

博士學位論文

氏名(本籍)	川田 耕司(埼玉県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	甲 第167号
学位授与年月日	令和3年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項
学位論文題目	酸化物系全固体電池への応用を目指した ナトリウムイオン伝導性ガラスセラミックスに関する研究 Sodium-ion Conductive Glass-ceramics for Application to Oxide-based All-solid-state Batteries

論文審査委員	主査	大倉 利典 教授
	副査	阿相 英孝 教授
	//	関 志朗 准教授
	//	山下 仁大 客員教授
		(東京医科歯科大学 名誉教授)

工学院大学大学院

酸化物系全固体電池への応用を目指した ナトリウムイオン伝導性ガラスセラミックスに関する研究

川田 耕司

<要旨>

第1章 序論

21 世紀の環境・エネルギー問題の解決に貢献すべく、効率的なエネルギー変換を目指したリチウムイオン電池が広く普及しており、携帯電話やノートパソコンなどの小型電源から電気自動車や電力貯蔵など大型電源としての用途への応用にも期待されている。しかしながら、大型電源への利用に向けて解決すべき課題がいくつかあり、リチウムの原料価格高騰、資源枯渇が懸念されており、地殻中に豊富に存在し安価な材料であるナトリウムを使用したナトリウムイオン電池が次世代電池として注目されている。また、現在のリチウムイオン電池には可燃性の有機電解液を使用しているため、電液漏れに伴う発火や爆発の危険性が深刻な問題となっている。この問題を解決するために不燃性の無機固体電解質を使用した全固体電池が注目を集めており、大容量な次世代電池として期待されている。固体電解質を使用することで、液漏れや発火などの恐れがなくなるため、安全性は大幅に向上し、また水分を使わないので温度変化にも強く、温度変化の激しい宇宙でも使うことができるとされている。固体電解質はサイクル特性に優れていることから長寿命化における課題も少ないと考えられる。また、電解質・電極の組み合わせにおいて、可能な電位領域（電位窓）の広さから、エネルギー密度向上の可能性が期待される。

Na イオンをキャリアとする固体電解質は、従来 β “アルミナ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5-7\text{Al}_2\text{O}_3$) や NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$)” といったセラミックス (焼結体) が多く研究されてきたが、私たちは $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Rare Earth}$) 系ガラスセラミックスに着目し研究を行っている。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックスは、組成や結晶化温度によって $\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ (N3 型)、 $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$

(N5 型)、 $\text{Na}_9\text{RSi}_6\text{O}_{18}$ (N9 型) の 3 つの結晶相を持ち、中でも N5 型は SiO_4 四面体の 12 員環同士を希土類元素 R で結合した隙間が 3 次元のトンネル構造となり、 Na^+ をキャリアとした安定で高いイオン伝導性を持つことが知られている。高いイオン伝導性を有する N5 型ガラスセラミックスの固体電解質としての特性は数多く研究されてきたが、全固体電池としての電極界面との反応や充放電特性などの電池特性の評価は行っていない。そこで、本研究では全固体ナトリウムイオン電池創製に向け、固体電解質として N5 型ガラスセラミックスを用いて電池特性の評価を行い、新規ナトリウムイオン伝導性固体電解質を開発することを目的とする。本研究で用いる合成プロセスは、ガラスを作製してから熱処理を行うガラス結晶化法であるため、成形性も高く、粒界制御も容易で、ガラス化可能な元素も多く、置換固溶も容易に行えるメリットがある。

本論文は、第 1～6 章で構成されている。

第 1 章では序論として、本研究の背景と研究方針、目的を明らかにし、これまで研究されてきた $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスの背景から全固体電池、ナトリウムイオン伝導性固体電解質の概要について述べた。

第 2 章では、 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスの構成元素である SiO_4 四面体に着目した研究に関して、4 価の Si に対し、3 価、5 価元素で一部を置換することで、化学両論組成においてキャリアである Na^+ の量が増加さらに伝導パスのサイズが変化することでイオン伝導に影響を及ぼすと考え、Si の一部を価数、イオン半径の異なる B、Al、Ga、P で一部置換した N5 型単一相ガラスセラミックスを合成し、Si を置換する元素の違いによる影響を検討した。

第 3 章では、 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスの構成元素である YO_6 八面体に着目した研究に関して、3 価の Y の一部をイオン半径の異なる希土類元素 Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb に置換、または同型の八面体構造を有する 3 価の Fe、4 価の Zr に置換することによって、イオン半径、価数の異なる元素で置換した N5 型単一相ガラスセラミックスを合成し、Y を置換する元素の違いによる影響を検討した。

第4章では、結晶化温度・時間など結晶化熱処理を制御し、結晶粒や粒界など微構造に着目した研究に関して、幅広い N5 型生成範囲を持つ組成として希土類元素に Y、Si 置換元素として P を用いた系において、結晶化温度、時間を変化させ、結晶粒(核)の数、結晶粒のサイズを制御し、合成したガラスセラミックスの Na^+ 伝導性に及ぼす微構造の影響を検討した。

第5章では、全固体ナトリウムイオン電池創製に向けて、高いイオン伝導性を有する N5 型ガラスセラミックス固体電解質を使用した全固体電池としての電極界面との反応や充放電特性などの電池特性に関して、固体電解質として N5 型ガラスセラミックスを用いて、Na 金属とのインピーダンス測定による電極界面特性、CV/LSV 測定による電気化学的安定性の評価を行い、全固体ナトリウムイオン電池特性の評価を行った。

第6章では、本研究で得られた主要な成果、知見をまとめ、今後の課題、展望を示したうえで、本論文の総括とした。

第2章 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスのイオン伝導に及ぼす Si サイト置換の影響

$\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスの構成元素である SiO_4 四面体に着目した研究に関して、4 価の Si に対し、3 価、5 価元素で一部を置換することで、化学両論組成においてキャリアである Na^+ の量が増加さらに伝導パスのサイズが変化することでイオン伝導に影響を及ぼすと考え、Si の一部を価数、イオン半径の異なる B、Al、Ga、P で一部置換した N5 型単一相ガラスセラミックスを合成し、Si を置換する元素の違いによる影響を検討した。伝導度は、Si の一部を置換する元素のイオン半径が小さくなるほど高い伝導度を示した。また、格子定数に関しては、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸と単位格子体積すべてが大きくなることが分かった。このことから、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸は広がり、 SiO_4 四面体の 12 員環同士が近づき、その結果、伝導パスが収縮し伝導度は低い値を示し、Si の一部を置換する元素のイオン半径が小さくなるほど、伝導パスが広がるため高い伝導度を示したと考えられる。結晶成長の活性化エネルギーは、Si の一部を置換する元素のイオン半

径が大きくなるにつれ減少していることが分かった。これに伴い、結晶粒の大きさが、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、結晶粒が大きくなっているものと考えられる。

第3章 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスのイオン伝導に及ぼす Y サイト置換の影響

$\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスの構成元素である YO_6 八面体に着目した研究に関して、3 価の Y の一部をイオン半径の異なる希土類元素 Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb に置換、または同型の八面体構造を有する 3 価の Fe、4 価の Zr に置換することによって、イオン半径、価数の異なる元素で置換した N5 型単一相ガラスセラミックスを合成し、Y を置換する元素の違いによる影響を検討した。伝導度は、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど高い伝導度を示した。これは、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、伝導パスが広がるため高い伝導度を示したと考えられる。格子定数に関しては、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸と単位格子体積すべてが大きくなることが分かった。このことから、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸は広がり、 SiO_4 四面体の 12 員環同士が離れ、その結果、伝導パスが拡大することが考えられる。結晶成長の活性化エネルギーは、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ大きくなっていることが分かった。よって、結晶粒の大きさが、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、結晶粒が大きくなっていることが考えられる。

第4章 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスのイオン伝導に及ぼす結晶化条件の影響

構成元素である希土類元素に Y、Si 置換元素として P を用いた組成において、結晶化温度（核成長温度）が $900\sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲すべてにおいて N5 型単一相の結晶相が得られた。結晶化温度が低いほうが高い伝導性を示していることが分かった。これは、低温で結晶化することによって、試料のポーラス化・溶解などのリスクを下げ、試料形状が最適であったと考えられる。

また、この結果より、微構造の影響を検討する際の結晶化温度を N5 型が生成する温度範囲の中で最も低い 900℃とした。核生成時間を 6、25、50、100、150、200h(600℃)と変化させて、それぞれ核成長時間を 5h(900℃)で結晶化したガラスセラミックスすべてにおいて、N5 型単一相の結晶相が得られた。核生成時間が長くなるにつれて伝導度が減少していることが分かった。特に、核生成時間が 25h 以上では急激に伝導度が減少し、核生成時間が長くなるにつれて、粒内、粒界ともに減少しているが、粒界の変化が顕著で、粒内の伝導度に比べ粒界の伝導に大きく影響していることが分かった。このことから、結晶粒の SEM 観察を行ったところ、核生成時間が長くなるほど、多くの核は生成しているが、それに伴い、結晶粒の成長が妨げられるほど、緻密な結晶体になり、粒界成分であるガラスマトリックス相が減少しているので、伝導度が顕著に減少していると考えられる。核生成時間を 6h(600℃)、核成長時間を 5、25、50、100、150、200h(900℃)でそれぞれ結晶化したガラスセラミックスすべてにおいて、N5 型単一相の結晶相が得られた。核成長時間が長くなるにつれて伝導度が増加し、核成長時間が長くなるにつれて、粒内の伝導度は増加し、粒界の伝導度は減少しているが、粒内の伝導に大きく影響していることが分かった。このことから、結晶粒の SEM 観察を行ったところ、核成長時間が長いほど、結晶粒が大きく成長し、それに伴い、粒内の伝導度が増加していると考えられる。

第5章 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックス固体電解質を用いた全固体電池評価

高いイオン伝導性を有する N5 型ガラスセラミックス固体電解質を使用した全固体電池を構成する負極材料として Na 金属が挙げられるが、酸化物 Na 固体電解質として古くから研究されている β “アルミナや NASICON といったセラミック焼結体(多結晶体)では Na 金属との界面抵抗が大きく、良好な界面形成が望まれる。そこで本研究では固体電解質に Na 金属を貼り付けたのちに、融点に近い 95℃でエージングすることで、Na 金属の融解が起こり、固体電解質との良好な界面を形成でき、界面抵抗を低減化することを検討した。Na 金属箔でガラスセラミックス固体電解質を挟んだ対称セルを組み、95℃にてエージングを行った結果、徐々に界面抵抗値が減少

し、125h で安定化することが分かった。同様の試験を NASICON でも実施した結果、5h 保持するだけで初期抵抗値と比較して 3 倍程度の抵抗値に増加しており、界面安定化することなく、界面で副反応が起き、界面抵抗が増加したと考えられる。50h 以上では粒界に侵食した Na 金属(デンドライト)による短絡が発生した。このことから、焼結体のような粒界のないガラスセラミックスを用いることで Na 金属との高温での界面安定化が可能であることが分かった。

また、耐還元性試験の結果、Na の Au 電極への析出反応($\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$)、Au 電極に析出した Na の溶解反応($\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$)に伴う電流応答がそれぞれ観測され、N5 型ガラスセラミックス固体電解質を介して、Na の溶解／析出反応が可逆的に行われていることが分かった。耐酸化性試験の結果、2.0～10.0 V (vs. Na/Na^+) の電位範囲にて N5 型ガラスセラミックス固体電解質の酸化分解に伴う電流応答は観測され、Na 金属の電位に対して酸化側において 10 V (vs. Na/Na^+)まで電気化学的に安定であることが分かった。

最後に、N5 型ガラスセラミックス固体電解質を用いた全固体ナトリウムイオン電池の性能を評価するために、正極に $\text{NaCoO}_2(\text{NCO})$ 、負極に Na 金属とし、 $[\text{Na} | \text{N5GC} | \text{NCO}]$ 電池の定電流充放電試験を行った結果、初期充放電過程(1st サイクル)において、 97 mAh g^{-1} の放電容量を示した。2nd サイクル以降は充放電するにつれて容量低下する結果となった。サイクル特性が低い要因として、活物質の失活(構造変化)や高電位下による P(EO/MEEGE)の C-O 結合の切断による正極の劣化に伴い、容量低下が見られた。サイクル特性に課題はあるものの、固体電解質に N5 型ガラスセラミックスを用いた全固体ナトリウムイオン電池としての動作を確認した。

第6章 総括

N5 型ガラスセラミックスの結晶構造中 Si サイト、Y サイトの収縮・膨張における伝導機構の解明、伝導度の変化から結晶化の最適化、結晶化温度、時間の伝導度の影響に関して研究を行い、得られた成果、知見に基づき合成した N5 型ガラスセラミックスを固体電解質として使用した全固体電池の電極界面との反応や充放電特性などの電池特性の評価は行った。

N5 型結晶構造において、Si サイトのイオン半径が小さくなるほど、a 軸、c 軸は縮小し、 SiO_4 四面体の 12 員環も縮小した結果、伝導パスが拡大し、また Y サイトのイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸は広がり、 SiO_4 四面体の 12 員環同士が離れた結果、伝導パスが拡大し、ともに伝導度が向上する傾向が見られた。P や Zr で置換した組成においては、価数の違いにより化学両論組成においてキャリアである Na^+ の量が減少し、キャリアイオンの占有率に違いが生じるうえに、非架橋酸素との引き付け合いに違いが生じ、最も伝導度が高い結果となったと考えている。

固体電解質にガラスセラミックスを用いることで β'' アルミナや NASICON などの他の酸化物ナトリウム固体電解質では使用が難しい Na 金属を負極に使用することが可能であり、N5 型ガラスセラミックス(固体電解質)、 NaCoO_2 (正極)、Na 金属(負極)を用いて、全固体ナトリウムイオン電池としての動作を確認した。

以上のことから、N5 型ガラスセラミックスが第 3 の酸化物ナトリウム固体電解質として有用な材料であるとともに、本研究から得られた成果、知見をもとに新しいイオン伝導体の材料設計プロセス、さらに全固体ナトリウムイオン電池の主要構成材料として有用であると考ええる。

Sodium-ion Conductive Glass-ceramics for Application to Oxide-based All-solid-state Batteries

Koji Kawada

<Abstract>

This paper summarizes the results and findings of our research on the changes in Na-ion conductivity and conduction mechanisms associated with the contraction and expansion of Si and Y sites in the crystal structure of $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}(\text{N5})$ -type glass-ceramics, optimization of the crystallization process, and the effects of crystallization temperature and time on conductivity. The results and findings are summarized. In addition, the evaluation results of battery characteristics such as reactions at the electrode interface and charge-discharge characteristics in all-solid-state batteries using N5-type glass-ceramics as solid electrolytes are also discussed.

This thesis is composed of Chapters 1 to 6.

In Chapter 1, as an introduction, the background, research policy and purpose of this research are clarified, and an overview of all-solid-state batteries and sodium-ion-conducting solid electrolytes is given from the background of N5-type glass-ceramics that have been studied so far.

In Chapter 2, the SiO_4 tetrahedron, which constitutes N5-type glass-ceramics, is studied. It is considered that the substitution of trivalent or pentavalent elements for tetravalent Si affects ion conduction by changing the amount of Na ions, which are charge carriers, and the size of the conduction path. The Si site shows high conductivity for B substitution with small ionic radius, and low conductivity for Al and Ga substitution with large ionic radius, which is correlated with the lattice parameter by XRD. As for the pentavalent P-substituted compositions, it was found that the occupancy of Na in the carrier ion was different with decreasing Na content due to the charge compensation caused by the difference in valence.

In addition, it is thought that there is a difference in the attraction of non-bridging oxygen by $[\text{SiO}_4]^{4-}$ and $[\text{PO}_4]^{3-}$.

In Chapter 3, we discuss the study of YO_6 octahedron, which constitutes N5 glass-ceramics, by replacing a part of trivalent Y with rare earth elements Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, and Yb with different ionic radii, or with trivalent Fe and tetravalent Zr with the same octahedral structure. The N5-type glass-ceramics with different ionic radii and valences were synthesized to investigate the effect of the substitution of different elements on the Y. The Y site showed high conductivity for the Nd and Sm substitutions with large ionic radii and low conductivity for the Yb and Er substitutions with small ionic radii, which correlated with the XRD lattice constants. These results suggest that the larger the ionic radius of the Y site, the larger the distance between the 12-membered rings in the SiO_4 tetrahedron and the larger the conduction path, resulting in higher conductivity. In the $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ composition, the conductivity increased by substituting Zr^{4+} , which has a larger ionic radius than Fe^{3+} , and $\text{Na}_4\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ with total substitution by Zr was successfully synthesized and showed the highest conductivity.

In Chapter 4, the number of crystal grains (crystal nuclei) and the size of crystal grains were controlled by changing the crystallization conditions (nucleation and growth time) in a system using Y as the rare earth element and P as the Si-substituting element for a composition with a wide N5-type formation range. The number of crystal grains (crystal nuclei) and grain size were controlled by varying the crystallization conditions (nucleation and growth time). As the nucleation time increased, the number of crystal grains increased and the volume of the grain boundary region increased, resulting in higher grain boundary resistance and lower conductivity. As the nucleation time increased, the grain boundary resistance decreased and the conductivity increased with the decrease in the volume of the grain boundary region as the crystal grains became larger. Increasing the nucleation and growth time caused a significant change in the volume of the grain boundary region,

which affected the ionic conductivity, especially at low temperatures where the effect of grain boundary resistance was large.

In Chapter 5, the all-solid-state sodium-ion battery characteristics were evaluated using N5-type glass-ceramics as the solid electrolyte by measuring the electrode interface characteristics by impedance measurement with Na metal and the electrochemical stability by CV/LSV measurement. The interfacial stability of N5-type glass-ceramics with Na metal was higher than that of NASICON under the condition of 95°C-150h. The CV/LSV measurement showed that the redox potential of N5-type glass-ceramics was higher than that of NASICON under the condition of 10 V (vs. Na/Na⁺). Finally, an all-solid-state sodium ion battery with N5-type glass-ceramics as the solid electrolyte, NaCoO₂ as the positive electrode, and Na metal as the negative electrode showed an initial discharge capacity of 97 mAh g⁻¹ at 60°C (83% of the theoretical capacity). The operation as an all-solid-state sodium ion battery using oxide glass ceramics as the solid electrolyte was confirmed.

In Chapter 6, we summarize the main results and findings of this study, and present future challenges and perspectives, as a summary of this thesis.

In summary, N5-type glass-ceramics is a useful material as a "third type of sodium oxide solid electrolyte," and based on the results and knowledge obtained in this study, it will be useful in the material design process of new ion conductors and as a main constituent material for all-solid-state sodium ion batteries.

博士学位論文

酸化物系全固体電池への応用を目指した

ナトリウムイオン伝導性ガラスセラミックスに関する研究

Sodium-ion Conductive Glass-ceramics for

Application to Oxide-based All-solid-state Batteries

工学院大学大学院
工学研究科 化学応用学専攻

川田 耕司

<目次>

第1章 序論	3
1.1 はじめに	3
1.2 二次電池	5
1.3 全固体電池	6
1.4 固体電解質	6
1.4.1 ナトリウムイオン伝導性固体電解質	8
1.4.2 酸化物系固体電解質	8
1.4.3 ガラスセラミックス固体電解質	11
1.5 ガラスセラミックス	14
1.5.1 ガラスの結晶化	14
1.5.2 酸化物ガラスにおける結晶化	16
1.5.3 酸化物ガラスにおける結晶核形成温度	16
1.5.4 ガラスにおける結晶成長および結晶化	17
1.5.5 結晶化の活性化エネルギー	21
1.5.6 熱分析による結晶化の速度の解析	22
1.5.7 ガラスの核形成と結晶成長	22
1.6 本研究の目的	26
第2章 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスのイオン伝導に及ぼす Si サイト置換の影響	27
2.1 緒言	27
2.2 実験方法	27
2.2.1 使用試薬・装置	27
2.2.2 ガラスセラミックスの合成	29
2.2.3 ガラスセラミックスの評価	30
2.3 実験結果および考察	37
2.3.1 前駆体ガラスの特性評価	37
2.3.2 ガラスセラミックスの結晶相と微細構造の特性評価	47
2.3.3 ガラスセラミックスのイオン伝導性評価	53
2.4 結論	70
第3章 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスのイオン伝導に及ぼす Y サイト置換の影響	71
3.1 緒言	71
3.2 実験方法	71
3.2.1 使用試薬・装置	71
3.2.2 ガラスセラミックスの合成	73

3.2.3 ガラスセラミックスの評価	74
3.3 実験結果および考察.....	81
3.3.1 前駆体ガラスの特性評価	81
3.3.2 ガラスセラミックスの結晶相と微細構造の特性評価.....	90
3.3.3 ガラスセラミックスのイオン伝導性評価	98
3.4 結論	103
第4章 Na₅YSi₄O₁₂型ガラスセラミックスのイオン伝導に及ぼす結晶化条件の影響	104
4.1 緒言	104
4.2 実験方法.....	104
4.2.1 使用試薬・装置	104
4.2.2 ガラスセラミックスの合成	106
4.2.3 ガラスセラミックスの評価	107
4.3 実験結果および考察.....	112
4.3.1 ガラスセラミックスの結晶相と微細構造の特性評価	112
4.3.2 ガラスセラミックスのイオン伝導性評価	117
4.4 結論	137
第5章 Na₅YSi₄O₁₂型ガラスセラミックス固体電解質を用いた全固体電池評価	138
5.1 緒言	138
5.2 実験方法.....	138
5.2.1 使用試薬・装置	138
5.2.2 固体電解質、正・負極電極材料の作製	139
5.2.3 Na 対称セルによる電極界面特性の評価	141
5.2.4 CV/LSV 測定による電気化学的安定性の評価	141
5.2.5 全固体ナトリウムイオン電池の評価	141
5.3 実験結果および考察.....	142
5.3.1 Na 対称セルによる電極界面特性の評価.....	142
5.3.2 CV/LSV 測定による電気化学的安定性の評価	145
5.3.3 全固体ナトリウムイオン電池の評価	146
5.4 結論	147
第6章 総括	148
研究業績	151
謝辞	154
参考文献	155

第1章 序論

1.1 はじめに

21 世紀の環境・エネルギー問題の解決に貢献すべく、効率的なエネルギー変換を目指したリチウムイオン電池が広く普及しており、携帯電話やノートパソコンなどの小型電源から電気自動車や電力貯蔵など大型電源としての用途への応用にも期待されている。しかしながら、大型電源への利用に向けて解決すべき課題がいくつかあり、リチウムの原料価格高騰、資源枯渇が懸念されており、地殻中に豊富に存在し安価な材料であるナトリウムを使用したナトリウムイオン電池が次世代電池として注目されている。また、現在のリチウムイオン電池には可燃性の有機電解液を使用しているため、液漏れに伴う発火や爆発の危険性が深刻な問題となっている。この問題を解決するために不燃性の無機固体電解質を使用した全固体電池が注目を集めており、大容量な次世代電池として期待されている。固体電解質を使用することで、液漏れや発火などの恐れがなくなるため、安全性は大幅に向上し、また水分を使わないので温度変化にも強く、温度変化の激しい宇宙でも使うことができるとされている。固体電解質はサイクル特性に優れていることから長寿命化における課題も少ないと考えられる。また、電解質・電極の組み合わせにおいて、可能な電位領域(電位窓)の広さから、エネルギー密度向上の可能性が期待される。

Na イオンをキャリアとする固体電解質は、従来 β “アルミナ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5-7\text{Al}_2\text{O}_3$)や NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$)”といったセラミックス(焼結体)が多く研究されてきたが、筆者の研究グループでは $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Rare Earth}$)系ガラスセラミックスに着目し研究を行っている。高いイオン伝導性を有する N5 型ガラスセラミックスの固体電解質としての特性は数多く研究されてきたが、全固体電池としての電極界面との反応や充放電特性などの電池特性の評価は行っていない。そこで、本研究では全固体ナトリウムイオン電池創製に向け、ガラス結晶化法による N5 型ガラスセラミックスの合成・物性評価を通してイオン伝導と構造の観点から伝導性の向上を検討し、新規ナトリウムイオン伝導性固体電解質として電池特性の評価を行うことを目的とする。本研究で用いる合成プロセスは、ガラスを作製してから熱処理を行うガラス結晶化法であるため、成形性も高く、粒界制御も容易で、ガラス化可能な元素も多く、置換固溶も容易に行えるメリットがある。

本論文は、第1～6章で構成されている。

第1章では序論として、本研究の背景と研究方針、目的を明らかにし、これまで研究されてきた $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスの背景から全固体電池、ナトリウムイオン伝導性固体電解質の概要について述べた。

第2章では、 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスの構成元素である SiO_4 四面体に着目した研究に関して、4 価の Si に対し、3 価、5 価元素で一部を置換することで、化学両論組成においてキャリアである Na^+ の量が増加さらに伝導パスのサイズが変化することでイオン伝導に影響を及ぼすと考え、Si の一部を価数、イオン半径の異なる B、Al、Ga、P で一部置換した N5 型単一相ガラスセラミックスを合成し、Si を置換する元素の違いによる影響を検討した。

第3章では、 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスの構成元素である YO_6 八面体に着目した研究に関して、3 価の Y の一部をイオン半径の異なる希土類元素 Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb に置換、または同型の八面体構造を有する 3 価の Fe、4 価の Zr に置換することによって、イオン半径、価数の異なる元素で置換した N5 型単一相ガラスセラミックスを合成し、Y を置換する元素の違いによる影響を検討した。

第4章では、結晶化温度・時間など結晶化熱処理を制御し、結晶粒や粒界など微構造に着目した研究に関して、幅広い N5 型生成範囲を持つ組成として希土類元素に Y、Si 置換元素として P を用いた系において、結晶化温度、時間を変化させ、結晶粒(核)の数、結晶粒のサイズを制御し、合成したガラスセラミックスの Na^+ 伝導性に及ぼす微構造の影響を検討した。

第5章では、全固体ナトリウムイオン電池創製に向けて、高いイオン伝導性を有する N5 型ガラスセラミックス固体電解質を使用した全固体電池としての電極界面との反応や充放電特性などの電池特性に関して、固体電解質として N5 型ガラスセラミックスを用いて、Na 金属とのインピーダンス測定による電極界面特性、CV/LSV 測定による電気化学的安定性の評価を行い、全固体ナトリウムイオン電池特性の評価を行った。

第6章では、本研究で得られた主要な成果、知見をまとめ、今後の課題、展望を示したうえで、本論文の総括とした。

1.2 二次電池

電池には化学電池、物理電池が存在する。さらに、化学電池の中に一次電池(primary battery)と二次電池(secondary battery)が存在する。

一次電池とは、放電すると充電によってもとの状態に戻すことができない使い切りタイプの電池のことである。1866年、Leclanchéは現在最も多く普及している一次電池であるマンガン乾電池の原型ともいえる、ルクランシェ電池を開発した。ルクランシェ電池は、液体の電解液をそのまま用いた湿電池であったため、取り扱いが容易でなかった。そこで、電解液をほかのものに含浸させた乾電池(dry cell)が発明され、今日主流となっているマンガン乾電池に至っている。

二次電池とは、完全に放電を終えても充電さえすれば再び放電が可能になる。現在市販されているほとんどの二次電池では500回以上の充放電のサイクル(cycle)が保証されている。このような長い期間、安全に、電池性能を衰えることなく充放電を繰り返さなければならぬため、二次電池にはさまざまな保護回路や安全機構が備えられており、その構造は一次電池よりも複雑なものとなっている。結果として、二次電池のエネルギー密度(energy density)は一次電池よりも低くなっている。したがって、二次電池の設計では、できるだけ大きな起電力が得られ、長期間使用あるいは保存しても、電気容量の減少が起こらないような構成部材を選択しなければならない。携帯電話やノート型パソコンの電源や自動車の主電源として幅広く利用されているリチウムイオン電池は、他の電池と比べエネルギー密度が高く、自己放電も少ないことが特徴である。しかし、電解質において支持塩をイオン解離させるための溶媒にはエステルやエーテルなどの有機溶媒が使用されている。この有機溶媒が可燃性の物質であるために、リチウムイオン電池の安全性の確保に注意を払わなくてはならない。また、電解液が有機溶媒であるため電極と酸化分解し電極表面に生成物を生じさせ、電極内部での膨張や収縮によって内部が変形して伝導度が低下する。

さらに、これからの社会では、より高性能な二次電池が求められるようになる。その使われ方は大型用途と小型用途の二つに大きく分けられる。大型用途では社会や地域、工場やビルなどの電気エネルギーを安定させたり、非常用として供給したりする目的で使われる。小型用途では電気自動車のような移動体用、家庭用、個人機器用途などである。小型の二次電池は、電気自動車の用途からウェアラブルデバイスや機器内蔵マイクロ電池に到るまで、様々な用途で期待されている。一般的に、小型二次電池は限られた大きさや重さで、できるだけ多くの電気エネルギーを貯蔵することが望まれているため、新材料や新技術の開発が盛んに行われている。

1.3 全固体電池

現在、液体の電解質ではなく、無機固体電解質を用いる研究開発も活発である。これが適用可能になると電極や電解質を含めて全て固体になる。このように、構成材料全てが固体となっている電池は全固体電池と呼ばれる。全固体電池は、高い安全性、長寿命、高エネルギー密度を兼ね備えた電池として注目を集めている。

安全性においては、固体であるため電解液の液漏れや揮発といったことがなくなり、発火の恐れがなくなることで確保できるといわれている。また、不燃性の電解質を利用することも解決策であり、その候補として期待されているものが、不燃性物質の代表であるセラミックの電解質である。

また、固体電解質は特定のイオンのみが拡散種ある単一イオン伝導系である。例えば、リチウムイオン電池を全固体化するために使用される固体電解質における拡散種はリチウムイオンであり、室温におけるそのほかの元素の拡散は極めて遅い。したがって、固体電解質系では液体電解質系において生じる電極表面への反応種の供給は起こらず、電気化学的な分解反応は継続しないことになる。従来の電池において、電解質の分解反応のほかに、電極活物質の溶解などもまた電池の劣化を引き起こす副反応であるが、この点においても固体電解質中で溶出したイオンが拡散していくという現象は起こらない。このように、固体電解質が単一イオン伝導体であることにより、固体電解質は液体電解質系に比べて極めて長寿命な電池となる。

電池においてエネルギーを蓄える材料は電極活物質であり、電解質は正負極間の電気のやり取りをイオンにより行うだけで、固体電解質を使用したとしてもエネルギー密度は変改しない。しかし、電極活物質により決定されるものは電池の理論エネルギー密度であり、実際の電池のエネルギー密度は電極活物質以外の部材の重量や体積、すなわち集電体や電池容器をはじめ、電解質などが電池内に存在することにより、電極活物質から算出される理論エネルギー密度に比べて低いものとなる。固体電解質を用いることで、電極活物質以外の材料の重量や体積を低減することができるといわれている。また、固体電解質を使用することで、高い理論エネルギー密度を有する電極活物質の採用、高電位を示す電極活物質を採用し、電池作動電圧の高電圧化、すなわち理論エネルギー密度の高い電池系を構成することが可能となる。

1.4 固体電解質

通常、固体中の電気伝導性を担っているのは、金属では電子で有り、半導体では電子もしくはホールである。しかし、固体の中には液体中と同様にイオンが流れることにより比較的高い伝導率を示す物質が存在する。その中で高いイオン伝導性と低い電子伝導性を兼ね備えている物質を

固体電解質と呼ぶ。一口に固体電解質といっても、結晶質・非結晶質・高分子というように様々な形態の物質が存在する。

電解質は、電気を運ぶ自由電子はないが電気を通す。この場合、電解質溶液の中に二つの電極を置き電場をかけると、正の電荷をもつカチオンは正極(カソード)へ移動し、負の電荷を持つアニオンは負極(アノード)に移動する。このようなイオン電荷の動きによる電気の流れはイオン伝導(ionic conduction)によるものであり、電解伝導とよばれる。また、たいていの金属は電子が金属格子中を比較的自由に動くので、電気の伝導体である。このような電気の伝導のしかたは電子伝導(electronic conduction)によるものであり、金属伝導とよばれる。

これらに対して、金属以外のガラスやセラミックスなどの固体は通常、ほとんど電気を通さない絶縁体であると考えられている。しかし、1839年に M. Faraday が固体中のイオン伝導について初めて述べている。このように固体中のイオン伝導に関する歴史は意外に古く、1888年には、ある種の固体伝導体について電流と物質変化に対してファラデーの法則が成り立つことが確かめられた。しかし長年の間、この現象は本質的には科学的に疑問を残したままであった。しかしながら、1960年代に至り、多くのイオンについて高い電気伝導率(伝導率)を示す物質が発見されたことにより、固体イオン伝導体に対して、理論的および実用的両面における関心が急速に高まってきた。

イオン伝導率(ionic conductivity)は到達し得る最高の値であっても、金属や半導体で見られる電子伝導率(electronic conductivity)よりも数桁は低い。これはイオンの移動度が電子に比べ数桁低いことに起因している。イオン結晶性化合物(例えば、塩化ナトリウム NaCl など)は電気を導くが、室温における伝導度はかなり低く、一般にその融点近くでもまだ低く、溶融してはじめて高い伝導度を示す。しかし、一部のイオン結晶性化合物において、その融点よりもかなり低い温度において高いイオン伝導性を示す物質が数多く発見・研究され、固体中のイオンが伝導し電気を導くことで、特に高い伝導度を示すイオン伝導体のことを超イオン伝導体(super ionic conductor)¹あるいは固体電解質(solid electrolyte)などと呼ばれている。超イオン伝導の状態を明確に定義する手段はなく、特に高イオン伝導率を示さない固体電解質からも有用な市販の素子を構成できることから、固体電解質という術語はイオン伝導性を示し、電子伝導率が無視し得るほど小さいすべての固体に対して、用いることが一般となっている。理論的、また実用上からも、固体電解質は、特に融点よりもはるかに低い温度において 1 S m^{-1} 以上のイオン伝導率に達するものである。このグループに入るイオン性物質は非常に少なく、そのような物質は高イオン伝導体(fast ionic conductor)と呼ばれる。イオンによる伝導は、電流と同時に物質の流れが生じるので、電気化学的現象あるいは作用と化学変化を結びつけることができる。固体電解質の

応用には、これまでの液体電解質とは異なった様々な応用が考えられる。まず、耐熱性が優れるとともに隔壁材としての機能も果たし一次電池、燃料電池、二次電池（蓄電池）や光電池などの応用が可能となる。さらに薄膜化することにより小型化も可能となった。また、固体電解質表面への部分的な化学反応や化学種の吸着などによる電気的な変化を利用した各種化学センサ、電気現象を利用した電気分解装置や EDC（エレクトロクロミック表示素子）が実現されている。固体のイオンの伝導率はイオンの拡散係数に比例し、一般に高温ほど大きな値を示すが、伝導イオン種や結晶構造に大きく依存するため、電気化学的に応用が可能な高いイオン伝導率を示す種類には限りがある²。

1.4.1 ナトリウムイオン伝導性固体電解質

ナトリウムイオン伝導性固体電解質には大きく分けて結晶系と非晶質系（ガラス）に大別される。また、固体電解質の結晶性の観点とは別に、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質に大別される。酸化物系固体電解質は、硫化物系固体電解質と比べ、大気中での安定性が高く、安全な材料である。電池としての使用時にも固体電解質から有害な物質の放出がない。しかし、硫化物系固体電解質と比べ、イオン伝導性が低く、材料によってはイオン伝導度が一桁以上も変わる場合がある。硫化物系固体電解質は、酸化物系固体電解質に比べ、イオン伝導度が高く、材料によっては電解液と同等レベルに達する材料も開発されている^{3,4,5,6}。また、固体電解質と電極の界面形成も良好である。しかし、硫化物系固体電解質では異常時（例えば、非常に高温状態になり結晶構造が壊れる場合など）に硫化水素（ H_2S ）を放出する。

1.4.2 酸化物系固体電解質

酸化物系固体電解質の中でも、トンネル構造で伝導パスが 2 次元の層状構造を持つ β -アルミナ、3 次元のトンネル構造を持つ NASICON（Na-super ionic conductor）が代表物質として挙げられる。 β -アルミナ（ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ）における Na^+ の高伝導現象は、1967 年に J. T. Kummer らによって報告された^{7,8}。Fig. 1.1 に β -アルミナの結晶構造を示す⁹。この物質の伝導イオンは Na^+ である。ここで注目すべき点は、 Na_2O 層をはさみこんだ上下のスピネルブロック構造である $\text{Al}_{11}\text{O}_{16}$ の間を Na^+ が層間伝導することである。スピネルブロックとは、Al、Mg および O の稠密ブロックからなる、鉱物スピネル（ MgAl_2O_4 ）に似ていることからスピネルブロックと呼ばれ、可動陽イオンを含む隙間の多い領域によって分けられている。この化合物は一種の層状構造をとり、 Na^+ がこの層間で容易に伝導することで高い Na^+ 伝導性を示す。また、類似構造であ

る β'' -アルミナ($\text{Na}_2\text{O}-5.33\text{Al}_2\text{O}_3$)があり、 β -アルミナに対して伝導度は高いが熱力学的に準安定相である。これらは層間伝導であるため、単結晶での c 軸方向に対して直角方向では 25°C において約 $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ を示すのに対し、 c 軸方向ではかなり低い伝導度を示す。更に多結晶体では単結晶に比べ伝導度が低下し ($10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)、長時間の焼結によって Na_2O の揮発が生じるなどの多くの問題があり、他の陽イオンへの一部置換や焼結方法の検討など、様々な改善が行われた¹⁰。この化合物はナトリウム-硫黄電池(NAS 電池)を構成する材料として利用されている。

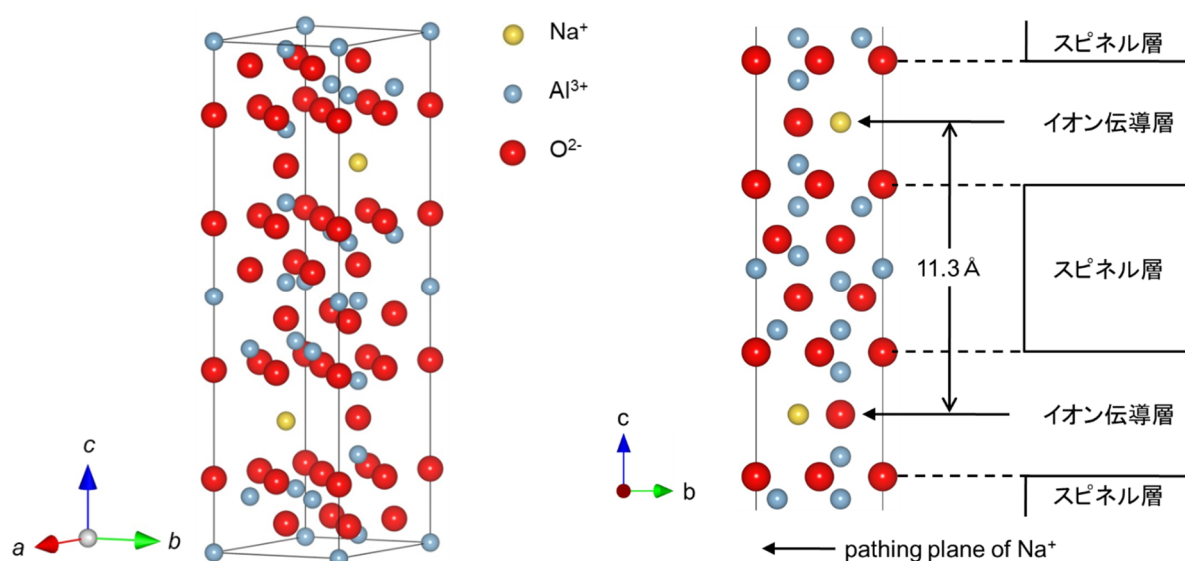


Fig. 1.1 Crystal structure of β -Alumina.

NASICON は一般式 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($1 \leq x \leq 3$) で表される。Fig. 1.2 に NASICON の結晶構造を示す。NASICON は、1967 年に J. B. Goodenough らによって開発され、それまでの様々な知見をもとに Na^+ のイオン伝導が容易に起こるような三次元骨格構造をもつ結晶構造が設計された¹¹。材料設計に基づく材料開発の成功が刺激となり、新しい固体電解質が次々と産み出された^{12,13,14}。 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ に $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ を固溶させたもので $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x=0$) は、 Na^+ 伝導に都合のよい骨格構造が三次元的に発達しているものの、伝導度はあまり高くない。これは、結晶中に存在する二種類の Na^+ のサイトのうち、一方だけが満たされほとんどの Na^+ がここに固定されているためと考えられる。これに、 $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ を固溶させていくともう一方のサイトが Na^+ によって部分的に満たされるようになり、高いイオン伝導性が現れる。伝導度は、 $x=2$ 付近の固溶体 $[\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PO}_4 \cdot (\text{SiO}_4)_2]$: 単斜晶系 で最も大きくなり、 300°C では $2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を示し、 $\text{Na}-\beta''$ -アルミナ焼結体にほぼ匹敵する。 x をこれより増していくと伝

導度が低下する。 $x = 3$ つまり $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ では、すべての Na^+ サイトが Na^+ により実際に満たされるので、 Na^+ はほとんど伝導できない。また、 $x = 2/3$ において Na- β -アルミナと並ぶ高いイオン伝導性を示す。

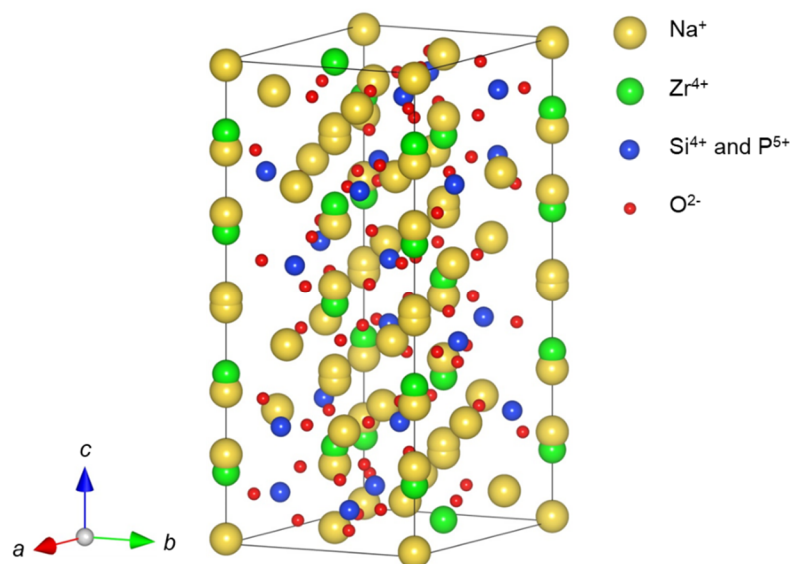


Fig. 1.2 Crystal structure of NASICON.

1.4.3 ガラスセラミックス固体電解質

$\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Rare Earth}$)系イオン伝導体は、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系において1930年にN. L. Bowenらが $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ を発見したことが始まりである¹⁵。その結晶は六方晶系であるとの報告だけで、そのイオン伝導性については報告していないが、FeをY、Sc、Erに置換した類似化合物の合成により、構造だけでなく、イオン伝導度、伝導機構などが明らかにされていった。1978年に、R. D. Shannonらが水熱合成によって様々な希土類元素を用いた $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ ($\text{R}=\text{Fe, In, Sc, Y, Lu}$ から Sm までの希土類元素)単結晶を作製し、結晶学的データと伝導率などについて報告している¹⁶。Table 1.1にR. D. Shannonらによって報告された $\text{Na}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ の伝導特性を示す。

Table 1.1 Conductivity data for $\text{Na}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$ phases.

M^{3+} (ions)	Ionic radius (nm)	Activation energy (E_a) (kcal mol ⁻¹)	Conductivity(σ_{300}) (S cm ⁻¹)
Fe	0.0645	13.2	2.0×10^{-4}
Sc	0.0745	7.6	2.0×10^{-2}
Lu	0.0861	7.5	6.0×10^{-2}
Yb	0.0868	7.7	2.0×10^{-2}
Tm	0.0880	7.3	5.0×10^{-2}
Er	0.0890	7.5	4.0×10^{-2}
Y	0.0900	7.1	1.0×10^{-1}
Ho	0.0901	7.4	2.0×10^{-1}
Dy	0.0912	6.2	1.0×10^{-1}
Tb	0.0923	7.9	2.0×10^{-1}
Gd	0.0938	6.5	3.0×10^{-1}
Sm	0.0958	7.3	3.0×10^{-1}

希土類元素と伝導率の関係は、希土類元素のイオン半径が大きくなるにつれ伝導率が向上するとしており、このことは、のちにB. A. Maksimovらによって希土類元素のイオン半径が大きくなるにつれ、Na(6)サイト同士の距離が長くなるためであると説明されている。 $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ の結晶構造は、1974年にB. A. Maksimovらは、 $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ のFeをその他の元素であるSc、

Y、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu など置換した類似化合物を水熱合成法によって合成した¹⁷。これによって、 $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ の結晶構造を明らかにした。その構造は、 SiO_4 四面体の 12 員環構造を希土類元素 R が結合した三次元のトンネル構造（層状構造）である。Fig. 1.3 に $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ の結晶構造、Fig. 1.4 に $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ の *b* 軸方向の側面図を示す。単位格子中には 90 個の Na^+ が存在していて、これらは Na_1 から Na_6 の 6 つのサイトに分かれている。そのうち、 Na_1 、 Na_2 、 Na_3 に存在する 48 個は、12 員環の内部に固定されているため伝導性には関与しない。残りの Na_4 、 Na_5 、 Na_6 に存在する 42 個は、 Na^+ が電荷キャリアとなって移動することによって、最も安定であり、 Na^+ がイオン伝導性を示すと報告されている。 Na^+ (mobility) は伝導性に関与する Na^+ であり、 Na^+ 伝導パスは *c* 軸方向であると考えられる。また、 Na^+ (bonding) は 12 員環に固定されていて伝導性には関与しない。

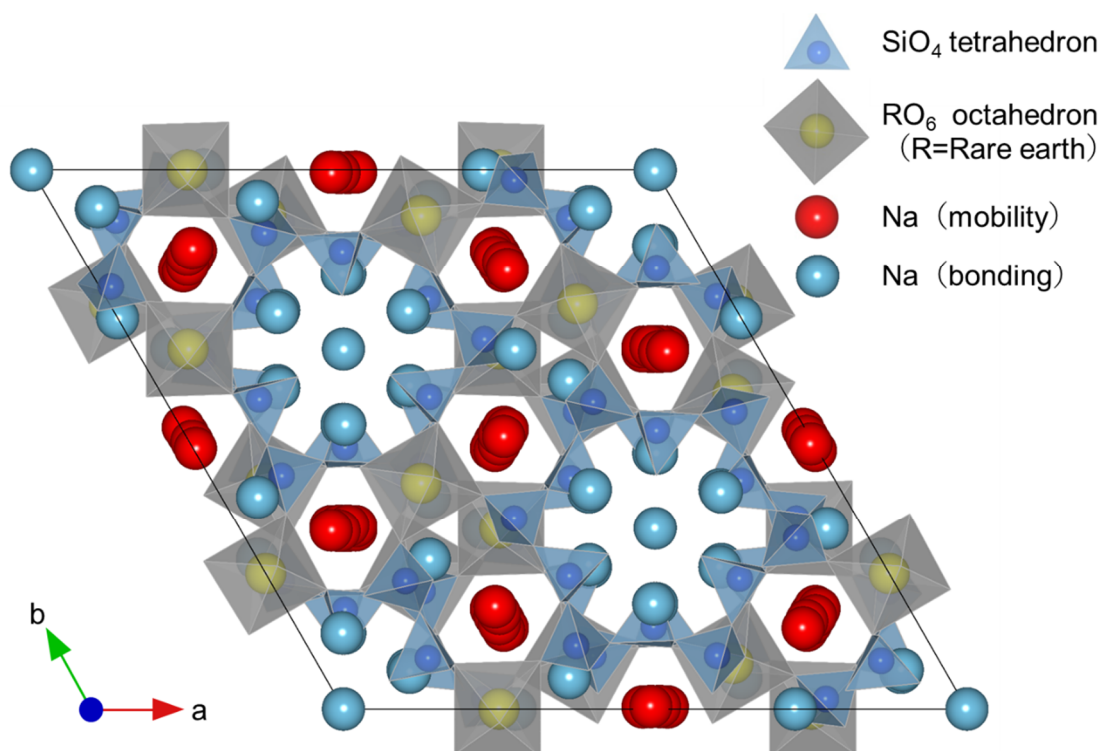


Fig. 1.3 Crystal structure of $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$. Projection of the $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ structure on (100).

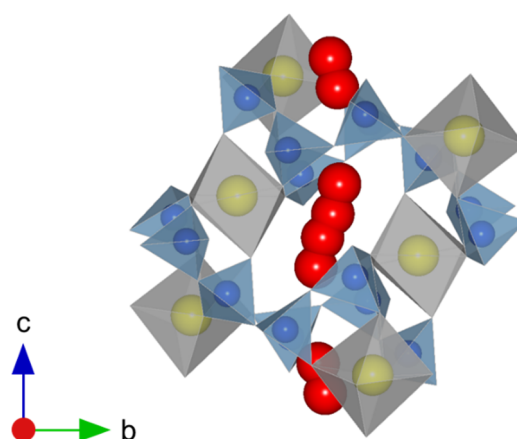


Fig. 1.4 Crystal structure of $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$. Side view of channels in the direction of the b -axis.

その後、1980年代に $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ 、特に Y 系について多く研究され、この系の類似化合物である $\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_9\text{RSi}_6\text{O}_{18}$ といったものが報告されている。 $\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ の結晶構造は、1980 年に R. D. Shannon らによって、 $\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ の化合物について明らかにした¹⁸。この $\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ の特徴は $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ に類似した構造の擬似立方晶であり、構造中に SiO_4 四面体の 6 員環が三次元的に構成されている¹⁹。 $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ に類似した三次元骨格構造であるため、ナトリウムイオン伝導性を示すが、ナトリウムイオンの伝導パスである (111) 方向に存在する 6 員環の中心に希土類元素が存在し、妨害因子となっているため伝導性は劣ると考えられている²⁰。一方、 $\text{Na}_9\text{RSi}_6\text{O}_{18}$ の結晶構造は、詳細に研究されている報告がなく、伝導性が低いことから $\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ の結晶構造に類似する擬似立方晶であると考えられる。

ガラス結晶化法についての最初の報告は、1985 年に E. Banks らであり、結晶化によって作られるトンネル構造は、ガラスの不規則網目構造よりも伝導率が高いことを報告している²¹。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックスは、組成や結晶化温度によって $\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ (N3 型)、 $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ (N5 型)、 $\text{Na}_9\text{RSi}_6\text{O}_{18}$ (N9 型) の 3 つの結晶相を持ち、中でも N5 型は SiO_4 四面体の 12 員環同士を希土類元素 R で結合した隙間が 3 次元のトンネル構造となり、 Na^+ をキャリアとした安定で高いイオン伝導性を持つことが知られている。その後、K. Yamashita らが熔融急冷・ガラス結晶化法を用いて、さらに P を添加した Na-R-P-Si の 4 成分系の研究が進められた²²。この研究では、一般組成式 $\text{Na}_{3+3x-y}\text{R}_{1-x}\text{P}_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$ (通称 Narpsio) が与えられた。この組成式は $\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ をもとに、P を添加する上での電荷の補償を考慮して導かれた。さらに $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ 構造が最終的に単一相となる組成であっても、熱処理温度が低い場合は

$\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_9\text{RSi}_6\text{O}_{18}$ のどちらか、あるいはその両方が混在するため、 $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ に対して熱的に準安定な相が存在すると報告している²³。その後、同じく熔融急冷・ガラス結晶化法を用いたリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスに関して、いくつか報告例^{24,25,26,27}があり、研究が進められていたが、当研究室では、Rに Sc、Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Yb を用いて、Si の一部を B、Al、P、Ti、V、Ga、Ge、Mo、Te に置換した結晶化ガラスの研究が進められ、構造とイオン伝導性の関係を報告している^{28,29,30,31,32,33,34}。Si の一部を価数が同じ13族元素 B、Al、Ga で置換した場合、置換する元素のイオン半径が小さいものほど、高い伝導性を示した³⁵。これは Si の一部を置換する元素のイオン半径が小さくなるほど a 軸、 c 軸は縮小し、 SiO_4 四面体の12員環が縮小した結果、伝導パスが拡大し、高い伝導性を示すことを示唆していると考えられる。また、RをYとし、Yの一部をイオン半径の異なる希土類元素 Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb で置換した場合、置換する元素のイオン半径が大きいものほど、高い伝導性を示した³⁶。これは、Yの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど a 軸、 c 軸は広がり、 SiO_4 四面体の12員環同士が離れた結果、伝導パスが拡大し、高い伝導性を示すことを示唆していると考えられる。

1.5 ガラスセラミックス

1.5.1 ガラスの結晶化

1954年に米国のコーニング社がガラスセラミックス(結晶化ガラス)の製造を発表して以来ガラスの結晶化が重要な問題としてとりあげられ、S. D. Stookey はじめ多数の人々が研究に携わってきた³⁷。もちろん、結晶化ガラスの発明以前にもガラス製造時の失透を避けるために、ガラスの結晶化を取り扱う研究はあったが、それはむしろガラス製造上の技術的な問題と見なされていた。しかし、結晶化ガラスによって大きく発展した融液の結晶化の科学は、いろいろな新しい組成の融液をガラス化する研究にフィードバックされ、例えば磁性材料となる金属ガラスや光ファイバーとなるフッ化物ガラスを始め各種全く新しい組成のガラスの開発に大いに役立っている。

ガラスは結晶に比べて熱力学的に不安定な状態であるから、結晶への変化が起こる可能性を持っている。しかし、酸化物ガラスではガラス転移温度 T_g よりはるかに低い温度では原子の移動が起こりにくいので結晶化が起こらない。結晶化が起こるのは T_g 領域かそれ以上の温度に上げた時と考えてよい。本来 T_g 以上ではガラスは熱力学的には過冷却液体状態であるから、正確には融液の結晶化あるいはガラス形成系における結晶化という言葉が正しい。

結晶化ガラスの作製にあたって融液の結晶化の理論は大切である。ガラスの結晶化には結晶核の生成とその後の核の成長（結晶成長）が必要である。理論的に融液の結晶化は結晶核形成と結晶成長から成り、結晶核が生じなければ結晶は生成せず、また結晶成長が起こらなければ結晶化が起こったとは言えない。また、核生成速度が最高の温度は結晶成長速度が最高になる温度よりも低温側にある。この考え方は微少な結晶粒子から成る優れた結晶化ガラスを製造するための指針として非常に役に立った。低温で加熱して核を十分な数だけ作り、高温で結晶を成長させるという二段階熱処理法を用いることにより、微細な結晶粒子が均一に分布する優れた結晶化ガラスが作られるようになったといえる。核形成が固体粒子や組成の不均一によって影響されることなくガラス試料全体にわたって起こる場合を均一核形成(homogeneous nucleation)と呼び、核形成が固体粒子表面や組成の不均一によって起こる場合を不均一核形成(heterogeneous nucleation)と呼ぶ。ガラスの結晶化は表面で起こることが多く、表面結晶化(surface crystallization)と呼ばれているが、この場合は不均一核形成が起こっているわけである。実用の結晶化ガラスにおける核形成の機構はすべての場合に明確になっているとは言えないが、核形成剤と呼ばれる異種物質や分相促進剤を加えることによる不均一核形成を利用している場合が多い³⁸。

ガラスから最初に析出する結晶は、ガラスの構造を一部保存する可能性があるので、ガラスと似た構造の結晶相が析出すると考えられる。このことをもとに、ガラスの結晶化によって新しい結晶相を作り、また析出した結晶の構造からガラスの構造を推測することができる。すなわち、ガラスの結晶化はガラスの構造を調べる手段の一つともなる。

結晶化ガラスはガラスに比べ機械的強度、耐熱性などが材料として優れているため身近な家庭用品から電子基板材料などの幅広い分野でガラス材料同様現在利用されている。特にコンピューターを中心とした高度情報化社会へ着実に進みつつある中で結晶化ガラス材料が果たすべき役割は小さくはない。例えば、コンピューターの外部記憶装置がそのひとつである。めざましい速さで、大容量化、高密度化がはかられ、より低いヘッド浮上高さで、より信頼性の高いディスク媒体が求められるようになっている。そこで期待されているのがガラスより機械的強度も高くまた、熱にも強い結晶化ガラスである。しかし、結晶化することによりガラスよりも結晶の析出によって表面粗さが低下するなどの問題点も多く残っている。よって現在、析出結晶のサイズや結晶相をその用途によって制御することが強く求められている。

1.5.2 酸化物ガラスにおける結晶化

特別の結晶化促進剤を加えない場合、酸化物ガラスの中には過冷却液体状態まで(ガラス転移温度以上に)加熱したときに表面で結晶化するものが多い。これはガラス表面で核形成が起こるためである。表面での核形成も不均一核形成と呼ばれる。しかし、ガラスによっては結晶化促進剤が加えられていなくても均一核形成が起こり、ガラス試料の内部にも結晶の生成が認められる。E. D. Zanotto は、化学量論組成を有するケイ酸塩ガラスについて、均一核形成の起こる組成とガラス表面で不均一核形成の起こる組成を分類している³⁹。Table 1.2 に均一核形成、不均一核形成による化学量論組成のケイ酸塩ガラスの分類を示す。

Table 1.2 Classification of the silicate glass of the stoichiometry composition by homogeneous nucleation and heterogeneous nucleation.

Homogeneous nucleation	Heterogeneous nucleation
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$
$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	

一般に、ガラスの表面での結晶化が起きやすい理由として、表面における水分の存在、その他の不純物の存在、空気中からの固体夾雑物の接着、表面層における組成の変化などが考えられるが、まだ十分には理由の特定化ができない状況である。しかし、水分の影響が見られることは確かなようである。

1.5.3 酸化物ガラスにおける結晶核形成温度

P. F. James は、均一核形成(結晶化剤なしに体積結晶化が起こる)が起こり、析出する結晶相が元のガラスと同じである $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 、 $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ および $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスについて、核形成速度が最大となる温度 T_{max} をそれぞれの結晶の融点 T_m およびガラス転移温度 T_g と比較した⁴⁰。その結果、 T_{max} の値は $500 \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲でガラスによって著しく異なり、また T_{max} における核形成

速度も 2～3 オーダー以上異なるが、 T_{\max}/T_m 、 T_{\max}/T_g はすべての上記のガラスについて似ていることを見出した。 T_{\max}/T_m は 0.54～0.59 で冷却速度の大きいところに T_{\max} がある。また、 T_{\max}/T_g は 1.00～1.05 で、 T_{\max} は T_g と同じかやや大きいことが明らかになっている。この研究をきっかけとしてガラスにおける均一核生成、不均一核形成、 T_{\max} の理論計算などについて E. D. Zanutto, M. C. Weinberg, D. R. Uhlmann らが精力的な研究を行った^{41,42,43,44}。E. D. Zanutto は Table 1.2 に示した均一核形成が起こるガラス、不均一核形成した観察されないガラスについて T_{\max} を検討した。それによると、このようなガラスでは、 $T_{\max} < T_g$ と考えられる(理論的計算でこの関係が求められる)。これに対して、均一核形成が起こるガラスでは、 $T_{\max} > T_g$ である(実験的観察および理論的計算で確かめられている)。 $T_{\max} > T_g$ であれば構造の再編成が可能であることから均一核形成が起こることが理解できる。E. D. Zanutto らはガラス構造の点からも両方のガラスのグループの区別が可能であると考えられる。

1.5.4 ガラスにおける結晶成長および結晶化

結晶の生成は結晶核が成長して初めて起こるものである。結晶核の状態では測定にかからないからである。Fig. 1.5 に結晶－融液界面におけるエネルギー関係を示す。

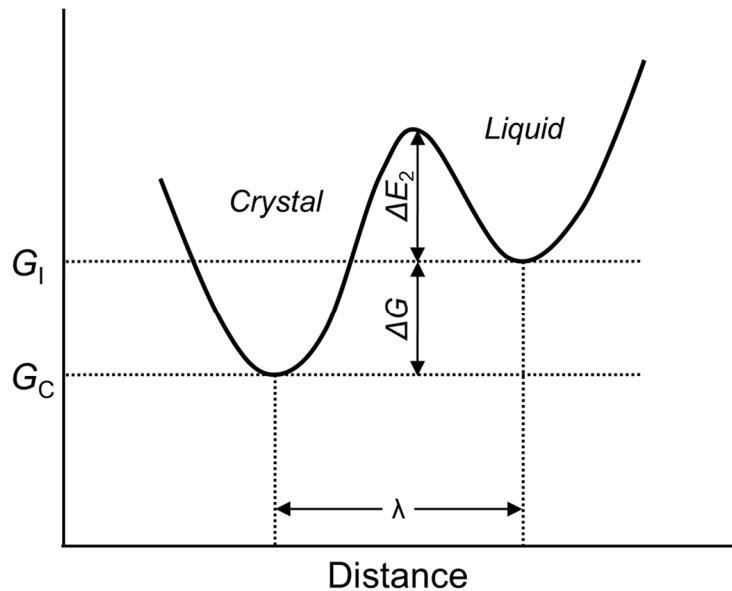


Fig. 1.5 Energy relations of the crystal - melt interface.

結晶成長が起こるためには、原子がガラス融液と結晶の界面のエネルギー障壁 ΔE を超えて結晶面に拡散していつて付着しなければならない⁴⁵。付着した原子の一部は、 $\Delta E_2 + \Delta G$ のエネルギー

障壁を超えて融液側に拡散して戻る。界面の融液側の原子 1 個の自由エネルギーを G_I 、結晶側の原子 1 個の自由エネルギーを G_C 、よって ΔG は $\Delta G = G_I - G_C$ 、融液から結晶方向へ原子が移動するためのエネルギー障壁を ΔE_2 とする。

融液から結晶への原子の移動速度は

$$n_{P \rightarrow C} = f_C v_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_2}{kT}\right) \quad (1.1)$$

逆方向(結晶から融液への)の原子の移動速度は、

$$n_{C \rightarrow I} = f_I v_0 \exp\left[\frac{-(\Delta E_2 + \Delta G)}{kT}\right] \quad (1.2)$$

である。 f は反対側からくる原子を受け入れることのできるサイトの界面に対する割合である。結晶成長速度 U は、

$$U = (n_{I \rightarrow C} - n_{C \rightarrow I})\lambda = f v_0 \lambda \exp\left(\frac{-\Delta E_2}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)\right] \quad (1.3)$$

ただし、 $f_C = f_I = f$ とした。界面における拡散定数 D'' は

$$D'' = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_2}{kT}\right) = v_0 \lambda^2 \exp\left(\frac{-\Delta E_2}{kT}\right) \quad (1.4)$$

となり、拡散定数 D'' を用いると結晶成長速度 U は、

$$U = \frac{f D''}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)\right] \quad (1.5)$$

となる。融点付近の高温では、 ΔG は非常に小さく、結晶成長速度 U は次式のように近似でき、温度が上がるにつれて直線的に減少する。

$$U \cong \frac{f D''}{\lambda} \frac{\Delta G}{kT} \cong \frac{f D''}{\lambda} \frac{\Delta H_f \Delta T}{k T T_m} \quad (1.6)$$

これに対して低温では、 ΔG が大きくなるため結晶成長速度 U は次式で表される。

$$U = \frac{f D''}{\lambda} \quad (1.7)$$

この式は、温度が上昇するにつれて結晶成長速度 U が指数関数的に増大し、極大に至ることを示している⁴⁶。

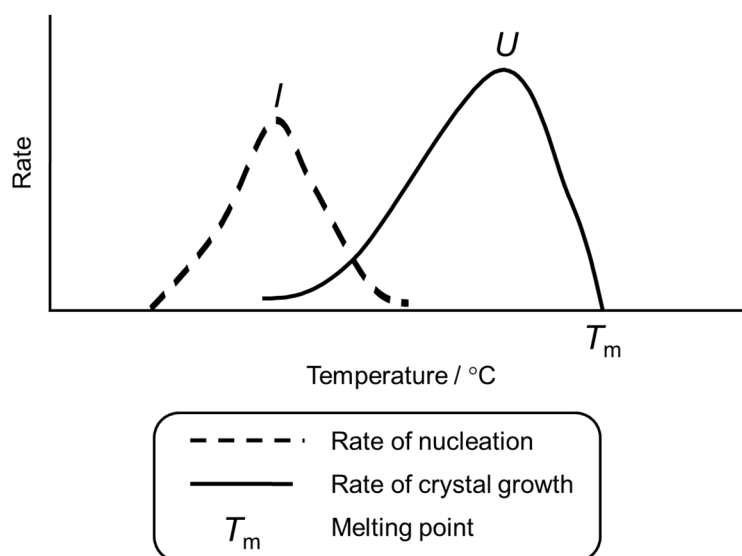


Fig. 1.6 Temperature dependence of the rate of nucleation and crystal growth.

Fig. 1.6 に核形成速度 I および結晶成長速度 U の温度による変化の様子を示す。結晶成長速度 U の極大は核形成速度の極大より高温側に存在する。液体を一定温度で熱処理した場合には核形成と結晶成長が同時に起こる。この場合の結晶体積分率 x と時間 t の関係は次の Avrami の式によって与えられる。

$$x = 1 - \exp\left(-\frac{1}{3}\pi U^3 I t^4\right) \quad (1.8)$$

ただし、この式は I と U が変わらないとして求められている。この式の一般式は

$$x = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1.9)$$

となる。 n は核形成速度と結晶の成長次元の因子で結晶析出機構によって決まる。核が球形に成長する場合は $3 \leq n \leq 4$ 、二次元の面として成長する場合は $2 \leq n \leq 3$ 、一次元成長の場合は $1 \leq n \leq 2$ となる。この式は無機化合物の熱分解、相変態や金属の一次再結晶過程に応用されている²⁾。

このように、ガラスの結晶化は結晶核の生成とその後の核成長の二つの過程で起こる。結晶核は加熱方式により様々な形や大きさに成長し結晶化がガラス全体に及ぶ。一般的な結晶化では、核形成速度最大の温度まで徐々に昇温し、十分核を生成させた後、結晶成長速度最大の温度で加熱することにより、微細な結晶を無秩序に多数析出させ、緻密な結晶化ガラスが得られる。

上記のことから、通常ガラス成形法に従ってガラスを所定の形状に成形し、再加熱して優れた特性を持つ結晶を多数析出させ、結晶化ガラスを作製する。当研究室では、先行研究より Fig. 1.7 に示した結晶化熱処理温度プログラムに従って結晶化を行っている。

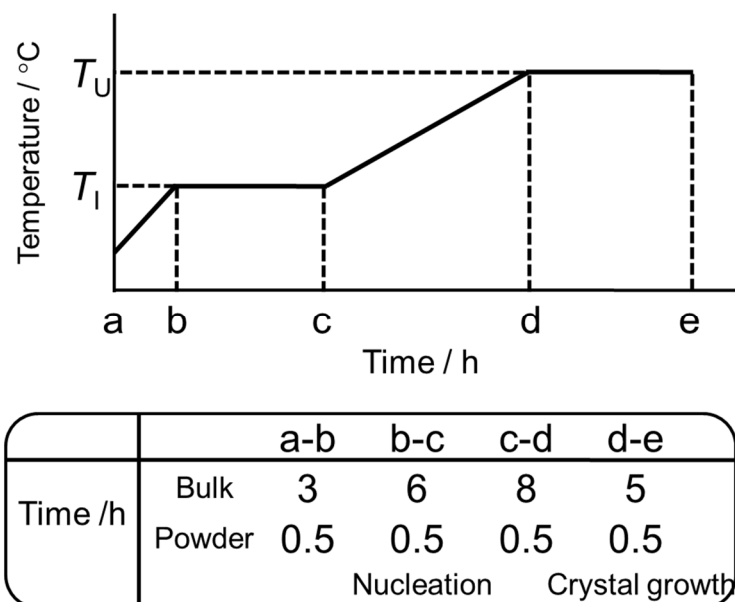


Fig. 1.7 Program of temperature and time for the production of glass-ceramics.

一段目の核生成温度 T_1 は、一般にガラス転移温度 T_g の $30\sim 50^\circ\text{C}$ 以上の温度、あるいは結晶化温度 T_c の $100\sim 150^\circ\text{C}$ 以下の温度で最も核形成が頻繁に起こりやすいとされている。二段目の核成長温度 T_U は、結晶化温度 T_c より十分に高く、融点 T_m 以下で決定する。そこで DTA の結果より、核生成温度を設定した。二段目の核成長は DTA より得られた結晶化温度 T_c より高温で、融点 T_m よりも低温の範囲に設定をした。

本研究では核形成時間を 6 時間、核成長時間を 5 時間としたが、この二つを変えることで得られる結晶のサイズを調節することが可能である。Fig. 1.8 にガラスの結晶化の模式図を示す。核形成において、パターン A は核形成時間を短くすることで、生成する核の数を少なくしているのに対し、パターン B は核形成時間を長くすることで、生成する核の数を多くしている。核生成時間を制御することで生成する核の数を制御することが可能である。続いて核成長では、パターン A は核成長時間を長くすることで、生成した核を大きな結晶へと成長させているのに対し、パターン B は核成長時間を短くし、パターン A よりも小さな結晶にしている。もしパターン B において、核成長をパターン A と同様の時間行くと、数多くある核がそれぞれ大きく成長することでバルク状の試

料に割れが生じると考えられる。また核生成時間および核成長時間の検討は結晶化度の制御につながる。本研究で扱った $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{R}=\text{rare earth}$)系結晶化ガラスは、その伝導性において、測定温度が高くなることで粒界の電導度が大幅に上昇することで、試料全体の伝導性が上昇する。そのため、試料中の粒内と粒界の体積分率、すなわち結晶化度が伝導性に関与している。また一般的に、結晶のサイズが大きくなるほど、伝導性が向上するとされている。結晶化熱処理温度、そして時間の制御は試料の伝導性に大きな影響を与えるので、最適な条件設定をする必要がある。

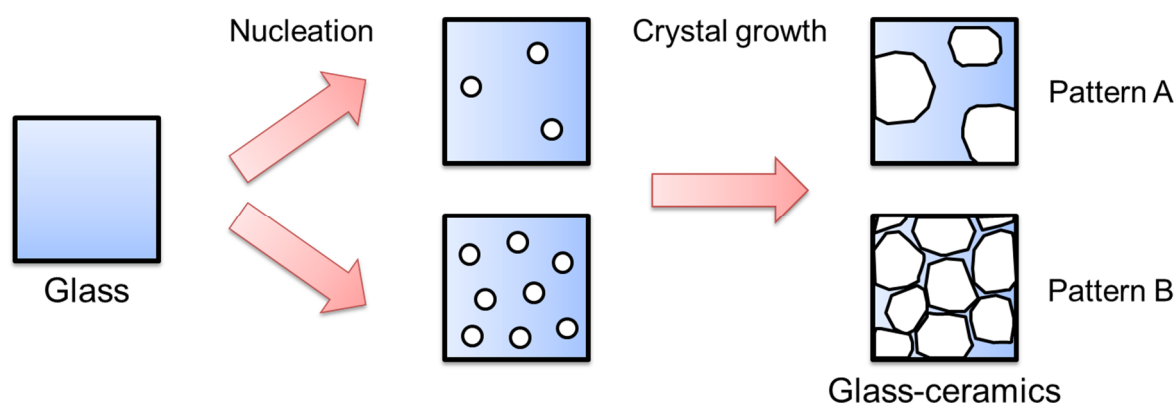


Fig. 1.8 View showing a frame format of crystallization of glass.

1.5.5 結晶化の活性化エネルギー

ガラスの結晶化は核形成と核成長の二つの過程からなるが、核形成の際には熱変化は検出できない。熱分析によって検出できるのは結晶成長が起こる場合である。したがって熱分析は結晶成長の知見を与える。従来、ガラスの結晶化の活性化エネルギーを求めるために、DTA または DSC を用いて昇温速度 α を変えて測定を行い、得られた結晶化の発熱ピーク温度 T_0 を Kissinger の式

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_0^2}\right) = -E(kT_0) \quad (1.10)$$

に基づいて $\ln(\alpha/T_0^2) \sim 1/T_0$ の Kissinger プロットを描き、得られた直線の勾配から、活性化エネルギーを求める方法が知られている^{47,48}。しかし、この式は一次反応に対して求められているが、実際にガラス、非晶質の結晶化過程が一次とは限らない。以下に、DTA や DSC を用いて行う結晶化の速度の解析の修正方法を示す。

1.5.6 熱分析による結晶化の速度の解析

熱分析のデータに基づいて反応速度を解析するために Kissinger は 1.10 式を導き、加熱速度と反応による発熱のピーク温度の関係から反応の活性化エネルギーを求める方法を提案している。Borchardt and Daniels は反応による発熱と、DTA 装置の温度変化との熱バランスに基づいて反応の解析を行う式を導いている⁴⁹。これらの方法は反応が n 次反応の時に適用できる。しかし、ガラスの結晶化は n 次反応ではなく、 n 次反応として表せない核形成と核成長の過程を経て起こるので、上記の解析方法を直接適用することはできない⁵⁰。一方、非等温結晶化に対して、Johnson - Mehl - Avrami (JMA) の式^{51,52}が使われているが、この式は等温結晶化という条件で求められたものであるから、熱分析で当てはめるのは適当ではない。

以下に、結晶化が核形成と核成長という過程であることを考慮して熱分析のデータを解析した修正 Kissinger の式を示す。

1.5.7 ガラスの核形成と結晶成長

結晶核形成速度は T_g 以上のある温度で最大となり、その後温度が上昇するにつれ急速に低下するが、結晶成長の速度は核形成速度が最高となる温度よりはるかに高い温度で極大となる^{53,54}。したがってガラスを一定速度で加熱すると、成長が起こる高温では核の数は増えることは無い。核形成速度、核成長速度、核の数、結晶粒子の半径の温度変化を Fig. 1.9 に示す。

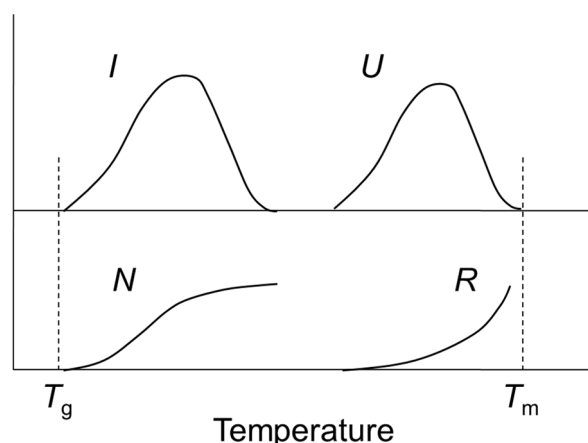


Fig. 1.9 Change in temperature of a nucleation rate ; I , crystalline growth rate ; U , the number of the crystals of around the unit volume ; N and the radius of the crystal particle ; R . (T_g ; glass transition point, T_m ; melting point)

室温 T_r からある温度 T まで加熱する間にできる単位体積あたりの核の数 N は次式で表わされる⁵⁵。

$$N = \int_0^t I(T) dT = \frac{1}{\alpha} \int_{T_r}^T I(T) dT = \frac{N_0}{\alpha} \quad (1.11)$$

ここで、 $\alpha = dT/dt$ は加熱速度、 $I(T)$ は核形成速度である。 T が核形成速度極大の温度より、はるかに高ければ N_0 は温度に依存しない。

結晶成長速度が極大となる温度よりはるかに低い温度では成長速度 U は次式で表わされる。

$$U = U_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.12)$$

ここで E は結晶成長の活性化エネルギーである。結晶粒子半径 r は次のように表わされる。

$$r = \int_0^t U(T) dt = \frac{U_0}{\alpha} \int_{T_r}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (1.13)$$

この積分は近似的に次式で表わされる⁵⁶。

$$r = \frac{r_0}{\alpha} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.14)$$

ガラスを一定速度で加熱すると結晶の体積分率は時間、すなわち温度とともに増大する。これに伴う体積増加の速度は、線速度が同一でも結晶化機構によって異なる。

体積結晶化では核形成が試料全体で起こるため各結晶粒子が 3 次元的に成長する。この場合、生成する結晶の体積分率 x の変化は次式に従う。

$$\frac{dx}{dt} = 4\pi N r^2 (1-x) \frac{dr}{dt} \quad (1.15)$$

この式の $(1-x)$ は結晶ができるためにガラス相が減少することを考慮した補正項である⁵⁷。1.11 式の N 、1.12 式の $U (= dr/dt)$ 、1.14 式の r を代入すると次の 1.16 式となる。

$$\frac{dr}{dt} = \frac{A}{\alpha^3} (1-x) \exp\left(-\frac{3E}{RT}\right) \quad (1.16)$$

これを

$$\frac{dx}{1-x} = \frac{A}{\alpha^4} \exp\left(-\frac{3E}{RT}\right) dT \quad (1.17)$$

と書き換え積分すると 1.18 式が得られる。

$$-\ln(1-x) = \frac{B}{\alpha^4} \exp\left(-\frac{3E}{RT}\right) \quad (1.18)$$

表面結晶化では核が表面だけにできるので、結晶は表面から内部に向かって 1 次元的に成長する。Fig. 1.10 (b)に示すように半径 R_0 のガラス玉の厚さ r の表面層が結晶化していると、 x は次式で表わされる。

$$1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} = \frac{r}{R_0} \quad (1.19)$$

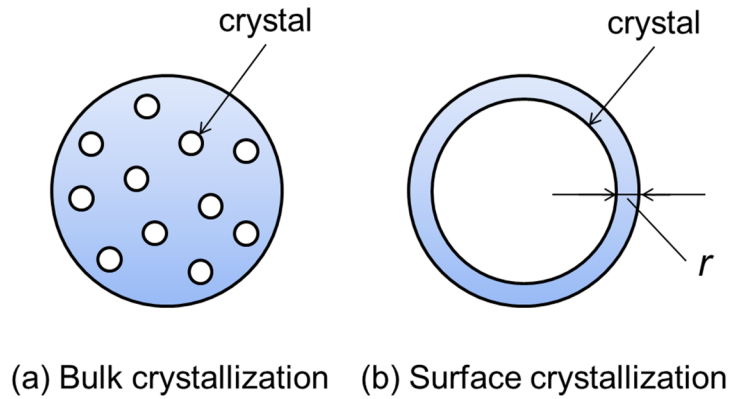


Fig. 1.10 The mechanism of crystallization.

この式を微分して、1.12 式を使うと 1.20 式となる。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3U_0}{R_0} (1-x)^{\frac{2}{3}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.20)$$

x が 1 に近い場合を除くと、近似式

$$1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} = -\frac{1}{3} \ln(1-x) \quad (1.21)$$

が成立するから、これを使うと 1.19 式は次の 1.22 式となる。

$$-\ln(1-x) = \frac{3r}{R_0} = \frac{3r_0}{\alpha} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.22)$$

以上の 1.16、1.18、1.20、1.22 の各式を組み合わせると次の二つの一般式となる。一つは微分形の式

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \alpha^{-(n-1)} (1-x)^k \exp\left(-\frac{mE}{RT}\right) \quad (1.23)$$

であり、もう一つは積分形の式

$$-\ln(1-x) = K_2 \alpha^{-n} \exp\left(-\frac{mE}{RT}\right) \quad (1.24)$$

である。 K_1 および K_2 は定数、 n 、 k および m は結晶化機構によって決まる値で、Table 1.2 に示す。

Table 1.3 Determination of the Activation Energies for Crystallization:
Values for Numerical Parameters n and m

Crystallization	n	m	k
Bulk crystallization with a constant number of nuclei (i.e., the number of nuclei is independent of the heating rate)			
One-dimensional growth of crystals	1	1	1
Two-dimensional growth of crystals	2	3	1
Three-dimensional growth of crystals	3	3	1
Bulk crystallization with an increasing number of nuclei (i.e., the number of nuclei is independent of the heating rate)			
One-dimensional growth of crystals	2	1	1
Two-dimensional growth of crystals	3	2	1
Three-dimensional growth of crystals	4	3	1
Surface crystallization	1	1	2/3

体積分率 x の増加速度が T_0 の温度極大になるとし、1.23 式を

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right) = 0 \quad (1.25)$$

に対して解くと次式が得られる。

$$\frac{\alpha^n}{T_0^2} = \frac{K_1 k R}{mE} (1-x_0)^{k-1} \exp\left(-\frac{mE}{RT_0}\right) \quad (1.26)$$

ここで、 x_0 は T_0 における体積分率である。Table 1.3 に示したように、表面結晶化以外の場合 $k = 1$ であり、したがって $(1-x_0)^{k-1}$ は 1 に等しい。表面結晶化の場合 k は $2/3$ に等しく、 $(1-x_0)^{k-1}$

¹ は指数項の変化と比べると定数とみなすことができる。したがって 1.26 式は次式のように書くことができる。

$$\ln\left(\frac{\alpha^n}{T_0^2}\right) = -\frac{mE}{RT_0} + \text{const.} \quad (1.27)$$

結晶化機構が加熱速度変化によって変化しないとすると、 $\ln(\alpha/T_0^2)$ を $1/T_0$ に対してプロットすることによって mE の値が得られる。このプロットを修正 Kissinger プロットと呼ぶ。 mE の値を m で割ると結晶成長の活性化エネルギーが求められる。表面結晶化が支配的で、すべての加熱速度に対して $n = m = 1$ のとき 1.27 式は次の化学反応の速度から導かれた Kissinger の式

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_0^2}\right) = -\frac{mE}{RT_0} + \text{const.} \quad (1.28)$$

と等しい^{58,59,60}。

1.6 本研究の目的

Na イオンをキャリアとする固体電解質は、従来 β “アルミナ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{-}7\text{Al}_2\text{O}_3$) や NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) といったセラミックス(焼結体)が多く研究されてきたが、筆者の研究グループでは $\text{Na}_2\text{O-R}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Rare Earth}$) 系ガラスセラミックスに着目し研究を行っている。高いイオン伝導性を有する N5 型ガラスセラミックスの固体電解質としての特性は数多く研究されてきたが、全固体電池としての電極界面との反応や充放電特性などの電池特性の評価は行っていない。そこで、本研究では全固体ナトリウムイオン電池創製に向け、固体電解質として N5 型ガラスセラミックスを用いて電池特性の評価を行い、新規ナトリウムイオン伝導性固体電解質を開発することを目的とする。本研究で用いる合成プロセスは、ガラスを作製してから熱処理を行うガラス結晶化法であるため、成形性も高く、粒界制御も容易で、ガラス化可能な元素も多く、置換固溶も容易に行えるメリットがある。

第2章 Na₅YSi₄O₁₂型ガラスセラミックスのイオン伝導に及ぼす Si サイト置換の影響

2.1 緒言

Na₅YSi₄O₁₂ 型ガラスセラミックスの構成元素である SiO₄ 四面体に着目した研究に関して、4 価の Si に対し、3 価、5 価元素で一部を置換することで、化学両論組成においてキャリアである Na⁺の量が増加さらに伝導パスのサイズが変化することでイオン伝導に影響を及ぼすと考え、Si の一部を価数、イオン半径の異なる B、Al、Ga、P で一部置換した N5 型単一相ガラスセラミックスを合成し、Si を置換する元素の違いによる影響を検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 使用試薬・装置

出発原料として Table 2.1 に示した試薬を使用し、使用した実験・分析装置を Table 2.2 に示す。Na₂CO₃、Y₂O₃、Fe₂O₃、SiO₂および Si を置換する元素として B 源として H₃BO₃、Al 源として Al₂O₃、Ga 源として Ga₂O₃、P 源として NH₄H₂PO₄ を使用した。

Table 2.1 Experiment chemical reagent of starting materials.

Reagent	Chemical formula	Recital	
炭酸ナトリウム	Na ₂ CO ₃	和光純薬工業製	99.5%
酸化イットリウム	Y ₂ O ₃	和光純薬工業製	99.99%
酸化鉄(Ⅲ)	Fe ₂ O ₃	和光純薬工業製	95%
二酸化ケイ素	SiO ₂	和光純薬工業製	99.9%
ホウ酸	H ₃ BO ₃	和光純薬工業製	99.8%
酸化アルミニウム(80nm)	Al ₂ O ₃	和光純薬工業製	99.9%
酸化ガリウム	Ga ₂ O ₃	和光純薬工業製	99.99%
リン酸二水素アンモニウム	NH ₄ H ₂ PO ₄	和光純薬工業製	98%

Table 2.2 Equipments of experiment.

Equipments	Recital
電気炉	モトヤマ製 超高速昇温電気炉
マッフル炉	ヤマト科学製 電気炉 FO200
粉末 X 線回折(XRD)	リガク製 MiniFlex II
示差熱分析(DTA)	リガク製 Thermoplus EVO2(TG8121)
一軸加圧成型機	ENERPAC 製, HYDRAULIC PRESS WPM-20
冷間等方圧プレス機	ネスピーエーシステム製 CPP25-200
ダイヤモンドカッター	BUEHLER 製 ISOMET
研磨機	SOUTH BAY TECHNOLOGY 製 小型試料研磨装置 SBT900
イオンコーター	サンヨー電子製 QUICK COOL COATER SC-701C-MC 型 Solartron Analytical 製 1260A Impedance Analyzer
伝導度測定	Solartron Analytical 製 1296A Dielectric Interface System
伝導度測定用管状炉	NORECS 製 ProboStat 超高温サンプルホルダ 東陽テクニカ製 超高温加熱炉制御システム UHT-Z2-1200
イオン輸率測定	北斗電工製 ポテンショスタット/ガルバノスタット HABF5001
走査型電子顕微鏡 (SEM)	HITACHI 製 S-2380N Scanning Electron Microscope
カーボンコーター	真空デバイス製 VC-100 CARBON COATER

2.2.2 ガラスセラミックスの合成

ガラスの作製には溶融急冷法を用いた。出発原料として Na₂CO₃、Y₂O₃、Fe₂O₃、SiO₂ および Si を置換する元素として H₃BO₃、Al₂O₃、Ga₂O₃、NH₄H₂PO₄ を用いた。Si を 3 価元素の B、Al、Ga で一部置換する一般組成式は Na_{3+3x+y}Y_{1-x}(B, Al, Ga)_ySi_{3-y}O₉、Na_{5+x}Fe(B, Al, Ga)_xSi_{4-x}O₁₂、Si を 5 価元素の P で一部置換する一般組成式は Na_{3+3x-y}Y_{1-x}P_ySi_{3-y}O₉、Na_{5-x}FeP_xSi_{4-x}O₁₂ とし、これらの一般組成式に基づき出発試薬を目的とする配合比で秤量し、磁製乳鉢で粉碎・混合した。

この混合粉末原料を Pt りんぼに入れ、原料中の NH₄ を取り除くために、電気炉中 400℃で 30 分、CO₂ を取り除くために 900℃で 30 分仮焼した。仮焼後、電気炉をそのまま昇温させて、1350℃で融液を熱対流させて十分に混合させるために 1 時間保持し、溶融した。溶融後、融液の入った Pt りんぼを電気炉から取り出し、大気中室温で円筒状のグラファイト型(内径 12mm、高さ 50mm)に流し出し、急冷させてバルク状ガラスを得た。しかし、溶融状態のガラスを急冷すると、ガラス試料は全体が均一に冷却されないため、まず表面の温度が下がりガラス転移点以下になる。このため表面で圧縮応力が、内部で引っ張り応力が生じて部分的な収縮率の違いから歪を発生し、試料の内部や表面に亀裂が発生、あるいは試料が完全に割れることがある。このような状態では実用性に問題が残るだけでなく、伝導度測定において悪い影響を及ぼす。これを緩和するためには徐冷操作を行い、一定の温度区間内でゆっくりと温度を下げる必要があるとされる。これらを防ぐためにアニーリングを行った。アニーリングは、バルク状のガラス試料をあらかじめ電気炉で加温しておいたガラスウールをのせたアルミりんぼのフタに置き、素早くガラス転移温度より 20～30℃低い温度に設定した電気炉に移し、3 時間保持し、その後室温まで放冷し、バルク状ガラスを得た。

得られたガラス試料の結晶化を行った。ガラスの結晶化は、結晶核の生成とその後の核の成長の二つの過程で起こる。そのため、結晶化は二段階で行った。まず一段目の結晶核生成は一般にガラス転移点 T_g の 30～50℃以上の温度、あるいは結晶化温度 T_c の 100℃～150℃以下の温度で最も頻繁に起こるとされている。そこで DTA 測定の結果より核生成温度 T_1 、核成長温度 T_U を設定し、それぞれの温度で熱処理を行い、ガラスセラミックスを得た。得られたガラスセラミックスは急激な温度変化による亀裂を防ぐために、電気炉内の温度が室温になるまで放冷してから取り出した。

2.2.3 ガラスセラミックスの評価

作製したガラス試料の非晶質状態の確認と結晶化ガラスの生成結晶相を同定するために X 線回折(XRD)測定を行った。リガク製 MiniFlex II によって X 線回折測定を行った。Table 2.3 に XRD の測定条件を示す。

Table 2.3 Measurement condition of XRD.

Start angle(deg.)	10
Stop angle(deg.)	50
X-ray generator(kW)	0.45
Target(Å)	1.54056 (CuK α)
Voltage(kV)	30
Current(mA)	15
Sampling width(deg.)	0.020
Scanning speed(deg./min)	4.000
Measuring method	Normal
Divergence slit(°)	1.25
Scattering slit(°)	1.25
Receiving slit(mm)	0.3

結晶化における熱処理条件を設定するために、ガラス転移点 (T_g)、結晶化温度 (T_c)、融点 (T_m) の確認、結晶化温度から結晶成長の活性化エネルギーを算出するため、作製したガラス試料の示差熱分析 (DTA) 測定を行った。リガク製熱分析装置 Thermoplus EVO2 (TG8121) によって示差熱分析を行った。Table 2.4 に DTA の測定条件を示す。

Table 2.4 Measurement condition of DTA.

Sample pan	Pt
Sample weight (mg)	20.0
Standard sample	α -Al ₂ O ₃
Atmosphere	Air
Heating rate (°C/min)	10, 20, 30, 40
Sampling interval (sec.)	1.0

ガラスの結晶化挙動を調べるために、昇温速度 α を変えて DTA 測定を行い、ガラス転移温度 T_g 、結晶化開始温度 T_c 、結晶化の発熱ピーク温度 T_0 を求めた。DTA のデータをもとに修正 Kissinger の式 (2.1) を用いて結晶化 (結晶成長) の活性化エネルギー (E) を算出した。Table 1.2 に各結晶化機構の定数を示す。

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_0^2}\right) = -\frac{mE}{RT_0} + \text{const.} \quad (2.1)$$

横軸に $1000/T_0$ 、縦軸に $\ln(\alpha/T_0^2)$ をとり、その傾き mE から結晶化 (結晶成長) の活性化エネルギーを算出した。ここで n 、 m は結晶化の機構によって異なる定数である。核形成が試料内部で起こる場合は体積核形成であり、試料の表面で起こる場合は表面核形成である。また核の数が昇温速度によって変化する場合と変化しない場合があり、さらに 1 次元、2 次元、3 次元の成長がある。

作製した結晶化ガラス試料の格子定数を算出するために X 線回折(XRD)測定を行った。リガク製 MiniFlex II を用いて精密測定を行った。Table 2.6 に XRD の測定条件を示す。

Table 2.6 Measurement condition of XRD.

Start angle(deg.)	10
Stop angle(deg.)	50
X-ray generator(kW)	0.45
Target(Å)	1.54056(CuKα)
Voltage(kV)	30
Current(mA)	15
Sampling width(deg.)	0.010
Scanning speed(deg./min)	0.500
Measuring method	Normal
Divergence slit(°)	1.25
Scattering slit(°)	1.25
Receiving slit(mm)	0.3

格子定数は、下記の 2.2 式により算出した。

$$\sum \left\{ \sin^2 \theta(ops) - \left[\frac{\lambda^2}{4d_{hkl}^2} + D \sin^2 \theta \times \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right) \right] \right\}^2 \quad (2.2)$$

d_{hkl} : 面間隔

λ, D : 定数

また、N5 型は六方晶(hexagonal)に属する化合物で、六方晶については格子定数と各回折線の格子面間隔、ミラー指数との間に以下の関係がある。

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.3)$$

a, c : 格子定数

h, k, l : ミラー指数

作製したガラスセラミックスは BUEHLER 製ダイヤモンドカッターを用いて、厚さ約 2.0mm になるように切断した。切断した試料を小型試料研磨機 SBT900、研磨紙(#320、600、1200)で純水を用いて表面を研磨後、純水で洗浄・乾燥させて、ノギスを用いて試料の寸法(直径 D 、厚さ T)を測った。寸法測定後の試料の側面にメンディングテープを貼り付け、ブロッキング電極として、サンヨー電子製 QUICK COOL COATER SC-701C-MC 型イオンコーターを用いて試料の両面に Au を 150nm 蒸着させた(Fig. 2.1)。

伝導度測定には、Solartron Analytical 製 1260A Impedance Analyzer、1296A Dielectric Interface System を用い、交流二端子法による複素インピーダンス測定を行った。Table 2.7 に伝導度測定の測定条件を示す。測定用試料を NORECS 製 ProboStat 超高温サンプルホルダに取り付け、東陽テクニカ製超高温加熱炉制御システム UHT-Z2-1200 内に組み付けた。測定周波数を 10mHz から 32MHz の範囲で周波数を掃引し伝導度測定を行った。測定温度は 25、50、100、150、200、250、300、350℃で測定した。昇温速度 5℃/min で昇温し、各温度で 30 分間ほど保持し、複素インピーダンス測定を行った。

Table 2.7 Measurement condition of conductivity.

DC Level (V)	0
AC Level (V)	0.3
Frequency mode	Sweep
Frequency (Hz)	0.01~32000000
Frequency Sweep mode	10 point (Log sweep)
Auto integration mode	OFF
Integration period	1 seconds
Reference mode	Normal
Voltage range	Auto
Min Current range (V/pA)	1
Measurement temp.(℃)	25, 50, 100,150, 200, 250, 300, 350

今回作製した試料はガラスセラミックスである。ガラスセラミックスには電極界面の抵抗、粒界抵抗、粒内抵抗の三つが存在する(Fig. 2.1)。これらを考慮すると、Fig. 2.2 に示した等価回路が想定される。この等価回路は粒内(結晶内)抵抗 R_G および電極界面抵抗 R_E とその容量 C_E 、粒界抵抗 R_{GB} とその容量 C_{GB} で構成されている。この等価回路から得られるインピーダンスプロットを用いて試料の全抵抗、粒内抵抗、粒界抵抗を求め、測定試料のサイズで補正した各比抵抗から伝導度を算出した。複素インピーダンスプロットより求めた試料の抵抗値から、次式によって試料の比抵抗と伝導度を求めた。

$$R = \rho \times \frac{T}{S} \quad (2.4)$$

$$\rho = R \times \frac{S}{T} \quad (2.5)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.6)$$

R : 試料の抵抗値(Ω)

ρ : 試料の比抵抗($\Omega \text{ cm}$)

S : 試料の電極面の面積(cm^2)

T : 試料の厚さ(cm)

σ : 試料の伝導度(S cm^{-1})

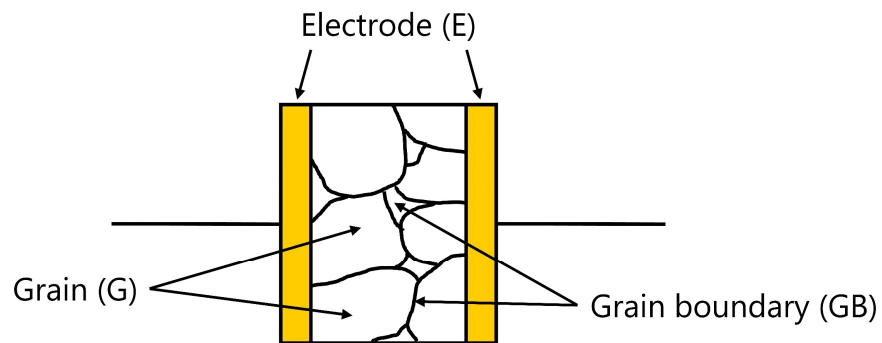


Fig. 2.1 Model of the glass-ceramic specimen.

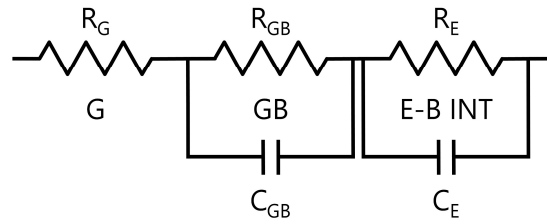


Fig.2.2 Equivalent circuit employed for the admittance analysis. E-B INT, GB, and G represent the electrode-bulk interface, grain-boundaries and grains, respectively, and (R_E, C_E) , (R_{GB}, C_{GB}) , and R_G are their resistances and capacitances.

試料の伝導性は温度に強く依存し、一般にセラミックスは温度の上昇とともに伝導度 σ が増大（抵抗率が減少）する。温度依存性を示すファクターとして活性化エネルギー E_a がある。試料の伝導度から、その活性化エネルギーを算出した。アレニウスの式を用いてアレニウスプロットを作製し、その傾きから伝導の活性化エネルギーを求めた。

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.7)$$

σ : 試料の伝導度

T : 絶対温度

A : 頻度因子

E_a : 活性化エネルギー

R : 気体定数

両辺を常用対数にとると、以下のように表すことができる。

$$\log \sigma T = \log A - \left(\frac{E_a}{2.303RT}\right) \quad (2.8)$$

この式より、横軸に絶対温度の逆数 $\left(\frac{1}{T}\right)$ 、縦軸に伝導度と絶対温度積の対数 $(\log \sigma T)$ をとることで、アレニウスプロットが得られ、その傾き $\left(\frac{E_a}{R}\right)$ より伝導の活性化エネルギーを求めることができる。

ガラスセラミックスの生成結晶相の微細構造について走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。観察には日本電子製電界放出型走査型電子顕微鏡 JSM-6701F を用いた。観察用の結晶化ガラス試料は、5%フッ化水素 (HF) 水溶液中で 5~10 秒間ケミカルエッチングを行った。エッチングした試料を SEM 台にのせて、真空デバイス製 VC-100 CARBON COATER によってカーボンコーティングを行い観察した。Table 2.8 に SEM の観察条件を示す。

Table 2.8 Measurement condition of SEM.

Voltage(kV)	3
Current(mA)	10
Working distance(mm)	8
Sputter target	Carbon

2.3 実験結果および考察

2.3.1 前駆体ガラスの特性評価

Si を 3 価元素の B、Al、Ga で一部置換する組成において、R サイトに Y を用いた系は $\text{Na}_{3+3x+y}\text{Y}_{1-x}(\text{B}, \text{Al}, \text{Ga})_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$ を一般組成式として $x=0.2, y=0.1$ 組成のガラスを作製した。また、R サイトに Fe を用いた系は $\text{Na}_{5+x}\text{Fe}(\text{B}, \text{Al}, \text{Ga})_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$ を一般組成式として、 $x=0.1$ 組成のガラスを作製した。

Na₅FeSi₄O₁₂ および Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (M=B, Al, Ga)前駆体ガラスの XRD パターンを Fig. 2.3 に、Na_{3.7}Y_{0.8}M_{0.1}Si_{2.9}O₉ (M=B, Al, Ga)前駆体ガラスの XRD パターンを Fig. 2.4 に示す。XRD パターンによると、作製したすべての前駆体ガラスは、ガラス特有のブロードであるアモルファスハローを示した。Fig. 2.5 には Na₅FeSi₄O₁₂ および Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (M=B, Al, Ga)前駆体ガラスの DTA 曲線、Table 2.9 には DTA 曲線から読み取った熱物性であるガラス転移温度(T_g)、結晶化温度(T_c)および結晶融解温度(T_m)を示す。また同様に、Fig. 2.6 には Na_{3.7}Y_{0.8}M_{0.1}Si_{2.9}O₉ (M=B, Al, Ga)前駆体ガラスの DTA 曲線、Table 2.10 には DTA 曲線から読み取った熱物性を示す。DTA 測定の結果より、結晶化の際の熱処理温度を決定した。結晶化温度は、核形成温度は T_g + 50℃とし、核成長温度は結晶化温度(T_c)から結晶融解温度(T_m)に設定した。Na₅FeSi₄O₁₂ および Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (M=B, Al, Ga) 前駆体ガラスの DTA 曲線においては、結晶化温度が T_{c1}、T_{c2} の2つが観測されたが、低温側の T_{c1} にて結晶化を行ったサンプルの XRD 分析から、Na₂SiO₃ 相のピークが観測され、高温側の T_{c2} にて結晶化を行ったサンプルにおいて目的の Na₅FeSi₄O₁₂ 相のピークが確認された。

Fig. 2.7 に Na₅FeSi₄O₁₂ および Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (M=B, Al, Ga)前駆体ガラスの昇温速度 10、20、30、40 °C min⁻¹ で測定した DTA 曲線を、Fig.2.8 に得られた結晶化発熱ピーク T₀ から修正 Kissinger の式(2.1 式)を用いて作成した修正 Kissinger プロットを示す。本研究のガラスセラミックスは 3 次元体積核生成とし、修正 Kissinger の式において m =3、n =4 を用いて計算を行った。R サイトに Fe を用いた系においては、2.55Na₂O・0.5Fe₂O₃・0.05M₂O₃・3.9SiO₂ のモル比組成から Na₂O / SiO₂ のモル比は 0.65 と計算され、オルトケイ酸ナトリウムよりも Na₂O / SiO₂ のモル比が少し高い組成となっているが、一般的に Fe₂O₃ が Na₅RSi₄O₁₂ 組成を持つガラス中の希土類イオンと同じ網目修飾酸化物として役割を果たすという前提から、R サイトに Y を用いた系と同様に 3 次元体積核生成の非等温 Kissinger 法を適用した。Table 2.11 に Na₅FeSi₄O₁₂ および Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (M=B, Al, Ga)前駆体ガラスの結晶成長の活性化エネルギーを、Fig. 2.11 に横軸に Si の一部を置換する元素のイオン

半径、縦軸に結晶成長の活性化エネルギーでプロットしたグラフを示す。Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ、結晶成長の活性化エネルギーが減少した。後述の SEM による微構造の観察において、イオン半径の小さい B で置換したガラスセラミックスの結晶粒よりも、イオン半径の大きい Ga で置換したガラスセラミックスの結晶粒の方がより成長していて、大きいことが分かった。このことから、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ、結晶成長の活性化エネルギーが減少し、より結晶粒が成長しやすいと考えられる。また同様に Fig. 2.8 に Na_{3.7}Y_{0.8}M_{0.1}Si_{2.9}O₉ (M=B, Al, Ga) 前駆体ガラスの昇温速度 10、20、30、40 °C min⁻¹ で測定した DTA 曲線を、Fig. 2.9 に得られた結晶化発熱ピーク T₀ から修正 Kissinger の式 (2.1 式) を用いて作成した修正 Kissinger プロットを示す。Table 2.12 に Na_{3.7}Y_{0.8}M_{0.1}Si_{2.9}O₉ (M=B, Al, Ga) 前駆体ガラスの結晶成長の活性化エネルギーを、Fig. 2.12 に横軸に Si の一部を置換する元素のイオン半径、縦軸に結晶成長の活性化エネルギーでプロットしたグラフを示す。Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ、結晶成長の活性化エネルギーが減少し、Na₅FeSi₄O₁₂ および Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (M=B, Al, Ga) 前駆体ガラスと同様に傾向を示した。これは、B、Al、Ga の置換元素が安定した SiO₄ 四面体ネットワークの弱体化をもたらす可能性があることを示している。

結晶成長の活性化エネルギーは、アモルファスと結晶の構造の違いに起因する可能性がある。ガラス構造に関しては、M-O 結合の結合エネルギーが構造を支配している。Ga はネットワーク構造の修飾因子として機能するため、Ga-O 結合は Si-O よりも比較的弱い結合と想定される。Al はガラスの中間的な役割を果たし、AlO₄ 四面体の結合エネルギーは 421-329 kJ mol⁻¹ と報告されているが、SiO₄ 四面体の 443 kJ mol⁻¹ より小さくなっており、Na₅FeSi₄O₁₂ への Al、Ga 置換による結晶成長の活性化エネルギーの減少が説明できる。B と O の配位に関しては、四面体と四面体があり、四面体の結合エネルギーは 487 kJ mol⁻¹、四面体は 372 kJ mol⁻¹ だと報告されている。さらに、M イオンは Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ 構造中の MO₄ 四面体として存在し、SiO₄ 四面体の 12 員環の一部を形成する。これは、結晶化中に BO の四面体が四面体の配位に再配列すると考え、B 置換は Si よりも結晶成長の活性化エネルギーが高いと推定した。

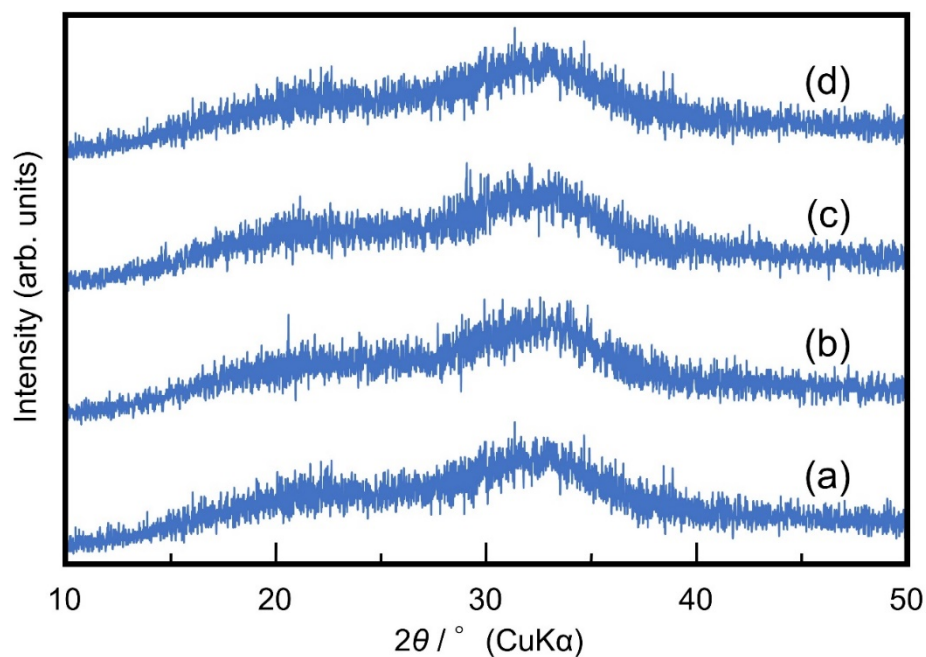


Fig. 2.3 X-ray diffraction patterns for $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ (a), $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (b), $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (c), and $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (d) glasses.

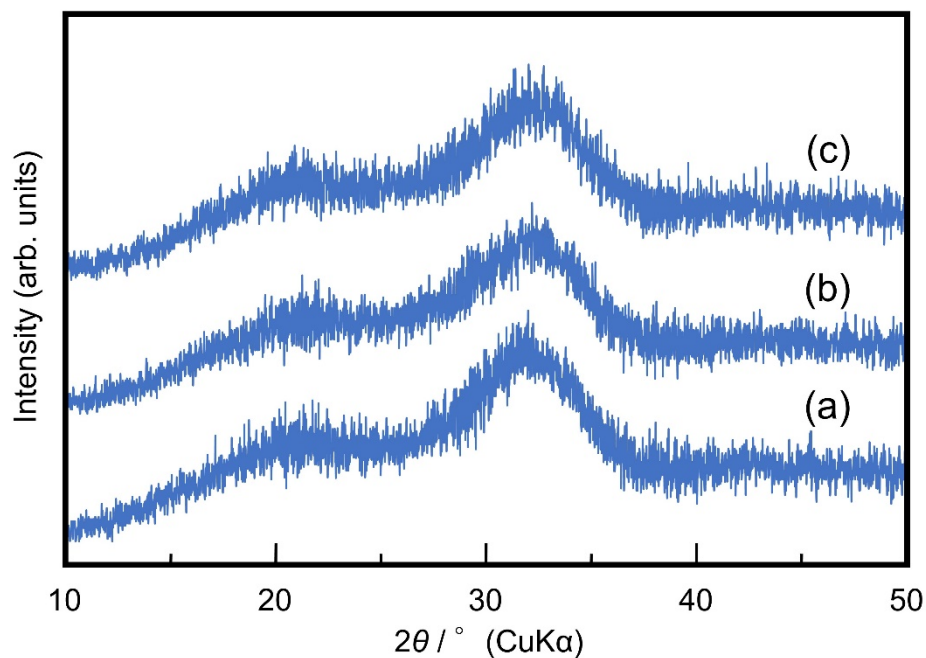


Fig. 2.4 X-ray diffraction patterns for $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (a), $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (b) and $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (c) glasses.

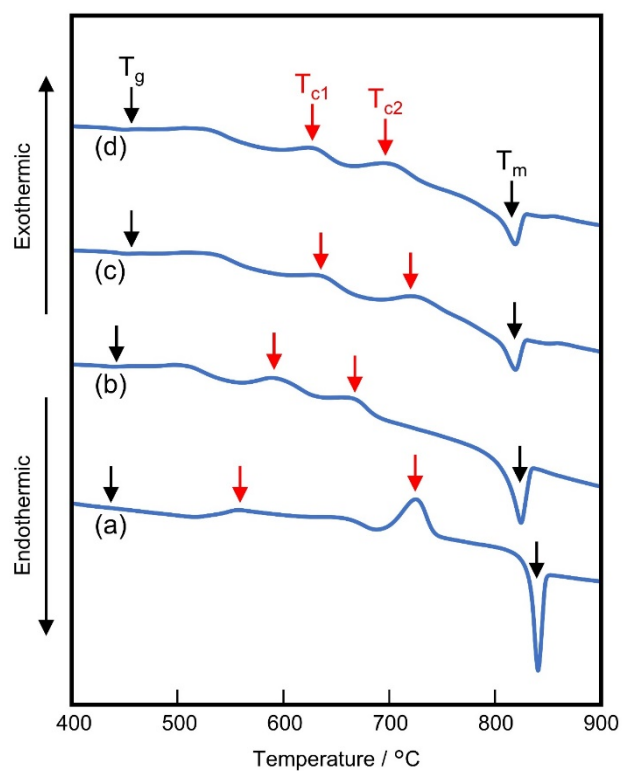


Fig. 2.5 DTA curves for $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ (a), $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (b), $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (c), and $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (d) glasses.

Table 2.9 DTA thermal properties of $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (M=B, Al, Ga) glasses.

	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{c1} / ^\circ\text{C}$	$T_{c2} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$	424	558	727	841
$\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	439	589	658	824
$\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	453	638	720	819
$\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	451	623	684	819

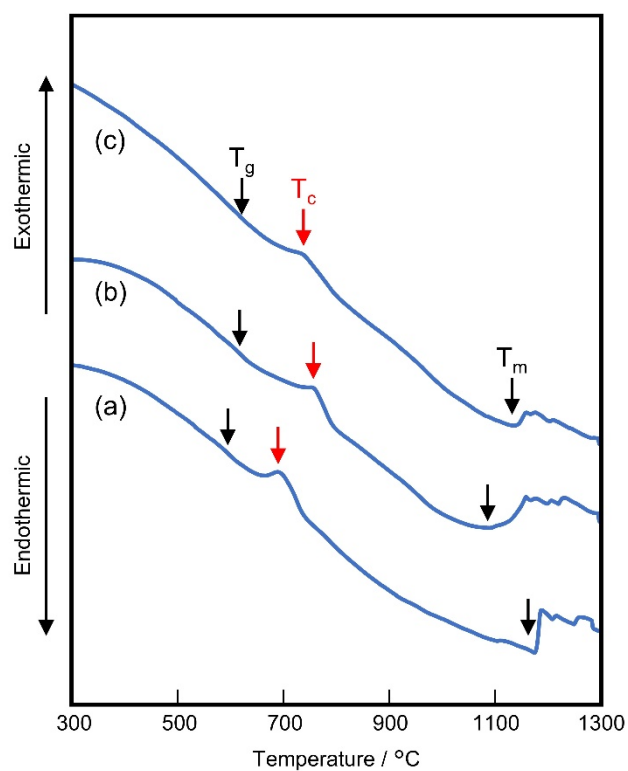


Fig. 2.6 DTA curves for $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (a), $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (b) and $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (c) glasses.

Table 2.10 DTA thermal properties of $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (M=B, Al, Ga) glasses.

	T_g / °C	T_c / °C	T_m / °C
$\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$	608	694	>1300
$\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$	619	743	>1300
$\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$	618	728	>1300

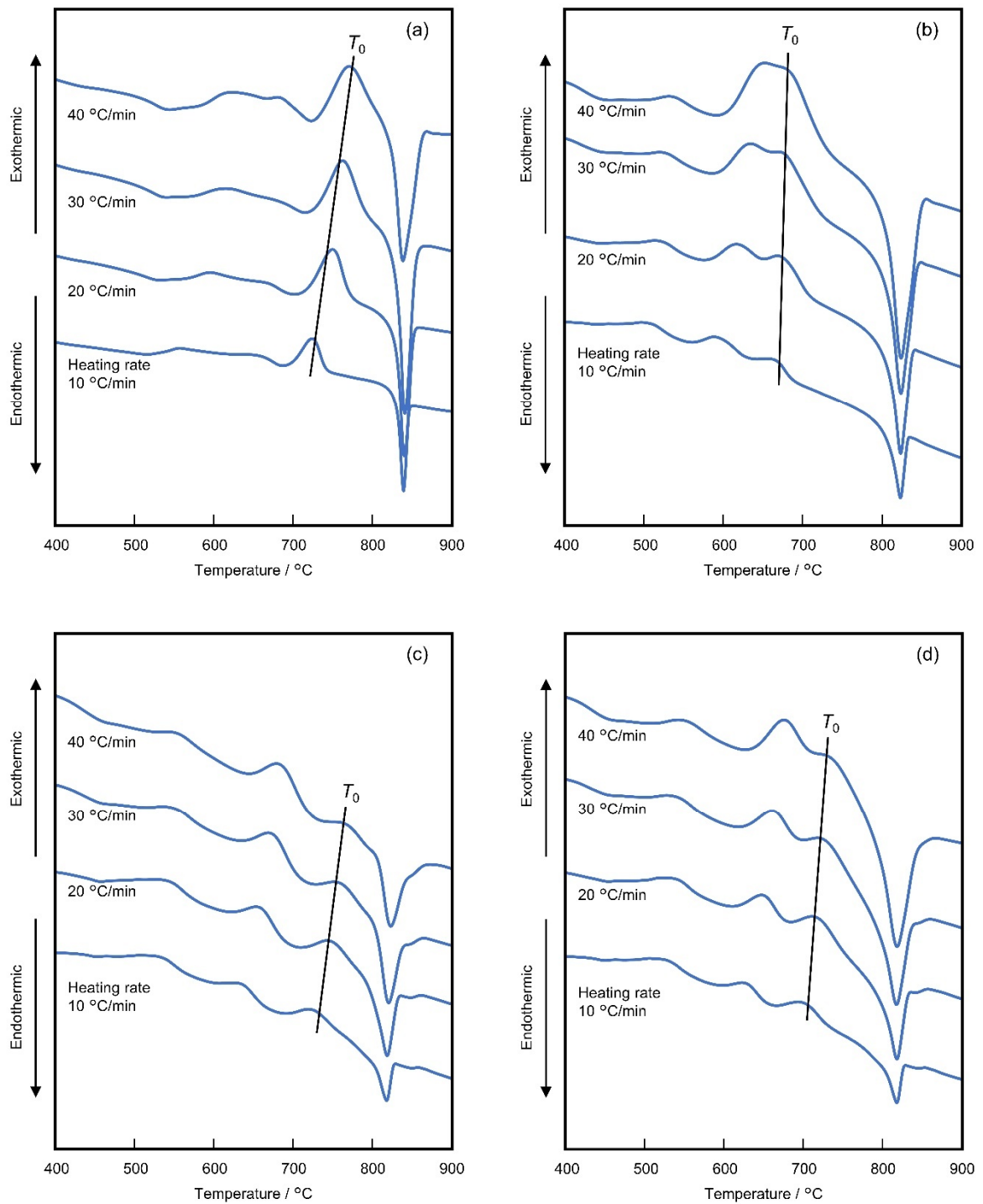


Fig. 2.7 DTA curves with heating rate: 10–40 °C min⁻¹ for $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ (a), $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (b), $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (c), and $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (d) glasses.

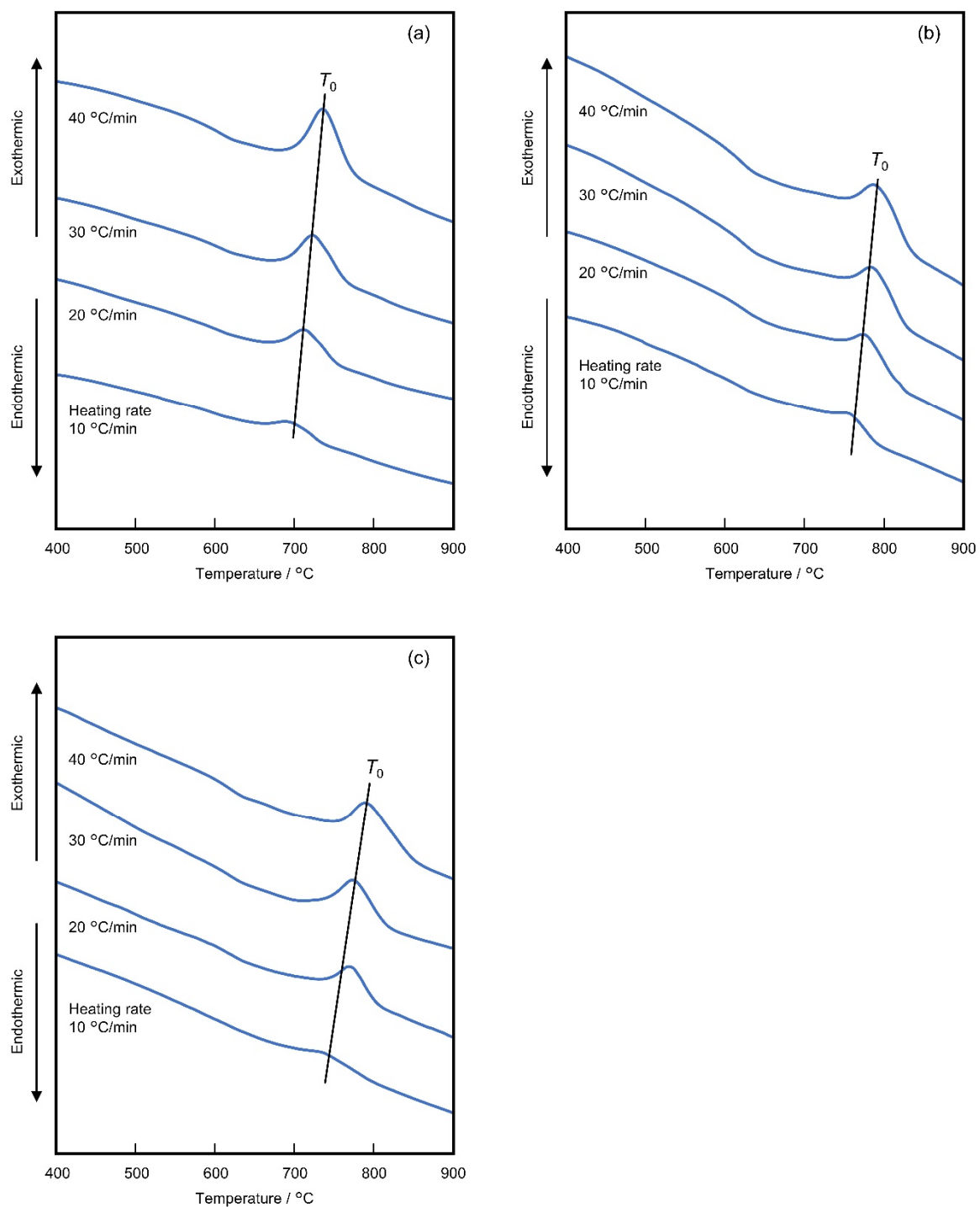


Fig. 2.8 DTA curves with heating rate: 10–40 °C min⁻¹ for $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (a), $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (b) and $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (c) glasses.

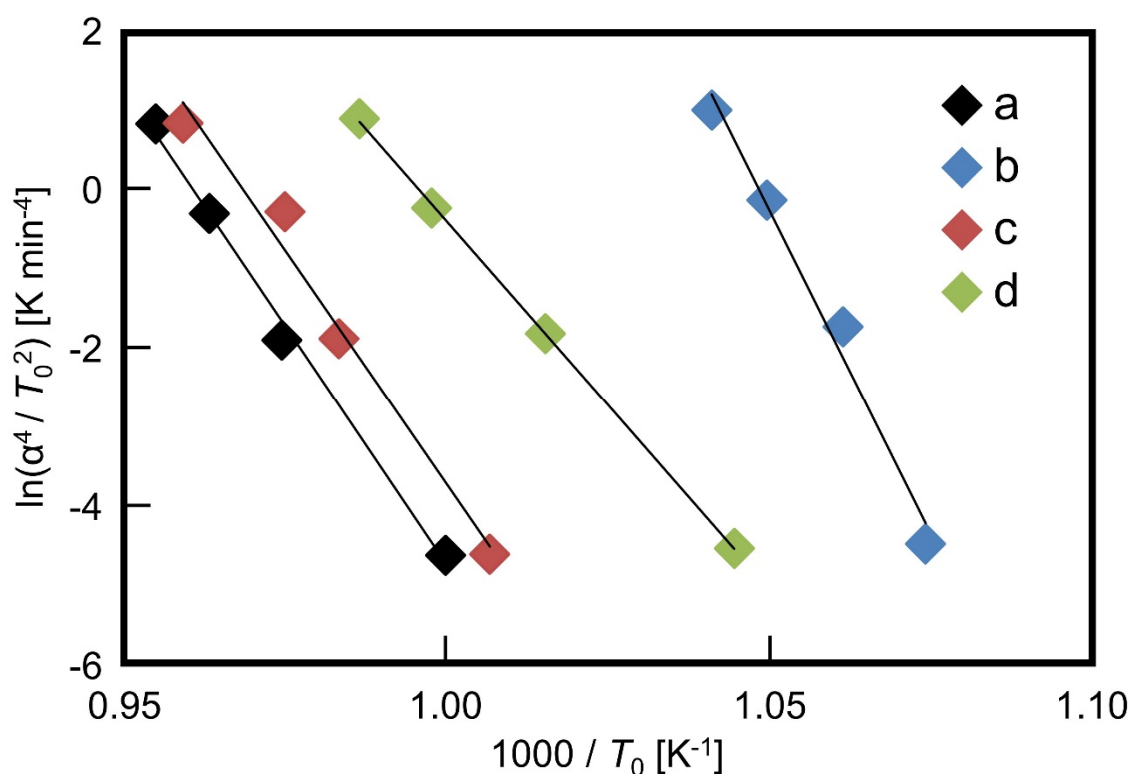


Fig. 2.9 Modified Kissinger plots for Na₅FeSi₄O₁₂ (a), Na_{5.1}FeB_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (b), Na_{5.1}FeAl_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (c), and Na_{5.1}FeGa_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (d) glasses.

Table 2.11 DTA peak temperatures and activation energies for crystal growth of Na₅FeSi₄O₁₂ (a), Na_{5.1}FeB_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (b), Na_{5.1}FeAl_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (c), and Na_{5.1}FeGa_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (d) glasses.

Heating rate / °C s ⁻¹	DTA peak temperature / °C			
	a	b	c	d
10	727	658	720	684
20	753	669	744	712
30	765	680	753	729
40	774	687	769	741
Ea / kJ mol ⁻¹	363	491	355	279

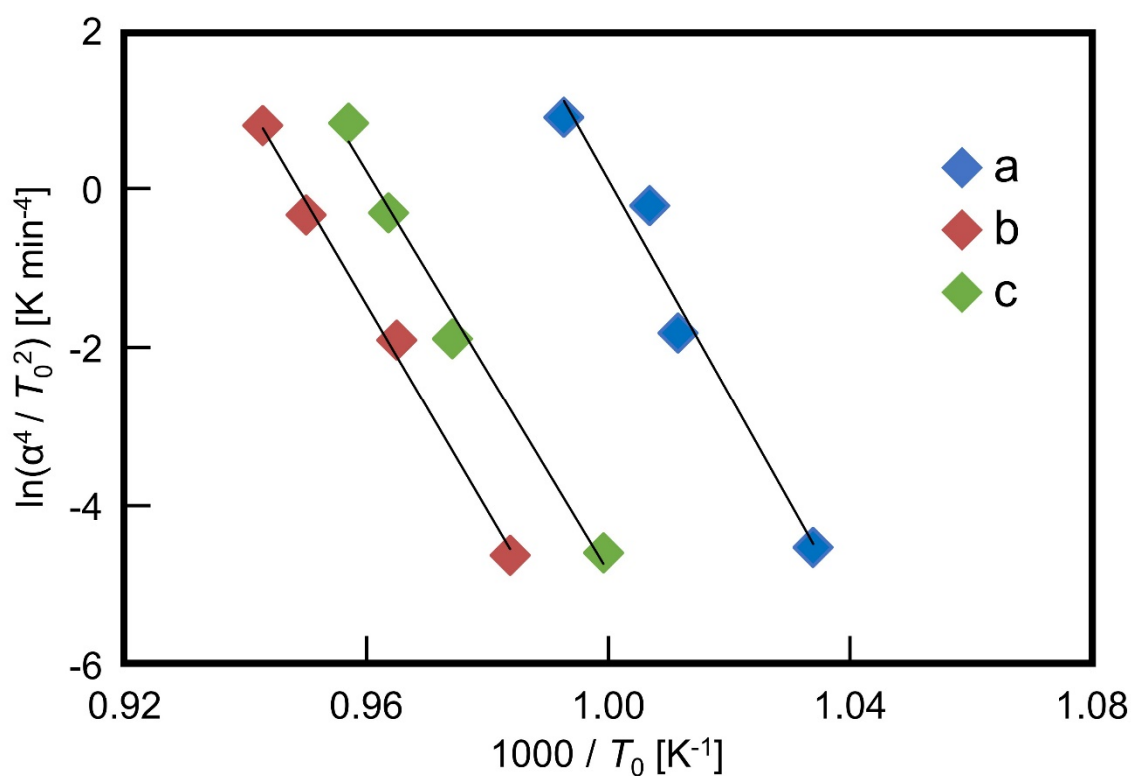


Fig. 2.10 Modified Kissinger plots for Na_{3.7}Y_{0.8}B_{0.1}Si_{2.9}O₉ (a), Na_{3.7}Y_{0.8}Al_{0.1}Si_{2.9}O₉ (b) and Na_{3.7}Y_{0.8}Ga_{0.1}Si_{2.9}O₉ (c) glasses.

Table 2.12 DTA peak temperatures and activation energies for crystal growth of Na_{3.7}Y_{0.8}B_{0.1}Si_{2.9}O₉ (a), Na_{3.7}Y_{0.8}Al_{0.1}Si_{2.9}O₉ (b) and Na_{3.7}Y_{0.8}Ga_{0.1}Si_{2.9}O₉ (c) glasses.

Heating rate / °C s ⁻¹	DTA peak temperature / °C		
	a	b	c
10	694	743	728
20	715	763	753
30	720	779	765
40	734	787	771
Ea / kJ mol ⁻¹	410	392	382

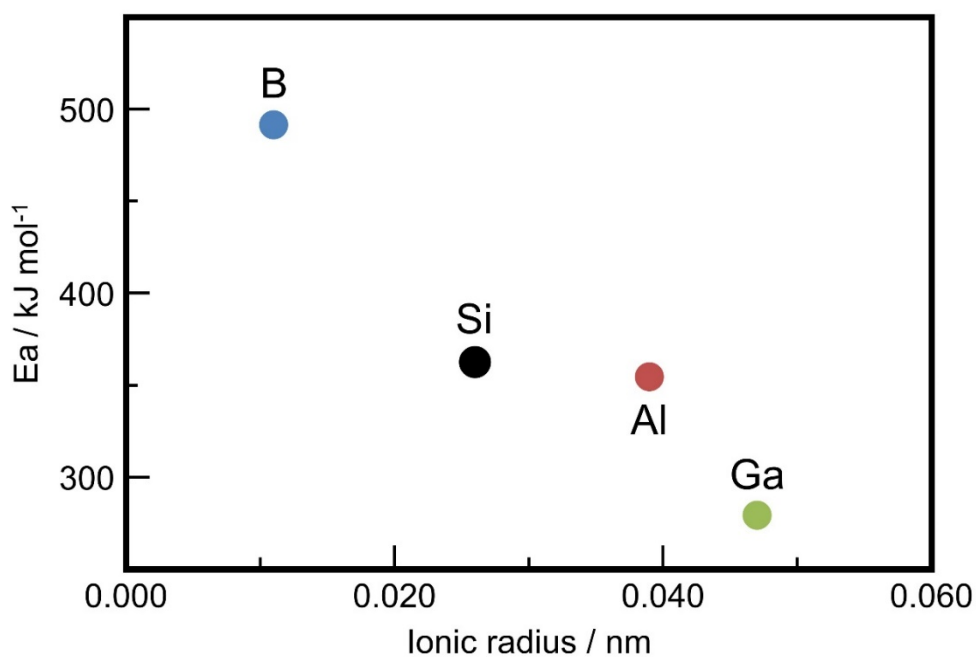


Fig. 2.11 Activation energies for crystal growth of $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (M=B, Al, Ga) glasses.

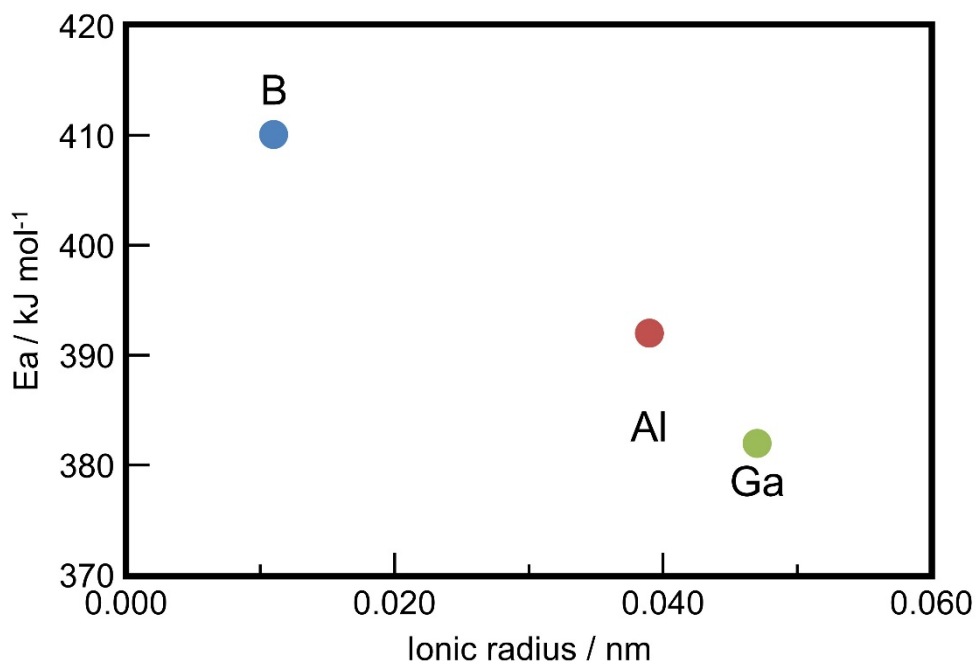


Fig. 2.12 Activation energies for crystal growth of $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (M=B, Al, Ga) glasses.

2.3.2 ガラスセラミックスの結晶相と微細構造の特性評価

Si を 3 価元素の B、Al、Ga で一部置換する組成において、R サイトに Y を用いた系は $\text{Na}_{3+3x+y}\text{Y}_{1-x}(\text{B}, \text{Al}, \text{Ga})_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$ を一般組成式として $x=0.2, y=0.1$ 組成、R サイトに Fe を用いた系は $\text{Na}_{5+x}\text{Fe}(\text{B}, \text{Al}, \text{Ga})_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$ を一般組成式として、 $x=0.1$ 組成のガラスセラミックスを作製した。

核成長温度 800℃で結晶化した Na₅FeSi₄O₁₂ および Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (M=B, Al, Ga)ガラスセラミックスの XRD パターンを Fig. 2.13 に、核成長温度 800℃で結晶化した Na_{3.7}Y_{0.8}M_{0.1}Si_{2.9}O₉ (M=B, Al, Ga) ガラスセラミックスの XRD パターンを Fig. 2.14 に示す。XRD パターンによると、Si の一部を 3 価元素の B、Al、Ga で置換したものすべてのガラスセラミックスにおいて、N5 型単一相が得られた。R サイトに Fe を用いた系における Na₅FeSi₄O₁₂ および Na_{5.1}FeB_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ ガラスセラミックスは核成長温度 700℃以上で N5 型単一相が得られたが、Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (M=Al, Ga)ガラスセラミックスは 800℃のみ N5 型単一相が得られた。先行研究において同じ 13 族元素の In においても、同様の組成比、作製方法でガラスセラミックスを作製したが、N5 型単一相は得られなかったことから、Si サイトには In のような大きいイオン半径は置換しにくいと考えられ、Si よりイオン半径の大きい Al、Ga は N5 型が析出しにくく、高温の 800℃のみで単一相となったことが示唆される。また、R サイトに Fe を用いた系の前駆体ガラスの融点が 820～850℃であることから 800℃以上での結晶化は行っていない。また、R サイトに Y を用いた系はイオン半径の小さい B においても高温の 1150℃のみで N5 型単一相が得られた。Na_(3.7*12/9)Y_(0.8*12/9)Si_(3*12/9)O_(9*12/9)=Na_{4.8}Y_{1.1}Si₄O₁₂ 組成は目的の Na₅YSi₄O₁₂ 組成と比較して、Y および Na 含有量が異なっており、Na サイトへの YO₆ 八面体の置換も想定される。

XRD 測定の結果より、得られた N5 型単一相のガラスセラミックスについて、格子定数を算出した。Na₅FeSi₄O₁₂ および Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (M=B, Al, Ga)ガラスセラミックスの a 軸、c 軸の格子定数変化を Fig. 2.15、Table 2.13 に、Na_{3.7}Y_{0.8}M_{0.1}Si_{2.9}O₉ (M=B, Al, Ga) ガラスセラミックスの a 軸、c 軸の格子定数変化を Fig. 2.16、Table 2.14 に示す。格子定数を算出したところ、a 軸、c 軸において Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、格子定数は大きく変化した。a 軸、c 軸の格子定数が変化したことで Si を一部置換した元素が N5 型結晶構造中に取り込まれ、イオン半径に応じて結晶構造が収縮・膨張したと考えられる。

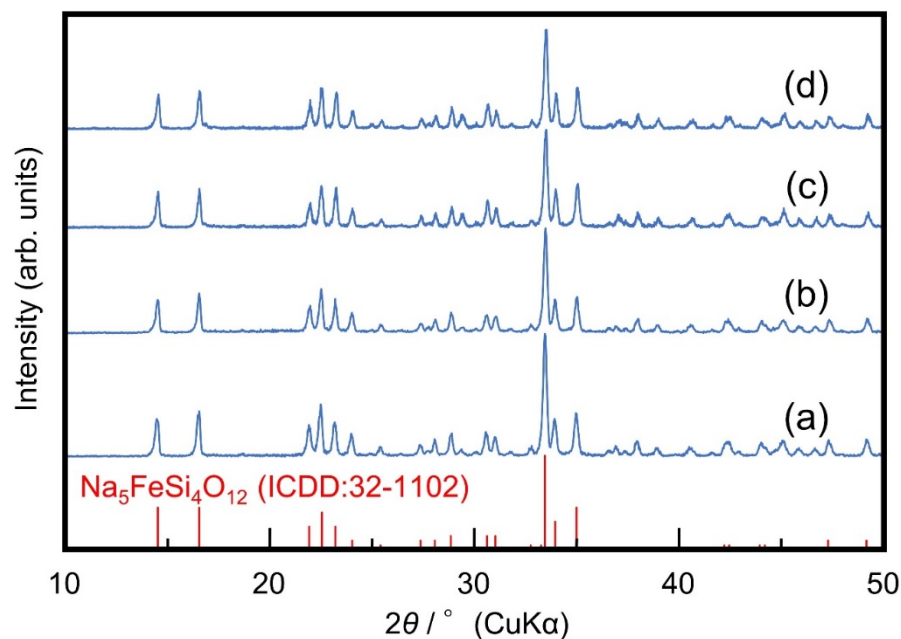


Fig. 2.13 X-ray diffraction patterns for $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ (a), $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (b), $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (c), and $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (d) glass-ceramics.

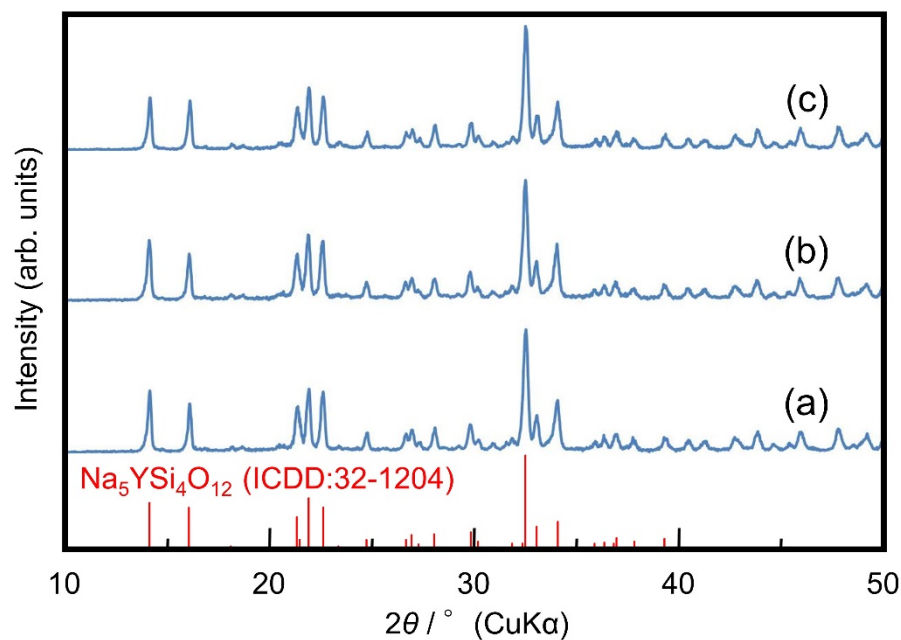


Fig. 2.14 X-ray diffraction patterns for $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (a), $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (b) and $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (c) glass-ceramics.

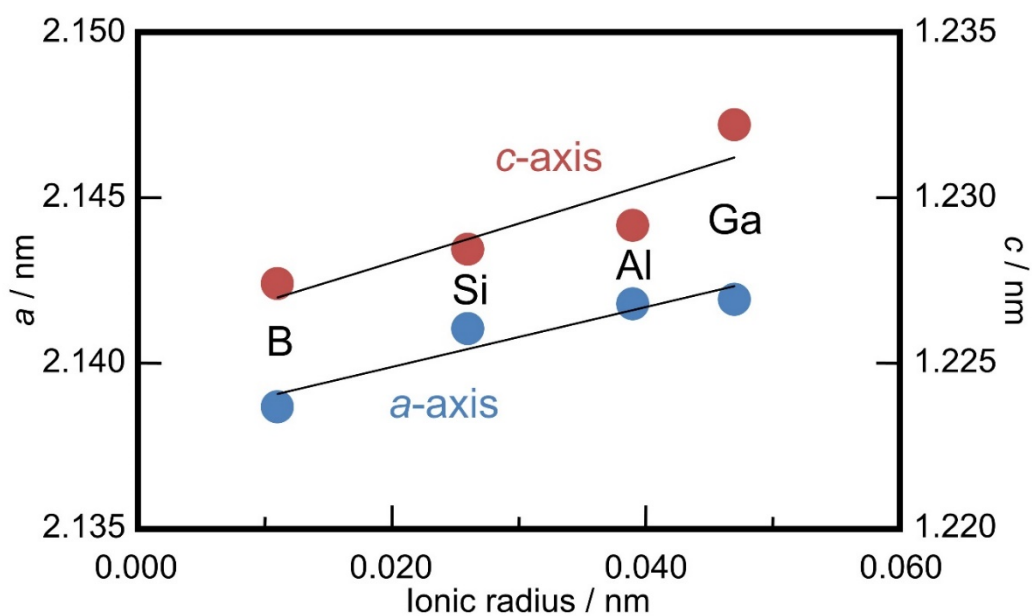


Fig. 2.15 Lattice constants of $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

Table 2.13 Lattice constants of $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

	$a = b / \text{nm}$	c / nm
$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$	2.1410	1.2284
$\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	2.1387	1.2274
$\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	2.1418	1.2292
$\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	2.1419	1.2322

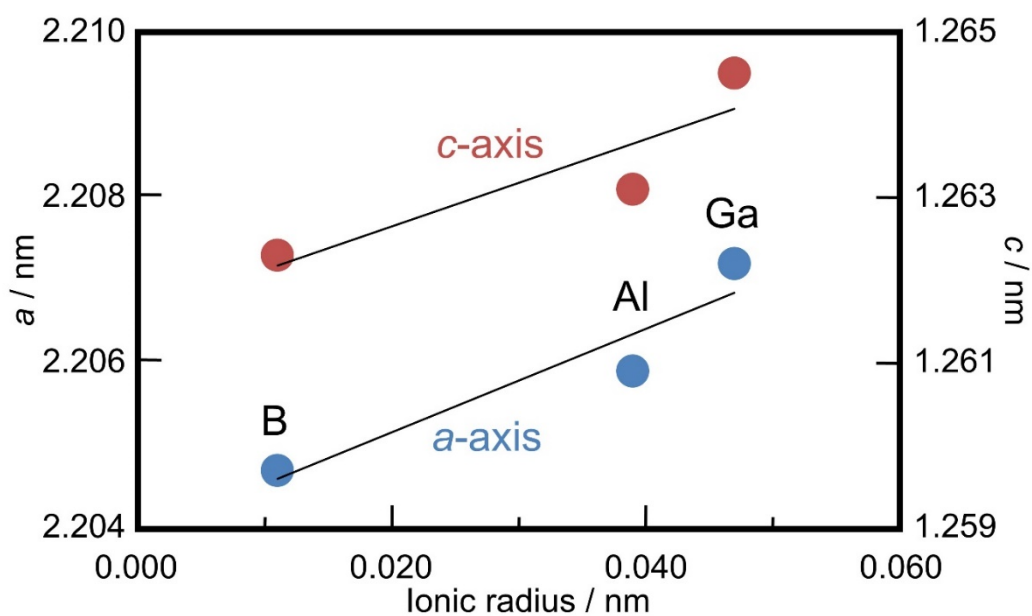


Fig. 2.16 Lattice constants of $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

Table 2.14 Lattice constants of $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

	$a = b / \text{nm}$	c / nm
$\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$	2.2047	1.2623
$\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$	2.2059	1.2631
$\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$	2.2072	1.2645

$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ および $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ ($M=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$) ガラスセラミックスの SEM 像を Fig. 2.17 に、 $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{M}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ ($M=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$) ガラスセラミックスの SEM 像を Fig. 2.18 に示す。これらのすべてにおいて N5 型特有の六角板状の結晶粒が観察された。

イオン半径の小さい B で置換したガラスセラミックスの結晶粒よりも、イオン半径の大きい Ga で置換したガラスセラミックスの結晶粒の方がより成長していて、大きいことが分かった。これは 2.3.1 項で述べた修正 Kissinger プロットから算出した結晶成長の活性化エネルギー (Fig. 2.9、2.10) と相関がみられ、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ、結晶成長の活性化エネルギーが減少し、より結晶粒が成長しやすいから Ga で置換したガラスセラミックスの結晶粒の方が大きくなったと考えられる。

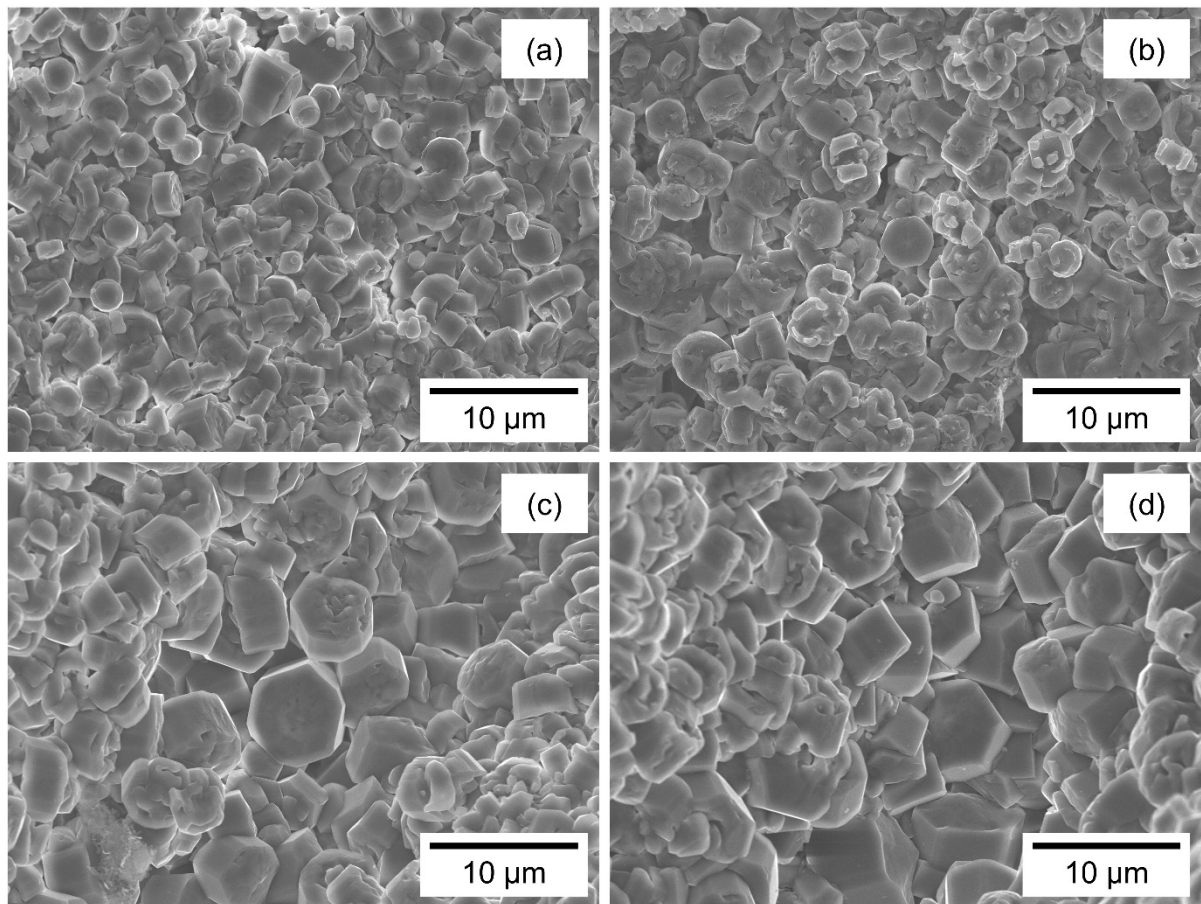


Fig. 2.17 SEM photographs of the microstructures of $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ (a), $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (b), $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (c), and $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (d) glass-ceramics.

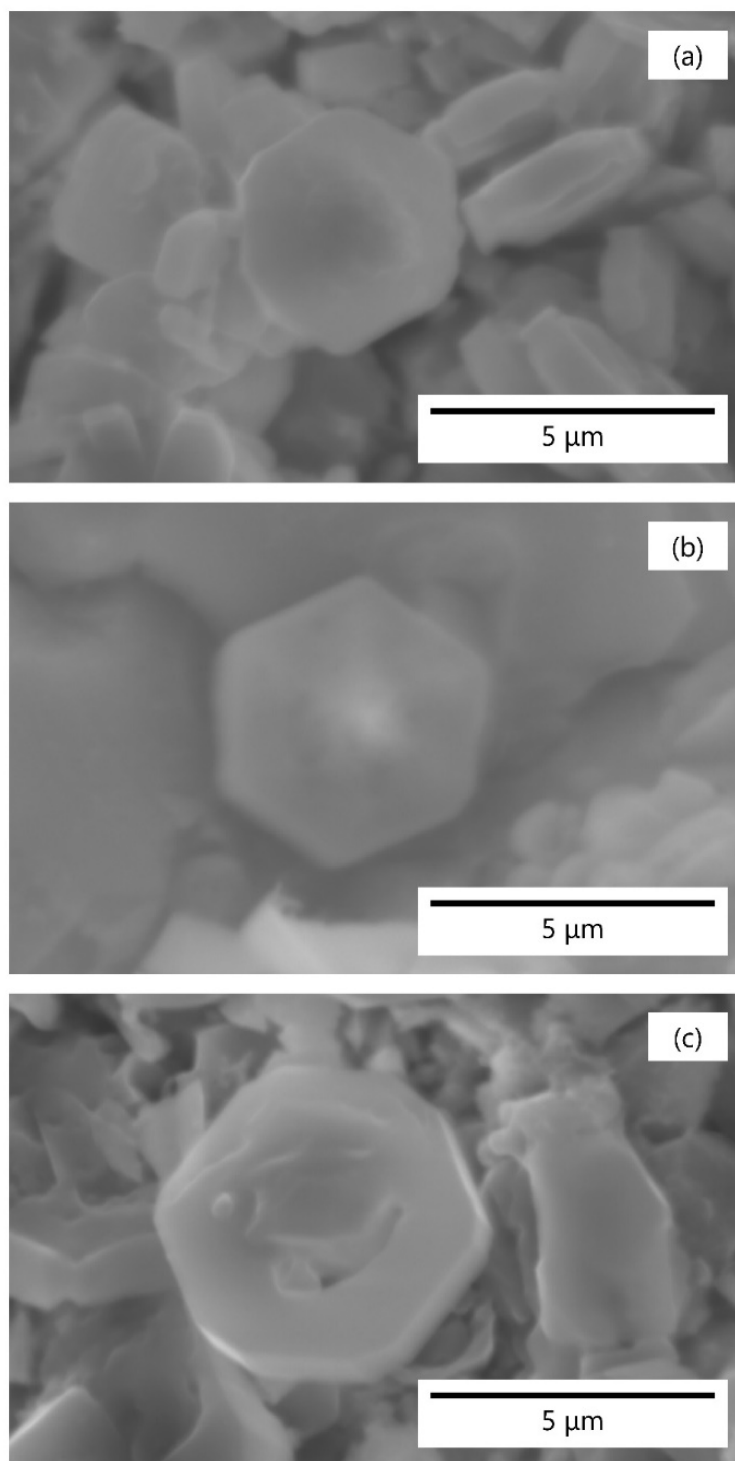


Fig. 2.18 SEM photographs of the microstructures of $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (a), $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (b) and $\text{Na}_{3.7}\text{Y}_{0.8}\text{Ga}_{0.1}\text{Si}_{2.9}\text{O}_9$ (c) glass-ceramics.

2.3.3 ガラスセラミックスのイオン伝導性評価

Si を 3 価元素の B、Al、Ga で一部置換する組成において、R サイトに Y を用いた系は $\text{Na}_{3+3x+y}\text{Y}_{1-x}(\text{B}, \text{Al}, \text{Ga})_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$ を一般組成式として $x=0.2, y=0.1$ 組成、R サイトに Fe を用いた系は $\text{Na}_{5+x}\text{Fe}(\text{B}, \text{Al}, \text{Ga})_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$ を一般組成式として、 $x=0.1$ 組成のガラスセラミックスの交流二端子法による複素インピーダンス測定を行った。Na₅FeSi₄O₁₂ および Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (M=B, Al, Ga)ガラスセラミックスの複素インピーダンスプロットを Fig. 2.19 に示す。これからガラスセラミックスの全抵抗 R(T)、粒内抵抗 R(G)、粒界抵抗 R(GB)を求め、伝導度 σ を算出し、アレニウスの式を用いて作成したアレニウスプロットを Fig. 2.20 に示す。算出した伝導度、アレニウスプロットの傾きから算出した伝導の活性化エネルギーEa を Table 2.15 に示す。測定されたすべてのガラスセラミックにおいて測定された複素インピーダンスプロファイルは、低温で 2 つの半円で構成されており、実軸上の 2 つの交点は、それぞれ高周波数側の粒内抵抗 R(G)と低周波数側の粒界抵抗 R(GB)の抵抗に相当すると考え、全抵抗 R(T)から伝導度 σ を算出した。25、150、および 300℃で測定された全伝導度 σ (T)、粒内伝導度 σ (G)および粒界伝導度 σ (GB)を Table 2.15 に示す。全伝導度 σ (T)は、300℃付近の高い温度では粒内伝導度 σ (G)と近似しており、逆に室温付近では粒界伝導度 σ (GB)と近似する結果となっている。この傾向は、Na₅FeSi₄O₁₂ および Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (M=B, Al, Ga)ガラスセラミックスすべてで見られ、Fig. 2.20 のアレニウスプロットからも読み取れる結果となっている。したがって、全伝導度 σ (T)は粒内伝導度 σ (G)または粒界伝導度 σ (GB)との相関関係から、全伝導の活性化エネルギーEa(T)において高温では粒内伝導度の活性化エネルギーEa(G)、低温では粒界伝導度の活性化エネルギーEa(GB)に近似する結果と考えられる。これらの結果は、高温での使用を想定している Na/S 電池などの用途では粒界伝導が支配的であるのに対し、室温での使用を想定している全固体電池では粒界伝導の制御が不可欠であることを示唆している。Fe の価数変化に伴う電子伝導 σ_e の寄与を確認するうえで、イオン輸率 t_i を測定した。Na_{5.1}FeB_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ ガラスセラミックスの I-V プロットを例として Fig.2.22 に示す。I-V プロットの傾きから算出した 300℃での電子伝導度 σ_e は $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーであり、Na⁺輸率は 0.99 以上であることが分かった (Table 2.17)。したがって、Na₅FeSi₄O₁₂ および Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (M=B, Al, Ga)ガラスセラミックスは、単一キャリアのナトリウムイオン伝導体として確認された。

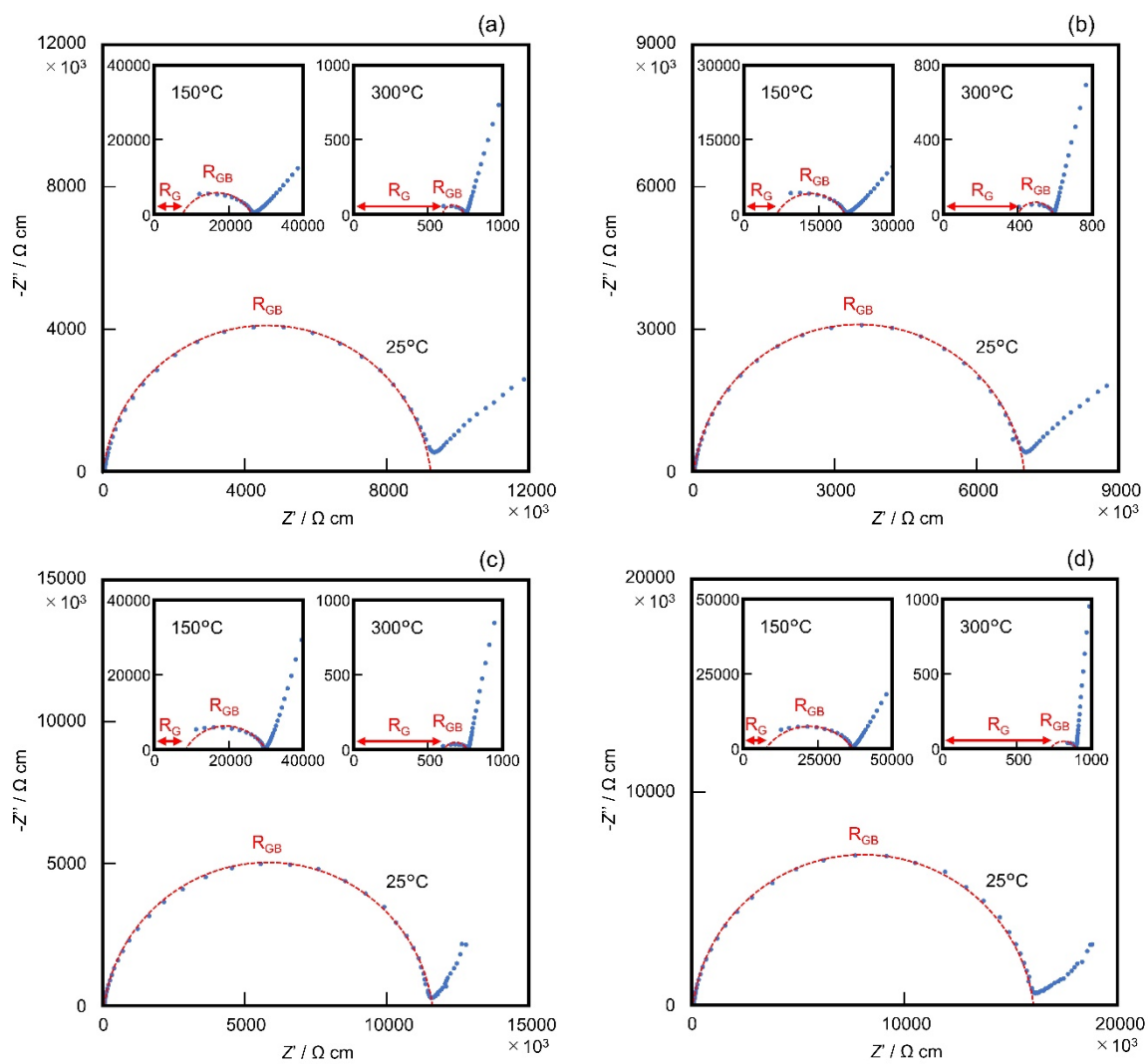


Fig. 2.19 Complex impedance diagrams for $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ (a), $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (b), $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (c), and $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (d) glass-ceramics.

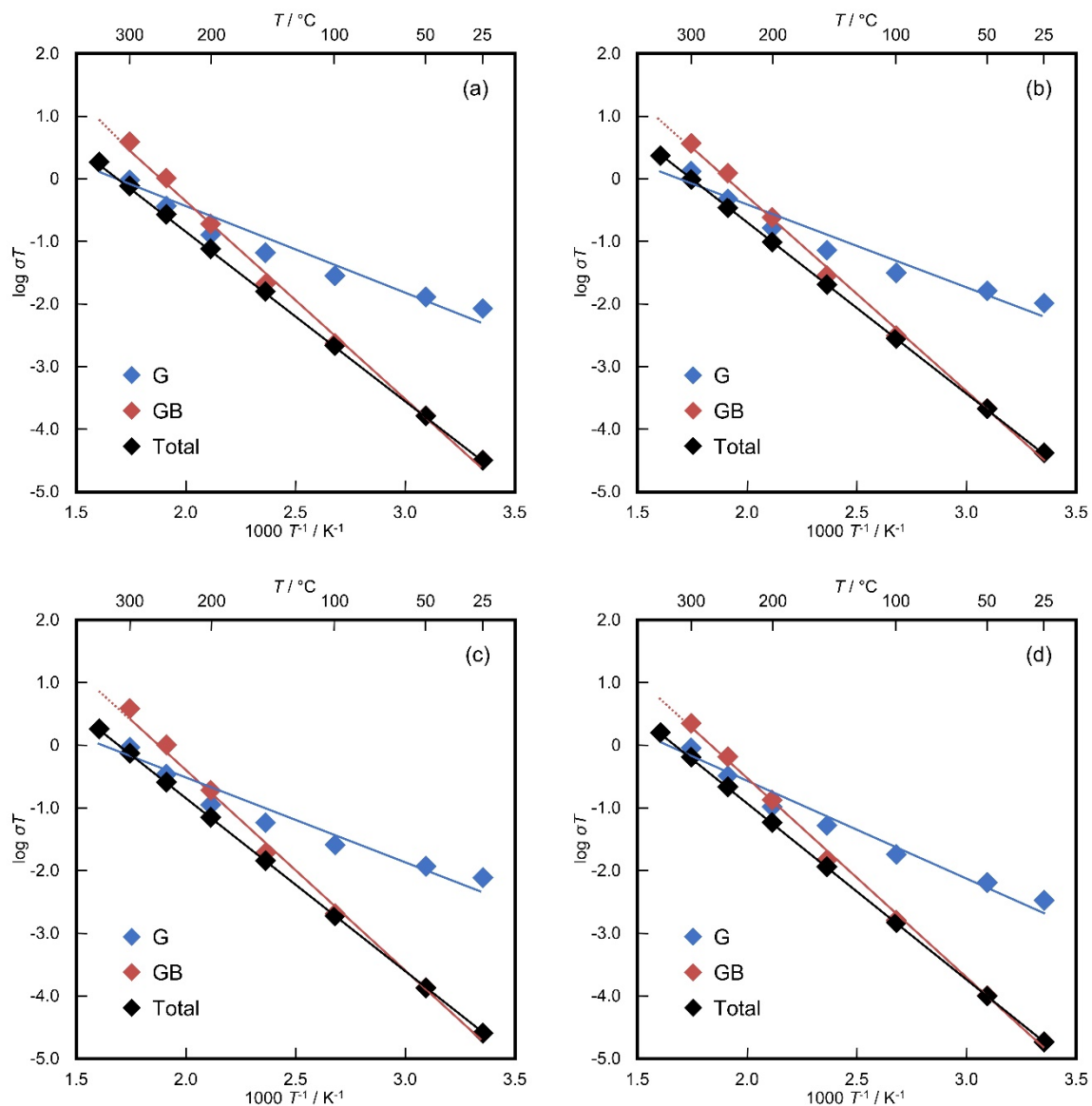


Fig. 2.20 Arrhenius plots for $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ (a), $\text{Na}_{5.1}\text{FeB}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (b), $\text{Na}_{5.1}\text{FeAl}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (c), and $\text{Na}_{5.1}\text{FeGa}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (d) glass-ceramics.

Table 2.15 Conduction properties of Na₅FeSi₄O₁₂ and Na_{5,1}FeM_{0,1}Si_{3,9}O₁₂
(M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

		σ / S cm ⁻¹			Ea / kJ mol ⁻¹
		25°C	150°C	300°C	
Na ₅ FeSi ₄ O ₁₂	T	1.07×10 ⁻⁷	3.75×10 ⁻⁵	1.33×10 ⁻³	
	G	2.84×10 ⁻⁵	1.56×10 ⁻⁴	1.66×10 ⁻³	25.1
	GB	1.08×10 ⁻⁷	4.94×10 ⁻⁵	6.78×10 ⁻³	60.6
Na _{5,1} FeB _{0,1} Si _{3,9} O ₁₂	T	1.41×10 ⁻⁷	4.83×10 ⁻⁵	1.69×10 ⁻³	
	G	3.46×10 ⁻⁵	1.70×10 ⁻⁴	2.30×10 ⁻³	25.6
	GB	1.42×10 ⁻⁷	6.74×10 ⁻⁵	6.38×10 ⁻³	59.4
Na _{5,1} FeAl _{0,1} Si _{3,9} O ₁₂	T	8.62×10 ⁻⁸	3.39×10 ⁻⁵	1.30×10 ⁻³	
	G	2.59×10 ⁻⁵	1.37×10 ⁻⁴	1.61×10 ⁻³	25.5
	GB	8.65×10 ⁻⁸	4.50×10 ⁻⁵	6.67×10 ⁻³	61.8
Na _{5,1} FeGa _{0,1} Si _{3,9} O ₁₂	T	6.23×10 ⁻⁸	2.73×10 ⁻⁵	1.12×10 ⁻³	
	G	1.13×10 ⁻⁵	1.24×10 ⁻⁴	1.57×10 ⁻³	29.0
	GB	6.26×10 ⁻⁸	3.50×10 ⁻⁵	3.88×10 ⁻³	60.8

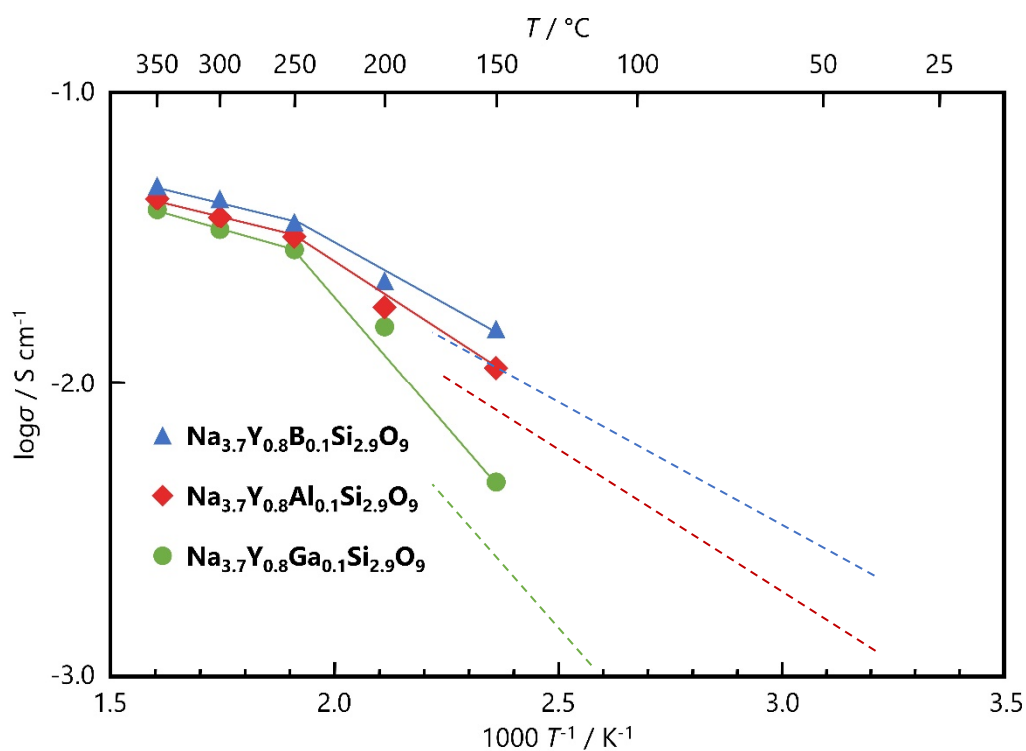


Fig. 2.21 Arrhenius plots for Na_{3.7}Y_{0.8}M_{0.1}Si_{2.9}O₉ (M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

Table 2.16 Conduction properties of Na_{3.7}Y_{0.8}M_{0.1}Si_{2.9}O₉ (M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

		σ / S cm ⁻¹		E_a / kJ mol ⁻¹
		150°C	300°C	
Na _{3.7} Y _{0.8} B _{0.1} Si _{2.9} O ₉	T	1.55×10 ⁻²	4.32×10 ⁻²	
	G	2.08×10 ⁻²	5.61×10 ⁻²	17.8
	GB	6.03×10 ⁻²		22.3
Na _{3.7} Y _{0.8} Al _{0.1} Si _{2.9} O ₉	T	1.14×10 ⁻²	3.73×10 ⁻²	
	G	1.88×10 ⁻²	4.03×10 ⁻²	13.9
	GB	2.91×10 ⁻²		40.7
Na _{3.7} Y _{0.8} Ga _{0.1} Si _{2.9} O ₉	T	4.62×10 ⁻³	3.40×10 ⁻²	
	G	1.23×10 ⁻²	3.79×10 ⁻²	18.1
	GB	7.39×10 ⁻³		71.6

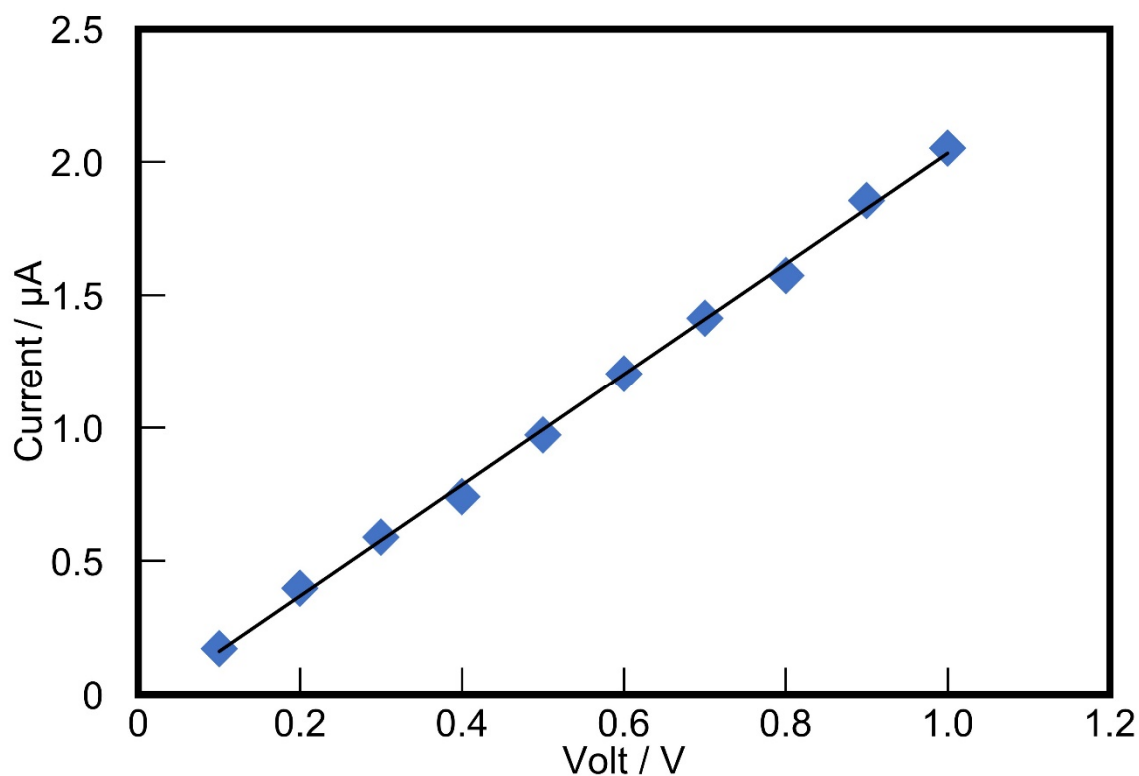


Fig. 2.22 I-V plots in the polarization measurement of Na_{5.1}FeB_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ glass-ceramics at 300°C.

Table 2.17 Total conductivities and electronic conductivities and the Na⁺ transference numbers of Na₅FeSi₄O₁₂ and Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (M=B, Al, Ga) glass-ceramics.

	$\sigma_T / \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	$\sigma_e / \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$	t_i
Na ₅ FeSi ₄ O ₁₂	1.33	1.18	0.991
Na _{5.1} FeB _{0.1} Si _{3.9} O ₁₂	1.69	1.21	0.993
Na _{5.1} FeAl _{0.1} Si _{3.9} O ₁₂	1.30	1.37	0.989
Na _{5.1} FeGa _{0.1} Si _{3.9} O ₁₂	1.12	1.08	0.990

σ_T : Total conductivity

σ_e : Electronic conductivity

t_i : Na⁺ transference number

N5 型ガラスセラミックの伝導性に対する Si 置換元素の影響を評価するために、置換元素のイオン半径 r_R と伝導度 $\sigma(T)$ 、 $\sigma(G)$ 、 $\sigma(GB)$ および活性化エネルギー $E_a(T)$ 、 $E_a(G)$ 、 $E_a(GB)$ との相関の結果を Fig. 2.23~2.25 に示す。粒内伝導の活性化エネルギー $E_a(G)$ を有する粒内伝導 $\sigma_{25}(G)$ 、 $\sigma_{300}(G)$ の伝導度は、イオン半径の小さい B での置換は高い値を示し、イオン半径の大きな Al および Ga での置換は逆の傾向を示した。したがって、Si サイトへのイオン半径の小さい B 置換は、ガラスセラミックの伝導特性向上に効果的であることがわかり、Na_{5.1}FeB_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ が最も伝導性の高い組成となった。B 置換によって格子定数が小さくなっていることから、N5 型結晶構造の a-b 面で SiO₄ 四面体の 12 員環に囲まれたキャリアイオンである Na⁺ の伝導パスが構造的に広がっていると考えられる。Si サイトのイオン半径が小さくなるほど、a 軸、c 軸は縮小し、SiO₄ 四面体の 12 員環も縮小した結果、伝導パスが拡大し伝導度が向上する傾向が見られた。反対に、Si よりもイオン半径の大きい Al および Ga 置換では、12 員環が拡大して伝導度が低下する傾向が見られた。また、 $\sigma_{25}(GB)$ と $E_a(GB)$ の値も置換元素のイオン半径 r_R に依存し、Na_{5.1}FeB_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ の低温での伝導度は Na₅FeSi₄O₁₂ の伝導度よりも高い値を示した。Table 2.15 からわかるように、 $E_a(GB)$ の値は、Si 置換元素によって Na₅FeSi₄O₁₂ の 60.6 kJmol⁻¹ から Na_{5.1}FeB_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ の 59.4 kJmol⁻¹、Na_{5.1}FeAl_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ の 61.8 kJmol⁻¹ まで変化した。 $\sigma(GB)$ と $\sigma(T)$ を $\sigma(T)/\sigma(GB)$ 比として比較すると、比率が $R(GB)/R(T)$ 比に対応していることがわかり、全伝導に対する粒界伝導が大きく寄与していることが分かった。Na₅FeSi₄O₁₂、Na_{5.1}FeB_{0.1}Si_{3.9}O₁₂、Na_{5.1}FeAl_{0.1}Si_{3.9}O₁₂、Na_{5.1}FeGa_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ ガラスセラミックスにおいて 300、150、および 25℃ で得られた $\sigma(T)/\sigma(GB)$ 比は、それぞれ (0.20、0.27、0.24、0.29)、(0.76、0.72、0.75、0.78) および (1.0、1.0、1.0、1.0) となった。これらの結果は、高温では粒界伝導の全体への寄与が少ないことを示しており、25℃ では比率が 1.0 になり、全伝導に対して粒界伝導が支配的であることが示唆される。

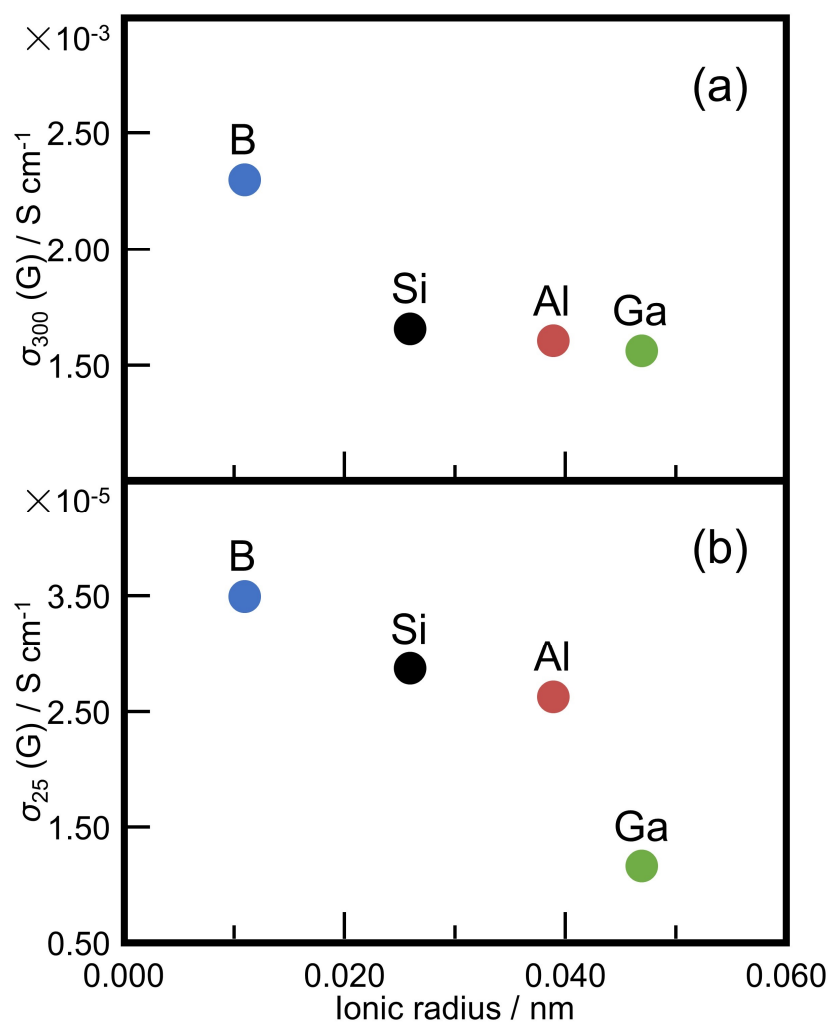


Fig. 2.23 Effects of Si-substituting Element on Ionic conductivities (σ) (a, b, e) and the activation energies (E_a) (c, d) of Na₅FeSi₄O₁₂ and Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (M=B, Al, Ga) glass-ceramic, where the subscripts of T, G, and GB correspond to the total, grains, and grainboundaries.

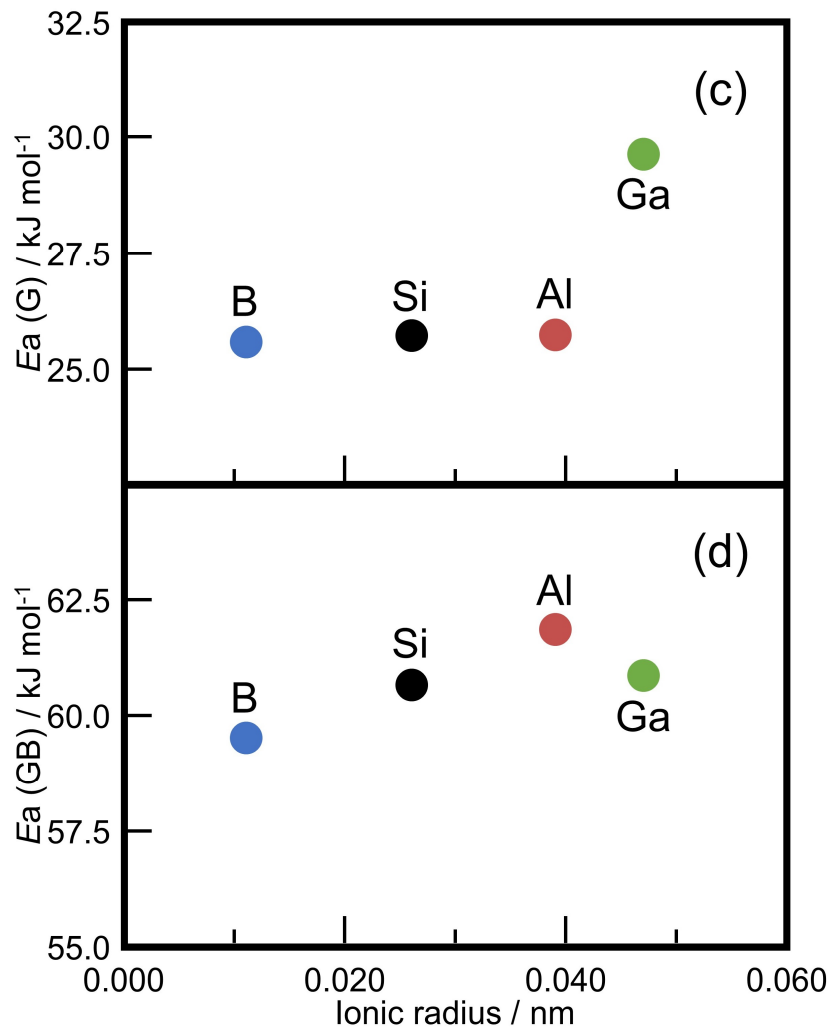


Fig. 2.24 Effects of Si-substituting Element on Ionic conductivities (σ) (a, b, e) and the activation energies (E_a) (c, d) of $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ ($M=\text{B, Al, Ga}$) glass-ceramic, where the subscripts of T, G, and GB correspond to the total, grains, and grainboundaries.

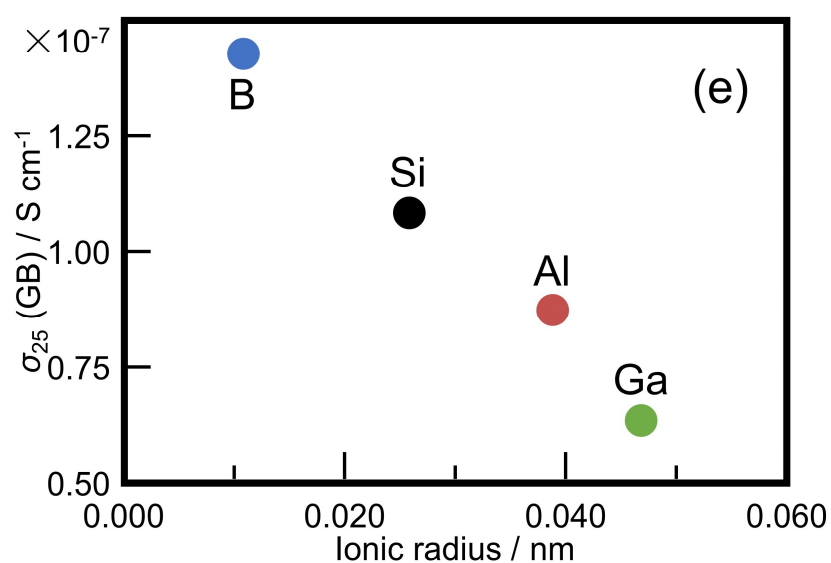


Fig. 2.25 Effects of Si-substituting Element on Ionic conductivities (σ) (a, b, e) and the activation energies (E_a) (c, d) of $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_{5.1}\text{FeM}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ ($M=\text{B, Al, Ga}$) glass-ceramic, where the subscripts of T, G, and GB correspond to the total, grains, and grainboundaries.

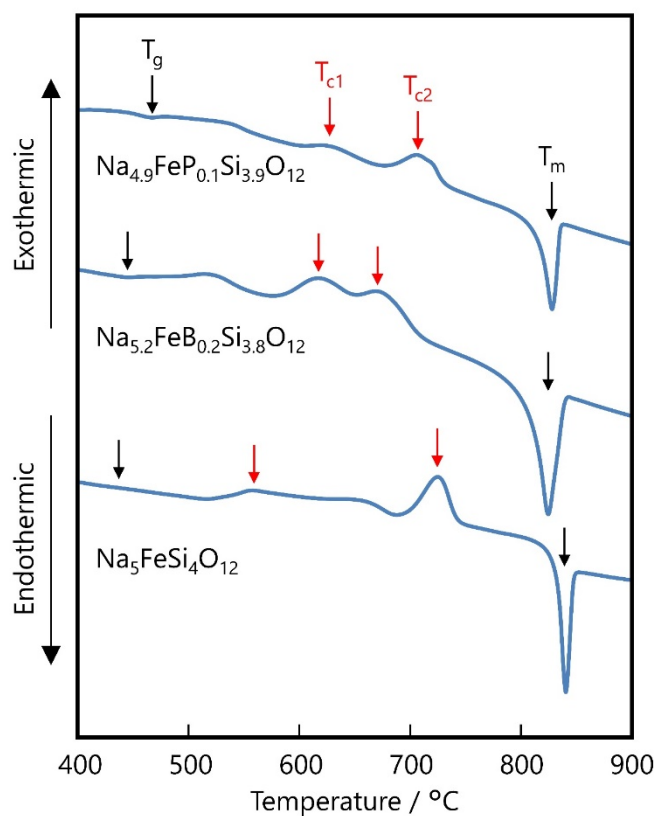


Fig. 2.26 DTA curves for $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$, and $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ glasses.

Table 2.18 DTA thermal properties of $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$, and $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ glasses.

	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{c1} / ^\circ\text{C}$	$T_{c2} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$	424	558	727	841
$\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$	446	617	670	825
$\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$	467	627	706	828

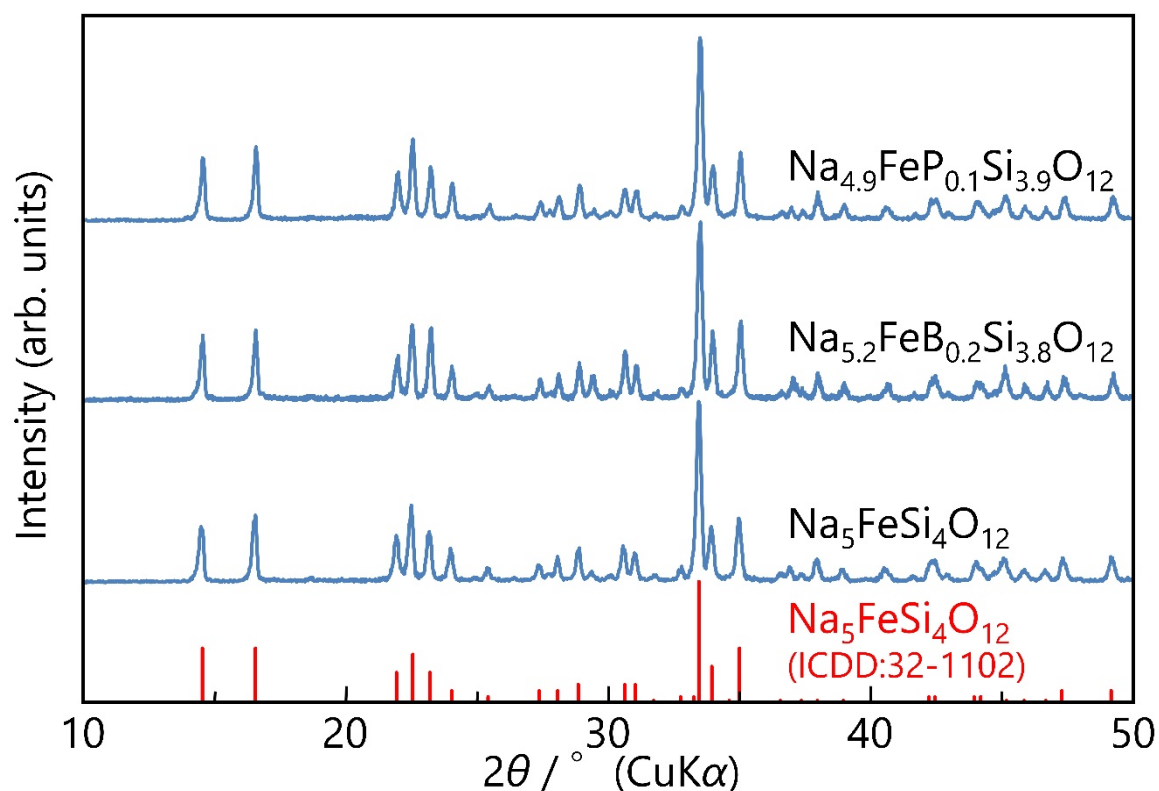


Fig. 2.27 X-ray diffraction patterns for Na₅FeSi₄O₁₂, Na_{5.2}FeB_{0.2}Si_{3.8}O₁₂, and Na_{4.9}FeP_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ glass-ceramics.

Table 2.19 Lattice constants of Na₅FeSi₄O₁₂, Na_{5+x}FeB_xSi_{4-x}O₁₂ ($x=0.1-0.3$), and Na_{5-y}FeP_ySi_{4-y}O₁₂ ($y=0.1, 0.2$) glass-ceramics.

	$a = b / \text{nm}$	$\Delta a = \Delta b / \text{nm}$	c / nm	$\Delta c / \text{nm}$
Na ₅ FeSi ₄ O ₁₂	2.1410	0.0006	1.2284	0.0004
Na _{5.1} FeB _{0.1} Si _{3.9} O ₁₂	2.1387	0.0007	1.2274	0.0004
Na _{5.2} FeB _{0.2} Si _{3.8} O ₁₂	2.1373	0.0007	1.2272	0.0004
Na _{5.3} FeB _{0.3} Si _{3.7} O ₁₂	2.1374	0.0014	1.2262	0.0009
Na _{4.9} FeP _{0.1} Si _{3.9} O ₁₂	2.1389	0.0005	1.2292	0.0003
Na _{4.8} FeP _{0.2} Si _{3.8} O ₁₂	2.1398	0.0009	1.2288	0.0006

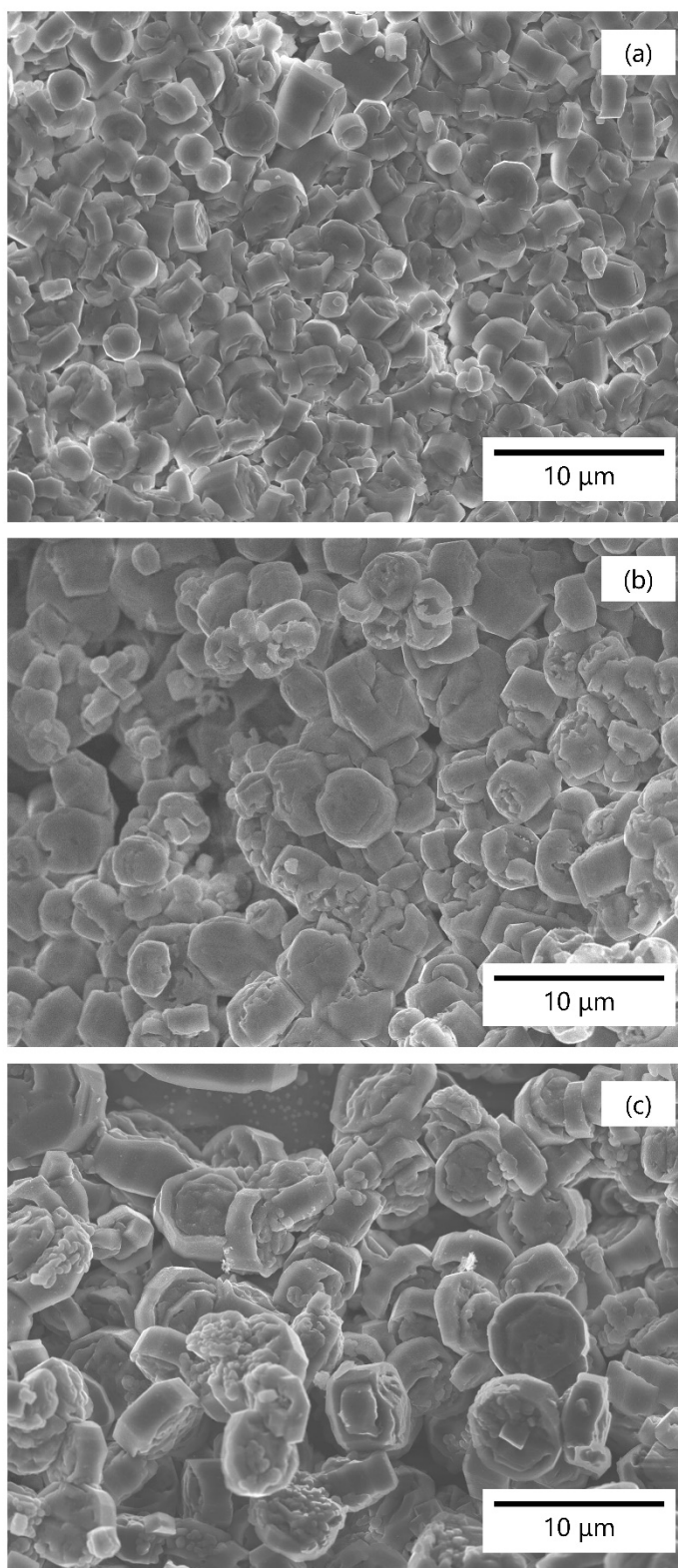


Fig. 2.28 SEM photographs of the microstructures of $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ (a), $\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$ (b), and $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (c) glass-ceramics.

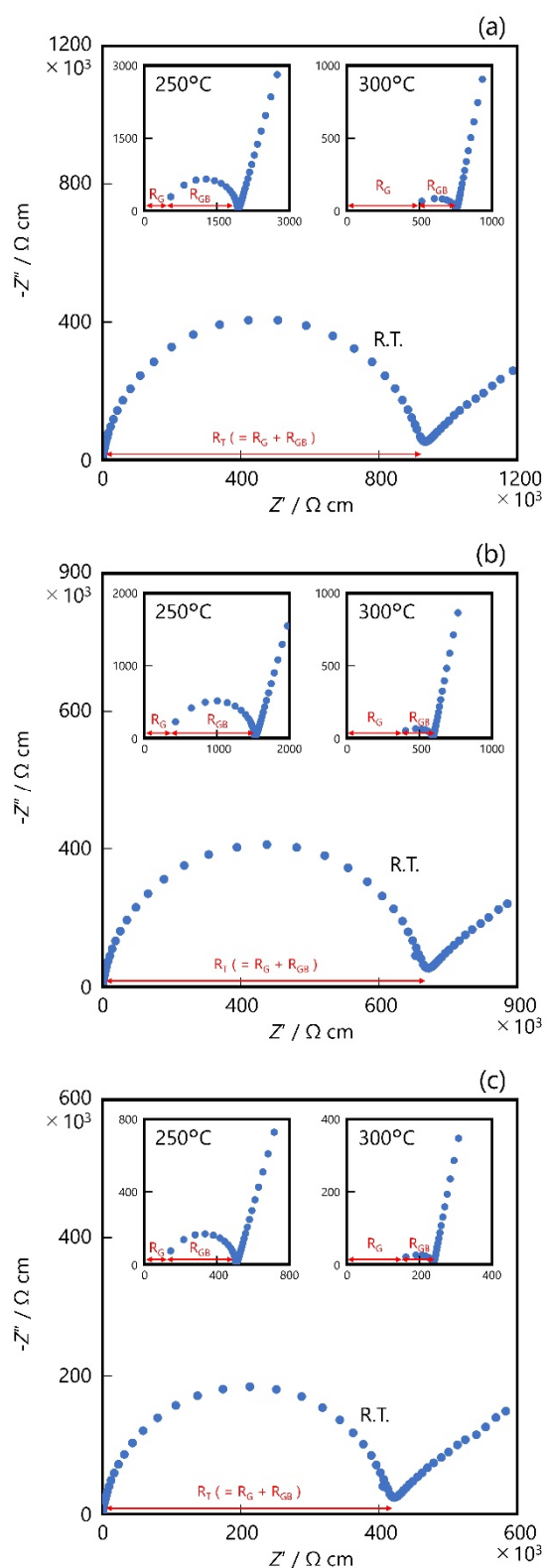
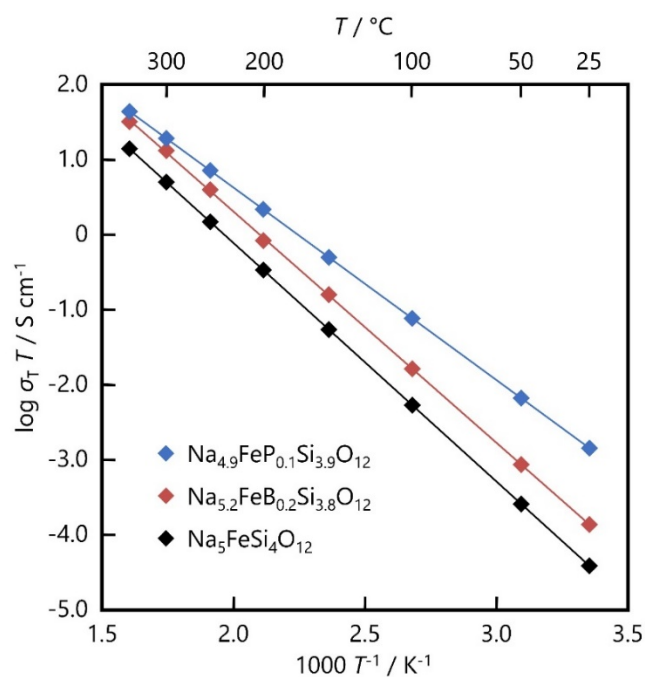


Fig. 2.29 Complex impedance diagrams for $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ (a), $\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$ (b), and $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ (c) glass-ceramics.

Fig. 2.30 Arrhenius plots for $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$, and $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ glass-ceramics.Table 2.20 Conduction properties of $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$, and $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ glass-ceramics.

℃	$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$				$\text{Na}_{5.2}\text{FeB}_{0.2}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{12}$				$\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$			
	σ_T	σ_G	σ_{GB}	R_{GB} / R_T	σ_T	σ_G	σ_{GB}	R_{GB} / R_T	σ_T	σ_G	σ_{GB}	R_{GB} / R_T
	/ S cm^{-1}	/ S cm^{-1}	/ S cm^{-1}	(%)	/ S cm^{-1}	/ S cm^{-1}	/ S cm^{-1}	(%)	/ S cm^{-1}	/ S cm^{-1}	/ S cm^{-1}	(%)
R.T.	1.1×10^{-7}	-	-	-	3.2×10^{-7}	-	-	-	2.4×10^{-6}	-	-	-
50	5.0×10^{-7}	-	-	-	1.4×10^{-6}	-	-	-	8.1×10^{-6}	-	-	-
100	5.8×10^{-6}	-	-	-	1.5×10^{-5}	-	-	-	5.7×10^{-5}	-	-	-
150	3.7×10^{-5}	-	-	-	9.4×10^{-5}	-	-	-	2.5×10^{-4}	-	-	-
200	1.6×10^{-4}	-	-	-	3.5×10^{-4}	-	-	-	7.9×10^{-4}	-	-	-
250	5.1×10^{-4}	1.1×10^{-3}	9.6×10^{-4}	53	1.2×10^{-3}	2.2×10^{-3}	2.6×10^{-3}	46	2.0×10^{-3}	3.6×10^{-3}	4.4×10^{-3}	45
300	1.3×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.1×10^{-2}	12	3.1×10^{-3}	3.5×10^{-3}	2.4×10^{-2}	13	4.2×10^{-3}	4.8×10^{-3}	3.6×10^{-2}	12
350	2.9×10^{-3}	-	-	-	6.0×10^{-3}	-	-	-	7.9×10^{-3}	-	-	-
Ea	52.1				50.5				42.1			
/ kJ mol^{-1}												

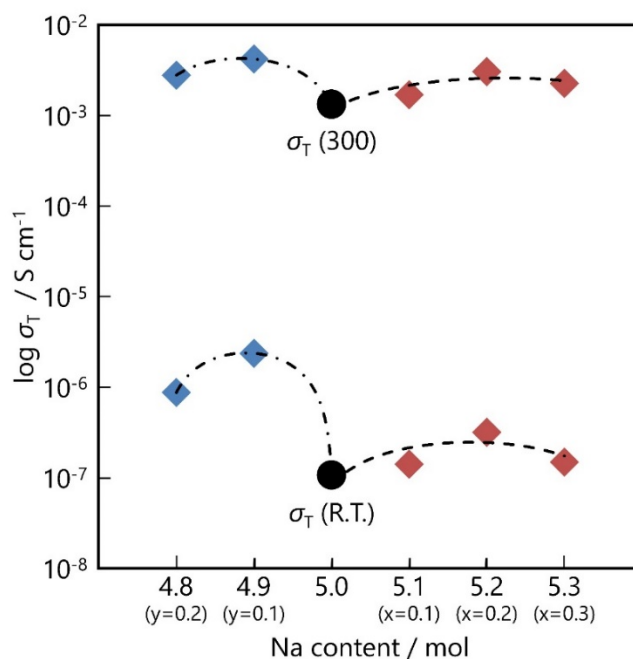


Fig. 2.31 Effects of Si-substituting element on ionic conductivities of $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{5+x}\text{FeB}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{12}$ ($x=0.1-0.3$), and $\text{Na}_{5-y}\text{FeP}_y\text{Si}_{4-y}\text{O}_{12}$ ($y=0.1, 0.2$) glass-ceramics at room temperature and 300°C.

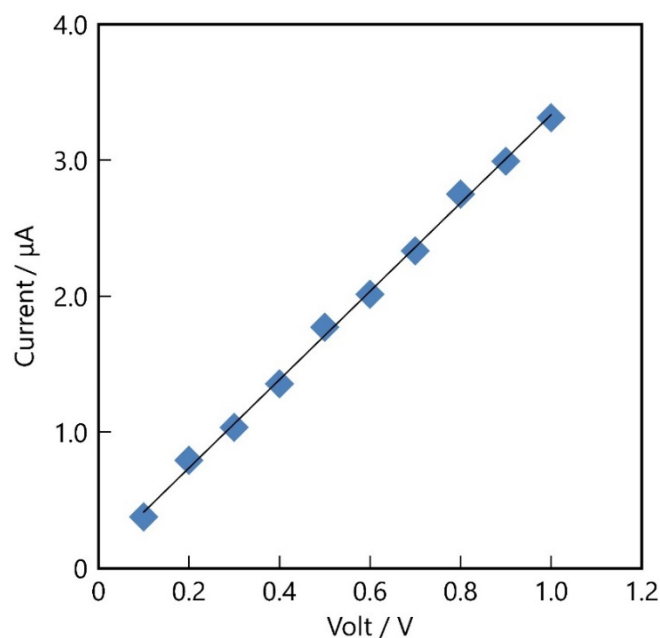


Fig. 2.32 I-V plots in the polarization measurement of $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ glass-ceramics at 300°C.

Table 2.21 Total conductivities and electronic conductivities and the Na⁺ transference numbers of Na₅FeSi₄O₁₂, Na_{5+x}FeB_xSi_{4-x}O₁₂ ($x=0.1-0.3$), and Na_{5-y}FeP_ySi_{4-y}O₁₂ ($y=0.1, 0.2$) glass-ceramics.

	$\sigma_T / \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	$\sigma_e / \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$	t_i
Na ₅ FeSi ₄ O ₁₂	1.33	1.18	0.991
Na _{5.1} FeB _{0.1} Si _{3.9} O ₁₂	1.69	1.21	0.993
Na _{5.2} FeB _{0.2} Si _{3.8} O ₁₂	3.05	1.30	0.996
Na _{5.3} FeB _{0.3} Si _{3.7} O ₁₂	2.27	2.51	0.989
Na _{4.9} FeP _{0.1} Si _{3.9} O ₁₂	4.21	1.63	0.996
Na _{4.8} FeP _{0.2} Si _{3.8} O ₁₂	2.79	1.12	0.996

σ_T : Total conductivity

σ_e : Electronic conductivity

t_i : Na⁺ transference number

2.4 結論

$\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスの構成元素である SiO_4 四面体に着目した研究に関して、4 価の Si に対し、3 価、5 価元素で一部を置換することで、化学両論組成においてキャリアである Na^+ の量が増加さらに伝導パスのサイズが変化することでイオン伝導に影響を及ぼすと考え、Si の一部を価数、イオン半径の異なる B、Al、Ga、P で一部置換した N5 型単一相ガラスセラミックスを合成し、Si を置換する元素の違いによる影響を検討した。伝導度は、Si の一部を置換する元素のイオン半径が小さくなるほど高い伝導度を示した。また、格子定数に関しては、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸と単位格子体積すべてが大きくなることが分かった。このことから、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸は広がり、 SiO_4 四面体の 12 員環同士が近づき、その結果、伝導パスが収縮し伝導度は低い値を示し、Si の一部を置換する元素のイオン半径が小さくなるほど、伝導パスが広がるため高い伝導度を示したと考えられる。結晶成長の活性化エネルギーは、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ減少していることが分かった。これに伴い、結晶粒の大きさが、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、結晶粒が大きくなっているものと考えられる。

第3章 Na₅YSi₄O₁₂型ガラスセラミックスのイオン伝導に及ぼす Y サイト置換の影響

3.1 緒言

Na₅YSi₄O₁₂ 型ガラスセラミックスの構成元素である YO₆ 八面体に着目した研究に関して、3 価の Y の一部をイオン半径の異なる希土類元素 Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb に置換、または同型の八面体構造を有する 3 価の Fe、4 価の Zr に置換することによって、イオン半径、価数の異なる元素で置換した N5 型単一相ガラスセラミックスを合成し、Y を置換する元素の違いによる影響を検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 使用試薬・装置

出発原料として Table 3.1 に示した試薬を使用し、使用した実験・分析装置を Table 3.2 に示した。Na₂CO₃、Y₂O₃、NH₄H₂PO₄、SiO₂ および Y を置換する元素として R₂O₃ (R= Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb)、Fe₂O₃、ZrO₂ を使用した。

Table 3.1 Experiment chemical reagent of starting materials.

Reagent	Chemical formula	Recital	
炭酸ナトリウム	Na ₂ CO ₃	和光純薬工業製	99.5%
酸化イットリウム	Y ₂ O ₃	和光純薬工業製	99.99%
リン酸二水素アンモニウム	NH ₄ H ₂ PO ₄	和光純薬工業製	98%
二酸化ケイ素	SiO ₂	和光純薬工業製	99.9%
酸化ネオジム	Nd ₂ O ₃	和光純薬工業製	99.9%
酸化サマリウム	Sm ₂ O ₃	和光純薬工業製	99.9%
酸化ユウロピウム	Eu ₂ O ₃	関東化学製	99.95%
酸化ガドリニウム	Gd ₂ O ₃	和光純薬工業製	99.9%
酸化ジスプロシウム	Dy ₂ O ₃	和光純薬工業製	99.5%
酸化エルビウム	Er ₂ O ₃	和光純薬工業製	99.9%
酸化イッテルビウム	Yb ₂ O ₃	和光純薬工業製	99.9%
酸化鉄(Ⅲ)	Fe ₂ O ₃	和光純薬工業製	95%
酸化ジルコニウム	ZrO ₂	関東化学製	99.9%

Table 3.2 Equipments of experiment.

Equipments	Recital
電気炉	モトヤマ製 超高速昇温電気炉
マッフル炉	ヤマト科学製 電気炉 FO200
粉末 X 線回折(XRD)	リガク製 MiniFlex II
示差熱分析(DTA)	リガク製 Thermoplus EVO2(TG8121)
一軸加圧成型機	ENERPAC 製, HYDRAULIC PRESS WPM-20
冷間等方圧プレス機	ネスピーエーシステム製 CPP25-200
ダイヤモンドカッター	BUEHLER 製 ISOMET
研磨機	SOUTH BAY TECHNOLOGY 製 小型試料研磨装置 SBT900
イオンコーター	サンヨー電子製 QUICK COOL COATER SC-701C-MC 型 Solartron Analytical 製 1260A Impedance Analyzer
伝導度測定	Solartron Analytical 製 1296A Dielectric Interface System NORECS 製 ProboStat 超高温サンプルホルダ
伝導度測定用管状炉	東陽テクニカ製 超高温加熱炉制御システム UHT-Z2-1200
イオン輸率測定	北斗電工製 ポテンショスタット/ガルバノスタット HABF5001
走査型電子顕微鏡 (SEM)	HITACHI 製 S-2380N Scanning Electron Microscope
カーボンコーター	真空デバイス製 VC-100 CARBON COATER

3.2.2 ガラスセラミックスの合成

ガラスの作製には溶融急冷法を用いた。出発原料として Na₂CO₃、Y₂O₃、NH₄H₂PO₄、SiO₂ および Y を置換する元素として R₂O₃ (R= Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb)、Fe₂O₃、ZrO₂ を用いた。Y を R= Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb で一部置換する一般組成式は Na_{3+3x-y}Y_{1-x-}_zR_zP_ySi_{3-y}O₉、Fe を Zr で一部置換する一般組成式は Na_{5-x}Fe_{1-x}Zr_xSi₄O₁₂ とし、これらの一般組成式に基づき出発試薬を目的とする配合比で秤量し、磁製乳鉢で粉碎・混合した。

この混合粉末原料を Pt りつぽに入れ、原料中の NH₄ を取り除くために、電気炉中 400℃で 30 分、CO₂ を取り除くために 900℃で 30 分仮焼した。仮焼後、電気炉をそのまま昇温させて、1350℃(Zr 含有組成は 1500℃)で融液を熱対流させて十分に混合させるために 1 時間保持し、溶融した。溶融後、融液の入った Pt りつぽを電気炉から取り出し、大気中室温で円筒状のグラフアイト型(内径 12mm、高さ 50mm)に流し出し、急冷させてバルク状ガラスを得た。しかし、溶融状態のガラスを急冷すると、ガラス試料は全体が均一に冷却されないため、まず表面の温度が下がりガラス転移点以下になる。このため表面で圧縮応力が、内部で引っ張り応力が生じて部分的な収縮率の違いから歪を発生し、試料の内部や表面に亀裂が発生、あるいは試料が完全に割れることがある。このような状態では実用性に問題が残るだけでなく、伝導度測定において悪い影響を及ぼす。これを緩和するためには徐冷操作を行い、一定の温度区間内でゆっくりと温度を下げる必要があるとされる。これらを防ぐためにアニーリングを行った。アニーリングは、バルク状のガラス試料をあらかじめ電気炉で加温しておいたガラスウールをのせたアルミナるつぽのフタに置き、素早くガラス転移温度より 20～30℃低い温度に設定した電気炉に移し、3 時間保持し、その後室温まで放冷し、バルク状ガラスを得た。

得られたガラス試料の結晶化を行った。ガラスの結晶化は、結晶核の生成とその後の核の成長の二つの過程で起こる。そのため、結晶化は二段階で行った。まず一段目の結晶核生成は一般にガラス転移点 T_g の 30～50℃以上の温度、あるいは結晶化温度 T_c の 100℃～150℃以下の温度で最も頻繁に起こるとされている。そこで DTA 測定の結果より核生成温度 T_1 、核成長温度 T_U を設定し、それぞれの温度で熱処理を行い、ガラスセラミックスを得た。得られたガラスセラミックスは急激な温度変化による亀裂を防ぐために、電気炉内の温度が室温になるまで放冷してから取り出した。

3.2.3 ガラスセラミックスの評価

作製したガラス試料の非晶質状態の確認と結晶化ガラスの生成結晶相を同定するために X 線回折 (XRD) 測定を行った。リガク製 MiniFlex II によって X 線回折測定を行った。Table 3.3 に XRD の測定条件を示す。

Table 3.3 Measurement condition of XRD.

Start angle(deg.)	10
Stop angle(deg.)	50
X-ray generator(kW)	0.45
Target(Å)	1.54056 (CuK α)
Voltage(kV)	30
Current(mA)	15
Sampling width(deg.)	0.020
Scanning speed(deg./min)	4.000
Measuring method	Normal
Divergence slit(°)	1.25
Scattering slit(°)	1.25
Receiving slit(mm)	0.3

結晶化における熱処理条件を設定するために、ガラス転移点 (T_g)、結晶化温度 (T_c)、融点 (T_m) の確認、結晶化温度から結晶成長の活性化エネルギーを算出するため、作製したガラス試料の示差熱分析 (DTA) 測定を行った。リガク製熱分析装置 Thermoplus EVO2 (TG8121) によって示差熱分析を行った。Table 3.4 に DTA の測定条件を示す。

Table 3.4 Measurement condition of DTA.

Sample pan	Pt
Sample weight (mg)	20.0
Standard sample	α -Al ₂ O ₃
Atmosphere	Air
Heating rate (°C/min)	10, 20, 30, 40
Sampling interval (sec.)	1.0

ガラスの結晶化挙動を調べるために、昇温速度 α を変えて DTA 測定を行い、ガラス転移温度 T_g 、結晶化開始温度 T_c 、結晶化の発熱ピーク温度 T_0 を求めた。DTA のデータをもとに修正 Kissinger の式 (3.1) を用いて結晶化 (結晶成長) の活性化エネルギー (E) を算出した。Table 1.2 に各結晶化機構の定数を示した。

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_0^2}\right) = -\frac{mE}{RT_0} + \text{const.} \quad (3.1)$$

横軸に $1000/T_0$ 、縦軸に $\ln(\alpha/T_0^2)$ をとり、その傾き mE から結晶化 (結晶成長) の活性化エネルギーを算出した。ここで n, m は結晶化の機構によって異なる定数である。核形成が試料内部で起こる場合は体積核形成であり、試料の表面で起こる場合は表面核形成である。また核の数が昇温速度によって変化する場合と変化しない場合があり、さらに 1 次元、2 次元、3 次元の成長がある。

作製した結晶化ガラス試料の格子定数を算出するために X 線回折 (XRD) 測定を行った。リガク製 MiniFlex II を用いて精密測定を行った。Table 3.6 に XRD の測定条件を示す。

Table 3.6 Measurement condition of XRD.

Start angle(deg.)	10
Stop angle(deg.)	50
X-ray generator(kW)	0.45
Target(Å)	1.54056 (CuKα)
Voltage(kV)	30
Current(mA)	15
Sampling width(deg.)	0.010
Scanning speed(deg./min)	0.500
Measuring method	Normal
Divergence slit(°)	1.25
Scattering slit(°)	1.25
Receiving slit(mm)	0.3

格子定数は、下記の 3.2 式により算出した。

$$\sum \left\{ \sin^2 \theta (obs) - \left[\frac{\lambda^2}{4d_{hkl}^2} + D \sin^2 \theta \times \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right) \right] \right\}^2 \quad (3.2)$$

d_{hkl} : 面間隔

λ, D : 定数

また、N5 型は六方晶 (hexagonal) に属する化合物で、六方晶については格子定数と各回折線の格子面間隔、ミラー指数との間に以下の関係がある。

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

a, c : 格子定数

h, k, l : ミラー指数

作製したガラスセラミックスは BUEHLER 製ダイヤモンドカッターを用いて、厚さ約 2.0mm になるように切断した。切断した試料を小型試料研磨機 SBT900、研磨紙(#320、600、1200)で純水を用いて表面を研磨後、純水で洗浄・乾燥させて、ノギスを用いて試料の寸法(直径 D 、厚さ T)を測った。寸法測定後の試料の側面にメンディングテープを貼り付け、ブロッキング電極として、サンヨー電子製 QUICK COOL COATER SC-701C-MC 型イオンコーターを用いて試料の両面に Au を 150nm 蒸着させた(Fig. 3.1)。

伝導度測定には、Solartron Analytical 製 1260A Impedance Analyzer、1296A Dielectric Interface System を用い、交流二端子法による複素インピーダンス測定を行った。Table 3.7 に伝導度測定の測定条件を示す。測定用試料を NORECS 製 ProboStat 超高温サンプルホルダに取り付け、東陽テクニカ製超高温加熱炉制御システム UHT-Z2-1200 内に組み付けた。測定周波数を 10mHz から 32MHz の範囲で周波数を掃引し伝導度測定を行った。測定温度は 25、50、100、150、200、250、300、350℃で測定した。昇温速度 5℃/min で昇温し、各温度で 30 分間ほど保持し、複素インピーダンス測定を行った。

Table 3.7 Measurement condition of conductivity.

DC Level (V)	0
AC Level (V)	0.3
Frequency mode	Sweep
Frequency (Hz)	0.01~32000000
Frequency Sweep mode	10 point (Log sweep)
Auto integration mode	OFF
Integration period	1 seconds
Reference mode	Normal
Voltage range	Auto
Min Current range (V/pA)	1
Measurement temp.(℃)	25, 50, 100,150, 200, 250, 300, 350

今回作製した試料はガラスセラミックスである。ガラスセラミックスには電極界面の抵抗、粒界抵抗、粒内抵抗の三つが存在する(Fig. 3.1)。これらを考慮すると、Fig. 3.2 に示した等価回路が想定される。この等価回路は粒内(結晶内)抵抗 R_G および電極界面抵抗 R_E とその容量 C_E 、粒界抵抗 R_{GB} とその容量 C_{GB} で構成されている。この等価回路から得られるインピーダンスプロットを用いて試料の全抵抗、粒内抵抗、粒界抵抗を求め、測定試料のサイズで補正した各比抵抗から伝導度を算出した。複素インピーダンスプロットより求めた試料の抵抗値から、次式によって試料の比抵抗と伝導度を求めた。

$$R = \rho \times \frac{T}{S} \quad (3.4)$$

$$\rho = R \times \frac{S}{T} \quad (3.5)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.6)$$

R : 試料の抵抗値(Ω)

ρ : 試料の比抵抗($\Omega \text{ cm}$)

S : 試料の電極面の面積(cm^2)

T : 試料の厚さ(cm)

σ : 試料の伝導度(S cm^{-1})

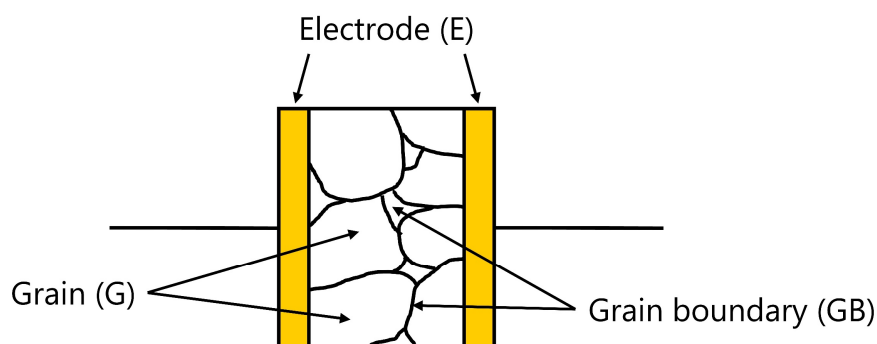


Fig. 3.1 Model of the glass-ceramic specimen.

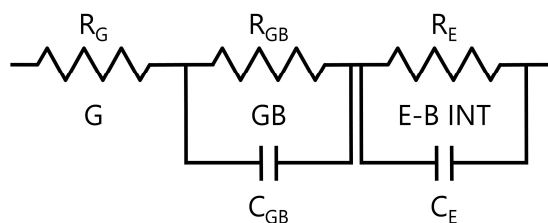


Fig. 3.2 Equivalent circuit employed for the admittance analysis. E-B INT, GB, and G represent the electrode-bulk interface, grain-boundaries and grains, respectively, and (R_E, C_E) , (R_{GB}, C_{GB}) , and R_G are their resistances and capacitances.

試料の伝導性は温度に強く依存し、一般にセラミックスは温度の上昇とともに伝導度 σ が増大（抵抗率が減少）する。温度依存性を示すファクターとして活性化エネルギー E_a がある。試料の伝導度から、その活性化エネルギーを算出した。アレニウスの式を用いてアレニウスプロットを作製し、その傾きから伝導の活性化エネルギーを求めた。

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.7)$$

σ : 試料の伝導度

T : 絶対温度

A : 頻度因子

E_a : 活性化エネルギー

R : 気体定数

両辺を常用対数にとると、以下のように表すことができる。

$$\log \sigma T = \log A - \left(\frac{E_a}{2.303RT}\right) \quad (3.8)$$

この式より、横軸に絶対温度の逆数 $\left(\frac{1}{T}\right)$ 、縦軸に伝導度と絶対温度積の対数 $(\log \sigma T)$ をとることで、アレニウスプロットが得られ、その傾き $\left(\frac{E_a}{R}\right)$ より伝導の活性化エネルギーを求めることができる。

ガラスセラミックスの生成結晶相の微細構造について走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。観察には日本電子製電界放出型走査型電子顕微鏡 JSM-6701F を用いた。観察用の結晶化ガラス試料は、5%フッ化水素 (HF) 水溶液中で 5~10 秒間ケミカルエッチングを行った。エッチングした試料を SEM 台にのせて、真空デバイス製 VC-100 CARBON COATER によってカーボンコーティングを行い観察した。Table 3.8 に SEM の観察条件を示す。

Table 3.8 Measurement condition of SEM.

Voltage(kV)	3
Current(mA)	10
Working distance(mm)	8
Sputter target	Carbon

3.3 実験結果および考察

3.3.1 前駆体ガラスの特性評価

3 価の Y の一部をイオン半径の異なる希土類元素 R として Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb を置換する一般組成式 $\text{Na}_{3+3x-y}\text{Y}_{1-x-z}\text{R}_z\text{P}_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$ ($x=0.4, y=0.2, z=0.1$)、また同型の八面体構造を有する 3 価の Fe を 4 価の Zr に置換する一般組成式 $\text{Na}_{5-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ($x=0-1.0$) としてガラスを作製した。作製したすべての前駆体ガラスは、ガラス特有のブロードであるアモルファスハローを示した。Fig. 3.3 には $\text{Na}_{5-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ($x=0-1.0$) 前駆体ガラスの DTA 曲線、Table 3.9 には DTA 曲線から読み取った熱物性であるガラス転移温度 (T_g)、結晶化開始温度 (T_x)、結晶化温度 (T_c)、結晶融解温度 (T_m)、結晶化に対するガラス安定性パラメーター ($T_x - T_g$) およびガラス形成能力の Hrubý パラメータ ($K_{gl} = T_x - T_g / T_m - T_x$) を示す。

Na は酸化物ガラス構造のシリカ網目骨格を切断する網目修飾酸化物としての役割であるが、Zr と Fe は、網目骨格を強化する中間酸化物としての役割をもっている。SiO₄ 四面体は、ケイ酸塩ガラスにネットワーク構造を形成するために 3 次元的に結合しており、Na などの網目修飾酸化物を導入すると、Si-O-Si のシロキサン結合が切断され、ガラスの物理的特性が変化する。アルカリ元素およびアルカリ土類元素は、網目修飾酸化物の典型であり、酸素とのイオン半径比が大きく、6 配位または 8 配位の酸素多面体を形成する。Na を追加すると、Si-O-Si に修飾され、Si-O-Na として網目骨格が崩れるため、非架橋酸素も Na の増加とともに増加し、Na 量が一定量を超えると、Si-O-Si が 3 次元網目構造から 1 次元鎖構造に変化し、ガラスの形成が困難になる。Sun と Rawson による酸化物ガラスの熱力学的要因によるガラス形成能力は、Zr または Fe が Na よりも高いガラス形成能力を持っていることを裏付けおり、網目修飾因子 $\text{Na}(\text{C}_{\text{Na}})$ に対する $\text{Zr}(\text{C}_{\text{Zr}})$ と $\text{Fe}(\text{C}_{\text{Fe}})$ の中間因子の含有率 R は、 $R = (\text{C}_{\text{Na}} / \text{C}_{\text{Zr}} + \text{C}_{\text{Fe}}) = 5 - x$ として計算され、 C_{Zr} の増加に伴い、より堅固な網目形成を示している。Zr 置換は、Hrubý パラメーターを下げる結果となった。したがって、Zr は、網目形成成分でなく、修飾成分としてガラスに導入されたと考えられる。Zr は Fe よりも高い解離エネルギーを持っており、Zr 置換量が増えると、結晶融解温度 T_m がより高い温度にシフトした。Zr 置換量が増えると、Na の量を減らして総電荷を補っており、その結果ガラス中の網目修飾酸化物の割合が減少し、網目形成酸化物と中間酸化物の割合が増加し、網目構造が強化され、ガラス構造が安定した。一般的に網目形成酸化物の添加は、結晶を構成イオンが拡散しにくくなり、結晶化しにくい組成となる。ガラス転移よりも結晶化の方がエネルギー障壁が高いため、ガラス構造がより安定的になり、そのため結晶化が困難であると考えられる。したがって、Zr 置換量が増加すると、Na 量が減少し、結晶を構成するイオンの拡散が減少

し、結晶化しにくくなると考えられる。ガラスは、結晶化するために原子とイオンの移動と再配列を必要とするため、T_c から T_m の温度範囲で結晶化する。本研究では、Zr が増加するにつれて、T_g と T_m の両方が高温側にシフトしているが、T_m-T_g は小さくなった。このことから、Zr が増加するとガラス構造が安定し、結晶化が困難な組成に変化すると考えられる。

また同様に、Fig. 3.4 には Na_{4.0}Y_{0.5}R_{0.1}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ (R=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Er, Yb)前駆体ガラスの DTA 曲線、Table 3.10 には DTA 曲線から読み取った熱物性を示す。DTA 測定の結果より、結晶化の際の熱処理温度を決定した。結晶化温度は、核形成温度は T_g+50℃とし、核成長温度は結晶化温度(T_c)から結晶融解温度(T_m)に設定した。Fig. 3.5、3.6 に Na_{4.0}Y_{0.5}R_{0.1}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ (R=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Er, Yb)前駆体ガラスの昇温速度 10、20、30、40 °C min⁻¹で測定した DTA 曲線を、Fig. 3.7 に得られた結晶化発熱ピーク T₀ から修正 Kissinger の式(3.1 式)を用いて作成した修正 Kissinger プロットを示す。本研究のガラスセラミックスは 3 次元体積核生成とし、修正 Kissinger の式において m =3、n =4 を用いて計算を行った。Table 3.11 に Na_{4.0}Y_{0.5}R_{0.1}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ (R=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Er, Yb)前駆体ガラスの結晶成長の活性化エネルギーを、Fig. 3.8 に横軸に Si の一部を置換する元素のイオン半径、縦軸に結晶成長の活性化エネルギーでプロットしたグラフを示す。Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ、結晶成長の活性化エネルギーが減少した。後述の SEM による微構造の観察において、イオン半径の小さい Yb で置換したガラスセラミックスの結晶粒よりも、イオン半径の大きい Nd で置換したガラスセラミックスの結晶粒の方がより成長していて、大きいことが分かった。このことから、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ、結晶成長の活性化エネルギーが減少し、より結晶粒が成長しやすいと考えられる。

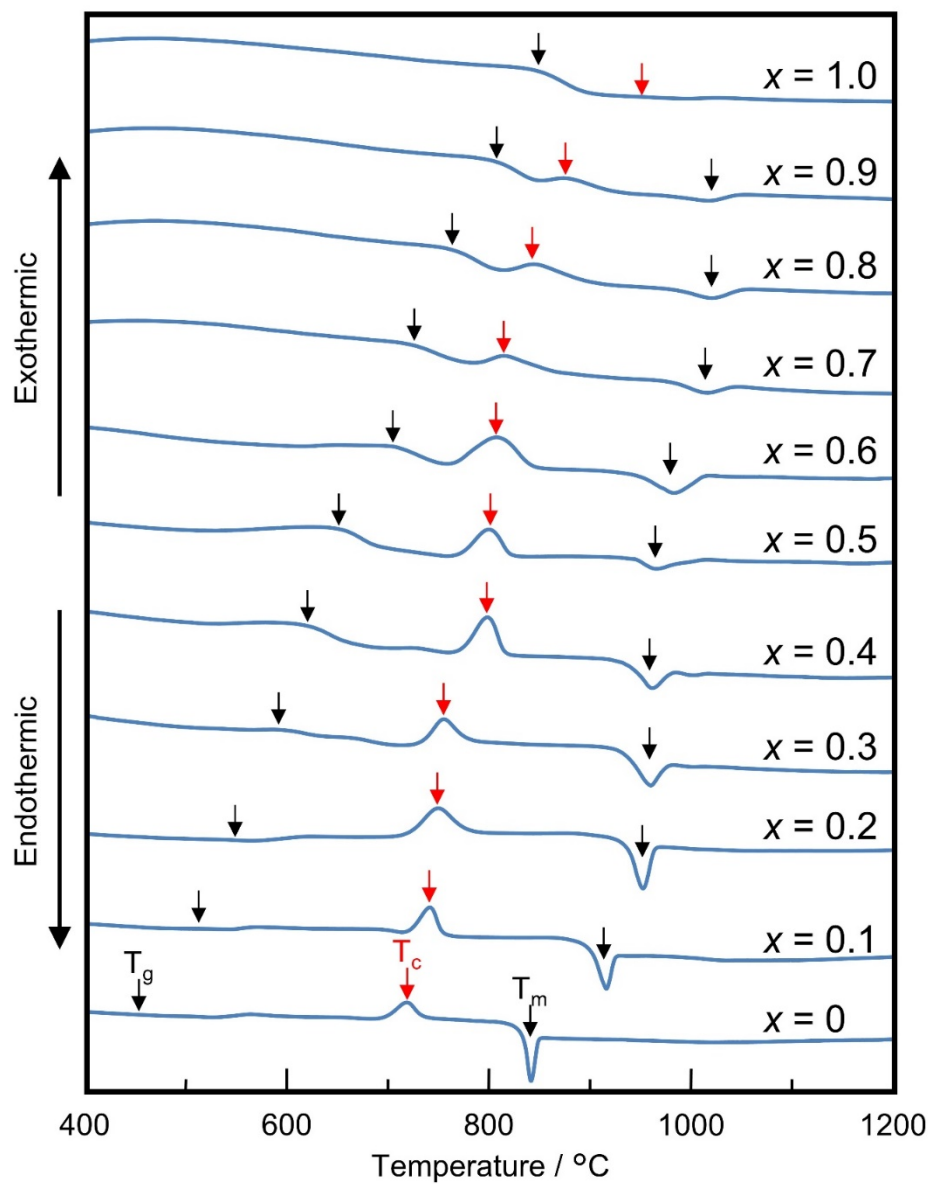


Fig. 3.3 DTA curves for $\text{Na}_{5-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0-1.0$) glasses.

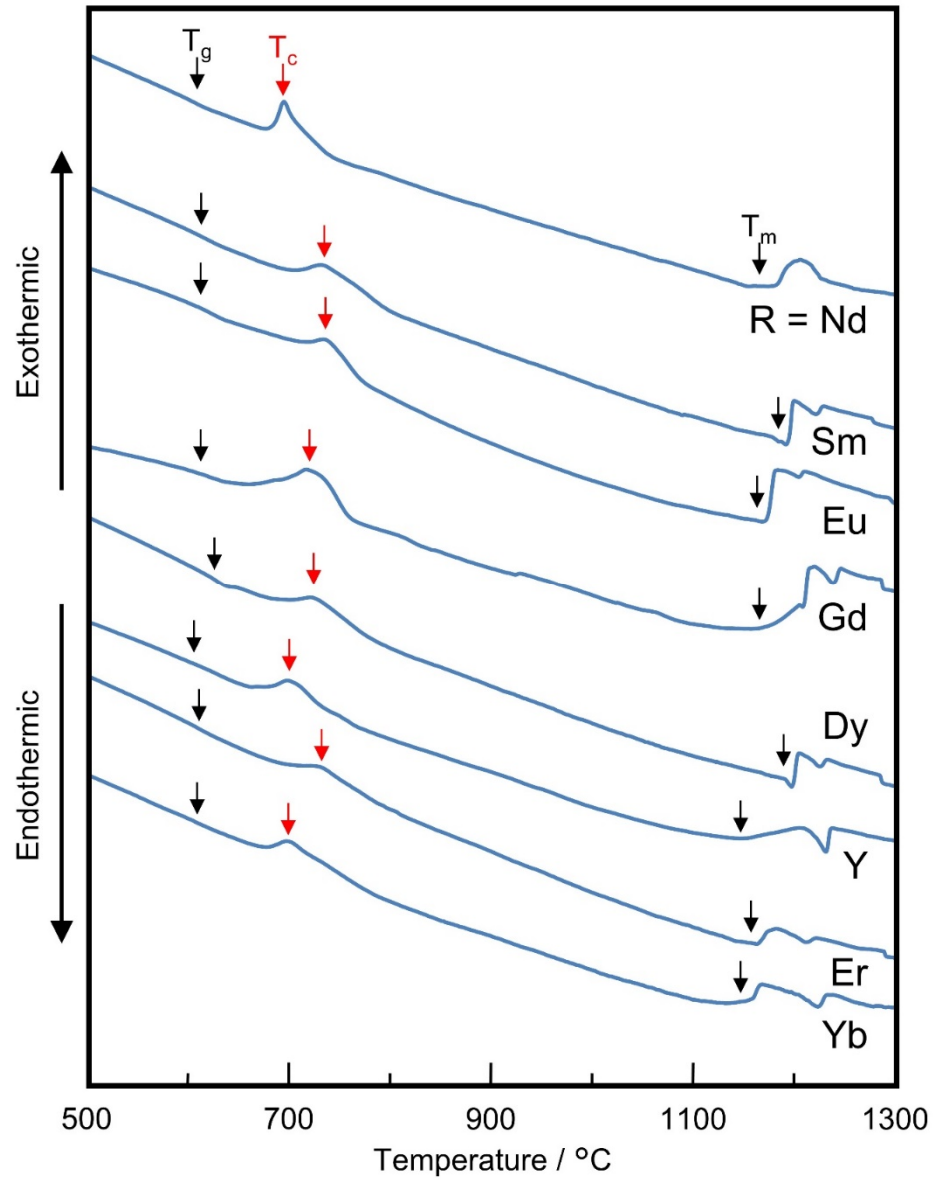


Fig. 3.4 DTA curves for $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{R}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ (R=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Er, Yb) glasses.

Table 3.9 DTA thermal properties of Na_{5-x}Fe_{1-x}Zr_xSi₄O₁₂ ($x = 0-1.0$) glasses.

	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_x / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_x - T_g$	K_{gl}
$x = 0$	424	691	727	841	267	1.78
$x = 0.1$	477	715	741	915	238	1.19
$x = 0.2$	538	710	750	951	172	0.71
$x = 0.3$	592	722	756	960	130	0.55
$x = 0.4$	612	761	798	962	149	0.74
$x = 0.5$	637	760	800	966	123	0.60
$x = 0.6$	661	758	808	983	97	0.43
$x = 0.7$	666	787	815	1017	121	0.53
$x = 0.8$	707	814	845	1020	107	0.52
$x = 0.9$	731	852	875	1022	121	0.71
$x = 1.0$	789	919	950	>1200	130	-

Table 3.10 DTA thermal properties of Na_{4.0}Y_{0.5}R_{0.1}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ (R=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Er, Yb) glasses.

	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
Na _{4.0} Y _{0.5} Nd _{0.1} P _{0.2} Si _{2.8} O ₉	606	696	1171
Na _{4.0} Y _{0.5} Sm _{0.1} P _{0.2} Si _{2.8} O ₉	612	720	1192
Na _{4.0} Y _{0.5} Eu _{0.1} P _{0.2} Si _{2.8} O ₉	611	697	1169
Na _{4.0} Y _{0.5} Gd _{0.1} P _{0.2} Si _{2.8} O ₉	609	720	1169
Na _{4.0} Y _{0.5} Dy _{0.1} P _{0.2} Si _{2.8} O ₉	635	717	1197
Na _{4.0} Y _{0.6} P _{0.2} Si _{2.8} O ₉	602	733	1153
Na _{4.0} Y _{0.5} Er _{0.1} P _{0.2} Si _{2.8} O ₉	608	731	1163
Na _{4.0} Y _{0.5} Yb _{0.1} P _{0.2} Si _{2.8} O ₉	612	694	1158

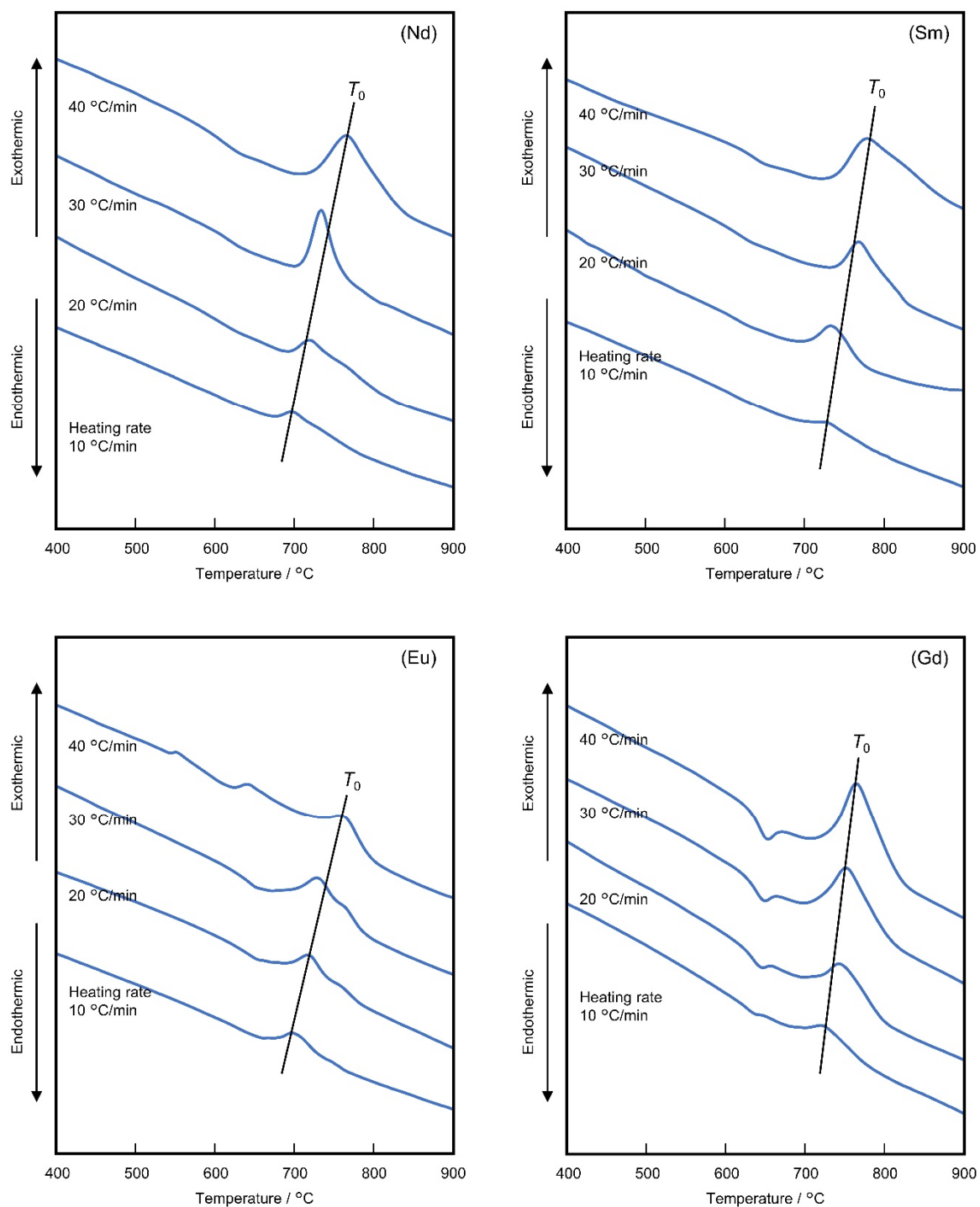


Fig. 3.5 DTA curves with heating rate: 10–40 °C min⁻¹ for $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{R}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ (R=Nd, Sm, Eu, Gd) glasses.

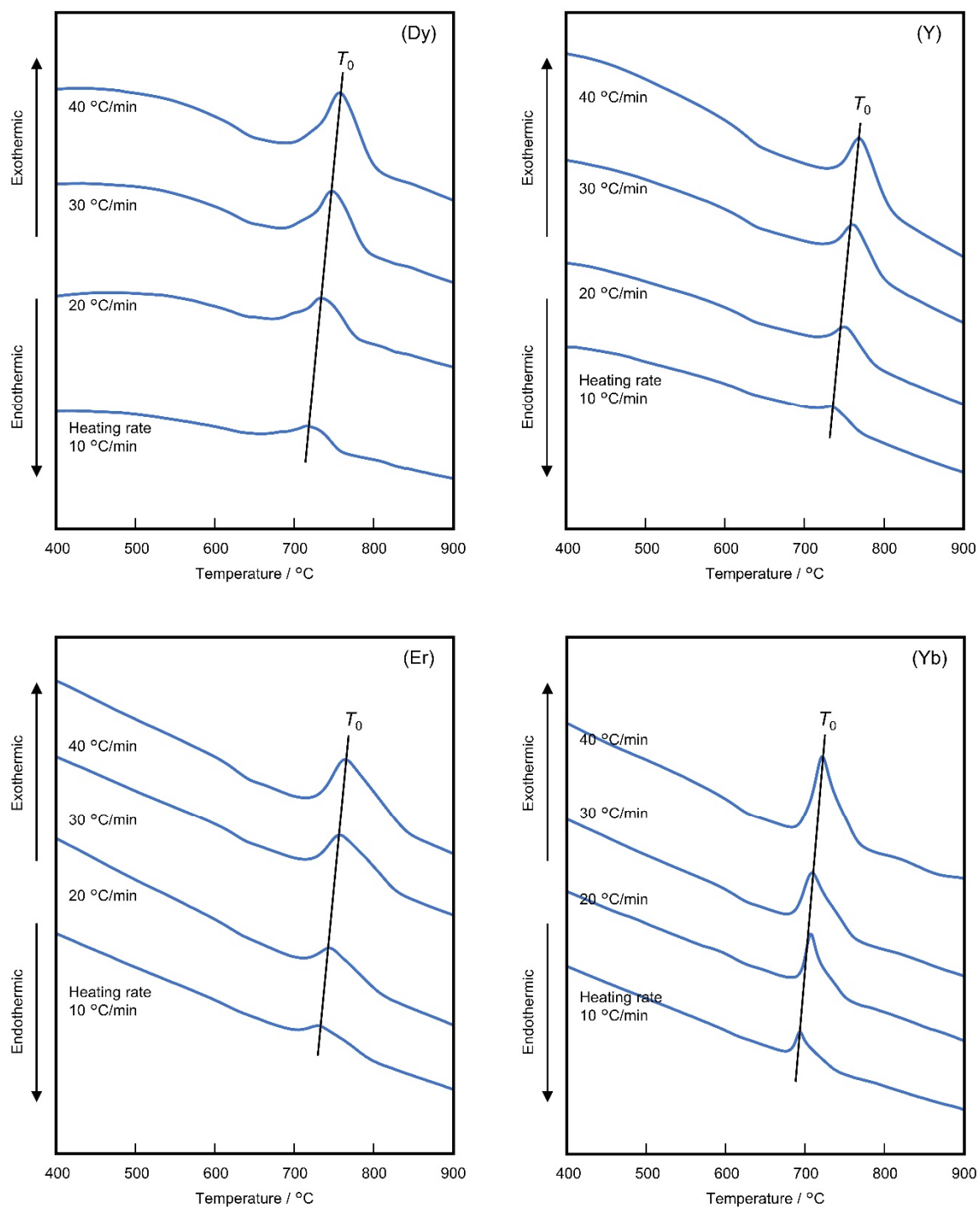


Fig. 3.6 DTA curves with heating rate: 10–40 °C min⁻¹ for $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{R}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ (R=Dy, Y, Er, Yb) glasses.

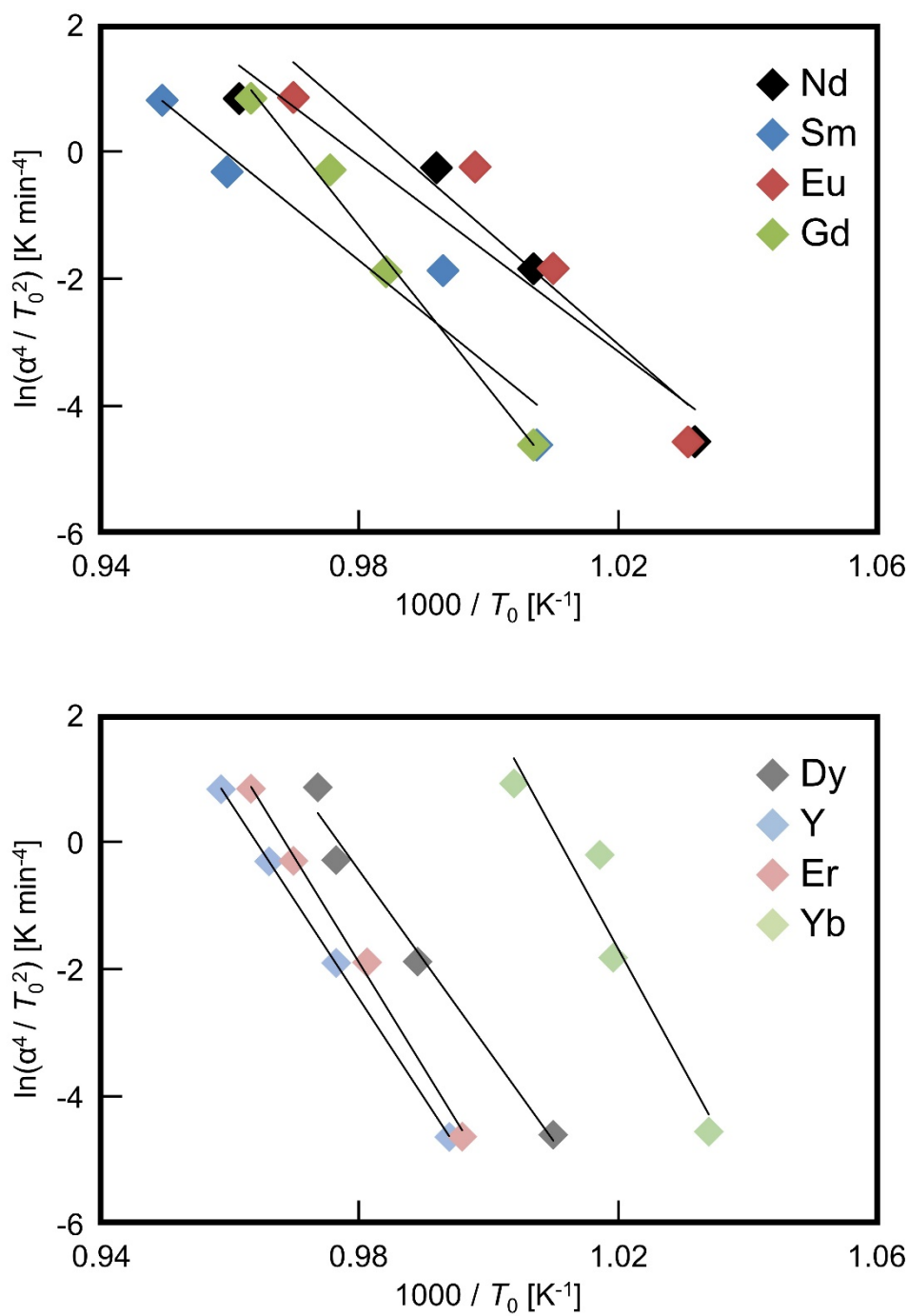


Fig. 3.7 Modified Kissinger plots for $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{R}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$) glasses.

Table 3.11 DTA peak temperatures and activation energies for crystal growth of Na_{4.0}Y_{0.5}R_{0.1}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ (R=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Er, Yb) glasses.

Heating rate / °C s ⁻¹	DTA peak temperature / °C							
	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Y	Er	Yb
10	696	720	697	720	717	733	731	694
20	720	734	717	743	738	751	746	708
30	735	769	729	752	751	762	758	710
40	767	780	758	765	754	770	765	723
Ea / kJ mol ⁻¹	232	247	267	380	422	469	494	564

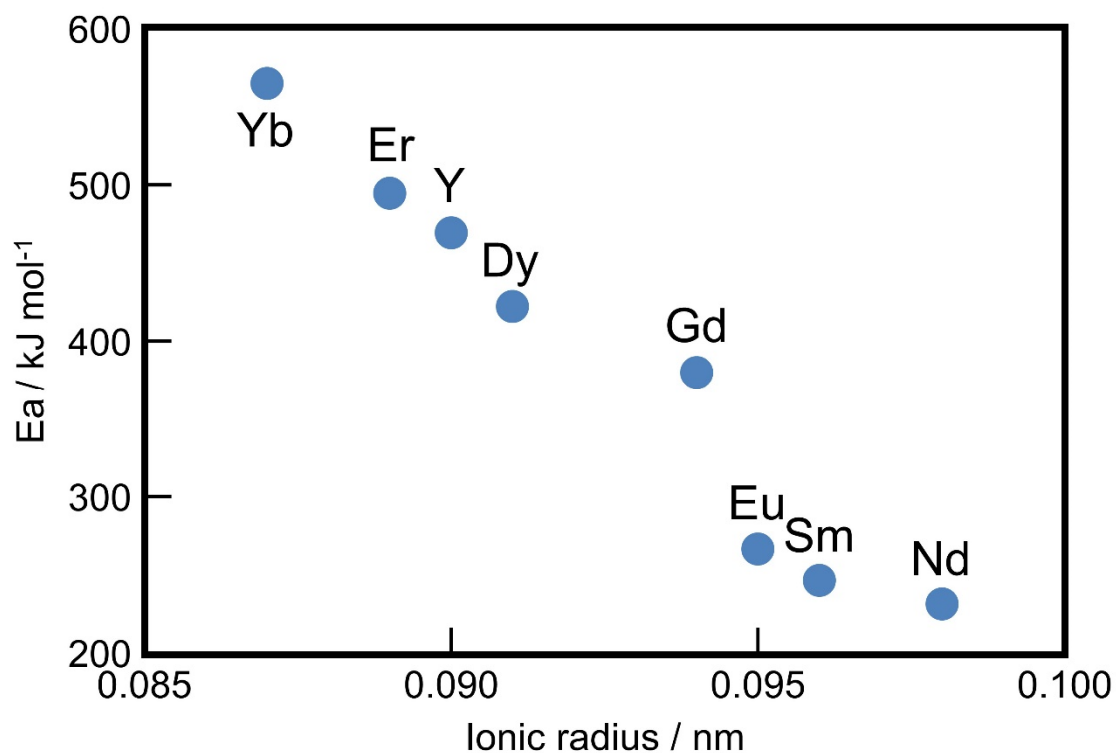


Fig. 3.8 Activation energies for crystal growth of Na_{4.0}Y_{0.5}R_{0.1}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ (R=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Er, Yb) glasses.

3.3.2 ガラスセラミックスの結晶相と微細構造の特性評価

3 価の Y の一部をイオン半径の異なる希土類元素 R として Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb を置換する一般組成式 $\text{Na}_{3+3x-y}\text{Y}_{1-x-z}\text{R}_z\text{P}_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$ ($x=0.4, y=0.2, z=0.1$)、また同型の八面体構造を有する 3 価の Fe を 4 価の Zr に置換する一般組成式 $\text{Na}_{5-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ($x=0-1.0$) としてガラスセラミックスを作製した。核成長温度を結晶化温度 (T_c) で結晶化した $\text{Na}_{5-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ($x=0-1.0$) ガラスセラミックスの XRD パターンを Fig. 3.9 に、核成長温度 950°C で結晶化した $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{R}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ ($R=\text{Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Er, Yb}$) ガラスセラミックスの XRD パターンを Fig. 3.10 に示す。XRD パターンによると、作製したすべてのガラスセラミックスは、目的の N5 型単一相が得られた。

XRD 測定の結果より、得られた N5 型単一相のガラスセラミックスについて、格子定数を算出した。 $\text{Na}_{5-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ($x=0-1.0$) ガラスセラミックスの a 軸、c 軸の格子定数変化を Fig. 3.11、Table 3.12 に、 $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{R}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ ($R=\text{Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Er, Yb}$) ガラスセラミックスの a 軸、c 軸の格子定数変化を Fig. 3.12、Table 3.13 に示す。格子定数を算出したところ、a 軸、c 軸において Zr の置換量が増えるにつれて、格子定数は大きく変化した。a 軸、c 軸の格子定数が変化したことで Fe の一部をイオン半径の大きい Zr で置換し N5 型結晶構造中に取り込まれ、イオン半径に応じて結晶構造が膨張したと考えられる。Zr 置換における a 軸、c 軸の拡大は、 FeO_6 (0.0785 nm) と ZrO_6 (0.086 nm) 八面体のイオン半径の影響に加え、電荷補償のための Na 含有量が格子定数の変化に影響を及ぼしたと考えられる。本研究では、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Zr}^{4+}$ 置換による電荷補償のために Na 量を調整している。N5 型構造の Na4 サイトに着目すると、 $x=1.0$ 組成の Zr 全置換による電荷補償を考えると、Na4 サイトが空孔となり、モル比が $\text{Na}_4\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ ($x=1.0$) に近いと仮定すると、理論的な化学組成は $\text{Na}_{3.92}\text{ZrSi}_4\text{O}_{11.46}$ になり、選択的な電荷補償により、Na4 サイトに空孔が生じたと考えられる。

また、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸の格子定数は大きく変化した。同様に a 軸、c 軸の格子定数が変化したことで Y を一部置換した元素が N5 型結晶構造中に取り込まれ、イオン半径に応じて結晶構造が収縮・膨張したと考えられる。

$\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_4\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ ガラスセラミックスの SEM 像を Fig. 3.13 に、 $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{R}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ ($R=\text{Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Er, Yb}$) ガラスセラミックスの SEM 像を Fig. 3.14 に示す。これらのすべてにおいて N5 型特有の六角板状の結晶粒が観察された。 $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_4\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ ガラスセラミックスの粒子サイズは約 4~5 μm で、Zr 置換量に伴う明瞭なサイズ変化は観察されなかった。また、イオン半径

の小さい Yb で置換したガラスセラミックスの結晶粒よりも、イオン半径の大きい Nd で置換したガラスセラミックスの結晶粒の方がより成長していて、大きいことが分かった。これは 3.3.1 項で述べた修正 Kissinger プロットから算出した結晶成長の活性化エネルギー (Fig. 3.8) と相関がみられ、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ、結晶成長の活性化エネルギーが減少し、より結晶粒が成長しやすいから Nd で置換したガラスセラミックスの結晶粒の方が大きくなったと考えられる。

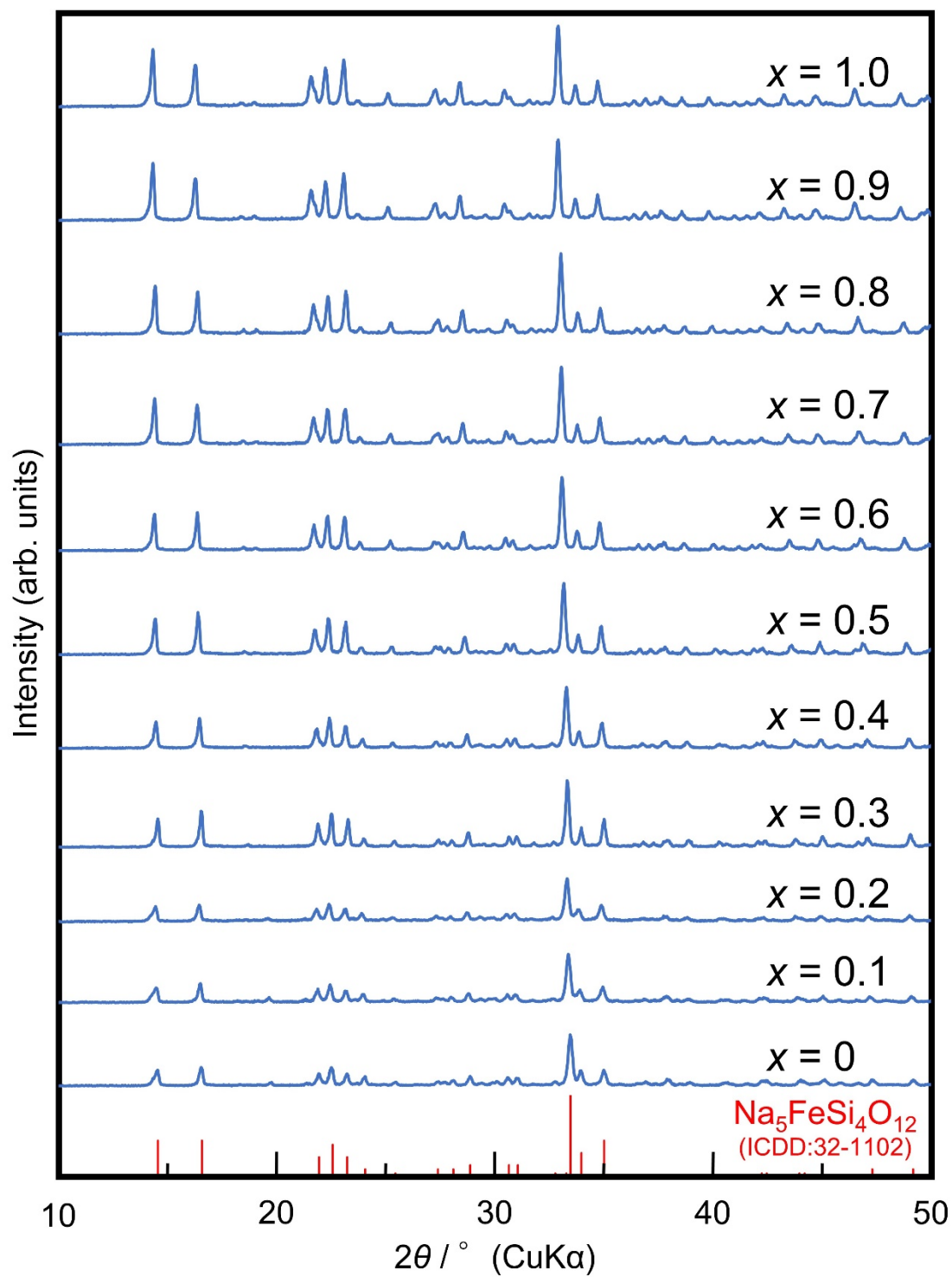


Fig. 3.9 XRD patterns for $\text{Na}_{5-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0-1.0$) glass-ceramics.

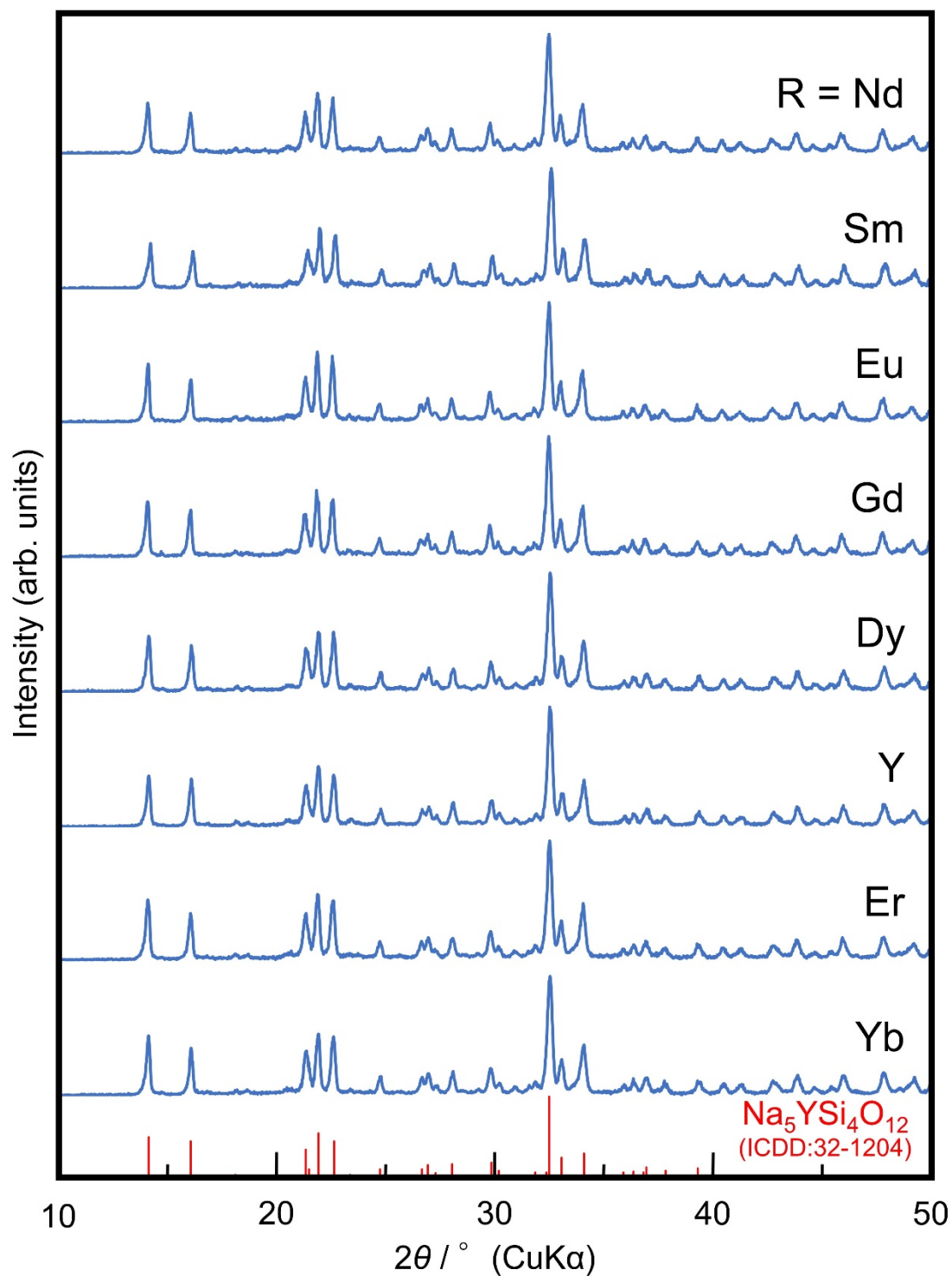


Fig. 3.10 XRD patterns for $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{R}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ ($R=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$) glass-ceramics.

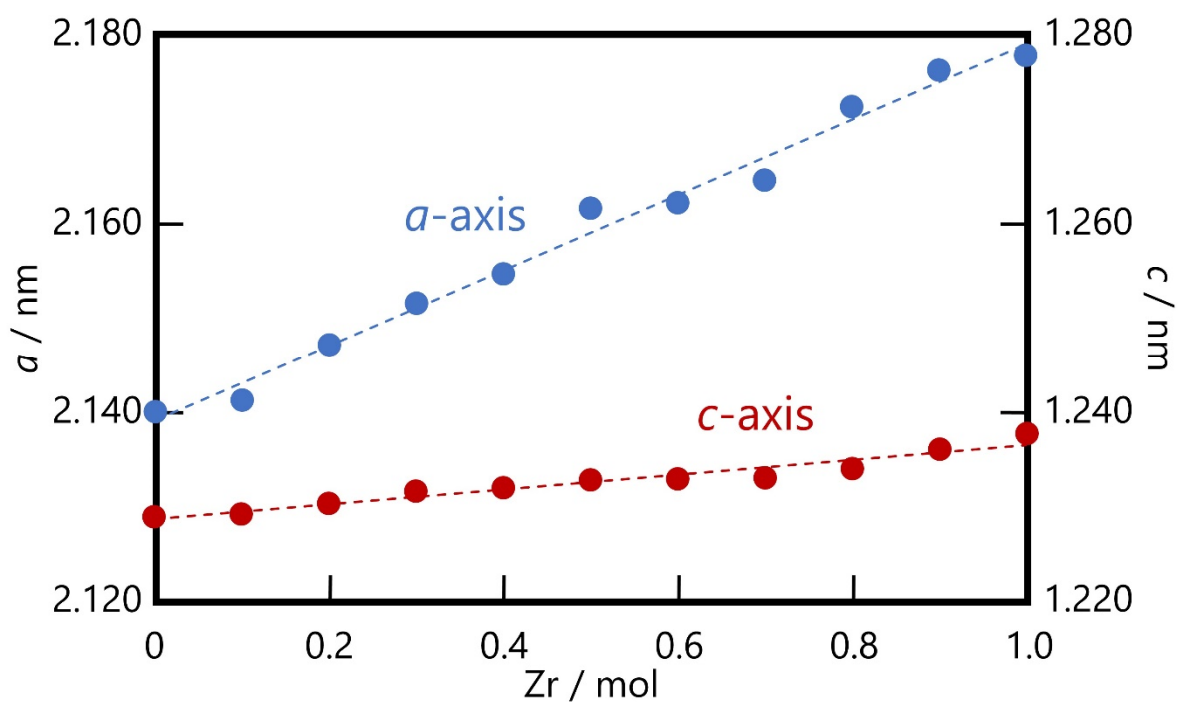

 Fig. 3.11 Lattice constants of $\text{Na}_{5-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ($x=0-1.0$) glass-ceramics.

 Table 3.12 Lattice constants of $\text{Na}_{5-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ($x=0-1.0$) glass-ceramics.

	$a = b / \text{nm}$	c / nm
$x = 0$	2.1410	1.2284
$x = 0.1$	2.1413	1.2293
$x = 0.2$	2.1472	1.2304
$x = 0.3$	2.1517	1.2317
$x = 0.4$	2.1547	1.2321
$x = 0.5$	2.1617	1.2329
$x = 0.6$	2.1622	1.2330
$x = 0.7$	2.1646	1.2331
$x = 0.8$	2.1724	1.2341
$x = 0.9$	2.1762	1.2362
$x = 1.0$	2.1778	1.2378

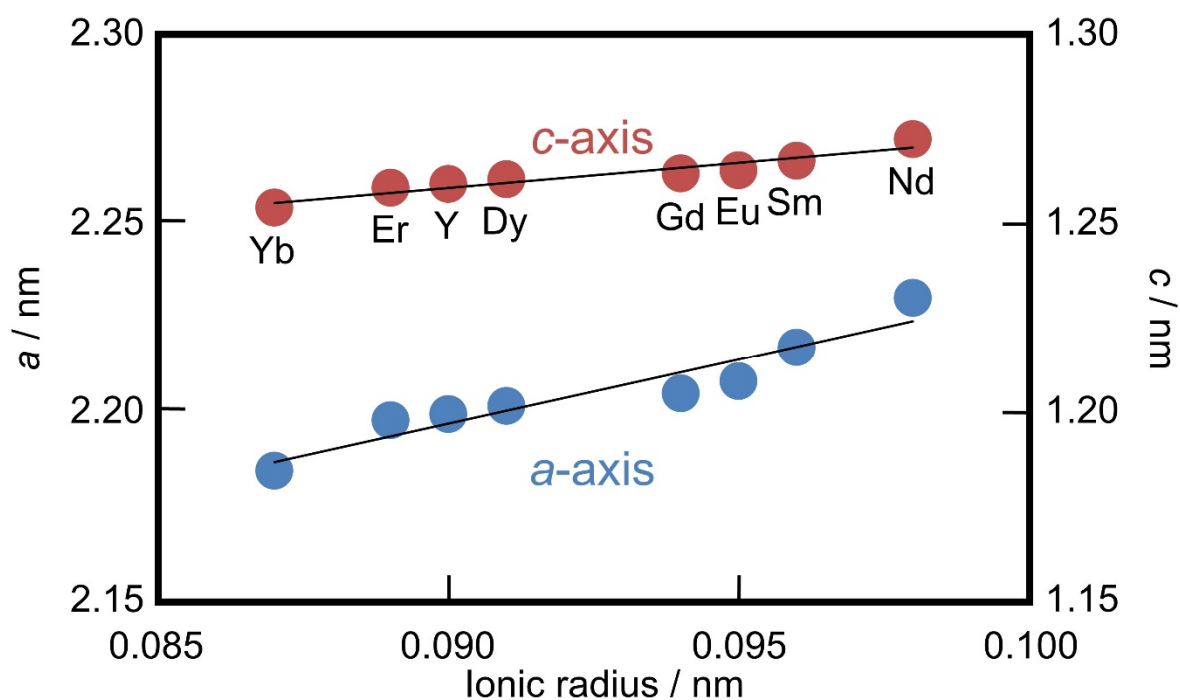


Fig. 3.12 Lattice constants of $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{R}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$) glass-ceramics.

Table 3.13 Lattice constants of $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{R}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$) glass-ceramics.

	$a = b / \text{nm}$	c / nm
$\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{Nd}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$	2.2305	1.2723
$\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$	2.2173	1.2667
$\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$	2.2083	1.2641
$\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$	2.2050	1.2633
$\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{Dy}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$	2.2017	1.2617
$\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$	2.1996	1.2605
$\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$	2.1979	1.2595
$\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{Yb}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$	2.1846	1.2543

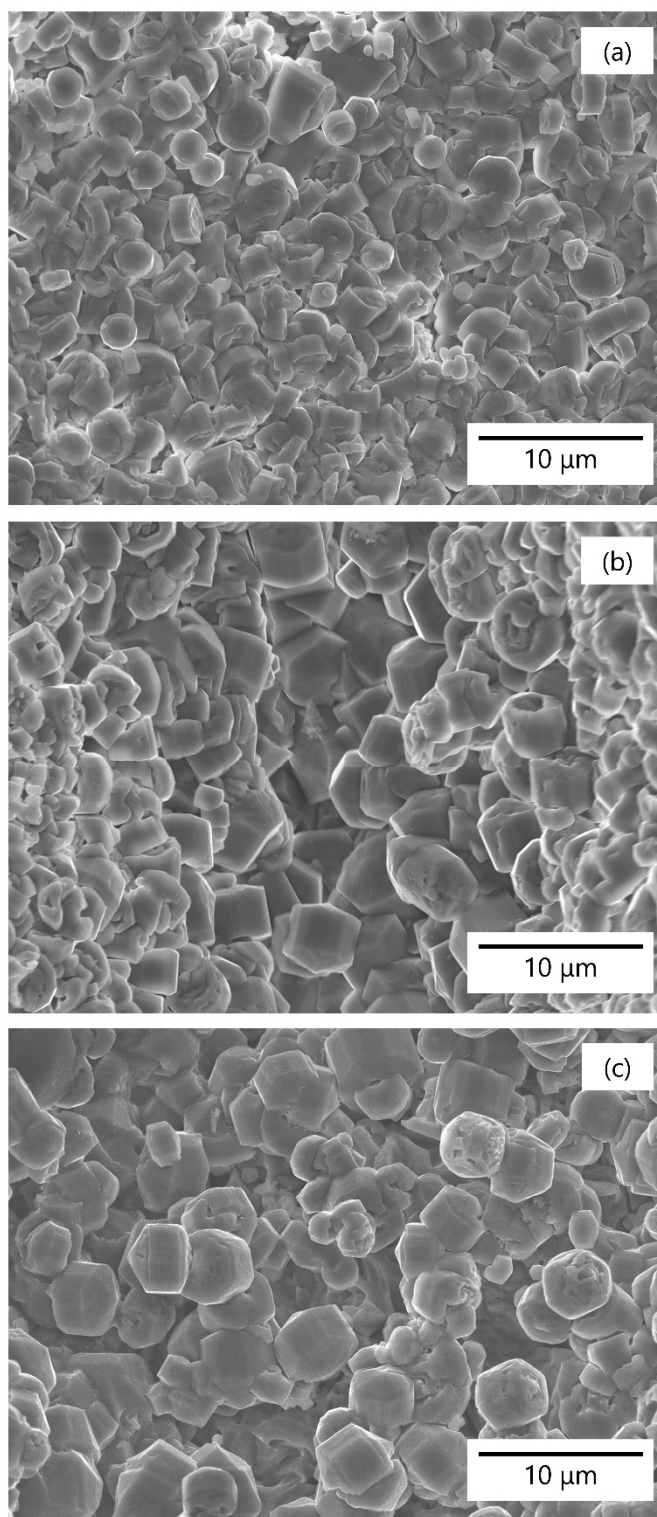


Fig. 3.13 SEM photographs of the microstructures of (a) $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$, (b) $\text{Na}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Si}_4\text{O}_{12}$, and (c) $\text{Na}_4\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ glass-ceramics.

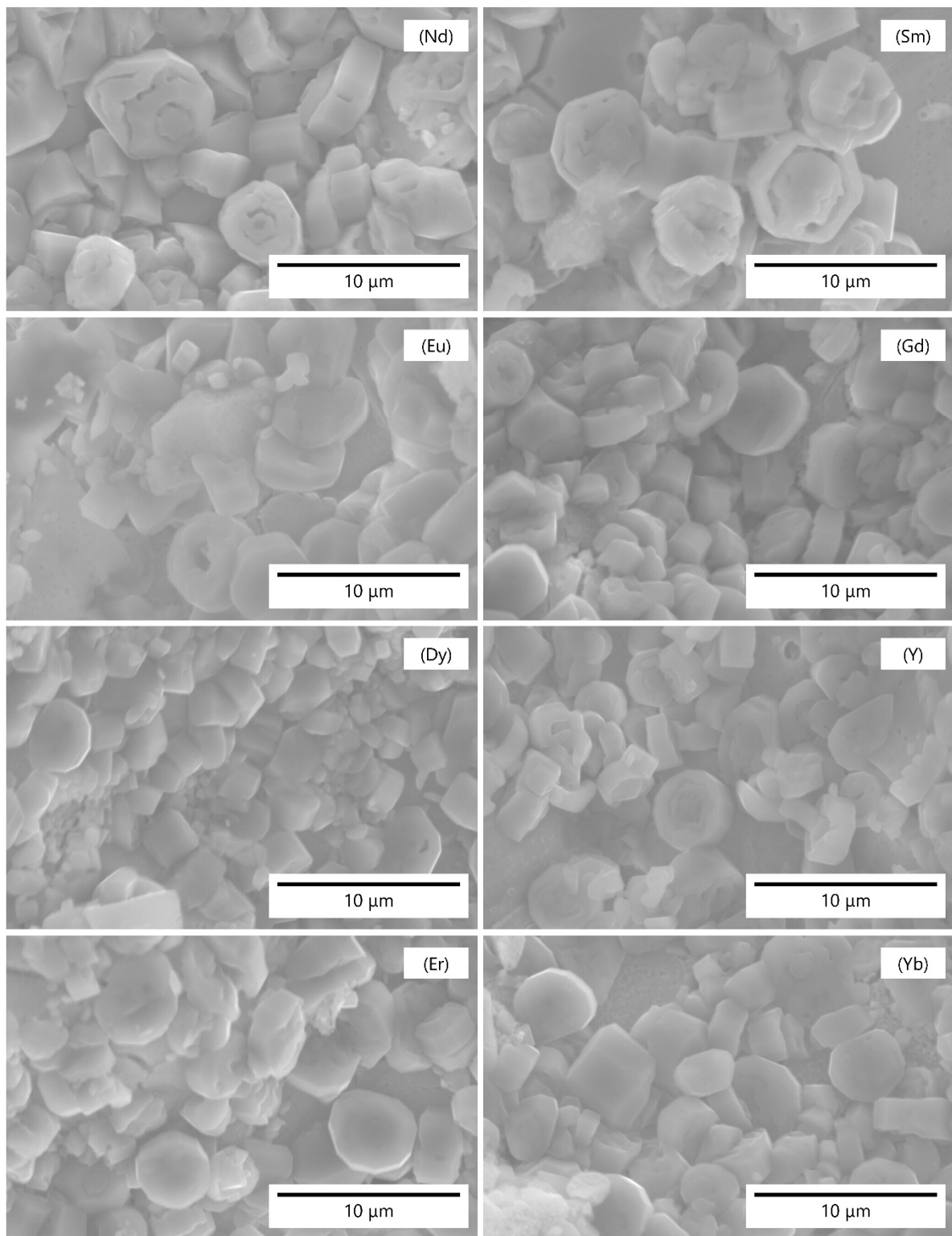


Fig. 3.14 SEM photographs of the microstructures of $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.5}\text{R}_{0.1}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$) glass-ceramics.

3.3.3 ガラスセラミックスのイオン伝導性評価

3 価の Y の一部をイオン半径の異なる希土類元素 R として Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb を置換する一般組成式 $\text{Na}_{3+3x-y}\text{Y}_{1-x-z}\text{R}_z\text{P}_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$ ($x=0.4, y=0.2, z=0.1$)、また同型の八面体構造を有する 3 価の Fe を 4 価の Zr に置換する一般組成式 $\text{Na}_{5-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ($x=0-1.0$) として作製したガラスセラミックスの交流二端子法による複素インピーダンス測定を行った。Na₅FeSi₄O₁₂、Na_{4.5}Fe_{0.5}Zr_{0.5}Si₄O₁₂、Na₄ZrSi₄O₁₂ ガラスセラミックスの複素インピーダンスプロットを Fig. 3.15 に示す。これからガラスセラミックスの全抵抗 R_T 、粒内抵抗 R_G 、粒界抵抗 R_{GB} を求め、伝導度 σ を算出し、アレニウスの式を用いて作成したアレニウスプロットを Fig. 3.16 に示す。算出した伝導度、アレニウスプロットの傾きから算出した伝導の活性化エネルギー E_a を Table 3.14 に示す。測定されたすべてのガラスセラミックにおいて測定された複素インピーダンスプロファイルは、低温で 2 つの半円で構成されており、実軸上の 2 つの交点は、それぞれ高周波数側の粒内抵抗 R_G と低周波数側の粒界抵抗 R_{GB} の抵抗に相当すると考え、全抵抗 R_T から伝導度 σ を算出した。全伝導度 σ_T は、300℃付近の高い温度では粒内伝導度 σ_G と近似しており、逆に室温付近では粒界伝導度 σ_{GB} と近似する結果となっている。この傾向は、Si サイトの置換効果を検討した第 2 章の Na₅FeSi₄O₁₂ および Na_{5.1}FeM_{0.1}Si_{3.9}O₁₂ (M=B, Al, Ga) ガラスセラミックスと同様の傾向で、Fig. 3.16 のアレニウスプロットからも読み取れる結果となっている。したがって、全伝導度 σ_T は粒内伝導度 σ_G または粒界伝導度 σ_{GB} との相関関係から、全伝導の活性化エネルギー E_{aT} において高温では粒内伝導度の活性化エネルギー E_{aG} 、低温では粒界伝導度の活性化エネルギー E_{aGB} に近似する結果と考えられる。また、Fig. 3.18 に Zr 置換量と伝導度 σ_T (R.T.)、 σ_T (300) と活性化エネルギー E_{aG} の関係を示す。室温と 300℃ともに Zr 置換量の増加に伴い伝導度も上昇した。また、活性化エネルギーにおいても、室温と 300℃ともに Zr 含有量の増加とともに減少した。また、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど高い伝導度を示した (Fig. 3.17)。したがって、Fe サイトへのイオン半径の大きい Zr 置換は、ガラスセラミックの伝導特性向上に効果的であることがわかり、Na₄ZrSi₄O₁₂ が最も伝導性の高い組成となった。Zr 置換によって格子定数が大きくなっていることから、N5 型結晶構造の a-b 面で SiO₄ 四面体の 12 員環に囲まれたキャリアイオンである Na⁺ の伝導パスが構造的に広がっていると考えられ、R サイトのイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸は拡大し、SiO₄ 四面体の 12 員環同士が離れ、その結果、伝導パスが拡大することが考えられる。

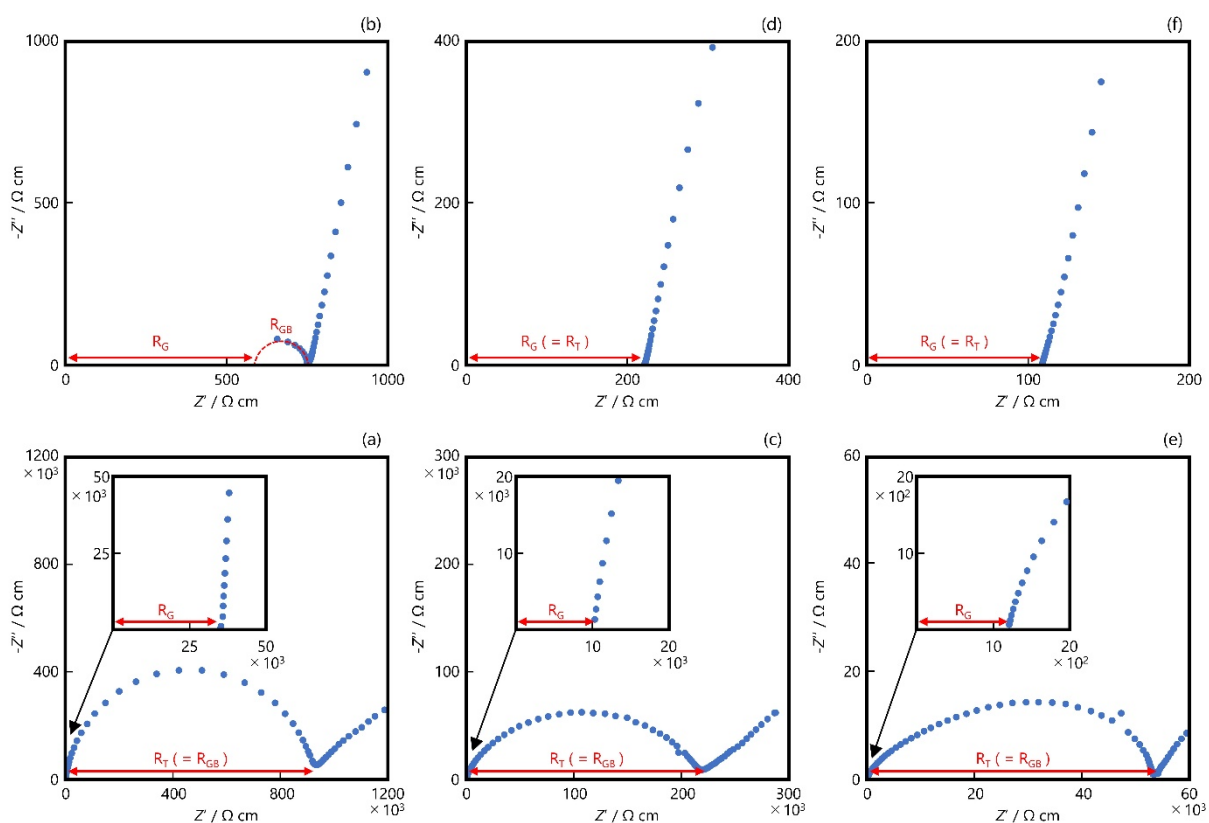


Fig. 3.15 Complex impedance diagrams for (a, b) $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$, (c, d) $\text{Na}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Si}_4\text{O}_{12}$, and (e, f) $\text{Na}_4\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ glass-ceramics at room temperature (a, c, e) and 300°C (b, d, f).

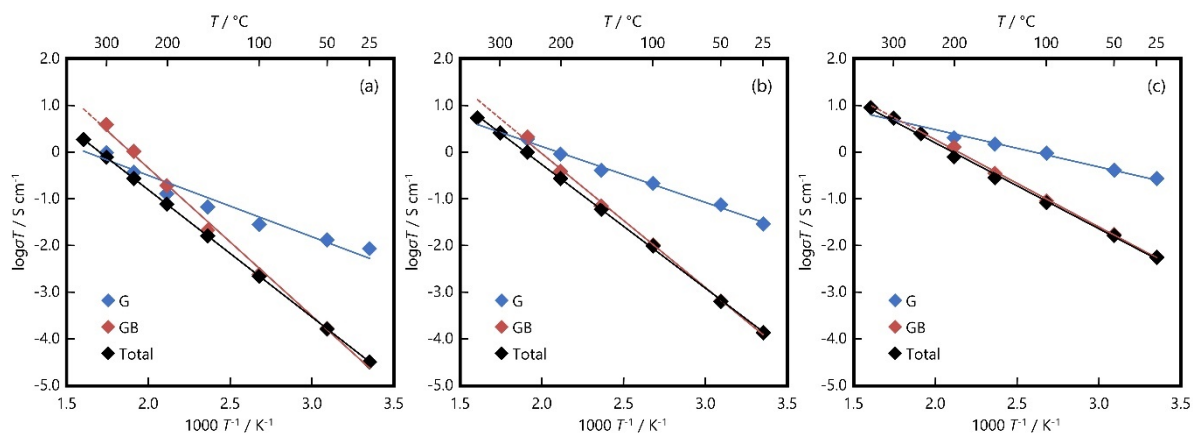
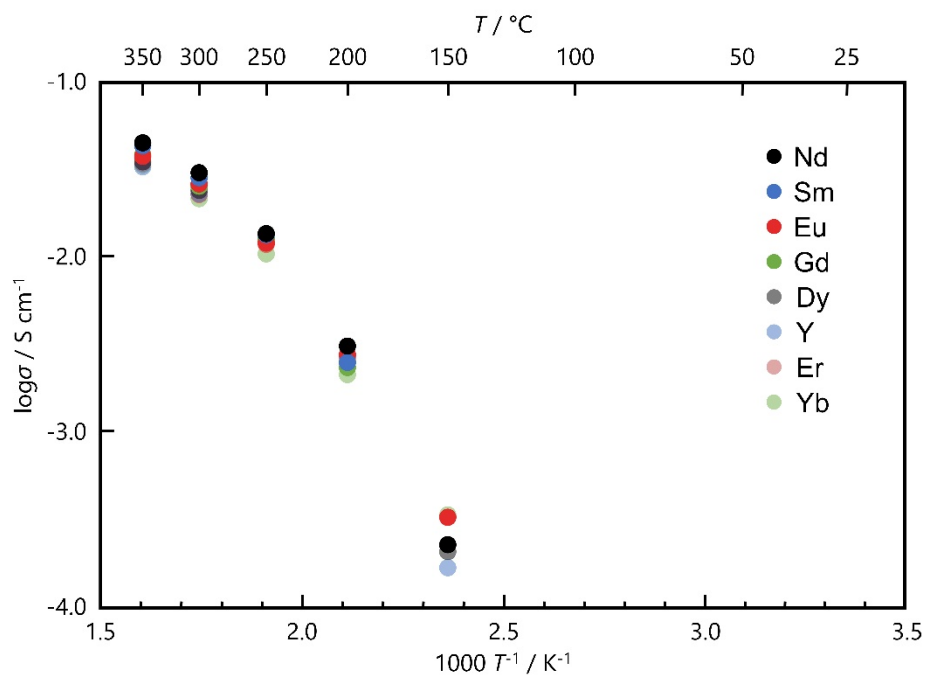


Fig. 3.16 Arrhenius plots for (a) $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$, (b) $\text{Na}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Si}_4\text{O}_{12}$, and (c) $\text{Na}_4\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ glass-ceramics.

Fig. 3.17 Arrhenius plots for Na_{4.0}Y_{0.5}R_{0.1}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ (R=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Er, Yb) glass-ceramics.Table 3.14 Conduction properties of Na₅FeSi₄O₁₂, Na_{4.5}Fe_{0.5}Zr_{0.5}Si₄O₁₂, and Na₄ZrSi₄O₁₂ glass-ceramics.

Temp. / °C	Na ₅ FeSi ₄ O ₁₂			Na _{4.5} Fe _{0.5} Zr _{0.5} Si ₄ O ₁₂			Na ₄ ZrSi ₄ O ₁₂		
	σ_T	σ_G	σ_{GB}	σ_T	σ_G	σ_{GB}	σ_T	σ_G	σ_{GB}
	/ S cm ⁻¹	/ S cm ⁻¹	/ S cm ⁻¹	/ S cm ⁻¹	/ S cm ⁻¹	/ S cm ⁻¹	/ S cm ⁻¹	/ S cm ⁻¹	/ S cm ⁻¹
R.T.	1.1×10 ⁻⁷	2.8×10 ⁻⁵	1.1×10 ⁻⁷	4.6×10 ⁻⁷	9.8×10 ⁻⁵	4.6×10 ⁻⁷	1.9×10 ⁻⁵	9.1×10 ⁻⁴	1.9×10 ⁻⁵
50	5.0×10 ⁻⁷	4.0×10 ⁻⁵	5.1×10 ⁻⁷	2.0×10 ⁻⁶	2.3×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁶	5.1×10 ⁻⁵	1.3×10 ⁻³	5.3×10 ⁻⁵
100	5.8×10 ⁻⁶	7.5×10 ⁻⁵	6.3×10 ⁻⁶	2.6×10 ⁻⁵	5.7×10 ⁻⁴	2.8×10 ⁻⁵	2.2×10 ⁻⁴	2.5×10 ⁻³	2.4×10 ⁻⁴
150	3.7×10 ⁻⁵	1.6×10 ⁻⁴	4.9×10 ⁻⁵	1.4×10 ⁻⁴	9.6×10 ⁻⁴	1.7×10 ⁻⁴	6.7×10 ⁻⁴	3.5×10 ⁻³	8.3×10 ⁻⁴
200	1.6×10 ⁻⁴	2.7×10 ⁻⁴	4.0×10 ⁻⁴	5.7×10 ⁻⁴	1.9×10 ⁻³	8.2×10 ⁻⁴	1.7×10 ⁻³	4.3×10 ⁻³	2.7×10 ⁻³
250	5.1×10 ⁻⁴	7.0×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻³	1.9×10 ⁻³	3.6×10 ⁻³	4.1×10 ⁻³	4.7×10 ⁻³	-	-
300	1.3×10 ⁻³	1.7×10 ⁻³	6.8×10 ⁻³	4.5×10 ⁻³	-	-	9.3×10 ⁻³	-	-
350	2.9×10 ⁻³	-	-	8.7×10 ⁻³	-	-	1.4×10 ⁻²	-	-
Ea / kJ mol ⁻¹	52.1	25.1	60.5	50.7	23.6	54.9	35.2	15.3	35.8

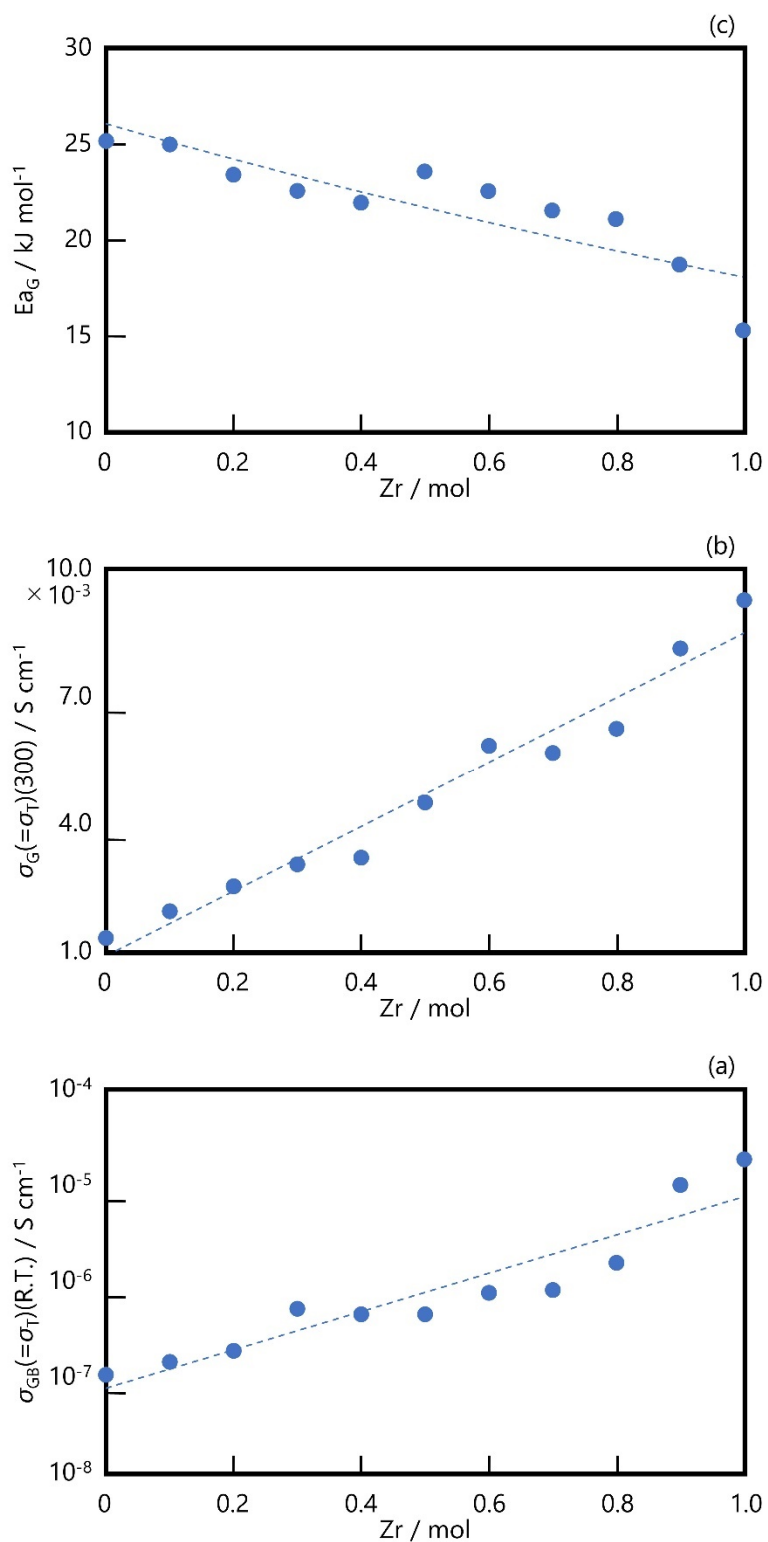


Fig. 3.18 Effects of Fe-substituting Zr element on ionic conductivities (a, b) and the activation energies (c) of $\text{Na}_{5-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ($x=0-1.0$) glass-ceramic, where the subscripts of T, G, and GB correspond to the total, grains, and grainboundaries.

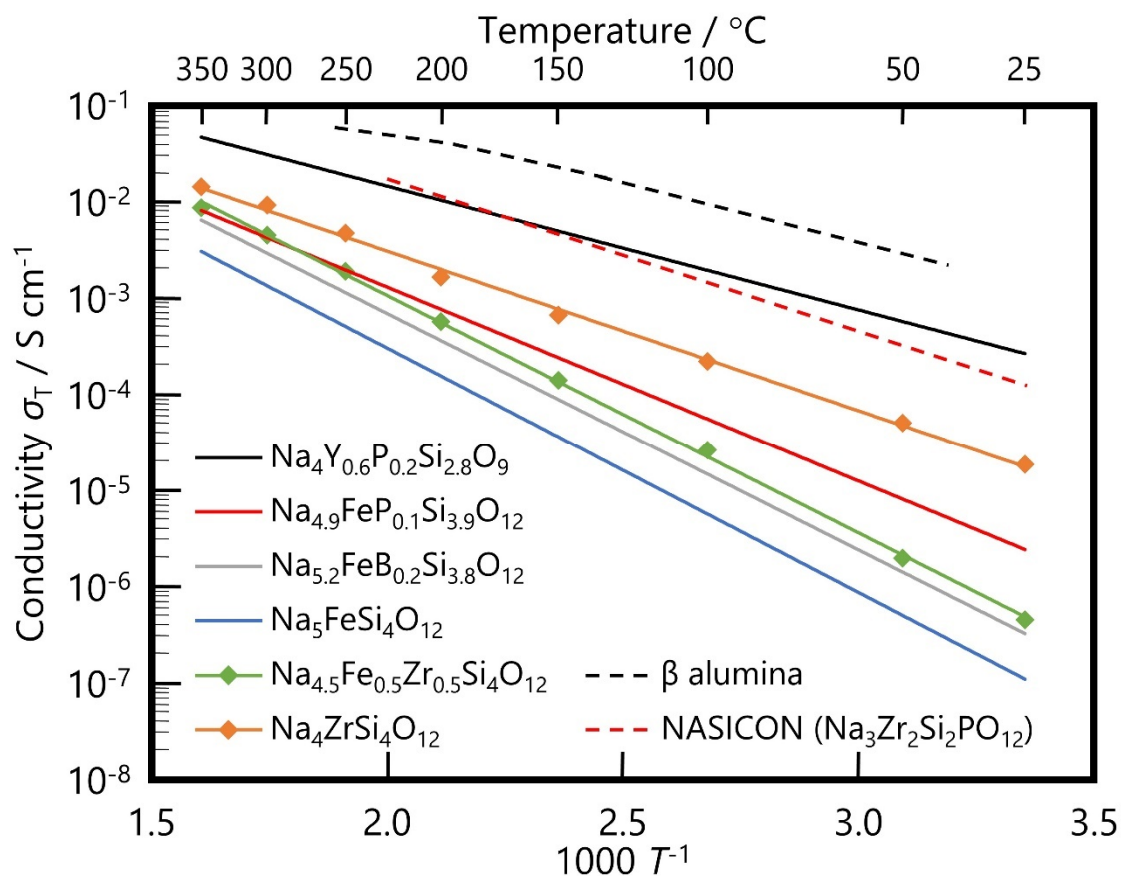


Fig. 3.19 Arrhenius plots of Na^+ conductivities developed in this study
Narpsio glass-ceramics and typical Na^+ conductors (β -alumina and
NASICON)

3.4 結論

Na₅YSi₄O₁₂ 型ガラスセラミックスの構成元素である YO₆ 八面体に着目した研究に関して、3 価の Y の一部をイオン半径の異なる希土類元素 Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb に置換、または同型の八面体構造を有する 3 価の Fe、4 価の Zr に置換することによって、イオン半径、価数の異なる元素で置換した N5 型単一相ガラスセラミックスを合成し、Y を置換する元素の違いによる影響を検討した。伝導度は、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど高い伝導度を示した。これは、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、伝導パスが広がるため高い伝導度を示したと考えられる。格子定数に関しては、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸と単位格子体積すべてが大きくなることが分かった。このことから、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸は広がり、SiO₄四面体の12員環同士が離れ、その結果、伝導パスが拡大することが考えられる。結晶成長の活性化エネルギーは、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ大きくなっていることが分かった。よって、結晶粒の大きさが、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、結晶粒が大きくなっていることが考えられる。

第4章 Na₅YSi₄O₁₂型ガラスセラミックスのイオン伝導に及ぼす結晶化条件の影響

4.1 緒言

結晶化温度・時間など結晶化熱処理を制御し、結晶粒や粒界など微構造に着目した研究に関して、幅広い N5 型生成範囲を持つ組成として希土類元素に Y、Si 置換元素として P を用いた系において、結晶化温度、時間を変化させ、結晶粒(核)の数、結晶粒のサイズを制御し、合成したガラスセラミックスの Na⁺伝導性に及ぼす微構造の影響を検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 使用試薬・装置

出発原料として Table 4.1 に示した試薬を使用し、使用した実験・分析装置を Table 4.2 に示した。Na₂CO₃、Y₂O₃、NH₄H₂PO₄、SiO₂を使用した。

Table 4.1 Experiment chemical reagent of starting materials.

Reagent	Chemical formula	Recital	
炭酸ナトリウム	Na ₂ CO ₃	和光純薬工業製	99.5%
酸化イットリウム	Y ₂ O ₃	和光純薬工業製	99.99%
リン酸二水素アンモニウム	NH ₄ H ₂ PO ₄	和光純薬工業製	98%
二酸化ケイ素	SiO ₂	和光純薬工業製	99.9%

Table 4.2 Equipments of experiment.

Equipments	Recital
電気炉	モトヤマ製 超高速昇温電気炉
マッフル炉	ヤマト科学製 電気炉 FO200
粉末 X 線回折(XRD)	リガク製 MiniFlex II
示差熱分析(DTA)	リガク製 Thermoplus EVO2(TG8121)
一軸加圧成型機	ENERPAC 製, HYDRAULIC PRESS WPM-20
冷間等方圧プレス機	ネスビーエーシステム製 CPP25-200
ダイヤモンドカッター	BUEHLER 製 ISOMET
研磨機	SOUTH BAY TECHNOLOGY 製 小型試料研磨装置 SBT900
イオンコーター	サンヨー電子製 QUICK COOL COATER SC-701C-MC 型 Solartron Analytical 製 1260A Impedance Analyzer
伝導度測定	Solartron Analytical 製 1296A Dielectric Interface System NORECS 製 ProboStat 超高温サンプルホルダ
伝導度測定用管状炉	東陽テクニカ製 超高温加熱炉制御システム UHT-Z2-1200
イオン輸率測定	北斗電工製 ポテンショスタット/ガルバナスタット HABF5001
走査型電子顕微鏡(SEM)	HITACHI 製 S-2380N Scanning Electron Microscope
カーボンコーター	真空デバイス製 VC-100 CARBON COATER

4.2.2 ガラスセラミックスの合成

ガラスの作製には溶融急冷法を用いた。出発原料として Na_2CO_3 、 Y_2O_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 SiO_2 を用いた。一般組成式は $\text{Na}_{3+3x-y}\text{Y}_{1-x}\text{P}_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$ とし、これらの一般組成式に基づき出発試薬を目的とする配合比で秤量し、磁製乳鉢で粉碎・混合した。

この混合粉末原料を Pt るつぼに入れ、原料中の NH_4 を取り除くために、電気炉中 400°C で 30 分、 CO_2 を取り除くために 900°C で 30 分仮焼した。仮焼後、電気炉をそのまま昇温させて、 1350°C で融液を熱対流させて十分に混合させるために 1 時間保持し、溶融した。溶融後、融液の入った Pt るつぼを電気炉から取り出し、大気中室温で円筒状のグラファイト型(内径 12mm、高さ 50mm)に流し出し、急冷させてバルク状ガラスを得た。しかし、溶融状態のガラスを急冷すると、ガラス試料は全体が均一に冷却されないため、まず表面の温度が下がりガラス転移点以下になる。このため表面で圧縮応力が、内部で引っ張り応力が生じて部分的な収縮率の違いから歪を発生し、試料の内部や表面に亀裂が発生、あるいは試料が完全に割れることがある。このような状態では実用性に問題が残るだけでなく、伝導度測定において悪い影響を及ぼす。これを緩和するためには徐冷操作を行い、一定の温度区間内でゆっくりと温度を下げる必要があるとされる。これらを防ぐためにアニーリングを行った。アニーリングは、バルク状のガラス試料をあらかじめ電気炉で加温しておいたガラスウールをのせたアルミナるつぼのフタに置き、素早くガラス転移温度より $20\sim 30^\circ\text{C}$ 低い温度に設定した電気炉に移し、3 時間保持し、その後室温まで放冷し、バルク状ガラスを得た。

得られたガラス試料の結晶化を行った。ガラスの結晶化は、結晶核の生成とその後の核の成長の二つの過程で起こる。そのため、結晶化は二段階で行った。まず一段目の結晶核生成は一般にガラス転移点 T_g の $30\sim 50^\circ\text{C}$ 以上の温度、あるいは結晶化温度 T_c の $100^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 以下の温度で最も頻繁に起こるとされている。そこで DTA 測定の結果より核生成温度 T_i 、核成長温度 T_u を設定し、それぞれの温度で熱処理を行い、ガラスセラミックスを得た。得られたガラスセラミックスは急激な温度変化による亀裂を防ぐために、電気炉内の温度が室温になるまで放冷してから取り出した。

4.2.3 ガラスセラミックスの評価

作製したガラス試料の非晶質状態の確認と結晶化ガラスの生成結晶相を同定するために X 線回折(XRD)測定を行った。リガク製 MiniFlex II によって X 線回折測定を行った。Table 4.3 に XRD の測定条件を示す。

Table 4.3 Measurement condition of XRD.

Start angle(deg.)	10
Stop angle(deg.)	50
X-ray generator(kW)	0.45
Target(Å)	1.54056(CuKα)
Voltage(kV)	30
Current(mA)	15
Sampling width(deg.)	0.020
Scanning speed(deg./min)	4.000
Measuring method	Normal
Divergence slit(°)	1.25
Scattering slit(°)	1.25
Receiving slit(mm)	0.3

結晶化における熱処理条件を設定するために、ガラス転移点(T_g)、結晶化温度(T_c)、融点(T_m)の確認、結晶化温度から結晶成長の活性化エネルギーを算出するため、作製したガラス試料の示差熱分析(DTA)測定を行った。リガク製熱分析装置 Thermoplus EVO2(TG8121)によって示差熱分析を行った。Table 4.4 に DTA の測定条件を示す。

Table 4.4 Measurement condition of DTA.

Sample pan	Pt
Sample weight(mg)	20.0
Standard sample	α -Al ₂ O ₃
Atmosphere	Air
Heating rate(°C/min)	10
Sampling interval(sec.)	1.0

作製したガラスセラミックスは BUEHLER 製ダイヤモンドカッターを用いて、厚さ約 2.0mm になるように切断した。切断した試料を小型試料研磨機 SBT900、研磨紙(#320、600、1200)で純水を用いて表面を研磨後、純水で洗浄・乾燥させて、ノギスを用いて試料の寸法(直径 D 、厚さ T)を測った。寸法測定後の試料の側面にメンディングテープを貼り付け、ブロッキング電極として、サンヨー電子製 QUICK COOL COATER SC-701C-MC 型イオンコーターを用いて試料の両面に Au を 150nm 蒸着させた(Fig. 4.1)。

伝導度測定には、Solartron Analytical 製 1260A Impedance Analyzer、1296A Dielectric Interface System を用い、交流二端子法による複素インピーダンス測定を行った。Table 4.5 に伝導度測定の測定条件を示す。測定用試料を NORECS 製 ProboStat 超高温サンプルホルダに取り付け、東陽テクニカ製超高温加熱炉制御システム UHT-Z2-1200 内に組み付けた。測定周波数を 10mHz から 32MHz の範囲で周波数を掃引し伝導度測定を行った。測定温度は 25、50、100、150、200、250、300、350℃で測定した。昇温速度 5℃/min で昇温し、各温度で 30 分間ほど保持し、複素インピーダンス測定を行った。

Table 4.5 Measurement condition of conductivity.

DC Level (V)	0
AC Level (V)	0.3
Frequency mode	Sweep
Frequency (Hz)	0.01~32000000
Frequency Sweep mode	10 point (Log sweep)
Auto integration mode	OFF
Integration period	1 seconds
Reference mode	Normal
Voltage range	Auto
Min Current range (V/pA)	1
Measurement temp.(℃)	25, 50, 100,150, 200, 250, 300, 350

今回作製した試料はガラスセラミックスである。ガラスセラミックスには電極界面の抵抗、粒界抵抗、粒内抵抗の三つが存在する(Fig. 4.1)。これらを考慮すると、Fig. 4.2 に示した等価回路が想定される。この等価回路は粒内(結晶内)抵抗 R_G および電極界面抵抗 R_E とその容量 C_E 、粒界抵抗 R_{GB} とその容量 C_{GB} で構成されている。この等価回路から得られるインピーダンスプロットを用いて試料の全抵抗、粒内抵抗、粒界抵抗を求め、測定試料のサイズで補正した各比抵抗から伝導度を算出した。複素インピーダンスプロットより求めた試料の抵抗値から、次式によって試料の比抵抗と伝導度を求めた。

$$R = \rho \times \frac{T}{S} \quad (4.1)$$

$$\rho = R \times \frac{S}{T} \quad (4.2)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4.3)$$

R : 試料の抵抗値(Ω)

ρ : 試料の比抵抗($\Omega \text{ cm}$)

S : 試料の電極面の面積(cm^2)

T : 試料の厚さ(cm)

σ : 試料の伝導度(S cm^{-1})

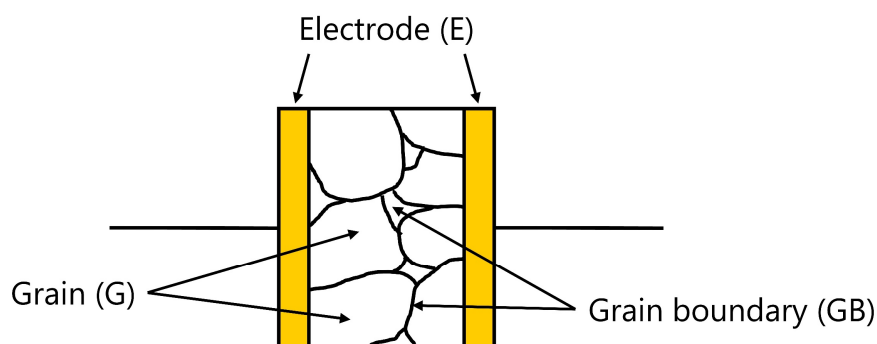


Fig. 4.1 Model of the glass-ceramic specimen.

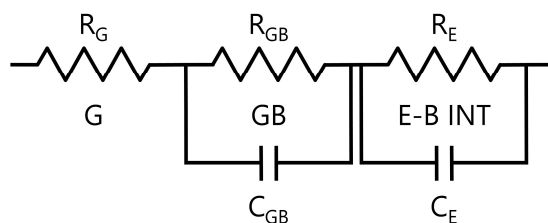


Fig. 4.2 Equivalent circuit employed for the admittance analysis. E-B INT, GB, and G represent the electrode-bulk interface, grain-boundaries and grains, respectively, and (R_E, C_E) , (R_{GB}, C_{GB}) , and R_G are their resistances and capacitances.

試料の伝導性は温度に強く依存し、一般にセラミックスは温度の上昇とともに伝導度 σ が増大（抵抗率が減少）する。温度依存性を示すファクターとして活性化エネルギー E_a がある。試料の伝導度から、その活性化エネルギーを算出した。アレニウスの式を用いてアレニウスプロットを作製し、その傾きから伝導の活性化エネルギーを求めた。

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.4)$$

σ : 試料の伝導度

T : 絶対温度

A : 頻度因子

E_a : 活性化エネルギー

R : 気体定数

両辺を常用対数にとると、以下のように表すことができる。

$$\log \sigma T = \log A - \left(\frac{E_a}{2.303RT}\right) \quad (4.5)$$

この式より、横軸に絶対温度の逆数 $\left(\frac{1}{T}\right)$ 、縦軸に伝導度と絶対温度積の対数 $(\log \sigma T)$ をとることで、アレニウスプロットが得られ、その傾き $\left(\frac{E_a}{R}\right)$ より伝導の活性化エネルギーを求めることができる。

ガラスセラミックスの生成結晶相の微細構造について走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。観察には日本電子製電界放出型走査型電子顕微鏡 JSM-6701F を用いた。観察用の結晶化ガラス試料は、5%フッ化水素 (HF) 水溶液中で 5~10 秒間ケミカルエッチングを行った。エッチングした試料を SEM 台にのせて、真空デバイス製 VC-100 CARBON COATER によってカーボンコーティングを行い観察した。Table 4.6 に SEM の観察条件を示す。

Table 4.6 Measurement condition of SEM.

Voltage(kV)	3
Current(mA)	10
Working distance(mm)	8
Sputter target	Carbon

4.3 実験結果および考察

4.3.1 ガラスセラミックスの結晶相と微細構造の特性評価

一般組成式 $\text{Na}_{3+3x-y}\text{Y}_{1-x}\text{P}_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$ において $x=0.4$ 、 $y=0.2$ としてガラスを作製した。作製したガラスを核生成温度 600℃、核成長温度 900～1100℃で結晶化させた(以下、本章では核成長温度のことを結晶化温度という)。Fig. 4.3 に結晶化温度 900～1100℃で結晶化した結晶化ガラスの XRD パターンを示した。結晶化温度 900～1100℃で結晶化したものすべてにおいて、N5 型単一相が得られた。

また、一般組成式 $\text{Na}_{3+3x-y}\text{Y}_{1-x}\text{P}_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$ において $x=0.4$ 、 $y=0.2$ として作製したガラスを核生成温度 600℃、核成長温度 900℃で結晶化させた。今回は微構造の影響を検討するため、核生成時間を 0～200h と変化させ、結晶粒(核)の数を制御し、結晶化ガラスを得た。Fig. 4.4 に核生成時間を 0～200h と変化させ結晶化した結晶化ガラスの XRD パターンを示した。核生成時間を 0～200h と変化させて、それぞれ核成長時間を 5h で結晶化した結晶化ガラスすべてにおいて、N5 型単一相の結晶相が得られた。

同様に、一般組成式 $\text{Na}_{3+3x-y}\text{Y}_{1-x}\text{P}_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$ において $x=0.4$ 、 $y=0.2$ として作製したガラスを核生成温度 600℃、核成長温度 900℃で結晶化させた。今回は微構造の影響を検討するため、核成長時間 5～200h と変化させ、結晶粒のサイズを制御し、結晶化ガラスを得た。Fig. 4.5 に核成長時間 5～200h と変化させ結晶化した結晶化ガラスの XRD パターンを示した。核成長時間を 5～200h でそれぞれ結晶化した結晶化ガラスすべてにおいて、N5 型単一相の結晶相が得られた。

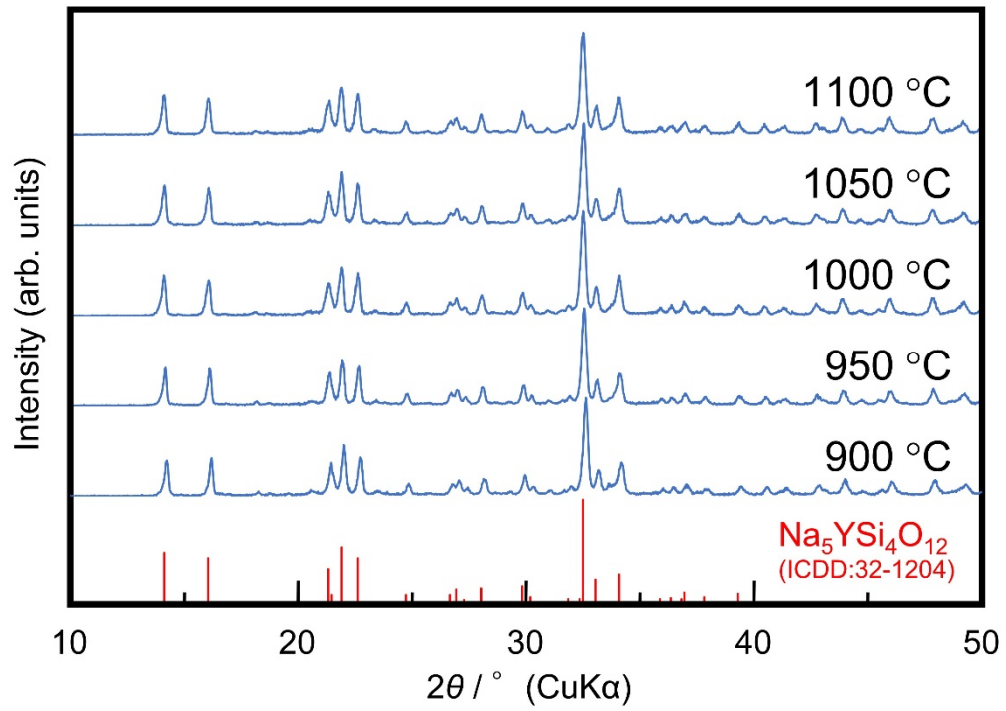


Fig. 4.3 X-ray diffraction patterns of $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 900-1100°C for 5h.

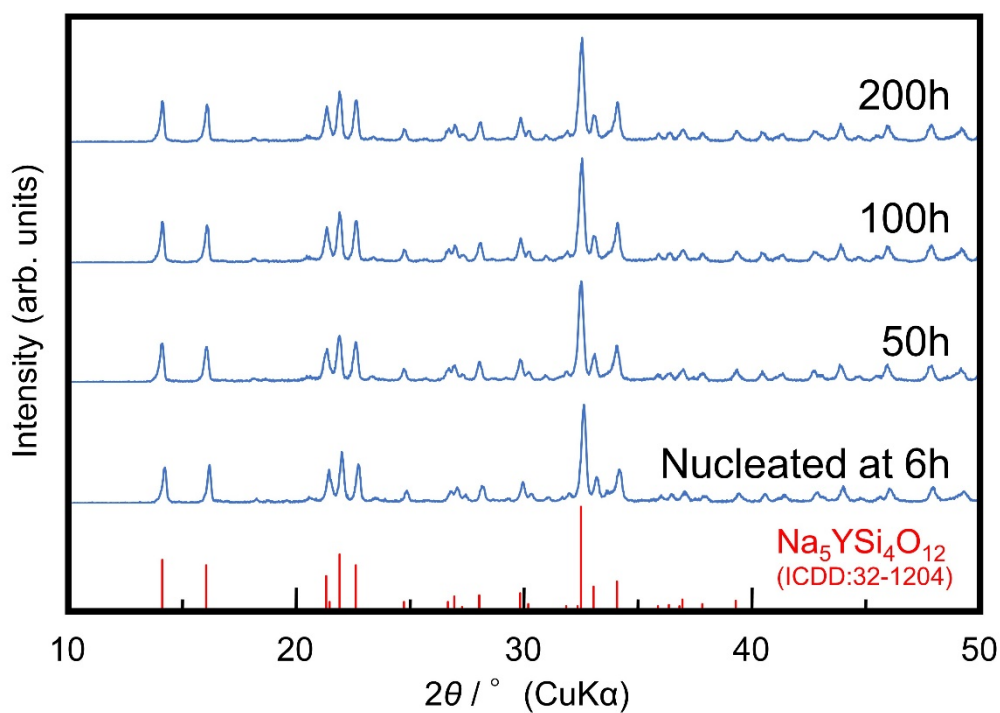


Fig. 4.4 X-ray diffraction patterns of $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics nucleated at 600°C for 5-200h.

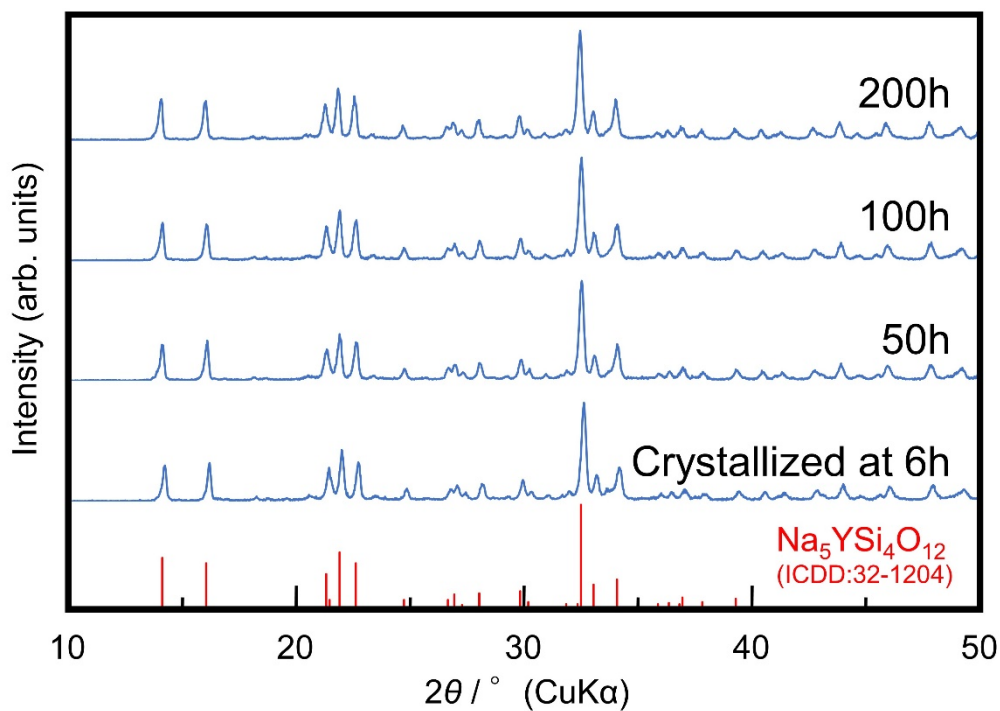


Fig. 4.5 X-ray diffraction patterns of $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 900°C for 5-200h.

核生成温度 600℃、核成長温度 900℃で微構造の影響を検討するため、核生成時間を 0～200h と変化させ、結晶粒(核)の数を制御し、結晶化した結晶化ガラスの SEM 像を Fig. 4.6 に示した。これらのすべてにおいて N5 型特有の六角板状の結晶粒が観察された。

SEM による微構造の観察において、核生成時間が長くなるほど、多くの核は生成しているが、結晶粒の大きさは変化がない、もしくは小さくなっていることが分かった。このことから、核生成時間が長くなるほど、多くの核は生成しているが、それに伴い、結晶粒の成長が妨げられるほど、緻密な結晶体になり、粒界成分であるガラスマトリックス相が減少していると考えられる。このことより、核生成時間が長くなるほど、伝導度が顕著に減少していると考えられる。

同様に、核生成温度 600℃、核成長温度 900℃で微構造の影響を検討するため、核成長時間 5～200h と変化させ、結晶粒のサイズを制御し結晶化した結晶化ガラスの SEM 像を Fig. 4.7 に示した。これらのすべてにおいて N5 型特有の六角板状の結晶粒が観察された。

SEM による微構造の観察において、核成長時間が長くなるほど、結晶粒の大きさは大きくなっていることが分かった。それに伴い、粒界のガラスマトリックス相が減少していると考えられる。このことから、核成長時間が長いほど、結晶粒が大きく成長し、粒内の伝導度が増加している。それに伴い、粒界のガラスマトリックス相が減少し、粒界の伝導度は減少していると考えられる。

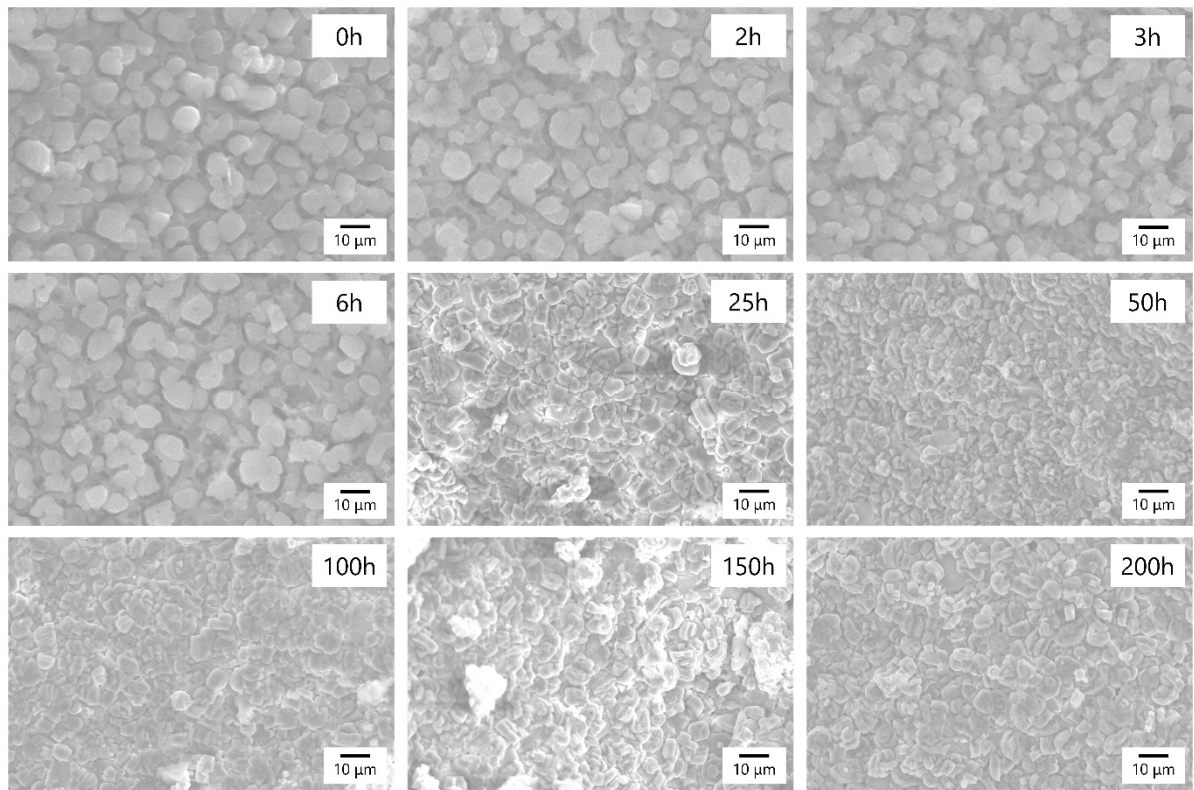


Fig. 4.6 SEM photographs of $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics nucleated at 600°C for 5-200h.

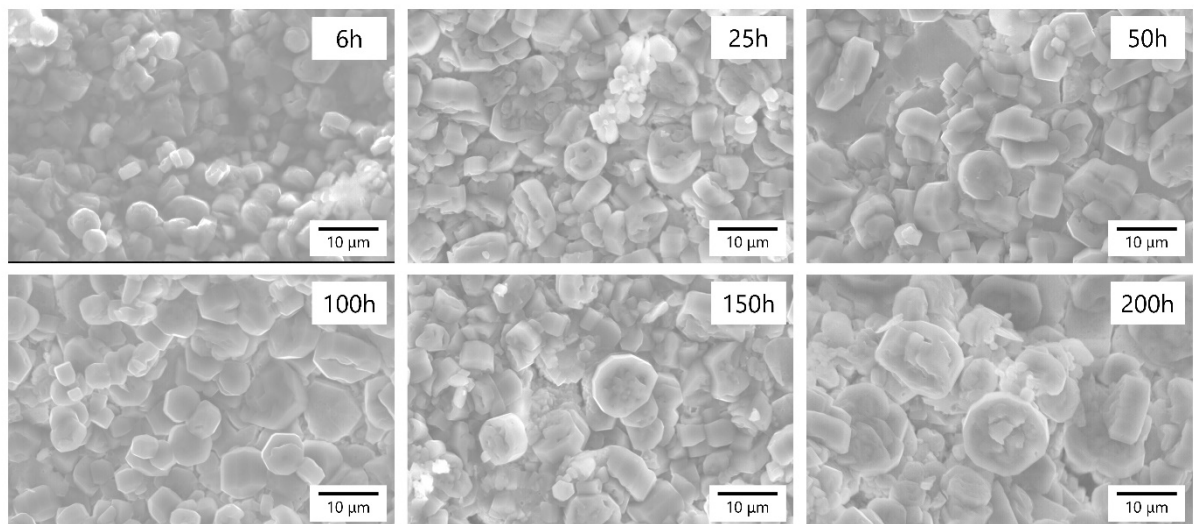


Fig. 4.7 SEM photographs of $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 900°C for 5-200h.

4.3.2 ガラスセラミックスのイオン伝導性評価

結晶化温度 900℃で結晶化した Na_{4.0}Y_{0.6}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ 結晶化ガラスの複素インピーダンス測定を行い、これから試料の全抵抗 (R_{Total})、粒内抵抗 (R_G)、粒界抵抗 (R_{GB}) を求め、伝導度 (σ) を算出した。また、アレニウスの式を用いて作成したアレニウスプロットを Fig. 4.8~4.12 に示した。このアレニウスプロットの傾きから伝導の活性化エネルギーを算出した。結晶化温度 900~1100℃で結晶化した Na_{4.0}Y_{0.6}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ 結晶化ガラスの 300℃における伝導度、活性化エネルギーを Table 4.7 に示した。結晶化温度 900℃の 300℃での伝導度は $2.31 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化エネルギーは 31.8 kJ mol^{-1} の値を示した。

Fig. 4.8~4.12 に示したアレニウスプロットにおいて、粒界 (GB) の伝導度が粒内 (G) と比べて非常に大きくなっている。これは測定試料の粒内と粒界の体積分率が大きく違うためである。結晶化ガラスの結晶化度は約 90~95% であり、そのため試料中には粒界部分はわずかしかな存在しない。しかし伝導度の算出において、ペレット状にした測定試料のサイズで補正を行った。そのため、わずかしかな存在しない粒界部分の伝導度が大きくなって表れることとなった。しかしわずかしかな存在しない粒界の伝導度が向上することでアレニウスプロットの円弧が一つとなり、試料の全伝導度が上昇している。このことから、この試料の伝導性には粒界のガラスマトリックス相が大きく寄与していると言える。一般的に結晶のサイズが大きいほど、伝導性は向上するとされているが、結晶を大きく成長させることで結晶化度が高くなり、粒界のガラスマトリックス相が減少し、伝導性が向上するかは定かではない。結晶のサイズと結晶化度を制御し、最適な結晶化熱処理条件を検討することで、伝導性の向上を計ることが可能であると言える。

また、粒界の組成や構造は明らかにされていない。これまでの研究から、結晶化を行わず、ガラス状態で伝導度を測定しても、高い伝導性が得られないことがわかっている。つまりガラスを作製する段階での仕込みの組成と粒界の組成は異なるものであると言える。また、N3、N9 型の粒界 (GB) の伝導度は低いことから、N5 型の粒界は特殊であると考えられる。このように、未知な粒界の組成や構造について詳細な検討を行うことで、より高い伝導性を示すナトリウムイオン伝導体が得られると考えられる。

結晶化温度 900~1100℃で結晶化した結晶化ガラスの伝導度を比較した。300℃での伝導度は結晶化温度 900℃が $2.31 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 、1000℃が $1.72 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 、1100℃が $1.57 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ となった。

結晶化温度が最も低いほうが、最も高い伝導度を示し、結晶化温度が高くなるにつれ、伝導度は低くなっていった。同様に、活性化エネルギーも結晶化温度が最も低いほうが、最も低い活性

化エネルギーを示し、結晶化温度が高くなるにつれ、活性化エネルギーは高くなっていった。これは粒界成分であるガラスマトリックス相が低温で結晶化するほど多く生成していて、高温で結晶化することによって生成速度が遅くなっている可能性が考えられる。

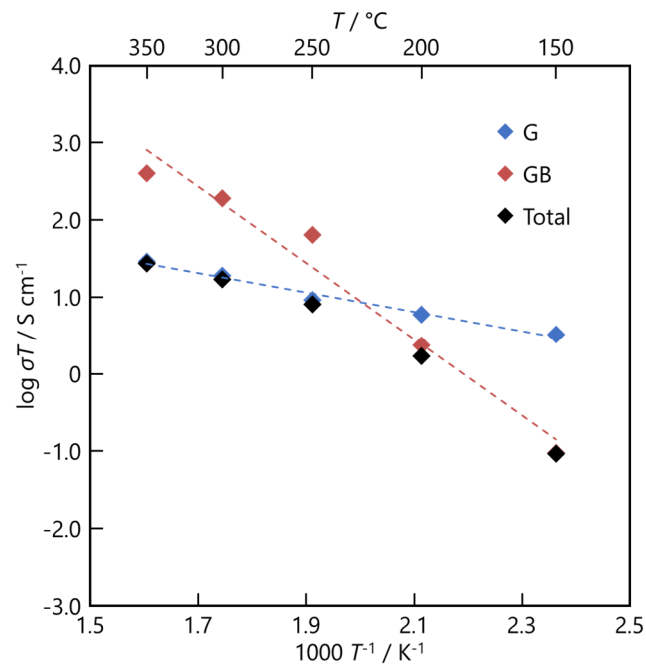


Fig. 4.8 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 900°C for 5h.

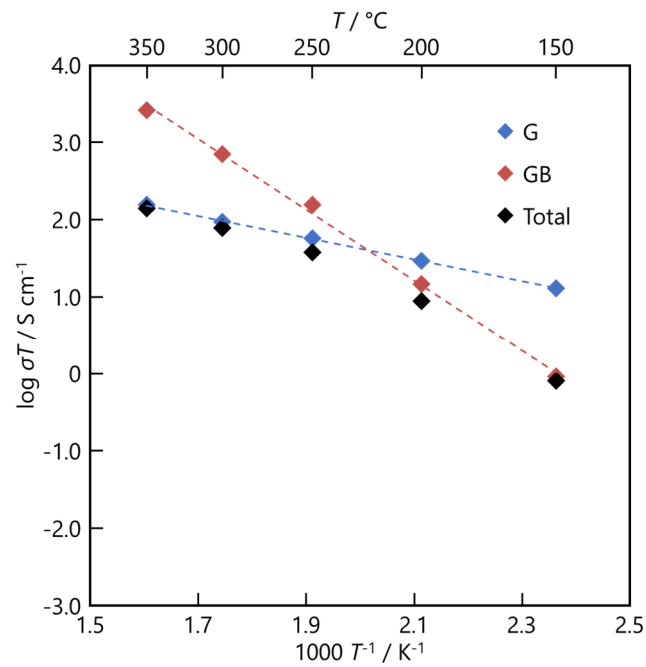


Fig. 4.9 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 950°C for 5h.

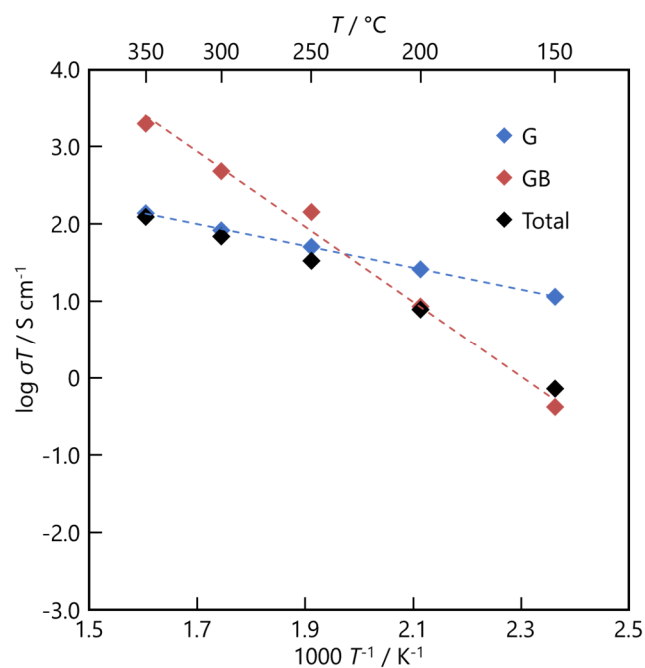


Fig. 4.10 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 1000°C for 5h.

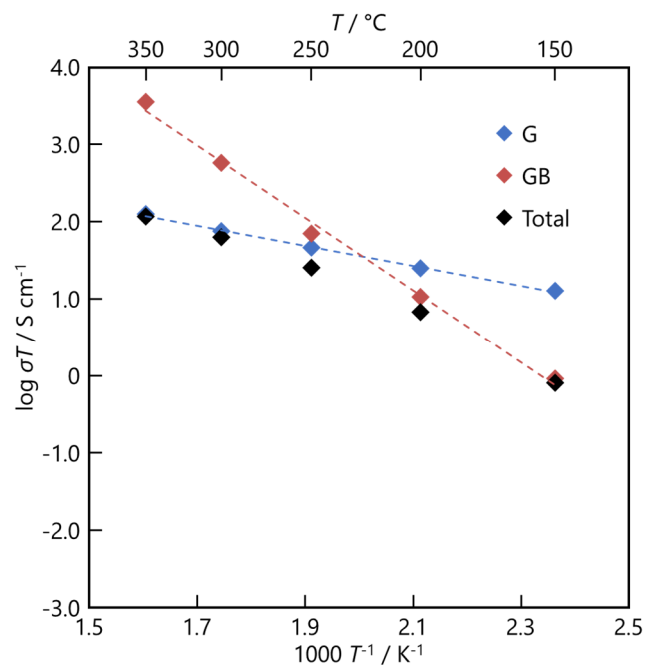


Fig. 4.11 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 1050°C for 5h.

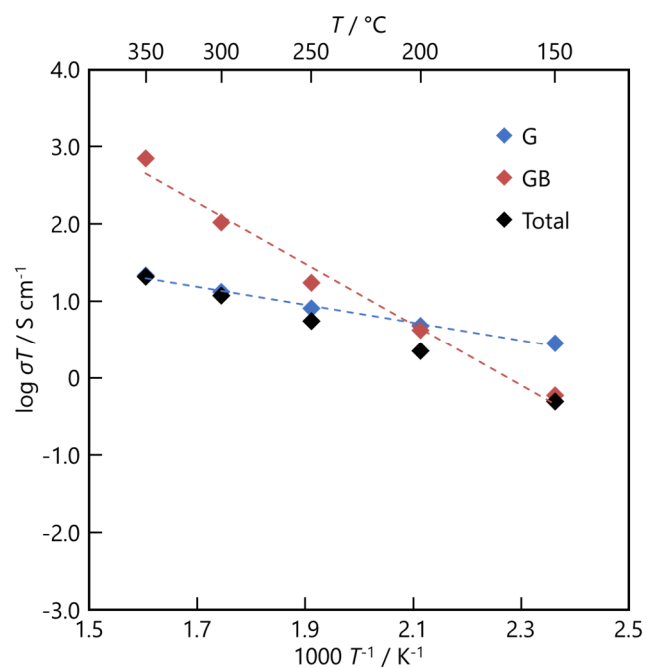


Fig. 4.12 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 1100°C for 5h.

Table 4.7 Conduction properties of Na_{4.0}Y_{0.6}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ glass-ceramics
crystallized at 900-1100°C for 5h.

Crystal growth temp. / °C	900	950	1000	1050	1100
σ_{300} G / $\times 10^{-2}$ S cm ⁻¹	2.54	2.32	2.14	1.92	1.77
GB / $\times 10^{-2}$ S cm ⁻¹	25.7	13.0	8.86	11.0	14.1
T / $\times 10^{-2}$ S cm ⁻¹	2.31	1.97	1.72	1.63	1.57
Ea / kJ mol ⁻¹	31.8	32.1	35.0	36.0	36.3

σ_{300} : conductivity at 300°C , Ea : activation energy (G:grain, GB:grain boundary, T:total)

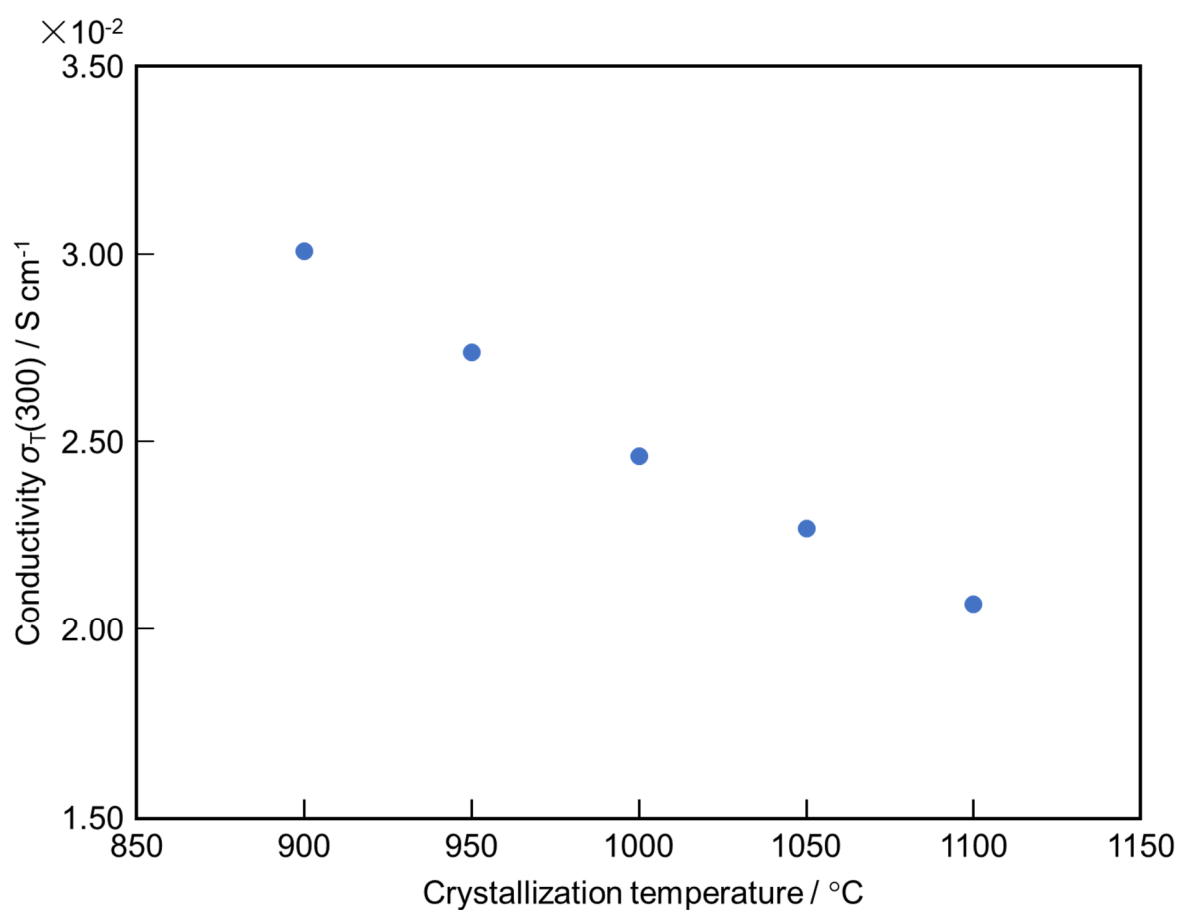


Fig. 4.13 Conductivity at 300°C of Na_{4.0}Y_{0.6}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ glass-ceramics
crystallized at 900-1100°C for 5h.

核生成温度 600℃、核成長温度 900℃で微構造の影響を検討するため、核生成時間を 0～200h と変化させ、結晶粒(核)の数を制御し、結晶化した Na_{4.0}Y_{0.6}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ 結晶化ガラスの複素インピーダンス測定を行い、これから試料の全抵抗(R_{Total})、粒内抵抗(R_G)、粒界抵抗(R_{GB})を求め、伝導度(σ)を算出した。また、アレニウスの式を用いて作成したアレニウスプロットを Fig.4.14～4.22 に示した。このアレニウスプロットの傾きから伝導の活性化エネルギーを算出した。核生成時間を 0～200h で結晶化した Na_{4.0}Y_{0.6}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ 結晶化ガラスの伝導度を Table 4.8 に示した。核生成時間 0h の 300℃での伝導度は $3.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の値を示した。

Fig.4.14～4.22 に示したアレニウスプロットにおいて、粒界(GB)の伝導度が粒内(G)と比べて非常に大きくなっている。これは測定試料の粒内と粒界の体積分率が大きく違うためである。YP25-5 結晶化ガラスの結晶化度は約 90～95%である。そのため試料中には粒界部分はわずかしかな存在しない。しかし伝導度の算出において、ペレット状にした測定試料のサイズで補正を行った。そのため、わずかしかな存在しない粒界部分の伝導度が大きくなって表れることとなった。しかしわずかしかな存在しない粒界の伝導度が向上することでアレニウスプロットの円弧が一つとなり、試料の全伝導度が上昇している。このことから、この試料の伝導性には粒界のガラスマトリックス相が大きく寄与していると言える。

核生成温度 600℃、核成長温度 900℃で微構造の影響を検討するため、核生成時間を 0～200h と変化させ、結晶粒(核)の数を制御し、結晶化した結晶化ガラスの伝導度を比較した。核生成時間の違いにおける伝導度の比較を Table 4.8、Fig. 4.23～4.25 に示した。

核生成時間が短い 0～3hが高い伝導度を示し、核生成時間が長くなるにつれ、伝導度は低くなっていった。この結果より、同じ N5 型の結晶相において、核生成時間が長くなるにつれて伝導度が減少していることが分かった。特に、核生成時間が 25h 以上では急激に伝導度が減少していることが分かった。また、詳細に解析していくと、核生成時間が長くなるにつれて、粒内(G)、粒界(GB)ともに減少しているが、粒界の変化が顕著で、粒内の伝導度に比べ粒界の伝導に大きく影響していることが分かった。後述の SEM による微構造の観察において、核生成時間が長くなるほど、多くの核は生成しているが、結晶粒の大きさは変化がない、もしくは小さくなっていることが分かった。このことから、核生成時間が長くなるほど、多くの核は生成しているが、それに伴い、結晶粒の成長が妨げられるほど、緻密な結晶体になり、粒界成分であるガラスマトリックス相が減少しているので、伝導度が顕著に減少していると考えられる。

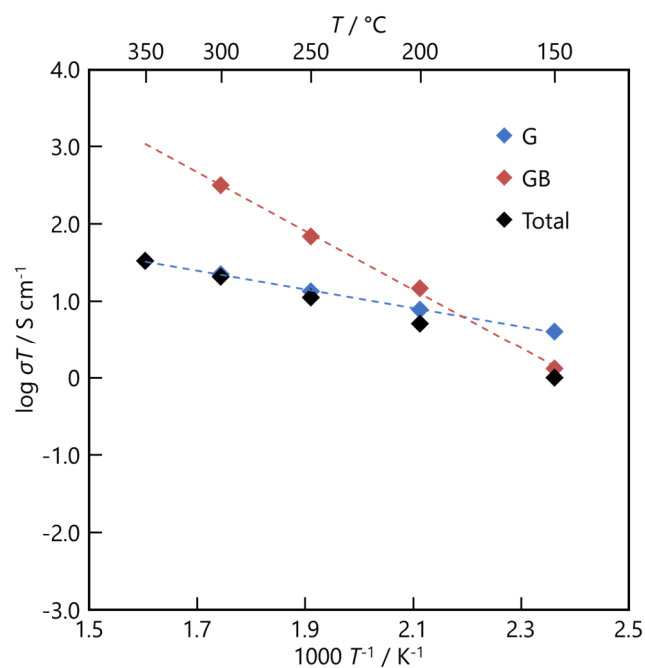


Fig. 4.14 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics nucleated at 600°C for 0h.

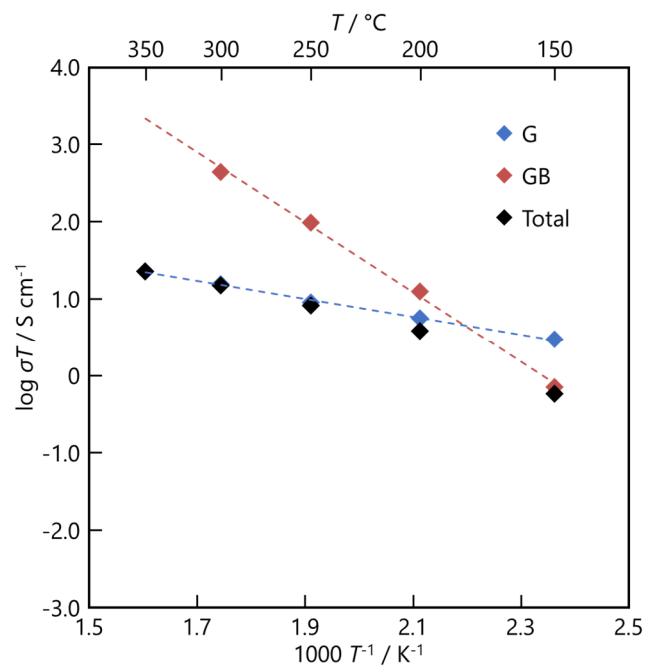


Fig. 4.15 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics nucleated at 600°C for 2h.

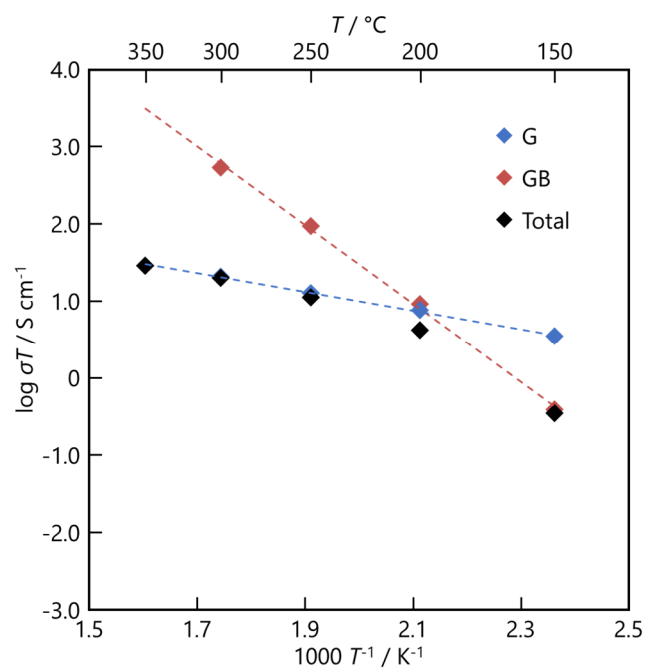


Fig. 4.16 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics nucleated at 600°C for 3h.

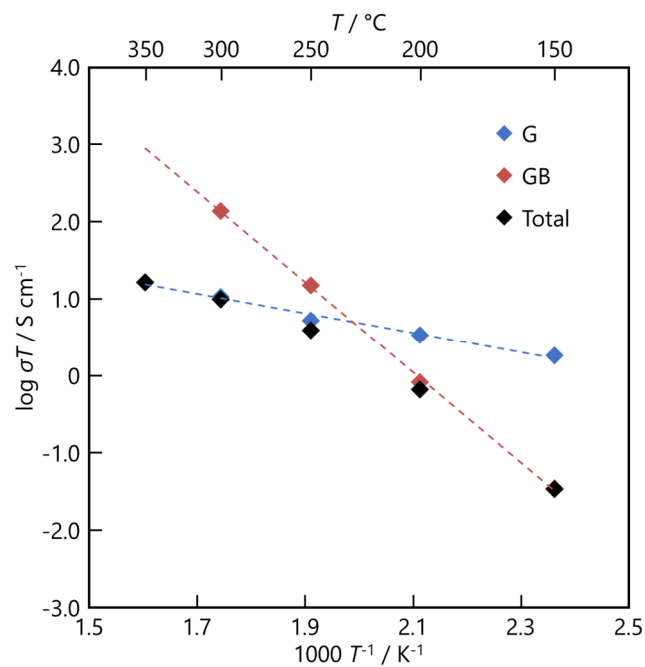


Fig. 4.17 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics nucleated at 600°C for 6h.

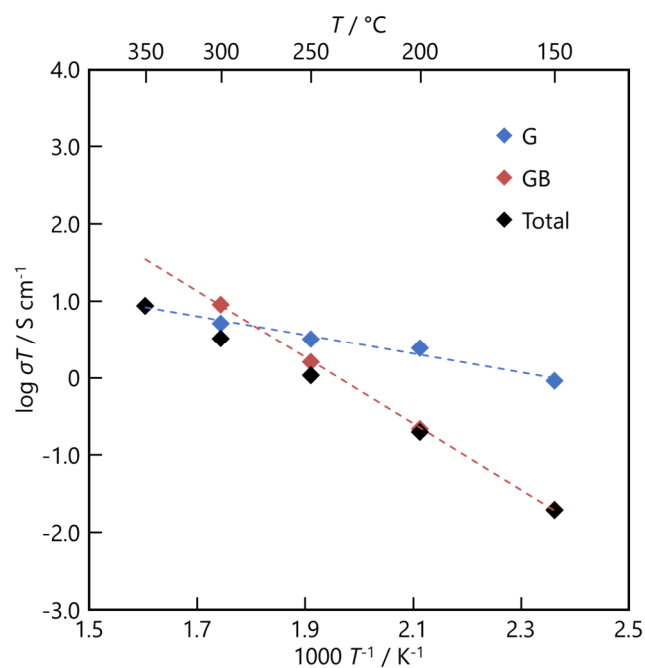


Fig. 4.18 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics nucleated at 600°C for 25h.

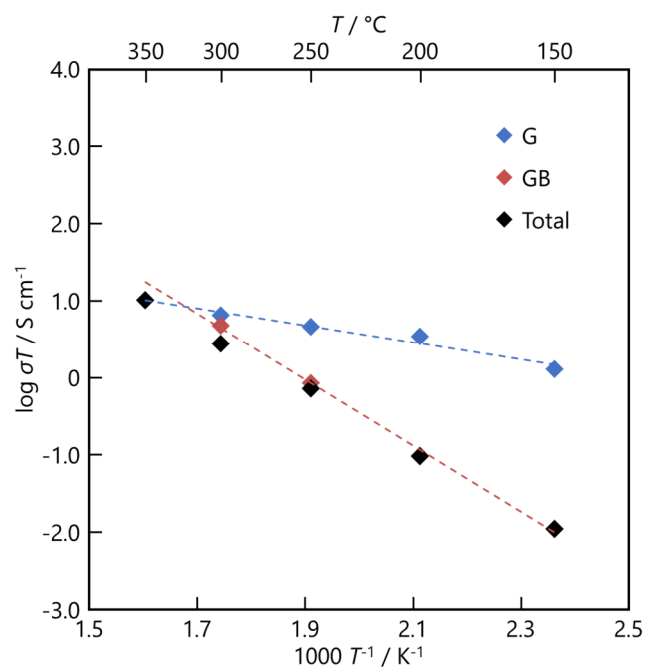


Fig. 4.19 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics nucleated at 600°C for 50h.

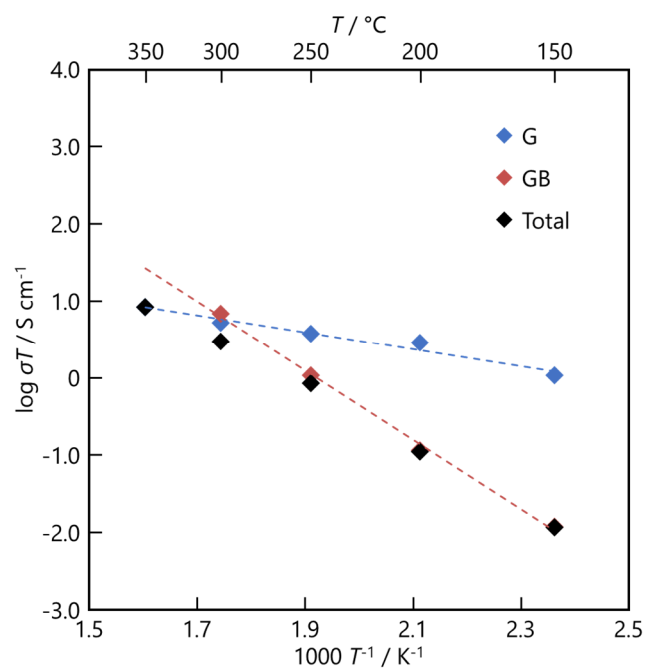


Fig. 4.20 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics nucleated at 600°C for 100h.

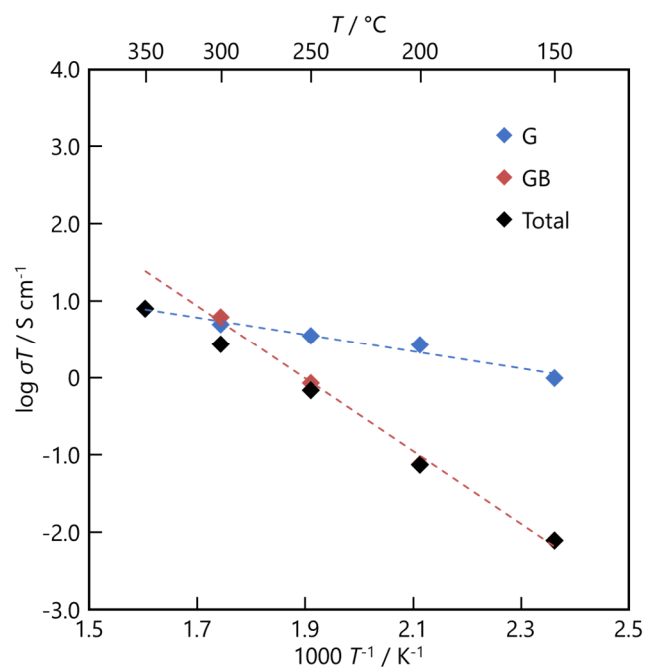


Fig. 4.21 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics nucleated at 600°C for 150h.

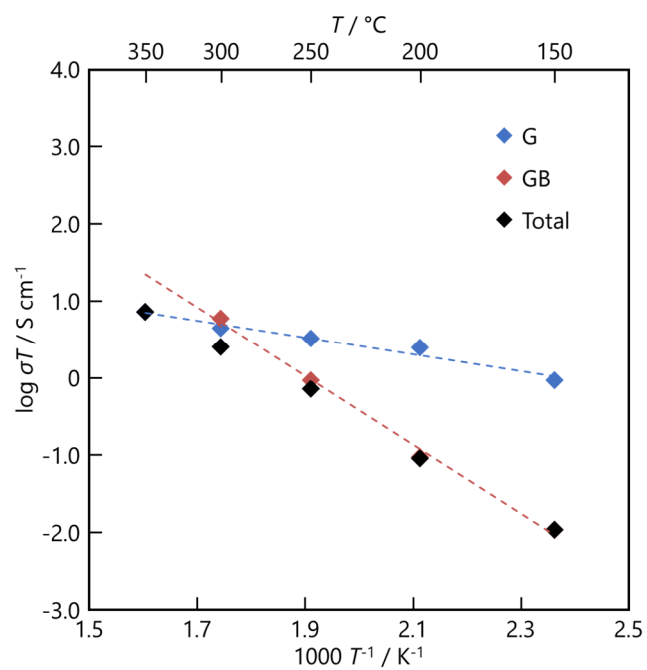


Fig. 4.22 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics nucleated at 600°C for 200h.

Table 4.8 Conduction properties of Na_{4.0}Y_{0.6}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ glass-ceramics
nucleated at 600°C for 0-200h.

Nucleation time / h	0	2	3	6	25
$G / \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$	3.9	2.8	3.7	1.9	0.90
σ_{300} $GB / \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$	56.0	79.0	95.0	24.0	1.6
$T / \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$	3.7	2.7	3.5	1.7	0.57

Nucleation time / h	50	100	150	200
$G / \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$	1.1	0.91	0.87	0.78
σ_{300} $GB / \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$	0.84	1.2	1.1	1.0
$T / \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$	0.48	0.52	0.48	0.45

σ_{300} : conductivity at 300°C (G:grain, GB:grain boundary, T:total)

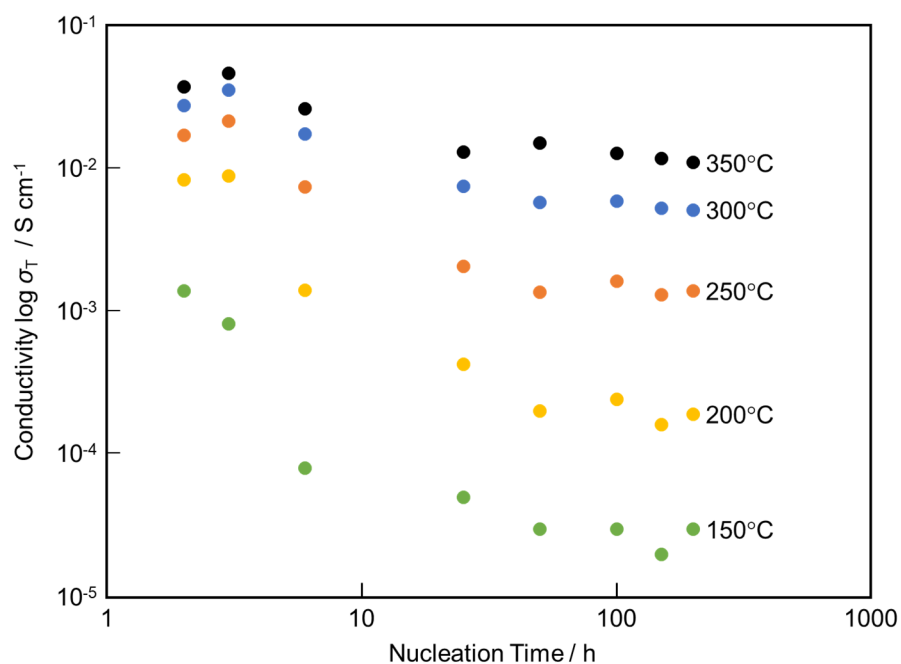


Fig. 4.23 Conductivity (T) of Na_{4.0}Y_{0.6}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ glass-ceramics nucleated
at 600°C for 0-200h.

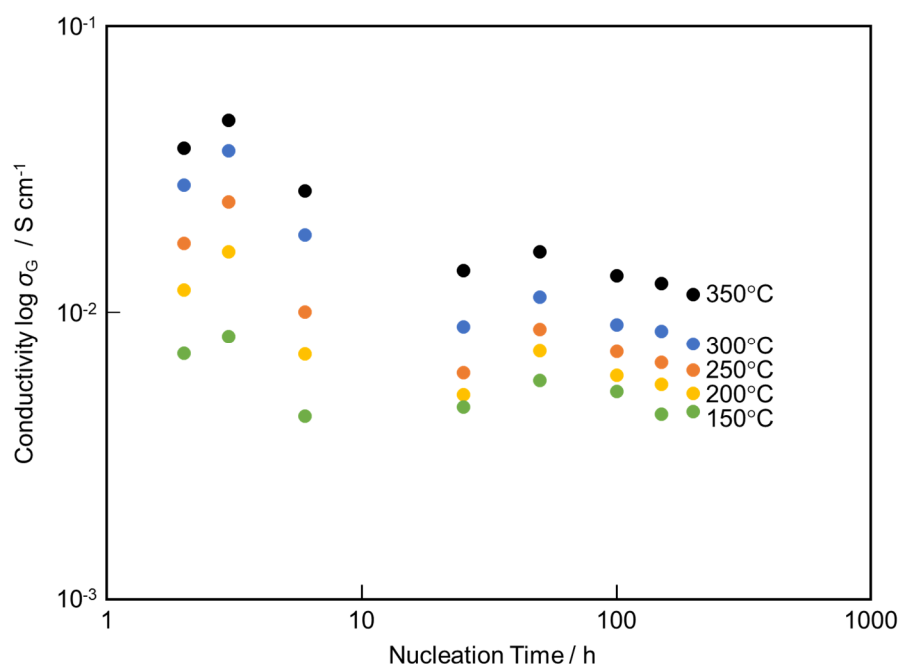


Fig. 4.24 Conductivity (G) of $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics nucleated at 600°C for 0-200h.

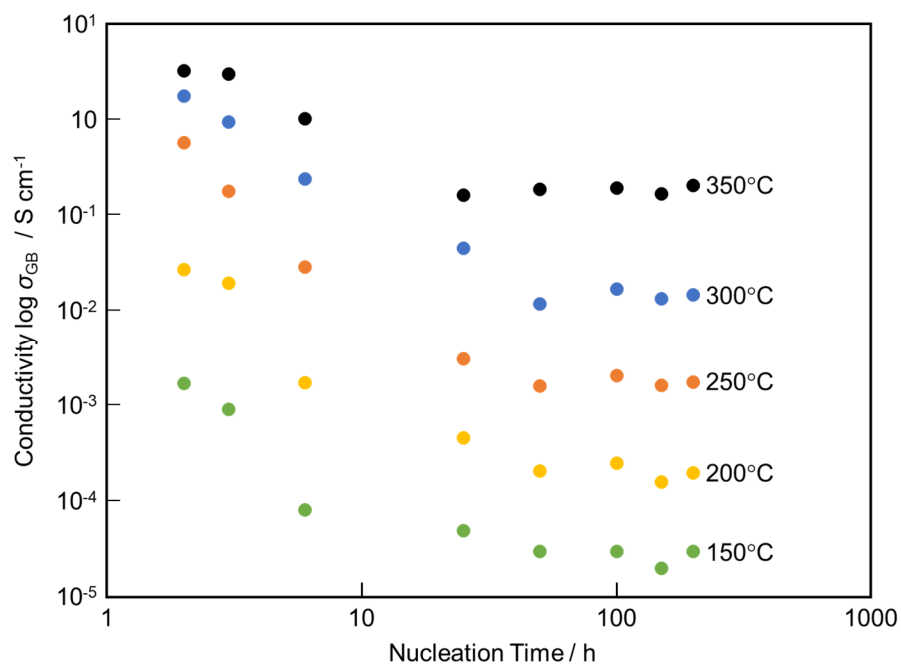


Fig. 4.25 Conductivity (GB) of $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics nucleated at 600°C for 0-200h.

核生成温度 600℃、核成長温度 900℃で微構造の影響を検討するため、核成長時間を 5～200h と変化させ、結晶粒のサイズを制御し、結晶化した Na_{4.0}Y_{0.6}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ 結晶化ガラスの複素インピーダンス測定を行い、これから試料の全抵抗 (R_{Total})、粒内抵抗 (R_G)、粒界抵抗 (R_{GB})を求め、伝導度 (σ)を算出した。また、アレニウスの式を用いて作成したアレニウスプロットを Fig. 4.26～4.31 に示した。このアレニウスプロットの傾きから伝導の活性化エネルギーを算出した。核成長時間を 5～200h で結晶化した Na_{4.0}Y_{0.6}P_{0.2}Si_{2.8}O₉ 結晶化ガラスの伝導度を Table 4.9 に示した。核成長時間 200h の 300℃での伝導度は $3.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の値を示した。

Fig. 4.26～4.31 に示したアレニウスプロットにおいて、粒界 (GB) の伝導度が粒内 (G) と比べて非常に大きくなっている。これは測定試料の粒内と粒界の体積分率が大きく違うためである。YP6-25 結晶化ガラスの結晶化度は約 90～95% である。そのため試料中には粒界部分はわずかしかな存在しない。しかし伝導度の算出において、ペレット状にした測定試料のサイズで補正を行った。そのため、わずかしかな存在しない粒界部分の伝導度が大きくなって表れることとなった。しかしわずかしかな存在しない粒界の伝導度が向上することでアレニウスプロットの円弧が一つとなり、試料の全伝導度が上昇している。このことから、この試料の伝導性には粒界のガラスマトリックス相が大きく寄与していると言える。

核生成温度 600℃、核成長温度 900℃で微構造の影響を検討するため、核成長時間を 5～200h と変化させ、結晶粒のサイズを制御し、結晶化した結晶化ガラスの伝導度を比較した。核成長時間の違いにおける伝導度の比較を Table 4.9、Fig. 4.32～4.34 に示した。

核成長時間が最も長い 200h が、最も高い伝導度を示し、核成長時間が短くなるにつれ、伝導度は低くなっていった。同様に、活性化エネルギーも核成長時間が最も長い 200h が、最も低い活性化エネルギーを示し、核成長時間が短くなるにつれ、活性化エネルギーは高くなっていった。

この結果より、同じ N5 型の結晶相において、核成長時間が長くなるにつれて伝導度が増加していることが分かった。また、詳細に解析していくと、核成長時間が長くなるにつれて、粒内の伝導度は増加し、粒界の伝導度は大きく変化しておらず、粒内の伝導に大きく影響していることが分かった。SEM による微構造の観察において、核成長時間が長くなるほど、結晶粒の大きさは大きくなっていることが分かった。

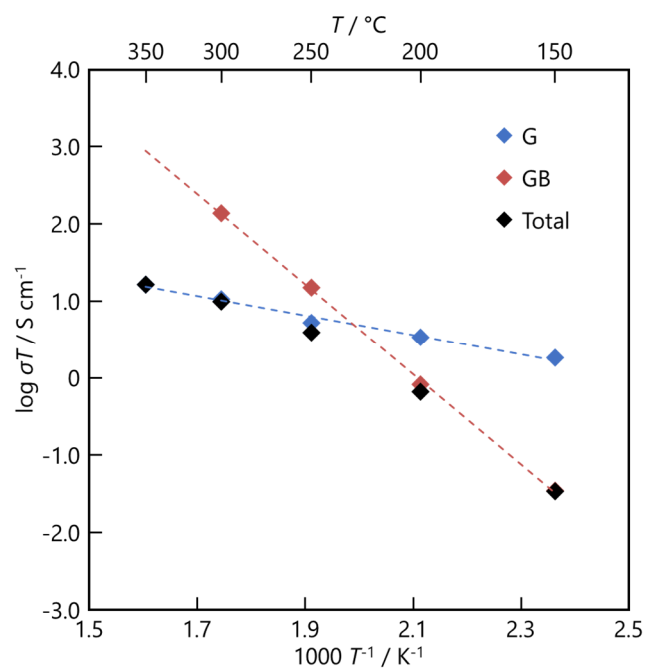


Fig. 4.26 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 900°C for 5h.

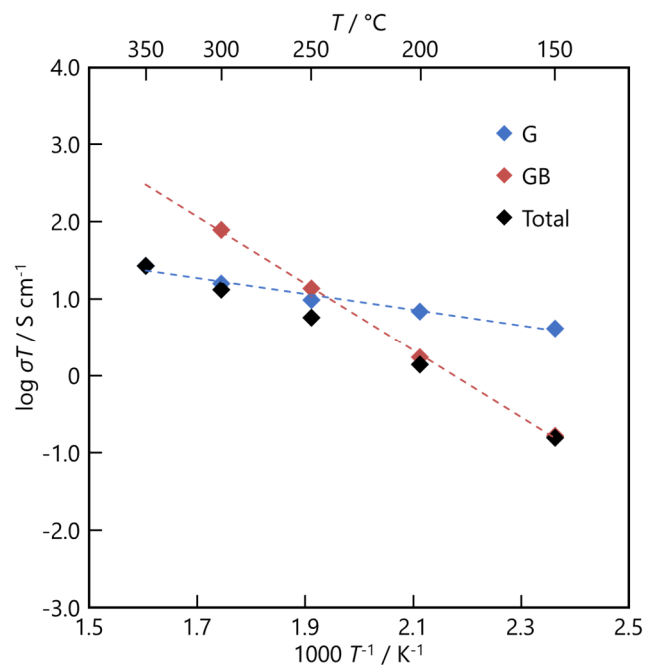


Fig. 4.27 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 900°C for 25h.

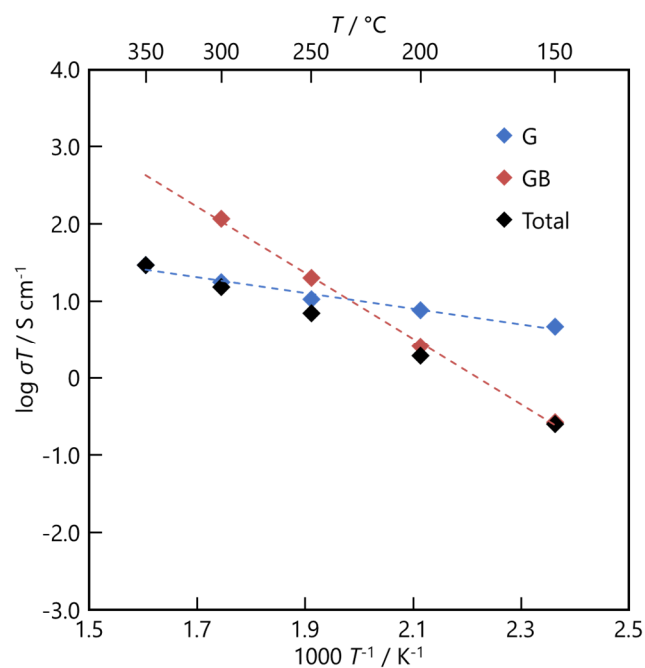


Fig. 4.28 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 900°C for 50h.

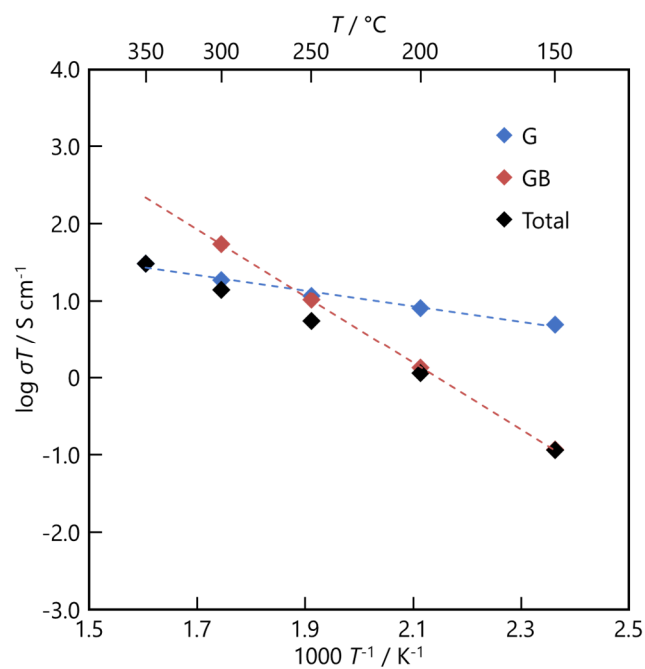


Fig. 4.29 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 900°C for 100h.

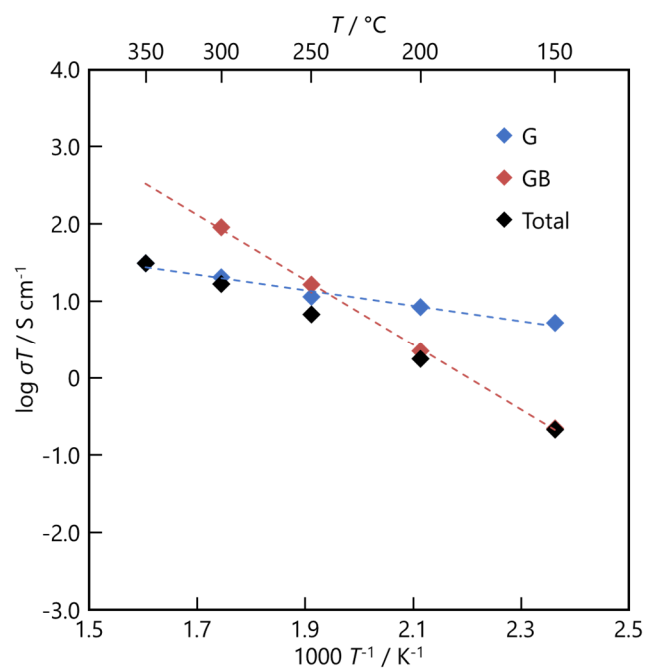


Fig. 4.30 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 900°C for 150h.

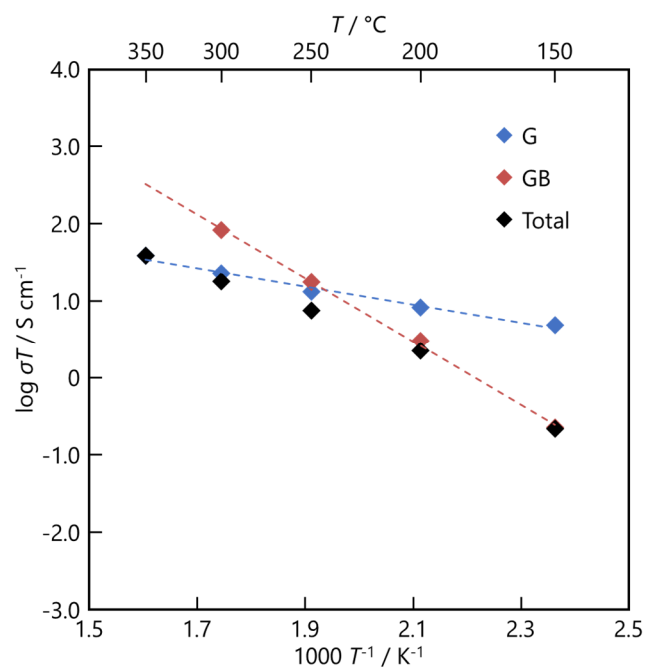


Fig. 4.31 Arrhenius plots of conductivities of grain(G), grain boundaries(GB) and total(T) for the $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 900°C for 200h.

Table 4.9 Conduction properties of $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics
crystallized at 900°C for 5-200h.

Crystal growth time / h	5	25	50	100	150	200
σ_{300} G / $\times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$	1.9	2.8	3.1	3.3	3.6	4.0
GB / $\times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$	24.0	14.0	21.0	9.6	16.0	14.0
T / $\times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$	1.7	2.3	2.7	2.5	2.9	3.2

σ_{300} : conductivity at 300°C (G:grain, GB:grain boundary, T:total)

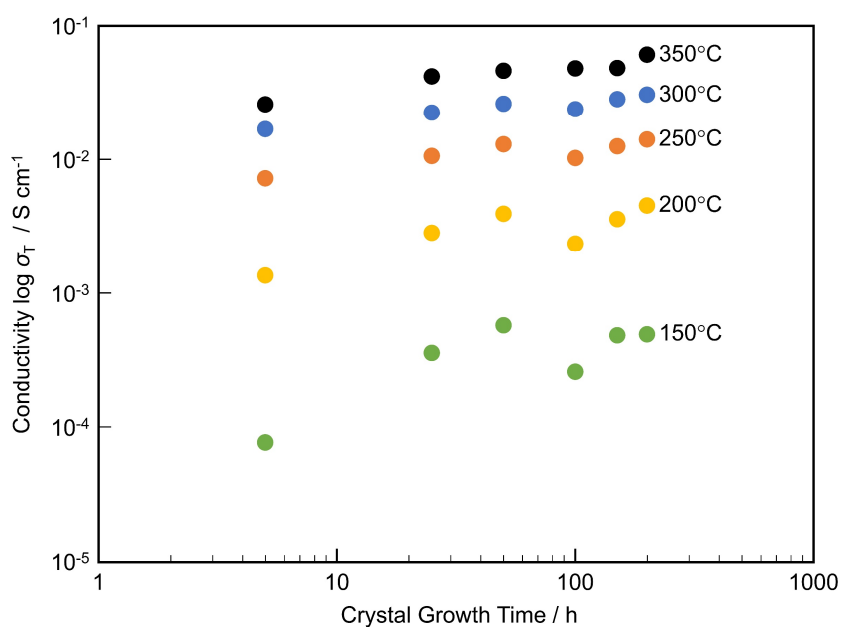


Fig. 4.32 Conductivity (T) of $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized
at 900°C for 5-200h.

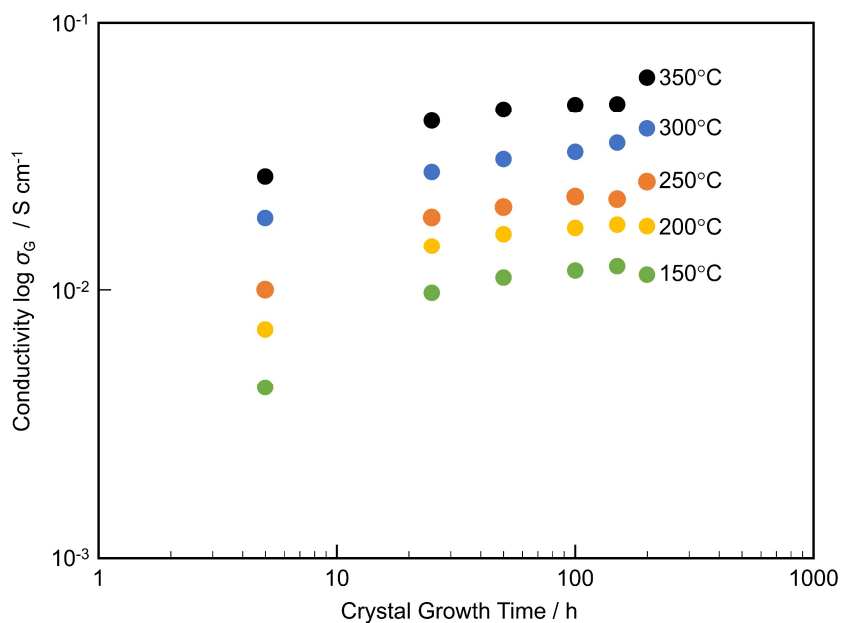


Fig. 4.33 Conductivity (G) of $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 900°C for 5-200h.

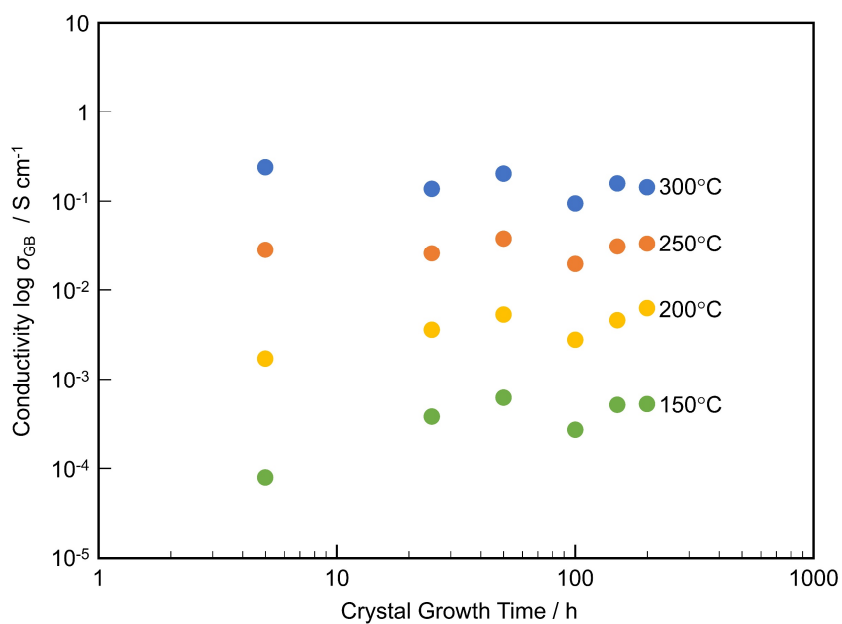


Fig. 4.34 Conductivity (GB) of $\text{Na}_{4.0}\text{Y}_{0.6}\text{P}_{0.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ glass-ceramics crystallized at 900°C for 5-200h.

4.4 結論

構成元素である希土類元素に Y、Si 置換元素として P を用いた組成において、結晶化温度（核成長温度）が $900\sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲すべてにおいて N5 型単一相の結晶相が得られた。結晶化温度が低いほうが高い伝導性を示していることが分かった。この結果より、微構造の影響を検討する際の結晶化温度を N5 型が生成する温度範囲の中で最も低い 900°C とした。核生成時間を $0\sim 200\text{h}$ と変化させて、それぞれ核成長時間を 5h で結晶化したガラスセラミックスすべてにおいて、N5 型単一相の結晶相が得られた。核生成時間が長くなるにつれて伝導度が減少していることが分かった。特に、核生成時間が 25h 以上では急激に伝導度が減少し、核生成時間が長くなるにつれて、粒内、粒界ともに減少しているが、粒界の変化が顕著で、粒内の伝導度に比べ粒界の伝導に大きく影響していることが分かった。このことから、結晶粒の SEM 観察を行ったところ、核生成時間が長くなるほど、多くの核は生成しているが、それに伴い、結晶粒の成長が妨げられるほど、緻密な結晶体になり、粒界成分であるガラスマトリックス相が減少しているので、伝導度が顕著に減少していると考えられる。核生成時間を 6h、核成長時間を $5\sim 200\text{h}$ でそれぞれ結晶化したガラスセラミックスすべてにおいて、N5 型単一相の結晶相が得られた。核成長時間が長くなるにつれて伝導度が増加し、核成長時間が長くなるにつれて、粒内の伝導度は増加し、粒界の伝導度は減少しているが、粒内の伝導に大きく影響していることが分かった。このことから、結晶粒の SEM 観察を行ったところ、核成長時間が長いほど、結晶粒が大きく成長し、それに伴い、粒内の伝導度が増加していると考えられる。

第5章 Na₅YSi₄O₁₂ 型ガラスセラミックス固体電解質を用いた全固体電池評価

5.1 緒言

高いイオン伝導性を有する N5 型ガラスセラミックス固体電解質を使用した全固体電池としての電極界面との反応や充放電特性などの電池特性の評価は行っていない。そこで、本研究では全固体ナトリウムイオン電池創製に向け、固体電解質として前章までに検討した N5 型ガラスセラミックスを用いて、Na 金属とのインピーダンス測定による電極界面特性、CV/LSV 測定による電気化学的安定性の評価を行い、全固体ナトリウムイオン電池特性の評価を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 使用試薬・装置

ガラスセラミックス固体電解質、NaCoO₂ 正極、Na 金属負極の原料として Table 5.1 に示した試薬を使用し、使用した実験・分析装置を Table 5.2 に示した。ガラスセラミックス固体電解質は Na₂CO₃、Y₂O₃、SiO₂ および Si を置換する元素として NH₄H₂PO₄ を使用した。

Table 5.1 Experiment chemical reagent of starting materials.

Reagent	Chemical formula	Recital	
炭酸ナトリウム	Na ₂ CO ₃	和光純薬工業製	99.5%
酸化イットリウム	Y ₂ O ₃	和光純薬工業製	99.99%
リン酸二水素アンモニウム	NH ₄ H ₂ PO ₄	和光純薬工業製	98%
二酸化ケイ素	SiO ₂	和光純薬工業製	99.9%
ナトリウム(ingot)	Na	Sigma Aldrich 製	99.95%
ヘプタン	C ₇ H ₁₆	和光純薬工業製	99%

Table 5.2 Equipments of experiment.

Equipments	Recital
電気炉	モトヤマ製 超高速昇温電気炉
マッフル炉	ヤマト科学製 電気炉 FO200
粉末 X 線回折 (XRD)	リガク製 MiniFlex II
ダイヤモンドカッター	BUEHLER 製 ISOMET
研磨機	SOUTH BAY TECHNOLOGY 製 小型試料研磨装置 SBT900
イオンコーター	サンヨー電子製 QUICK COOL COATER SC-701C-MC 型
真空乾燥機	柴田科学製ガラスチューブオープン GTO-200
グローブボックス (Ar)	美和製作所製 DBO-2BL
コインセルカシメ機	宝泉製自動コインセルカシメ機
電気化学測定装置	北斗電工製 HZ-Pro、Bio-Logic 製 VSP
充放電試験	北斗電工製

5.2.2 固体電解質、正・負極電極材料の作製

ガラスの作製には溶融急冷法を用いた。出発原料として Na₂CO₃、Y₂O₃、SiO₂ および Si を置換する元素として NH₄H₂PO₄ を用いた。一般組成式 Na_{3+3x-y}Y_{1-x}P_ySi_{3-y}O₉ に基づき出発試薬を目的とする配合比で秤量し、磁製乳鉢で粉碎・混合した。

この混合粉末原料を Pt るつぼに入れ、原料中の NH₄ を取り除くために、電気炉中 400℃で 30 分、CO₂ を取り除くために 900℃で 30 分仮焼した。仮焼後、電気炉をそのまま昇温させて、1350℃で融液を熱対流させて十分に混合させるために 1 時間保持し、溶融した。溶融後、融液の入った Pt るつぼを電気炉から取り出し、大気中室温で円筒状のグラファイト型 (内径 12mm、高さ 50mm) に流し出し、急冷させてバルク状ガラスを得た。しかし、溶融状態のガラスを急冷すると、ガラス試料は全体が均一に冷却されないため、まず表面の温度が下がりガラス転移点以下になる。このため表面で圧縮応力が、内部で引っ張り応力が生じて部分的な収縮率の違いから歪を発生し、試料の内部や表面に亀裂が発生、あるいは試料が完全に割れることがある。このような状態では実用性に問題が残るだけでなく、伝導度測定において悪い影響を及ぼす。これを緩和するためには徐冷操作を行い、一定の温度区間内でゆっくりと温度を下げる必要があるとされる。これらを防ぐためにアニーリングを行った。アニーリングは、バルク状のガラス試料をあらかじめ電気

炉で加温しておいたガラスウールをのせたアルミナるつぼのフタに置き、素早くガラス転移温度より $20\sim 30^\circ\text{C}$ 低い温度に設定した電気炉に移し、3 時間保持し、その後室温まで放冷し、バルク状ガラスを得た。

得られたガラス試料の結晶化を行った。ガラスの結晶化は、結晶核の生成とその後の核の成長の二つの過程で起こる。そのため、結晶化は二段階で行った。まず一段目の結晶核生成は一般にガラス転移点 T_g の $30\sim 50^\circ\text{C}$ 以上の温度、あるいは結晶化温度 T_c の $100^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 以下の温度で最も頻繁に起こるとされている。そこで DTA 測定の結果より核生成温度 T_1 、核成長温度 T_2 を設定し、それぞれの温度で熱処理を行い、ガラスセラミックスを得た。得られたガラスセラミックスは急激な温度変化による亀裂を防ぐために、電気炉内の温度が室温になるまで放冷してから取り出した。

N5 型ガラスセラミックスは BUEHLER 製ダイヤモンドカッターを用いて、厚さ約 0.5mm になるように切断した。切断した試料を小型試料研磨機 SBT900、研磨紙 (#320、600、1200) で純水を用いて表面を研磨後、純水で洗浄・乾燥させて、ノギスを用いて試料の寸法 (直径 D 、厚さ T) を測った。N5 型ガラスセラミックスは乾燥機 (120°C) で乾燥 (24h) したのち、グローブボックス内で柴田科学製ガラスチューブオーブン GTO-200 のガラス管中に入れ、 150°C で真空乾燥 (24h) による水分の除去を行った。

本研究の電池は、固体電解質に N5 型ガラスセラミックス、正極に NaCoO_2 、負極に Na 金属という構成でセルを組んだ。本研究のサンプル (N5 型ガラスセラミックス固体電解質の合成を除き) は Ar 雰囲気下のグローブボックス ($[\text{H}_2\text{O}] < 0.1\text{ppm}$ 、 $[\text{O}_2] < 10\text{ppm}$) 内で調整した。正極の NaCoO_2 は固体電解質との界面形成を容易にすべくポリマーとの複合正極とした。正極の構成は重量比で活物質 NaCoO_2 、導電助剤アセチレンブラック、バインダー高分子ポリフッ化ビニリデン (PVdF) がそれぞれ $85:7:8$ [wt%] とした。 NaCoO_2 とアセチレンブラックをメノウ乳鉢で混練し、PVdF を加えた後、自公転ミキサーで攪拌することで複合正極スラリーを得た。このスラリーを Al 集電体ホイルに厚さ $50\mu\text{m}$ にバーコーターで塗工し、 $\phi 16\text{mm}$ に打ち抜き、圧着後に真空乾燥 (12h) による水分・溶媒の除去を行った。乾燥した電極表面に $[\text{Na}]/[\text{O}] = 0.1$ となるように重量比でエチレンオキシド / 2 メトキシエトキシエチルグリシジルエーテル共重合体 (P(EO/MEEGE))、テトラフルオロホウ酸ナトリウム (NaBF_4)、アセトニトリルを $8:2:90$ [wt%] で混合した Na^+ 伝導性高分子ポリマーをマイクロピペットで滴下 (0.1g) し含浸させ、真空乾燥 (12h) による溶媒の除去を行い、 NaCoO_2 電極シートとした。

負極の Na 箔は、グローブボックス内において Na のインゴットをホットスターラーで加熱（約 150°C ）し溶解させ、マイクロピペットを用いて無極性溶媒のヘプタンに滴下して Na ショットを得た。この Na ショットと馴染む程度のヘプタンをポリ袋（ユニパック）に入れ、底が平らな金属容器等で押し潰すことで Na ショットを箔にし、穴あけポンチで打ち抜くことで Na 箔電極とした。

5.2.3 Na 対称セルによる電極界面特性の評価

Na 負極との界面安定性を評価するために、Na 箔電極で N5 型ガラスセラミックス (N5GC) 固体電解質を挟んだ Na 対称セル $[\text{Na} | \text{N5GC} | \text{Na}]$ を作製し、インピーダンス測定から得られる界面抵抗を評価した。N5 型ガラスセラミックス、Na 箔はグローブボックス内で Ar 密閉型セルを用いて、Na 対称セル $[\text{Na} | \text{N5GC} | \text{Na}]$ を作製した。インピーダンス測定には、北斗電工製 HZ-Pro を用い、交流二端子法による複素インピーダンス測定を行った。印可電圧を 300mV 、測定周波数を 10mHz から 1MHz の範囲で周波数を掃引し伝導度測定を行った。界面安定性を評価するために、セルを 95°C の環境試験機中で保管し、5h ごとにインピーダンス測定を行った。界面安定化後、 95°C から 50°C まで 5°C ずつ下げ、各温度で 5h ほど保持し、インピーダンス測定による温度依存性を測定し、アレニウスプロットから活性化エネルギーを算出した。

5.2.4 CV/LSV 測定による電気化学的安定性の評価

N5 型ガラスセラミックス固体電解質の電気化学的安定性を評価するために耐還元性試験および Na の溶解／析出試験としてサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定、耐酸化性試験としてリニアスイープボルタンメトリー (LSV) をそれぞれ行った。測定セルは作用電極に Au 箔 ($\phi 16\text{mm}$)、参照電極およびカウンター電極 Na 箔 ($\phi 16\text{mm}$)、N5 型ガラスセラミックス固体電解質 ($\phi 18\text{mm}$) を用いた $[\text{Na} | \text{N5GC} | \text{Au}]$ セル構成とし、CR2032 型コインセルにグローブボックス内で封入し作製した。測定条件は CV 測定では電圧範囲 $-0.5 \sim 2.0\text{V}$ (0V : OCV)、掃引速度 $1\text{mV}/\text{min}$ 、LSV 測定では電圧範囲 $2.0 \sim 10.0\text{V}$ (0V : OCV)、掃引速度 $0.1\text{mV}/\text{sec}$ で行った。

5.2.5 全固体ナトリウムイオン電池の評価

N5 型ガラスセラミックス固体電解質を用いた全固体ナトリウムイオン電池の性能を評価するために、正極に NaCoO_2 (NCO)、負極に Na 金属とし定電流充放電試験を行った。電池の構成は、 Na^+ 伝導性高分子ポリマーを含浸した NCO シート ($\phi 16\text{mm}$)、負極には Na 箔 ($\phi 16\text{mm}$)、固

体電解質には N5 型ガラスセラミックス($\phi 18\text{mm}$)とし、CR2032 型コインセルにグローブボックス内で封入し、全固体ナトリウムイオン電池 $[\text{Na} | \text{N5GC} | \text{NCO}]$ を作製した。電極と固体電解質界面の安定性向上のため 60°C で 1 週間エージングし、その後、カットオフ電圧 $4.0 \sim 2.0\text{V}$ 、充放電レート $\text{C}/24$ 、温度 60°C の条件で定電流充放電試験を行い、全固体ナトリウムイオン電池の評価をした。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 Na 対称セルによる電極界面特性の評価

N5 型ガラスセラミックス(N5GC)固体電解質の Na 金属負極に対する界面安定性は Na 対称セル $[\text{Na} | \text{N5GC} | \text{Na}]$ を用いて、インピーダンス測定から得られる界面抵抗から評価した。Fig. 5.1 に 95°C で 0~150h 保持した Na 対称セル $[\text{Na} | \text{N5GC} | \text{Na}]$ のインピーダンススペクトルを示す。Na 金属と N5 型ガラスセラミックスとの界面は 0h では界面抵抗が約 $46000\ \Omega$ と大きい、 95°C で 125h エージングすることで界面抵抗が約 $35000\ \Omega$ まで下げることができた。しかし、125h 以上では界面抵抗に大きな変化はなく、125h 程度で安定的な界面が形成されたと考える。高周波数側で見られる小さな抵抗(約 $1000\ \Omega$)成分は N5 型ガラスセラミックスの粒界成分の抵抗に相当すると考えられ、抵抗値はエージング時間に関係なく一定の抵抗値を示した。また、Fig. 5.2 に固体電解質として $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON)の焼結体を用いて、上述と同様に 95°C で 0~150h 保持した Na 対称セル $[\text{Na} | \text{NASICON} | \text{Na}]$ のインピーダンススペクトルを示す。NASICON 焼結体はエージング時間が長くなるにつれて Na 電極との界面抵抗が大きくなり、電極界面に何らかの反応・析出が起きたと考えられる。これらの結果より、ガラスセラミックスを固体電解質として用いることで 95°C -150h エージングの結果において粒界等への Na 金属の反応・析出は見られないことから、デンドライト析出による短絡などの危険性を取り除くことができると考えられる。また、界面安定化後、 95°C から 50°C までのインピーダンス測定から温度依存性を測定し、作成したアレニウスプロットを Fig. 5.4 に示す。アレニウスプロットは直線性を示し、温度依存性が確認され、傾きから算出した活性化エネルギーは $91.2\ \text{kJ mol}^{-1}$ ($0.94\ \text{eV}$)となった。

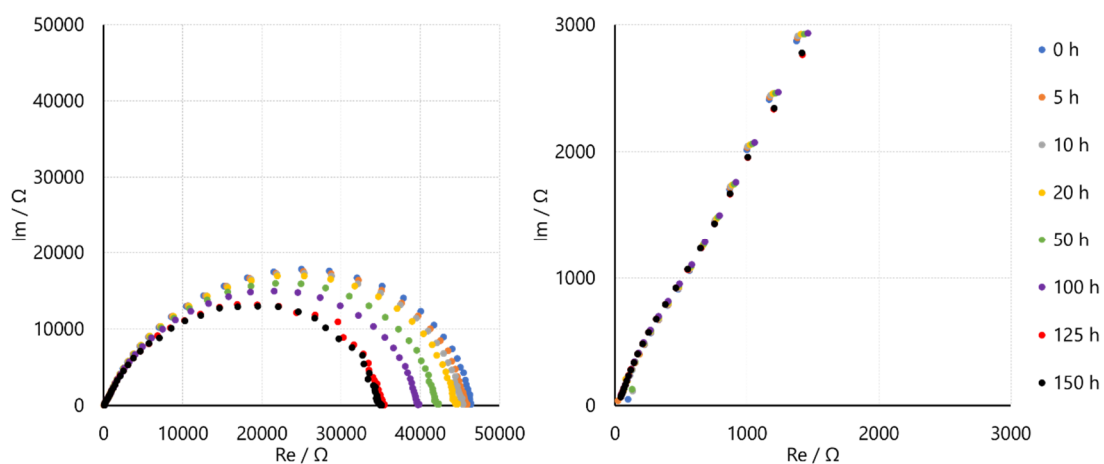


Fig. 5.1 Complex impedance diagrams for [Na | N5GC | Na] cell at 95°C.

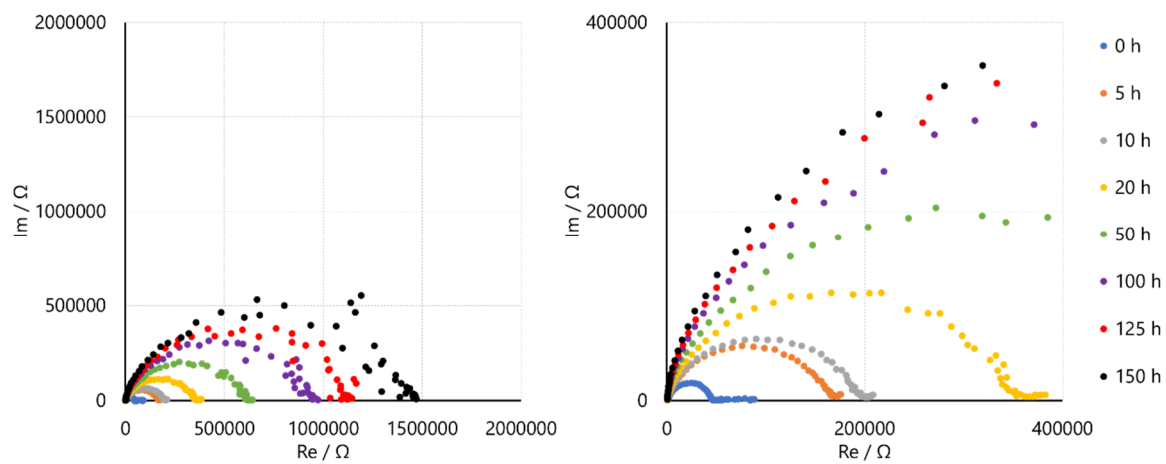


Fig. 5.2 Complex impedance diagrams for [Na | NASICON | Na] cell at 95°C.

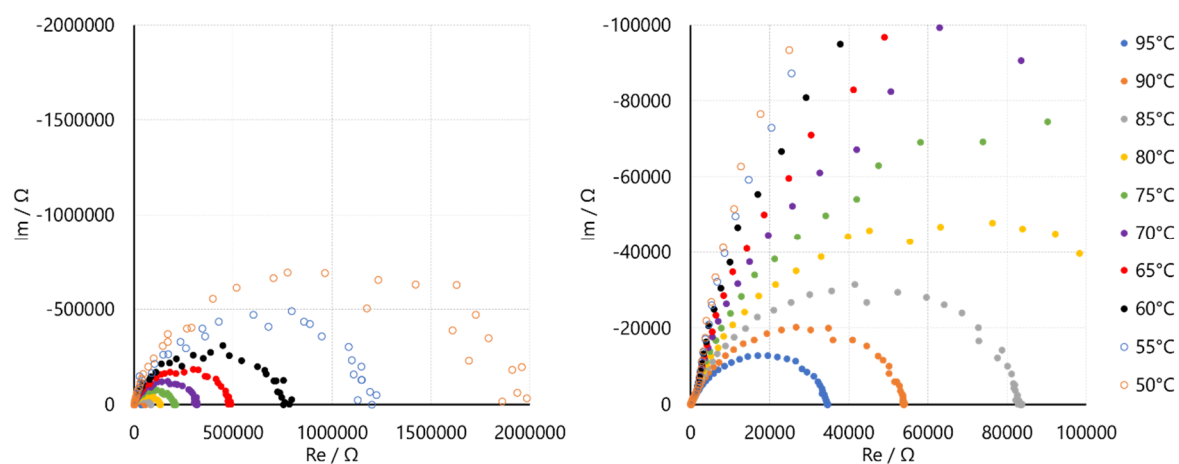


Fig. 5.3 Complex impedance diagrams for [Na | N5GC | Na] cell.

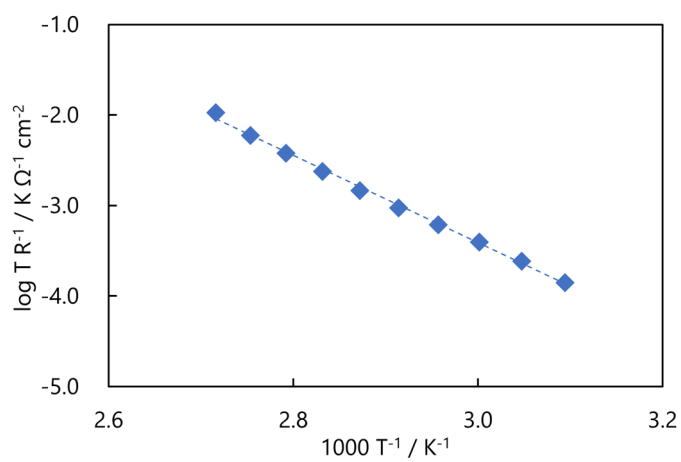


Fig. 5.4 Arrhenius plots of resistance between N5GC and Na interface.

5.3.2 CV/LSV 測定による電気化学的安定性の評価

N5 型ガラスセラミックス固体電解質の電気化学的安定性を評価するために耐還元性試験および Na の溶解／析出試験としてサイクリックボルタンメトリー(CV)測定、耐酸化性試験としてリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を 60℃にてそれぞれ行った。[Na | N5GC | Au] セルにおいて、Na に対して 2.0 V (vs. Na/Na⁺) から還元側に電位走査し、-0.5 V (vs. Na/Na⁺) で折り返したときの CV 測定および 2.0~10.0 V (vs. Na/Na⁺) まで酸化側に電位走査したときの LSV 測定によって得られたボルタモグラムを Fig. 5.5 に示す。

CV 測定の結果(Fig. 5.5 (a))より、0.46 V (vs. Na/Na⁺) から Na の Au 電極への析出反応($\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$)に伴う電流応答が観測された。また、1.18 V (vs. Na/Na⁺) には Au 電極に析出した Na の溶解反応($\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$)に伴う電流応答が観測された。この結果より、N5 型ガラスセラミックス固体電解質を介して、Na の溶解／析出反応が-0.5~2.0 V (vs. Na/Na⁺)の電位範囲にて可逆的に行われていることが分かった。

LSV 測定の結果(Fig. 5.5 (b))より、2.0~10.0 V (vs. Na/Na⁺) の電位範囲にて N5 型ガラスセラミックス固体電解質の酸化分解に伴う電流応答は観測されなかった。Na の溶解／析出反応に伴う CV 測定の電流値と対比しても、1/10 スケールに LSV プロファイルを拡大しても酸化分解に伴う明瞭な電流応答は観測されなかった。以上の結果より、負極に Na 金属、固体電解質に N5 型ガラスセラミックスを使用した際、Na 金属の電位に対して酸化側において 10 V (vs. Na/Na⁺)まで電気化学的に安定であることが分かった。

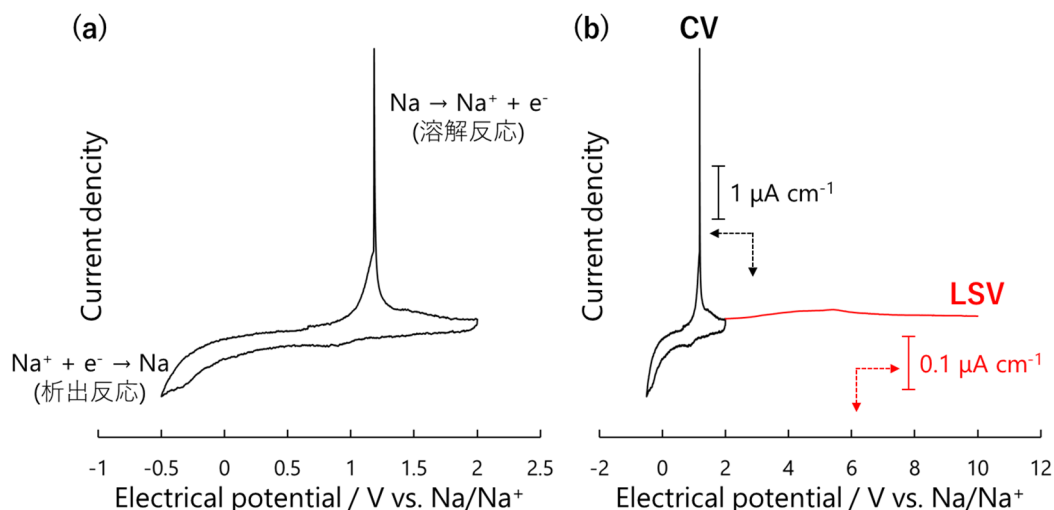


Fig. 5.5 Electrochemical windows of N5GC CV profiles (a) and combined CV and LSV profiles (b).

5.3.3 全固体ナトリウムイオン電池の評価

N5 型ガラスセラミックス固体電解質を用いた全固体ナトリウムイオン電池の性能を評価するために、正極に NaCoO₂(NCO)、負極に Na 金属とし、[Na | N5GC | NCO]電池の定電流充放電試験を行った。Fig. 5.6 に[Na | N5GC | NCO] 電池の充放電曲線を示す。初期充放電過程(1st サイクル)において、97 mAh g⁻¹の放電容量(NCO の理論容量 117 mAh g⁻¹に対して、約 83%の放電容量)を示した。また、充放電の Na⁺挿入脱離に伴い、多段のプラトー電位が観測された。これは、Na⁺挿入脱離に伴い Na_xCoO₂ 結晶構造の相転移によるものと考えられる。2nd サイクル以降は充放電するにつれて容量低下する結果となった。サイクル特性が低い要因として、正極活物質の失活(Na_xCoO₂ 構造変化)や NCO 正極シートに含侵させた Na⁺伝導性高分子ポリマーP(EO/MEEGE)の C-O 結合が高電位により切断したことなどが考えられる。サイクル特性に課題はあるものの、固体電解質に N5 型ガラスセラミックスを用いた全固体ナトリウムイオン電池としての動作を確認した。

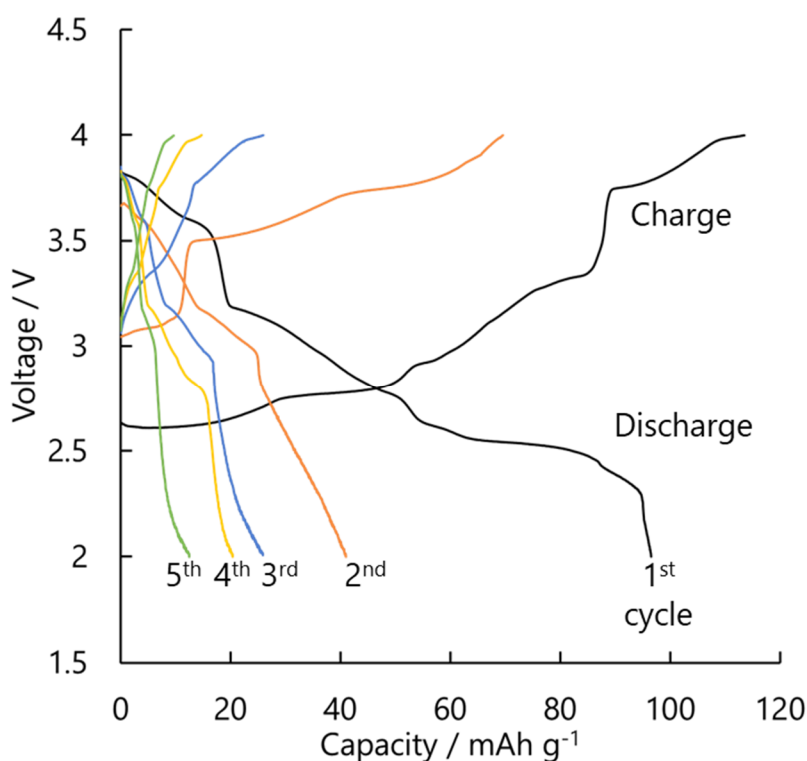


Fig. 5.6 Charge-discharge curve of all-solid-state sodium-ion battery [Na|N5GC|NaCoO₂] cell at 60°C.

5.4 結論

高いイオン伝導性を有する N5 型ガラスセラミックス固体電解質を使用した全固体電池を構成する負極材料として Na 金属が挙げられるが、酸化物 Na 固体電解質として古くから研究されている β “アルミナや NASICON といったセラミック焼結体 (多結晶体) では Na 金属との界面抵抗が大きく、良好な界面形成が望まれる。そこで本研究では固体電解質に Na 金属を貼り付けたのちに、融点に近い 95℃ でエージングすることで、Na 金属の融解が起こり、固体電解質との良好な界面を形成でき、界面抵抗を低減化することを検討した。Na 金属箔でガラスセラミックス固体電解質を挟んだ対称セルを組み、95℃ にてエージングを行った結果、徐々に界面抵抗値が減少し、125h で安定化することが分かった。同様の試験を NASICON でも実施した結果、5h 保持するだけで初期抵抗値と比較して 3 倍程度の抵抗値に増加しており、界面安定化することなく、界面で副反応が起き、界面抵抗が増加したと考えられる。50h 以上では粒界に侵食した Na 金属 (デンドライト) による短絡が発生した。このことから、焼結体のような粒界のないガラスセラミックスを用いることで Na 金属との高温での界面安定化が可能であることが分かった。

また、耐還元性試験の結果、Na の Au 電極への析出反応 ($\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$)、Au 電極に析出した Na の溶解反応 ($\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$) に伴う電流応答がそれぞれ観測され、N5 型ガラスセラミックス固体電解質を介して、Na の溶解／析出反応が可逆的に行われていることが分かった。耐酸化性試験の結果、2.0～10.0 V (vs. Na/Na⁺) の電位範囲にて N5 型ガラスセラミックス固体電解質の酸化分解に伴う電流応答は観測され、Na 金属の電位に対して酸化側において 10 V (vs. Na/Na⁺) まで電気化学的に安定であることが分かった。

最後に、N5 型ガラスセラミックス固体電解質を用いた全固体ナトリウムイオン電池の性能を評価するために、正極に NaCoO₂(NCO)、負極に Na 金属とし、[Na | N5GC | NCO] 電池の定電流充放電試験を行った結果、初期充放電過程 (1st サイクル) において、97 mAh g⁻¹ の放電容量を示した。2nd サイクル以降は充放電するにつれて容量低下する結果となった。サイクル特性が低い要因として、活物質の失活 (構造変化) や高電位下による P(EO/MEEGE) の C-O 結合の切断による正極の劣化に伴い、容量低下が見られた。サイクル特性に課題はあるものの、固体電解質に N5 型ガラスセラミックスを用いた全固体ナトリウムイオン電池としての動作を確認した。

第6章 総括

本研究では従来から研究されている β “アルミナ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{--}7\text{Al}_2\text{O}_3$) や NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$)”といったセラミックス(焼結体)と異なり、ガラス結晶化法によるナトリウムイオン伝導性ガラスセラミックスの創製に向け、全固体電池への応用を目指して固体電解質としてN5型ガラスセラミックスを用いて電池特性の評価を行った。N5型ガラスセラミックスの結晶構造中Siサイト、Yサイトの収縮・膨張に伴うNaイオン伝導度の変化および伝導機構の解明、結晶化プロセスの最適化、結晶化温度と時間の伝導度の影響、さらにN5型ガラスセラミックスを固体電解質として使用した全固体電池における電極界面での反応や充放電特性など、電池特性の評価に関する研究成果、知見を以下のようにまとめた。

第2章では、N5型ガラスセラミックスを構成する SiO_4 四面体に着目した研究に関して、4価のSiに対し、3価、5価元素で一部を置換した場合、電荷キャリアであるNaイオンの量や伝導パスのサイズが変化することでイオン伝導に影響を及ぼすと考え、Siの一部を価数やイオン半径の異なるB、Al、Ga、Pで一部置換したN5型ガラスセラミックスを合成し、Siを置換する元素の違いによる影響を検討した。伝導度は、Siの一部を置換する元素のイオン半径が小さくなるほど高い伝導度を示した。また、格子定数に関しては、Siの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a軸、c軸と単位格子体積すべてが大きくなることが分かった。このことから、Siの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a軸、c軸は広がり、 SiO_4 四面体の12員環同士が近づき、その結果、伝導パスが収縮し伝導度は低い値を示し、Siの一部を置換する元素のイオン半径が小さくなるほど、伝導パスが広がるため高い伝導度を示したと考えられる。結晶成長の活性化エネルギーは、Siの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ減少していることが分かった。これに伴い、結晶粒の大きさが、Siの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、結晶粒が大きくなっているものと考えられる。

第3章では、N5型ガラスセラミックスを構成する YO_6 八面体に着目した研究に関して、3価のYの一部をイオン半径の異なる希土類元素Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Ybに置換、または同型の八面体構造を有する3価のFe、4価のZrに置換することによって、イオン半径と価数の異なる元素で置換したN5型ガラスセラミックスを合成し、Yを置換する元素の違いによる影響を検討した。伝導度は、Yの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど高い伝導度を示した。これは、Yの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、伝導パスが広がるため高い伝導度を示したと考えられる。格子定数に関しては、Yの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a軸、c軸と単位格子体積すべてが大きくなることが分かった。このことから、Yの一部を

置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸は広がり、 SiO_4 四面体の 12 員環同士が離れ、その結果、伝導パスが拡大することが考えられる。結晶成長の活性化エネルギーは、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ大きくなっていることが分かった。よって、結晶粒の大きさが、Y の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、結晶粒が大きくなっていることが考えられる。

第 4 章では、結晶化温度・時間など結晶化熱処理を制御し、結晶粒や粒界など微構造に着目した研究に関して、幅広い N5 型生成範囲を持つ組成として希土類元素に Y、Si 置換元素として P を用いた系において、結晶化温度、時間を変化させ、結晶粒（結晶核）の数、結晶粒のサイズを制御し、合成したガラスセラミックスの Na イオン伝導性に及ぼす微構造の影響を検討した。核生成時間が長くなるにつれて伝導度が減少していることが分かった。特に、核生成時間が 25h 以上では急激に伝導度が減少し、核生成時間が長くなるにつれて、粒内、粒界ともに減少しているが、粒界の変化が顕著で、粒内の伝導度に比べ粒界の伝導に大きく影響していることが分かった。このことから、結晶粒の SEM 観察を行ったところ、核生成時間が長くなるほど、多くの核は生成しているが、それに伴い、結晶粒の成長が妨げられるほど、緻密な結晶体になり、粒界成分であるガラスマトリックス相が減少しているので、伝導度が顕著に減少していると考えられる。また、核成長時間が長くなるにつれて伝導度が増加し、核成長時間が長くなるにつれて、粒内の伝導度は増加し、粒界の伝導度は減少しているが、粒内の伝導に大きく影響していることが分かった。このことから、結晶粒の SEM 観察を行ったところ、核成長時間が長いほど、結晶粒が大きく成長し、それに伴い、粒内の伝導度が増加していると考えられる。

第 5 章では、全固体ナトリウムイオン電池創製に向け、固体電解質として前章までに検討した N5 型ガラスセラミックスを用いて、Na 金属とのインピーダンス測定による電極界面特性、CV/LSV 測定による電気化学的安定性の評価を行い、全固体ナトリウムイオン電池特性の評価を行った。Na 金属箔でガラスセラミックス固体電解質を挟んだ対称セルを組み、95℃にてエージングを行った結果、徐々に界面抵抗値が減少し、125h で安定化することが分かった。同様の試験を NASICON でも実施した結果、5h 保持するだけで初期抵抗値と比較して 3 倍程度の抵抗値に増加しており、界面安定化することなく、界面で副反応が起き、界面抵抗が増加したと考えられる。50h 以上では粒界に侵食した Na 金属（デンドライト）による短絡が発生した。このことから、焼結体のような粒界のないガラスセラミックスを用いることで Na 金属との高温での界面安定化が可能であることが分かった。また、耐還元性試験の結果、Na の Au 電極への析出反応 ($\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$)、Au 電極に析出した Na の溶解反応 ($\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$) に伴う電流応答がそれぞれ観測

され、N5 型ガラスセラミックス固体電解質を介して、Na の溶解／析出反応が可逆的に行われていることが分かった。耐酸化性試験の結果、2.0～10.0 V (vs. Na/Na⁺) の電位範囲にて N5 型ガラスセラミックス固体電解質の酸化分解に伴う電流応答は観測され、Na 金属の電位に対して酸化側において 10 V (vs. Na/Na⁺)まで電気化学的に安定であることが分かった。最後に、N5 型ガラスセラミックス固体電解質を用いた全固体ナトリウムイオン電池の性能を評価するために、正極に NaCoO₂(NCO)、負極に Na 金属とし、[Na | N5GC | NCO]電池の定電流充放電試験を行った結果、初期充放電過程(1st サイクル)において、97 mAh g⁻¹の放電容量を示した。2nd サイクル以降は充放電するにつれて容量低下する結果となった。サイクル特性が低い要因として、活物質の失活(構造変化)や高電位下による P(EO/MEEGE)の C-O 結合の切断による正極の劣化に伴い、容量低下が見られた。サイクル特性に課題はあるものの、固体電解質に N5 型ガラスセラミックスを用いた全固体ナトリウムイオン電池としての動作を確認した。

これらの研究成果より、ガラス結晶化法によるナトリウムイオン伝導性ガラスセラミックスの伝導度と構造の関係は、Si サイトのイオン半径が小さくなるほど、a 軸、c 軸は縮小し、SiO₄ 四面体の 12 員環も縮小した結果、伝導パスが拡大し、また Y サイトのイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸は広がり、SiO₄ 四面体の 12 員環同士が離れた結果、伝導パスが拡大し、ともに伝導度が向上する傾向が見られた。Si サイトに 5 価の P、Y サイトに 4 価の Zr で置換した組成においては、価数の違いによる化学両論組成においてキャリアである Na⁺の量が少なく、キャリアイオンの占有率に違いが生じるうえに、非架橋酸素との引き付け合いに違いが生じ、最も伝導度が高い結果となったと考えている。また、固体電解質にガラスセラミックスを用いることでβ”アルミナや NASICON などの他の酸化物ナトリウム固体電解質では使用が難しい Na 金属を負極に使用することが可能であり、N5 型ガラスセラミックス(固体電解質)、NaCoO₂(正極)、Na 金属(負極)を用いて、全固体ナトリウムイオン電池としての動作を確認した。

以上のことから、N5 型ガラスセラミックスが「第 3 の酸化物ナトリウム固体電解質」として有用な材料であるとともに、本研究から得られた成果、知見をもとに新しいイオン伝導体の材料設計プロセス、さらに全固体ナトリウムイオン電池の主要構成材料として有用であると考えらる。

研究業績

<審査付論文>

- 1) Koji Kawada, Kimihiro Yamashita, Toshinori Okura, Crystallization and sodium-ion conduction properties of glass-ceramic solid solutions of $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_4\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$, *Functional Materials Letters (Full-Length Research Articles)*, **14**, (2021), 2141001
- 2) Toshinori Okura, Yuta Nojima, Koji Kawada, Yoshiyuki Kojima, Kimihiro Yamashita, Photoluminescence properties of rare-earth ion-doped $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ -based glass ceramics, *Ceramics International*, **47**, (2021), pp. 1940-1948.
- 3) Koji Kawada, Kimihiro Yamashita, Toshinori Okura, Effects of boron and phosphorus substitution on sodium-ion conduction properties of glass-ceramic $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **128**, (2020), pp. 375-380.
- 4) Koji Kawada, Kimihiro Yamashita, Toshinori Okura, Synthesis and characterization of Na^+ conducting glass-ceramic $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ doped with boron, aluminum, and gallium oxides, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **545**, (2020), 120236.
- 5) Toshinori Okura, Koji Kawada, Naoya Yoshida, Hideki Monma, Kimihiro Yamashita, Synthesis and Na^+ conduction properties of Nasicon-type glass-ceramics in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ (R = rare earth) and effect of Y substitution, *Solid State Ionics*, **262**, (2014), pp. 604-608.
- 6) Toshinori Okura, Koji Kawada, Naoya Yoshida, Hideki Monma, Kimihiro Yamashita, Synthesis and Na^+ conduction properties of Nasicon-type glass-ceramics in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{X}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (X = B, Al, Ga) and effect of Si substitution, *Solid State Ionics*, **225**, (2012), pp. 367-370.

<研究発表>

- 1) Koji Kawada, Kimihiro Yamashita, Toshinori Okura, The 3rd Symposium for Collaborative Research on Energy Science and Technology, On-line, Mar. 5 (2021)
- 2) 石神華奈、川田耕司、吉田直哉、山下仁大、大倉利典、日本セラミックス協会2020年年会、明治大学、2020年3月18日
- 3) 川田耕司、吉田直哉、山下仁大、大倉利典、第45回固体イオニクス討論会、九州大学、2019年11月28日
- 4) Koji Kawada, Naoya Yoshida, Kimihiro Yamashita, Toshinori Okura, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, Okinawa Convention Center, Oct. 29 (2019)
- 5) 川田耕司、吉田直哉、山下仁大、大倉利典、第9回CSJ化学フェスタ2019、タワーホール船堀、2019年10月16日
- 6) Moe Myint Thwe、川田耕司、大倉利典、第28回無機リン化学討論会、山梨大学、2019年9月19日
- 7) 川田耕司、山下仁大、大倉利典、第1回酸素酸塩材料科学研究会、日本大学、2019年7月27日
- 8) Zhang Wenqian、Koji Kawada, Naoya Yoshida, Toshinori Okura, Lu Li, The 2nd Symposium for Collaborative Research on Energy Science and Technology, Kogakuin Fujiyoshida Seminar House, July 5 (2019)
- 9) 川田耕司、吉田直哉、山下仁大、大倉利典、日本セラミックス協会2019年年会、工学院大学、2019年3月24日
- 10) Toshinori Okura、Koji Kawada, Naoya Yoshida, Kimihiro Yamashita, The 1st Symposium for Collaborative Research on Energy Science and Technology, National University of Singapore, Jan. 10 (2019)
- 11) 川田耕司、吉田直哉、山下仁大、大倉利典、第8回CSJ化学フェスタ2018、タワーホール船堀、2018年10月25日
- 12) Toshinori Okura、Koji Kawada, Naoya Yoshida, Kimihiro Yamashita, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018, Ghent University, June 19 (2018)
- 13) Toshinori Okura、Koji Kawada, Naoya Yoshida, Kimihiro Yamashita, 18th International Conference on Solid State Ionics, Warsaw, July 4 (2011)
- 14) 加藤春樹、川田耕司、吉田直哉、山下仁大、大倉利典、第37回固体イオニクス討論会、鳥取県白兔会館、2011年12月8日
- 15) 岡部覚、川田耕司、吉田直哉、山下仁大、大倉利典、第37回固体イオニクス討論会、鳥取県白兔会館、2011年12月8日

- 16) 加藤春樹、川田耕司、吉田直哉、山下仁大、大倉利典、無機マテリアル学会第122回学術講演会、千葉県船橋市民文化創造館、2011年6月3日
- 17) 岡部覚、川田耕司、吉田直哉、山下仁大、大倉利典、無機マテリアル学会第122回学術講演会、千葉県船橋市民文化創造館、2011年6月3日
- 18) Koji Kawada, Toshinori Okura, Hideki Monma, Kimihiro Yamashita, The 3rd International Congress on Ceramics, Osaka International Convention Center, Nov. 16 (2010)
- 19) 川田耕司、大倉利典、門間英毅、山下仁大、無機マテリアル学会第121回学術講演会、東北大学、2010年11月4日
- 20) 川田耕司、大倉利典、門間英毅、山下仁大、NASIC 第12回研究会、工学院大学、2009年12月16日
- 21) Koji Kawada, Toshinori Okura, Hideki Monma, Kimihiro Yamashita, The 8th International Symposium on Advanced Technology, Southern Taiwan University, Nov. 21 (2009)
- 22) Koji Kawada, Toshinori Okura, Hideki Monma, Kimihiro Yamashita, The 1st Joint Symposium between Kogakuin University and Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Dec. 9 (2009)
- 23) Koji Kawada, Toshinori Okura, Hideki Monma, Kimihiro Yamashita, The 3rd International Conference on Physics of Solid State Ionics, Kumamoto University, Oct. 26 (2009)
- 24) 川田耕司、大倉利典、門間英毅、山下仁大、日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム、愛媛大学、2009年9月17日
- 25) 川田耕司、大倉利典、門間英毅、山下仁大、日本セラミックス協会2009年年会、東京理科大学、2009年3月17日

<受賞>

- 1) 日本化学会秋季事業 第9回CSJ化学フェスタ2019 優秀ポスター発表賞
希土類フリー $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ 型結晶化ガラスの合成とナトリウムイオン伝導に及ぼすSi置換効果
2019年10月16日
- 2) 日本化学会秋季事業 第8回CSJ化学フェスタ2018 優秀ポスター発表賞
 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型結晶化ガラスのナトリウムイオン伝導に及ぼす置換元素の影響と結晶化熱処理の制御
2018年10月25日

謝辞

本研究の遂行と論文の完成において、多大なるご助言、ご鞭撻を賜りました工学院大学 先進工学部 応用化学科の大倉利典 教授ならびに吉田直哉 准教授、東京医科歯科大学 山下仁大 名誉教授に深甚なる感謝の意を表します。また、本論文の審査の労をお取りいただいた阿相英孝 教授、関志朗 准教授に心より感謝申し上げます。大倉教授には、研究面のみならず、就職後の仕事面、生活面にも気をかけていただき、博士課程進学の道から学位取得まで終始丁寧な指導を賜りましたこと大変感謝いたします。山下教授には論文執筆から査読まで事細かな指摘をいただいたことで、多くの論文を投稿することができましたことを大変感謝いたします。また、2010年に工学院大学を退職されました門間英毅 名誉教授にも深く感謝いたします。

博士課程進学、学位取得につきましては著者が所属している岡本硝子株式会社の多大な支援によるものが大きく、3年間大学にて進学、研究を行う環境の整備、機会を与えていただきました岡本毅 代表取締役会長兼社長をはじめ、田川勝彦 専務取締役、武島延仁 開発部長、小柳敏一 総務部長に深甚の謝意を表します。また、商品開発本部 機能性材料開発部の千葉次郎 顧問、白井嵩義 研究員、佐藤恵斗 研究員には終始適切な指導、有益なご助言をいただき大変感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、多くのご指導とご助言、ご協力をいただきました工学院大学 機能性セラミックス化学研究室の皆様にご心から御礼申し上げます。以上、簡単ながら謝辞とさせていただきます。

2021 年 3 月

川田 耕司

参考文献

- ¹ M. B. Salamon, *Physics of Superionic Conductors*, Springer, 1-4 (1979)
- ² 齋藤安俊, 丸山俊夫, 固体の高イオン伝導, 内田老鶴圃, 1-56 (1999)
- ³ R. Mercier, J. P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, *Solid State Ionics*, **5**, 663 (1981)
- ⁴ M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Minami, K. Takada, S. Kondo, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1315 (1993)
- ⁵ A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda and M. Tatsumisago, *Nat. Commun.*, **3**, 856 (2012)
- ⁶ A. Hayashi, N. Masuzawa, S. Yubuchi, F. Tsuji, C. Hotehama, A. Sakuda and M. Tatsumisago, *Nat. Commun.*, **10**, 5266 (2019)
- ⁷ N. Weber, J. T. Kummer, *Proc. 21st Annu. Power Sources Conf.*, **21**, 42 (1967)
- ⁸ R. C. DeVries, W. L. Roth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 364 (1969)
- ⁹ R. Collongues, J. Thery, J. P. Biolot, *Solid Electrolytes*, North-Holland, 253 (1978)
- ¹⁰ C. R. Peters, M. Bettman, J. W. Moore and M. D. Glick, *Acta Crystallogr. B*, **27**, 1826 (1971)
- ¹¹ J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 203 (1976)
- ¹² H. Y. P. Hong, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 173 (1976)
- ¹³ O. Bohnke, S. Ronchetti, D. Mazza, *Solid State Ionics*, **122**, 127 (1999)
- ¹⁴ R. O. Fuentes, F. M. Figueiredo, F. M. B. Marques, J. I. Franco, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 737 (2001)
- ¹⁵ N. L. Bowen, J. F. Schairer, H. W. V. Willems, *Am. J. Sci. Ser. 5*, **20**, 405 (1930)
- ¹⁶ R. D. Shannon, B. E. Taylor, T. E. Gier, H. Y. Chen, T. Berzins, *Inorg. Chem.*, **17**, 958 (1978)
- ¹⁷ B. A. Maksimov, Y. A. Kharitonov, I. V. Belov, *Sov. Phys. Dokl.* **18**, 763 (1974)
- ¹⁸ R. D. Shannon, T. E. Gier, C. M. Foris, J. A. Nelen, D. E. Appelman, *Phys. Chem. Mater.*, **5**, 245 (1980)
- ¹⁹ F. Cervantes, Lee J. Marr, F. P. Glasser, *Ceram. International*, **7**, 43 (1981)
- ²⁰ K. Yamashita, S. Ohkura, T. Umegaki, T. Kanazawa, *Solid State Ionics*, **26**, 279 (1988)
- ²¹ E. Banks, C. H. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2617 (1985)
- ²² K. Yamashita, T. Nojiri, T. Umegaki, T. Kanazawa, *Solid State Ionics*, **35**, 299 (1989)
- ²³ K. Yamashita, T. Nojiri, T. Umegaki, T. Kanazawa, *Denki Kagaku*, **55**, 176 (1987)
- ²⁴ J. Fu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1901 (1997)
- ²⁵ Y. Inda, T. Katoh, M. Baba, *J. Power Sources*, **174**, 741 (2007)
- ²⁶ T. Katoh, Y. Inda, M. Baba, R. Ye, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118**, 1159 (2010)
- ²⁷ T. Katoh, Y. Inda, K. Nakajima, R. Ye, *J. Power Sources*, **196**, 6877 (2011)
- ²⁸ T. Okura, M. Tanaka, H. Monma, K. Yamashita, G. Sudoh, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **111**, 257 (2003)

- ²⁹ T. Okura, H. Monma, K. Yamashita, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**, 685 (2004)
- ³⁰ T. Okura, H. Monma, K. Yamashita, *Solid State Ionics*, **172**, 561 (2004)
- ³¹ T. Okura, H. Monma, K. Yamashita, *Phosphorus Res. Bull.*, **20**, 111 (2006)
- ³² T. Okura, H. Monma, K. Yamashita, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 619 (2006)
- ³³ T. Okura, T. Takahashi, H. Monma, K. Yamashita, *Solid State Ionics*, **179**, 1291 (2008)
- ³⁴ T. Okura, M. Saimaru, H. Monma, K. Yamashita, *Solid State Ionics*, **180**, 537 (2009)
- ³⁵ T. Okura, K. Kawada, N. Yoshida, H. Monma, K. Yamashita, *Solid State Ionics*, **225**, 367 (2012)
- ³⁶ T. Okura, K. Kawada, N. Yoshida, H. Monma, K. Yamashita, *Solid State Ionics*, **262**, 604 (2014)
- ³⁷ S. D. Stookey, Glastech. Ber., Sonderband V, Intern. Glaskongress, 32K, (1959)
- ³⁸ 作花済夫, ガラス科学の基礎と応用, 内田老鶴圃, 87-102 (1997)
- ³⁹ E. D. Zanatto, *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 361 (1987)
- ⁴⁰ P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 517 (1985)
- ⁴¹ M. C. Weinberg, E. D. Zanatto, *J. Non-Cryst. Solids*, **108**, 99 (1989)
- ⁴² E. D. Zanatto, M. C. Weinberg, *Phys. Chem. Glasses*, **30**, 186 (1989)
- ⁴³ E. D. Zanatto, M. C. Weinberg, D. R. Uhlmann, *Proc. XV International Congress on Glass*, Volume 1a, 168-172 (1989)
- ⁴⁴ E. Muller, K. Heide, E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids*, **155**, 56 (1993)
- ⁴⁵ 松下和正, ガラスハンドブック, 朝倉書店, 807-818 (1975)
- ⁴⁶ 作花済夫, ガラスの事典, 朝倉書店, 410-413 (1985)
- ⁴⁷ H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957)
- ⁴⁸ H. E. Kissinger, *J. Nat. Bur. Stand.*, **57**, 217 (1966)
- ⁴⁹ H. J. Borchardt, F. Daniels, *J. Am. Chem. Glasses*, **21**, 94 (1957)
- ⁵⁰ D. Turnbull, M. H. Cohen, *Modern Aspects of the Vitreous State*, Butterworths, 38 (1960)
- ⁵¹ A. Marotta, A. Buri, P. Pernice, *Phys. Chem. Glasses*, **21**, 94 (1975)
- ⁵² K. Matusita, S. Sakka, *Bull. Inst. Chem. Res.*, **59**, 159 (1981)
- ⁵³ K. Matusita, M. Tashiro, *J. Non-Cryst. Solids*, **11**, 471 (1973)
- ⁵⁴ E. G. Rowlands, P. F. James, *Phys. Chem. Glasses*, **20**, 1 (1979)
- ⁵⁵ K. Matusita, S. Sakka, Y. Matsui, *J. Mater. Sci.*, **10**, 961 (1975)
- ⁵⁶ S. D. Doyle, *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 285 (1961)
- ⁵⁷ M. E. Fine, *Introduction to Phase Transformation in Condensed System*, MacMillan, Chap.3 (1964)
- ⁵⁸ K. Matusita, T. Komatsu, R. Yokota, *J. Mater. Sci.*, **19**, 291 (1984)
- ⁵⁹ I. W. Donald, *J. Mater. Sci.*, **30**, 904 (1995)
- ⁶⁰ Y. M. Sung, *J. Mater. Sci.*, **31**, 5421 (1996)