

# 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 :

氏 名 : 原田 祐亮

論 文 名 : インピーダンス測定による高温酸化物融体の構造評価

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文で扱うシリケート系溶融酸化物は金属精錬を始め、多くのプロセスで使用されている。広く用いられているシリケート系溶融酸化物ではあるが、異なるアルカリが混合した場合に、諸物性が組成に対して加成性が成り立たなくなる“混合アルカリ効果”を含め、その構造は未だ解明されていない点も存在する。現在、融体の構造解析は主にラマン分光法や NMR といった手法で行われているが、いずれも容易ではなく長時間を要することもある。また、このような構造を直接測定する手法の他に、熱力学的状態量などを用いて推測する熱力学モデルを用いた手法も存在する。熱力学モデルによる構造推測は、計算によって構造を推測するため短時間で構造推測が可能であるという利点もあるが、一方で、適用できる組成に制限があるなどの欠点も存在する。

そこで本論文では、二元系アルカリシリケート系融体のインピーダンス測定・解析を行い、解析結果の評価を第一目標とした。また、混合アルカリシリケート系融体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混合アルカリ効果について考察を試みた。さらに、三元系アルミノシリケート系融体についてインピーダンス測定・解析を行い、得られた解析結果と熱力学モデルを組み合わせ、幅広い組成範囲での構造推測を行うための手法の確立を本論文の目的とした。

第1章では、本論文で取り扱うシリケート系融体およびインピーダンス分光法についてのこれまでの知見と課題を述べるとともに、本論文の目的と構成について言及した。

第2章では、インピーダンス測定によって構造を推測するための基礎データ蓄積を目的として、インピーダンス分光法を用いて2元系アルカリシリケート系融体の構造と交流電場特性の関係を調査し評価することを本章の目的とした。インピーダンスおよび位相角差測定の結果、ナイキストプロットが得られることがわかった。このナイキストプロットは、インピーダンスの実部を横軸に、虚部を縦軸にとったグラフである。この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という4つの等価回路成分で表現できることがわかった。これらの等価回路成分は、電荷キャリアの濃度の変化や二重層厚さの変化、イオン半径やイオンの融体中での移動度によって変化することが明らかとなった。

第3章では、異なるアルカリが存在する場合に、粘度や電気伝導率などの諸物性が組成に対して、リニアに変化せず極値を持って変化する混合アルカリ効果に着目し、混合アルカリシリケート組成を選択し、インピーダンス測定と NMR による構造解析によって混合アルカリ効果の考察を行うことを目的とした。その結果、融体構造は NMR 測定結果より、アルカリの混合によって単調に変化することがわかった。一方、インピーダンス測定により得られた等価回路成分の、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。これらの結果より、混合アルカリ効果は、アルカリの混合による融体中でのアルカリの状態の変化が大きな要因の一つであると考えられ、シリケートの構造への影響は小さいことが示唆された。

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行うために、熱力学モデルの一種である“セルモデル”に着目し、インピーダンス測定と組み合わせて融体構造推測を試みた。セルモデルによる構造推測を行うためには、2種類の熱力学パラメータが必要であるが、これは幅広い組成範囲で与えられていない。そこで熱力学パラメータと等価回路成分との相関式を作成し、相関式によって算出した熱力学パラメータを用いた構造推測を試みた。その結果、熱力学パラメータと等価回路成分との相関式の作成が可能となり、その相関式を用いて熱力学パラメータを算出し、融体構造の推測ができることがわかった。この結果は、熱力学パラメータの文献値を用いて構造推測した結果と比較して、推測精度が向上したことが明らかとなった。

第5章では、さらなる構造推測精度の向上を目指して、別の熱力学モデルである **Quasichemical model** とインピーダンス測定結果を組み合わせて融体構造の推測を試みた。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し、相関式より算出した熱力学パラメータを用いた構造推測結果は、**FactSage** による構造推測結果、つまり **Quasichemical model** の熱力学パラメータの文献値を用いた構造推測結果と比較しても精度が約 3.5 倍向上し、その精度は第4章のセルモデルを用いた場合と比較しても良い精度で推測できることが示された。

最後に第6章では、本論文で得られた主要な議論について総括し、さらに本論文で明らかとなった課題点とそれを解決するための展望を示し、本論文の結論とした。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。  
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワードプロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。  
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」  
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。