*****b_iの計算*****

$$\begin{aligned} \text{Cells}(x, 45) &= -2 * \text{Cells}(x, 16) * \text{Cells}(x, 16) _ \\ &\quad - \text{Cells}(x, 9) * (2 * \text{Cells}(x, 16) * \text{Cells}(x, 17) + 2 * \\ &(\text{Cells}(x, 16) * \text{Cells}(x, 14) + \text{Cells}(x, 13) * \text{Cells}(x, 17)) * \text{Log}(P12) + \text{Cells}(x, 13) * \text{Cells}(x, \\ &14) * ((\text{Log}(P12)) ^ 2 + \text{Log}(P12) / \text{Cells}(x, 3))) _ \\ &\quad - \text{Cells}(x, 10) * (2 * \text{Cells}(x, 16) * \text{Cells}(x, 18) + 2 * \\ &(\text{Cells}(x, 16) * \text{Cells}(x, 15) + \text{Cells}(x, 13) * \text{Cells}(x, 18)) * \text{Log}(P13) + \text{Cells}(x, 13) * \text{Cells}(x, \\ &15) * ((\text{Log}(P13)) ^ 2 + \text{Log}(P13) / \text{Cells}(x, 3))) \text{*****}b'_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Cells}(x, 46) &= -\text{Cells}(x, 9) * (2 * \text{Cells}(x, 16) * \text{Cells}(x, 17) + 2 * (\text{Cells}(x, 16) * \\ &\text{Cells}(x, 14) + \text{Cells}(x, 13) * \text{Cells}(x, 17)) * \text{Log}(P12) + \text{Cells}(x, 13) * \text{Cells}(x, 14) * \\ &((\text{Log}(P12)) ^ 2 + \text{Log}(P12) / \text{Cells}(x, 3))) _ \\ &\quad - 2 * \text{Cells}(x, 17) * \text{Cells}(x, 17) _ \\ &\quad - \text{Cells}(x, 11) * (2 * \text{Cells}(x, 17) * \text{Cells}(x, 18) + 2 * \\ &(\text{Cells}(x, 17) * \text{Cells}(x, 15) + \text{Cells}(x, 14) * \text{Cells}(x, 18)) * \text{Log}(P23) + \text{Cells}(x, 14) * \text{Cells}(x, \\ &15) * ((\text{Log}(P23)) ^ 2 + \text{Log}(P23) / \text{Cells}(x, 3))) \text{*****}b'_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Cells}(x, 47) &= -\text{Cells}(x, 10) * (2 * \text{Cells}(x, 18) * \text{Cells}(x, 16) + 2 * (\text{Cells}(x, 18) * \\ &\text{Cells}(x, 13) + \text{Cells}(x, 15) * \text{Cells}(x, 16)) * \text{Log}(P13) + \text{Cells}(x, 13) * \text{Cells}(x, 15) * \\ &((\text{Log}(P13)) ^ 2 + \text{Log}(P13) / \text{Cells}(x, 3))) _ \\ &\quad - \text{Cells}(x, 11) * (2 * \text{Cells}(x, 17) * \text{Cells}(x, 18) + 2 * \\ &(\text{Cells}(x, 17) * \text{Cells}(x, 15) + \text{Cells}(x, 14) * \text{Cells}(x, 18)) * \text{Log}(P23) + \text{Cells}(x, 14) * \text{Cells}(x, \\ &15) * ((\text{Log}(P23)) ^ 2 + \text{Log}(P23) / \text{Cells}(x, 3))) _ \\ &\quad - 2 * \text{Cells}(x, 18) * \text{Cells}(x, 18) \text{*****}b'_3 \end{aligned}$$

*****y_iの計算*****

$$\begin{aligned} \text{Cells}(x, 42) &= (\text{Cells}(x, 38) * \text{Cells}(x, 45) + \text{Cells}(x, 32) * \text{Cells}(x, 46) + \text{Cells}(x, 33) * \\ \text{Cells}(x, 47)) \text{*****}y''_1 \\ \text{Cells}(x, 43) &= (\text{Cells}(x, 34) * \text{Cells}(x, 45) + \text{Cells}(x, 39) * \text{Cells}(x, 46) + \text{Cells}(x, 35) * \end{aligned}$$

```
Cells(x, 47) """"""y"2
Cells(x, 44) = (Cells(x, 36) * Cells(x, 45) + Cells(x, 37) * Cells(x, 46) + Cells(x, 40) *
Cells(x, 47) """"""y"3
```

Next x

```
""""""""""以下のセル(なにもない部分)のクリア""""""""""
```

```
Range(Cells(p, 1), Cells(1000000, 100)).ClearContents
Range("A1").Select
```

```
""""""""""Rij, BO/NBO 計算""""""""""
```

```
Cells(12, 13) = (Cells(((1 / h) + 20), 13)) ^ 2 """"""R11
Cells(12, 14) = (Cells(((1 / h) + 20), 14)) ^ 2 """"""R22
Cells(12, 15) = (Cells(((1 / h) + 20), 13)) * (Cells(((1 / h) + 20), 14)) * Cells(18, 9) * 2 """"""R12
Cells(12, 16) = (Cells(((1 / h) + 20), 15)) ^ 2 """"""R33
Cells(12, 17) = (Cells(((1 / h) + 20), 13)) * (Cells(((1 / h) + 20), 15)) * Cells(18, 10) * 2
""""""R13
Cells(12, 18) = (Cells(((1 / h) + 20), 14)) * (Cells(((1 / h) + 20), 15)) * Cells(18, 11) * 2
""""""R23
Cells(12, 19) = WorksheetFunction.Sum(Range(Cells(12, 13), Cells(12, 18))) """"""Rij の合計
Cells(12, 20) = (Cells(12, 13) + Cells(12, 14) + Cells(12, 15) + Cells(12, 18)) / (Cells(12, 16) +
Cells(12, 17)) """"""BO/NBO
```

End Sub

上記のソースコードを実行することでセルの数を計算することが可能となる。

(B)熱力学パラメータの計算について

ここでは、文献でセルモデルにおける熱力学パラメータが与えられた組成について、それらを擬似的な 2 元系で表した際の熱力学パラメータの計算について述べる。セルモデルにおける混合の自由エネルギー G^M は、以下のような式で表される。

$$G^M = 2 \cdot \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \left[R_{ij} W_{ij} + R_{ii} \frac{v_j X_j}{D_1} E_{ij} \right] - RT \sum_{j=i+1}^m \frac{u_i}{v_i} \left[D_i \cdot \ln \left(\frac{D_i}{v_i X_i} \right) - D_{i+1} \cdot \ln \left(\frac{D_{i+1}}{v_i X_i} \right) \right] - RT \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m [R_{ij}^* \cdot \ln(R_{ij}^*) - R_{ij} \cdot \ln(R_{ij})] \quad (B-1)$$

ここで、擬似的な 2 元系を $M_{1(u1)}O_{(v1)}-M_{2(u2)}O_{(v2)}$ と表す。このとき、 M_1 および M_2 はそれぞれ Network Former(NWF)および Network Modifier(NWM)となるカチオンである。擬似的な 2 元系 $M_{1(u1)}O_{(v1)}-M_{2(u2)}O_{(v2)}$ について、化学量論係数を決定する。例えば、 $0.5SiO_2-0.2Al_2O_3-0.3CaO$ (mol%) の場合、 Al_2O_3 量 < CaO 量であるから、 Al_2O_3 は全て 4 配位構造となると仮定すると、

$$\text{NWF 分は, } 0.5SiO_2 + 0.2Al_2O_3 + 0.2CaO = M_{1(1.1)}O_{(1.8)}$$

NWM 分は、 $0.1CaO = M_{2(0.1)}O_{(0.1)}$ で表されるため、擬似的な 2 元系は、 $M_{1(1.1)}O_{(1.8)}-M_{2(0.1)}O_{(0.1)}$ と表現できる（電荷補償カチオンは、 Al_2O_3 が全て 4 配位 NWF となるため、NWF 分に含まれるとした）。

このとき、3 元系および擬似的な 2 元系では、表現の仕方のみが変わっており、融体の成分は変化していないことから、両者の混合の自由エネルギー G^M は等しいと考えられる。

$$G^M(\text{ternary}) = G^M(\text{binary}) \quad (B - 2)$$

ここで、 $G^M(\text{ternary})$ および $G^M(\text{binary})$ は 3 元系および擬似的な 2 元系における混合の自由エネルギーである。 $G^M(\text{ternary})$ は、文献でセルモデルの熱力学パラメータが与えられている組成では計算できる。また、 $G^M(\text{binary})$ は式(B-1)より W および E の関数となる。また、擬似的な 2 元系のセルの数は、3 元系のセルの数の計算結果より求められるため、分配則より、

$$P_{ij} = \exp\left(Q_i + Q_j - \frac{W_{ij}}{RT}\right) = \frac{R_{12}}{(R_{11} \cdot R_{22})^{1/2}} \quad (B - 3)$$

式(A-5)を考慮し、式(B-3)を変形すると、以下の式が得られる。

$$E - W = RT \cdot \ln \left[\frac{R_{12}}{(R_{11} \cdot R_{22})^{1/2}} \right] \quad (B - 4)$$

ゆえに、式(B-2)および式(B-4)はどちらも W および E の関数となっていることから、これらの式を連立させて解くことで擬似的な 2 元系の熱力学パラメータ W 、 E を求めることが可能となる。

第 5 章 Quasichemical model による酸化物融体の構造推測

5-1 緒言

第 4 章ではセルモデルによる融体構造の推測を行った。文献で与えられた熱力学パラメータを用いて構造推測を行った結果と比較して、第 4 章で述べた相関式によって熱力学パラメータを求め構造推測を行った結果は、より精度が高いものであることがわかった。しかしながら同時に、セルモデルの計算に限界があることで、さらなる推測精度の向上が困難である可能性が考えられた。そこで本章では、より一般的に使用されている熱力学モデルとして、Quasichemical model^{5-1, 5-2)}に着目した。この Quasichemical model は、FactSage⁵⁻³⁾などの熱力学計算ソフトウェア開発にも応用されており、これによって、構造推測や平衡状態図の計算のみならず、粘度の推算^{5-4, 5-5)}もなされてきた。また、Quasichemical model の利点の一つとして、アルカリ金属を含んだ組成など、比較的幅広い組成範囲で構造推測に必要な熱力学パラメータが与えられている^{5-6, 5-7)}点が挙げられる。そのため、Quasichemical model における熱力学パラメータと等価回路成分との相関式を作成する場合に、より幅広い組成範囲で相関式を作成できることが考えられることから、より高精度な推測ができる可能性を示唆している。したがって、インピーダンス測定によって得られた等価回路成分と Quasichemical model における熱力学パラメータとの関係を考察するとともに、得られた相関式を用いて融体構造推測を行い、その推測精度を評価することを本章の目的とした。

5-2 実験方法

5-2-1 Quasichemical model について

Quasichemical model もセルモデルと同様、熱力学モデルの一種である。Fowler と Guggenheim によって Quasichemical model の原型が提案⁵⁻⁸⁾され、以後多くの研究によってこのモデルの修正がなされてきた^{5-9, 5-10)}。この Quasichemical model は、酸素を挟んだ二つのカチオンを「ペア」として、ペアの物質的・熱力学的

な平衡を考慮することで、ペアの数を計算する方法である。セルモデルにおける「セル」と非常によく似た考え方であるが、セルモデルのように、ペアは単独のものとして考えられておらず、ある決まった格子(Quasi lattice)に入った状態で考えられており、ネットワークを構築している融体構造と比較的感覚として近いことがわかる。Quasichemical model においてペアの数を決定する熱力学パラメータは以下の 2 つがあり、これらの値と存在しているイオンの量的関係および、ペアの数が平衡状態のときのギブスエネルギーが最小となることを利用してペアの数を計算する。

- ・ ペア生成反応のエンタルピー変化, ω
- ・ ペア生成反応の非配置エントロピー変化, η

ここで、非配置エントロピーとはペア結合の振動や回転などに起因したエントロピー変化であり、ペアが混合し、ペアの配置状態が変化したことによるエントロピー変化である配置エントロピー変化⁵⁻¹¹⁾とは異なることに注意が必要である。このとき、以下のような同種のカチオンが結合したペアから異種のカチオンが結合したペアが生成する反応を考えている。

$$[M_i - M_i] + [M_j - M_j] = 2[M_i - M_j] \quad (5-1)$$

このとき、ペア生成反応の非配置エントロピー変化 η およびエンタルピー変化 ω は、ある一つのペアが生成する場合の非配置エントロピーおよびエンタルピー変化ではなく、融体の系全体の変化を表している。これらの熱力学パラメータは、文献で比較的幅広い組成範囲で与えられているが、 Li_2O 系や混合アルカリ系など、熱力学パラメータが与えられていない組成も未だ多くある。そこで第 4 章と同様の融体組成およびアルカリ含有組成を用いてインピーダンス測定によって得られた等価回路成分と Quasichemical model における熱力学パラメータとの相関式の作成を目指し、相関式によって求めた熱力学パラメータから構造推測を行った。

5-2-2 等価回路成分と熱力学パラメータとの相関式作成

この章で述べる Quasichemical model についてもセルモデルと同様に、例えば、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ($\text{R}=\text{Mg}$ or Ca) 3 元系の場合、熱力学パラメータ ω および η は、 $\omega_{\text{Si-Al}}$, $\omega_{\text{Si-R}}$, $\omega_{\text{Al-R}}$, $\eta_{\text{Si-Al}}$, $\eta_{\text{Si-R}}$, $\eta_{\text{Al-R}}$ の合計 6 つとなる。そのため、本章でも融体の系を NWF となる酸化物と NWM となる酸化物の擬似的な 2 元系と考えると融体構造の推測を試みた。ここで、擬似的な 2 元系の熱力学パラメータ ω および η を以下の式を用いて計算した。

$$\Delta H(\text{ternary}) = \Delta H(\text{binary}) \quad (5-2)$$

$$\Delta S^{\text{nc}}(\text{ternary}) = \Delta S^{\text{nc}}(\text{binary}) \quad (5-3)$$

ここで、 $\Delta H(\text{ternary})$ および $\Delta H(\text{binary})$ はそれぞれ、3 元系および疑似 2 元系におけるペア生成反応(5-1)のエンタルピー変化、 $\Delta S^{\text{nc}}(\text{ternary})$ および $\Delta S^{\text{nc}}(\text{binary})$ はそれぞれ 3 元系および疑似 2 元系におけるペア生成反応(5-1)の非配置エントロピー変化である。ペア数の詳細な計算については、章末の Appendix に記すが、 $\Delta H(\text{ternary})$ および $\Delta S^{\text{nc}}(\text{ternary})$ は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ($\text{R}=\text{Mg}$ or Ca)系、 $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Na}$ or K)および $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ 系については文献値より計算することが可能である。また、 $\Delta H(\text{binary})$ は η の関数、 $\Delta S^{\text{nc}}(\text{binary})$ については ω の関数であることから、(5-2)式および(5-3)式を用いて、疑似 2 元系の熱力学パラメータ ω および η を計算することが可能となる。このように、インピーダンスにより得られた等価回路成分と、先述の計算で求めた熱力学パラメータ ω , η との相関式を作成を試みた。

5-3 結果および考察

5-3-1 等価回路成分と熱力学パラメータの関係

Quasichemical model における熱力学パラメータ ω および η と、第 4 章で述べた $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ($\text{R}=\text{Mg}$ or Ca)3 元系のインピーダンスによって得られた等価回

路成分(Table4-2)との関係を調査した. Fig.5-1 にペア生成反応のエンタルピー変化 ω と等価回路成分との関係を, Fig.5-2 にペア生成反応の非配置エントロピー変化 η と等価回路成分との関係をそれぞれスピアマンの順位相関係数 ρ および相関係数 R^2 とともに示す. Fig.5-1 および Fig.5-2 より, 概ねスピアマンの順位相関係数 ρ の絶対値は0.8以上であり, Quasichemical model における熱力学パラメータ ω および η と各等価回路成分との相関があることがわかった. しかしながら, 熱力学パラメータと電荷移動抵抗および二重層容量との相関式の相関係数 R^2 は, 第4章の Fig.4-11 および Fig.4-12 に示した結果ほど高くなく, いずれも R^2 値は0.7前後であることがわかった. これは Quasichemical model における熱力学パラメータが, 系全体 (マクロ) におけるペア生成反応のエンタルピーおよび非配置エントロピー変化を考えており, 二重層というマイクロな領域の現象に起因した電荷移動抵抗および二重層容量との相関性が小さくなったためではないかと考えられる.

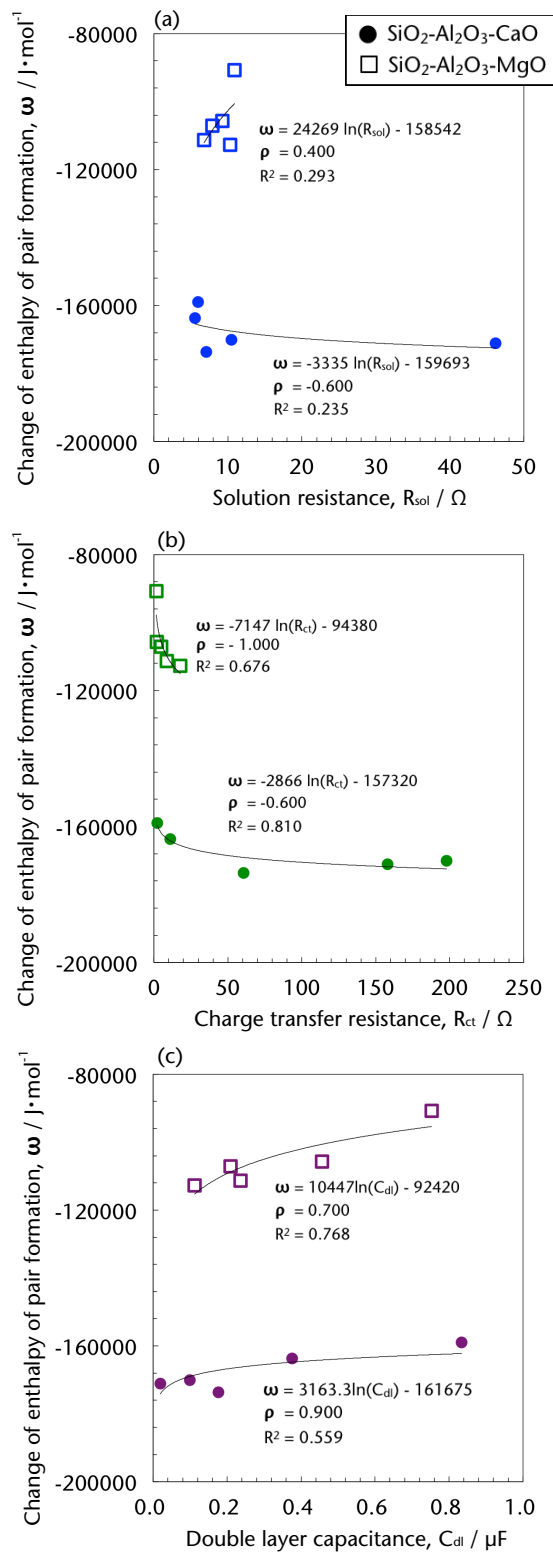


Fig.5-1 Relationship between change of enthalpy of pairs formation and (a) solution resistance, (b) charge transfer resistance and (c) double layer capacitance at 1873K.

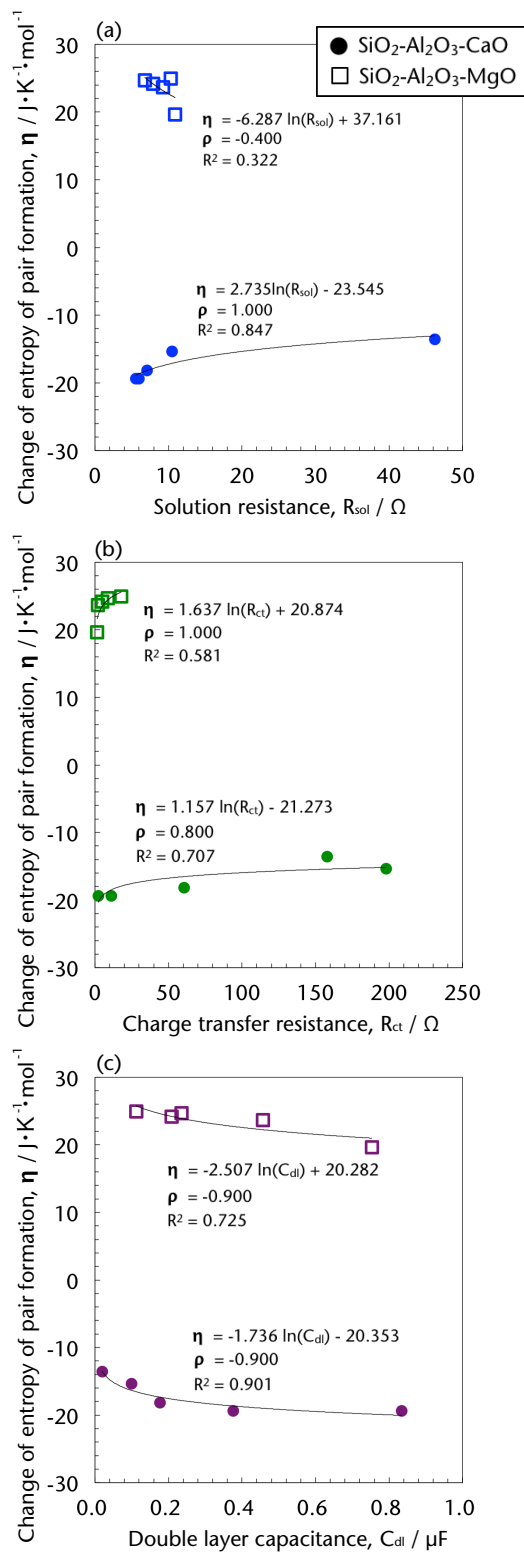


Fig.5-2 Relationship between change of non-configurational entropy of pairs formation and (a) solution resistance, (b) charge transfer resistance and (c) double layer capacitance at 1873K.

Fig.5-1 および Fig.5-2 より，セルモデルにおける相関式と同様に，MgO 添加組成と CaO 添加組成においてそれぞれ別の相関式で表されることがわかった．そのため，本章の Quasichemical model においてもセルモデルと同様に，等価回路成分について組成の影響を補正し，組成によらない相関式で表すことを目指した．等価回路成分の補正については，セルモデルパラメータとの相関式作成時に使用した補正を用いることが好ましいと考えられる．そこで，Quasichemical model における熱力学パラメータ ω および η と，4-3-3 で述べた補正式によって補正した電荷移動抵抗および二重層容量との関係をそれぞれ Fig.5-3 および Fig.5-4 に，スピアマンの順位相関係数および相関係数とともに示す．Fig.5-3 および Fig.5-4 より，いずれの関係においてもスピアマンの順位相関係数および相関係数は概ね 0.2 前後と非常に小さく，相関性がないことがわかった．また，電荷移動抵抗および二重層容量について，セルモデルにおける補正とは異なる補正を行っても，スピアマンの順位相関係数および相関係数の大きな改善，つまり Quasichemical model における熱力学パラメータとの相関を得ることはできなかった．そこで，Quasichemical model においては溶液抵抗に着目した．先述の通り，Quasichemical model における熱力学パラメータ ω および η は系全体のペアの生成に伴う熱力学諸量の変化であることから，バルク部の電気抵抗である溶液抵抗を補正することで相関が得られる可能性が考えられる．溶液抵抗は一般に，電解質濃度の逆数に比例することが知られている⁵⁻¹²⁾．そこで，以下の式のように融体中のアルカリ(アルカリ土類)の活量をかけることで溶液抵抗 R_{sol} を補正した．

$$R'_{sol} = R_{sol} \cdot a_{RO} \quad (5-4)$$

$$R'_{sol} = R_{sol} \cdot a_{RO}$$

Fig.5-5 に(5-4)式で補正した溶液抵抗と ω および η の関係を示す．Fig.5-5 より，いずれの熱力学パラメータにおいてもスピアマンの順位相関係数および相関係数は 0.7 前後あることから，熱力学パラメータと補正した溶液抵抗には強い相関があることがわかり，さらに相関式についても良い精度で作成できていること

がわかった。また補正した溶液抵抗で熱力学パラメータとの相関によって、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系および $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系について一つの相関式で表すことができた。

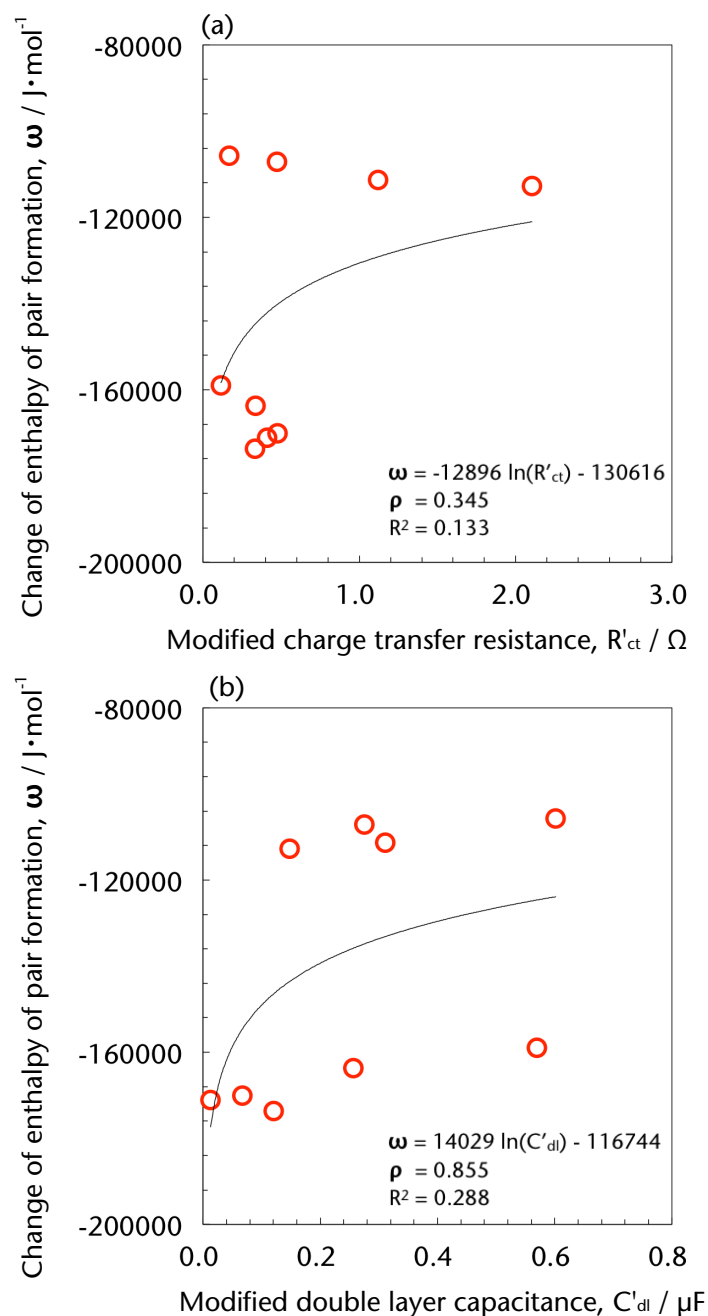


Fig.5-3 Relationship between change of enthalpy of pairs formation and (a) modified charge transfer resistance and (b) modified double layer capacitance at 1873K.

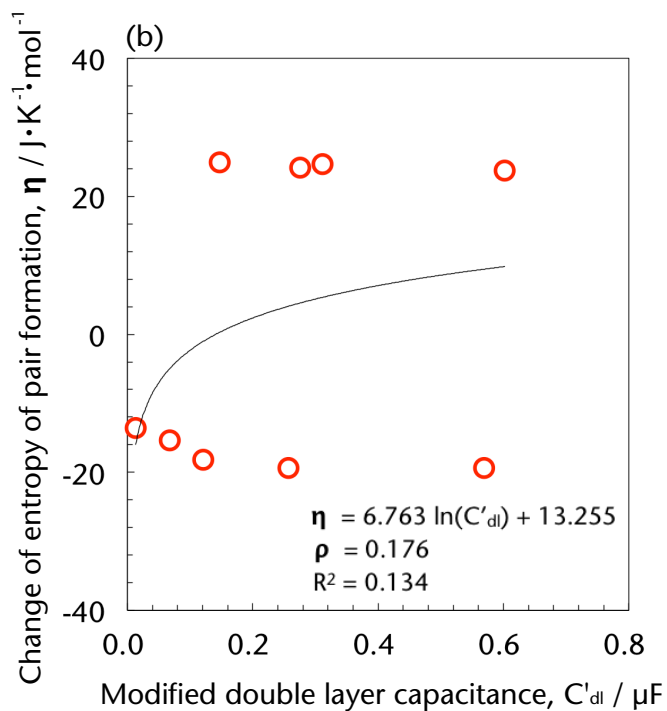
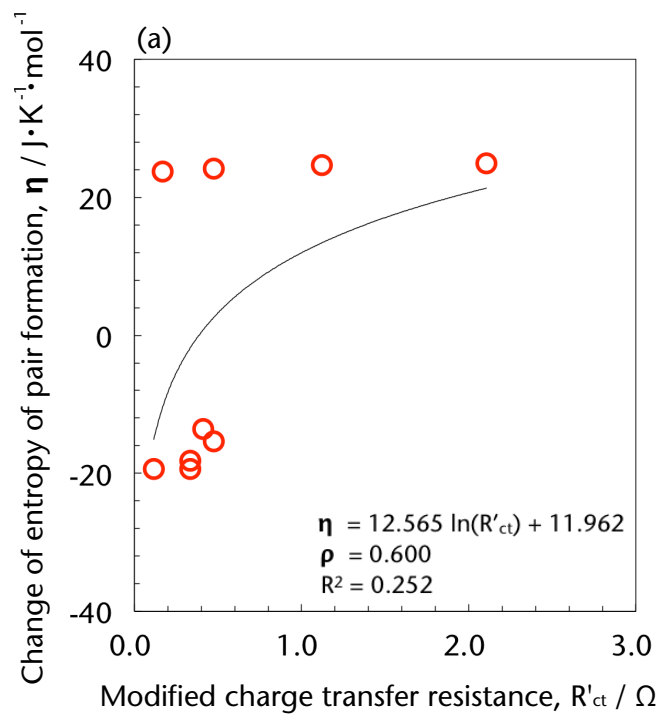


Fig.5-4 Relationship between change of non-configurational entropy of pairs formation and (a) modified charge transfer resistance and (b) modified double layer capacitance at 1873K.

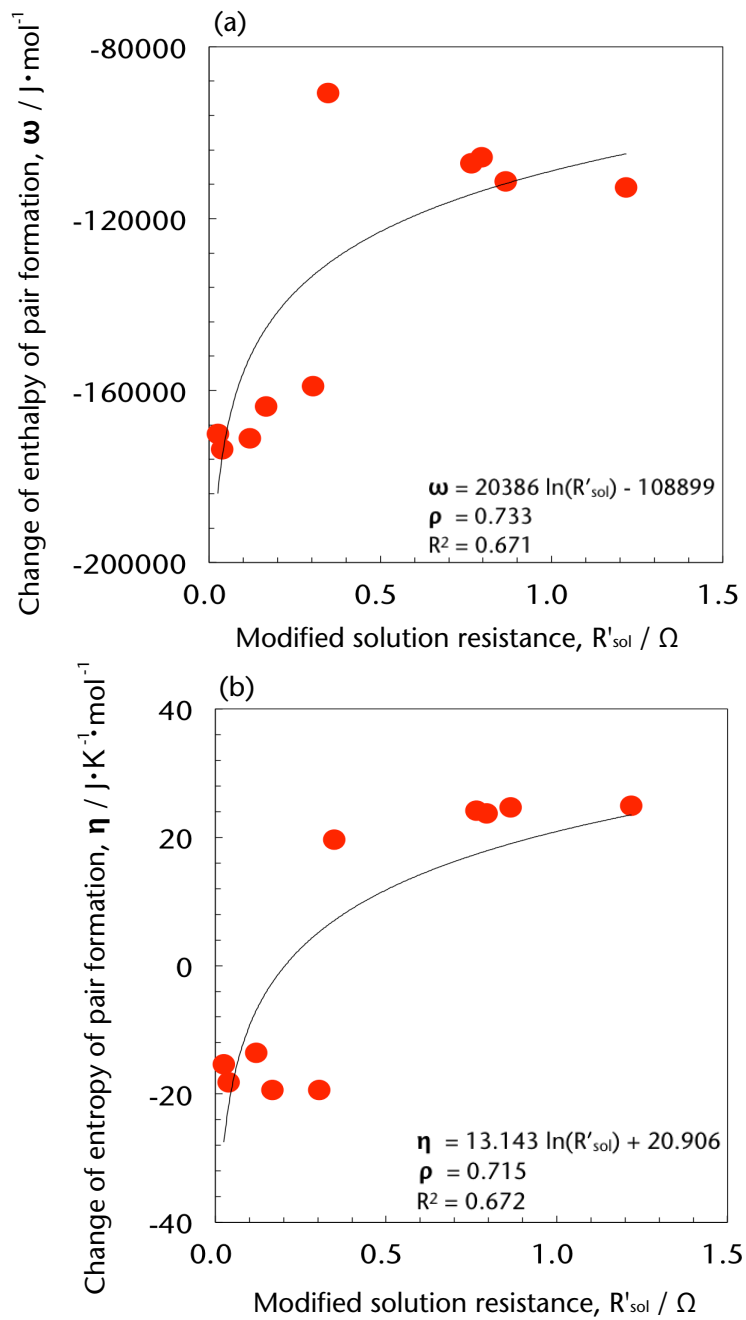


Fig.5-5 Relationship between thermodynamic parameters of quasichemical model and equivalent circuit components; (a) change of enthalpy of pairs formation and modified solution resistance and (b) change of non-configurational entropy of pair formation and modified solution resistance at 1873K.

5-3-2 構造推測結果の検証

5-3-1 において、Fig.5-1～Fig.5-5 より相関式が複数個作成できたため、これらの相関式を用いて、それぞれ構造推測を行いその結果について考察した。

まず、Fig.5-1 および Fig.5-2 より、SiO₂-Al₂O₃-CaO 系において相関係数が比較的大きかった、 ω と R_{ct} 、および η と C_{dl} の関係より得られた、以下の相関式(5-5) および(5-6)を用いて構造推測を行った結果をグローバルデルタ Δ の値とともに Fig.5-6 に示す。

$$\omega = -2866 \ln(R_{ct}) - 157320 \quad (5-5)$$

$$\eta = -1.736 \ln(C_{dl}) - 20.353 \quad (5-6)$$

Fig.5-6 において横軸は NMR による構造解析結果を、縦軸は本研究で推測した構造推測結果をどちらも NBO/T として示している。このとき、その横軸および縦軸より、それらの値が一致するとき、つまり Fig.5-6 中の実線にプロットが近いほどより精度良く構造推測ができていることを表している。Fig.5-6 より各組成においてプロットはグラフ中の実線に集中していることがわかる。また、グローバルデルタ Δ の値も約 17%と、セルモデルを用いて推測した場合と比べて小さくなっていることから、推測精度が向上していることがわかった。

次に、Fig.5-3 および Fig.5-4 より、どの関係においてもスピアマンの順位相関係数および相関係数は低いものの、比較的スピアマンの順位相関係数が大きかった、 ω と補正した二重層容量 C'_{dl} 、および η と補正した電荷移動抵抗 R'_{ct} のグラフ(Fig.5-3 (b)およびFig.5-4 (a))より得られた以下の相関式を用いて構造推測を行った。その結果を Fig.5-7 に、グローバルデルタ Δ の値とともに示す。

$$\omega = -14029 \ln(C'_{dl}) - 116744 \quad (5-7)$$

$$\eta = 12.565 \ln(R'_{ct}) + 11.962 \quad (5-8)$$

Fig.5-7 より、Fig.5-6 と比較してプロットがグラフ中の実線より離れていること

から、構造の推測精度が悪化していることがわかる。これは、グローバルデルタの計算結果からも明らかであり、Fig.5-7においては約34%と大きくなっていることがわかる。この推測精度の悪化の主な要因は、作成した相関式が適切ではなかったためであると考えられる。上記の相関式(5-7)および(5-8)の相関係数はどちらも約0.2程度であり、各パラメータ間にほとんど相関がなかった式を用いて構造推測を行ったためであると考えられる。

次に、Fig.5-5 で得られた、熱力学パラメータと補正した溶液抵抗の関係から得られた以下の相関式を用いて構造推測を行った結果を Fig.5-8 に示す。

$$\omega = 20386 \ln(R'_{sol}) - 108899 \quad (5 - 9)$$

$$\eta = 13.143 \ln(R'_{sol}) + 20.906 \quad (5 - 10)$$

Fig.5-8 よりグローバルデルタの値は、Fig.5-6 における SiO₂-Al₂O₃-CaO 系において得られた相関式から推測した結果のグローバルデルタの値である 17.3%と同じであり、推測精度は比較的良いことがわかる。

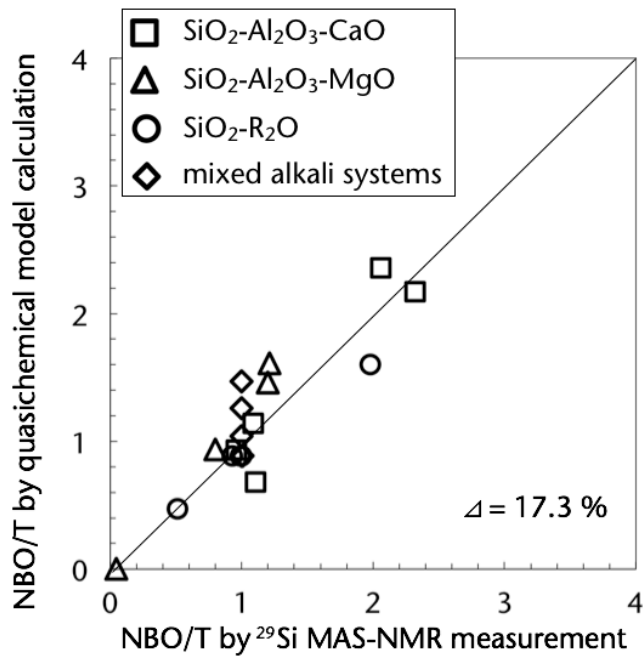


Fig.5-6 Relationship between NBO/T by quasichemical model calculation by using correlation equations between thermodynamic parameters and charge transfer resistance or double layer capacitance and NBO/T by ²⁹Si MAS-NMR.

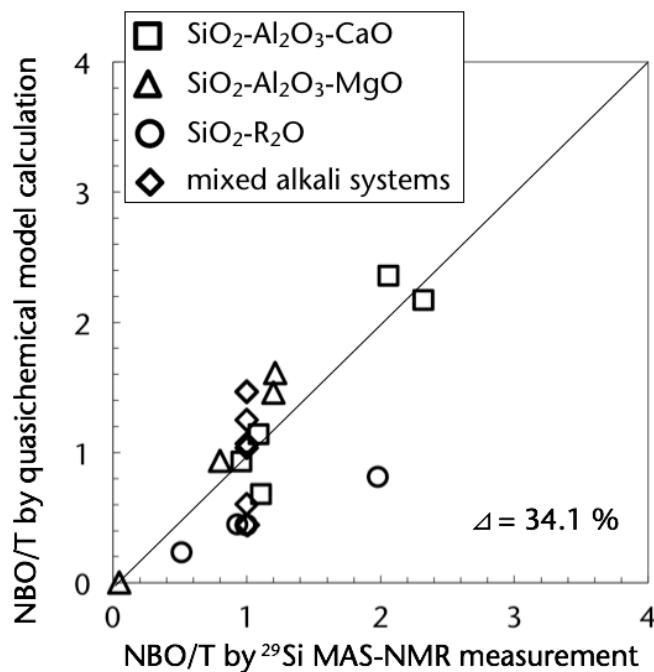


Fig.5-7 Relationship between NBO/T by quasichemical model calculation by using correlation equations between thermodynamic parameters and modified charge transfer resistance or double layer capacitance and NBO/T by ²⁹Si MAS-NMR.

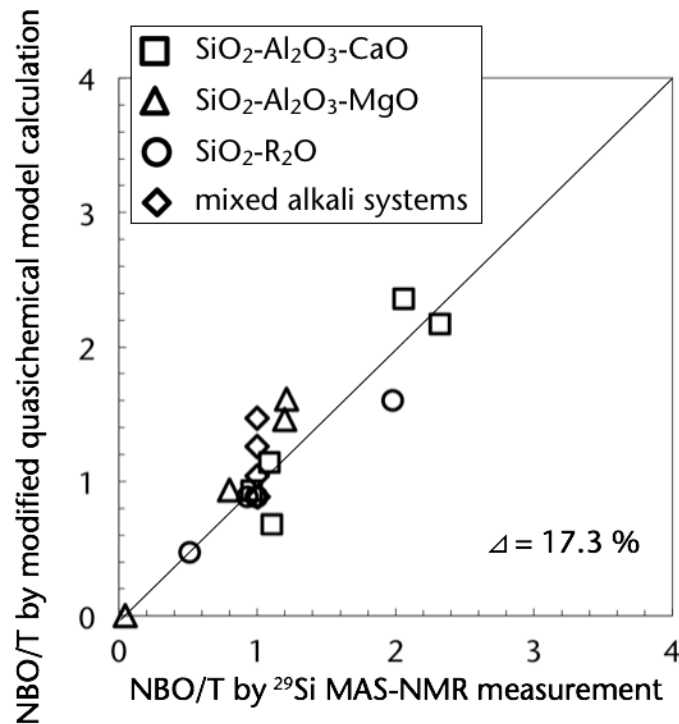


Fig.5-8 Relationship between NBO/T by quasichemical model calculation by using correlation equations between thermodynamic parameters and modified solution resistance and NBO/T by ²⁹Si MAS-NMR.

ここで、Fig.5-6～Fig.5-8 において、いずれも全く異なる相関式を用いて構造推測を行ったにもかかわらず、Fig.5-6 および Fig.5-8 で示した結果はほぼ同じものとなった。この結果について、Quasichemical model におけるペア数の計算過程の観点から考察を行う。章末 Appendix に Quasichemical model におけるペア数の計算方法について述べているが、ペア数より計算される NBO/T と ω 、 η の間には以下のような関係が成立する。

$$NBO/T \propto \frac{1}{1 + \exp(\omega - \eta T)} \quad (5 - 11)$$

したがって、NBO/T は自由エネルギー($\omega - \eta T$)の関数として表される。Fig.5-9 に本研究において構造推測を行った各組成について、式(5-5)～(5-10)で示した相関式から計算した自由エネルギー($\omega - \eta T$)の値を縦軸にとったグラフを示す。

Fig.5-9 より, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 系では, $(\omega - \eta T)$ で与えられる自由エネルギーの値はどの相関式を用いて計算してもほぼ変化がないのに対し, 2 元系アルカリシリケート系($\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$)および混合アルカリ組成($\text{SiO}_2\text{-RO-R}'\text{O}$)においては, 補正した電荷移動抵抗および二重層容量の相関式から計算した $(\omega - \eta T)$ の値(図中の○プロット)が, 他の値と大きく異なることがわかった. このことより, $(\omega - \eta T)$ の値が異なる 2 元系アルカリシリケート系および混合アルカリ組成での NBO/T の差が, 推測精度の差として表れたと考えられる.

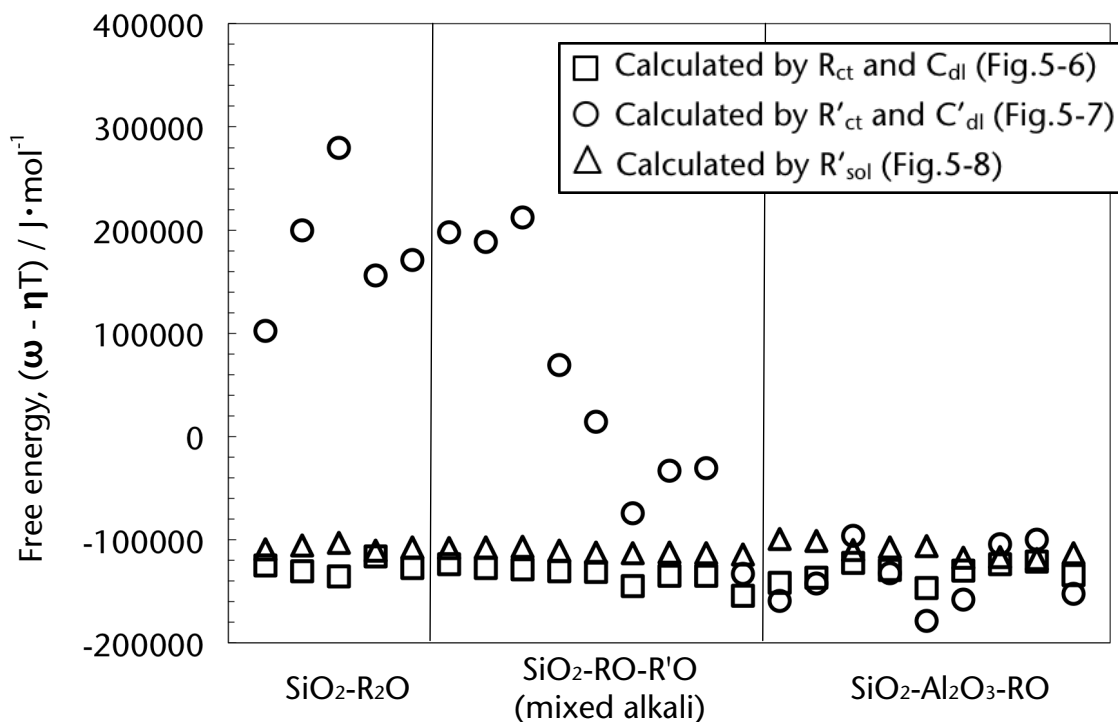


Fig.5-9 Free energy given $(\omega - \eta T)$ calculated by each correlation equation for the all compositions used in estimating NBO/T.

そこで、Fig.5-10 に 2 元系アルカリシリケート系および混合アルカリ組成と、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 系について、それぞれ NBO/T を計算した結果を示す。Fig.5-10(a) より、2 元系アルカリシリケート系および混合アルカリ組成において、補正した電荷移動抵抗および二重層容量との相関式より計算した NBO/T の値は、他の相関式で計算した NBO/T の値と異なっていることがわかる。また、この異なった値について、グラフ中の実線から離れていることから推測精度が悪いことがわかる。一方、Fig.5-10(b)より、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 系においては、どの相関式で NBO/T を計算してもほぼ同じ結果であることがわかった。Fig.5-10 の結果は、先述の(ω - η T)の値によって NBO/T が決定されているという考察を裏付けるものである。ゆえに、Fig.5-10(a)で見られた NBO/T の計算結果の差によって、推測精度に差が生じたと考えられる。以上のことより、NBO/T の推測精度の観点から Quasichemical model による構造推測は、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系における ω と R_{ct} 、および η と C_{dl} との相関(式(5-5)および(5-6))、もしくは ω および η と R'_{sol} との相関(式(5-9)および(5-10))を用いることが適切であると考えられる。しかし、幅広い組成範囲で構造推測を行うことを考えると、Fig.5-5 で示した通り、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ および $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系の異なる成分系を一つの相関式で表せる ω および η と R'_{sol} との相関を用いることが最も適切であると考えられる。

ここで、Quasichemical model の利点の一つとして、比較的幅広い組成範囲で構造推測が可能である点が挙げられ、実際に本研究で測定した組成系でも、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ および $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系の他に $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ および $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ 系について、 ω および η が計算可能である。そこで、これらすべての系における ω および η と補正した溶液抵抗 R'_{sol} との関係を Fig.5-11 に示す。Fig.5-11(a)および(b)より、それぞれの関係の相関係数が、Fig.5-5 で示した $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 系のみ相関式と比べて大きくなっていることがわかる。Fig.5-11 中に示した以下の相関式を用いて NBO/T の推測を行った結果を Fig.5-12 に示す。

$$\omega = 15503 \ln(R'_{sol}) - 120283 \quad (5 - 12)$$

$$\eta = 3.413 \ln(R'_{sol}) + 7.269 \quad (5 - 13)$$

推測結果は Fig.5-6 および Fig.5-8 で示した結果とほとんど同じではあるが、より幅広い組成から作成された相関式(5-12)および(5-13)を用いた構造推測が、幅広い組成範囲で構造推測を行うことを目的とした本研究においては最も適切であると言える。

最後に比較のため、 $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 系を除く、Table2-1, Table3-1 および Table4-1 に示した組成について、FactSage の Equilib モジュールによって計算した NBO/T の推測結果を Fig.5-13 に示す。Fig.5-12 と比較して Fig.5-13 は明らかにグラフ中の実線からプロットが離れていることがわかる。Fig.5-13 についてグローバルデルタ Δ を計算すると、62.6%であることがわかった。これらの結果より、本研究における等価回路成分と熱力学パラメータとの相関式を用いて構造推測を行うことで、FactSage による構造推測よりも高精度な推測が可能となることがわかり、この手法が融体構造の推測において非常に有効であることを示している。

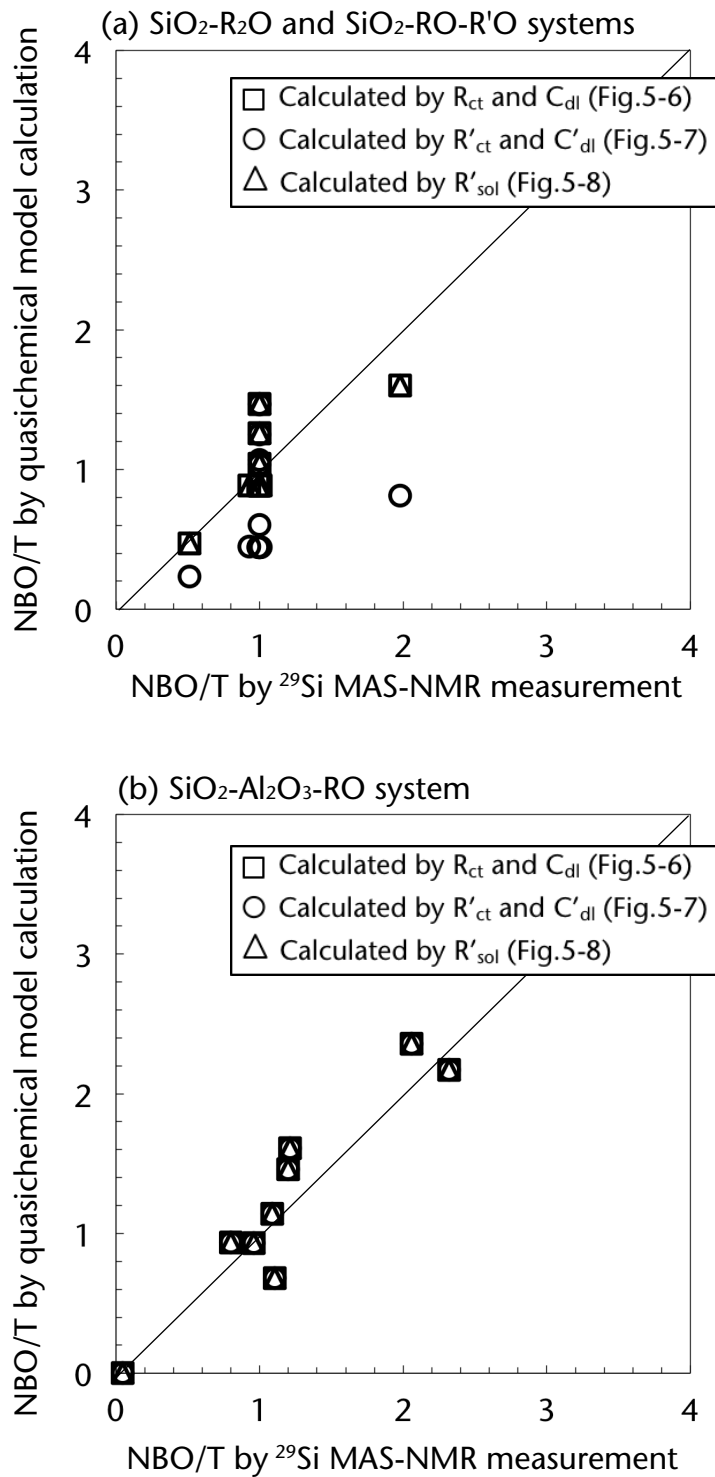


Fig.5-10 The results of estimations of NBO/T for (a) $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ (binary silicate) system and $\text{SiO}_2\text{-RO-R}'\text{O}$ (mixed alkali silicate) system, and (b) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ system.

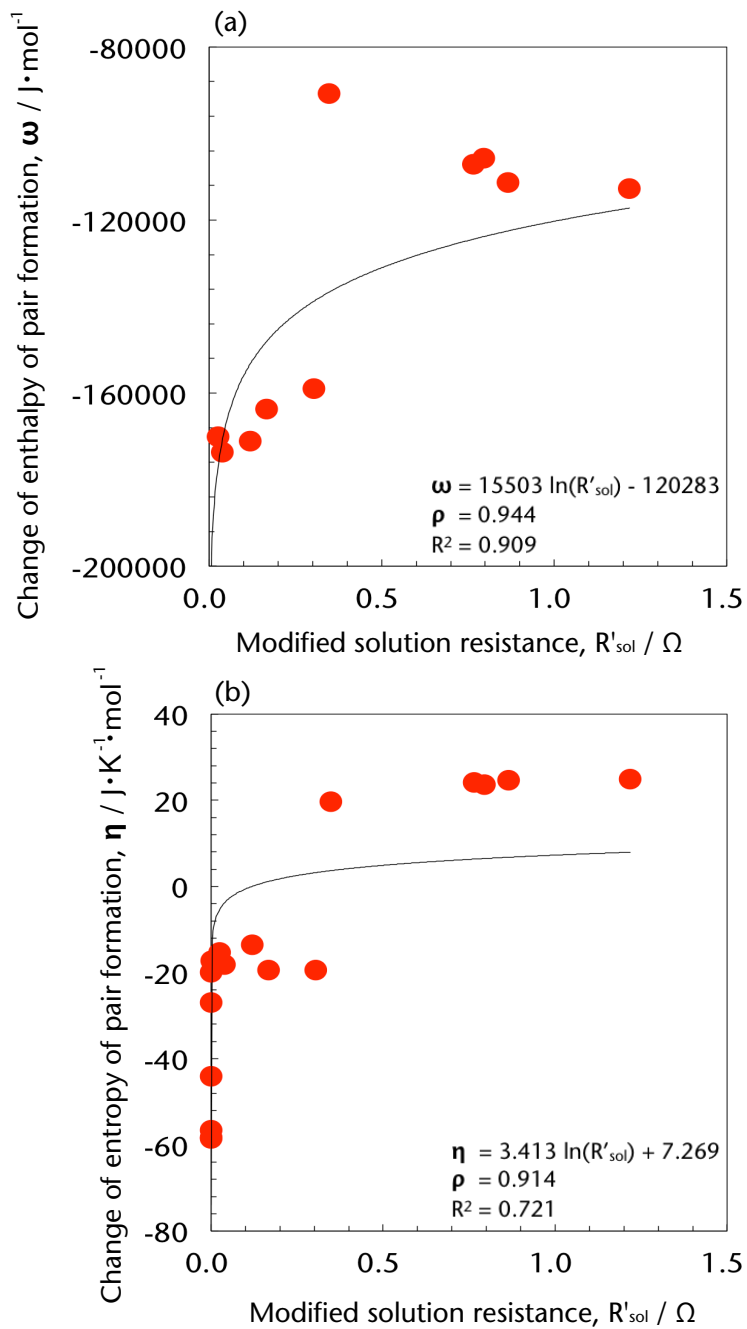


Fig.5-11 Relationship between thermodynamic parameters of quasichemical model and equivalent circuit components; (a) change of enthalpy of pairs formation and modified solution resistance and (b) change of non-configurational entropy of pair formation and modified solution resistance.

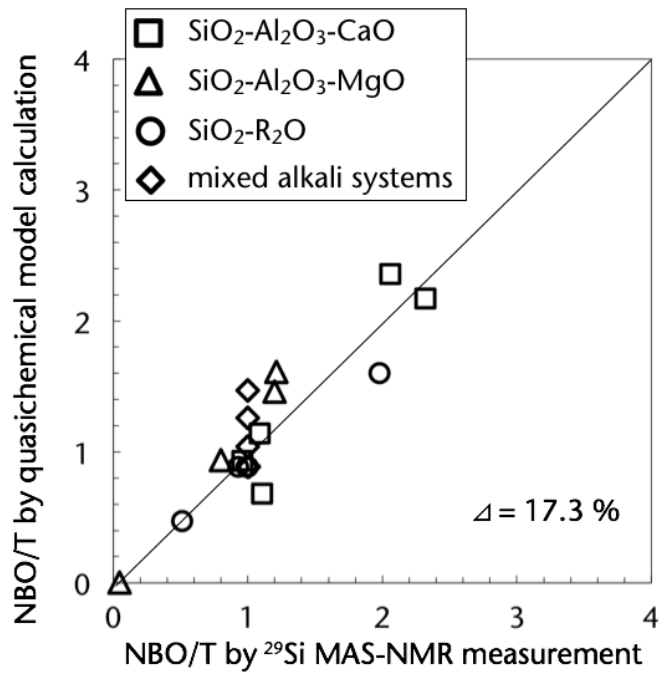


Fig.5-12 Relationship between NBO/T by quasichemical model calculation by using correlation equations between thermodynamic parameters and modified solution resistance for SiO₂-R₂O, SiO₂-RO-R'O and SiO₂-Al₂O₃-RO systems and NBO/T by ²⁹Si MAS-NMR.

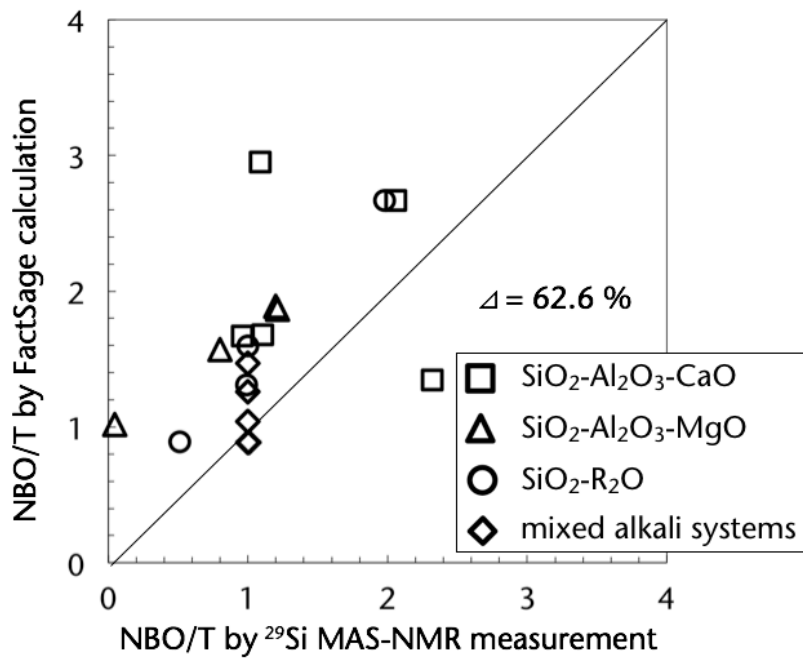


Fig.5-13 Relationship between NBO/T by FactSage calculation and NBO/T by ²⁹Si MAS-NMR.

5-4 結言

Quasichemical model における熱力学パラメータと等価回路成分の関係を調査した結果、以下に示す知見が得られた。Quasichemical model における熱力学パラメータ ω および η はいずれも、補正された溶液抵抗との相関が見られ、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系および $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系について一つの相関式で表すことができた。これは、 ω および η が、系全体に存在する“ペア”を考慮して与えられる値であり、本研究においては電荷移動抵抗や二重層容量といったミクロな領域の現象に起因した値よりも、バルク部の電気抵抗である溶液抵抗がそれをよりよく再現したためであると考えられる。さらにこの相関は、アルカリが存在する系でも適用可能であり、その時の相関係数は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 系のみで相関式を作成した場合の相関係数よりも大きくなった。このようにして得られた、熱力学パラメータ ω および η と補正された溶液抵抗との相関式より、算出した熱力学パラメータを用いて構造推測を行うことで、従来の Quasichemical model による構造推測 (FactSage による構造推測) と比較して、高精度な推測が可能であり、その推測精度もグローバルデルタが約 17.3% と非常に小さいことから、短時間に構造推測する手法として非常に有効であることが明らかとなった。

References

- 5-1 A.D. Pelton, and M. Blander, *Metal. Trans. B*, 17B (1986), 805.
- 5-2 A.D. Pelton, S.A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin, and Y. Dessureault, *Metal. Mater. Trans. B*, 31B (2000), 651.
- 5-3 C.W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S.A. Dechterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melancon, A.D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, and M.-A. Van Ende, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 54 (2016), 35.
- 5-4 M. Suzuki, and E. Jak, *Metall. Mater. Trans. B*, 44B (2013), 1435.
- 5-5 M. Suzuki, and E. Jak, *Metall. Mater. Trans. B*, 44B (2013), 1451.
- 5-6 M. Blander, and A.D. Pelton, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 (1987), 85.
- 5-7 P. Wu, G. Eriksson, and A.D. Pelton, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993), 2059.
- 5-8 R.H. Fowler, and E.A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, (1939), 350.
- 5-9 G. Eriksson, and A.D. Pelton, *Metal. Trans. B*, 24B (1993), 807.
- 5-10 G. Eriksson, P. Wu, and A.D. Pelton, *CALPHAD*, 17 (1993), 189.
- 5-11 C.L. Losq, and D.R. Neuville, *J. Non-Cryst. Solids*, 463 (2017), 175.
- 5-12 長谷部嘉彦, *日本ゴム協会誌*, 37 (1964), 959.

Appendix Quasichemical model における擬似的な 2 元系組成の熱力学パラメータおよびペア数の計算方法

(A) Quasichemical model における熱力学パラメータの計算について

Quasichemical model においても、セルモデルと同様に、3 元系組成を、NWF 酸化物および NWM 酸化物からなる擬似的な 2 元系組成と考えている。この擬似的な 2 元系組成における、Quasichemical model の熱力学パラメータ ω (ペア生成反応のエンタルピー変化) および、 η (ペア生成反応の非配置エントロピー変化) の計算について、 $0.5\text{SiO}_2\text{-}0.2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{CaO}$ (mol%) を例に、以下で述べる。このとき、各組成のモル分率を X_{SiO_2} , $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ および X_{CaO} で表す。

まず、 $0.5\text{SiO}_2\text{-}0.2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{CaO}$ (mol%) におけるペア数を FactSage の Equilib モジュールを用いて計算する。その際、以下の通り FactSage によって計算を行う。

- ① FactSage から、Equilib モジュールを起動する
 - ② 最初の画面で組成 ($0.5\text{SiO}_2\text{-}0.2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{CaO}$) を打ち込む→Next
 - ③ Solution databases の欄において、液相 (FACT-SLAGA) のみ選択する
- その際、「+」の欄で右クリックし、「+- single phase」を選択する
- ④ 左上のタブ「Parameters」をクリックし、「show bond fractions etc」のチェックボックスを ON にする
 - ⑤ Variable の欄にて、温度・圧力を入力し、「Calculate」を押す
 - ⑥ 計算結果の表において、「Mole fraction of quadruplets:」の欄を探す

Si-Si-O-O などの Bond 情報が表示されるため、これらに対応する値が、Pair Fraction (Si-O-Si などの濃度) の値となる

次に、 $0.5\text{SiO}_2\text{-}0.2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{CaO}$ 系を、各 2 成分ごとの組成に分解する。ただしこのとき、 Al_2O_3 に関しては、 $\text{AlO}_{1.5}$ として計算を行う。具体的には、 $0.56\text{SiO}_2\text{-}0.44\text{AlO}_{1.5}$ 系、 $0.63\text{SiO}_2\text{-}0.37\text{CaO}$ 系および $0.57\text{AlO}_{1.5}\text{-}0.43\text{CaO}$ 系とする。

分解した各組成系について、文献をもとに ω および η を計算する。例えば $0.56\text{SiO}_2\text{-}0.44\text{AlO}_{1.5}$ 系であれば、 X'_{SiO_2} を $\text{SiO}_2\text{-AlO}_{1.5}$ 系における SiO_2 濃度 (つまり、 $X'_{\text{SiO}_2}=0.56$ である) とすると、

$$\omega_{\text{Si-Al}} = 4800 + 100784(X_{\text{SiO}_2})^3 - 142068(X_{\text{SiO}_2})^5 + 78571(X_{\text{SiO}_2})^7 \quad [\text{J/mol}]$$

$$\eta_{\text{Si-Al}} = 0$$

で与えられる.

同様の計算を行い, $\omega_{\text{Si-Al}}$, $\omega_{\text{Si-Ca}}$, $\omega_{\text{Al-Ca}}$, $\eta_{\text{Si-Al}}$, $\eta_{\text{Si-Ca}}$, $\eta_{\text{Al-Ca}}$ を計算後, それらの値から $0.5\text{SiO}_2\text{-}0.2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{CaO}$ 系の混合のエンタルピー ΔH および混合の非配置エントロピー ΔS^{nc} は以下の式で与えられる.

$$\begin{aligned} \Delta H = & (b_{\text{SiO}_2}X_{\text{SiO}_2} + b_{\text{Al}_2\text{O}_3}X_{\text{Al}_2\text{O}_3} + b_{\text{CaO}}X_{\text{CaO}}) \cdot (R_{\text{Si-Al}}\omega_{\text{Si-Al}} \\ & + R_{\text{Si-Ca}}\omega_{\text{Si-Ca}} + R_{\text{Al-Ca}}\omega_{\text{Al-Ca}}) \cdot \frac{1}{2} \quad (\text{A-1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{nc}} = & (b_{\text{SiO}_2}X_{\text{SiO}_2} + b_{\text{Al}_2\text{O}_3}X_{\text{Al}_2\text{O}_3} + b_{\text{CaO}}X_{\text{CaO}}) \cdot (R_{\text{Si-Al}}\eta_{\text{Si-Al}} \\ & + R_{\text{Si-Ca}}\eta_{\text{Si-Ca}} + R_{\text{Al-Ca}}\eta_{\text{Al-Ca}}) \cdot \frac{1}{2} \quad (\text{A-2}) \end{aligned}$$

ここで, R_{ij} は FactSage より計算したペア[i - j]の数を表している. また, b_i は”equivalent fraction”と呼ばれ, $b_{\text{SiO}_2} = 1.3774$ を基準として, n 価のカチオンの場合, $(n/4)b_{\text{SiO}_2}$ で与えられる. つまり, $b_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.0331$, $b_{\text{CaO}} = 0.6887$ となる.

上記で計算した, $0.5\text{SiO}_2\text{-}0.2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{CaO}$ 3 元系の ΔH および ΔS^{nc} をもとに, 擬似的な 2 元系における熱力学パラメータ ω および η を計算する.

まず, $0.5\text{SiO}_2\text{-}0.2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{CaO}$ 系を Network Former(NWF)酸化物および Network Modifier(NWM) 酸化物からなる擬似的な 2 元系で表現する. $0.5\text{SiO}_2\text{-}0.2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{CaO}$ 系の場合, Al_2O_3 量 < CaO 量であるから, Al_2O_3 は全て 4 配位構造となると仮定すると,

$$\text{NWF 分は, } 0.5\text{SiO}_2 + 0.2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.2\text{CaO} = 0.9\text{NWF} \quad (X_{\text{NWF}} = 0.9)$$

NWM 分は, $0.1\text{CaO} = 0.1\text{NWM}$ ($X_{\text{NWM}} = 0.1$) と表される. また, 擬似的な 2 元系におけるペア数 $R_{\text{NWF-NWF}}$, $R_{\text{NWF-NWM}}$ および $R_{\text{NWM-NWM}}$ は, FactSage より計算した $0.5\text{SiO}_2\text{-}0.2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{CaO}$ 系のペア数から求めることができる, 具体的には, 例えば, [Si - Al]ペアの場合, Si および Al は今回例に挙げた組成においていずれも NMF として働いていることから, $R_{\text{NWF-NWF}}$ であるとみなせる.

したがって, 擬似的な 2 元系におけるペア数($R_{\text{NWF-NWM}}$), NWF および NWM のモル分率(X_{NWF} および X_{NWM}), および式(A-1), (A-2)で計算した ΔH , ΔS^{nc} よ

り，以下の式で擬似的な 2 元系における熱力学パラメータ ω および η を計算できる。

$$\omega = 2 \cdot \Delta H \cdot \frac{1}{R_{NWF-NWM} \cdot (X_{NWF} + X_{NWM})} \quad (A-3)$$

$$\eta = 2 \cdot \Delta S^{nc} \cdot \frac{1}{R_{NWF-NWM} \cdot (X_{NWF} + X_{NWM})} \quad (A-4)$$

(B) Quasichemical model におけるペア数の計算について

擬似的な 2 元系におけるペア数の計算は，熱力学パラメータ ω および η を用いて行う。上記の例で挙げた $0.5\text{SiO}_2\text{-}0.2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{CaO}$ 系について， $X_{NWF} = 0.9$ ， $X_{NWM} = 0.1$ であった。このとき，Quasichemical model におけるペア数は， R を気体定数， T を絶対温度として以下の式で表される。

$$R_{NWF-NWM} = \frac{4X_{NWF}X_{NWM}}{1 + \xi} \quad (A-5)$$

$$\xi = \left[1 + 4X_{NWF}X_{NWM} \cdot \left\{ \exp\left(\frac{\omega - \eta T}{RT}\right) - 1 \right\} \right]^{1/2} \quad (A-6)$$

上式(A-5)および(A-6)より， $(\omega - \eta T)$ が与えられれば， $R_{NWF-NWM}$ を求めることができる。求めた $R_{NWF-NWM}$ を，以下の物質保存則に代入することで $R_{NWF-NWF}$ および $R_{NWM-NWM}$ を求めることができる。

$$2X_{NWF} = 2R_{NWF-NWF} + R_{NWF-NWM} \quad (A-7)$$

$$2X_{NWM} = 2R_{NWM-NWM} + R_{NWF-NWM} \quad (A-8)$$

第 6 章 結論

本論文では、鉄鋼製錬プロセスやガラス製造プロセスを始めとした、様々な分野で用いられているシリケート系融体に着目し、そのインピーダンスを測定し熱力学モデルと組み合わせることで、融体構造の推測を行った。

シリケート系融体のインピーダンス測定については、過去に融体のインピーダンスを測定した事例がないため、得られる等価回路成分が影響を受ける因子の解明を目指し、融体構造との関連を調査した(第 2 章)。次に、現在も議論が続いている混合アルカリ効果について、アルカリ(アルカリ土類)が混合したシリケート系組成を選択し、 ^{29}Si MAS-NMR による構造解析結果と、インピーダンス測定結果より系統的に調査・考察を行った(第 3 章)。また、本論文の最終目的であるインピーダンス測定による融体の構造推測を、熱力学モデルであるセルモデルおよび Quasichemical model に着目し、これらの熱力学パラメータと等価回路成分との相関式を作成することで行った(第 4 章および第 5 章)。以下に第 2 章～第 5 章までの総括を示す。

第 2 章では、2 元系のアルカリシリケート系融体のインピーダンスおよび位相角差の測定を行い、得られたナイキストプロットの解析を行った。その結果、ナイキストプロットは、溶液抵抗、電荷移動抵抗、二重層容量および拡散のインピーダンスからなる等価回路で表現できることがわかり、同時に等価回路成分も求めることが可能となった。また、等価回路成分と融体構造、アルカリ添加量およびアルカリの種類についての関係を調査した。その結果、アルカリ金属酸化物の添加量が増加することで、溶液抵抗および電荷移動抵抗は減少し、一方、二重層容量は増加することが明らかになった。また、添加したアルカリ金属イオンのイオン半径が大きくなるにつれて、溶液抵抗および電荷移動抵抗は増加し、一方で二重層容量は減少することが明らかになった。このような等価回路成分の変化は、融体構造および、それに起因したカチオンの動きやすさや、二重層厚さの変化によって生じたことが示唆された。

第3章では、混合アルカリシリケート組成を選択し、 ^{29}Si MAS-NMRによる構造解析結果と、インピーダンス測定結果から、混合アルカリ効果についての考察を行った。その結果、NMRにより得られたシリケートの網目構造の変化は、アルカリの混合に対して単調に変化しているのに対し、インピーダンス測定によって得られた等価回路成分は、極値を持って変化することが明らかになった。このことより、融体構造に及ぼす混合アルカリ効果の影響は小さく、一方で、等価回路成分は混合アルカリ効果を示すことがわかった。この等価回路成分の変化は、前指数因子と呼ばれる融体中において動けるアルカリイオン濃度に関係するパラメータの変化によって生じたことが示唆された。また、過冷却状態においては、イオン伝導の活性化エネルギーが増加することで等価回路成分の値が大きく変化することが示された。

第4章では、本研究の目的である、インピーダンス測定による融体の構造推測を試みた。そのために熱力学モデルの一つであるセルモデルを導入し、セルモデルの熱力学パラメータと等価回路成分との相関式を作成することで、インピーダンス測定結果から熱力学パラメータを算出し、融体構造の推測を行った。相関式の作成において、セルモデルの熱力学パラメータであるセルの生成自由エネルギーは電荷移動抵抗と、セル間の相互作用エネルギーは二重層容量との強い相関が得られた。これは、セルモデルにおける“セル”がイオン数個分程度の非常にミクロな構造を単位構造としており、それに関する熱力学パラメータが、電極近傍の二重層という非常に狭くミクロな領域の現象に起因した電荷移動抵抗および二重層容量との相関が得られたと考えられる。電荷移動抵抗および二重層容量について、組成による影響を考慮し補正することで、幅広い組成範囲で適用可能な相関式を得た。この相関式を用いて熱力学パラメータを計算し、構造推測を行った結果、文献で与えられた熱力学パラメータを用いて構造推測を行うよりも推測精度が向上することが明らかになった。このとき、さらなる推測精度の向上が見込まれ、そのためには等価回路成分の補正項の見直しが有効であると考えられるが、同時にセルモデル計算の限界によって、推測精度の向上は困難であることが示唆された。

第 5 章では、推測精度のさらなる向上を目的として、より一般的に使用されている熱力学モデルである Quasichemical model を取り上げ、第 4 章と同様に熱力学パラメータと等価回路成分との相関式を作成することで構造推測を行った。Quasichemical model における熱力学パラメータであるペア生成のエンタルピー変化およびエントロピー変化は、どちらも融体中のアルカリ(アルカリ土類)の活量で補正した溶液抵抗との相関が得られることがわかった。これは、Quasichemical model における熱力学パラメータはどちらも、系全体のエンタルピーおよびエントロピー変化であり、そのためバルク部の電気抵抗である溶液抵抗との相関が得られたと考えられる。また、Quasichemical model の 2 つの熱力学パラメータは、比較的幅広い組成範囲で与えられており、アルミノシリケート系のみならずアルカリシリケート系でもこの相関は適用可能であり、本研究において、熱力学パラメータが得られるすべての組成について、それぞれ一つずつの相関式で表すことが可能となった。この相関式を用いて構造推測を行った結果、FactSage による構造推測結果と比較して、推測精度が向上していることが明らかとなり、さらに第 4 章で示したセルモデルによる構造推測精度と比較しても向上していることがわかった。

以上の結果より、インピーダンス測定による融体構造の推測は、従来の熱力学モデルパラメータを利用した構造推測と比較しても推測精度が向上しており、さらに Quasichemical model を用いることで、非常に高精度な融体構造の推測が可能であることが明らかになった。今後、さらなる多成分系での高精度な融体構造の推測を実現するためには、多成分系に対応可能な熱力学パラメータの計算・測定とともに、それらの系のインピーダンス測定結果の蓄積が望まれる。

謝辞

本研究を行うにあたり，始終親切かつ丁寧なご指導並びにご教示を賜りました九州大学大学院工学研究院 中島邦彦教授に厚く御礼申し上げます。また，研究に対する考え方や後輩の指導法についてなど，研究室生活全般について大変厳しくも優しいご助言を頂きました九州大学大学院工学研究院 齊藤敬高准教授に心より感謝申し上げます。

NMR 測定に際しまして，九州大学先導物質化学研究所 出田圭子様のご協力を賜り，NMR 測定結果の解析に際しましては，東北大学多元物質科学研究所 助永壮平助教授には多くの時間を割いて頂きご教示を賜りました。厚く御礼申し上げます。

最後に，研究室生活におきまして研究のみならず日常生活についてもご指導頂きました先輩方，苦楽をともにした同輩・後輩の方々，著者を支えてくれた両親に心より感謝の意を表します。