

博士學位論文

論文題目

V₂O₅系ガラスの構造モデルと

熱・化学的安定性に関する研究

Doctoral Thesis Title

Study on Structure Model and

Thermal / Chemical Stability of

Vanadate Glass

提出者

東北大学大学院工学研究科

応用化学 専攻

学籍番号 B5TD4001

氏名 青柳 拓也

Name Takuya Aoyagi

指 導 教 員	松本 祐司 教授
研究指導教員	林 大和 准教授
審 査 委 員 (○印は主査)	<p>○松本 祐司 教授</p> <p><u>1 滝澤 博胤 教授</u> <u>2 藤原 巧 教授</u></p> <p><u>3 林 大和 准教授</u> <u>4 教授</u></p> <p><u>5 教授</u> <u>6 教授</u></p>

Study on Structure Model and Thermal / Chemical Stability of Vanadate Glass

Glass is a key material that supports modern industry. Despite its rich history, many aspects of glass science remain empirical and poorly understood. Therefore, understanding glass is an important issue in both fundamental science and industrial science. This study focuses on vanadate glass, is a key material from both perspectives. Vanadate glass has unique glass structure, and is expected to be applied as a cathode material of high-capacity secondary battery and a lead-free low temperature bonding material. However, its low water durability and low glass-forming ability hinder its practical applications. Therefore, the purpose of this study is to establish design guidelines to improve these properties. To achieve this, I constructed atomic structure models of these glasses, and clarified the correlation between glass structure and thermal / chemical stability. In addition, the potential of these glass as a cathode material of Li batteries and bonding materials for sensors was studied. This paper summarized these research results and consists of eight chapters.

Chapter 1 is an introduction. This part described the history and general properties of the glass. It then summarized the uniqueness and issue of vanadate glass, and explains the purpose of this study.

In Chapter 2, I summarized the experimental methods. In order to clarify the atomic structure of the glass, I used NMR analysis in addition to the reverse Monte Carlo (RMC) modelling based on neutron/synchrotron X-ray diffraction and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) data.

In Chapter 3, I focused on V_2O_5 - P_2O_5 (VP) glass as a vanadate glass and discussed the effect of P_2O_5 content on properties and local structure. As for the properties change, the glass forming ability, the water durability, and the hardness increased as the amount of P_2O_5 increases. Furthermore, it has been clarified that when the fraction of $[V^{4+}]/[V_{total}]$ in the glass is large, the glass forming ability is increased. As for the local structural change, it was found that increasing the P_2O_5 content resulted in a denser glass structure, a longer V-O distance, a shorter V-V and O-O distance.

In Chapter 4, the atomic structures of VP glasses were determined by RMC modelling. As a result, it was found that the coordination numbers of V and O, and the edge sharing ratio between VO_x polyhedra increased with the amount of P_2O_5 content. In addition, the

distribution of V^{4+} coordination polyhedra was determined by combining the RMC modelling and NMR analysis for the first time. It clarified the existence of an unusually small coordination number, $V^{4+}O_4$, not found in crystals. I clarified the correlation between the glass structure and its properties, and developed the design guidelines for improving the water durability, glass-forming ability, and hardness.

In Chapter 5, I selected Fe_2O_3 additives as a component to improve the water durability of VP glass, and investigated the relationship between the properties and local structural change of VP glass. In VP glass, the amount of Fe_2O_3 content increases the coordination number of vanadium ion without changing the oxidation state. I have demonstrated for the first time that the water durability can be improved not only by the valence of vanadium but also by coordination number of vanadium. I clarified that the key to improving the water durability is to minimize $V^{5+}O_4$ units in vanadate glass.

In Chapter 6, I selected V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 - Li_2O (VPFL) glass based on the results of the previous chapter and the literature. I investigated its applicability as a cathode material of Li batteries and the origin of excellent cycleability of glass cathode materials. I had demonstrated that VPFL glass is promising as a cathode material for Li batteries due to its high capacity and high cycle ability. Furthermore, it was revealed that crystallization can improve the capacity and cycleability. In addition, the origin of excellent cycleability of glass cathodes was suggested to be structural relaxation, unlike crystalline cathodes.

In Chapter 7, I selected V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 - TeO_2 (VPFT) glass based on the results of the chapter 5, and investigated its application to sensor bonding materials. In order to mount the sensor chip on the SUS630, I have developed a bonding material with a three-layer structure. The purpose of this three-layer structure is to ensure insulation and thermal stress relaxation. The bonding strength and durability of the sensor assembly using the developed bonding material were demonstrated to be used in practice.

Chapter 8 is a conclusion of this study. I established an analytical method to clarify the atomic structure by combining the RMC method and NMR analysis, and investigated the correlation between glass structure and properties. As a result, design guidelines for the practical use of vanadate glass was developed. In addition, the developed glass has already been commercialized as a bonding material. Furthermore, this work paves the way towards the applications other than bonding materials.

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 ガラスの歴史	2
1.3 ガラスの定義	5
1.4 ガラスの形成とガラス構造	8
1.4.1 ガラス形成能とは	8
1.4.2 ガラス形成能による酸化物の分類	10
1.4.3 ガラス形成能の構造的理解	12
1.4.4 ガラスの構造解析手法	13
1.5 ガラスの物性	15
1.5.1 ガラスと結晶の違い	15
1.5.2 ガラスの熱的特性	16
1.5.3 ガラスの化学的特性	19
1.6 V ₂ O ₅ 系ガラスについて	22
1.6.1 V ₂ O ₅ 系ガラスの特長	22
1.6.2 V ₂ O ₅ 系ガラスの課題	23
1.6.3 V ₂ O ₅ 系ガラス構造の既往の研究	25
1.7 本研究の目的	28
1.8 本論文の構成	28
1.9 参考文献	29
第2章 実験方法	33
2.1 ガラスの作製方法	33
2.2 ガラスの特性評価	34
2.2.1 組成分析	34
2.2.2 析出結晶の同定	35
2.2.3 熱的特性	35
2.2.4 化学的特性	35
2.2.5 機械的特性	35
2.3 ガラスの構造評価	36
2.3.1 密度	36
2.3.2 Vの還元イオンモル分率	36
2.3.3 数密度、酸素イオンモル体積	36
2.3.4 化学結合状態	37
2.4 ガラス構造のモデリング	38

2.5 参考文献	39
第3章 V₂O₅-P₂O₅ ガラスの特性と構造	41
3.1 緒言	41
3.2 実験	41
3.3 結果と考察	42
3.3.1 VP ガラスの特性	42
3.3.2 VP ガラスの構造	47
3.4 小括	53
3.5 参考文献	54
第4章 V₂O₅-P₂O₅ ガラスの構造モデリング	55
4.1 緒言	55
4.2 実験	55
4.3 ガラス構造のモデリング	56
4.3.1 RMC モデリング	56
4.3.2 短距離構造	61
4.3.3 中距離構造	67
4.4 ガラス特性とガラス構造に関する考察	70
4.4.1 耐水性	70
4.4.2 ガラス形成能	74
4.4.3 硬度	77
4.5 小括	79
4.6 参考文献	80
第5章 V₂O₅-P₂O₅-Fe₂O₃ ガラスの特性と構造	83
5.1 緒言	83
5.2 実験	84
5.3 結果	85
5.3.1 VPF ガラスの特性	85
5.3.2 VPF ガラスの局所構造	89
5.4 ガラス特性とガラス構造に関する考察	94
5.5 小括	98
5.6 参考文献	99
第6章 V₂O₅-P₂O₅-Fe₂O₃-Li₂O ガラスの Li 電池正極材への応用	100
6.1 緒言	100
6.2 実験	101
6.2.1 正極活物質の作製	101

6.2.2	正極材の作製	102
6.2.3	評価方法	102
6.3	結果	106
6.3.1	VPFL ガラス正極材の電気化学特性	106
6.3.2	VPFL ガラスの結晶化	108
6.3.3	VPFL 結晶化ガラス正極材の電気化学特性	113
6.3.4	放電時における V と Fe の価数変化	115
6.3.5	放電時における V と Fe の局所構造変化	117
6.4	サイクル特性と局所構造変化に関する考察	122
6.5	小括	124
6.6	参考文献	125
第 7 章	V₂O₅-P₂O₅-Fe₂O₃-TeO₂ ガラスの実用材料への展開	127
7.1	緒言	127
7.2	VPFT ガラスの特性	126
7.3	センサ接合材への応用	129
7.4	小括	132
7.5	参考文献	132
第 8 章	総括と今後の展望	133

謝辞

研究業績

第1章 序論

1.1 はじめに

本論文は、ガラスの構造と物性、特に V_2O_5 系ガラスの構造モデルと熱・化学的安定性についての相関関係を研究の対象とする。ガラスは自然界に豊富にあり、5000年以上の長きにわたって人類によって造られてきた。古代では、人類最古の人工材料として装飾品、食器、容器などの基本的な構造用材料として使用され、現代ではそういった用途を残しつつも、スマートフォンのカバーガラスや光ファイバーといった高度な電子部品、光学部品といった機能性材料の分野にも展開されており、産業基盤を支える重要な材料の一つとなっている。

一方で、ガラスはその豊富な歴史があるにも関わらず、構造解析の困難さもあってガラスの科学は多くの部分が経験則で構成されているところがあり、あまり理解されていない。例えば、ガラス化する物質と結晶化する物質の差異や、ガラス転移の理論、ガラスは固体か液体か（本論文では固体と定義）といった議論の決着は、21世紀の物理学と化学の最も困難な問題の一つとされている。すなわち、ガラス物性とガラス構造の相関関係の一端を明らかにし、ガラスを経験的にではなく理論的に理解することは、産業的および学術的の双方の観点で重要な課題である。

本論文では、一般的なガラスである SiO_2 系ではなく、ガラス物性やガラス構造が特異的な V_2O_5 を主体としたガラスに焦点を当て、その熱・化学的安定性とガラス構造の関係性について論じる。 V_2O_5 系ガラスは、その特異的な物性から機能性ガラスとして多様な応用が期待される産業上重要な材料であるが、そのガラス構造には未解明な点を多く残している。したがって、 V_2O_5 系ガラスのガラス構造とガラス特性の相関関係を理解することは、実用化に向けた設計指針に資するだけでなく、ガラスの未解明問題の解決の糸口にも成り得ると考えら

れる。

本章では、ガラスの歴史や定義、分類といったガラス全体の概要について述べ、本研究で取り扱う V_2O_5 系ガラスの位置付けと課題について整理し、本研究で解決すべき課題を明確化することを目的とする。

1.2 ガラスの歴史

ガラスが古代から現代まで、人類によってどのように発展してきたのかを簡潔に振り返る。「ガラス」の言葉の起源については、英語の **Glass** やオランダ語の **Glas** であると一般的に論じられているが、その言葉の由来については諸説ある。寺井[1]によって由来の諸説が纏められており、それによれば「**Glass**」という言葉の起源は、古くからヨーロッパ北部のゲルマン民族の中で使われていた「キラキラ光り輝く」という状態を表す「**Glast**」や、それに関連した言葉に由来する可能性が高いのではないかとされている。

ガラスの歴史はとても古く、黒曜石のような天然のガラスは石器時代から利用されてきた。当時は、最も鋭利な刃物を作ることのできる物質であったことから石包丁や矢じりとして利用され、産出地域から遠く離れた地域で出土することも珍しくないことから、交易品としても珍重されていたと考えられている。

Table 1.1 にガラスの歴史を示す[2]。ガラスの起源も諸説あり、エジプトを起源とする説もあるが、紀元前数千年以上前の古代メソポタミアで作られたガラスビーズが起源だとする説が有力とされている[3]。これは SiO_2 の表面を融かして作製したもので、陶磁器などの製造と関連して使用されていたと考えられている。当時は不純物を取り除く技術がなかったため、出土するガラスは不透明で青緑色に着色したものが多い。紀元前 1 世紀後半には、シリア地方で現代でも使用されるガラス器製造の基本技法（宙吹き）が発明された。これによって安価で美しいガラス（ローマングラス）が大量に生産され、食器や保存容器として用

いられるようになった。また、この時期には板状のガラスが鑄造されるようになり、ごく一部の窓にガラスが使用された。ただし、この製法による板ガラスは小面積の厚板しかできず、表面がきれいなものは製造できなかった。

その後、中世以降になるとガラス組成を変えることで、様々な色をガラスに与える技術ができはじめ、ステンドグラスやベネチアングラスが発展した。ベネチアングラスは、鉛を含まないソーダ石灰を使用する事が特徴で、コバルトやマンガンなどの鉱物を混ぜることで様々な色合いを表現している。大型の板ガラスはまだ製造できなかったため、ステンドグラスのように H 型の金属鉛のレールを使って小面積の板ガラスを組み合わせて窓が作られた。また、この頃には、スパングラスと呼ばれる繊維状のガラスも作製されるようになった。

Table 1.1 History of glass [2].

ガラス	時代	場所
ガラス玉、壺、瓶 (鑄造、コアガラス)	紀元前数千年	エジプト、 メソポタミア
吹きガラス (日常品となる)	紀元前 1 世紀	シリア
ローマングラス (吹きガラスの手法で透明ガラス器)		ローマ帝国
ステンドグラス	中世	ヨーロッパ
鏡、杯、テーブルグラス、シャンデリア (ベネチアングラス)	12 世紀から	ベネチア
ボヘミアンクリスタルガラス	17～18 世紀	ボヘミア
鑄造法による板ガラス	17 世紀後半	フランス
タンク窯によるガラス (工業化)	1867 年	ドイツ (ジーメンス)
光学ガラス	19～20 世紀	ドイツ
自動成形板ガラス、びんガラス (用途多様化)	19～20 世紀	各国

17-18 世紀になると、ボヘミア、ドイツ、イギリスと同時に無色透明なガラスの製法が完成する。特にボヘミアでガラスの製造が行われた理由は、シリカの原料や、るつぼに使用する粘土、および窯の材料となる岩石がそれぞれ豊富にあったことであると推察されている[4]。ボヘミアンガラスは、ブナ材を燃やしてつくるカリ（炭酸カリウム）を原料とすることが特徴で、ソーダ石灰を使ったものよりもガラスの透明度が高く、屈折率が高い。また、ボヘミアンガラスはカットガラスの技法で複雑で繊細な模様が描かれているのも特徴である。

さらに、18 世紀後半から 19 世紀入ると産業革命により、ガラスの工業化や近代化が急速に進展する。板ガラスについては、1900 年頃から、るつぼ窯からタンク窯への変更が行われ、1950 年前後からは風冷強化も行われるようになった。また、同時期に現在の板ガラスの基本技術であるフロート法がピルキントンによって発明された。これは、溶解したガラスを窯から送り出し、熔融金属（錫）の上に浮かせながら流す方法であり、表面が平滑で研磨が不要なガラスが製造できるため板ガラスの大量生産が可能になった。

1950 年以降は、ガラス組成に関する研究が進む一方で、化学気相法やゾルゲル法などのプロセス技術も発達し、従来とは異なる特性をもった機能性ガラスが造られ始めた。本研究で対象とする V_2O_5 がガラス形成物質として発見されたのも同年代であり、1954 年に Denton らによって導電性を有するガラスとして報告されている[5]。そのため、 V_2O_5 系ガラスは比較的歴史の浅い材料系であり、その用途も機能性ガラスに分類されるものである。

上述のように発展してきたガラスは、現在では多様化が進展し、光ファイバーや薄板強化ガラスに代表されるようにオプティクス、ディスプレイ、エレクトロニクス、環境・エネルギー、化学・バイオメディカル、建築・自動車分野と幅広く産業を支えている[6]。なお、現在のガラス分野における研究のロードマップとしては、熔融や成形・加工などの「革新的プロセス・生産性向上技術」、 CO_2 の

排出削減や環境負荷の低減などの「環境関連技術」、および新組成の探索や組成・構造の精密制御などの「次世代高機能材料技術」が策定されている[7]。

革新的プロセス・生産性向上に関する研究では、発明されてから現在まで 150 年以上続いたフロート法に代わり得る新たな技術革新が起こる兆しがある。国内では、ガラス産業は全産業の約 1%のエネルギーを消費している背景もあって、2008 年から NEDO のプロジェクト「革新的ガラス溶融プロセス技術開発」にてガラスの気中溶解技術などが推進されており、新しいガラス溶融法として実用化段階に入っている。また、海外では MIT のグループらが Additive manufacturing によって透明なガラスを作製する製造装置を 2015 年に発表しており[8,9]、新しいガラスの成形方法として研究が進められている。

次世代高機能材料技術に関する研究では、二次電池、光学材料、および生体材料用ガラス分野などで高機能化の研究が進められている。また、スマートフォンに代表される板ガラスの分野では、イオンビームによる高強度化や薄板・軽量化が進められている。さらに、後述するガラスの構造解析分野では、シンクロトロン光源、中性子やシミュレーション、およびそれらを組み合わせた構造解析の高度化が進められている。

このように、ガラス技術は古代から現代までに目覚ましい発展を遂げており、且つ今後も進展すると考えられることから、人類の現在および未来を支える必要不可欠な材料であると言える。

1.3 ガラスの定義

現状ではガラスを定義することは難しく、世界的に統一されている定義はないが、以下の 2 つの定義がよく用いられる[10,11]。

- (1) 溶融物を結晶化することなく冷却して得られる固体
- (2) ガラス転移現象を示す非晶質固体

物理学では(1)が標準的な定義となっているが、ガラスという言葉自体は(2)が用いられることが多い。(2)の定義には、非晶質固体であることと、ガラス転移現象を示すことの2つの条件が含まれており、ガラスと非晶質とを区別するためのものとなっている。

では、ガラスとはどのような状態か、ガラス化について Fig. 1.1 に示す体積変化の温度依存性を用いて説明する。融点 T_m 以上にある状態 A の融液を、融点 T_m である状態 B まで冷却すると、A→B の曲線に沿って温度低下とともに体積が収縮する。ここで、状態 B で融液が結晶化する場合には、融点 T_m で融液が固化して結晶 (Crystalline solid) となるが、その際に結晶化 (Crystallization) による B→B' の顕著な体積収縮が発生する。これをさらに冷却すると、結晶の体積は結晶の膨張曲線に相当する B'→D' に沿って徐々に減少する。

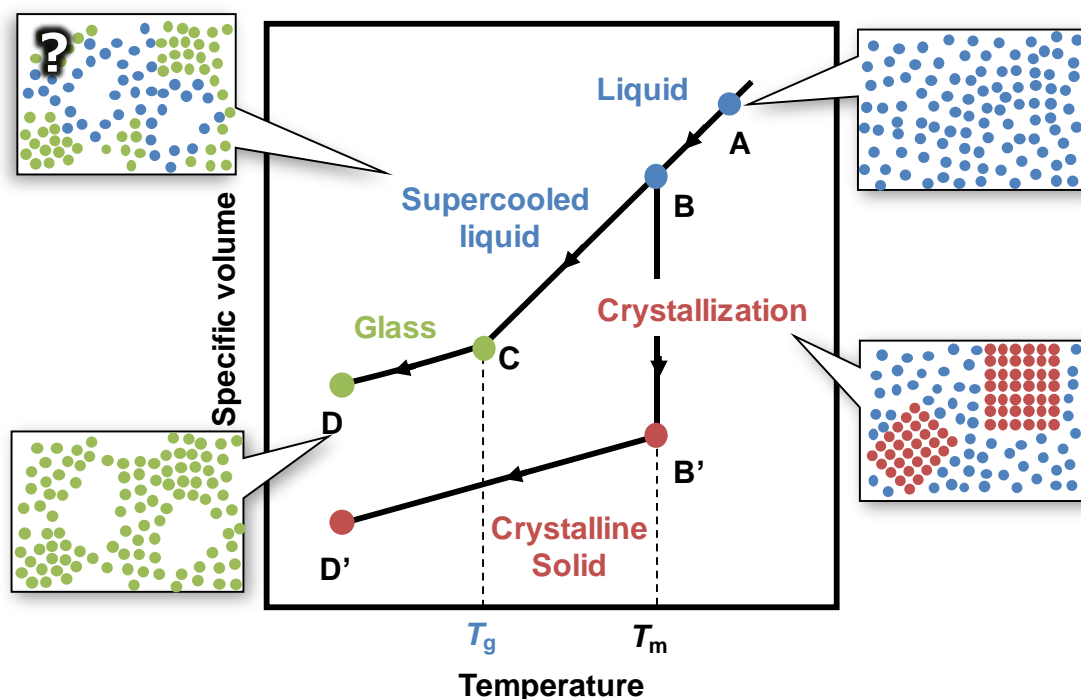


Fig. 1.1 Temperature change of specific volume of crystalline and non-crystalline materials.

一方で、状態 B で融液がガラス化する場合には、融点 T_m に達しても B→B' のような体積収縮が起こらず、B→C の曲線に沿って過冷却液体となる。その過冷却液体は、状態 C であるガラス転移温度 T_g まで冷却されると、固化してガラス状態となる。その後は、ガラス特有の膨張曲線に相当する C→D に沿って徐々に収縮する。

ここで、過冷却液体状態は α 緩和領域、ガラス転移温度 T_g 以下は β 緩和領域と呼ばれるが、図に示すように、 α 緩和領域では構造的に何が起こっているか明確に理解されていない。ガラスを形成する融液では、粘度は 10^2 poise から 10^{15} poise まで連続的に大きく変化するが、この緩和領域では粘度勾配が特に急峻となっており、ガラス転移温度 T_g 以下では固体とみなせる程度の大きさまで増加する。

以上より、ガラスは融液が過冷却によって固体と同程度の大きさまで粘度が大きくなった非平衡状態の非晶質固体であり、ガラス特有の T_g を有し、 T_g 以下の温度ではガラス状態、 $T_g \sim T_m$ の温度範囲では過冷却液体となる物質のことを指す。

ただし、ガラス転移現象やガラスの形成し易さ（以下、ガラス形成能）などのガラスの基礎科学が完全に解明されているわけでないため、今後、定義が変わる可能性も残されている。また、1.1 節で述べたように、そもそもガラスは固体か液体かという議論もはっきりと決着したわけではない。2015 年には、山本ら[12] がシミュレーションと情報理論を組み合わせることで、ガラスが固体であることを示す有力な証拠を得たとしているが、実験的な証明はこれからとされている。このように、ガラスの基礎科学は、今後さらなる進展が期待されている研究分野である。

1.4 ガラスの形成とガラス構造

ここでは、ガラスを形成する物質の分類やその構造、およびその構造の分析手法について述べる。

1.4.1 ガラス形成能とは

ガラス形成能とは、前述の通りガラスの形成し易さを指す。言い換えれば、過冷却過程での結晶化のしにくさを示す指標でもある[13]。過冷却液体から結晶が析出する場合には、最初に新しく生成する相（結晶）の核ができ、その核から結晶の成長が生じるが、これには有限の時間を必要とする。したがって、ガラス化させるには、結晶化に必要な時間を十分に与えないまま低温まで急冷できれば良い。つまり、ガラス化するために最低限どの程度の急冷が必要かを示す臨界冷却速度が、ガラス形成能の直接的パラメータとして用いられる。Table 1.2 に種々の物質の臨界冷却速度の計算値を示す。これに示すように、ガラスになり易い代表的な物質である SiO₂ の臨界冷却速度は、他の物質よりも大幅に遅い。

Table 1.2 Calculated critical cooling rates for various materials [14].

Materials	Critical cooling rates (K/s)
SiO ₂	2×10^{-4}
Ge	7×10^{-2}
H ₂ O	10^7
Ag	10^{10}

また、ガラス形成能を示す間接的パラメータとしては、ガラス転移温度 (T_g) を融点 (T_m) で除した換算ガラス化温度 $T_{rg} = T_g / T_m$ [15,16] や、結晶化温度 (T_x) からガラス転移温度 T_g を差し引いた過冷却液体域 $\Delta T = T_x - T_g$ [13]、および Angell によって提唱された Angell プロットにおける粘性係数や緩和時間の増加率である Fragility [17] が知られている。Fig. 1.2 には、ガラスの示差熱分析結果の模式図を示す。図に示すように、換算ガラス化温度 T_{rg} や、過冷却液体域 ΔT を用いた間接的パラメータを用いてのガラス形成能は、示差熱分析を行うことによって評価することができる。本研究においても、示差熱分析結果から過冷却液体域である ΔT を用いてガラス形成能の議論を行った。

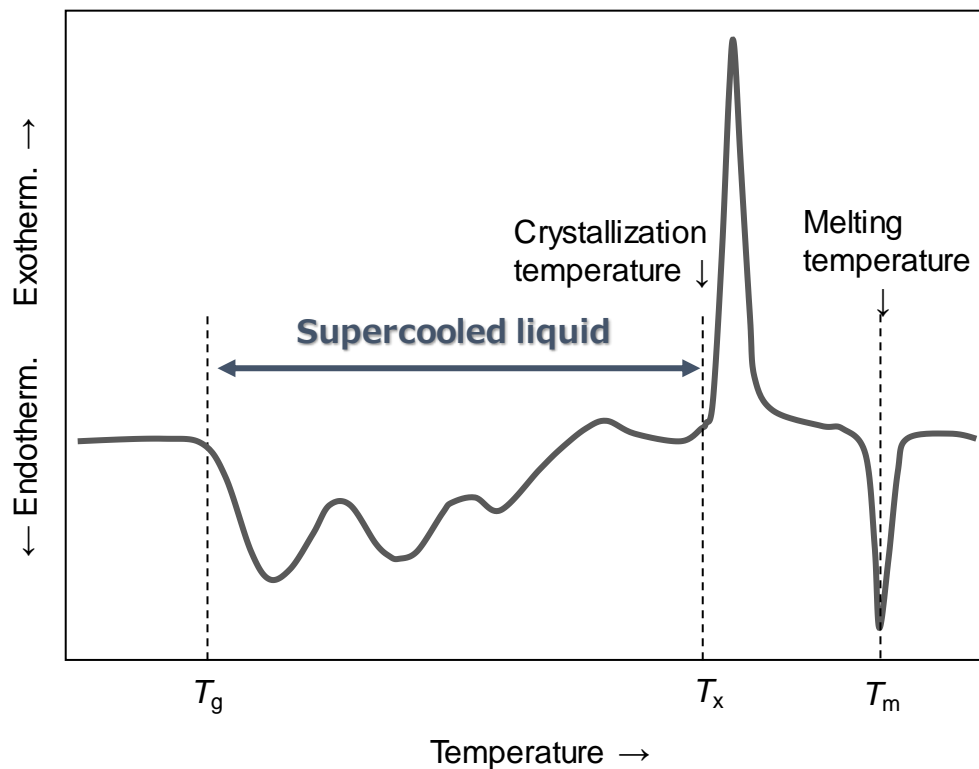


Fig. 1.2 DTA curve of a glass.

1.4.2 ガラス形成能による酸化物の分類

次に、成分によるガラス形成能の違い（本研究では特に酸化物を扱う）について述べる。酸化物のガラス形成能を表す基準については、いくつか提案されている。

Zachariasen のランダムネットワーク論は、様々な酸化物がガラスを形成する能力を説明し、ガラス構造と組成との関係を化学的に初めて理解することに成功した理論である[18]。Zachariasen は、酸化物の相対的なガラス形成能力を考慮し、ガラスが形成されるためには、不規則構造になっても内部エネルギーが規則構造の結晶とほぼ同等であること、また、構造単位がつながって三次元的な網目構造を構成することが必要であると考えた。この条件から、ガラスを形成するためには、以下の4つの条件（Zachariasen 則）が必要であることを導き出している。

- (1) 酸素イオンは、2個以上のガラス形成カチオンと連結しない。
- (2) ガラス形成カチオンの配位数は小さい（3配位もしくは4配位）。
- (3) 酸素多面体は、隣接多面体と頂点のみを共有し、面や稜を共有しない。
- (4) 各酸素多面体は、少なくとも3個の頂点で連結される。

さらに、これらの条件を満たす酸化物として、 B_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 As_2O_5 、 Sb_2O_3 、 V_2O_5 、 Sb_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 がガラス形成物質として論文内に提示されている。

また、Sun は三次元的な不規則網目構造を形成するためには、カチオン—酸素間の結合の一つが強固である必要があるとの考えに基づき、1 mol の酸化物を完全に解離するのに必要な解離エネルギー E_d (kcal)、カチオン A の酸素配位数を CN とするとき、A-O 単結合の強度 ε は下記(1-1)式で与えられるとした[19]。

$$\varepsilon = E_d / CN \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)} \cdots (1-1)$$

Sun は、単結合強度 ε が 80 kcal mol^{-1} 以上の酸化物はそれ単体で三次元網目構造

を形成し得るため網目形成酸化物 (Network formers) と呼び、 60 kcal mol^{-1} 以下の酸化物は単独では三次元網目構造は作れず、ガラスの結合を切断し、網目形成酸化物が構成する網目中に入ることでガラス特性に影響を与える成分として網目修飾酸化物 (Network modifiers) と呼んだ。さらに、 ϵ が $60 \sim 80 \text{ kcal mol}^{-1}$ の中間の酸化物は、成分単独ではガラスを形成できないが、組成によっては網目形成酸化物の一部と置き換わって網目形成酸化物の役割をしたり、結合を切断して網目修飾酸化物の役割をしたりと中間的性質をもつ成分として中間酸化物 (Intermediates) と呼んだ。

これら分類の仕分け基準については、Rawson[20]によってさらに結晶の融点が関連付けられ、近年では Boubata ら[21]によって、Rawson の指標にさらに熱容量が加えられたものが提案され、Fig. 1.3 のように分類されている。図に示すように、本研究で対象とする V_2O_5 や P_2O_5 は、網目形成酸化物に分類される成分である。

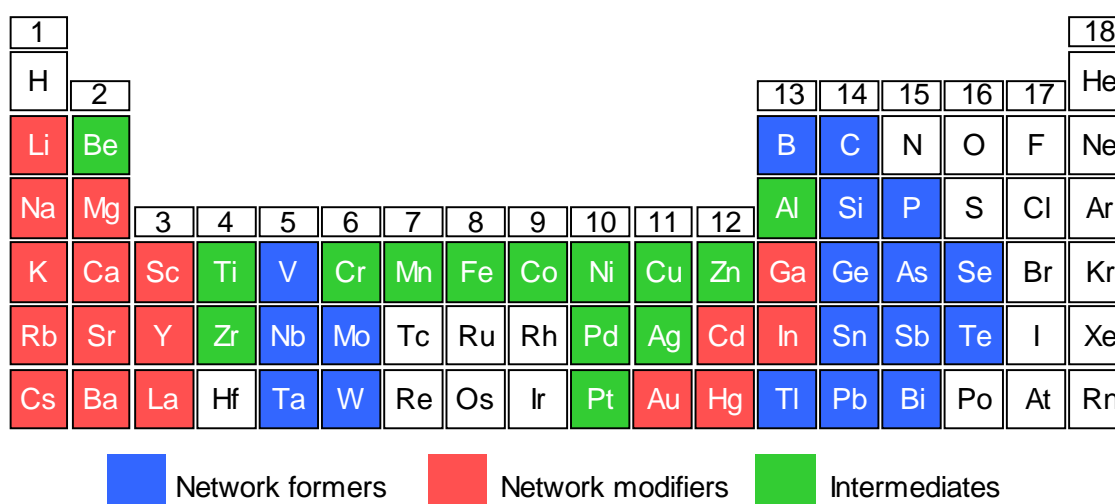


Fig. 1.3 Classification of Oxide glass components [21].

1.4.3 ガラス形成能の構造的理解

次に、ガラス構造によるガラス形成能の違いについて述べる。Fig. 1.4 に、 SiO_2 の結晶とガラスの構造モデルを示す。 SiO_2 結晶（クリストバライト）では、原子配列が周期的で長距離秩序を有しており、 SiO_4 四面体同士の繋がり（中距離構造：5~20 Å）で構成されるリング分布がすべて6員環である。さらに、短距離秩序（~5 Å）である結合長や結合角も定まっており、分布がない。一方で、 SiO_2 ガラスでは短距離秩序は凡そ定まっているものの、リング分布も3員環から10員環まであり、長距離秩序がないのが特徴である。したがって、長距離秩序のないガラスは、構造解析の難しさもあり、ガラス構造とガラス形成能を統一的に定義できる理論は存在していない。

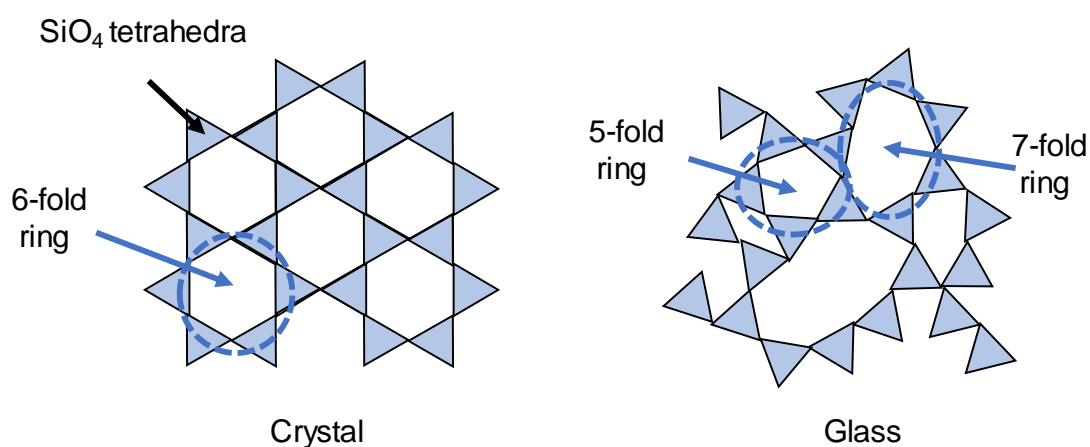


Fig. 1.4 Structure models of SiO_2 crystal and glass.

ガラス構造とガラス形成能の最初の理論として提案されたのは、前述の Zachariasen 則[18]（1932年）であり、多くの酸化物で成立することが示され、現代でもその理論が生き残っている。その後、ガラス構造の解明と共にガラス構造

とガラス形成能に関する理論がいくつか提案されている。このガラス構造の解明のきっかけは、1990年以降に出現した第3世代放射光と、計算機能力の大幅な向上および計算科学の技術的進歩である。1990年には、Cooper と Gupta ら[22]によってガラス構造がトポロジカルに無秩序であることが示され、2002年には、Salmon[23]によってガラス構造中の中距離秩序（リング分布や空隙など）が重要であると示された。さらに、小原ら[24]（2011年）はMgO-SiO₂ガラスのリング分布とガラス形成能を比較することで、リング分布の幅が広いこと（トポロジカルに無秩序であること）が、ガラス形成能を高めるのに重要であると報告している。また、田中ら[25]（2018年）は、結晶と液体での構造的な差異が大きいほどガラス形成能が高くなることを提示している。

上述のようにガラス構造においては、中距離構造がそのガラス形成能に大きく影響を与えることが明らかとなってきた。また、ガラスの材料設計を行う上では、当然ながら特性に影響を与えるガラスの構造情報を知ることは大変重要である。そこで、本研究においてもガラスの短距離構造だけでなく、中距離構造も解析することで特性との相関関係について議論する。

1.4.4 ガラスの構造解析手法

ここでは、ガラスの構造情報を得るための手法について述べる。ガラスの構造情報を得るための手法は、前述の通り、第三世代放射光の出現や計算機能力の大幅な向上、計算科学の技術的進歩によって近年飛躍的に進展した。Table 1.3 に示すように、ガラス構造は大きく分けて、短距離秩序と中距離秩序の2種類に分けることができ、構造情報を得るための手法がそれぞれ異なる。

カチオンを中心とした多面体に関する情報である短距離構造（配位数、結合角、結合長など）を分析する方法としては、分光学的なものが挙げられる。例えば、赤外分光、Raman 分光、核磁気共鳴（NMR）や高エネルギーX線もしくは中性

Table 1.3 Methods used for structural analysis of glasses.

構造相関	手法
短距離秩序	赤外分光 (FT-IR)、Raman 分光
	核磁気共鳴 (NMR)、電子スピン共鳴 (ESR)
	X 線吸収分光 (XAS)
	X 線回折 (XRD)、X 線動径分布
	中性子回折 (ND)、中性子線動径分布
	X 線・中性子小角散乱
中距離秩序	Boson peak (Raman 散乱、中性子非弾性散乱)
	FSDP (XRD, ND)
	分子動力学法
	第一原理計算
	第一原理分子動力学
	リバースモンテカルロ法 (RMC)

子線を用いた手法等である。

一方、リング分布や空隙など多面体同士の繋がりに関する情報である中距離構造を分析する方法としては、Raman 散乱や中性子非弾性散乱実験で低波数に観測される Boson peak や、中性子または X 線回折実験で構造因子 $S(Q)$ の低波数 (Q) 領域に観察される First Sharp Diffraction Peak (FSDP) などがある。FSDP は、特にガラス化し易い液体やガラスに共通して観察され、逆にガラス化しにくい液体 (例えば ZrO_2) には観察されないことが経験的に知られている[26]。ただし、FSDP の起源に関しては、空隙の存在 (密度ゆらぎ) や相分離傾向 (濃度ゆらぎ) などの諸説があり決着していない。2019 年には、前述の田中ら[27]によってさらに新しい理論が提唱された。それによれば、シリカの FSDP は局所的四面体構造の高さ方向の密度波による散乱であり、FSDP の強度がこの割合に依存するというものである。いずれにしてもまだ決着しておらず、この FSDP の起源に関する議論は引き続き検討されると思われる。

また、ガラスの中距離構造情報を得る手法としては計算科学が最も重要である。計算科学は、ガラス構造を三次元的に表現することができ、そこから特徴量を抽出できるという観点で強力なツールとなっている。ガラスの三次元構造の構築手法としては、量子化学計算や分子動力学法、およびこれらを組み合わせた第一原理分子動力学法がある。ただし、これらの手法では、算出される構造因子が実際の実験データと一致しない場合があったり、計算コストが大きいといった問題がある。

一方で、これらとは逆のアプローチとして、実験データから得られた構造因子にガラス構造を合わせていくリバースモンテカルロ (RMC) 法があり、近年ガラス構造解析手法として注目を浴びている [28,29]。これは、1988 年に McGreevy[28]によって開発されたものであり、分子動力学法とは異なりポテンシャル関数を排除しているため、大規模計算が可能で原理的に実験データと一致する特長を有する。しかしながら、ポテンシャル関数を排除しているために、不安定な原子配置を構築してしまい、実際にはあり得ない原子間距離を有する構造が出現する場合がある。したがって、RMC 法はこの弱点を補うために複数の実験データを併用して束縛条件として付与したり、他の実験データや計算手法と併用することでガラス構造の精度を向上させる必要がある。本研究においても、第 4 章にて複数の実験データと RMC 法を併用したガラス構造のモデリングに取り組んだ。

1.5 ガラスの物性

次に、ガラスの物性について述べる。

1.5.1 ガラスと結晶の違い

まず、ガラスと結晶の違いについて述べる。一般的なガラスの物性を結晶と比

較すると以下が特長として挙げられる。

- (1) 組成や物性の自由度が高い。
- (2) 粒界がない。
- (3) 融点がない。
- (4) 低温で軟化流動する。
- (5) 気密性が高い。

結晶は、定まった化学量論比になっていなければ均一な固体は得られず、組成の自由度はそれほど高くない。一方で、ガラスは非晶質であるため、相当の組成変化を与えても一様なガラスを形成することができ、組成の自由度が高い。そのため、ガラスは物性値の制御幅が広いという特長がある。

また、ガラスには結晶と異なって粒界が存在しないことから可視光を散乱するものがない。したがって、可視光を吸収しない成分から構成される一般的なガラス、例えばシリカガラス (SiO_2)、ケイ酸塩ガラス ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系)、ホウケイ酸塩ガラス ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系)、ソーダ石灰ガラス ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ 系)、クリスタルガラス ($\text{SiO}_2\text{-PbO-K}_2\text{O}$ 系)、アルミノホウケイ酸塩ガラス ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系) 等は可視光域で透明となる。ただし、遷移金属酸化物等を含有する場合には、その d 軌道に起因する可視光の吸収により着色されるため、可視光透過率は低下する。本研究で取り扱う V_2O_5 系ガラスは、主成分が遷移金属酸化物で構成されるため、可視光を吸収する黒色のガラスである。

1.5.2 ガラスの熱的特性

ガラスの粘度は温度と共に連続的に低下する。結晶と比較すると、ガラスの方が低温から軟化流動し、且つ粘度の制御が容易なことから、いろいろな形状に熱加工或いは熱成形することができる。さらに、ガラスは緻密でガス透過性もないため、上記加工性や成形性を活かして、気密性を要求される高真空の容器等にも

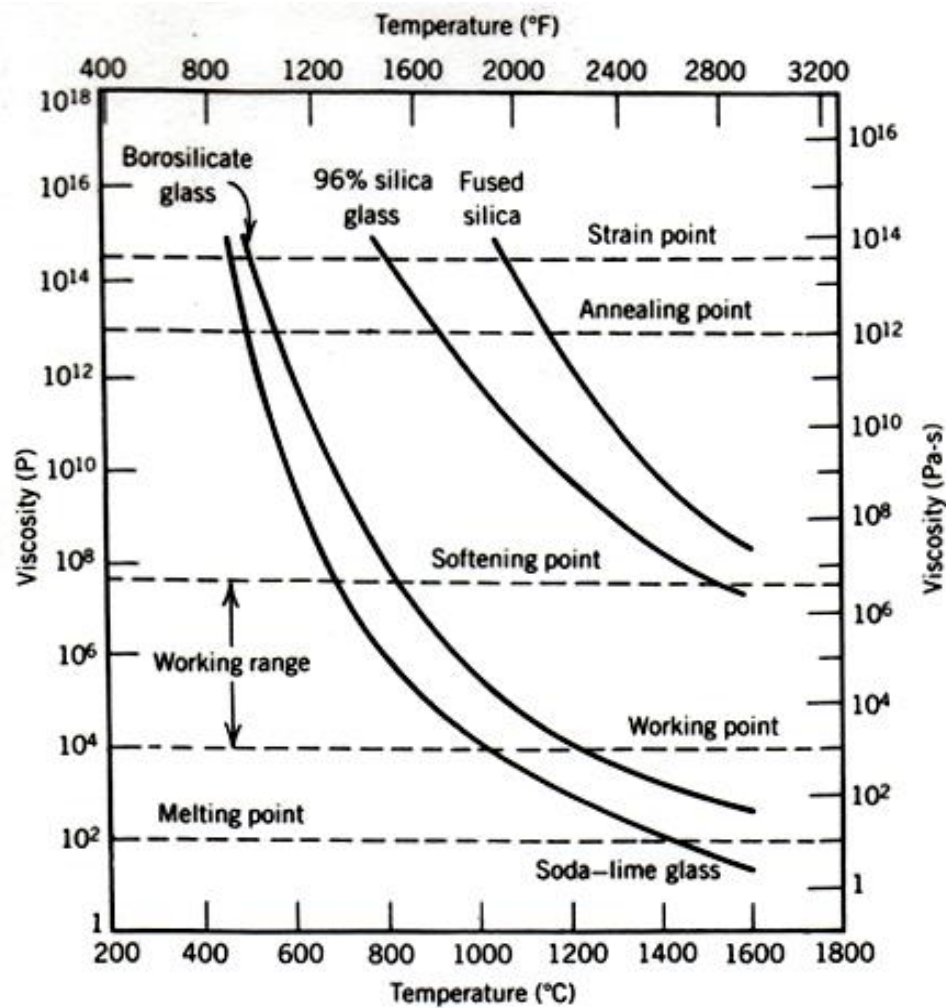


Fig. 1.5 Viscosity versus temperature of various glass materials [30, 31].

使用される。

ガラスを加工・成形や接着する場合には、温度による粘度制御が重要になる。

Fig. 1.5 に一般的なガラスの粘度曲線を示す[30,31]。ガラス組成によって粘度曲線の挙動は異なるが、温度上昇による粘度低下の傾向は類似しており、ガラス転移点近傍で急勾配、高温側で緩やかに変化する。

Fig. 1.5 に示した通り、ガラスには粘度により定義された特性温度が存在し、次のように規定されている。歪点 (Strain point) : 10^{14.5} poise、徐冷点 (Annealing point) : 10¹³ poise、軟化点 (Softening point) : 10^{7.65} poise、及び作業点 (Working

point) : 10^4 poise である。このように、ガラスは温度によって 14 桁の大きさに渡って粘度が連続的に変化する材料である。また、SI 単位系で表記する場合には粘度の単位は Pa·s であるが、ガラス分野では慣例的に poise (1 poise = 0.1 Pa·s) が使用されることが多い。上述の軟化点と作業点の間が作業温度領域 (Working range) とされ、加工・成形や接着を行うのに推奨される領域である[32-34]。

一方で、1.4.1 項で述べたようにガラス形成能が低い材料の場合には、温度を上昇させた時に構造緩和の過程を経て結晶化を生じるため、粘度が不連続に変化する。したがって、例えば本研究で扱うような接合材用途で用いる場合には、ガラス形成能や結晶化を理解して粘度を制御することは実用上大変重要となっている。この結晶化のダイナミクスに関して、東北大の高橋ら[35]は、Boson peak を用いて研究し、Fig. 1.6 に示すようなガラスに内在するナノスケールの不均一領域 (中距離構造) が結晶化に重要であると報告している。

本研究で扱う V_2O_5 系の低融点ガラスは、後述のようにガラス形成能の低いガラス系である。したがって、本研究でもガラスの熱的特性として測定したガラス転移温度や結晶化温度を用いてそのガラス形成能を評価し、ガラス形成能とガラスの中距離構造の関係性について議論する。

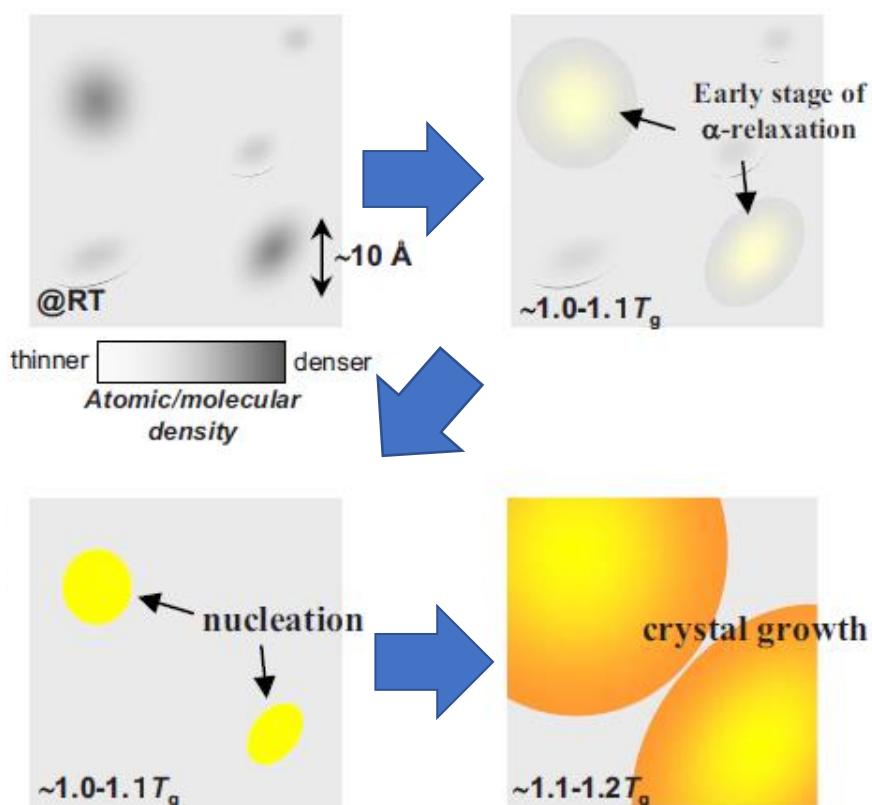


Fig. 1.6 A possible scenario for precursive stage of crystallization in glass proposed [35].

1.5.3 ガラスの化学的特性

次にガラスの化学的性質、特に耐水性について述べる。ガラスと水との反応は水の形態に大きく左右される。例えば、水蒸気か液体か、水の pH、静止した水かリフレッシュされる水かで異なる。本研究では、 V_2O_5 系ガラスと液体の水との反応を調査したため、ここでは液体の水と一般的な SiO_2 系ガラスとの反応について記述する。

ガラスの水への溶解では、いくつかのパターンに分類できることが知られている。Hench ら[36]は、一般的な SiO_2 系ガラスに対して調査し、Fig. 1.7 に示すように大きく 5 つに分類できることを報告している[37]。ガラスと水との反応は、基本的にはガラス表面と水の反応になるため、表面状態・反応が重要である。

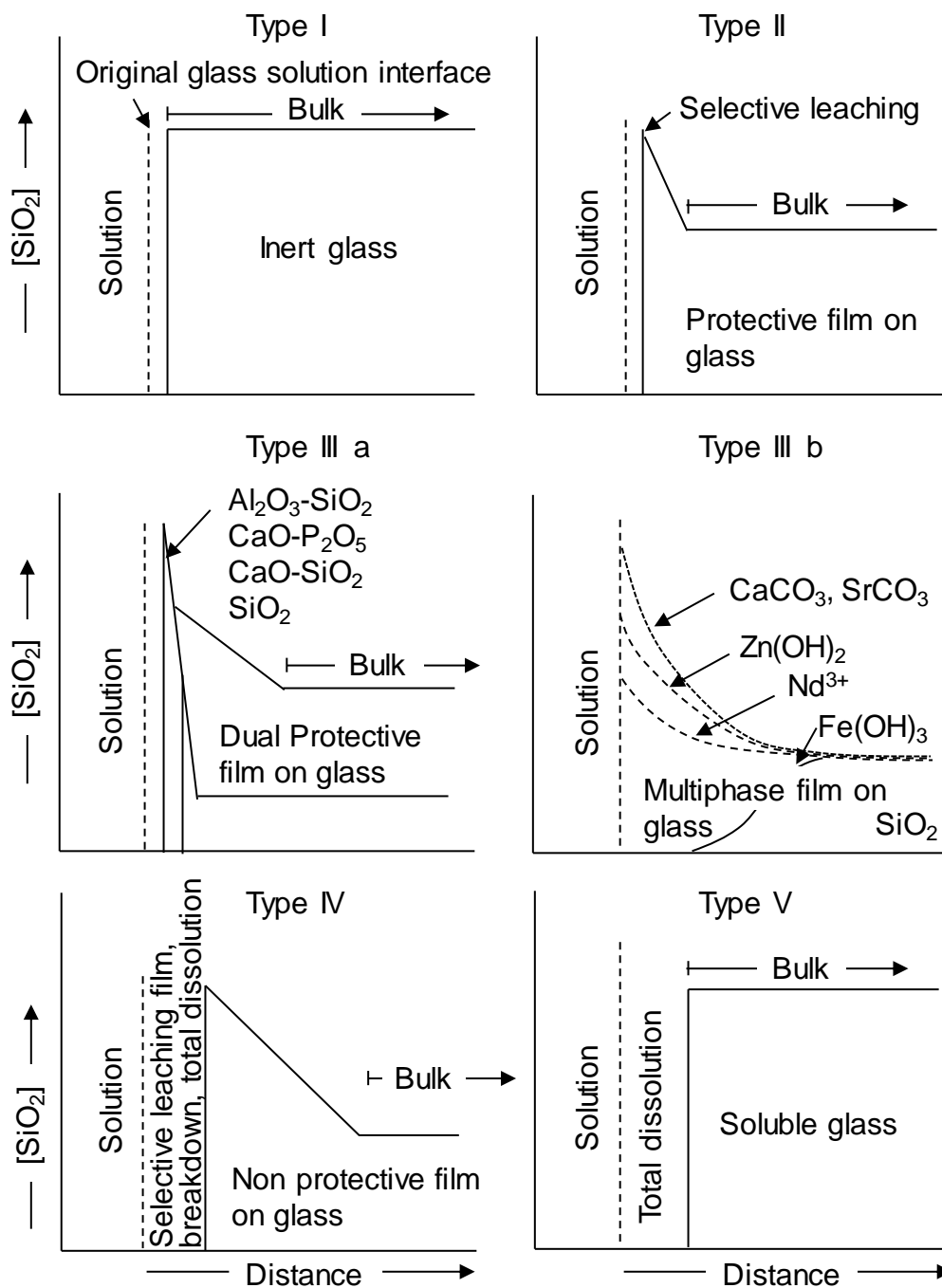
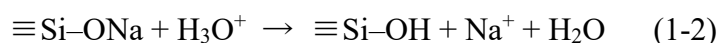
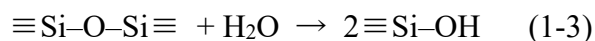


Fig. 1.7 Five types of glass surface and six surface conditions resulting from glass-environment interactions [36,37].

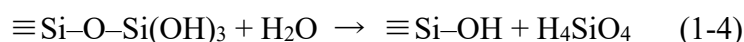
特に、アルカリ金属イオンなどの水に溶けやすい可溶性イオンを含んでいる場合（タイプIII）には、ガラス成分の水への溶出は、下記(1-2)式のようにアルカリ金属イオンと水中のヒドロニウムイオンとのイオン交換反応から生じる。



上記反応によって、ガラス表面に水を含み、可溶性イオンが減少した水和変質相が形成される。バルク側では可溶性イオンの減少による濃度勾配によって内部から水和変質層への可溶性イオンの拡散が起こり、拡散層が形成される。水和変質層内では、下記(1-3)式に示す加水分解による Si-O-Si 結合の破壊、及びその逆反応などによって多孔質のゲル層が生成する。



さらに加水分解が進むと、下記(1-4)式のようにケイ酸の脱離が起きて溶解が進行する[37]。



耐水性のより低いガラスでは、タイプIVやVのような挙動を示す。このタイプの溶解はガラス成分と水との反応が熱力学的に起きやすく、保護層が形成されない場合に起こる[37]。

上述のように、網目形成酸化物と水との反応における熱力学的安定性は耐水性に大きく影響する。したがって、網目形成酸化物や組成によっては網目を形成できる中間酸化物で、水との反応が起こりにくい成分の導入は耐水性を高めるのに有効に作用する。例えば、ケイ酸塩ガラス（SiO₂-Na₂O）への成分の添加では、ZrO₂ > Al₂O₃ > TiO₂ > ZnO > MgO > CaO > BaO の順番で耐水性を向上する効果があることが知られている[38]。

本研究で扱う V₂O₅系ガラスは、耐水性の低いガラスであるが、その要因とガラス構造については明らかとなっていない。耐水性は実用上極めて重要な特性であるため、本研究でも耐水性とガラス構造の関係性について議論する。

1.6 V₂O₅系ガラスについて

次に、本研究で着目した V₂O₅ 系ガラスについて述べる。

1.6.1 V₂O₅系ガラスの特長

1.4.2 項の Fig. 1.3 に示した通り、V₂O₅ は網目形成酸化物に分類されているが、V₂O₅ 結晶の配位数は 5 配位である。したがって、前述の Zachariasen 則からは外れており、単体成分でのガラス形成能は高くない。単体成分でガラス化するには、双ロールなどを用いて急冷する必要があることから、中間酸化物に分類されることもある[39]。いずれにしても V₂O₅ 自体はあまり優れた網目形成酸化物ではなく、二元系では、P₂O₅、TeO₂、GeO₂、BaO、PbO、As₂O₃ と混合することでガラス化することが Denton らによって報告されている[5]。

一般的に、通常のガラスは電気絶縁体か、アルカリ金属等の 1 価の陽イオンによるイオン伝導体である。しかしながら、V₂O₅ 系ガラスは、ガラスとしては珍しく半導体特性を示す[5]。そのため、その半導体特性に関する基礎研究と応用研究が広く行われた。基礎研究においては、ガラスの伝導機構が解明され、その機構はガラス中に存在する V⁵⁺ と V⁴⁺ 間の電子伝導（ホッピング伝導）であることが明らかにされている[40-43]。応用研究では、スイッチングやセンサへの展開が検討されている[44-46]。また、このガラスはインターカレーション特性も示すことから、Li、Na、Mg イオン等の各種二次電池の正極材料としての検討もされている[47-50]。以上のように、V₂O₅ 系ガラスは、その半導体特性を応用した研究が過去数 10 年に渡って進められている状況にある。

また、V₂O₅ 系ガラスはガラス転移温度が低く、且つ、線膨張係数が比較的低いという特長も有する。ガラス転移温度が低いガラス（一般的に低融点ガラスと呼ばれる）は、電子部品やディスプレイパネルなどの低温気密封止用途として実用化されてきた背景があるが、実用化されたのは、PbO を多量に含む PbO-B₂O₃

系のガラスが中心である。近年では、Pb の人体への危険性が指摘され、RoHS (Restriction of Hazardous Substances) 規制や REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) 規制などの環境規制によって、厳しくその使用が制限されている。Pb に関しては、作曲家のベートベンの毛髪からも多量に検出されていたことから、彼の晩年の難聴もその影響ではないかとの報告もされている[51]。以上のような背景から、V₂O₅系ガラスは、近年 Pb フリーの低温接合材料への展開が検討されており、特に 400 °C 以下の接合温度では Pb ガラス代替材の本命と考えられている[52-57]。

さらに、V₂O₅系ガラスは組成による特性の制御幅も広いことが特長である。例えば V₂O₅-P₂O₅ 二元系においては、ガラス転移温度は 200 °C 以上、電気抵抗率は二桁以上変化する[58]。以上のように、V₂O₅系ガラスは一般的なガラスにはない特長を有しており、興味深い材料であると言える。

1.6.2 V₂O₅系ガラスの課題

上述のように、V₂O₅系ガラスはガラスとしては特異的な性質を有する。一方で実用化に際しては、ガラス構造に由来する低いガラス形成能と低い耐水性の2つが課題となっている。Table 1.4 に、V₂O₅二元系ガラスのガラス化範囲と耐水性について示す[5]。これに示すように、混合成分によって耐水性が大きく変化する事が知られているが、耐水性に関する研究報告例は少ないため、低い耐水性の要因については明確になっていない。

内藤らは、V₂O₅-P₂O₅ ガラスの耐水性と添加物の効果について報告している[58,59]。V₂O₅-P₂O₅ 二元系においては、P₂O₅ 含有量を増加することでガラス構造が層状から三次元的な網目構造になることで水が浸入しにくくなり、耐水性が向上すると報告している[58]。また、これに PbO、Sb₂O₃、Bi₂O₃、BaO、Fe₂O₃ などの添加物をわずかに添加することで耐水性を劇的に向上できるとしている

[58]。特に、 Sb_2O_3 の添加に関しては、ガラス中に含まれる V^{5+} が V^{4+} へ変化しており、これが耐水性向上に起因していると報告した[59]。 Fe_2O_3 添加による耐水性向上に関しては、平島らによっても同様に報告されているが、その原因については述べられていない[60]。

以上のように、 V_2O_5 系ガラスにおいて、それぞれの成分ごとの役割は報告されてはいるが、その特性を決めるガラス構造に関しては未解明な部分を多く残しており、現状では耐水性やガラス形成能を向上するための統一的な設計指針がない。

近年におけるガラスの構造解析は、前述のように放射光や中性子、シミュレーションを併用した高度分析が可能となっており、ガラス構造の三次元的な可視化や構造の特徴抽出もできる。そこで、本研究においては、 V_2O_5 系ガラスの課題である低いガラス形成能と低い耐水性を改善する設計指針を構築するために、高度分析を適用してガラス構造の詳細を明らかにすることが重要であると考えた。

Table 1.4 Vitrification range and chemical durability of V_2O_5 glass system [5].

System	Approximate vitrification range of V_2O_5 content (mol%)	Durability
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$	< 93.7	Water-soluble
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$	6.0-63.3	Water-soluble
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$	8.9-56.8	Fairly good
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-As}_2\text{O}_3$	> 52.1	Water-soluble
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-BaO}$	58.9-69.5	Good
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-PbO}$	51.1-66.7	Good

1.6.3 V₂O₅系ガラス構造の既往の研究

ここでは、V₂O₅系ガラスの構造について既往の研究を述べる。V₂O₅系ガラスは、前述のようにV₂O₅結晶が5配位でZachariasen則から外れていることや、網目形成酸化物であるVの価数が変化することなどから、ガラスとしては特異的な構造を有する。本研究では、V₂O₅系ガラスの中でも特にガラス化範囲が広く、特性の制御幅も広いV₂O₅-P₂O₅系に着目して検討することとした。以下では、そのガラス構造に関して述べる。

V₂O₅-P₂O₅二元系ガラスの構造解析としては、これまでに赤外分光やX線光電子分光および放射光や中性子による構造解析が報告されている。赤外分光法では、結晶とガラスのスペクトルを比較することで、P₂O₅含有量が25 mol%程度を境に、V₂O₅結晶に近いガラス構造からβ-VOPO₄に近いガラス構造へ変化することが指摘されている[47,58]。

X線光電子分光法では、P₂O₅含有量が40~70 mol%のガラスを分析した結果が報告されている。ガラス構造中には、V⁵⁺とV⁴⁺に加えてV³⁺が含有していることを指摘し、V⁵⁺の局所構造はV₂O₅とVOPO₄結晶、V⁴⁺の局所構造は(VO)₂P₂O₇とVO(PO₃)₂結晶、V³⁺の局所構造はV(PO₃)₃結晶の構造グループであるとし、価数分布に応じてこれらの局所構造が混じったものであると推定している[61]。

放射光と中性子回折からは、V-Oの構造ユニットがP₂O₅含有量によってFig. 1.8に示すように複雑に変化することが報告されている。P₂O₅含有量が27 mol%程度までは、V-Oの構造ユニットはVO₅多面体とVO₄多面体で形成されるが、P₂O₅含有量が50 mol%まで増加すると、β-VOPO₄結晶中のVO₅多面体と(VO)₂P₂O₇結晶中の歪んだVO₆多面体に変化すると推察している[62]。さらに、そのときVの配位数は4.5から5.1にまで増加し、PO₄四面体はP₂O₅含有量が27 mol%程度まではネットワークを形成しないQ⁰構造であると指摘している。

以上のように、V₂O₅-P₂O₅ガラスの構造に関する既往の研究では、VとPを含

む結晶を基にガラス構造を関連づけて論じられており、 P_2O_5 含有量に伴って V の配位環境（配位数や価数）が変化することが報告されている。

ただし、この V の配位環境は、 P_2O_5 含有量だけでなくプロセス条件（熔融温度や雰囲気）によっても変化することがよく知られている。したがって、特性変化と構造変化を 1 : 1 で直接対応させて考える必要があるが、構造解析の困難さもあってそれらを実施した報告例はない。そのため、ガラス形成能や耐水性に関しての設計指針が確立できていないと考えられる。さらに、ガラス中に含まれる V^{4+} などの還元された V イオンが特性に大きく影響することは分かっているが、 V^{4+} に関しては NMR 等で検出できないこともあって、 V^{4+} イオンの配位数やその分布、役割については全く明らかとなっていないのが現状である。

上記を鑑みて、本研究では設計指針構築に向けて V_2O_5 - P_2O_5 系ガラスの構造変化と特性変化を直接関連付けることを検討した。さらに、これまで明らかとなっていない V^{4+} イオンの配位数やその分布、役割についても検討した。

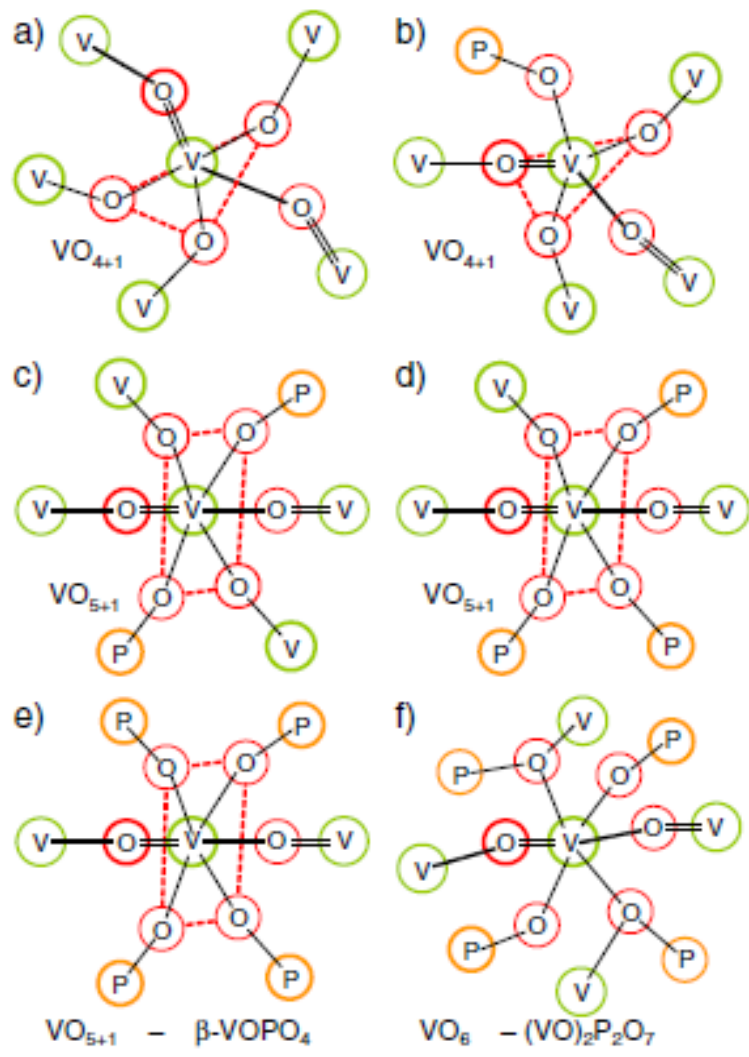


Fig. 1.8 VO_x structural units suggested for V_2O_5 - P_2O_5 glass [62]. (a) VO_4 trigonal pyramid for v - V_2O_5 ; (b) VO_4 trigonal bipyramid and (c) VO_5 square pyramid for $73V_2O_5$ - $27P_2O_5$; (d) VO_5 square pyramid of β - $VOPO_4$ crystal and (f) VO_6 distorted octahedron of $(VO)_2P_2O_7$ crystal for $50V_2O_5$ - $50P_2O_5$. The line thickness of the circles around the O sites indicate the bond strength to the central V site. The dashed lines (red) mark the base (or equatorial) planes of the pyramids.

1.7 本研究の目的

以上のような背景から、本研究の着眼点として V_2O_5 系ガラスのような特異的なガラス構造に対する基礎的な理解は、ガラスの未解決問題解決の糸口や、実用化に向けた設計指針構築に資すると考えた。そこで、本研究の目的は V_2O_5 系ガラスの低い耐水性や低いガラス形成能を改善する設計指針を構築することである。目的達成に当たって、放射光や中性子、シミュレーション手法を駆使してガラスの原子構造変化を明らかとし、原子構造変化と特性変化の相関関係を明確化することを目指す。また、本研究における応用展開として、Li 電池正極材料への展開やセンサ接合材への展開にも取り組んだ。

1.8 本論文の構成

本論文は、全 8 章により構成される。各章における内容は以下の通りである。

第 1 章は、ガラスの歴史や特性について触れた上で、本研究の検討対象である V_2O_5 系ガラスの特異性と課題について整理し、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、実験方法およびガラス構造の解析手法について述べる。

第 3 章では、 V_2O_5 - P_2O_5 二元系ガラスに注目し、 P_2O_5 含有量が特性と構造に与える影響について検討する。 P_2O_5 含有量を変化させることで、ガラス転移温度、ガラス形成能、耐水性および硬度を制御できることを示す。

第 4 章では、第 3 章で測定したガラス構造の測定データを用いて、リバースモンテカルロ法によるガラス構造モデリングを実施する。また、NMR 分析と組み合わせて V^{4+} の配位多面体分布を決定する。さらに、ガラス特性と構造に関して考察し、耐水性、ガラス形成能、硬度について設計指針を策定する。

第 5 章では、 V_2O_5 - P_2O_5 ガラスに Fe_2O_3 を含有した V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 三元系ガラスの特性変化と局所構造変化について述べる。 Fe_2O_3 含有量の増加に伴って V の配位環境が変化することを示し、耐水性の設計指針をより明確化する。

第 6 章では、 $V_2O_5-P_2O_5-Fe_2O_3-Li_2O$ ガラスの Li 電池正極材料への適用可能性と、ガラス正極材の良好なサイクル特性の起源について検討する。In-situ での XAFS 測定を実施することで、Li 挿入に伴う V の配位環境変化を明らかとする。さらに、サイクル特性をガラス正極材と結晶化ガラス正極材で比較し、サイクル特性を向上するための構造要因について探索する。

第 7 章では、 $V_2O_5-P_2O_5-Fe_2O_3-TeO_2$ ガラスのセンサ接合材への展開を検討し、実用に耐え得るレベルの接合強度や耐久性を備えていることを実証する。

第 8 章では、第 1 章から第 7 章までの結果を整理し、本論文を総括する。

1.9 参考文献

- [1] 寺井良平: *Materials Integration*, **13** [7], (2000).
- [2] 作花済夫: ニューガラス, 日刊工業新聞社. (1987).
- [3] ニューガラスフォーラム: ガラスの科学, 日刊工業新聞社, (2013).
- [4] 黒川高明: ガラスの技術史, アグネ技術センター, (2005).
- [5] E. P. Denton, H. Rawson and J. E. Stanworth: *Nature*, **173**, (1954) 1030.
- [6] ニューガラスフォーラム ホームページ: <https://www.newglass.jp/>
- [7] 井上悟, 長嶋廉仁: 日本セラミックス協会, *セラミックス*, **51**, (2016) 12.
- [8] J. Klein, M. Stern, G. Franchin, M. Kayser, C. Inamura, S. Dave, J. C. Weaver, P. Houk, P. Colombo, M. Yang and N. Oxman: *3D PRINT. ADDIT. MANUF.* **2**, (2015) 92.
- [9] C. Inamura, M. Stem, D. Lizardo, P. Houk and N. Oxman: *3D PRINT. ADDIT. MANUF.* **5**, (2018) 17.
- [10] 作花済夫: ガラス非晶質の科学, 内田老鶴圃, 東京 (1983).
- [11] H. Scholze: *Glass – Nature, Structure, and Properties*, Springer, (1991).
- [12] A. J. Dunleavy, K. Wiesner, R. Yamamoto and C. P. Royall, *Nat. Comm.*, **6**, (2015) 6089.

- [13] A. Inoue, T. Zhang and T. Masuno: *J. Non-Cryst. Sol.*, **156**, (1993) 473.
- [14] Z. Stand: *Glass-Ceramic Materials*, Elsevier, (1986).
- [15] W. Kauzmann: *Chem. Rev.*, **43**, (1948) 219.
- [16] D. Turnbull: *Contemp. Phys.*, **10**, (1969) 473.
- [17] C. A. Angell: *Science*, **267**, (1995) 1924.
- [18] W. H. Zachariasen: *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, (1932) 3841.
- [19] K. H. Sun: *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, (1947) 277.
- [20] H. Rawson: *Inorganic glass-forming systems*, New York, (1967).
- [21] N. Boubata, A. Roula and I. Moussaoui: *Bull. Mater. Sci*, **36**, (2013) 457.
- [22] P. K. Gupta and A. R. Cooper: *J. Non-Cryst. Sol.*, **123**, (1990) 14.
- [23] P. S. Salmon: *Nat. Mater.*, **1**, (2002) 87.
- [24] S. Kohara, J. Akola, H. Morita, K. Suzuya, J. K. R. Weber, M. C. Wilding and C. J. Benmore: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **108**, (2011) 14780.
- [25] J. Russo, F. Romano and H. Tanaka: *Phys. Rev. X*, **8**, (2018) 021040.
- [26] S. Kohara, J. Akola, L. Patrikeev, M. Ropo, K. Ohara, M. Itou, A. Fujiwara, J. Yahiro, J. T. Okada, T. Ishikawa, A. Mizuno, A. Masuno, Y. Watanabe and T. Usuki: *Nat. Comm.*, **5**, (2014) 5892.
- [27] R. Shi and H. Tanaka: *Sci. Adv.* **5**, (2019) eaav3194.
- [28] R. L. Mc Greevy and L. Pusztai: *Mol. Simulat.*, **1** (1988) 359.
- [29] O. Gereben, P. Jóvári, L. Temleitner and L. Pusztai; *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **9**, (2007) 3021.
- [30] T. H. Elmar and M. E. Nordberg: *Corning Research*, (1961) 225.
- [31] R. H. Doremus: *Glass Science Second Edition*. Wiley & Sons, (1994).
- [32] H. R. Lillie: *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**, (1952) 149.
- [33] H. R. Lillie: *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, (1954) 111.

- [34] J. T. Littleton: *J. Soc. Glasstech.*, **24**, (1940) 176.
- [35] Y. Takahashi, M. Osada, H. Masai and T. Fujiwara: *Phys. Rev. B*, **79**, (2009) 214204.
- [36] L. Hench: *J. Phys. Colloq.*, **43**, (1982) C9-625.
- [37] 山本勝: *NEW GLASS*, **26**, (2011) 45.
- [38] 土橋正二: *ガラス表面の物理化学*, 講談社, (1979).
- [39] H. Mehrer: *Diffusion in Solids*, Springer Science and Business Media, (2007).
- [40] M. Munakata: *Solid-State Electron.*, **1**, (1960) 159.
- [41] G. S. Linsley, A. E. Owen and F. M. Hayatee: *J. Non-Cryst. Solids*, **4**, (1970), 208.
- [42] L. L. Franzier and P. W. France: *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, (1977) 801.
- [43] B. Roling and K. Funke: *J. Non-Cryst. Solids*, **212**, (1997) 1.
- [44] H. Hirashima, Y. Watanabe and T. Yoshida: *J. Non-Cryst. Solids*, **95&96**, (1987) 825.
- [45] M. E. Gouda, H. Khodair and M. G. El-Shaarawy: *Mater. Chem. Phys.*, **120**, (2010) 608.
- [46] H. Sakata, M. Amano, Y. Kawashima and T. Okamoto: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**, (1994) 317.
- [47] Y. Sakurai and J. Yamaki: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, (1988) 791.
- [48] S. Afyon, F. Krumeich, C. Mensing, A. Borgschulte and R. Nesper: *Sci. Rep.*, **4**, (2014) 7113.
- [49] E. Uchaker, Y. Z. Zheng, S. Li, S. L. Candelaria, S. Hu and G. Z. Cao, *J. Mater. Chem. A*, **2**, (2014) 18208.
- [50] T. S. Arthur, K. Kato, J. Germain, J. Guo, P. A. Glans, Y. S. Liu, D. Holmes, X. Fan and F. Mizuno, *Chem. Commun.*, **51**, (2015) 15657.
- [51] M. H. Stevens, T. Jacobsen and A. K. Crofts: *Laryngoscope*, **123**, (2013) 2854.
- [52] T. Naito, T. Aoyagi, Y. Sawai, S. Tachizono, K. Yoshimura, Y. Hashiba and M. Yoshimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, (2011) 088002.

- [53] F. Wang, J. Dai, L. Shi, X. Huang, C. Zhang, X. Li and L. Wang: *Mater. Lett.*, **67**, (2012) 196.
- [54] T. Naito, A. Matsuda, D. Shiojiri, T. Aoyagi, Y. Sawai, T. Fujieda, S. Tachizono, K. Yoshimura, Y. Hashiba and M. Yoshimoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121**, (2013) 452.
- [55] S. J. Cho and K. Lee: *J. Korean Ceram. Soc.*, **52**, (2015) 103.
- [56] 松尾郁哉, 久保翔平, 甲原好浩, 武井孝行, 吉田昌弘: *化学工学論文集*, **41**, (2015) 253.
- [57] J. Y. Shin, J. Cha and B. K. Ryu, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **126**, (2018) 557.
- [58] T. Naito, T. Namekawa, S. Yamada and K. Maeda, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **97**, (1989) 834.
- [59] T. Naito, T. Namekawa, A. Katoh and K. Maeda, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** (1992) 685.
- [60] 平島碩, 三橋実, 吉田哲郎: *窯協*, **90**, (1982) 411.
- [61] G. D. Khattak, A. Mekki and L. E. Wenger, *J. Non-Cryst. Solids*, **355**, (2009) 2148.
- [62] U. Hoppe, N. P. Wyckoff, M. L. Schmitt, R. K. Brow, A. Shöps and A. C. Hannon, *J. Non-Cryst. Solids*, **358**, (2012) 328.

第2章 実験方法

本章では、本論文で実施した共通の実験方法の詳細について述べる。ただし、個別の章でそれぞれの詳細条件が変わる場合には、各章にて補足する。

2.1 ガラスの作製方法

本研究では、 V_2O_5 と P_2O_5 を必須成分とし、 V_2O_5 - P_2O_5 を基本組成とした低融点ガラスを作製した。また、その基本組成が熱的、化学的、機械的な特性やガラス構造へ与える影響を検討した。さらに、含有物として第5章で Fe_2O_3 を選択し、 Fe_2O_3 が与える特性と構造への影響について検討した。第6、7章では、第5章で検討した V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 をベースとして、さらに Li_2O や TeO_2 を含有物として加えた四元系ガラスの応用展開を検討した。

本研究で検討したガラスは、熔融急冷法によって作製した。これらの低融点ガラスの作製方法を以下に示す。ガラス原料には、和光純薬工業或いは高純度科学研究所の試薬を用いた。ガラス原料を所定の割合で配合した混合物 100 g を白金ルツボに入れ、電気炉に投入して Fig. 2.1 に示す温度プロファイルによってルツボ内の混合物を加熱し、熔融した。熔融条件は、大気中約 $300\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ の昇温速度で $700\text{ }^\circ\text{C}$ まで加熱し、その温度で1時間保持した。その後、同様の昇温速度で所定温度まで加熱し、その温度で攪拌しながら1~2時間保持した。次に、白金ルツボを電気炉から取り出し、予め $100\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱しておいたステンレス板上に流し込んでガラスブロックを作製した。

放冷したガラスブロックを後述する示差熱分析 (DTA) により求めたガラス転移温度 T_g より $10\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ 高い温度まで電気炉中で加熱し、1時間保持した後に $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ の冷却速度で徐冷することによってガラス内部に発生していた熱歪を除去した。その後、乳鉢にて粗粉碎した後、微粉化が必要なものについてはジェツ

トミル（日本ニューマチック工業(株)製、LJ）を用いて平均粒径（D50）が $3\ \mu\text{m}$ 程度となるようにガラスの粉末を作製し、次項の分析に使用した。

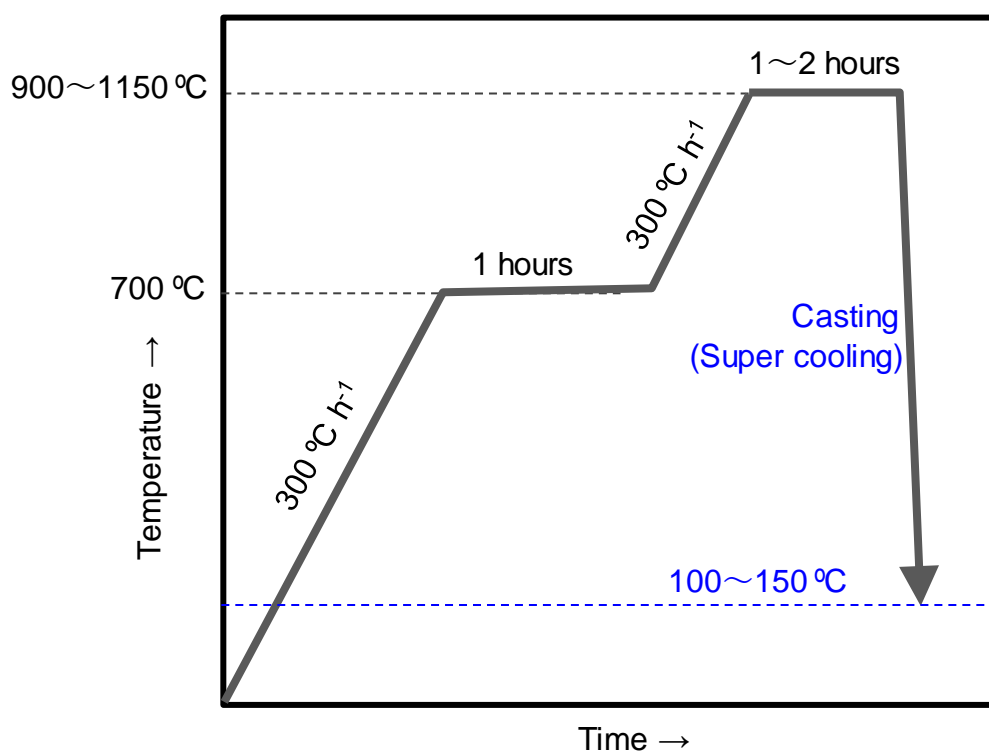


Fig. 2.1 Temperature profile for preparation of vanadate glass.

2.2 ガラスの特性評価

2.2.1 組成分析

作製したガラス組成の評価には、波長分散型蛍光 X 線分析装置（(株)リガク製 ZSX Primus II）を用いて組成を同定した。もしくは、走査型電子顕微鏡（SEM）（(株)日立ハイテクノロジーズ製、S-4300）および SEM 付属のエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（EDX、E-MAX 7000）を用いて行った。また、Li を含有しているガラス組成については、Li 量を誘導結合高周波プラズマ発光分光分析

(ICP-AES) (PerkinElmer 製、Optima 3300XL) を用いて Li 量の同定を行った。

2.2.2 析出結晶相の同定

作製したサンプルが非晶質であること、もしくは結晶化後の結晶相の同定には、広角 X 線回折装置 ((株)リガク製、RINT2500HL) を用いた。X 線源 : Cu、X 線出力 : 50 kV-250 mA、走査速度 : 0.5 deg min⁻¹ の条件で測定を実施した。また、格子定数の精密化には最少二乗法を使用した。

2.2.3 熱的特性

作製したガラスの熱的特性の評価には、示差熱分析 (DTA) 装置 (真空理工(株)製、DT-1500) を用いて行った。標準試料を α -Al₂O₃、標準試料と試料の質量をそれぞれ約 1 g とし、大気雰囲気中で昇温速度を 5 °C min⁻¹ として測定した。使用した DT-1500 は、マクロセルタイプであり、通常のマクロセルタイプより高精度な DTA 測定が可能である。また、第 1 章で示した通り、 T_g は DTA 曲線の第一吸熱ピークとして算出した。

2.2.4 化学的特性

ガラスの耐水性の評価には、作製したガラスを歪取り後、10×10×2 mm の立方体に加工したものをを用いた。さらに、この試験片を 70 °C の温水 (純水) 50 cc に 0.5 時間浸漬し、浸漬前後の重量変化 (3 サンプルの平均値) で評価した。なお、浸漬後には 100 °C の恒温槽中で 8 時間以上乾燥させたものを重量測定に用いた。

2.2.5 機械的特性

歪取り後のガラスの硬度は、マイクロビッカース硬度計 ((株)Matsuzawa 製、

AMT-X7FS) を用いて測定した。測定に当たっては、ガラスの表面を鏡面加工した面で測定した。測定条件は荷重 0.98 N、荷重時間は 15 sec とし、10 回測定後の平均値を用いた。

2.3 ガラスの構造評価

2.3.1 密度

歪取り後のガラスおよび結晶化ガラスの密度測定には、He ガス置換法 ((株)Micromeritics 製、AccuPyc II 1340) を用いて行った。測定には、10 回測定を実施し、その平均値を使用した。

2.3.2 V の還元イオンモル分率

ガラス中の V イオンの状態を調べるために、V の還元イオンモル分率 ($[V^{4+}]/[V_{total}]$) を測定した。測定方法は、鉄鋼中のバナジウム定量方法 (JIS-G1221) に則って、酸化還元滴定法によって 5 価の V イオン量 $[V^{5+}]$ と全 V イオン量 $[V_{total}]$ を分析し、 $[V^{4+}]/[V_{total}]$ を求めた。なお、この際の分析値は、ガラス中の V が 5 価 (V^{5+}) と 4 価 (V^{4+}) の二通りから構成されるものとして計算した。

2.3.3 数密度、酸素イオンモル体積

作製したガラスの数密度および酸素イオンモル体積は、上記の密度と V の還元イオンモル分率によって求めた。酸素イオンモル体積 V_0 は、Drake[1]らの式を参考に以下(1)より算出した。

$$V_0 = \frac{\left((M_{V_2O_5} - 16C_v)X + M_{P_2O_5}Y \right) + M_{Fe_2O_3}Z}{d((5 - C_v)X + 5Y + 3Z)} \quad (1)$$

ここで M は分子量、 X , Y , Z は V_2O_5 , P_2O_5 , Fe_2O_3 のそれぞれのモル分率、 d は密度、 C_v は V の還元イオンモル分率を示す。

2.3.4 化学結合状態

(1) Raman 分光測定

ガラス中の化学結合状態の評価には、顕微レーザーラマン分光分析装置（(株)堀場製作所製、LabRAM HR-800）を用いて分析した。このとき、レーザー波長：514.5 nm、照射レーザー出力：0.2 mW、露光時間×積算回数：120 sec×8 回、共焦点ホール径：100 μm の条件で測定した。

(2) 固体核磁気共鳴（NMR）測定

5 価の V の配位環境の評価には、 ^{51}V 核の固体 NMR 分析装置（(株)日本電子製、ECA-500 FT-NMR）を用いて測定を行った。また、第 1 章で述べたように、4 価の V は NMR に反応しない。測定に際しては、磁場強度：11.7 T、データ点数：1024 point、測定モード：MAS 法、基準物質： NaVO_3 水溶液（0.16 mol l^{-1} ）の信号を -574.28 ppm で調整、回転速度：6 kHz、測定温度：室温の条件下にて測定を実施した。

また、測定した ^{51}V MAS-NMR スペクトルのピーク分離をすることで V^{5+} の構造ユニットの分布を解析した。このときピーク分離には、ガウシアン関数を用いてフィッティングを行った。

(3) X 線吸収微細構造（XAFS）測定

V 及び Fe イオンの配位環境の評価には、放射光を用いた XAFS 測定を実施した。なお、測定は大型放射光施設 SPring-8 BL14B2[2]（課題番号：2012B1720、2013A1801、2018B2083）もしくは BL16B2（課題番号：2017A5400、2017B5400、2018A5400、2018B5400、2019A5400）、および高エネルギー加速器研究機構、Photon Factory の BL-9C および BL12C にて実験を行った。いずれも二分光結晶には Si(111)を用いた。詳しい実験条件および解析条件については、各章で記述

する。測定したスペクトルの規格化および解析には、Athena[3]を用いた。また、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) を用いる解析には、 $k^3\chi(k)$ シグナルを用いて実施した。

(4) 高エネルギー X 線回折測定 (XRD)

ガラスの短距離構造の評価には、高エネルギー X 線回折測定を用いた。測定は、SPring-8 BL04B2[4] (課題番号: 2012B1761) にて実験を行った。測定に際しては、X 線エネルギー: 61.6 keV、モノクロメータ: Si(220)結晶、測定温度: 室温の条件下で行い、試料はシリカガラスチューブに入れて測定した。収集したデータは、装置の標準プログラムを使用して補正した[4]。

(5) 中性子回折測定 (ND)

同じくガラスの短距離構造の評価には、パルス中性子で、飛行時間法を用いて回折実験を行った。実験は、大強度陽子加速器施設 J-PARC の NOVA BL21 (課題番号: 2012B0066) にて実験を行った[5]。サンプルは、直径 6 mm のバナジウムホルダーに入れ、室温にて測定を行った。サンプルから観測された散乱強度は、装置のバックグラウンド、サンプル並びに試料容器[6]、多重散乱[7]、非干渉性散乱に対して補正を行った。

2.4 ガラス構造のモデリング

ガラス構造のモデリングには、RMC 法を用いた。初期構造は、物理的に非現実的な構造を避けるために、制約条件を適用した剛体球モンテカルロシミュレーションを用いて作製した。制約条件として、P-O は結合距離が 1.4~1.7 Å で配位数は 4 配位とした。V-O は、結合距離が 1.45~2.5 Å で、配位数が 3 配位以下と 7、8 配位は現実的にあり得ないモデルと判断して除外するようにした。

構造モデリングには、RMC++ コード[8]を使用し、XRD の $S^x(Q)$ 、ND の $S^N(Q)$ 、 $k^3\chi(k)$ EXAFS の測定データを用いて、これらを同時にフィッティングした。EXAFS の後方散乱振幅は、理論計算プログラムである FEFF を用いて得た[9]。また、得られた構造のリング分布は、R.I.N.G.S コード[10]を使用した primitive ring 解析[11-13]によって求めた。さらに、ガラス構造中の空隙率は、pyMolDyn コード[14]を使用してカットオフ距離 2.3 Å にて算出した。

2.5 参考文献

- [1] C. F. Drake, J. A. Stephan and B. Yates: J. Non-Cryst. Solids, **28**, (1978) 61.
- [2] T. Homma, H. Oji, S. Hirayama, Y. Taniguchi, H. Ofuchi and M. Takagaki: AIP Conf. Proc., **1234**, (2010) 13.
- [3] B. Ravel and M. Newville: J. Synchrotron Radiat., **12**, (2005) 537.
- [4] S. Kohara, M. Itou, K. Suzuya, Y. Inamura, Y. Sakurai, Y. Ohishi and M Takata, J. Phys.: Condens. Matter, **19**, (2007) 506101.
- [5] T. Hattori, Y. Katayama, A. Machida, T. Otomo and K. Suzuya: J. Phys.: Conf. Ser., **215**, (2010) 012024.
- [6] H. H. Paalman and C. J. Pings: J. Appl. Phys. **33**, (1965) 2635.
- [7] I. A. Blech and B. L. Averbach: Phys. Rev. **137**, (1965) A1113.
- [8] O. Gereben, P. J3v3ari, L. Temleitner and L. Pusztai: J. Optoelectron. Adv. Mater., **9**, (2007) 3021.
- [9] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. D. Conradson: Phys. Rev. B, **58**, (1998) 7565.
- [10] S. Le Roux and P. Jund: Comput. Mater. Sci., **49**, (2010) 70.
- [11] K. Goetzke and H. J. Klein: J. Non-Cryst. Solids, **127**, (1991) 215.
- [12] X. Yuan and A. N. Cormack: Comp. Mat. Sci., **24**, (2002) 343.

[13] F. Wooten: Acta Cryst. A, **58**, (2002) 346.

[14] I. Heimbach, F. Rhiem, F. Beule, D. Knodt, J. Heinen and R. O. Jones: J. Comput. Chem., **38**, (2017) 389.

第3章 V₂O₅-P₂O₅ガラスの特性と構造

3.1 緒言

本章および第4章では、第1章で述べた通り、ガラス化範囲が広く且つ特性の制御幅も広いV₂O₅系ガラスの基本組成であるV₂O₅-P₂O₅ (VP) 二元系ガラスに着目し、特性と構造の相関関係について調査した。本章では、VPガラスにおいて、P₂O₅含有量を変化した場合のガラス形成能、耐水性、硬度および局所構造変化を検討する。なお、短中距離構造を含めたガラス構造の詳細については第4章で述べる。

VPガラス中には、V⁴⁺が生成することが一般的に知られているが、このV⁴⁺はガラスの作製条件によっても変化する。本章におけるガラス特性と局所構造についてはそれぞれ既往の研究が存在するが[1,2]、上述の通りV⁴⁺がプロセスパラメータであるため、第4章で検討するガラス構造と1:1で対応させる必要があり、ガラス特性についても調査した。

3.2 実験

作製した(100-x)V₂O₅-xP₂O₅ (VP_x) ガラス5種、および各ガラスの熔融温度をTable 3.1に示す。熔融温度は、融液の粘性を確認しながら決定した。作製したガラス特性について、示差熱分析、耐水性試験、ビッカース硬度測定を実施した。また、XRFによる組成分析、密度測定、Vの還元イオンモル分率測定、XAFS測定、XRD測定、ND測定を実施してガラス構造を測定した。なお、EXAFSの動径構造関数を算出するためのフーリエ変換の範囲は、3.0-12.0 Å⁻¹を使用した。さらに、XRDおよびNDの構造因子 $S(Q)$ から全相関関数を算出するには、それぞれ $Q_{\max} = 25 \text{ \AA}^{-1}$ と $Q_{\max} = 40 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で算出した。

3.3 結果と考察

3.3.1 VP ガラスの特性

本項では、作製したガラスの組成と特性について述べる。XRF で測定したガラスの組成、V の還元イオンモル分率、密度および数密度を Table 3.1 に併記した。表に示すように、V⁴⁺の割合は P₂O₅ 含有量と共に増加した。Fig. 3.1 には、作製したガラスの熱的特性を示す。ガラス転移温度 T_g および結晶化温度 T_x は、P₂O₅ 含有量に伴って高温化した。ただし、結晶化温度の方が高温化する傾向が大きかったため、ガラス形成能を示す $\Delta T = T_x - T_g$ は P₂O₅ 含有量と共に増大し、VP44 ガラスでは結晶化を生じることなくガラスが軟化流動した。したがって、P₂O₅ は VPx ガラスの形成能を向上させる成分であると言える。

VPx ガラスにおける V⁴⁺の割合がプロセスパラメータであることを示すため、文献値[3]との比較を Fig. 3.2 に示す。これより、同じ P₂O₅ 含有量であっても VPx ガラス中に形成されている V⁴⁺量が大きく異なることが確認できた。文献値は、組成に依らず熔融温度が 750 °C で一定あることを考慮すれば、ガラスの熔融温度が高温であるほど V の還元が進んで V⁴⁺量が多くなると考えられる。

Table 3.1 Composition of VPx glasses.

Sample No.	Composition (mol%) ± 0.5		$[V^{4+}]/[V_{total}]$ ± 0.02	Density (g cm ⁻³) ± 0.0004	Atomic number density (atom Å ⁻³)	Melting temperature (°C)
	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅				
VP10	90.2	9.8	0.06	2.9712	0.0702	900
VP19	81.0	19.0	0.14	2.9315	0.0705	950
VP28	71.5	28.5	0.24	2.8926	0.0709	1000
VP37	63.5	37.5	0.38	2.8691	0.0716	1000
VP44	55.8	44.2	0.57	2.8613	0.0723	1150

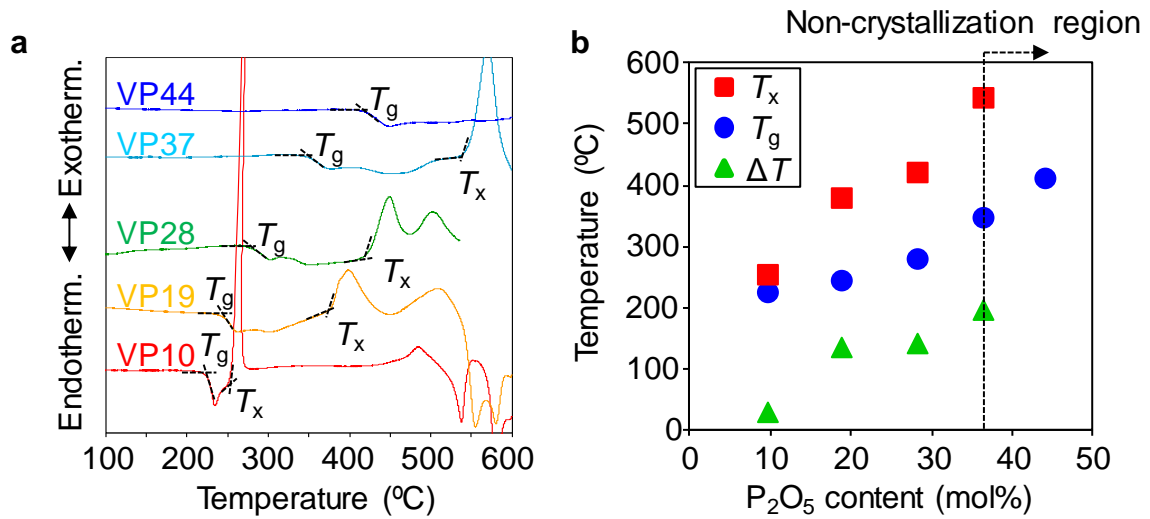


Fig. 3.1 Thermal properties of VPx glasses. (a) Differential thermal analysis curves. (b) Glass transition temperatures and crystallization temperatures.

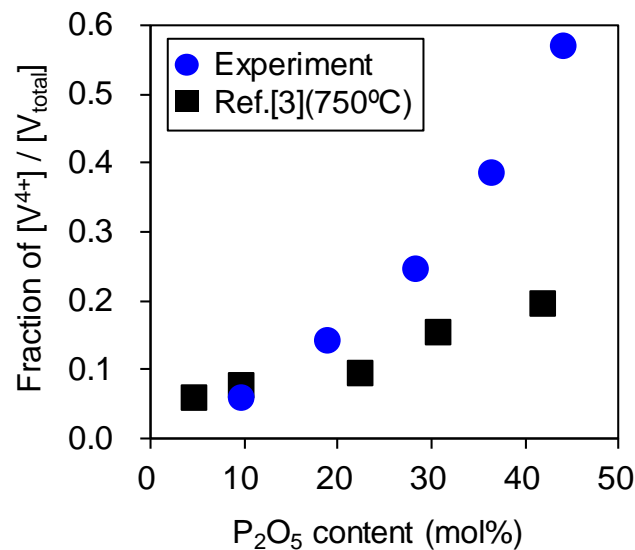


Fig. 3.2 Comparison of [V⁴⁺] / [V_{total}] ratio according to process conditions.

さらに、Fig. 3.3 に本研究で算出したガラス形成能 ΔT を文献値と比較した結果を示す。これより、 P_2O_5 含有量が多い領域では、本研究で作製した VPx ガラスの方が圧倒的にガラス形成能は高いことが判明した。Fig. 3.2 の結果を合わせて考慮すれば、ガラス中に存在する V^{4+} 量がガラス形成能向上に大きく寄与していると考えられる。これまで、 V^{4+} 量とガラス形成能との関係性を議論した報告例は見当たらないため、 V^{4+} 量が多い方がガラス形成能が高いという事実は本研究で初めて明らかとなった部分である。

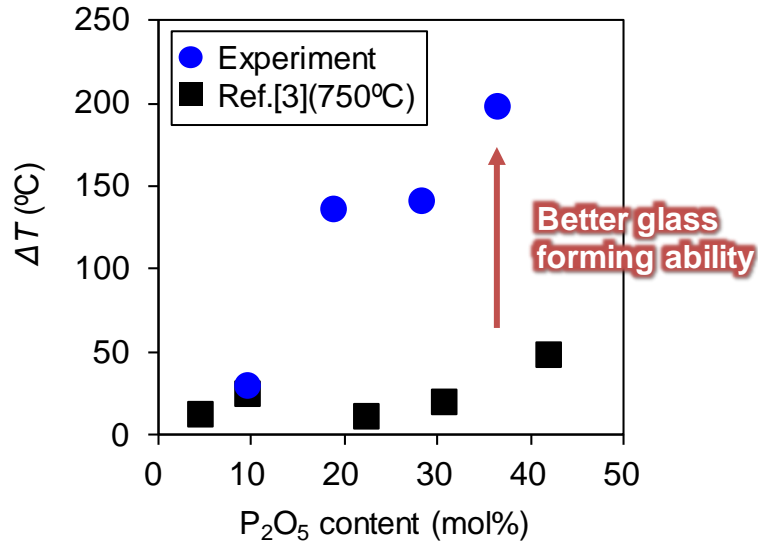


Fig. 3.3 Comparison of glass forming ability ΔT .

Fig. 3.4 には、ガラスの耐水性とビッカース硬度を示す。図に示すように、 P_2O_5 含有量の増加によって、耐水性は劇的に向上し、硬度も高くなった。一般的に、ガラス構造に変化がない場合には、ガラスの物性値は近似的に成分による加成性が成立することが知られている[4]。一方で、VPx ガラスにおいては、 P_2O_5 含有量に対して特性変化が非線形であり加成性が成立していない。したがって、この結果は P_2O_5 含有量が増えることでガラス構造が変化していることを示唆している。

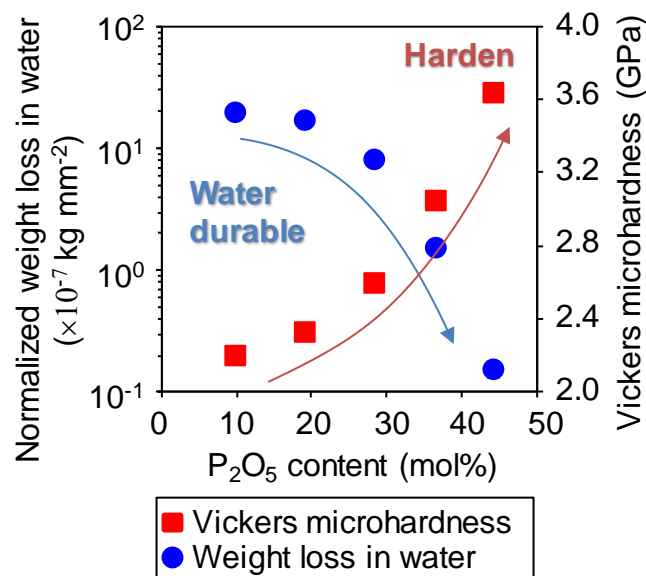


Fig. 3.4 Normalized weight loss in water and Vickers microhardness of VPx glasses.

Fig. 3.5 には、ガラスの数密度と酸素イオンモル体積の測定結果を示す。P₂O₅ 含有量の増加と共に数密度が増加する一方で、酸素イオンモル体積は減少した。これは、どちらも P₂O₅ 含有量の増加に伴って原子の充填密度が増加したことを示しており、P₂O₅ 含有量が増加するとガラス構造が緻密になることを明らかにした。ただし、V₂O₅ 結晶の数密度と酸素イオンモル体積は、0.0779 Å⁻³ と 10.83 cm³ mol⁻¹ であり、当然であるが、いずれの VPx ガラスも V₂O₅ 結晶よりは原子の充填密度は小さく、隙間の多い構造であると推察される。

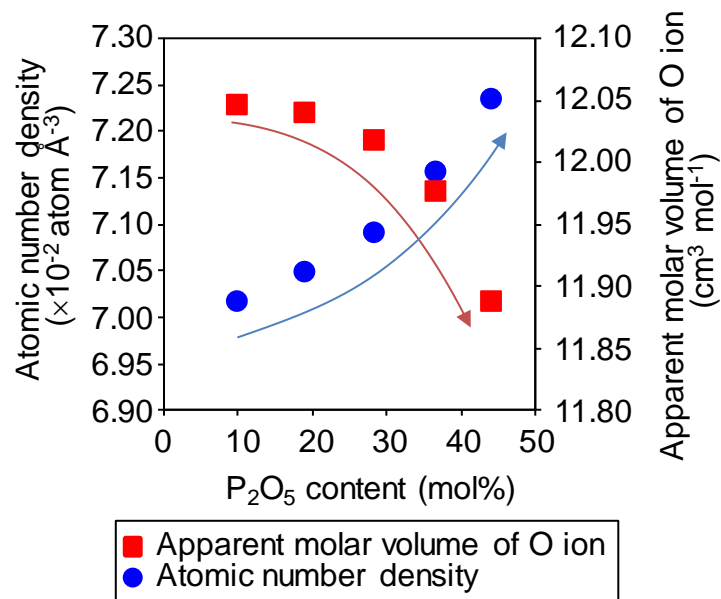


Fig. 3.5 Atomic packing densities and apparent molar volume of oxygen ion of VPx glasses.

3.3.2 VP ガラスの構造

本項では、作製したガラスの構造について述べる。Fig. 3.6 に X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを示す。5478 eV 付近の立ち上がりである吸収端 (本研究では Normalized absorbance = 0.5 と定義) が、 P_2O_5 含有量の増加と共に低エネルギー側へシフトしていることから、V が還元されていることが分かる。XANES スペクトルから価数の定量値を算出することは困難であるが、化学分析で求めた V の還元イオンモル分率 (Fig. 3.2) と傾向は一致することは確認できた。

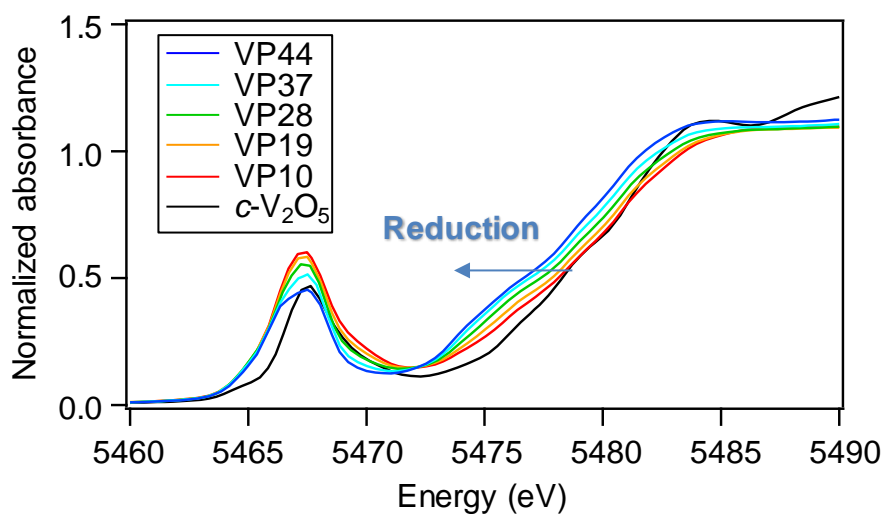


Fig. 3.6 Normalized XANES spectra at V K-edge in VPx glasses.

Fig. 3.7 には、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) スペクトルをフーリエ変換して得た動径構造関数を示す。図中の 1.0-2.3 Å に存在するピークが V の第一配位圏である V-O 相関を示す。また、比較として図示した V₂O₅ 結晶 (c-V₂O₅) で観察される 2.3-3.5 Å に存在する第二配位圏のピークは V-V 相関を示したものであるが、ガラスの場合にはランダム構造であるため、第二配位圏のピークは観測されなかった。Fig. 3.7 に示すように、P₂O₅ 含有量の増加に伴って、V-O 相関は大きく変化していた。通常、SiO₂ や P₂O₅ などの網目形成酸化物では、配位数は 4 配位で固定されていて組成による相関の変化はほとんどない。一方で、本研究で検討した V の場合には、その局所構造は P₂O₅ 含有量に依存して大きく変化する。これは Hoppe ら [2] の結果とも一致しており、この V-O 相関が組成に依存して大きく変化することがガラス構造と特性との相関解明を困難にしている理由の一つとなっている。

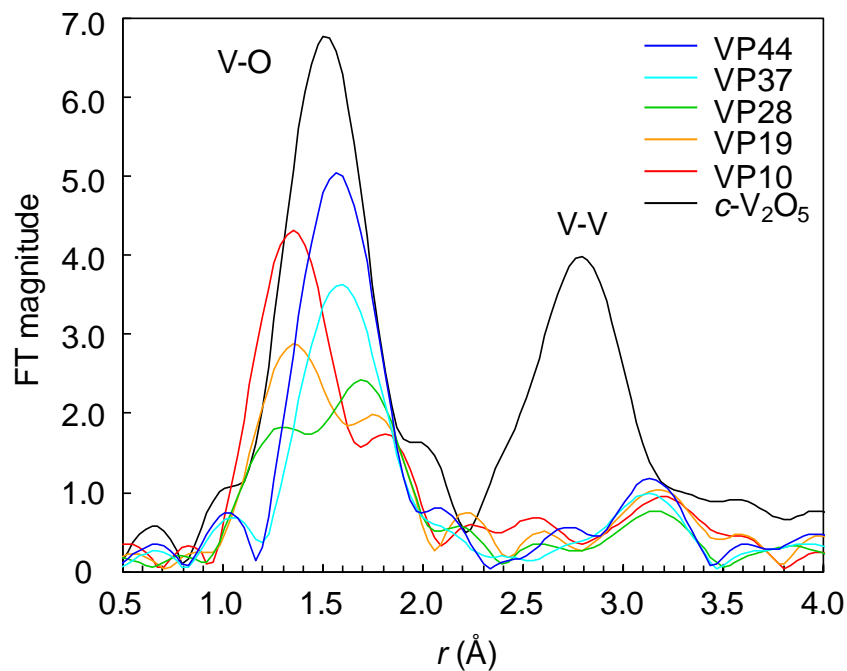


Fig. 3.7 Fourier-transformed $k^3\chi(k)$ EXAFS spectra at V K-edge of VPx glasses.

Fig. 3.8 には、XRD と ND より得られた構造因子 $S^X(Q)$ 、 $S^N(Q)$ を示す。これに示すように、VP100 ($g\text{-P}_2\text{O}_5$) ガラスは $S^X(Q)$ 、 $S^N(Q)$ のどちらも明確な FSDP を示さなかった。VP100 ガラスの $S^X(Q)$ (Fig. 3.8(a)) においては、散乱ベクトル (Q) の小さい領域に 2つのピークが認められた。このうち、 $Q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ のピークを FSDP に、 $Q = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ のピークを Principal peak (PP) に割り当てることができる [5]。

一方で、 $S^N(Q)$ (Fig. 3.8(b)) においては、散乱ベクトル (Q) の小さい領域に 3つのピークが認められた [6]。この 3つのピークの内、 $Q = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$ と 2.1 \AA^{-1} のピークを FSDP に、 $Q = 2.95 \text{ \AA}^{-1}$ のピークを PP に割り当てることができる。この 2つに分裂した FSDP は、 SiO_2 や GeO_2 ガラスでは観測されないことから [7]、これは P 元素の Q^3 ネットワーク構造に基づく 3つの架橋酸素と 1つの非架橋酸素に由来するものであると考えられている [8]。

一方で、本研究で作製した VP10~VP44 ガラスについては、VP100 ガラスとは異なり、 $S^X(Q)$ では $Q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ に明確な FSDP が観測され、 $S^N(Q)$ では FSDP は観測されずに $Q = 2.7 \text{ \AA}^{-1}$ に PP が観測された。これらのピークは、いずれも VP0 ($g\text{-V}_2\text{O}_5$) ガラスのピーク形状に近いことから [9]、VP10~VP44 ガラスの中距離構造は VP0 ガラスに近い構造を有していると考えられる。また、VP10~VP44 ガラスの $S^N(Q)$ においては、VP100 ガラスに特徴的な 2つの分裂した FSDP は観測されなかった。したがって、上述の文献 [8] を考慮すれば、VP10~VP44 ガラスの P 元素は Q^3 ネットワーク構造ではないことが推察された。

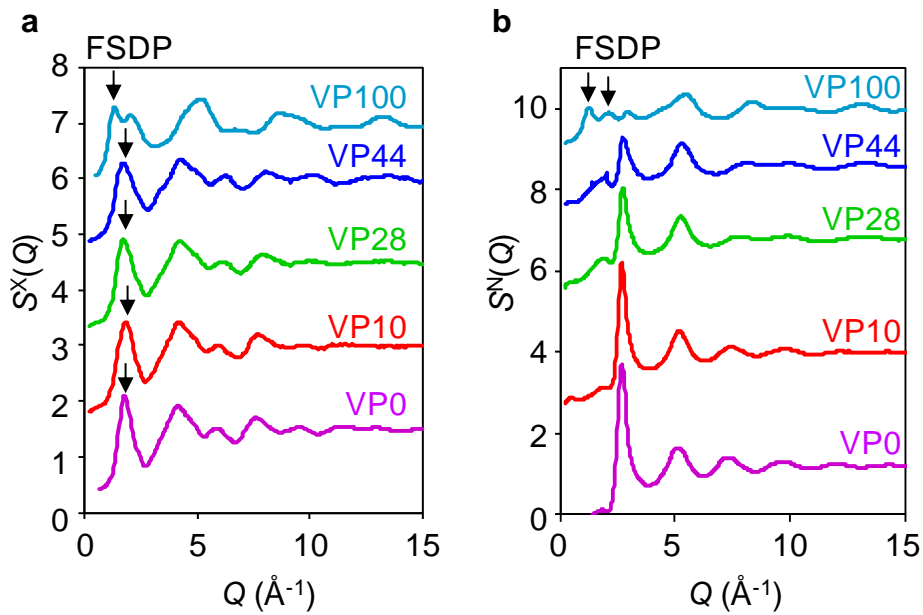


Fig. 3.8 X-ray and neutron diffraction data in reciprocal space for VPx glasses.

(a) X-ray total structure factors, $S^X(Q)$. (b) Neutron total structure factors, $S^N(Q)$.

Black, $c\text{-V}_2\text{O}_5$; Purple, VP0 glass [9]; Red, VP10 glass; Green, VP28 glass;

Blue, VP44 glass; Cyan, VP100 glass [5,6].

Fig. 3.9 に X 線の全相関関数 $T^X(r)$ と中性子の全相関関数 $T^N(r)$ を示す。ここで、V は X 線に高感度で中性子には低感度であり、逆に O は X 線に低感度で中性子には高感度である。そのため、XRD と ND の測定データが補完関係になっており、優れた対比をすることができる。Fig. 3.9 に示すように、X 線で P-O と V-O の双方の相関を検出することができ、中性子では P-O の相関をメインで検出することができる。

図中に示すように、結晶の V_2O_5 ($c\text{-V}_2\text{O}_5$) では、頂点共有と稜共有の V-V 間の相関を X 線で、O-O 間の相関を中性子でそれぞれ観測することが可能である。一方で、ガラス化した V_2O_5 (VP0) は、V-O 相関のピークが結晶と大きく異なることが分かる。結晶では、V=O 結合と V-O 結合を明確に区別することができたが、

VP0 ガラスでは、明確に区別することはできなかった。

さらに、 P_2O_5 含有量を増加すると V-O 結合距離は伸長するが、一方で V-V 相関距離や O-O 相関距離は減少した。また、VPx ガラス中の P-O 結合距離は、VP100 ガラスと比較すると短く、ピーク形状も VP100 ガラスとは異なってガウス関数に近い形状をしていた。これらの結果は、 P_2O_5 含有量によって VO_x 多面

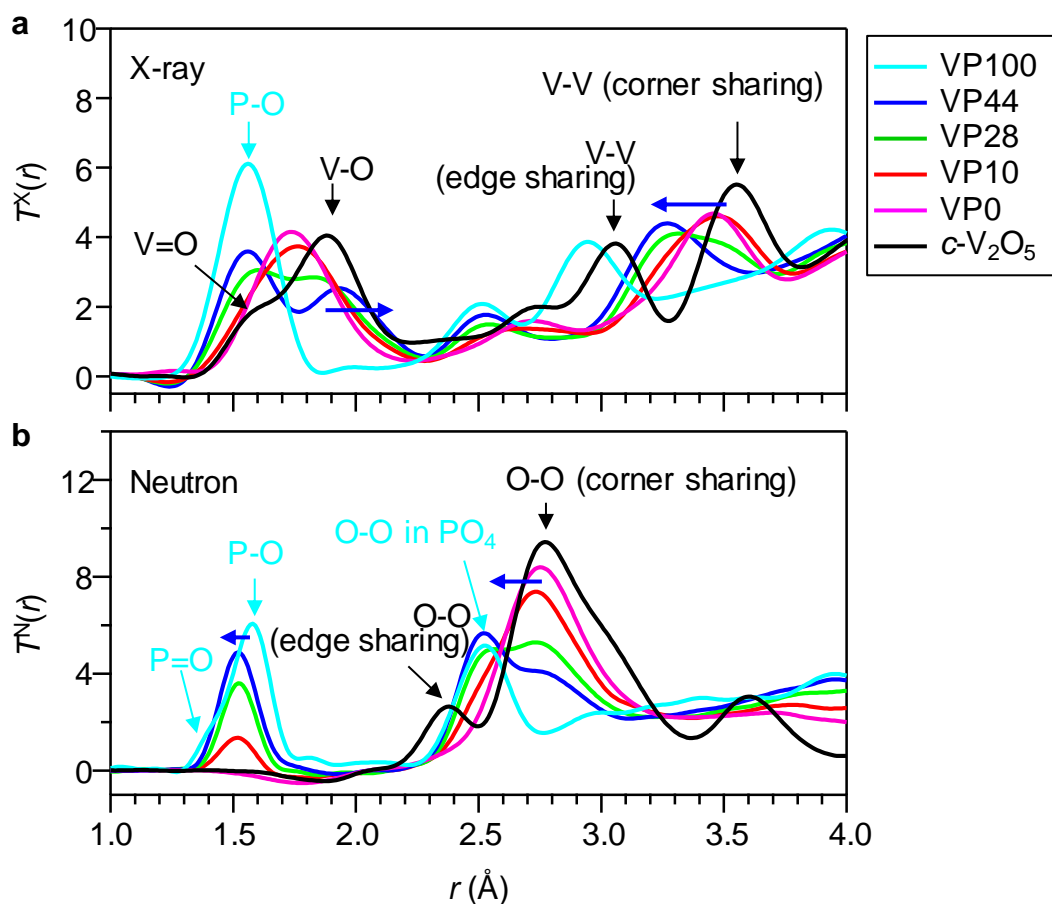


Fig. 3.9 X-ray and neutron diffraction data in real space for VPx glasses together with $c\text{-V}_2\text{O}_5$ data. (a) X-ray total correlation functions, $T^X(r)$. (b) Neutron total correlation functions. Black, $c\text{-V}_2\text{O}_5$; Purple, VP0 glass [9]; Red, VP10 glass; Green, VP28 glass; Blue, VP44 glass; Cyan, VP100 glass [5,6].

体や、VO_x-VO_x および VO_x-PO₄ の接続性が変化すると報告している Hoppe らの結果と矛盾しない[2]。

Fig. 3.10 には、中性子の全相関関数 $T^N(r)$ より P-O の配位数をガウスフィッティングによって算出した結果を示す。VP10 ガラスは、配位数が 3.6 と他のものよりも解析結果が小さくなっているが、実際に配位数が小さくなっているとは考えにくく、P-O 相関が負の V-O 相関によって打ち消されているために見かけ上小さくなっているものと推察した。P イオンは、通常 4 配位を取ることを考慮すれば、いずれのガラスも P イオンは PO₄ 四面体構造であると考えられる。

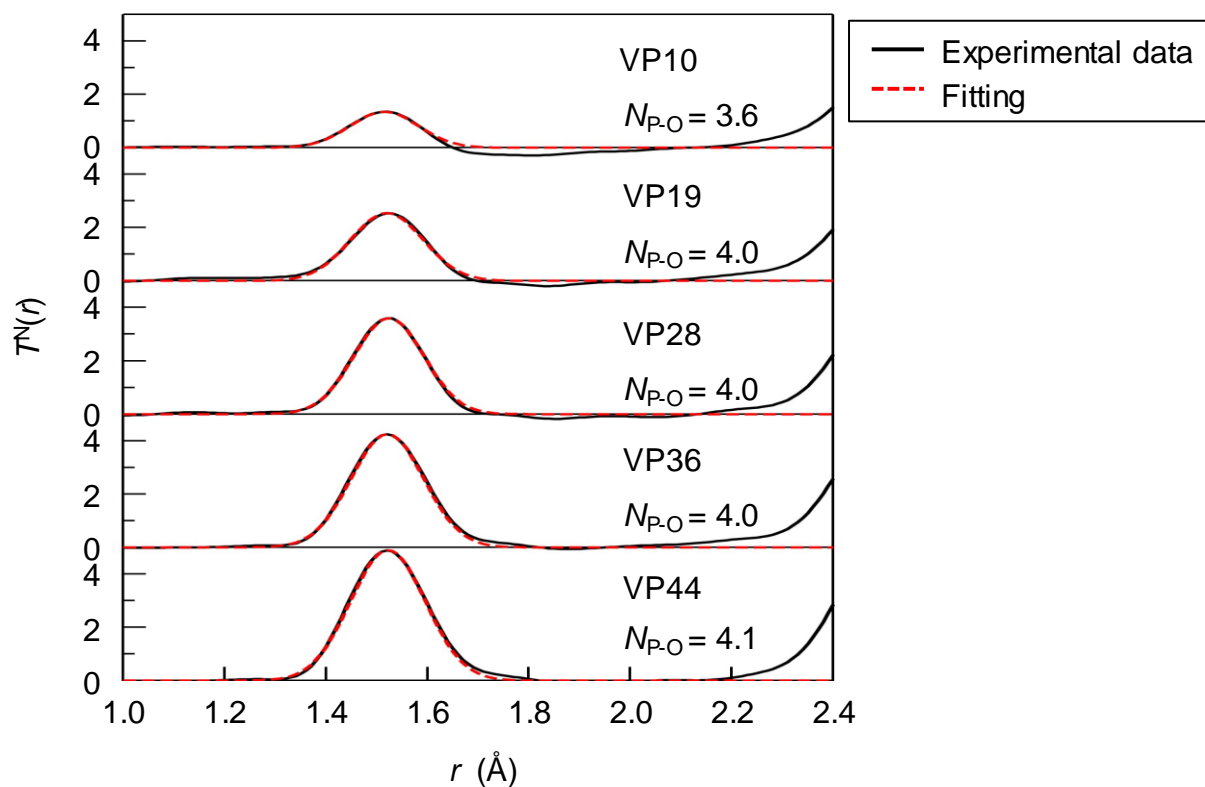


Fig. 3.10 Coordination number analysis of P ion in VPx glasses.

3.4 小括

本章では、基本組成である V_2O_5 - P_2O_5 二元系ガラスに注目し、 P_2O_5 含有量が特性と構造に与える影響について検討した。ガラス特性については、ガラス形成能、耐水性および硬度について調査し、構造については P_2O_5 含有量が局所構造に与える影響について検討を行った。

以下、得られた知見をまとめる。

- (1) P_2O_5 含有量を増加させるにつれて、ガラス転移温度が高温化し、ガラス形成能が向上する。また、耐水性も向上し、硬度も高くなる。したがって、 P_2O_5 は VP ガラスの安定性を向上させる成分である。
- (2) ガラス中に含まれる V^{4+} 量が多い方が、ガラス形成能を向上できる。
- (3) P_2O_5 含有量の増加は、ガラス構造の数密度を向上させ、酸素の充填密度を向上させる。すなわち、ガラス構造が緻密化する。
- (4) P_2O_5 の含有は、ガラス中の V の局所構造を大きく変化させる。 P_2O_5 含有量の増加は、V-O 間結合距離を伸長し、逆に V-V 間および O-O 間の相関距離は短縮する。
- (5) VP ガラス中における P-O 間結合距離は、単成分の P_2O_5 (VP100) ガラスよりも短く、P イオンは 4 配位構造をとる。

以上の結果より、 P_2O_5 含有量を与える特性変化と局所構造変化について明らかになった。次章では、さらに RMC モデリングを使用することによって短中距離構造の詳細なガラス構造変化について検討する。

3.5 参考文献

- [1] T. Naito, T. Namekawa, S. Yamada and K. Maeda: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **97**, (1989) 834.
- [2] U. Hoppe, N. P. Wyckoff, M. L. Schmitt, R. K. Brow, A. Shöps and A. C. Hannon: *J. Non-Cryst. Solids*, **358**, (2012) 328.
- [3] Y. Sakurai and J. Yamaki: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, (1988) 791.
- [4] 井上博之, 牧島亮男: *日本金属学会会報*, **31**, (1992) 604.
- [5] S. Kohara and K. Suzuya: *J. Phys. Condens. Matter.*, **17**, (2005) S77.
- [6] U. Hoppe, R. Kranold, A. Barz, D. Stachel and J. Neuefeind: *Solid State Commun.*, **115**, (2000) 559.
- [7] U. Hoppe, G. Walter, A. Barz, D. Stachel, and A. C. Hannon: *J. Phys. Condens. Matter.*, **10**, (1998) 261.
- [8] U. Hoppe, G. Walter, A. Barz, D. Stachel, and A. C. Hannon: *J. Phys. Condens. Matter.*, **10**, (1998) 261.
- [9] H. Munemura, S. Tanaka, K. Maruyama and M. Misawa: *J. Non-Cryst. Solids*, **312-314**, (2002) 557.

第4章 V_2O_5 - P_2O_5 ガラス構造のモデリング

4.1 緒言

前章では、 V_2O_5 - P_2O_5 二元系ガラスにおいて、 P_2O_5 含有量が与える特性変化と局所構造変化について明らかにした。本章では、前章で測定したガラス構造の測定データを用いて、RMC 法によるガラス構造のモデリングを実施し、短中距離構造を含めたガラス構造の詳細について検討する。本章における大きな課題は、序論で述べたように V^{4+} イオンの配位環境を如何に区別するかであり、本研究では RMC 法に加えてさらに NMR 分析を併用することで、これを区別することを試みた。また、RMC 法と NMR 分析によって得られたガラス構造と、前章で得られたガラス特性の相関関係について考察を行った。

4.2 実験

VP0、VP10、VP28、VP44 ガラスの構造モデリングは、それぞれ 3500、4138、3989、3818 元素数で実施した。ここで、モデリングに用いた酸素の元素数は、前章で評価した V の還元イオンモル分率を考慮して決定した。それぞれのガラスの初期構造は、剛体球モンテカルロシミュレーションによって作製した。このとき、P 元素については、前章で算出した配位数が 4 配位であることを考慮して、4 配位に束縛して初期構造を形成した。

序論で述べたような RMC 法のデメリットを補うため、全体の構造を V、P、O でそれぞれのコントラスト差が大きい $S^X(Q)$ 、 $S^N(Q)$ を用いて決定し、V の短範囲構造を V-K 吸収端 EXAFS で、P の短範囲構造は束縛条件に加えることでガラス構造の精度を向上させることを試みた。そのため、作製したガラスの初期構造に関して、 $S^X(Q)$ 、 $S^N(Q)$ 、 $k^3\chi(k)$ EXAFS スペクトルを同時にフィッティングし、これらを同時に満たす構造モデルをそのガラスの構造とした。ここで、 $k^3\chi(k)$

EXAFS スペクトルについては、フーリエ変換した FT-EXAFS に関して、第一配位圏 (0.7-2.2 Å) を逆フーリエ変換して得られたものをフィッティングに用いた。また、Raman 分光測定によって PO₄ 四面体の局所構造の分析を行い、作製したガラス構造モデルの妥当性を検証した。比較として図示した VP100 ガラスについては文献データを使用した[1]。

RMC 法によって得られたガラス構造モデルに対しては、各種解析を実施して構造の特徴量を抽出した。課題である V⁴⁺の配位多面体分布については、作製したガラス構造モデルから V 全体の配位数分布を抽出した後、さらに NMR 分析を実施して V⁵⁺のみの配位多面体分布を算出し、これらを組み合わせることで間接的に決定した。

4.3 ガラス構造のモデリング

本項では、RMC 法によってガラス構造をモデリングし、そこから抽出したガラス構造の特徴量について述べる。

4.3.1 RMC モデリングのフィッティング結果

Fig. 4.1 には、RMC モデリングによるフィッティング結果を示す。Fig. 4.1 に示すように、RMC を用いて作製したガラス構造モデルは $S^X(Q)$ 、 $S^N(Q)$ 、 $k^3\chi(k)$ EXAFS スペクトルによく一致しており、精度の良いガラス構造モデルが形成できていると考えられる。

Fig. 4.2 には、ガラス構造モデルから抽出した部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ を示す。まず、VP0 (g-V₂O₅) ガラスと VP100 (g-P₂O₅) ガラスの FSDP について述べる。網目形成酸化物である SiO₂ や GeO₂ ガラスの FSDP は、各 $S_{ij}(Q)$ で 1 つの正のピークを示すことが報告されているが[2]、VP100 ガラスの $S_{PP}(Q)$ と $S_{Po}(Q)$ の FSDP は 2 つに分裂していた。したがって、これが前章で報告した XRD と ND の双方

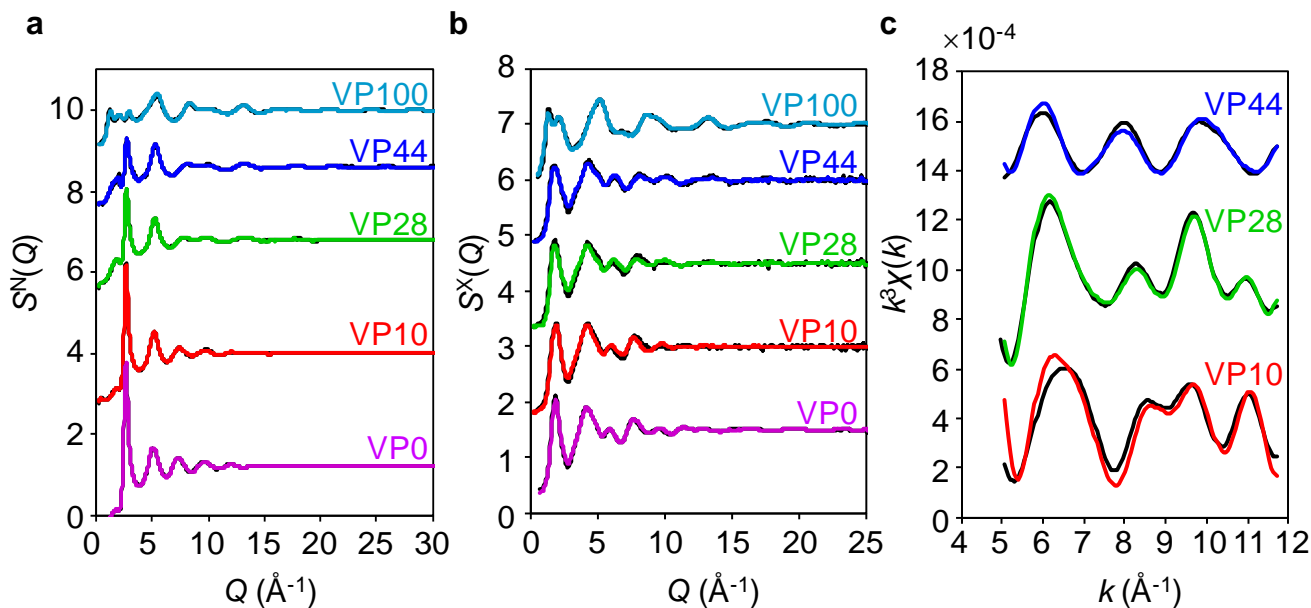


Fig. 4.1 Comparison between neutron/synchrotron X-ray data and RMC model for VPx glasses. (a) Neutron total structure factor $S^N(Q)$. (b) X-ray total structure factor $S^X(Q)$. (c) EXAFS $k^3\chi(k)$. Black curve, experimental data; Coloured curve, RMC model.

で明確な FSDP を示さなかった原因と考えられる。また、この FSDP の分裂の理由は、前述の通り、Hoppe らによってガラス中の P-O 結合 (1.58 \AA) と P=O 結合 (1.43 \AA) の結合距離の違いに由来すると報告されている[3]。

一方で、VP0 ガラスでは $S_{VV}(Q)$ 、 $S_{VO}(Q)$ 、 $S_{OO}(Q)$ の 3 つで正の FSDP が観測された。前述の VP100 ガラスの FSDP 分裂理由を考慮すれば、V-O 間の結合距離は、P-O 間の結合距離と比較して同程度のもので形成されていると考えられる。このことは、前章の Fig. 3.7(a)において、*c*- V_2O_5 の V-O 相関ピークが分裂していたのに対して、*g*- V_2O_5 では 1 つピークになっていた結果とも一致する。

また、VP44 ガラスの $S_{PV}(Q)$ においては、 $Q = 1.38 \text{ \AA}^{-1}$ で鋭い負のピークが、 $Q = 2.60 \text{ \AA}^{-1}$ では鋭い正のピークが観察された。これは、ネットワークが PO_4 四面体および VO_x 多面体の相互作用によって形成されたことを示唆している。

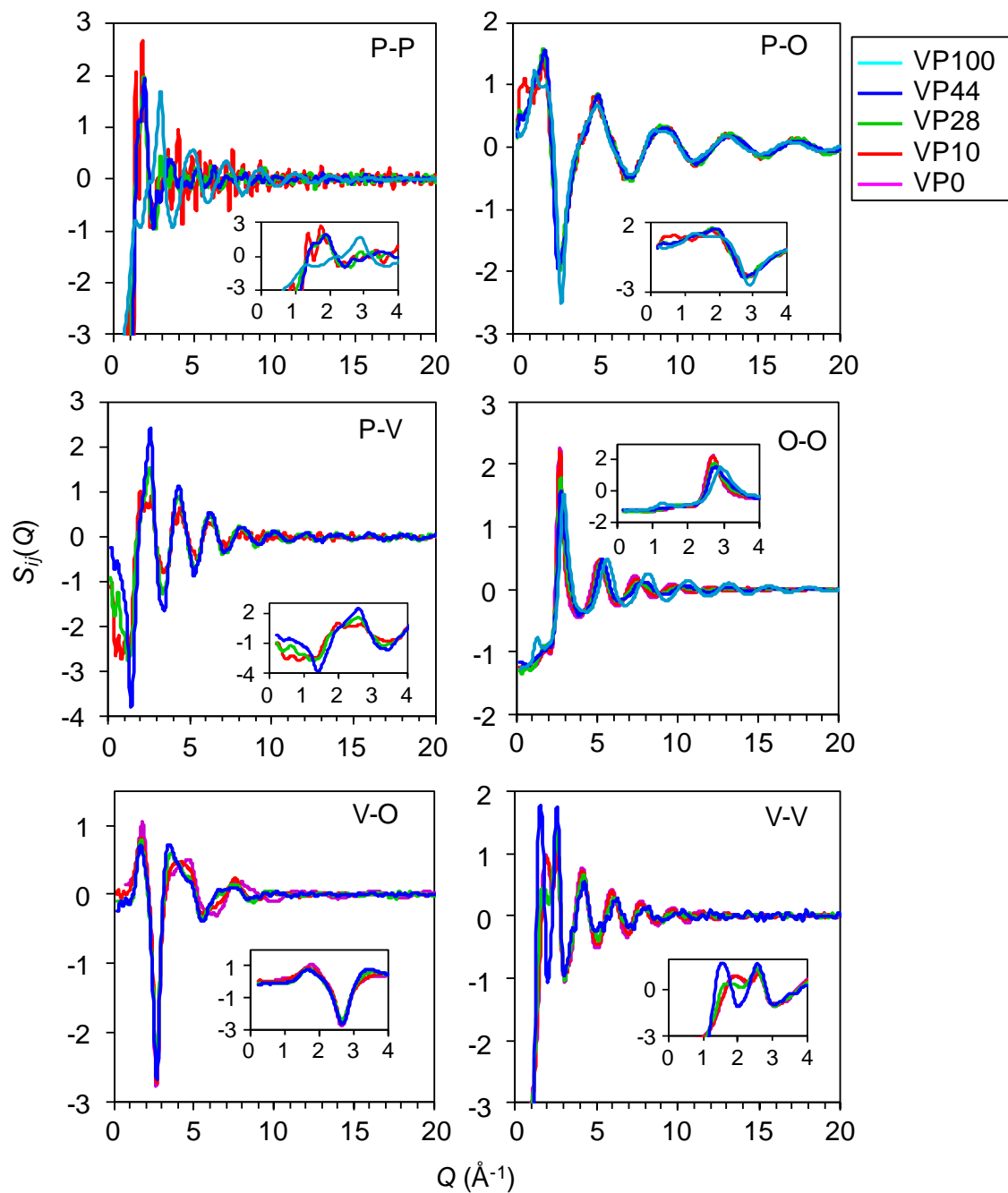


Fig. 4.2 RMC-generated partial structure factors, $S_{ij}(Q)$, for VPx glasses. Purple, VP0 glass; Red, VP10 glass; Green, VP28 glass; Blue, VP44 glass; Cyan, VP100 glass [1].

Fig. 4.3 には、ガラス構造モデルより計算した部分二体分布関数 $g_{ij}(r)$ を示す。 $g_{Po}(r)$ における $r = 1.6 \text{ \AA}$ 程度の P-O 相関のピークは、VP100 ガラスのものが 2 つに分裂しているのに対して、VP10~VP44 ガラスのものは一つのピークのみであった。これは、前章の全相関関数 $T^N(r)$ (Fig. 3.9) における P-O 相関が、ガウス関数に近い形状であったものを反映していると考えられる。したがって、VP10~VP44 ガラス中では、P-O 結合は対称的な結合距離を有しており、VP100 ガラスと比較して P=O 結合が形成されていないことを示唆している。すなわち、VP10~VP44 ガラスにおける PO_4 四面体中の電子は、VP100 ガラスよりも非局在化していることが推察される。

$g_{Oo}(r)$ 、 $g_{Vo}(r)$ および $g_{Vv}(r)$ においては、大きな組成依存性が観察され、これらは前章の EXAFS の結果 (Fig. 3.7) を反映していることが確認できた。また、 $g_{Pv}(r)$ における $r = 3.2 \text{ \AA}$ で観察される P-V 相関のピークは、 P_2O_5 含有量の増加と共に鋭くなった。これは、 Q 空間での挙動と一致しており、ネットワークを形成する際に PO_4 四面体と VO_x 多面体の相互作用が存在することを示唆している。

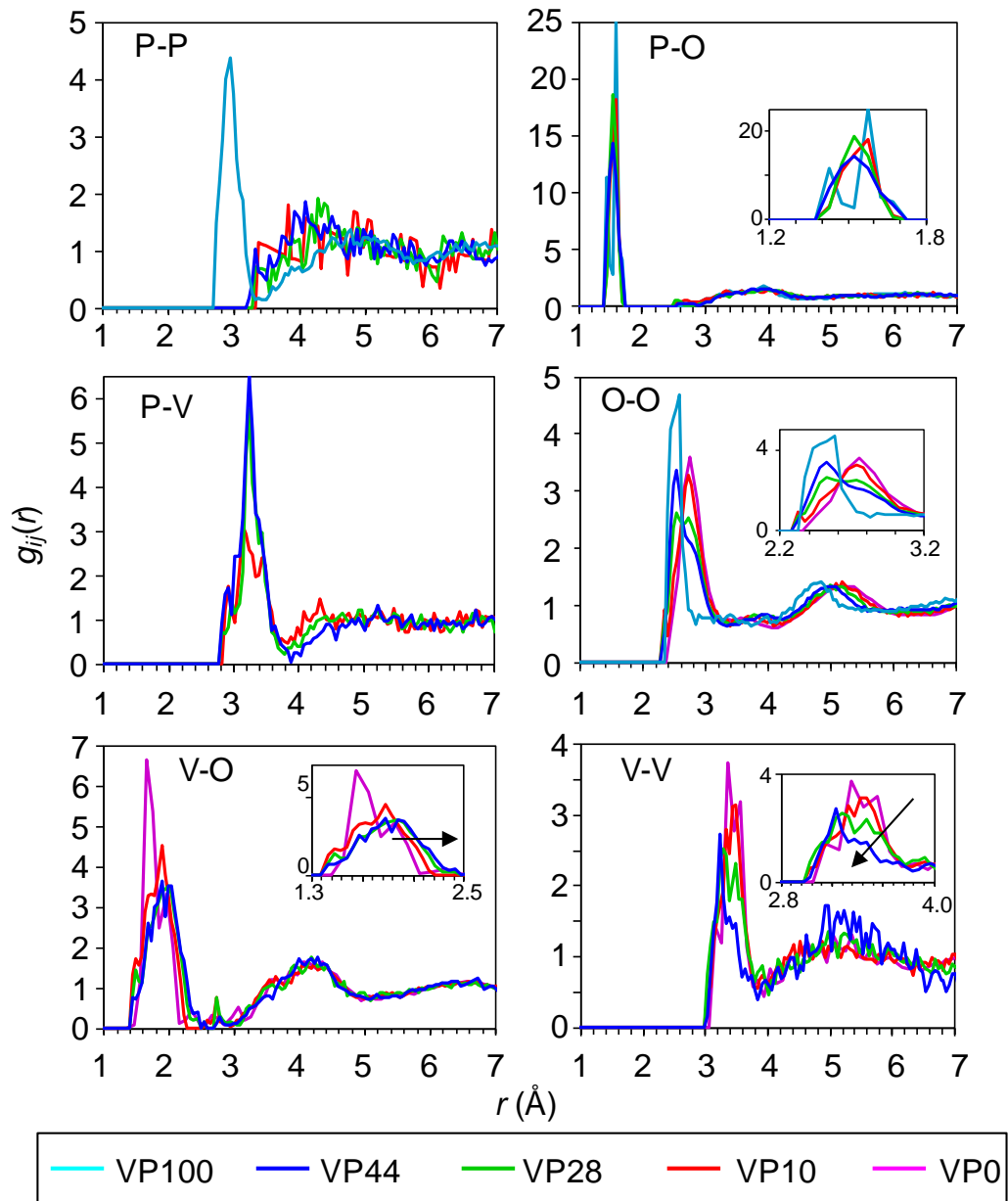


Fig. 4.3 Short-range structural analysis on RMC-generated models for VPx glasses. Partial pair-distribution functions, $g_{ij}(r)$. Purple, VP0 glass; Red, VP10 glass; Green, VP28 glass; Blue, VP44 glass; Cyan, VP100 glass [1].

4.3.2 短距離構造

Table 4.1 には、構造モデルから計算した平均配位数と VO_x 多面体同士の稜共有の割合を示す。ここで、平均配位数は中心元素から 2.5 Å までの距離で算出した。注目すべき点は、酸素-カチオンの配位数 N_{O-M} (M=V,P)、V-O 配位数 N_{V-O} および稜共有の割合であり、これらは P₂O₅ 含有量の増加と共に増加した。これらの挙動は、P₂O₅ 含有量が増加するにつれて、ガラス中の原子の充填密度が増加した結果と一致している。

特に興味深いのは、ガラス形成能の最も高い VP44 ガラスにおいて、15%と高い割合の VO_x 多面体が稜共有していることである。この結果は、ガラス形成能と稜共有の形成は全くの無関係であることを示している。すなわち、VP_x ガラスの様にも多成分系で且つ配位数や価数が変化するようなガラスの場合には、Zachariasen 則[4]が成立せず、ガラス形成能に対して序論で記載したような新しい観点での記述が必要であることを示唆している。

Table 4.1 Coordination numbers and edge-sharing rate of VO_x polyhedra for VP_x glasses obtained by RMC modelling.

Sample No.	Coordination numbers ($r < 2.5 \text{ \AA}$)						Edge-sharing rate of VO _x (%)
	N_{P-O}	N_{O-P}	N_{O-O}	N_{V-O}	N_{O-V}	N_{O-M} (M=V, P)	
VP0 (V ₂ O ₅)	None	None	0.27	4.43	1.77	1.77	1.1
VP10	4.00	0.16	0.66	4.46	1.64	1.80	1.5
VP28	3.99	0.48	1.21	4.52	1.40	1.88	5.0
VP44	3.98	0.80	1.43	4.75	1.22	2.02	15.0
VP100 (P ₂ O ₅)	3.99	1.60	2.07	None	None	2.07	None

Fig. 4.4 には、構造モデルから計算した VO_x 多面体および PO₄ 四面体の Qⁿ 分布を示す。ここで、Qⁿ 分布はそれぞれ同種のカチオン同士の結合から算出した。Fig. 4.4(a)に示すように、P₂O₅ 含有量が増加すると VO_x 多面体の Qⁿ 分布は n 数が少ない方にシフトしたが、ネットワークを構成する最小単位である n ≥ 2 の割合は高かった。一方で、PO₄ 四面体の Qⁿ 分布 (Fig. 4.4(b)) は VP10~VP44 ガラスのいずれも、ほぼすべて Q⁰ 構造であった。すなわち、PO₄ 四面体同士の繋がりはほとんどなく、PO₄ 四面体はほぼすべて VO_x 多面体と結合していることが明らかとなった。

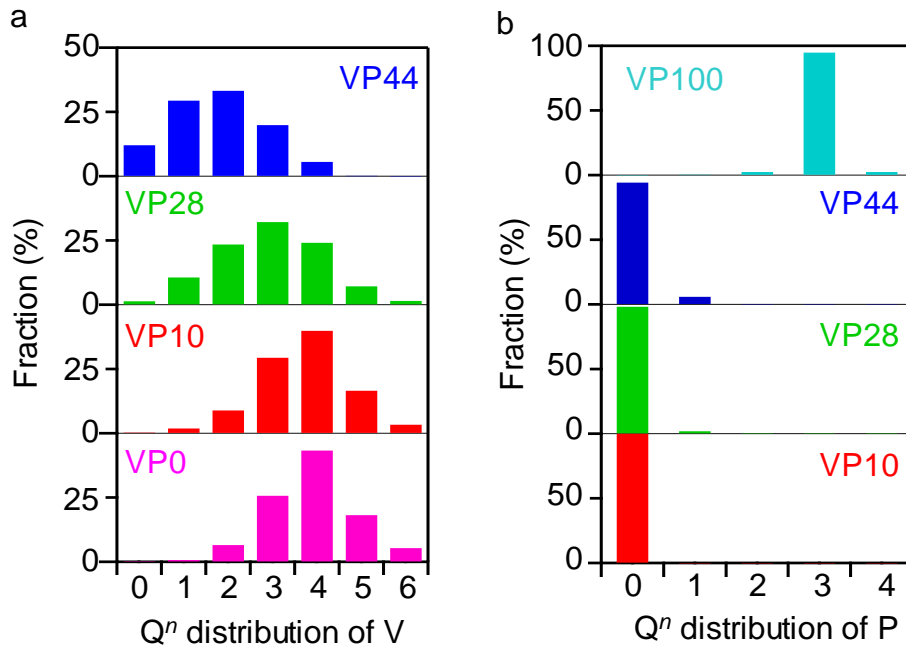


Fig. 4.4 Connectivity of VO_x and PO₄ polyhedra. Qⁿ distribution of (a) V and (b) P species obtained by RMC modelling.

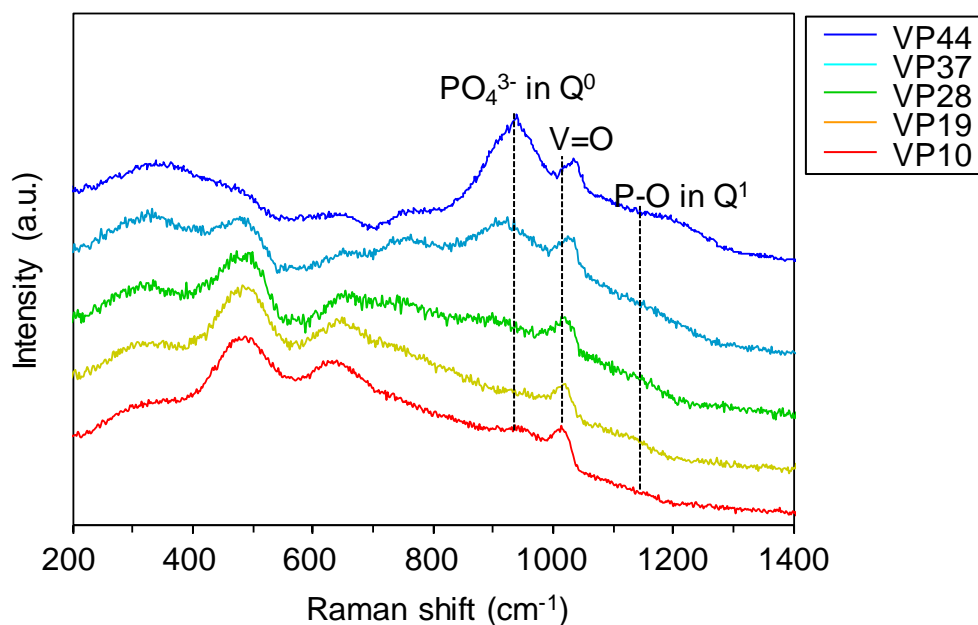


Fig. 4.5 Raman spectra of VPx glasses. Peaks attributable to Q^2 and Q^3 sites appearing at more than 1150 cm^{-1} were not observed.

Fig. 4.5 には、Fig. 4.4 の Q^n 分布の正確さを確認するために実施した、VPx ガラスの Raman 分光分析の結果を示す。図に示すように、 PO_4^{3-} の Q^0 構造に由来する 950 cm^{-1} 近辺に現れるピークは確認できたが、P-O 結合の Q^1 構造に由来する 1150 cm^{-1} 近辺や、それ以上の波数に現れる Q^2 構造や Q^3 構造由来のピークは認められなかった。したがって、Fig. 4.4 の解析結果と一致しており、実験結果からも RMC で作製したガラス構造解析の正確さを確認することができた。

Fig. 4.6 に、構造モデルから計算した VO_x 多面体構造ユニットの存在割合を示す。図より、VPx ガラス中に存在する VO_x 多面体の主な構造ユニットは、 VO_4 と VO_5 多面体であることが判明した。前述のように、 P_2O_5 含有量が増加することで V の配位数は増加するため、これら多面体の存在割合も VO_4 多面体が減少して VO_5 多面体が増加するように系統的に変化したと考えられる。

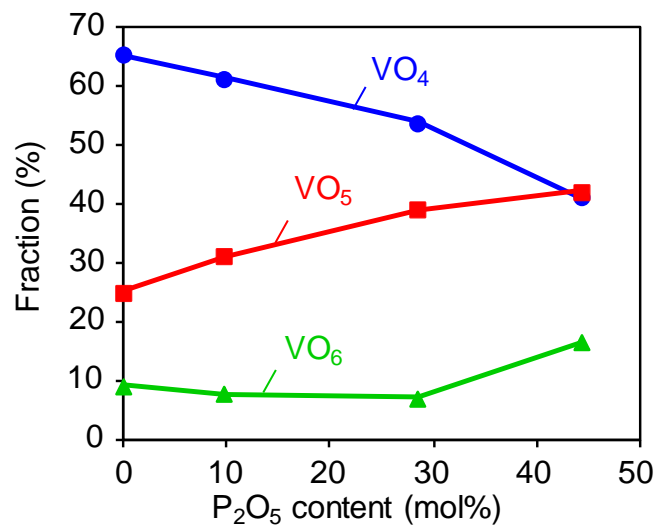


Fig. 4.6 Total fraction of VO₄, VO₅ and VO₆ units obtained by RMC modelling.

ここで、RMC 法によるモデリングだけでは、V の価数を反映した多面体の存在割合を算出することはできない。一方で、VP_x ガラス中には V⁴⁺と V⁵⁺が存在することを考慮すれば、Fig. 4.6 の配位多面体分布は、本来 V⁴⁺O₄₋₆と V⁵⁺O₄₋₆多面体の 6 種類に分けられるはずである。そこで本研究では、緒言および実験で述べたように NMR 分析を用いて V⁵⁺O_x 多面体の存在割合を決定し、間接的に V⁴⁺O_x 多面体の存在割合を算出した。

Fig. 4.7 に、VP_x ガラスの ⁵¹V MAS-NMR の測定結果を示す。-750、-540、-490、-300 ppm のピークは、それぞれ symmetric-V⁵⁺O₄ (*s*-VO₄)、distorted-V⁵⁺O₄ (*d*-VO₄)、V⁵⁺O₆ (VO₆)、V⁵⁺O₅ (VO₅) 構造ユニットに割り当てることができる[5-7]。これらの構造ユニットの存在割合はピーク分離によって算出した。その結果を Table 4.2 に示す。また、Table 4.2 中には *s*-VO₄と *d*-VO₄を足した *total*-VO₄についても併記した。これより、P₂O₅ 含有量が増加するにつれて V⁵⁺O₅ 多面体が増加し、V⁵⁺O₄ 多面体が減少することが分かった。

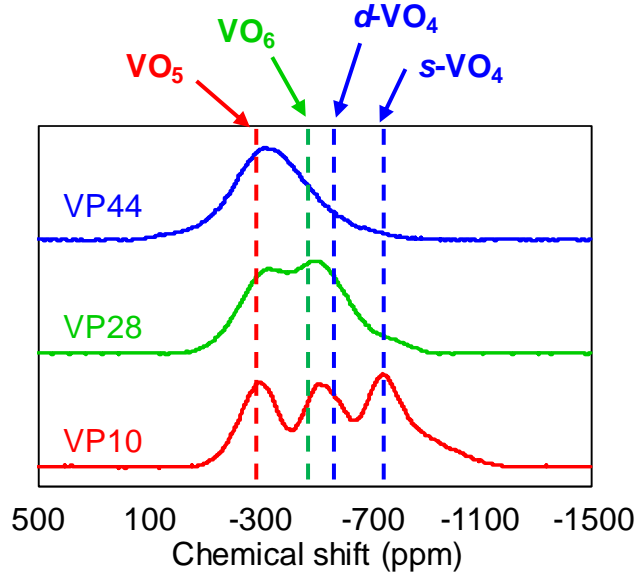


Fig. 4.7 ^{51}V MAS-NMR spectra of VPx glasses. The peaks observed at around -750, -540, -490 and -300 ppm can be assigned to symmetric- V^{5+}O_4 ($s\text{-VO}_4$), distorted- V^{5+}O_4 ($d\text{-VO}_4$), V^{5+}O_6 (VO_6) and V^{5+}O_5 units (VO_5), respectively [5-7].

Table 4.2 Fraction of V^{5+}O_4 , V^{5+}O_5 and V^{5+}O_6 units in VPx glasses obtained with ^{51}V MAS-NMR spectra.

Sample No.	Fraction of V^{5+} structural units				<i>total-VO₄</i>
	VO_5 (-300 ppm)	VO_6 (-490 ppm)	$d\text{-VO}_4$ (-540 ppm)	$s\text{-VO}_4$ (-750 ppm)	
VP10	0.27	0.08	0.12	0.53	0.65
VP28	0.45	0.05	0.47	0.03	0.50
VP44	0.81	0.10	0.08	0.02	0.10

Fig. 4.8 に、RMC と ^{51}V MAS-NMR および V の還元イオンモル分率より算出した、価数分布を含めた VO_x 多面体構造の存在割合を示す。これより、 VP_x ガラス中の VO_5 多面体や VO_6 多面体の存在割合については、 P_2O_5 含有量に依存した大きな変化は認められなかったが、 V^{5+}O_4 多面体と V^{4+}O_4 多面体の存在割合については大きな組成依存性を示すことが判明した。

また、本結果で着目すべきは、 VP_x ガラス中には結晶中には存在しない V^{4+}O_4 多面体が存在することである。一般的に、 V^{4+} はイオン半径が大きいことから、結晶中では V^{4+}O_5 多面体か V^{4+}O_6 多面体のどちらかしか存在しない。そのため、これまでガラス中に存在する V^{4+} についても、 V^{4+}O_5 多面体か V^{4+}O_6 多面体のどちらかであると報告されてきた[8-11]。したがって、ガラスにおけるこの異常に小さい配位数である V^{4+}O_4 多面体の存在は、RMC モデリングと NMR 分析を組み合わせることで初めて明らかになった事項である。

近年では、酸化物ガラス中で、上述のような結晶と比較して異常に小さい配位数を取るガラス（例えば、 MgO-SiO_2 [12]、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ [13]および $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ ガラス[14]など）が、同様のガラス構造解析によって報告されている。また、この異常に小さい配位数が非定常な網目形成酸化物の特徴ではないかと推察されている[13]。

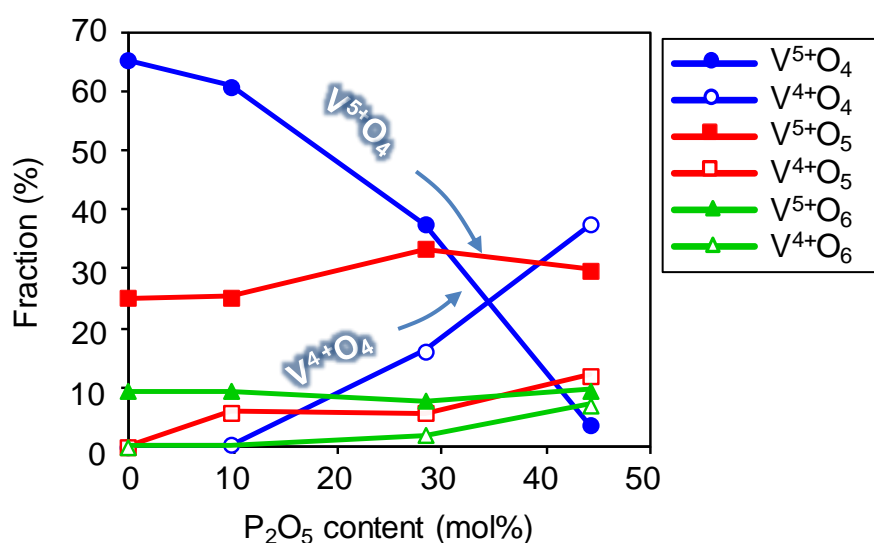


Fig. 4.8 Fraction of V⁵⁺O₄₋₆ and V⁴⁺O₄₋₆ units calculated by RMC modelling, ⁵¹V NMR spectroscopy and the fraction of [V⁴⁺] / [V_{total}].

4.3.3 中距離構造

VP_x ガラス中のリング解析の結果を Fig. 4.9 に示す。RMC モデリングに用いた元素数がガラス毎に異なるため、リング数は作製したガラス構造中に含まれる元素数で規格化した。図に示すように、V-O リングにおいては、P₂O₅ 含有量が増加するとリング数は減少傾向を示し、VP44 ガラスでは V-O リングはほとんど形成されていなかった。V-O リング分布において、リング数が 2 のものは稜共有に対応するものであり、P₂O₅ 含有量の増加に伴って増えているのは Table 4.1 に示す稜共有の結果を反映している。

また、P-O リングにおいては、VP100 ガラス以外では全くリングが形成されていなかった。これは、Fig. 4.4 および Fig. 4.5 で示したように PO₄ 四面体が Q⁰ もしくは Q¹ 構造のみであったためと考えられる。

一方で、M-O リングにおいては、P₂O₅ 含有量が増加するとリング数が増加した。これは、P₂O₅ 含有量の増加に伴って VO_x-PO₄ 多面体のネットワーク構造が

増加することを示している。以上を考慮すれば、VP_x ガラス中の主なネットワーク構造は、VP28 ガラスと VP44 ガラスの間で、VO_x-VO_x 多面体のネットワーク構造から VO_x-PO₄ 多面体の相互ネットワーク構造へ変化したと考えられる。また、この結果は前述の部分構造因子や部分二体分布関数の結果とも一致する。

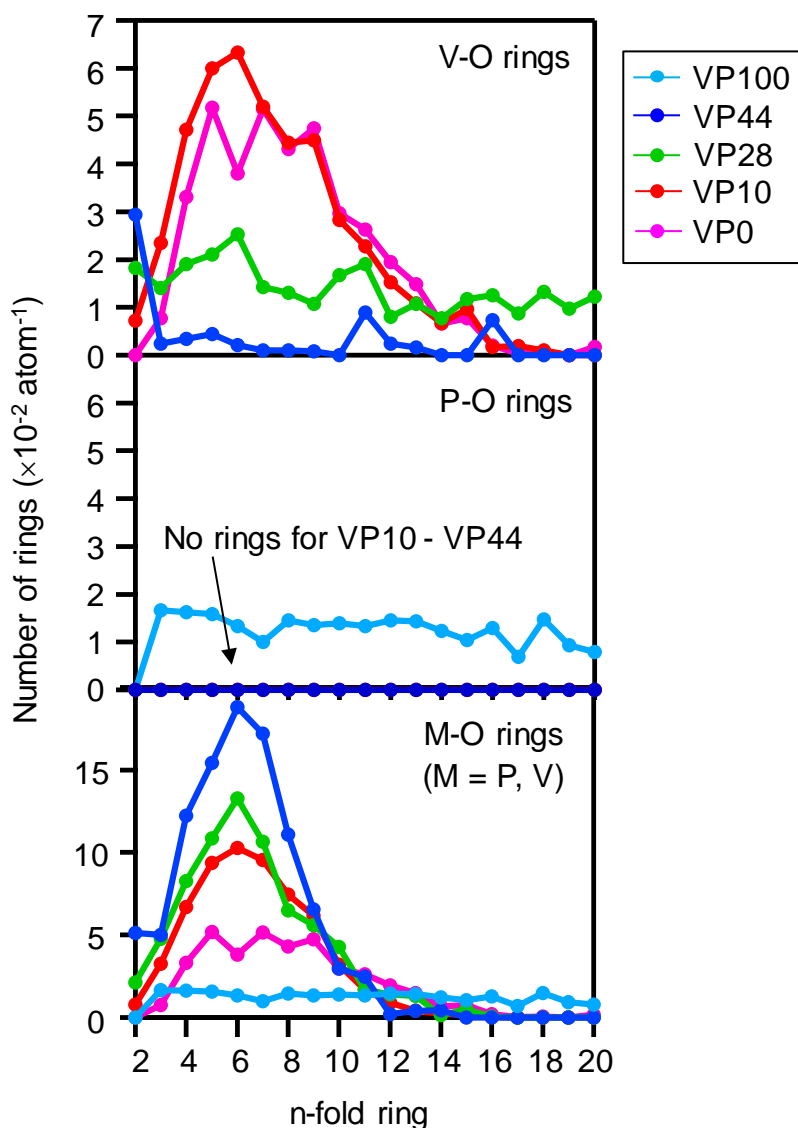


Fig. 4.9 Normalized numbers of -V-O-rings, -P-O-rings and -M-O-rings (M = P, V) in VP_x glasses. Purple, amorphous-VP₀; Red, VP₁₀ glass; Green, VP₂₈ glass; Blue, VP₄₄ glass; Cyan, VP₁₀₀ glass.

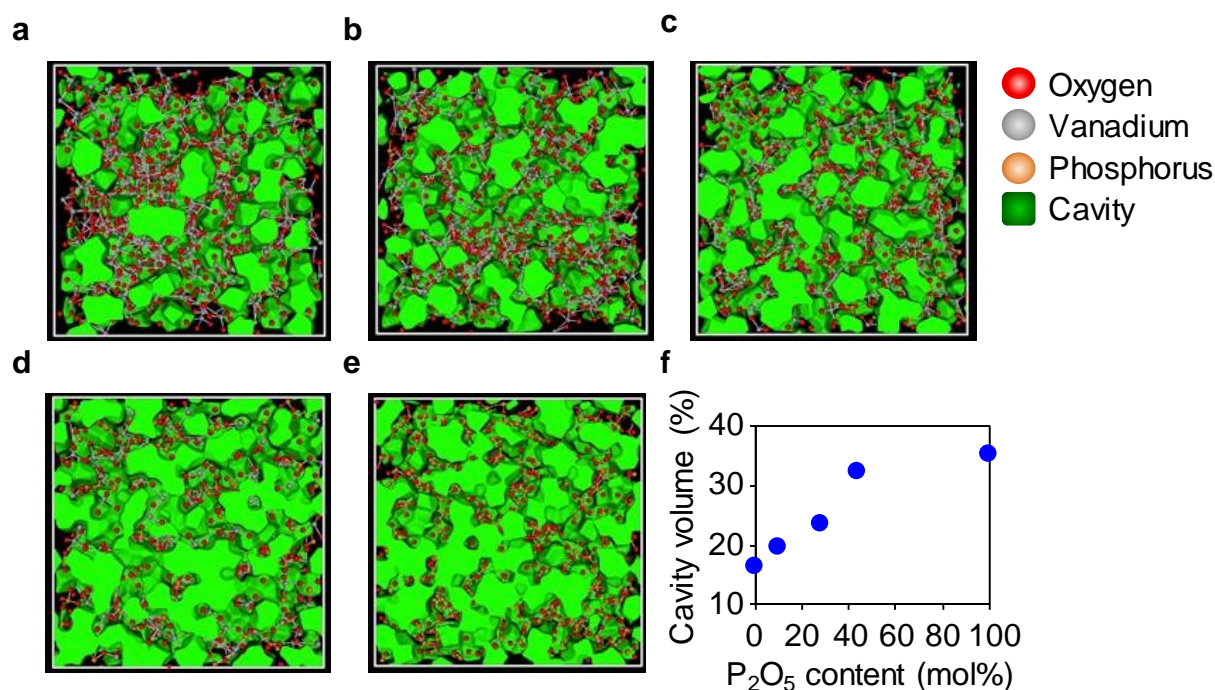


Fig. 4.10 Cavity analysis. a-e, RMC-generated atomic configurations with cavities for (a) VP0, (b) VP10, (c) VP28, (d) VP44 and (e) VP100 glasses. (f) Cavity volume as function of P₂O₅ content.

ガラス中の空隙率の解析結果を Fig. 4.10 に示す。これに示すように、ガラス中の空隙率は VP0 ガラスで最も小さく、P₂O₅ 含有量が増加することで空隙率は増加することが分かった。P₂O₅ 含有量が増加すると、原子の充填密度が増加するにも関わらず空隙率は増加したことから、ガラス構造がその構造中に局所的な粗密を形成したと考えられる。

Fig. 4.11 に、VP10 ガラスと VP44 ガラスの三次元ガラス構造を示す。これに示すように、前述の VO_x-VO_x 多面体のネットワーク構造から VO_x-PO₄ 多面体の相互ネットワーク構造への変化と、VO_x 多面体同士の稜共有構造を確認することができる。また、VP10 ガラスと VP44 ガラスを比較すると、VP44 ガラスはガ

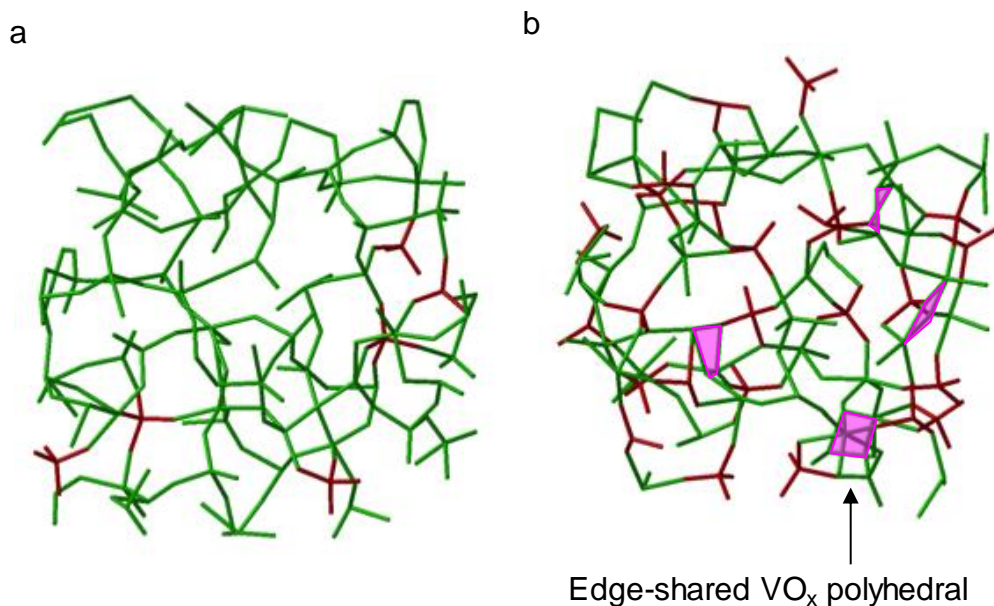


Fig. 4.11 Atomic configurations of (a) VP10 and (b) VP44 obtained from RMC snapshot. Green and red-coloured bond represents V-O bond and P-O bond, respectively.

ラス構造中に粗密が形成されており、Fig. 4.10 の空隙率の解析結果を反映したものであることが確認された。

4.4 ガラス特性とガラス構造に関する考察

本項では、前章で取得した P_2O_5 含有量によって変化するガラス特性（耐水性、ガラス形成能および硬度）と本章で明らかにしたガラス構造変化の結果から、構造と特性の相関関係に関して考察する。

4.4.1 耐水性

VP x ガラスの耐水性は、単成分の VP0 ($g-V_2O_5$) ガラスおよび VP100 ($g-P_2O_5$) ガラスのどちらも容易に水に溶解するにも関わらず[8, 15-16]、 P_2O_5 含有量の増

加に伴って向上した。この耐水性向上の要因は、VO_x 多面体および PO₄ 四面体の構造ユニットに由来するものであると推察される。特に、PO₄ 四面体の構造は、VP10～VP44 ガラスの間ではほぼ変化がないため、耐水性向上の主要因は、VO_x 多面体の構造変化であると考えられる。一方で、ガラス中の空隙率に関しては、空隙率が増加すると耐水性が向上するため、耐水性には影響を与えないと推察した。

まず、PO₄ 四面体の構造ユニットと耐水性に関して考察する。いくつかの論文で、PO₄ 四面体が Q⁰ または Q¹ 構造で形成されるリン酸塩ガラスは、良好な耐水性を示すことが報告されている[17-19]。これは、PO₄ 四面体がこれらの構造を形成する場合には電子が非局在化し、これによって極性分子である水の吸着を妨げているためと考えられる。したがって、耐水性が低い P₂O₅ を含有することで耐水性が向上した要因は、PO₄ 四面体構造の電子が局在化する Q³ 構造 (VP100 ガラス中の構造) ではなく、電子が非局在化する Q⁰ または Q¹ 構造で形成されたためと推察される。

次に、VO_x 多面体の構造ユニットと耐水性に関して考察する。これに関する論文として、Nabavi らによる報告を Table 4.3 に纏める[8]。彼らは、Gharbi ら[15] の室温で双ロールにより作製した V₂O₅ ガラスや室温で成膜した非晶質 V₂O₅ 膜が水と反応しやすいのに対し、Sanchez ら[20]の高温 (250～300℃) で成膜した非晶質 V₂O₅ 膜は水に溶けないこと、およびこれらの膜と水との反応性は成膜時の冷却速度に依存することに着目した。その結果、非晶質 V₂O₅ 膜中に存在する V⁵⁺O₄ 多面体が水に対して反応性が高く、結晶 V₂O₅ 中に存在する V⁵⁺O₅ 多面体は反応性が低いことを示唆した (Table 4.3)。すなわち、これは耐水性が VP_x ガラス中の VO_x 多面体の構造ユニットの割合に強く影響を受けることを意味していると考えた。

Table 4.3 Relationship between V₂O₅ structure units and water durability of various form [8].

Form	Structure units	Water durability
Crystal	V ⁵⁺ O ₅	Good
Amorphous	V ⁵⁺ O ₅ , V ⁵⁺ O ₄	Poor
v-Thin film @RT	V ⁵⁺ O ₅ , V ⁵⁺ O ₄	Poor
v-Thin film @300°C	V ⁵⁺ O ₅	Good

これを考慮して、全カチオンにおける V⁵⁺O₄ 多面体の存在割合および耐水性についての P₂O₅ 含有量依存性を Fig. 4.12 に示す。図に示すように、この2つには明らかに相関関係があると考えられるため、耐水性は VP_x ガラス中に含まれる V⁵⁺O₄ 多面体割合に大きく依存することを明らかとした。また、P₂O₅ 含有量が増加すると V⁴⁺O₄ 多面体は増加することを考慮すれば、V⁴⁺O₄ 多面体は水に対して安定と考えられる。

この V⁵⁺O₄ 多面体の耐水性が低いメカニズムについて Fig. 4.13 に模式図を示す。耐水性が低い原因に関しては、PO₄ 四面体と同様に電子の局在化が関与していると推察される。すなわち、図に示すように V⁵⁺O₄ 多面体同士の結合 (Q² や Q³ 構造) は、PO₄ 四面体の Q² や Q³ 構造と同様に水分による水和・加水分解され易いと考えられる。

以上より、耐水性の低い材料である VP0 (g-V₂O₅) と VP100 (g-P₂O₅) を混合した VP_x ガラスで耐水性が向上するメカニズムは、VO_x 多面体および PO₄ 四面体の構造ユニットがどちらも水に対して反応しにくい構造ユニットへ変化したためであると結論付けた。Feltz らは、VP_x ガラスで P₂O₅ の含有量をさらに増加すると、VP50 ガラス付近をピークにして耐水性が劣化していくことを報告して

いる[21]。これは、 P_2O_5 含有量が増加することで PO_4 四面体の構造が Q^2 または Q^3 構造に変化していくため、耐水性もVP100ガラスの特性に近づいたためと考えられる。

また、本項の結論として、 V_2O_5 系ガラスの耐水性を向上するための設計指針は、ガラス中の $V^{5+}O_4$ 多面体割合を減らすことが重要であることを示した。つまり、 VO_x 多面体の構造を制御できれば、 V_2O_5 系ガラスの耐水性を制御できることを示している。これは、例えばガラス中の含有成分や作製条件を制御することで、課題となっている耐水性は克服可能であることを意味する。実際に、VPxガラスへの Sb_2O_3 の含有は、 $[V^{4+}]/[V_{total}]$ 比を増加させて耐水性を向上することが内藤らによって実証されている[22-23]。

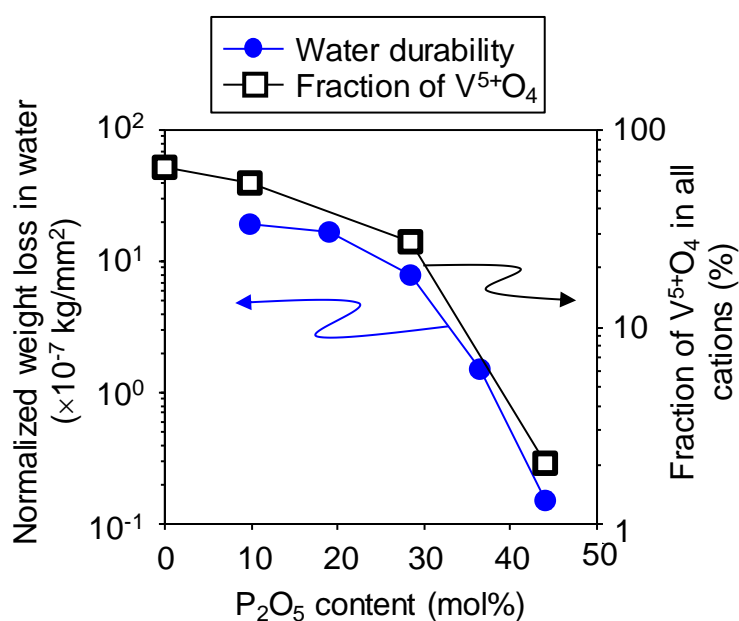


Fig. 4.12 Dependence of $V^{5+}O_4$ ratio in all cations and water durability on P_2O_5 content.

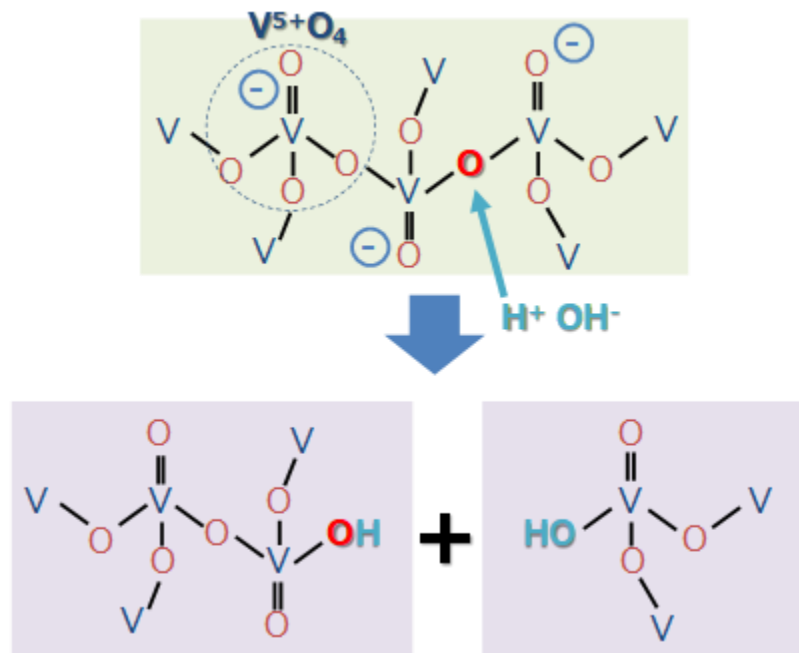


Fig. 4.13 Mechanism of low water durability in $V^{5+}O_4$ polyhedra.

4.4.2 ガラス形成能

VP_x ガラスのガラス形成能は、P₂O₅ 含有量の増加に伴って向上した。このガラス形成能向上に関するメカニズムの模式図を Fig. 4.14 に示す。ガラス形成能向上のメカニズムは、結晶化の駆動力 ($\Delta\mu$) の低減および結晶化の活性化エネルギー (ΔE) の向上の2つの観点から説明できると考えられる。

結晶化の駆動力 ($\Delta\mu$) 低減については、P₂O₅ 含有量の増加がガラス構造の緻密化を招き、その結果ガラスの化学ポテンシャルが結晶の化学ポテンシャルに近づいたことが要因と考えられる。実際に、P₂O₅ 含有量の増加に伴うガラスの原子充填密度の増加、配位数および稜共有の増加は、ガラス構造が結晶構造に近づいた顕著な特徴である。ただし、Fig. 4.14 において結晶状態の自由エネルギーを VP0 ガラスと VP44 ガラスで同一にしているが、現実には変化している可能性があることには注意が必要である。VP0 ガラスが結晶化した際に析出する結

晶は V_2O_5 結晶であるが、VP44 ガラスの場合には結晶化しないため、結晶状態がどの状態であるかについては定かではない。

一方で、結晶化の活性化エネルギー (ΔE) の向上については、ガラス中の V^{4+} 量が増加したことと、異常な配位数である $V^{4+}O_4$ 多面体が増加したことが要因であると考えられる。前章で示した通り、本研究の結果を桜井ら[24]の結果と比較すると、同じ P_2O_5 含有量であっても V^{4+} 量の多い方がガラス形成能は高い。すなわち、 V^{4+} の存在によって酸化のための活性化エネルギーが増加されている可能性が高い他、結晶には存在しない異常な配位数である $V^{4+}O_4$ 多面体の存在が、結晶化に伴う原子の再配列のための活性化エネルギーを向上させていると推察される。以上より、ガラス構造の緻密化と異常な配位数である $V^{4+}O_4$ 多面体の増加が、ガラス形成能向上の設計指針として重要であることが示唆された。

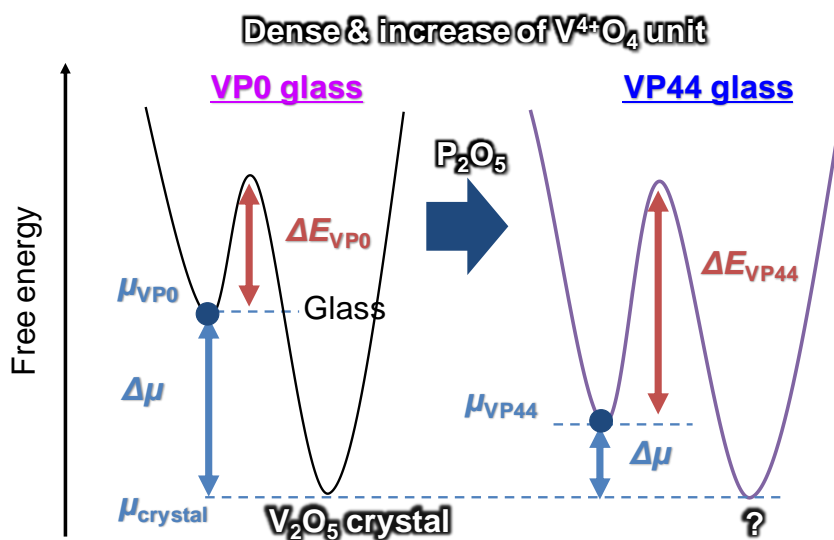


Fig. 4.14 Diagram of free energy relationship between VP0 to VP44 glass.

ガラス構造の緻密化とガラス形成能向上に関して、ガラスの中距離構造の観点から議論する。Fig. 4.15 には、リング解析の結果として、M-O のリング数 (Fig. 4.9 と同一) と M-O のリング分布を示す。これに示すように、M-O のリング数 (Fig. 4.15(a)) は、 P_2O_5 含有量の増加と共に増加するが、リング分布の幅 (Fig. 4.15(b)) は VP0~VP44 ガラスでほぼ同一であった。ガラス形成能が VP0~VP44 ガラス間で大きく異なることを考慮すれば、リング分布の幅とガラス形成能には相関関係はないが、リング数とガラス形成能には相関関係があると考えられる。

第 1 章で記載したように、これまでリング分布の幅が広い方がガラス形成能は高いことは報告されていたが[25]、リング数とガラス形成能に関して議論した例は見当たらない。したがって、ガラス中に形成されるリング数が多い方がガラス形成能は高いということは、本研究にて初めて明らかになった事項である。また、これは明らかにガラス構造の緻密化と関わっており、これが化学ポテンシャルの低下を招いてると考えられる。

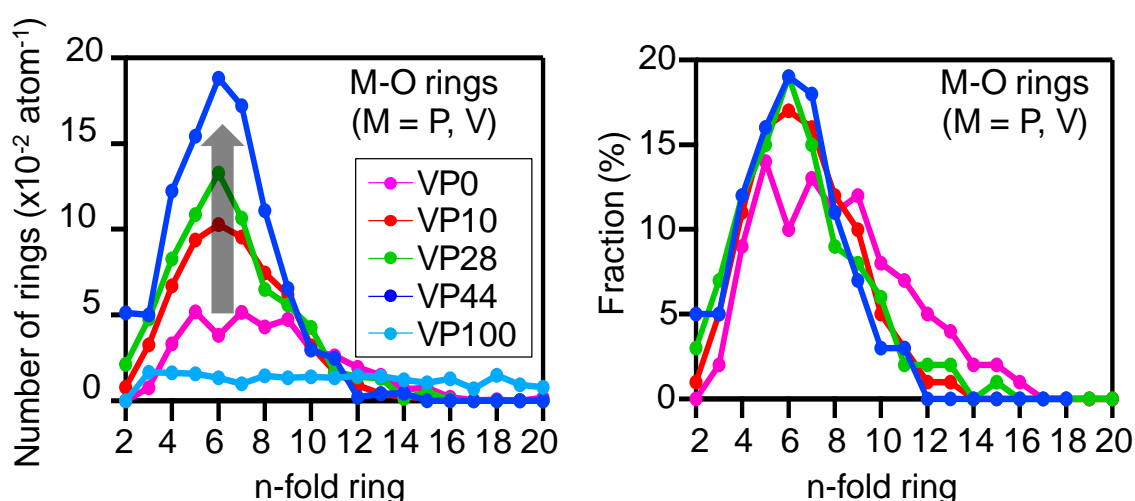


Fig. 4.15 Normalized number and distribution of -M-O-rings (M = P, V) in VPx glasses.

4.4.3 硬度

VPx ガラスの硬度は、P₂O₅ 含有量の増加に伴って向上した。Rosales-Sosa らによると、硬度は原子充填密度が高く、単位体積当たりの組成の解離エネルギーが高い程向上するとされている[26]。

Fig. 4.16 に、原子充填密度 C_g およびビッカース硬度を示す。原子充填密度 C_g は、文献[27]を参考に以下の式(4-1)に従って計算した。

$$C_g = \rho \Sigma(x_i V_i) / M \quad (4-1)$$

ここで、 M はガラスの分子含有量、 x_i は酸化物ガラスのモル分率、 V_i は酸化物のイオン体積を示す。イオン体積は、以下式(4-2)で与えられる。

$$V_i = N_A \left(\frac{4}{3}\right) \pi (m r_A^3 + n r_O^3) \quad (4-2)$$

N_A はアボガドロ数、 m と n は、 $A_m O_n$ 酸化物のそれぞれカチオン A とアニオン O の数、 r_A はカチオンのイオン半径、 r_O は酸素のイオン半径を示す。V 酸化物の n の値は、V の還元イオンモル分率の値から算出した。イオン半径には、Shanon のイオン半径[28]を用いた。ただし、4 配位の V^{4+} のイオン半径は存在しないため、5 配位と 6 配位の V^{4+} から線形近似した値 (0.48 Å) を用いて計算した。また、酸素のイオン半径に関しては 2 配位と 3 配位で 0.01 Å の差しかないため、2 配位以下のものも 2 配位の値を用いた。

図より、P₂O₅ 含有量の増加に伴って原子充填密度 C_g が大きくなっていることは確認できたが、硬度が非線形に大きく向上しているのに対して原子充填密度の増加は僅かであり、相関性は薄かった。そのため、硬度向上の主要因は単位体積当たりの組成の解離エネルギーの向上であると考えられる。P₂O₅ 含有量の増加による解離エネルギー向上の要因としては、結合数の増加や結合エネルギーの向上がそれに相当する。すなわち、V-O や O-M の配位数や稜共有の増加、および V^{4+} 量の増加が高硬度化の設計指針として重要であると推察した。

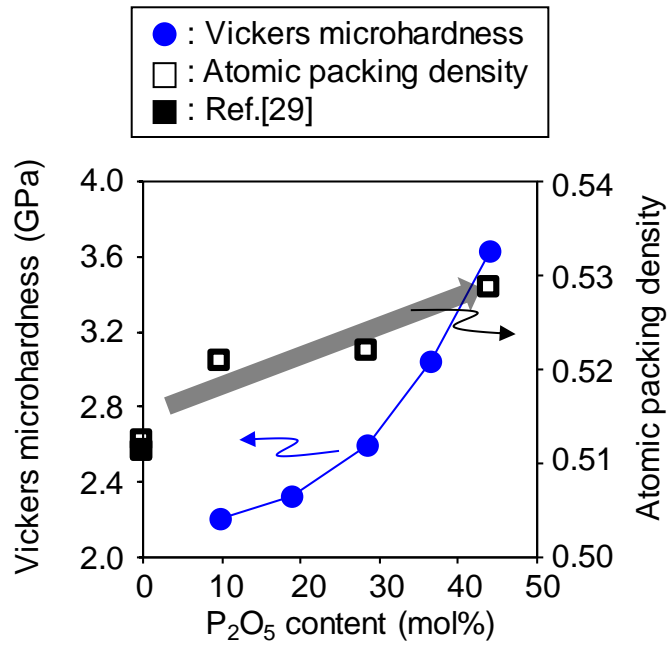


Fig. 4.16 Atomic packing density of VPx glasses. The density was calculated in accordance with literature [26]. Ionic radius of tetravalent vanadium in $V^{4+}O_4$ was assumed by linear approximation from ionic radius of $V^{4+}O_5$ and $V^{4+}O_6$ since it was not in data. Black point, calculated from literature data [29]; Blue point, experimental data.

4.5 小括

本章では、前章で測定した V_2O_5 - P_2O_5 ガラスの構造に関する測定データを用いて、RMC 法によるガラス構造モデリングを実施し、短中距離構造含めたガラス構造の詳細について検討した。さらに、そこから得られたガラス構造と前章で得られたガラス特性の相関関係について考察を行った。

以下、得られた知見をまとめる。

ガラス構造

- (1) P_2O_5 含有量の増加とともに、V および O の配位数が増加し、ガラス構造中の VO_x 多面体同士の稜共有が増加した。また、ガラス中における稜共有の形成はガラス形成能とは無関係であった。
- (2) VP28 ガラスと VP44 ガラスの間でネットワーク構造が、 VO_x - VO_x 多面体のネットワーク構造から VO_x - PO_4 多面体の相互ネットワーク構造に変化した。一方で、 PO_4 四面体はほぼ Q^0 構造でガラス中に存在した。
- (3) RMC 法と NMR 分析を組み合わせることで、これまで明らかにできなかった V^{4+} の配位多面体分布を決定し、結晶にはない異常な配位数である $V^{4+}O_4$ 多面体の存在を確認した。

ガラス構造と特性の相関

- (4) 耐水性： P_2O_5 含有により、耐水性に乏しい $V^{5+}O_4$ 多面体が $V^{4+}O_4$ 多面体へ変化するために耐水性が向上したと結論付けた。したがって、 $V^{5+}O_4$ 多面体の割合を減らすことが耐水性向上の設計指針であることを明らかにした。
- (5) ガラス形成能： ガラス構造の緻密化による結晶化の駆動力減少と、異常な配位数である $V^{4+}O_4$ 多面体の増加による結晶化の活性化エネルギーの向上が、ガラス形成能向上の設計指針であることを示唆した。また、ガラス中に形成

されるリング数がガラス形成能向上に重要であることを見出した。

(6) 硬度: V-O や O-M の配位数や稜共有の増加および V^{4+} の存在による解離エネルギーの向上が高硬度化の設計指針として重要であると推察した。

以上の結果より、 P_2O_5 含有量を与える短中距離構造含めたガラス構造の変化について明らかとした。さらに、ガラス構造と、耐水性、ガラス形成能および硬度の相関関係について影響を与える要因を明らかとした。次章では、 V_2O_5 - P_2O_5 ガラスに含有成分を加えることで、含有成分が与える特性変化とガラス構造について検討する。

4.6 参考文献

- [1] H. Munemura, S. Tanaka, K. Maruyama and M. Misawa: J. Non-Cryst. Solids, **312-314**, (2002) 557.
- [2] S. Kohara and K. Suzuya: J. Phys. Condens. Matter., **17**, (2005) S77.
- [3] U. Hoppe, G. Walter, A. Barz, D. Stachel, and A. C. Hannon: J. Phys. Condens. Matter, **10**, (1998) 261.
- [4] W. H. Zachariasen: J. Am. Chem. Soc., **54**, (1932) 3841.
- [5] H. Eckert and L. E. Wachs: J. Phys. Chem., **93**, (1989) 6796.
- [6] O. B. Lapina, V. M. Mastikhin, L. G. Simonova and Yu. O. Bulgakova: J. Mol. Catal., **69**, (1991) 61.
- [7] J. M. Miller and L. J. Lakshmi: Appl. Catal. A, **190**, (2000) 197.
- [8] M. Nabavi, C. Sanchez and J. Livage: Philos. Mag. B, **63**, (1991) 941.
- [9] S. Sakida, S. Hayakawa and T. Yoko: J. Phys. Condens. Matter., **12**, (2000) 2579.
- [10] P. Rozier, A. Burian and G. J. Cuello: J. Non-Cryst. Solids., **351**, (2005) 632.
- [11] N. Krins, A. Rulmont, J. Grandjean, B. Gilbert, L. Lepot, R. Cloots and B.

- Vertruyen: Solid State Ionics, **177**, 3150 (2007) 3147.
- [12] S. Kohara, J. Akola, H. Morita, K. Suzuya, J. K. R. Weber, M. C. Wilding and C. J. Benmore, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **108**, (2011) 14780.
- [13] J. Akola, S. Kohara, K. Ohara, A. Fujiwara, Y. Watanabe, A. Masuno, T. Usuki, T. Kubo, A. Nakahira, K. Nitta, T. Uruga, J. K. R. Weber and C. J. Benmore: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **110**, (2013) 10129.
- [14] Y. Onodera, S. Kohara, H. Masai, A. Koreeda, S. Okumura and T. Ohkubo: Nat. Commun. **8**, (2017) 15449-1-8.
- [15] N. Gharbi, C. R'Kha, D. Ballutaud, M. Michaud, J. Livage, J. P. Audiere and G. A. Schiffmacher: J. Non-Cryst. Solids, **46**, (1981) 247.
- [16] K. Meyer, A. Barz and D. Stachel: J. Non-Cryst. Solids, **191**, (1995) 71.
- [17] J. Cha, T. Kubo, H. Takebe and M. Kuwabara: J. Ceram. Soc. Jpn., **116**, (2008) 915.
- [18] S. Fukui, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba: J. Ceram. Soc. Jpn., **120**, (2012) 530.
- [19] A. Saitoh, K. Nakata, G. Tricot, Y. Chen, N. Yamamoto and H. Takebe: APL Mater., **3**, (2015) 046102-1-6.
- [20] C. Sanchez, J. Livage, J. P. Audiere and A. Madi: J. Non-Cryst. Solids, **65**, (1984). 285.
- [21] A. Feltz and B. Unger: J. Non-Cryst. Solids, **72**, (1985) 335.
- [22] T. Naito, T. Namekawa, S. Yamada and K. Maeda, J. Ceram. Soc. Jpn., **97**, (1989) 834.
- [23] T. Naito, T. Namekawa, A. Katoh and K. Maeda: J. Ceram. Soc. Jpn., **100**, (1992) 685.
- [24] Y. Sakurai and J. Yamaki: J. Electrochem. Soc., **135**, (1988) 791.
- [25] S. Kohara, J. Akola, H. Morita, K. Suzuya, J. K. R. Weber, M. C. Wilding and C. J.

Benmore: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **108**, (2011) 14780.

[26] G. A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo and H. Inoue: Sci. Rep., **6**, (2016) 23620-1-7.

[27] C. F. Drake, J. A. Stephan and B. Yates: J. Non-Cryst. Solids, **28**, (1978) 61.

[28] R. D. Shannon: Acta. Cryst., **A32**, (1976) 751.

[29] U. Hoppe and R. Kranold: Solid State Commun., **109**, (1999) 625.

第5章 V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 ガラスの特性と構造

5.1 緒言

前章までに、 V_2O_5 - P_2O_5 二元系ガラスにおいて、 P_2O_5 含有量が与える特性変化と構造変化およびその相関関係について明らかにした。 P_2O_5 含有量を増加させた場合には、V の還元イオンモル分率 ($[V^{4+}]/[V_{total}]$) が増加し、耐水性に乏しい $V^{5+}O_4$ 多面体の割合が減少して、水に対して安定な $V^{4+}O_4$ 多面体が増加することが明らかになった。一方で P_2O_5 含有量の増加は、ガラス転移温度の高温化を招くためにガラス接合材用途の観点からは望ましくない。また、二次電池正極材料用途の観点からも、電荷補償反応に寄与する V_2O_5 含有量が相対的に減少し、且つ高価数状態である V^{5+} 量が減少するため好ましくない。

そこで本章では、上記の応用展開を見据え、V の還元イオンモル分率を増加させず、且つ耐水性を向上する手段を見出すことを目的として、VP ガラスへの含有成分について検討した。Table 5.1 に、VP ガラスの耐水性と含有成分について既往の研究を示す[1]。表に示すように、VP ガラスは僅かな成分の含有で大きく耐水性を向上できることが分かっており、 PbO 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 、 BaO 、 Fe_2O_3 の順でその効果が大きい。

本研究で扱う含有成分として、RoHS 指令等で規制されている PbO や、 PbO の副産物として産出する Bi_2O_3 、および V イオンを還元させる効果があることが既に報告されている Sb_2O_3 は検討対象から除外した[2]。さらに、二次電池正極材料用途への応用展開を考慮して、電荷補償反応に寄与できる Fe_2O_3 を含有成分として選定した。以上より、本章では V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 (VPF) 三元系ガラスに着目し、 Fe_2O_3 含有量が与える特性変化と構造変化について検討した。構造変化に関しては、前章までに VO_x 多面体の構造が特性に影響することが判明しているため、この構造変化を中心に分析した。

Table 5.1 Water durability of VP30 glasses containing 1 mol% of various additives [1].

Additive	Weight loss in water (%)	Additive	Weight loss in water (%)
None	22.8	CdO	7.5
PbO	2.8	MgO	7.6
Sb ₂ O ₃	4.2	Al ₂ O ₃	7.7
Bi ₂ O ₃	5.1	SnO	8.8
BaO	5.7	TeO ₂	10.3
Fe₂O₃	6.0	ZrO ₂	11.1
TiO ₂	6.8	B ₂ O ₃	12.9
ZnO	7.3	GeO ₂	15.6

5.2 実験

第 3 章において、P₂O₅ 含有量はガラス特性に大きく影響を与えることが判明しているため、本章では V₂O₅ と P₂O₅ の比である P / (V + P) 比は一定にすることで Fe₂O₃ 含有の効果を検討した。本章では、Fe₂O₃ 含有量の異なる (100 - x)(81V₂O₅-19P₂O₅)-xFe₂O₃ (VPFx) ガラス 4 種を作製した (Table 5.2)。作製したガラスについて、XRF による組成分析、密度測定、V の還元イオンモル分率測定、XAFS 測定を実施してガラス構造を測定した。なお、EXAFS から動径構造を算出するためのフーリエ変換の範囲は、V-K 吸収端と Fe-K 吸収端でそれぞれ 3.0-12.0 Å⁻¹ と 2.0-9.0 Å⁻¹ を使用した。また、ガラス特性については、第 3 章と同様に示差熱分析、耐水性試験およびビッカース硬度測定を実施した。

5.3 結果

5.3.1 VPF ガラスの特性

本項では、作製したガラスの組成と特性について述べる。Table 5.2 に XRF で測定したガラス組成と、DTA 曲線 (Fig. 5.1) から決定したガラス転移温度 T_g を併記する。Table 5.2 より、ガラス転移温度 T_g は Fe_2O_3 含有量が増加するにつれて高温化した。また、 P_2O_5 含有量を増加させた場合と比較すると高温化の程度は大きくなかった。また、作製した VPF x ガラスは明確な結晶化温度 T_x を示さなかったため、ガラス形成能 ΔT についての定量的な議論はできなかった。ただし、結晶化温度近傍の DTA 曲線には大きな変化は認められないため、 Fe_2O_3 含有によるガラス形成能への影響は小さいと考えられる。Fig. 5.2 には、耐水性和ビッカース硬度を示す。図に示すように、 Fe_2O_3 含有量の増加に伴って耐水性は劇的に改善されるが、硬度は僅かに高くなる程度であった。

以上より、 Fe_2O_3 の含有は VP ガラスの熱的特性や硬度を大きく変化させることなく、耐水性を劇的に改善できる成分であることを明らかにした。

Table 5.2 Composition and glass transition temperature of VPF x glasses.

Sample no.	Composition (mol%) ± 0.5			P/(V+P)	Melting Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$) ± 2
	V_2O_5	P_2O_5	Fe_2O_3			
VPF0	81.8	18.2	–	0.182	1000	240
VPF2	80.0	18.5	1.5	0.188	1000	244
VPF7	75.8	17.1	7.1	0.184	1000	255
VPF13	70.5	16.4	13.1	0.189	1000	279

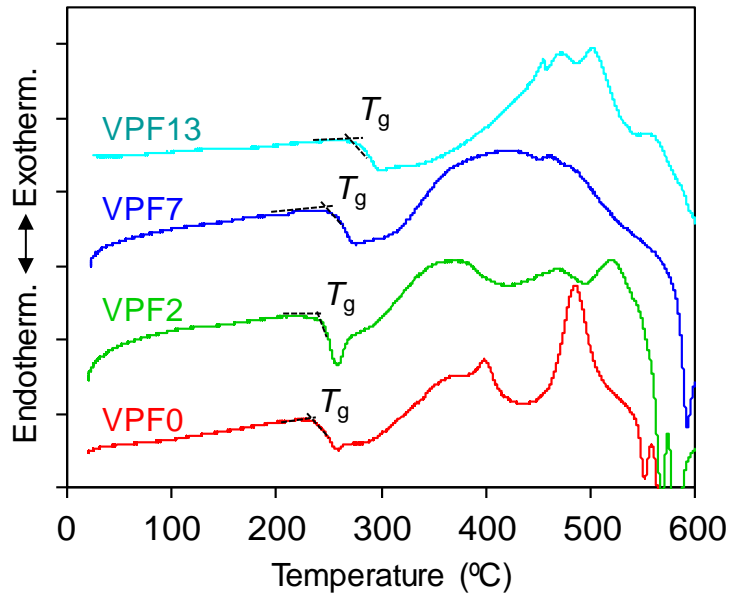


Fig. 5.1 Differential thermal analysis curves of VPFx glasses. Red, VPF0 glass; Green, VPF2 glass; Blue, VPF7 glass; Cyan, VPF13 glass.

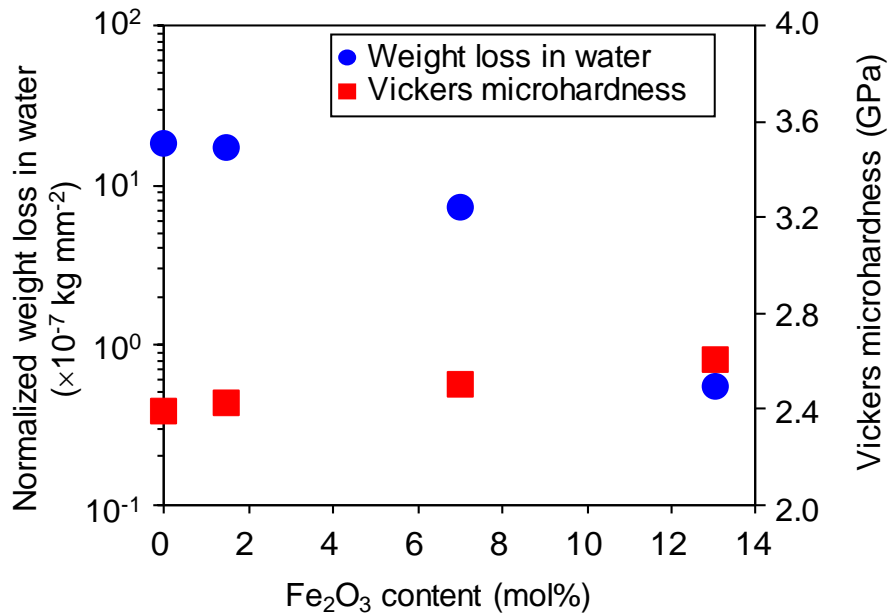


Fig. 5.2 Normalized weight loss in water and Vickers microhardness of VPFx glasses.

Fig. 5.3 には、VPF_x ガラスの密度と V の還元イオンモル分率を示す。Fe₂O₃ 含有量の増加と共に密度は向上し、[V⁴⁺]/[V_{total}]は僅かに減少した。したがって、Fe₂O₃ は Sb₂O₃ とは異なって、V の価数変化をほとんど生じない含有成分であることが判明した。

Fig. 5.4 には、VPF_x ガラスの数密度と酸素イオンモル体積を示す。VPF_x ガラスの数密度は、Fe₂O₃ の含有に影響なくほぼ一定であったのに対し、酸素イオンモル体積は増加した。酸素イオンモル体積が増加したのは、Fe₂O₃ が V₂O₅ や P₂O₅ と比較してカチオンに対する酸素の比率が小さいため、ガラス中の酸素の比率が相対的に減少したためであると思われる。原子充填密度が関与するビッカース硬度が大きく変化しなかったことを考慮すれば、Fe₂O₃ の含有は原子充填密度にも大きな影響を与えないことが推察される。

以上を考慮して、Fe₂O₃ の含有はガラス中の V の価数を変化させず、耐水性のみを改善できる効果があることを見出した。また、Fe₂O₃ の含有はガラスの原子充填密度には大きな影響を与えないことも推察した。

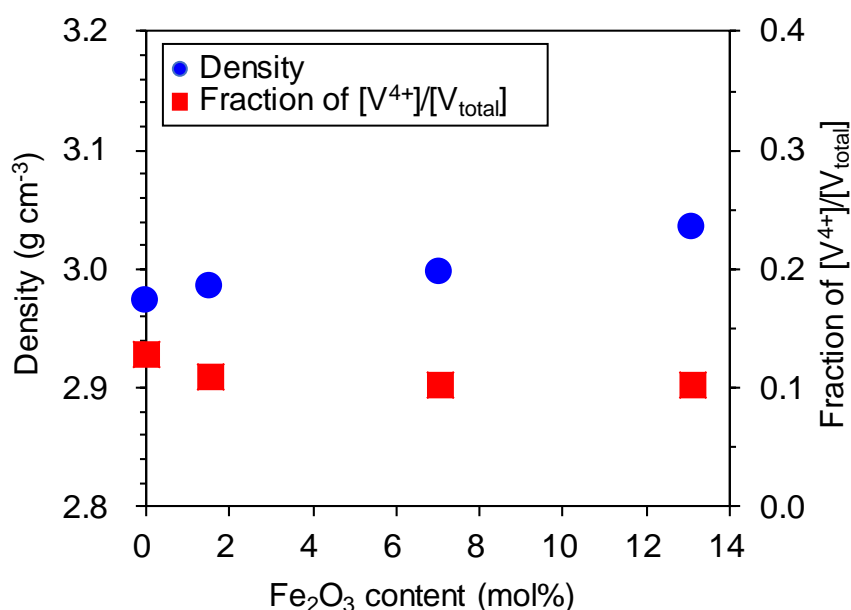


Fig. 5.3 Densities and Fraction of [V⁴⁺]/[V_{total}].

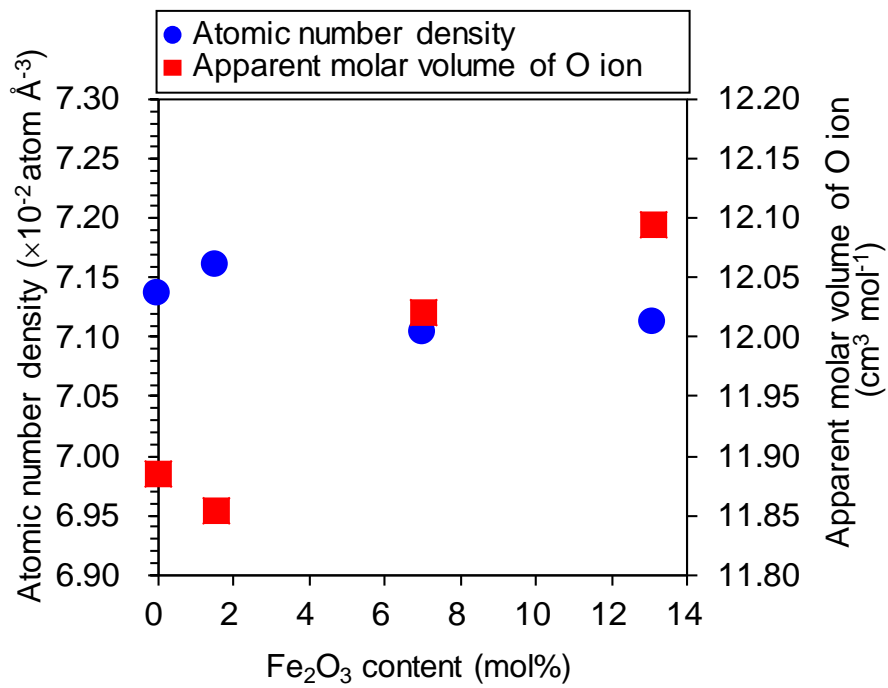


Fig. 5.4 Atomic number densities and apparent molar volume of oxygen ion.

5.3.2 VPF ガラスの局所構造

本項では、作製したガラスの局所構造変化について述べる。Fig. 5.5 に、VPFx ガラスの V-K 吸収端における XANES スペクトルを示す。吸収端のエネルギーは、Fe₂O₃ 含有量の増加と共に僅かに高エネルギー側へシフトした (Fig. 5.5 の挿入図)。これは、V の価数が僅かに高価数側へ変化することを示しており、V の還元イオンモル分率の結果 (Fig. 5.3) と一致する。

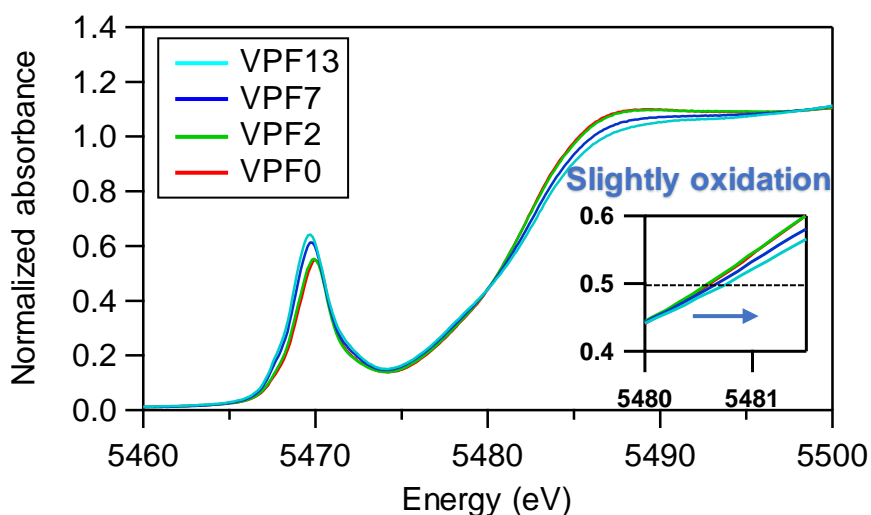


Fig. 5.5 Normalized XANES spectra at V K-edge in VPFx glasses. Red, VPF0 glass; Green, VPF2 glass; Blue, VPF7 glass; Cyan, VPF13 glass.

Fig. 5.6 には、V-K 吸収端の EXAFS スペクトル (Fig. 5.6 (a)) と、それをフーリエ変換して得た動径構造関数 (Fig. 5.6 (b)) を示す。動径構造関数は、明確に Fe₂O₃ に対する組成依存性を示し、V-O 相関のピークトップ強度が増加した。さらに、V-O 相関のピークトップ位置 (V-O の平均結合距離) は、VPF0 ガラスから VPF13 ガラスの間でわずかに長距離側にシフトした。

Fig. 5.6 (c)には、動径構造関数より算出した減衰因子 $S_0^2 \times$ 配位数 CN を示す。このとき、デバイワラー因子は各ガラス間で同一として解析を実施した。図に示すように、解析結果のエラーバーは大きいものの、動径構造関数の形状が異なっていることや V-O の結合距離が長距離側へシフトしていることを考慮すれば、配位数は有意に増加したと判断できる。さらに、減衰因子 S_0^2 は各測定で同一の値となることから、配位数は VPF0 ガラスと VPF13 ガラスで 5.5% 増加することが分かった。ここで、第 4 章の結果を考慮すれば、VPF0 ガラスの配位数は 4.5 程度となることから、VPF13 ガラスの配位数は 4.75 程度になることが推定される。また、第 4 章に記載の通り V の配位環境は $V^{4+}O_{4-6}$ と $V^{5+}O_{4-6}$ の 6 種類に分類することができる。本検討においては、VPF0 ガラスと VPF13 ガラスの間で $[V^{4+}]/[V_{total}]$ がほとんど変化せず、且つ 0.1 程度の低い値であることを考慮すれば、配位数の増加は $V^{5+}O_4$ 多面体が $V^{5+}O_5$ もしくは $V^{5+}O_6$ 多面体に変化した結果であると考えられる。

以上より、 Fe_2O_3 の含有は V の価数を変化させず、V の配位数を増加させる効果があることを見出した。

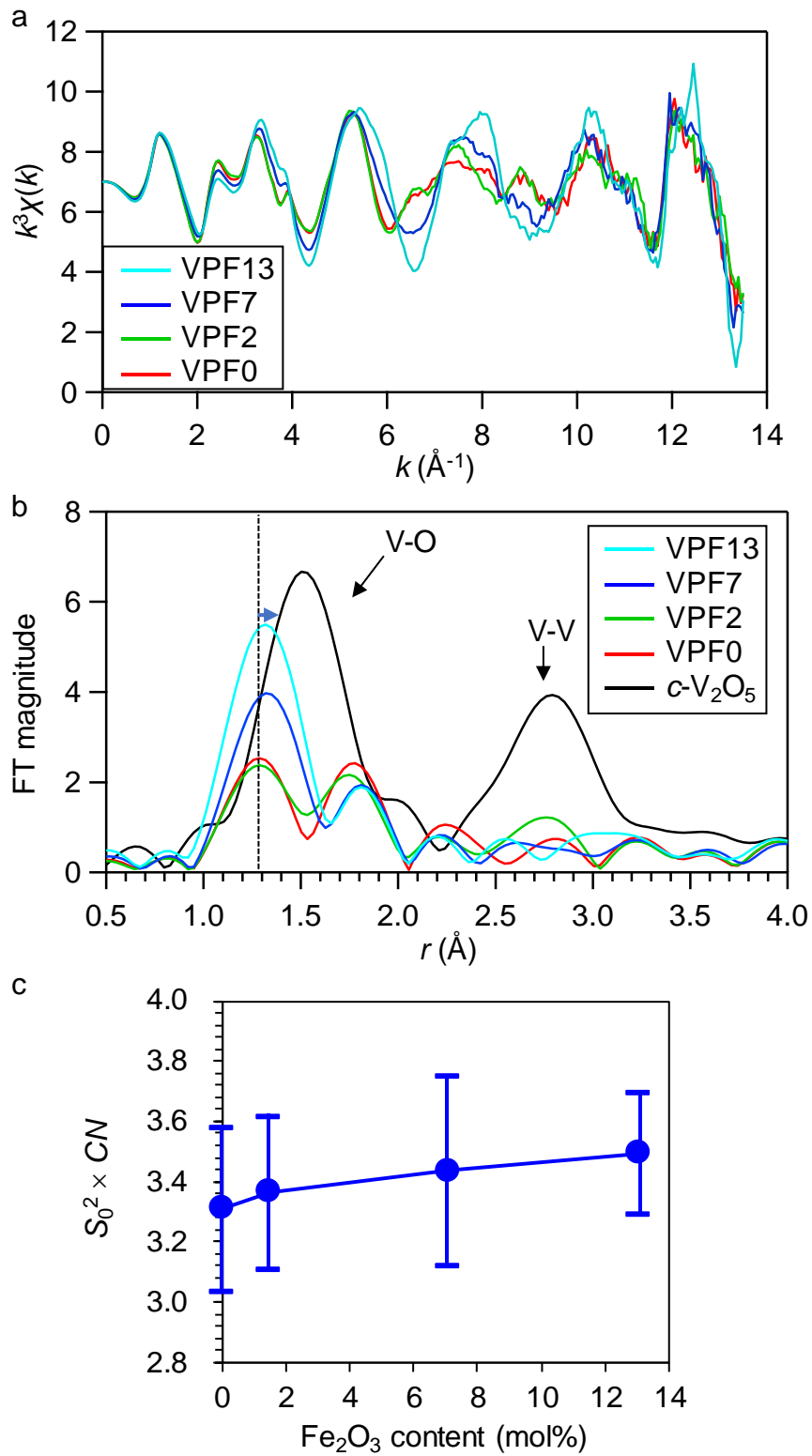


Fig. 5.6 (a) k^3 -weighted EXAFS spectra and (b) FT EXAFS spectra at V K -edge in VPF x glasses. Black: crystal $c\text{-V}_2\text{O}_5$; Red: VPF0 glass; Green: VPF2 glass; Blue: VPF7 glass; Cyan: VPF13 glass. (c) Fitting results of FT-EXAFS.

Fig. 5.7 には、Fe-K 吸収端における XANES スペクトル (Fig. 5.7 (a))、EXAFS スペクトル (Fig. 5.7 (b)) およびそれをフーリエ変換して得られた動径構造関数 (Fig. 5.7 (c)) の結果を示す。XANES スペクトルおよび EXAFS スペクトルのいずれも VPF2 ガラスと VPF13 ガラスの間で明確な差がなかった。したがって、VPF_x ガラス中における Fe の配位環境は同一であり、Fe₂O₃ 含有量の増加に伴う局所構造変化はないことが判明した。

XANES スペクトルの結果より、VPF_x ガラス中の Fe の吸収端 (Normalized absorbance = 0.5 で定義) は、3 価である α -Fe₂O₃ の吸収端エネルギーよりも高エネルギー側に存在した。この理由については明らかではないが、少なくとも VPF_x ガラス中の Fe イオンは 3 価の状態で存在すると考えられる。

動径構造関数の結果からは、Fe-O 相関のピークトップ強度は α -Fe₂O₃ よりも高く、ピーク位置は僅かに短距離側に存在した。さらに、Fe-O は 6 配位でフィッティングできたことから VPF_x ガラス中の Fe は結晶よりも短い Fe-O 結合距離を持つ FeO₆ 多面体で存在することが分かった。

以上より、VPF_x ガラス中の Fe は、Fe₂O₃ 含有量に関わらず Fe³⁺O₆ 多面体でガラス中に存在することが明らかとなった。

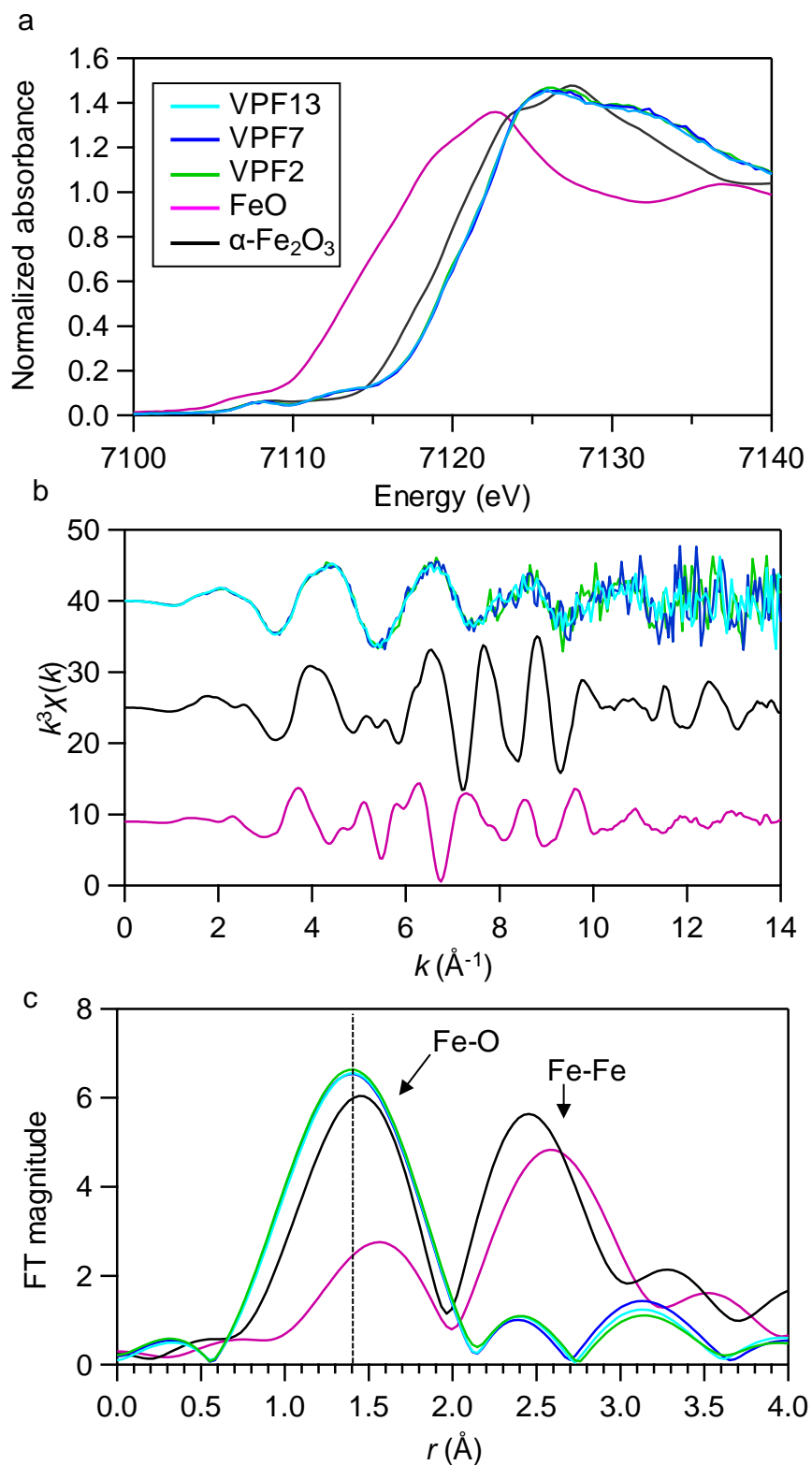


Fig. 5.7 XAFS measurement of Fe *K*-edge in VPFx glasses. (a) Normalized XANES spectra, (b) k^3 -weighted EXAFS spectra, (c) FT EXAFS spectra for VPFx glasses. Black: α -Fe₂O₃; Pink: FeO; Green: VPF2 glass; Blue: VPF7 glass; Cyan: VPF13 glass.

5.4 ガラス特性とガラス構造に関する考察

本項では、 Fe_2O_3 含有量が与える特性変化と局所構造変化について考察する。 Fe_2O_3 含有の効果を検討するため、 V_2O_5 含有量を基準にして VP ガラスと VPF ガラスの特性を比較した図を Fig. 5.8 に示す。70 mol% V_2O_5 量付近で比較すると、VPF13 ガラスの耐水性 (Fig. 5.8 (a)) は VP28 ガラスの耐水性と比較して著しく優れている一方で、ガラス転移温度 (Fig. 5.8 (b)) や硬度 (Fig. 5.8 (c)) はほぼ同一であった。また、 Fe_2O_3 の含有は V の価数を変化させないために、V の還元イオンモル分率 (Fig. 5.8 (d)) は VPF13 ガラスの方が VP28 ガラスよりも小さくなっていた。さらに、前述のように V の配位数においては、VPF13 ガラスが 4.75 と推定されるのに対して、VP28 ガラスは 4.52 と小さくなっている。

以上を考慮すれば、 Fe_2O_3 の含有による耐水性の向上は、V の配位数の増加が主要因であると結論付けられる。すなわち、ガラス中における耐水性に乏しい V^{5+}O_4 多面体の減少に起因する。これまでに、VP ガラスの耐水性を向上させる手段として、 Sb_2O_3 などを添加して V の価数を制御 (V^{5+} を V^{4+} へ還元) する手法については報告されているが[2]、本研究のように V の配位数を制御する手法については報告例がない。したがって、これは本研究で初めて明らかとした部分である。

また、ガラス転移温度や硬度がほぼ V_2O_5 含有量に依存していたことを考慮すると、これらの特性は V の価数や配位数には耐水性ほど敏感ではないと考えられる。硬度は、第 4 章で述べたように原子充填密度と単位体積当たりの組成の解離エネルギーに関連する。V の配位数が増加していることを考慮すれば、組成の解離エネルギーが大きくなることが示唆されるが、一方で、酸素イオンモル体積が増加していることから O-M 配位数が小さくなっていることが推察され、V の配位数増加分が打ち消されている可能性が考えられる。

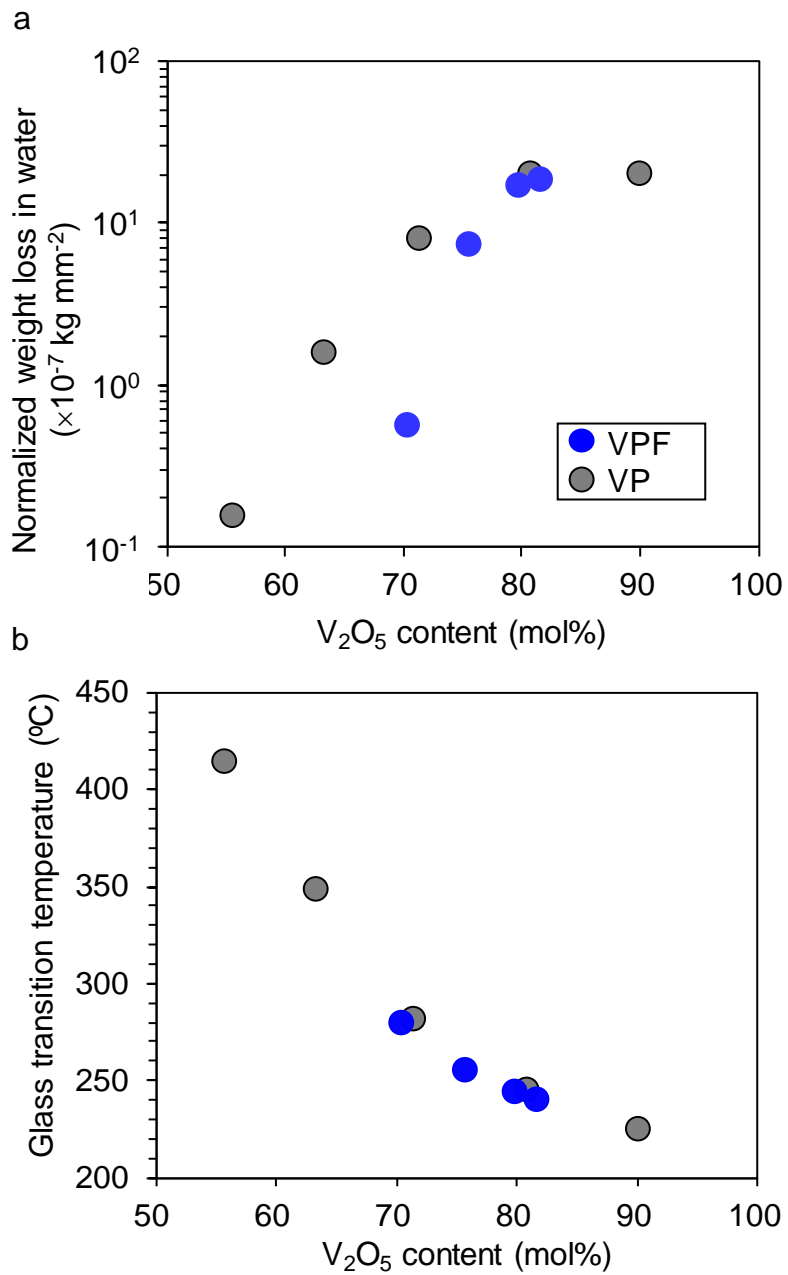


Fig. 5.8 Comparison of properties change with V_2O_5 content between VP glass and VPF glasses. (a) Normalized weight loss in water, (b) Glass transition temperature.

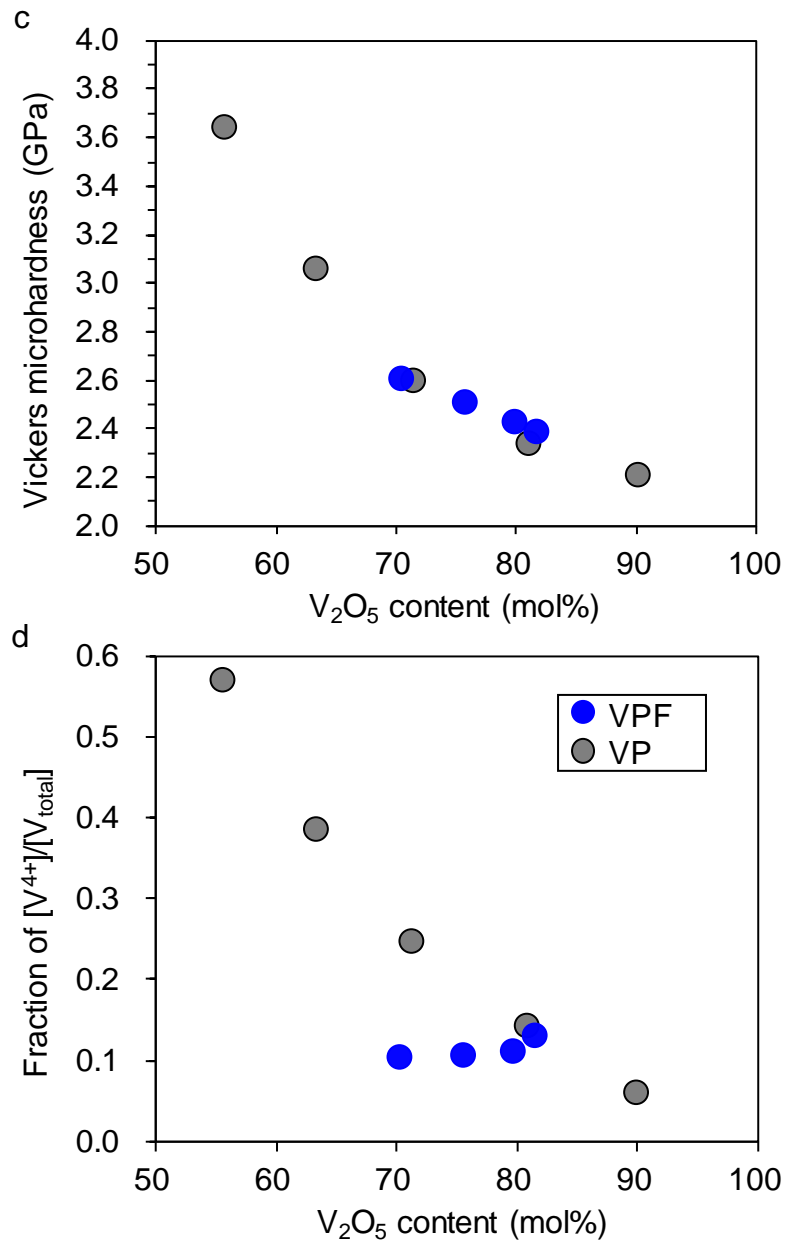


Fig. 5.8 Comparison of properties change with V_2O_5 content between VP glass and VPF glasses. (c) Vickers microhardness, (d) Fraction of $[V^{4+}]/[V_{total}]$.

以上より、 V_2O_5 系ガラスの耐水性は、ネットワークを構成するカチオンであるVの価数や配位数に敏感であることが明らかになった。第4章の結果も考慮して、 V_2O_5 系ガラスの耐水性向上に向けた設計指針とその手段をFig. 5.9に示す。図に示すように、耐水性向上に向けた指針としては、ガラス化することで生成する $V^{5+}O_4$ 多面体の割合を減少させることが重要であり、その手段としては、含有成分によりVを還元して $V^{5+}O_4$ 多面体を $V^{4+}O_4$ 多面体へ変化させる、もしくはVの配位数を増加して $V^{5+}O_4$ 多面体を $V^{5+}O_5$ もしくは $V^{5+}O_6$ 多面体に変化させる、という2つが存在することを示した。

さらに、 V_2O_5 系ガラス中のVの価数や配位数は含有成分によってかなり敏感に変化することも判明した。つまり、これらの結果は V_2O_5 系ガラスの実用化を考慮した場合に、課題であった耐水性を僅かな含有成分によって克服できる可能性があることを示している。ただし、本検討は V_2O_5 がネットワークを構成している範囲で検討しているため、含有量が少なくネットワークを形成しない場合には注意が必要である。

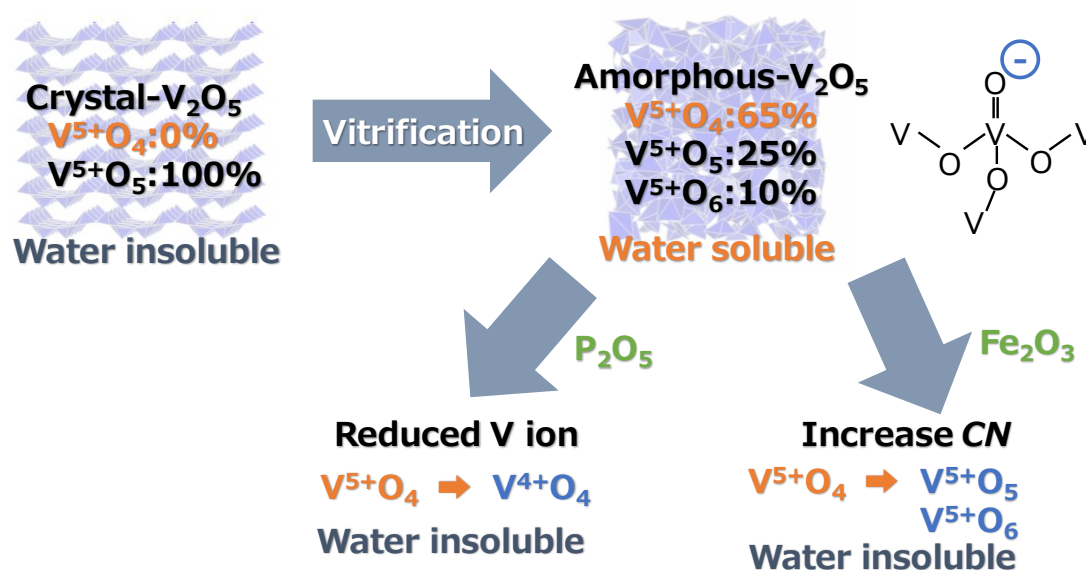


Fig. 5.9 Design guidelines for improving the water durability of V_2O_5 glass.

5.5 小括

本章では、VP ガラス中の V の還元イオンモル分率を増加させず、且つ耐水性を向上できる含有成分として Fe_2O_3 を選択し、ガラス特性およびその局所構造変化について検討した。

以下、得られた知見をまとめる。

- (1) Fe_2O_3 含有は、V の価数を変化させずに V の配位数を増加する。これにより、耐水性に乏しい V^{5+}O_4 多面体が V^{5+}O_5 もしくは V^{5+}O_6 多面体に変化するために耐水性が向上する。
- (2) ガラス転移温度は V_2O_5 含有量にほぼ依存するため、 Fe_2O_3 含有によりガラス転移温度を大きく上昇させずに耐水性を向上可能であることを見出した。
- (3) Fe イオンについては Fe_2O_3 含有量依存性がなく、いずれも VPF ガラス中で Fe^{3+}O_6 多面体で存在する。
- (4) V_2O_5 系ガラスの耐水性向上に向けた設計指針は、 V^{5+}O_4 多面体の割合を減少させることが重要であり、その手段としては V を還元させる、もしくは配位数を増加させる、という 2 つが存在することを明確化した。

以上より、VP ガラスおよび VPF ガラスの特性とガラス構造を検討することで、 V_2O_5 系ガラスの耐水性向上に向けた設計指針とその手段を明確化することができた。ただし、含有させる元素のどの性質（配位数、電気陰性度など）が V の還元や配位数変化を引き起こすかについては不明確であり、今後の研究課題である。

5.6 参考文献

[1] T. Naito, T. Namekawa, S. Yamada and K. Maeda, J. Ceram. Soc. Jpn., **97**, (1989) 834.

[2] T. Naito, T. Namekawa, A. Katoh and K. Maeda, J. Ceram. Soc. Jpn., **100** (1992) 685.

第6章 V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 - Li_2O ガラスの Li 電池正極材への応用

6.1 緒言

本章では、実用化検討の一例として、第5章までに検討した V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 ガラスに Li_2O を加えた V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 - Li_2O (VPFL) 四元系ガラスの Li 電池正極材料への適用可能性とその局所構造変化について検討した。Li 電池は、他の二次電池と比較して高エネルギー密度であるため、小型・軽量化が求められる携帯電話やノートパソコン等の民生機器用電源として広く利用されている。さらに、今後の自動車や定置型電力貯蔵用途への展開に際しては、大幅なエネルギー密度の向上が要求される。この Li 電池の高エネルギー密度化には、正極および負極活物質のエネルギー密度向上が不可欠である。特に、現行正極活物質の比容量は負極の 1/2 以下であり、正極活物質の高容量化が電池の高エネルギー密度化の鍵となっている。

五酸化バナジウム系材料（例えば、 V_2O_5 、 LiV_3O_8 、 $Li_xV_2O_5$ など）は、バナジウムが V^{5+} から V^{2+} までの広い酸化状態をとれることに起因して、代表的な正極材料である、 $LiCO_2$ や $LiFePO_4$ よりも高い理論容量を有することが知られている [1-3]。特に、 $Li_xV_2O_5$ は $x=3$ のときに理論容量が 442 mAh g^{-1} と高容量を示すことが知られているが [3-5]、 $Li_xV_2O_5$ は Li の挿入・脱離に伴って不可逆的な構造変化を生じるためにサイクル特性に課題がある [6,7]。 $Li_xV_2O_5$ は Li の挿入量に依存して α 相 ($x < 0.1$)、 ϵ 相 ($0.35 < x < 0.7$)、 δ 相 ($0.9 < x < 1.0$)、 γ 相 ($1 < x < 2$)、 ω 相 ($x = 3$) と変化する [7]。 α 、 ϵ 、 δ 相は可逆的であるが、 γ 相は不可逆的に γ' 相に変化する。したがって、不可逆的な相変化を抑制してサイクル特性を向上する手法が検討されている [8-11]。

ガラス化は、五酸化バナジウム系材料のサイクル特性を向上する 1 つの手法であるが、研究例はそれほど多く報告されていない。ガラス系で Li 電池を対象

とした材料では、 V_2O_5 - P_2O_5 [12]を代表的な例として、 TeO_2 - V_2O_5 [13]、 Li_2O - V_2O_5 - P_2O_5 [14]、 Li_2O - V_2O_5 - B_2O_3 [15]程度が報告されているのみである。 V_2O_5 - P_2O_5 ガラスは、1.0-4.0 V の範囲で 500 mAh g^{-1} という高い初期放電容量を示し、サイクル特性も良好であることが報告されている[12]。また、 Li_2O - V_2O_5 - P_2O_5 ガラスや Li_2O - V_2O_5 - B_2O_3 ガラスにおいても、それぞれ 1.5-3.5 V の範囲で 320 mAh g^{-1} と 1.5-4.0 V の範囲で 405 mAh g^{-1} の高容量と良好なサイクル特性を示すことが報告されている[14,15]。しかしながら、ガラス系正極材の Li の挿入・脱離に伴う構造変化については調査されておらず、サイクル特性が良好である起源については未解明となっている。

以上より、本章では VPFL ガラスの Li 電池正極材料への適用可能性とガラス系正極材のサイクル特性が良好である起源について知見を得ることを目的とし、VPFL ガラスの電気化学特性と充放電反応中の局所構造変化について検討した。さらに、ガラス正極材の結晶化による電気化学特性の向上も試みた。

6.2 実験

6.2.1 正極活物質の作製

原料化合物を $V_2O_5 : P_2O_5 : Fe_2O_3 : Li_2CO_3 = 70.3 : 9.0 : 10.0 : 10.7$ (mol%) となるように配合・混合してガラスを作製した。ここで、ガラス組成については耐水性の観点から最適な組成を選定した。作製したガラスは、スタンプミルを用いて粗粉碎した後、ジェットミルを用いて平均粒径 (D50) が $3 \mu\text{m}$ 程度となるように微粉化し、これをガラス正極活物質 (As-melted glass) とした。また、作製したガラス粉末を電気炉で所定温度まで $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で昇温し、8 時間保持して結晶化させた粉末を別途作製し、結晶化ガラス正極活物質 (Glass ceramic) とした。

6.2.2 正極材の作製

作製した正極活物質に導電助剤とバインダーを 85 : 5 : 10 の割合で混合した。このとき、導電助剤としてはケッチェンブラック（ライオン(株)製、EC600JD、粒径:<34 nm）を、バインダーとしてはN-メチル-2-ピロドリン（NMP）に 5 wt% 溶解させたポリフッ化ビニリデン（PVDF、(株)クレハ製、#7305）を使用した。この際、粘度調整のため NMP を適宜混合しながらスラリー化した。

得られたスラリーを厚さ 20 μm の Al 合金箔（三菱アルミニウム(株)製、N5-8X-073）上にギャップ 200 μm のブレードコータを用いて塗布した。これを 90 $^{\circ}\text{C}$ \times 2 hr の条件で大気中乾燥した後、直径 15 mm の円盤状に打ち抜いた。次に、約 40 MPa でプレスした後、120 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間真空乾燥し、正極材とした。なお、一連の正極材作製は真空乾燥時を除き、全てドライルーム内で行うことで水分吸着を抑制した。

6.2.3 評価方法

作製したガラスの熱的特性について示差熱分析を実施した。作製したガラスの Li 以外の組成は SEM-EDX を用いて分析し、Li 量については ICP-AES を用いて分析した。結晶化ガラスの結晶相の同定には、XRD を用いて分析し、格子定数の算出には最少二乗法を使用した。

また、充放電前後の正極材の状態は、試料断面を SEM-EDX もしくは透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察した。正極材の充放電特性および in-situ での局所構造変化の測定については以下に示す。

(1) 正極材の充放電特性評価

電池を模擬した 3 極式モデルセルを用いて正極材の充放電特性を評価した (Fig. 6.1)。図に示すように、正極材、対極の Li 板、参照極の Li 板を電解液に

含浸させた厚さ 30 μm のセパレータ（宇部興産(株)製）を介して積層し、これらを 2 枚の SUS 製治具で挟み込んだ後、ガラス容器に入れて電池セルとした。使用した電解液はエチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) を体積比 1:2 で混合した溶媒に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 mol l^{-1} 溶解させたものを用いた。

充放電評価は充放電試験機（東洋システム(株)製、TOSCAT3100U）を用いて室温で実施した。充放電は CC (Constant Current) モードで行い、カットオフ電圧は 1.5-4.2 V とした。電流値は、0.1 mA (約 0.05 C レート) にて試験を行った。ここで「1C レート」とは、電池を放電し切った状態から充電する場合において、1 h で 100%の充電を完了すること、および電池を充電し切った状態から放電する場合において、1 h で 100%の放電を完了することを指す。また、サイクル試験は、0.05 C レートで 2 サイクル充放電による初期化を行い、その以後 0.25 C レートの電流値でサイクル試験を繰り返した。

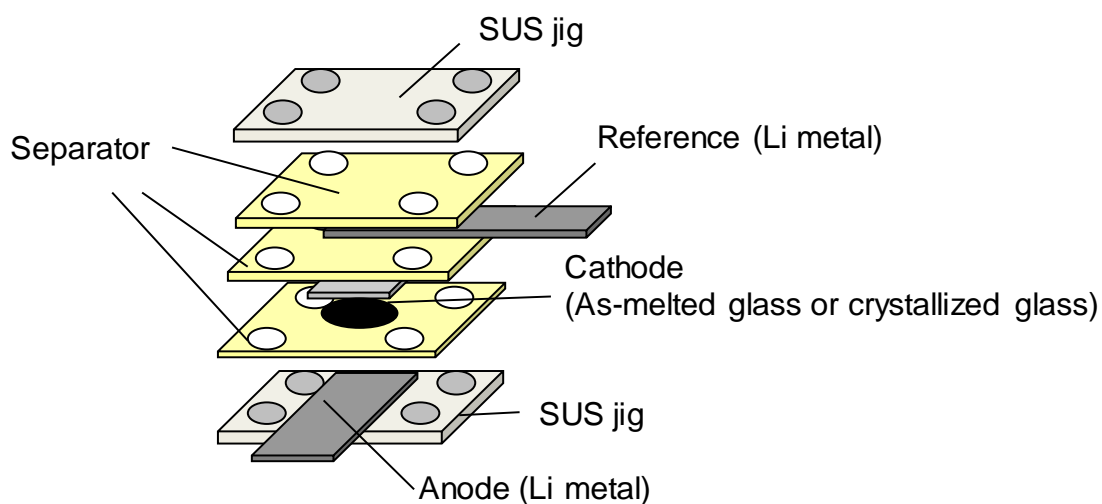


Fig. 6.1 Test cell set up of as-melted glass and Glass ceramic samples.

(2) 充放電中の V および Fe の in-situ XAFS 測定

充放電中の V および Fe の局所構造変化は、in-situ XAFS 測定にて実施した。測定には、高エネルギー加速器研究機構、Photon Factory の BL-9C および BL-12C を使用した。In-situ 測定用の電気化学測定用セルは、テフロンリングをステンレスディスクで挟んだもので構成し、X線の窓にはカプトンフィルムを用いた (Fig. 6.2)。これらをグローブボックス中で調整してシールしたものを測定に使用した。ここで、X線のビームサイズは $2\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ とし、V-K 吸収端と Fe-K 吸収端をそれぞれ別々の充放電試験中に透過測定した。1 スペクトルを得るための所要時間は 5 min であり、それぞれの XAFS スペクトルは充放電中の 5 min 間を測定したものである。測定によって得られたスペクトルは、Athena[16]を用いて規格化した。バックグラウンドは、 E_0 に対して $-150\sim-30\text{ eV}$ のプレッジ領域および $150\sim663\text{ eV}$ のポストエッジ領域を使用することによって差し引いた。また、V-K 吸収端と Fe-K 吸収端の E_0 は、 5467 eV と 7110 eV にそれぞれ設定した。V と Fe の広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 振動 $\chi(k)$ は Athena[16] を使って抽出し、 $k^3\chi(k)$ シグナルを解析に用いた。動径構造関数は、V および Fe の $k^3\chi(k)$ シグナルを、それぞれ $3.0\text{-}9.5\text{ \AA}^{-1}$ および $3.0\text{-}8.0\text{ \AA}^{-1}$ の k 範囲にわたってフーリエ変換 (FT) することで得た。

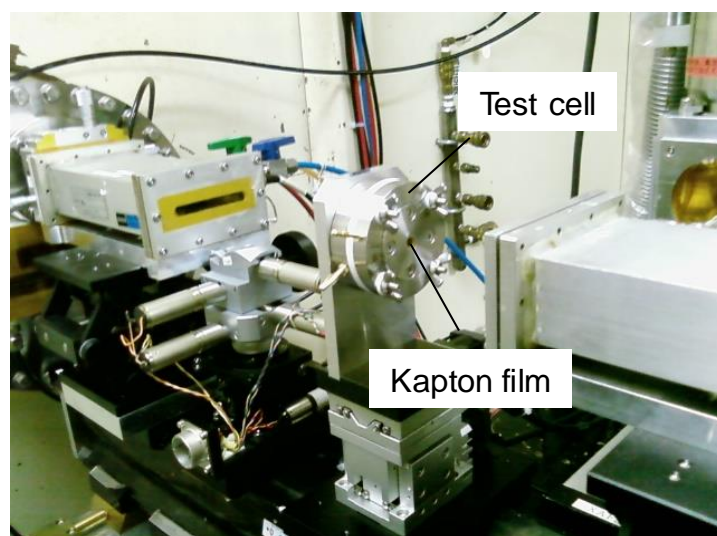


Fig. 6.2 Test cell set up for in-situ XAFS measurement.

6.3 結果

6.3.1 VPFL ガラス正極材の電気化学特性

本項では、Li 電池正極材への適用可能性の検討として、VPFL ガラス正極材の電気化学特性の評価を行った。作製したガラス (As-melted glass) は、XRD にて完全に非晶質であることを確認した。V、P、Fe のカチオン比は、SEM-EDX より $77.1 \pm 0.5 : 11.4 \pm 0.6 : 11.5 \pm 0.5$ at% と決定し、V と Li の比率は ICP-AES より $87.0 : 13.0$ at% と決定した。したがって、SEM-EDX と ICP-AES の結果を合わせ、最終的な As-melted glass の組成は $10.3\text{Li}:69.2\text{V}:10.2\text{P}:10.3\text{Fe}$ であると算出した。

Fig. 6.3 に VPFL ガラス正極材の充放電曲線を示す。VPFL ガラス正極材は、充放電曲線において平坦な部分 (プラトー電位) がなく、容量と共に電圧が変化する典型的なガラス系正極材の充放電挙動を示した。また、VPFL ガラス正極材の放電容量は 300 mAh g^{-1} であり、正極材として高容量であることを見出した。

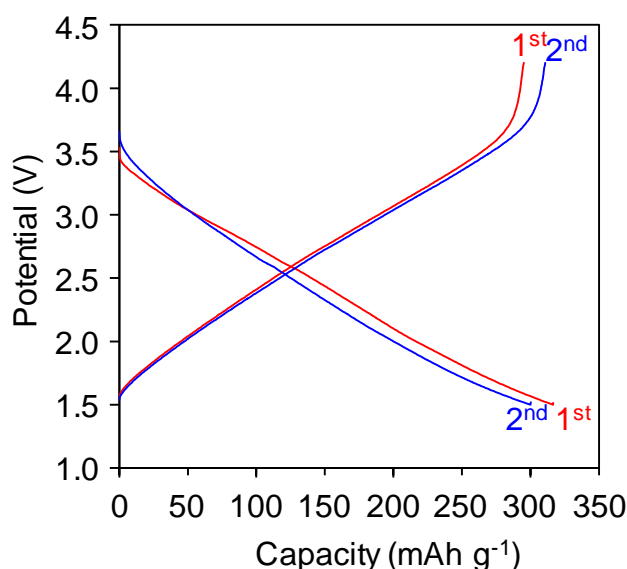


Fig. 6.3 Charge-discharge voltage curves of As-melted-glass sample.

次に、Fig. 6.4に VPFL ガラス正極材の放電容量のサイクル特性を示す。これに示すように、初期の数サイクルでは放電容量の急激な落ち込みが認められたが、その後は一時回復した後、安定して容量が低下していく傾向を示した。最終的な100サイクル終了後の放電容量は、 208 mAh g^{-1} （サイクル維持率：66%）であり、良好なサイクル特性を示すことを確認した。また、測定終了後のセパレータへはガラス成分の付着が認められた。これは、放電容量の劣化はLiの挿入・脱離に伴う材料そのものの劣化の他に、電解液成分と正極材との反応による正極材の劣化も含んでいることを示唆している。すなわち、正極材以外の他の部分の最適化によって、サイクル特性はより改良できる余地があると考えられる。

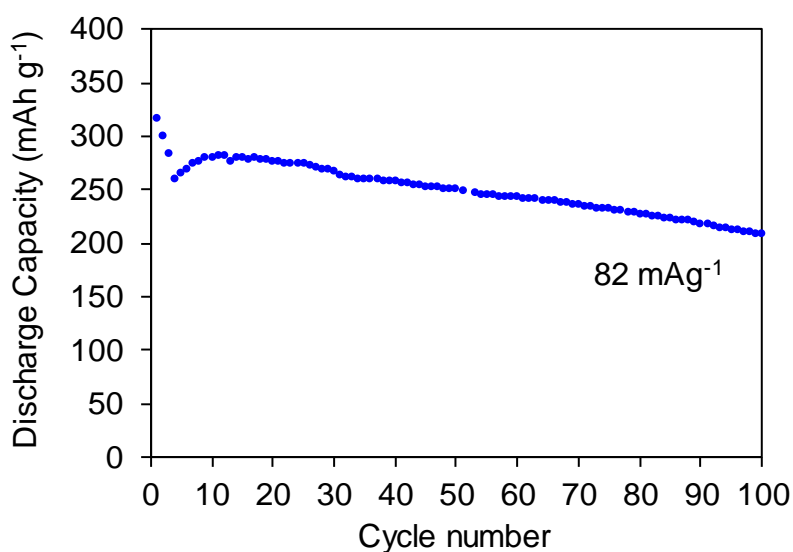


Fig. 6.4 Cycle lives of the as-melted glass sample between 1.5 and 4.2 V. 1st and 2nd cycles were measured at current rate of C/20, and the others were measured at current rate at C/4.

6.3.2 VPFL ガラスの結晶化

本項では、電気化学特性の向上を目的として、VPFL ガラスの結晶化について検討した。結晶化温度は、Fig. 6.5 に示す DTA 曲線を基に決定した。図に示すように、作製したガラスには3つの発熱ピーク (T_{x1} ~ T_{x3}) が認められた。

Fig. 6.6 には、それぞれの結晶化ピークを過ぎた温度で熱処理したサンプルの XRD パターンを示す。375 °C で加熱したサンプル (Fig. 6.6 (a)) は、 β -バナジウムブロンズ相 (β 相) の単相が得られたのに対し、450 °C で加熱したサンプル (Fig. 6.6 (b)) は β 相に加えて V_2O_5 相と $FePO_4$ 相の析出が認められた。さらに、500 °C で加熱したサンプル (Fig. 6.6 (c)) は、 V_2O_5 相の形成量が増加すると共に $Li_3M_2(PO_4)_3$ ($M = V, Fe$) 相の出現が認められた。また、XRD から算出した結晶化度は、(a)、(b)、(c)でそれぞれ 90%、99%、100%であった。したがって、 T_{x1} の発熱ピークは β 相の結晶化に、 T_{x2} の発熱ピークは V_2O_5 と $FePO_4$ の結晶化に、 T_{x3} の発熱ピークは V_2O_5 と $Li_3M_2(PO_4)_3$ が生成する反応熱に起因した発熱ピーク

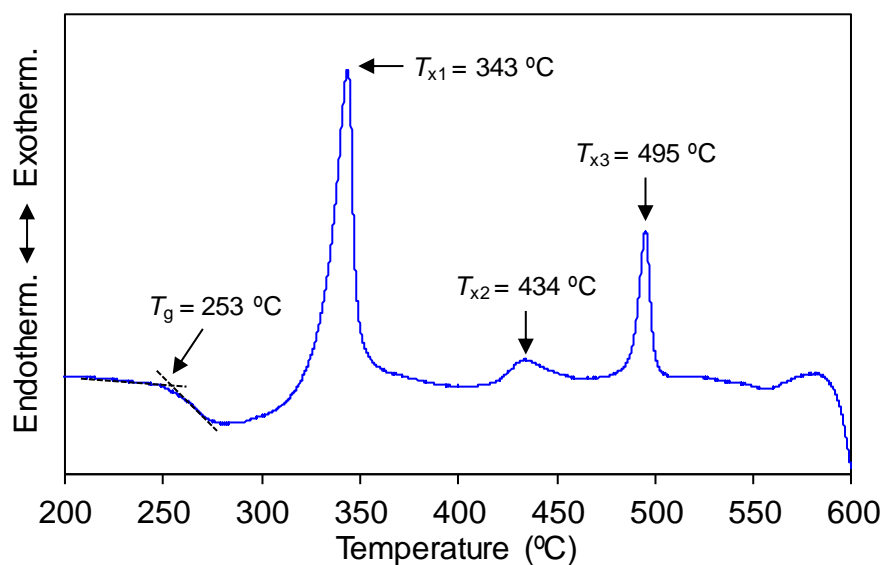


Fig. 6.5 DTA curve of the as-melted glass.

であると推察される。本研究では、単相が得られた 375 °C で熱処理したサンプルを、結晶化ガラス正極活物質 (Glass ceramic) として電気化学特性の評価に用いた。また、Glass ceramic の密度は $3.360 \pm 0.001 \text{ g cm}^{-3}$ であり、As-melted glass ($3.052 \pm 0.002 \text{ g cm}^{-3}$) と比較して 10% 高密度化されていた。

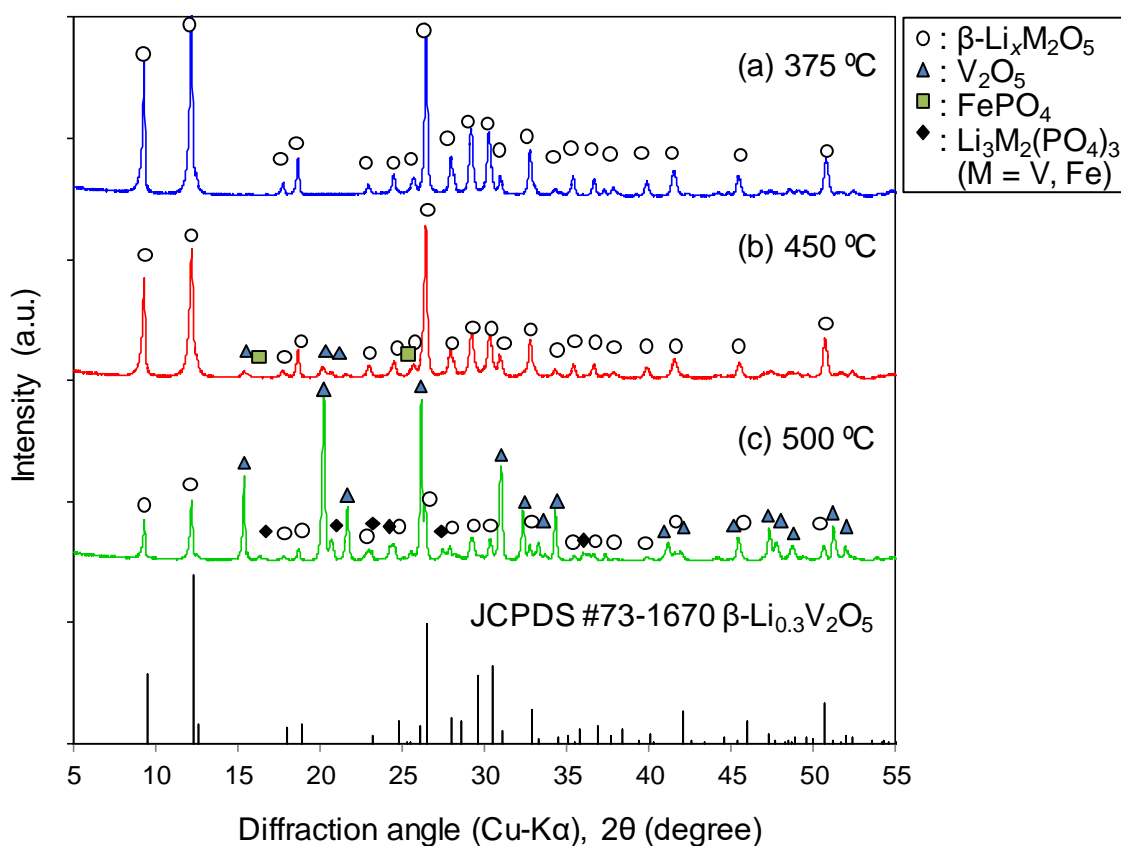


Fig. 6.6 XRD patterns of Glass ceramic treated for two hours at (a) 375 °C, (b) 450 °C and (c) 500 °C alongside the JCPDS #73-1670 corresponding to the diffraction pattern of $\beta\text{-Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$.

Fig. 6.7 には、 β - $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶構造を示す。 β - $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ は VO_5 五面体と VO_6 八面体で三次元ネットワーク構造を形成しており、Li は b 軸方向に沿ったトンネル構造中に存在する。熱処理で得られた Glass ceramic の β 相の格子定数を Table 6.1 に示す。これに示すように、 a 軸および c 軸の値が文献値よりも少し大きい値となっていた。この結果は、得られた β 相中には、ガラスの含有成分である Fe もしくは P が固溶している可能性があることを示唆している。

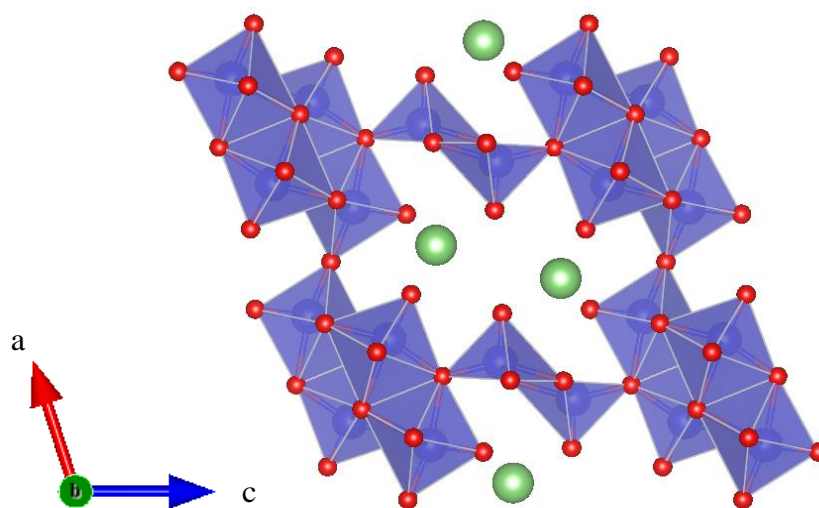


Fig. 6.7 Crystal structure of three-dimensional network β - $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$.

Table 6.1 Calculated lattice parameters of β -vanadium bronze phase treated for two hours at 375 °C.

Sample	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg.)
(a) 375 °C	10.159 ± 0.008	3.600 ± 0.001	15.491 ± 0.003	109.6 ± 0.1
$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5^*$	10.030	3.600	15.380	110.7

*JCPDS #73-1670

Fig. 6.8 に Glass ceramic の SEM および TEM 像を示す。これに示すように、Glass ceramic の粉末には 100 nm 程度の粒径で構成される結晶相と、非晶質相の 2 種類の相の存在が認められた。

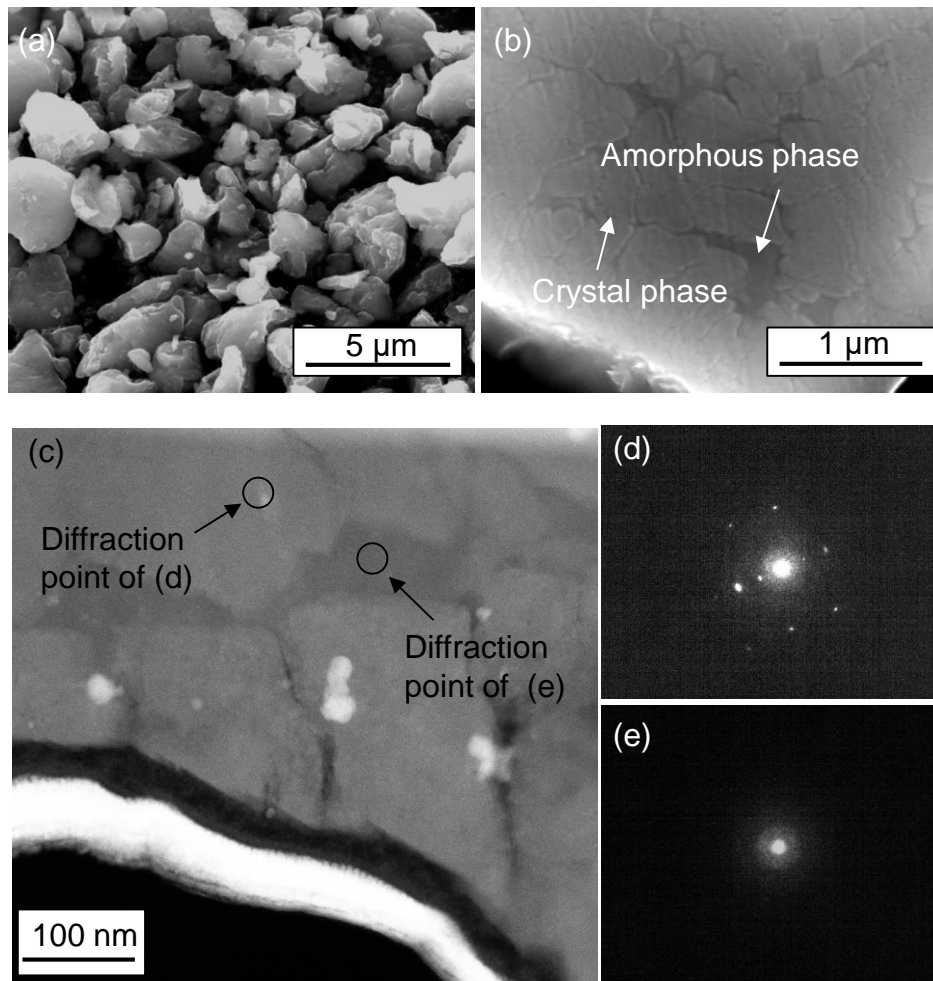


Fig. 6.8 SEM images of (a) perspective view and (b) cross-sectional view, and (c) TEM image of the Glass ceramic powder. (d) and (e) are its diffraction patterns.

Table 6.2 には、結晶相と非晶質相を TEM-EDX にて組成分析した結果を示す。結晶相 (β 相) は、Fe や P の組成が As-melted glass に比べて少なくなっている一方で、非晶質相は逆にこれらの成分が多くなっていた。試料が厚み方向にも分布をもっているので、TEM-EDX から正確な組成を算出することはできないが、結晶相で Fe の濃度が P よりも多くなっていることを考慮すれば、 β 相中には Fe が固溶している可能性が高いと考えられる。第 5 章でも述べた通り、Fe はガラス構造中で FeO_6 多面体構造であるため、 β 相中の VO_6 八面体の V を置換していることが推察される。また、 Fe^{3+} と V^{5+} のイオン半径を考慮すれば、 β 相の格子定数が $\beta\text{-Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ の文献値よりも大きくなっている結果と矛盾しない。

したがって、Glass ceramic 中の β 相の組成は $\beta\text{-Li}_x\text{V}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5-y}$ であると推定した。なお、 β 相中の Li 含有量の範囲は、 $0.22 \leq x \leq 0.37$ であることが知られている[17]。一方で、Glass ceramic 中の非晶質相の組成は、Table 6.2 から推定すれば、 β 相中に取り込まれなかった Fe や P が多くなった成分で構成されていると推察される。以上より、結晶化ガラス正極材に使用するサンプルの組成および微細構造が明らかとなった。

Table 6.2 Cationic ratio of vanadium, phosphorus, and iron ions in (a) As-melted glass and (b), (c) Glass ceramic measured by TEM-EDX.

Sample	Cationic ratio (at%)		
	V	Fe	P
(a) As-melted glass	77.1 \pm 0.5	11.4 \pm 0.6	11.5 \pm 0.5
(b) Crystal-phase	89.9	8.8	1.3
(c) Amorphous phase	35.2	29.2	35.6

6.3.3 VPFL 結晶化ガラス正極材の電気化学特性

本項では、6.3.2 項で作製した VPFL 結晶化ガラス正極材の電気化学特性を評価した。Fig. 6.9 に結晶化ガラス正極材の充放電曲線を示す。また、比較としてガラス正極材の 2 サイクル目の充放電曲線も同図中に図示した。図に示すように、結晶化ガラス正極材の放電容量は、 333 mAh g^{-1} とガラス正極材よりも 11% 向上した。充放電容量の単位を考慮すれば、高容量化したのは結晶化することで高密度化したことが大きな要因と考えられる。また、結晶化ガラス正極材では、 β 相の文献データ [18-20] と同様に 2.6 V 付近にプラトー電位を示した。

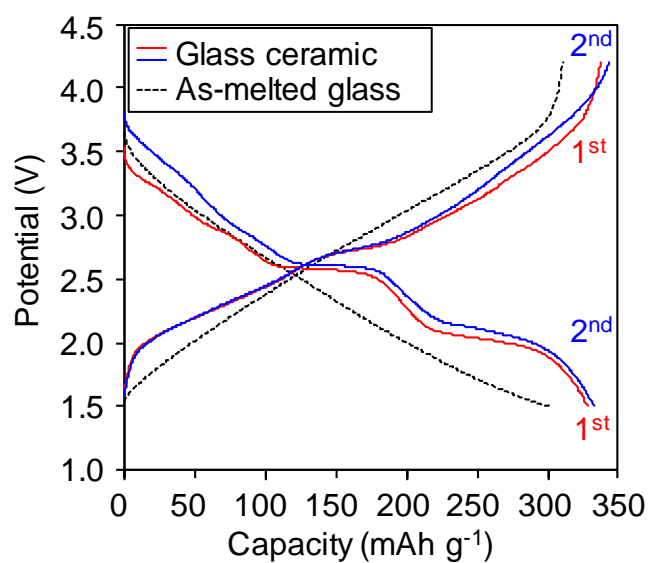


Fig. 6.9 Charge-discharge voltage curves of Glass ceramic sample.

Fig. 6.10 には、結晶化ガラス正極材のサイクル特性を示す。100 サイクル終了後の放電容量は、ガラス正極材が 208 mAh g^{-1} (サイクル維持率: 66%) であったのに対して、結晶化ガラス正極材では、 223 mAh g^{-1} (サイクル維持率: 68%) と僅かに向上した。

以上より、結晶化ガラス正極材では、ガラス正極材と比較して充放電容量とサイクル特性がどちらも向上することが判明した。したがって、結晶化は Li 電池正極材料の性能向上に有効な手段であることを示した。

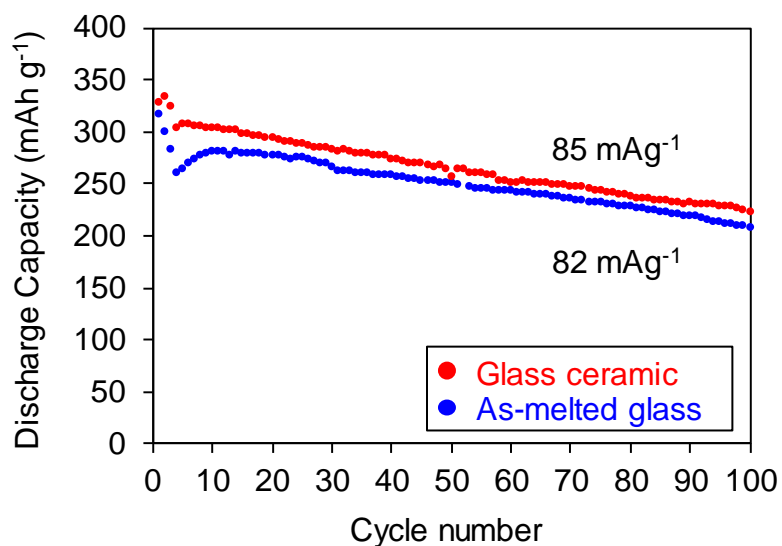


Fig. 6.10 Cycle lives of the As-melted glass and Glass ceramic samples between 1.5 and 4.2 V. 1st and 2nd cycles were measured at current rate of C/20, and the others were measured at current rate at C/4.

6.3.4 放電時における V と Fe の価数変化

本項では、ガラス正極材と結晶化ガラス正極材について、高容量の起源について知見を得ることを目的として in-situ XAFS 測定を実施し、放電時における V と Fe の価数変化を調査した。ここで、放電とは Li が正極材中へ挿入されるプロセスのことを示すが、Li が挿入されるためには、挿入と同時に正極材中の金属イオンが電荷補償のために還元されなければならない。すなわち、この電荷補償に寄与できる金属イオンが多いほど放電容量が大きくなる。

Fig. 6.11 に、2 サイクル目の放電プロセス (Li 挿入) 中の V と Fe の K 吸収端の XANES スペクトルを示す。V と Fe の K 吸収端エネルギーは、ガラス正極材と結晶化ガラス正極材の双方とも放電容量が増加するにつれて低エネルギー側へシフトした。これは、V と Fe の価数がどちらも放電中に還元したことを示す [21]。したがって、ガラス正極材と結晶化ガラス正極材の双方とも、V だけでなく Fe も Li 挿入に伴う電荷補償反応に寄与できることが明らかとなった。

以上より、ガラス正極材および結晶化ガラス正極材中に含まれる Fe が、電荷補償に寄与できたことが高容量を発現できた要因の一つであると考えられる。

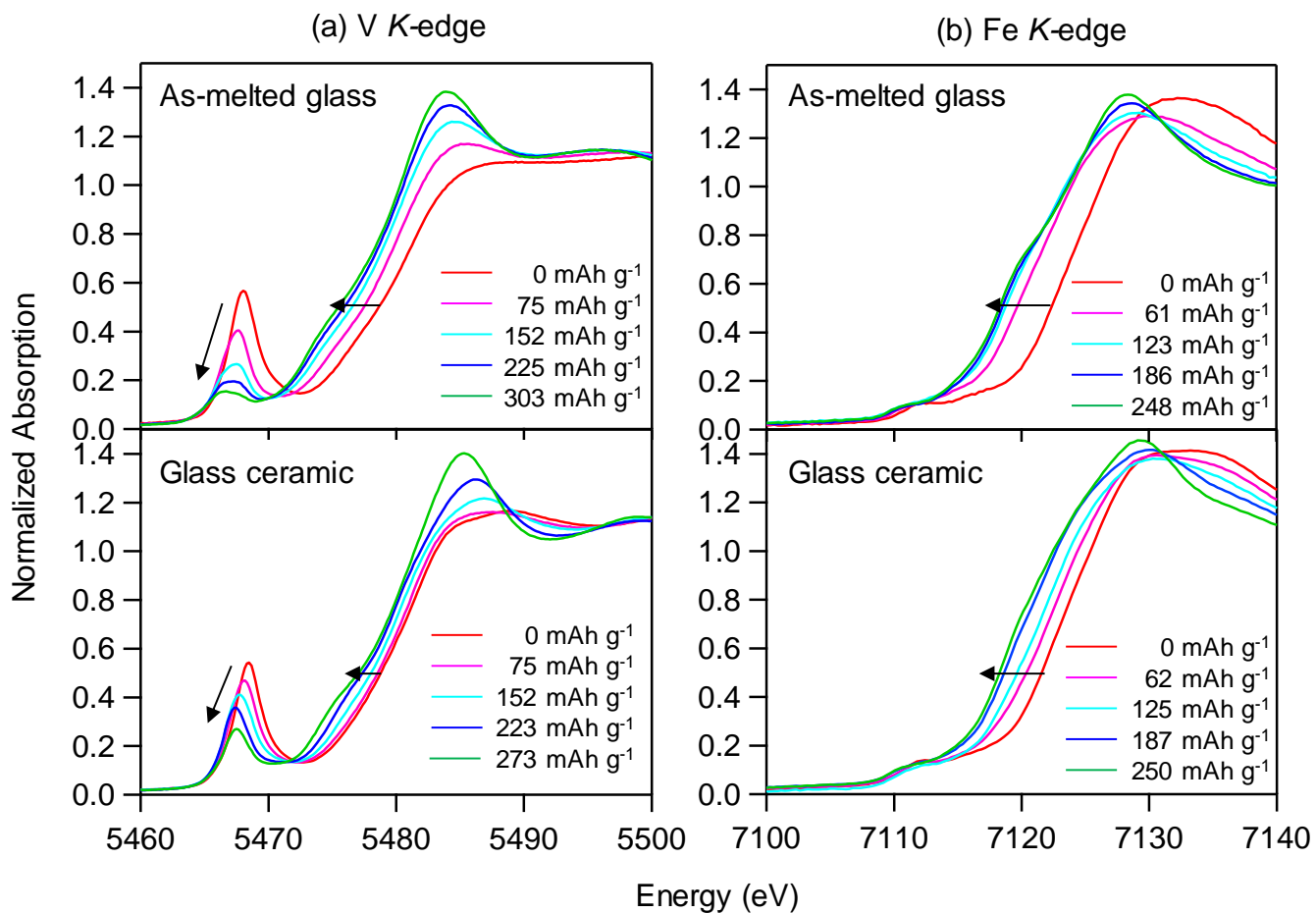


Fig. 6.11 Normalized XANES spectra at (a) V K-edge and (b) Fe K-edge in the case of As-melted glass and Glass ceramic during the second discharge process.

6.3.5 放電時における V と Fe の局所構造変化

本項では、ほぼ同等なサイクル特性を示すガラス正極材と結晶化ガラス正極材について、サイクル特性が良好な起源について知見を得ることを目的として、Li 挿入時に関する V と Fe の局所構造変化を調査した。

Fig. 6.12 に Fig. 6.11 の V と Fe の吸収端のエネルギーシフト量（初期状態を基準にしたもの）について、ガラス正極材と結晶化ガラス正極材で比較した図を示す。興味深いことに、同一の放電容量で比較しているにもかかわらず、V と Fe のどちらも吸収端のエネルギーシフト量はガラス正極材の方が大きいことが判明した。同一の放電容量であれば、金属イオンの還元量も同一であるので、エネルギーシフト量の変化も同一になるはずである。吸収端のエネルギーシフト量は、配位環境変化によっても変化することを考慮すれば、ガラス正極材と結晶化ガラス正極材では Li 挿入に対する V と Fe の配位環境変化が異なることが示唆された。

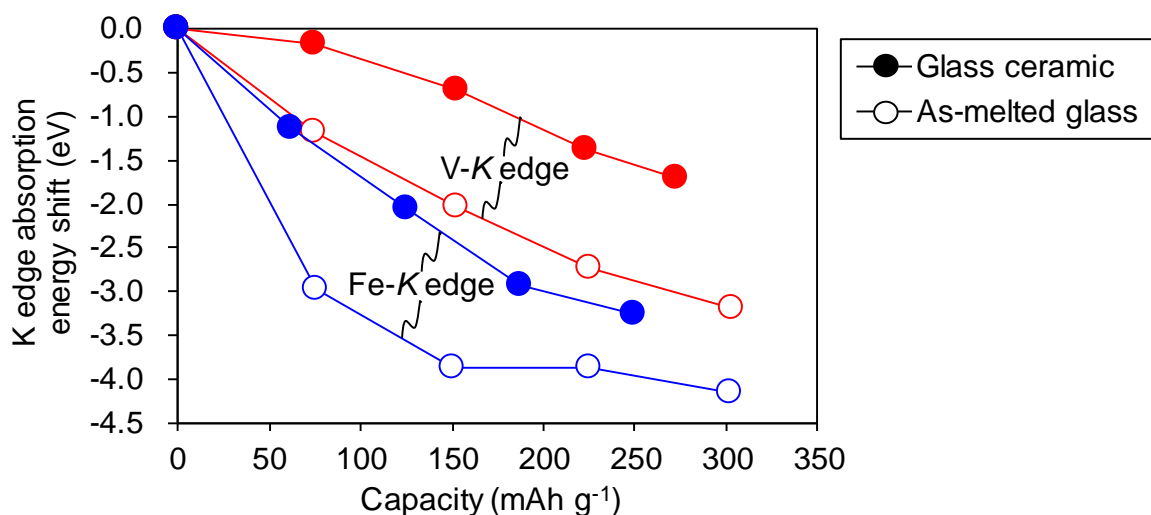


Fig. 6.12 Absorption-energy shifts of V K-edge and Fe K-edge at the normalized intensity of 0.5 from initial state as a function of discharge capacity of the samples.

Fig. 6.13 には、Fig. 6.11 の V-K 吸収端におけるプリエッジピーク (約 5468 eV) 強度の変化を放電容量に対してプロットした図を示す。ここで、Fe-K 吸収端のプリエッジピークについては、ピーク強度が小さいために議論することができなかつた。また、プリエッジピークは、遷移金属元素の $1s$ 軌道から、遷移金属元素の d 軌道と酸素の p 軌道でできた混合軌道への遷移であり、これは非八面体対称の場合に許容される電気双極子禁制遷移に関連すると報告されている [21]。すなわち、プリエッジのピーク強度は遷移金属元素の配位対称性に依存し、八面体対称性からの偏差に比例する [22-24]。Fig. 6.13 より、V のプリエッジピーク強度は Li の挿入量の増加と共に低下した。この結果は、Li の挿入量増加に伴って V の配位環境が八面体対称に近づくことを示しており、キセロゲル V_2O_5 [25] やエアロゲル V_2O_5 [26] を用いた正極材での報告と一致する。

さらに、ガラス正極材と結晶化ガラス正極材とで比較すると、初期状態ではほぼ同等のプリエッジピーク強度であったのに対して、放電容量が増加するとガ

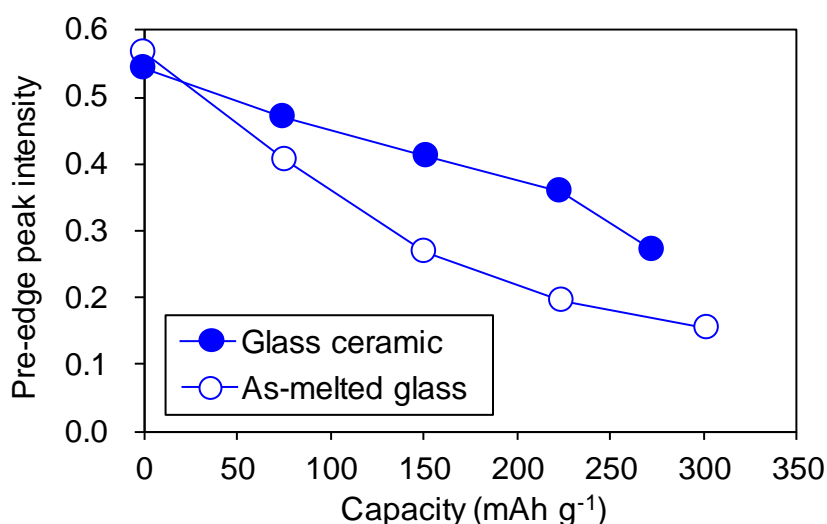


Fig. 6.13 XANES pre-edge peak intensities of V K-edge as a function of discharge capacity of the samples.

ラス正極材の方がピーク強度は大きく減少した。これは、ガラス正極材の方が Li の挿入に伴って V の配位環境が変化しやすく、八面体対称に近づくことを示している。ガラス正極材において、放電容量 303 mAh g^{-1} 時（放電完了時）のプリエッジピーク強度は 0.15 であったが、これは比較的対称な VO_6 八面体構造を取ることによって知られる V_2O_3 や V_4O_7 と同程度のピーク強度である [22]。したがって、放電完了時のガラス正極材中の V の配位環境は、これらと同じような VO_6 八面体構造になっていることが推察される。

Fig. 6.14 には、EXAFS スペクトルをフーリエ変換して得た動径構造関数を示す。V-O 相関 (Fig. 6.14(a)) については、放電容量 (Li の挿入量) の増加に伴ってガラス正極材と結晶化ガラス正極材の双方ともピーク強度が増大した。この傾向は、前述のキセロゲル V_2O_5 [25] やエアロゲル V_2O_5 [26] の結果とも一致しており、 VO_x 多面体の歪みが小さくなった、もしくは／および V の配位数が増加したことを示す。前述のプリエッジピーク強度の変化 (Fig. 6.13) も考慮すれば、動径構造関数におけるピーク強度の増大は、V の配位数が増加したためと考えられる。また、ガラス正極材の V-O 相関のピークは、Li 挿入量の増加に伴って連続的且つ系統的に変化したのに対して、結晶化ガラス正極材では不連続に変化した。

一方で、Fe-O 相関 (Fig. 6.14(b)) については、Li 挿入量の増加に伴ってピーク強度は減少した。これは V の配位環境とは逆の傾向であり、Li の挿入に伴って FeO_6 多面体の歪みが増加した、もしくは／および Fe の配位数が減少したことを示す。Fe の配位数が 6 配位から減少することは考えにくいので、 FeO_6 多面体の歪みが増加した可能性が高いと推察される。

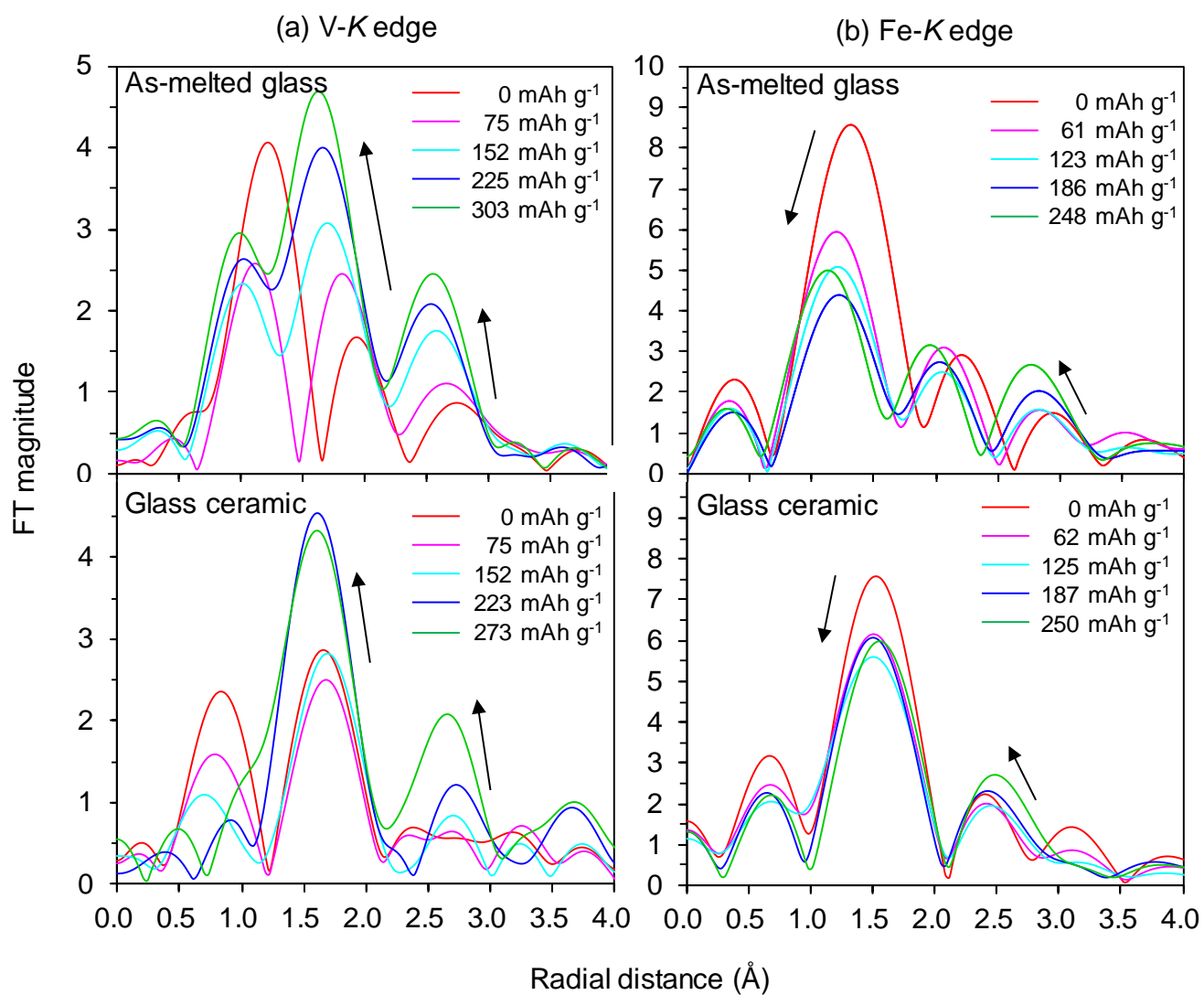


Fig. 6.14 Fourier transform of (a) V *K*-edge and (b) Fe *K*-edge EXAFS (k^3 -weighted) oscillations in the case of As-melted glass and Glass ceramic during the second discharge process.

Fig. 6.15 には、この動径構造関数の第一配位圏 (0.5-2.3 Å) におけるピーク強度の変化量を比較した図を示す。ここで、V のピーク強度については、最大ピークが変化するために便宜的に 1.5-2.0 Å のピークを用いて図示した。

ガラス正極材は、結晶化ガラス正極材よりも V のピーク強度の変化量が大きく、Li 挿入に伴って線形に変化した。一方で、結晶化ガラス正極材は Li 挿入に伴って不連続に変化し、プラトー電位付近の放電容量 (100-200 mAh g⁻¹) を挟んで大きく変化した。これは、プラトー電位にて構造相転移が生じ、それによって V の配位数が増加したためであると推察される。

また、ガラス正極材における Fe のピーク強度は、V の場合と同様に結晶化ガラス正極材よりも変化量が大きかった。以上より、Li 挿入に対して V と Fe のどちらも、ガラス正極材の方が結晶化ガラス正極材よりも局所構造が変化しやすいことが明らかとなった。

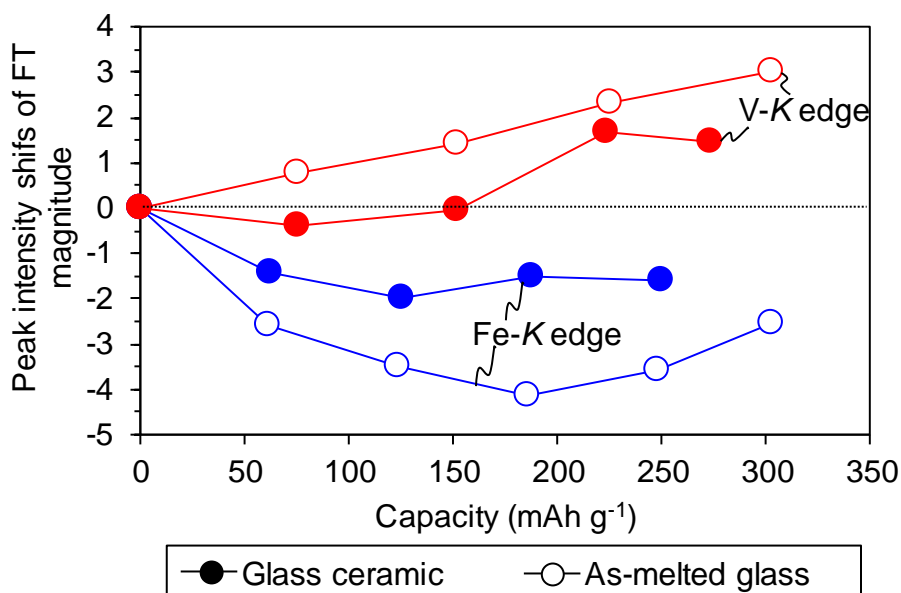


Fig. 6.15 Peak intensity shifts of Fourier-transform magnitude of V K-edge and Fe K-edge as a function of discharge capacity of the samples.

6.4 サイクル特性と局所構造変化に関する考察

本項では、充放電反応におけるガラス正極材と結晶化ガラス正極材の局所構造変化の違いについて考察する。Fig. 6.16 に、ガラス正極材と結晶化ガラス正極材の Li 挿入に対する構造変化の違いをまとめる。このように、ガラス正極材と結晶化ガラス正極材では、サイクル特性は概ね同程度であったのに対し、V と Fe の局所構造変化は異なっていた。

結晶化ガラス正極材では、析出していた結晶相が $\beta\text{-Li}_x\text{V}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5-y}$ 相であり、この相が良好なサイクル特性を示した。 $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ は序論で述べた通り、Li の挿入に対して不可逆な構造変化を示すためにサイクル特性は良好でないことが知られている[6,7]。一方で、近年 β 相は良好なサイクル特性を示すことが報告されており、報告されている充放電特性は本研究の結果によく一致している[18-20]。

Hadjean らは放電プロセス中において、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ は少なくとも $x=1.6$ (230 mAh g^{-1}) までは大きな構造変化は生じていないことを報告している[20]。本研究においても、V の第一配位圏のピーク強度は 220 mAh g^{-1} 付近まで大きな変化を生じていないことから (Fig. 6.15)、この報告と一致すると考えられる。さらに、構造変化した後も良好なサイクル特性を示していることから、この付近で生じる構造変化は小さく、可逆的なものであると推察される。彼らは、いずれも β 相のサイクル特性が良好である理由は、Li 挿入によって発生する構造歪みを 3D トンネル構造が最小化しているためであると結論付けており、本研究の結果もこれらと同様に β 相の 3D トンネル構造に由来したサイクル特性の良好さであると推察される。

一般的に、広く使用されている正極材料 (例えば、 LiCoO_2 や LiFePO_4) においても、Li の挿入・脱離に対して結晶構造が安定であることが良好なサイクル特性を示す起源であるとされている。すなわち、Li 挿入に関して構造変化を小さくすることが、結晶系正極材の設計指針となっている。

一方で、ガラス正極材の構造変化は、結晶化ガラス正極材に比べて大きく、V や Fe の局所構造は変化し易かった。特に、ガラス正極材中の V の配位環境は、結晶化ガラス正極材と比較して Li の挿入に対して直線的に変化した (Fig. 6.15)。このガラス正極材と結晶化ガラス正極材の差異は、構造の柔軟性 (構造緩和性) に関連していると推察される (Fig. 6.16)。ガラス正極材は、結晶化ガラス正極材と比較して密度が低く、その構造中により多くの空間が存在する。したがって、ガラス構造は、Li 挿入に伴う歪みを低減するために局所的に構造が変化し易いと考えられる。すなわち、ガラス系正極材の場合には、局所的に構造が変化し易い方がサイクル特性が良好となる可能性を示唆している。

これらの結果は、ガラスと結晶では良好なサイクル特性を発現するための起源が異なることを示している。将来的には、サイクル特性とガラスの局所構造変化のし易さ (構造緩和性) を様々な系で比較すれば、より詳細なガラス構造の設計指針について明らかにできると考えられる。

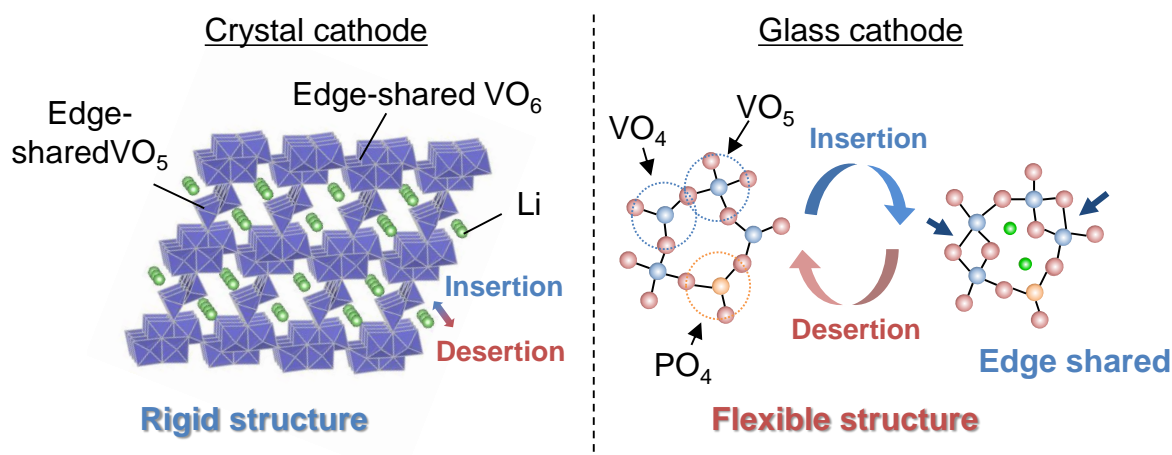


Fig. 6.16 Difference in structural change between crystal and glass cathode.

6.5 小括

本章では、第 5 章までに検討した V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 ガラスに Li_2O を加えた VPFL 四元系ガラスにおいて、Li 電池正極材料への適用可能性とサイクル特性が良好である起源について知見を得ることを目的とし、電気化学特性と局所構造変化について調査した。

以下、得られた知見をまとめる。

- (1) VPFL ガラス正極材の充放電容量は 300 mAh g^{-1} の高容量であり、且つ 100 サイクル後の放電容量維持率も 66% と良好なサイクル特性を示したことから、Li 電池正極材料として有望である。
- (2) VPFL 結晶化ガラス正極材では、充放電容量とサイクル特性のどちらもガラス正極材よりも向上した。したがって、結晶化は Li 電池正極材の特性を向上するのに有効な手段である。
- (3) 組成中に含まれる Fe も Li 挿入に伴う電荷補償反応に寄与できる。
- (4) In-situ XAFS 測定によって、同じ放電容量であってもガラスの方が結晶化ガラスよりも V と Fe の局所構造変化が大きい。
- (5) ガラスにおける良好なサイクル特性を発現するための起源は、結晶とは異なり構造緩和性が重要であることを示唆した。

以上より、VPFL ガラスが Li 電池正極材へ適用できる可能性が高いことと、ガラス系正極材のサイクル特性が良好である起源について知見を得ることができた。さらに、結晶化は Li 電池正極材の特性を向上するのに有効な手段であることを明らかとした。

6.6 参考文献

- [1] D. B. Le, S. Passerini, F. Coustier, J. Guo, T. Soderstrom, B.B. Owens and W.H. Smyrl: Chem. Mater., **10**, (1998) 682.
- [2] S. Sarker, H. Banda and S. Mitra: Electrochimica Acta, **99**, (2013) 242.
- [3] N. M. Asl, J. H. Kim, W. C. Lee, Z. Liu, P. Lu and Y. Kim: Electrochimica Acta, **105**, (2013) 403.
- [4] H. Li, P. He, Y. Wang, E. Hosono and H. Zhou: J. Mater. Chem., **21**, (2011) 10999-11009.
- [5] X. Rui, D. Sim, C. Xu, W. Liu, H. Tan, K. Wong, H. H. Hng, T. M. Lim and Q. Yan: RSC Advances, **2**, (2012) 1174.
- [6] J. M. Cocciantelli, J. P. Doumerc and M. Pouchard: J. Power Sources, **34**, (1991) 103.
- [7] C. Delmas, H. C. Auradou, J. M. Cocciantelli, M. Menetrier and J. P. Doumerc: Solid State Ionics, **69**, (1994) 257.
- [8] C. Delmas, S. Brethe and M. Menetrier: J. Power Sources, **34**, (1991) 113.
- [9] C. Cartier, A. Tranchant, M. Verdagner, R. Messina and H. Dexpert: Electrochimica Acta, **35**, (1990) 889.
- [10] Y. Wang, K. Takahashi, K. H. Lee and G. Z. Cao: Adv. Funct. Mater., **16**, (2006) 1133.
- [11] D. Liu, Y. Liu, B. B. Garcia, Q. Zhang, A. Pan, Y. H. Jeong and G. Cao: J. Mater. Chem., **19**, (2009) 8789.
- [12] Y. Sakurai and J. Yamaki: J. Electrochemical. Soc., **135**, (1988) 791.
- [13] M. Levy, F. Rousseau and M. J. Duclot: Solid State Ionics, **28-30**, (1988) 736.
- [14] G. Delaizir, V. Seznec, P. Rozier, C. Surcin, P. Salles and M. Dolle: Solid State Ionics, **237**, (2013) 22.

- [15] S. Afyon, F. Krumeich, C. Mensing, A. Borgschulte and R. Nesper: *Sci. Rep.*, **4**, (2014) 7113.
- [16] B. Ravel and M. Newville: *J. Synchrotron Radiat.*, **12(4)**, (2005) 537.
- [17] J. Galy: *J. Solid State Chem.*, **100**, (1992) 229.
- [18] W. D. Li, C. Y. Xu, X. L. Pan, Y. D. Huang and L. Zhen: *J. Mater. Chem. A*, **1**, (2013) 5361.
- [19] J. Jiang, Z. Wang and L. Chen: *J. Phys. Chem. C*, **111**, (2007) 10707.
- [20] R. B. Hadjean, S. Bach, N. Emery and J. P. P. Ramos: *J. Mater. Chem.*, **21**, (2011) 11296.
- [21] D. C. Koningsberger and R. Prins: John Wiley and Sons, New York, (1988).
- [22] J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer and D. H. Maylotte: *Phys. Rev. B*, **30**, (1984) 5596.
- [23] T. D. Tullius, W. O. Gillum, R. M. K. Carlson and K. O. Hodgson: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, (1980) 5670.
- [24] T. Tanaka, H. Yamashita, R. Tsuchitani, T. Funabiki and S. Yoshida: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, (1988) 2987.
- [25] M. Giorgetti, S. Passerini, W. H. Smyrl, S. Mukerjee, X. Q. Yang and J. McBreen: *J. Electrochem. Soc.*, **146**, (1999) 2387.
- [26] A. N. Mansour, P. H. Smith, W. M. Baker, M. Balasubramanian and J. McBreen: *Electrochimica Acta*, **47**, (2002) 3151.

第7章 V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 - TeO_2 ガラスの実用材料への展開

7.1 緒言

本章では、実用化検討の一例として、第5章までで検討した V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 ガラスに TeO_2 を加えた V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 - TeO_2 (VPFT) 四元系ガラスの低温接合材への応用展開を検討した。

Fig. 7.1 に低温接合材と環境負荷について各種材料をプロットした図を示す。第1章で述べたように、これまで低温接合材は Pb を含む低融点ガラスが実用化されてきたが、現在では環境規制によって Pb の使用が厳しく制限されるようになった。これにより、400 °C 以上の高温域においては、環境負荷の高い PbO 系ガラスは Bi_2O_3 系や SnO 系ガラスによって既に代替されている。一方で、400 °C 以下の低温域においては、接合温度の低温化が困難であることから PbF 系ガラスを代替できる材料がなかった。

また、300 °C 付近では高価な Au を 80%程度含む Au-Sn はんだが使用されており、この温度域では低コスト化が課題となっている。さらに、それよりも低温の 250 °C 以下で使用される接合樹脂では、気密性が悪いことが課題となっている。したがって、これらの課題を解決するために、400 °C 以下の低温域で接合可能な低融点ガラスの開発には社会的ニーズが存在する。また、これらの課題を解決することは、2015 年の国連サミットで採択された「持続可能な開発目標 (SDGs)」の No. 7、9、12 の目標達成においても重要である[1]。

低温接合材の代表的な展開先としては、水晶振動子や Micro Electro Mechanical System (MEMS) などの電子部品やディスプレイ、各種パッケージや真空断熱複層ガラスやセンサ接合などが挙げられる。本研究においては、特にこれから数量が増えると予測されるセンサ接合用途への展開を目的に、センサ接合材の開発を実施した。

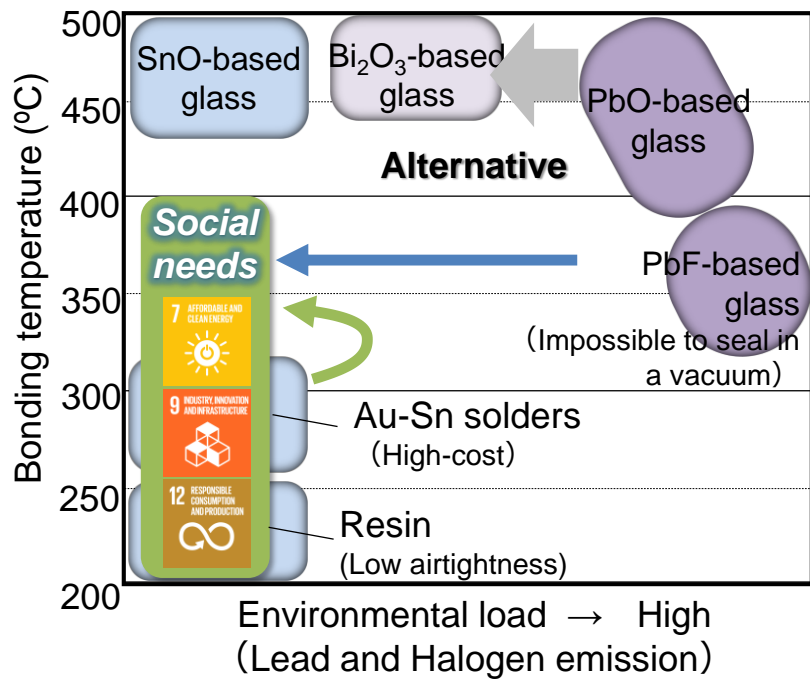


Fig. 7.1 Various types of bonding materials.

7.2 VPFT ガラスの特性

センサ接合に展開するガラスとしては、既に製品化している VPFT ガラスを使用した。検討に使用した VPFT ガラスの耐水性試験結果を Fig. 7.2 に示す。耐水性試験としては、飽和型プレッシャークッカー試験という実用材を試験する方法を用いて評価した。また、比較のため PbF-PbO-B₂O₃ 系ガラスの試験結果も併記した。図に示すように、検討に使用した VPFT ガラスは PbF-PbO-B₂O₃ 系ガラスよりも大幅に良好な耐水性を示し、実用に耐え得る特性を有していた。

Fig. 7.3 には、400 °C 以下での接合可否を判断するための軟化流動性試験の結果を示す。図に示すように、検討に使用した VPFT ガラスは 400 °C 以下で十分な軟化流動性を有していることを確認した。







Water durability	Raw	After 12 h	After 50 h
VPFT glass			
PbF-PbO-B ₂ O ₃ glass			

Fig. 7.2 Results of pressure cooker test (120 °C-100%Rh-202 kPa).

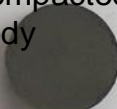



Fluidity test	Raw	360°C-10min	380°C-10min	400°C-10min
VPFT glass 10mm	Compacted body (10 mm) 	 (8.5 mm)	 (9.8 mm)	 (12.3 mm)

Fig. 7.3 Results of fluidity test.

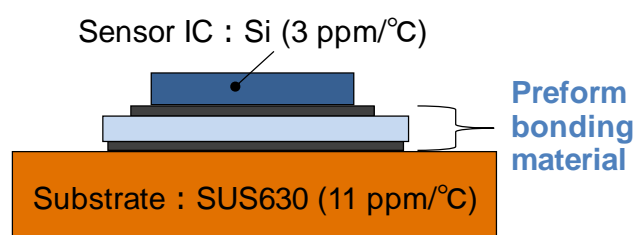
7.3 センサ接合材への応用

接合を検討したセンサ IC としては、歪みを検知する歪センサ（半導体式）を用いた。歪センサとは、IC 内にシリコンゲージが形成されており、IC に加わった応力をゲージの抵抗値変化によって測定するセンサのことである。

応力を測定するためには、この歪センサを基材（センシング対象材）へ接合する必要があるが、この際の接合の課題は以下3点が挙げられる。

- (1) センサ IC の耐熱温度（400°C）以下での接合
- (2) 基材（SUS）とセンサ IC との線膨張係数差で発生する熱応力の緩和
- (3) センサ IC を基材からのサージ（瞬間的に定常状態を超えて発生する大波電流）から保護するための絶縁性

本研究においては、上記を考慮して Fig. 7.4 に示す三層構造の接合構造を考案した。基材には、耐食性や強度を考慮して SUS630（線膨張係数：11 ppm / °C）を用いた。センサ IC と基材との間をつなぐ接合材（プリフォーム接合材）は、上述の3つの課題を解決できる構成となっており、中間の SiO₂ 系ガラスが絶縁性を、上下面の V₂O₅ 系ガラスが低温接合性を保有している。また、三層構造のプリフォーム接合材における各層の厚みや線膨張係数に関しては、熱応力解析を実施することで発生する熱応力が最小になるように設計し、それに合わせてガラス組成や熱膨張調整フィラーの含有量を最適化した。また、このプリフォーム接合材は、センサ IC と SUS630 基材の接合とは別工程で作製可能であり、接合時には一度の熱処理にて接合できる構成になっている。



Name	Material
Sensor IC	Si
Preform bonding material	V ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ -Fe ₂ O ₃ -TeO ₂ (VPFT) glass
	SiO ₂ system glass
	V ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ -BaO-TeO ₂ (VPBT) glass
Substrate	SUS630

Fig. 7.4 Cross-sectional schematic diagram of sensor bonding structure and materials.

400 °C にてセンサ IC と SUS630 基材を接合した後の断面 SEM 像を Fig. 7.5 に示す。これより、開発したプリフォーム接合材は、センサ IC と SUS630 基材を接合可能なことを確認した。また、接合体の 4 点曲げ試験を実施したところ、圧縮・引張ともに 350 MPa 以上（1500 $\mu\epsilon$ 以上）の接合強度を有しており、高強度で接合できていることが判明した。さらに、静疲労寿命試験を実施したところ、500 $\mu\epsilon$ 以下の負荷であれば 20 年以上は耐えられることを確認した。

以上より、開発した三層の接合構造は、実用に耐え得る十分な接合強度と耐久性を保持していることを実証した。

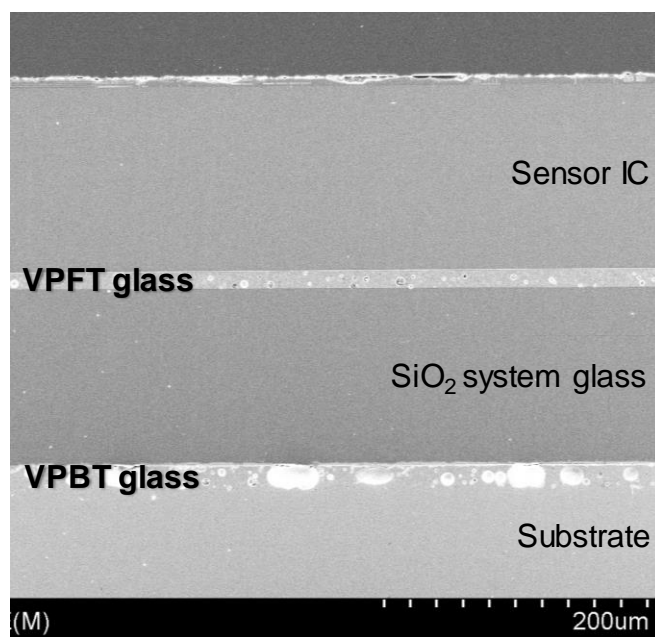


Fig. 7.5 Cross-sectional SEM image of bonding structure.

7.4 小括

本章では、第 5 章までで検討してきた V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 ガラスに TeO_2 を加えた V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 - TeO_2 (VPFT) 四元系ガラスについて、400 °C 以下の接合用途への応用展開を検討し、以下の結論を得た。

- (1) V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 - TeO_2 ガラスは、400 °C 以下での低温接合性と PbF 系ガラスよりも良好な実用レベルの耐水性を保有していた。
- (2) センサ IC を SUS630 基材へ接合するために、三層構造のプリフォーム接合材を考案し、 SiO_2 系の絶縁ガラスの上下面に V_2O_5 系ガラスを形成することで、低温接合性、絶縁性、応力緩和性の 3 つの特性を有するセンサの接合構造を開発した。
- (3) 開発したセンサ接合体の接合強度や耐久性が実用に耐え得るレベルであることを実証した。

7.5 参考文献

[1] United Nations: Sustainable Development Goals,

<https://sustainabledevelopment.un.org/sdgs>, accessed 2020-01-05.

第 8 章 総括と今後の展望

ガラスは、人類最古の人工材料でありながら、現代の産業基盤を支える重要な材料である。一方で、ガラスの科学は多くの部分でまだ経験的であり、あまり理解されていない。そのため、ガラスを理論的に理解することは、学術的と産業的の双方の観点で重要な課題となっている。本研究では、特異的なガラス構造に対する基礎的な理解がガラスの未解決問題解決の糸口となると考え、高容量二次電池正極材料や Pb フリー低温接合材としての産業応用が期待される V_2O_5 系ガラスに着目した。本研究では、 V_2O_5 系ガラスの低い耐水性や低いガラス形成能を改善する設計指針を構築することを目的とし、放射光や中性子、シミュレーション手法を駆使してガラスの原子構造変化を詳細に解析し、構造モデルと熱・化学的安定性との相関関係について考察した。さらに、本研究における応用展開として、Li 電池正極材料への展開やセンサ接合材への展開にも取り組んだ。

本研究により得られた結果は各章にて詳細に記述しているが、ここでは各章で得られた主要な成果を総括する。

第 1 章では、ガラスの歴史や特性について触れたうえで、本研究の検討対象である V_2O_5 系ガラスの特異性と課題について整理し、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、実験方法およびガラス構造解析の手法についてまとめた。

第 3 章では、基本組成である V_2O_5 - P_2O_5 二元系ガラスに注目し、 P_2O_5 含有量が特性と構造に与える影響について検討した。ガラス特性については、ガラス形成能、耐水性および硬度について調査し、構造については P_2O_5 含有量が局所構造

に与える影響について検討を行った。

以下に得られた知見をまとめる。

- (1) P_2O_5 含有量を増加させるにつれて、ガラス転移温度が高温化し、ガラス形成能が向上する。また、耐水性も向上し、硬度も高くなる。したがって、 P_2O_5 は VP ガラスの安定性を向上させる成分である。
- (2) ガラス中に含まれる V^{4+} 量の多い方が、ガラス形成能を向上できる。
- (3) P_2O_5 含有量の増加は、ガラス構造の数密度を向上させ、酸素の充填密度を向上させる。すなわち、ガラス構造が緻密化する。
- (4) P_2O_5 の含有は、ガラス中の V の局所構造を大きく変化させる。 P_2O_5 含有量の増加は、V-O 間結合距離を伸長し、逆に V-V 間および O-O 間の相関距離は短縮する。
- (5) VP ガラス中における P-O 結合距離は、単成分の P_2O_5 ガラスよりも短く、P イオンは 4 配位構造をとる。

第 4 章では、第 3 章で測定した V_2O_5 - P_2O_5 ガラスの構造に関する測定データを用いて、RMC 法によるガラス構造モデリングを実施し、短中距離構造含めたガラス構造の詳細について検討した。さらに、そこから得られたガラス構造と第 3 章で得られたガラス特性の相関関係について考察を行った。

以下に得られた知見をまとめる。

ガラス構造

- (1) P_2O_5 含有量の増加とともに、V および O の配位数が増加し、ガラス構造中の VO_x 多面体同士の稜共有が増加した。また、ガラス中における稜共有の形成はガラス形成能とは無関係であった。
- (2) VP28 ガラスと VP44 ガラスの間でネットワーク構造が、 VO_x - VO_x 多面体のネットワーク構造から VO_x - PO_4 多面体の相互ネットワーク構造に変化した。

一方で、 PO_4 四面体はほぼ Q^0 構造でガラス中に存在した。

- (3) RMC法と NMR 分析を組み合わせることで、これまで明らかにできなかった V^{4+} の配位多面体分布を決定し、結晶にはない異常な配位数である $V^{4+}O_4$ 多面体の存在を確認した。

ガラス構造と特性の相関

- (4) 耐水性： P_2O_5 含有により、耐水性に乏しい $V^{5+}O_4$ 多面体が $V^{4+}O_4$ 多面体へ変化するために耐水性が向上したと結論付けた。したがって、 $V^{5+}O_4$ 多面体の割合を減らすことが耐水性向上の設計指針であることを明らかにした。
- (5) ガラス形成能：ガラス構造の緻密化による結晶化の駆動力減少と、異常な配位数である $V^{4+}O_4$ 多面体の増加による結晶化の活性化エネルギーの向上が、ガラス形成能向上の設計指針であることを示唆した。また、ガラス中に形成されるリング数がガラス形成能向上に重要であることを見出した。
- (6) 硬度： $V-O$ や $O-M$ の配位数や稜共有の増加および V^{4+} の存在による解離エネルギーの向上が高硬度化の設計指針として重要であると推察した。

第5章では、VPガラス中のVの還元イオンモル分率を増加させず、且つ耐水性を向上できる含有成分として Fe_2O_3 を選択し、ガラス特性およびその局所構造変化について検討した。

以下に得られた知見をまとめる。

- (1) Fe_2O_3 含有は、Vの価数を変化させずにVの配位数を増加する。これにより、耐水性に乏しい $V^{5+}O_4$ 多面体が $V^{5+}O_5$ もしくは $V^{5+}O_6$ 多面体に変化するために耐水性が向上する。
- (2) ガラス転移温度は V_2O_5 含有量にほぼ依存するため、 Fe_2O_3 含有によりガラス転移温度を大きく上昇させずに耐水性を向上可能であることを見出した。
- (3) Feイオンについては Fe_2O_3 含有量依存性がなく、いずれも VPFガラス中で

Fe^{3+}O_6 多面体で存在する。

- (4) V_2O_5 系ガラスの耐水性向上に向けた設計指針は、 V^{5+}O_4 多面体の割合を減少させることが重要であり、その手段としては V を還元させる、もしくは配位数を増加させる、という 2 つが存在することを明確化した。

第 6 章では、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ガラスに Li_2O を加えた VPFL 四元系ガラスにおいて、Li 電池正極材料への適用可能性とサイクル特性が良好である起源について知見を得ることを目的とし、電気化学特性と局所構造変化について調査した。

以下に得られた知見をまとめる。

- (1) ガラス正極材の充放電容量は 300 mAh g^{-1} の高容量であり、且つ 100 サイクル後の放電容量維持率も 66% と良好なサイクル特性を示したことから、Li 電池正極材料として有望である。
- (2) 結晶化ガラス正極材では、充放電容量とサイクル特性のどちらもガラス正極材よりも向上した。したがって、結晶化は Li 電池正極材の特性を向上するのに有効な手段である。
- (3) 組成中に含まれる Fe も Li 挿入に伴う電荷補償反応に寄与できる
- (4) In-situ XAFS 測定によって、同じ放電容量であってもガラスの方が結晶化ガラスよりも V と Fe の局所構造変化が大きい。
- (5) ガラスにおける良好なサイクル特性を発現するための起源は、結晶とは異なり構造緩和性が重要であることを示唆した。

第 7 章では、第 5 章までで検討してきた $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ガラスに TeO_2 を加えた $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ (VPFT) 四元系ガラスについて、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下の接合用途への応用展開を検討した。

以下に得られた知見をまとめる。

- (1) V_2O_5 - P_2O_5 - Fe_2O_3 - TeO_2 ガラスは、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以下での低温接合性と PbF 系ガラスよりも良好な実用レベルの耐水性を保有していた。
- (2) センサ IC を SUS630 基材へ接合するために、三層構造のプリフォーム接合材を考案し、 SiO_2 系の絶縁ガラスの上下面に V_2O_5 系ガラスを形成することで、低温接合性、絶縁性、応力緩和性の 3 つの特性を有するセンサの接合構造を開発した。
- (3) 開発したセンサ接合体の接合強度や耐久性が実用に耐え得るレベルであることを実証した。

以上より、本研究では V_2O_5 系ガラスをモデルケースとして、ガラス構造と特性の相関について、RMC 法による詳細な中距離構造の解析や短距離構造分析を複合的に用いることで構造を明らかにする分析手法を構築し、機能性ガラスの新しい設計指針を確立した。また、開発ガラスは接合材用途として社会実装済であり、今後は市場での標準化や新用途の開拓を進めていくことを考えている。さらに、構築した設計指針が接合用途以外の実用化も加速することが期待される。

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々からの御指導と御鞭撻を頂きました。東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 滝澤博胤教授および林大和准教授には、指導教員として学士・修士の取得から本博士論文の完成にあたって、大変長い間お世話になりました、深く感謝の意を表し厚く御礼申し上げます。

また、東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 松本祐司教授には学位審査に当たり主査を御快諾頂き、東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻 藤原巧教授には、副査を御快諾頂き、多くの御助言と御協力を頂きました、深く御礼申し上げます。

本研究の遂行および本論文の作成に際して、多大な御協力を頂きました共同研究者の物質・材料研究機構 小原真司主幹研究員、三石和貴グループリーダー、京都大学 小野寺陽平助教、琉球大学 田原周太准教授、日本原子力研究開発機構 鈴谷賢太郎博士、高輝度光科学研究センター 尾原幸治主幹研究員、伊奈稔哲博士、山形大学 臼杵毅教授に深く御礼申し上げます。

本研究の実験遂行に際して、多大な御協力を頂きました東北大学工学部化学バイオ系技術室の茅森俊介さん、工学研究科・工学技術部総合支援班の安東真理子さんに深く御礼申し上げます。

本論文作成の機会を与えて頂きました株式会社日立製作所 研究開発グループ 岡本和孝センタ長、根岸伸幸部長、朴勝煥ユニットリーダ、日立金属株式会社 村上元主監、端場登志雄主管研究員に深く御礼申し上げます。また、長年に渡りガラスに関する御指導を頂きました株式会社日立製作所 研究開発グループ 内藤孝博士、共に研究を進めてきた株式会社日立製作所 研究開発グループ 三宅竜也博士、山本浩貴博士、藤枝正博士、沢井裕一博士、小野寺大剛博士、児玉一宗博士、高松大郊博士、川治純博士、遠山達哉氏、河野一重氏、小松成亘

氏、鈴木健悟氏、日立化成株式会社 立藺信一氏、吉村圭氏、橋場裕司氏、日立
オートモティブシステムズ株式会社 松村隆史氏、小貫洋氏、寺田大介氏、伊集
院瑞紀氏をはじめとする関係者各位には深く感謝致します。

最後に、学位取得のために家庭を支え続けてくれた妻、応援してくれた子供達、
見守ってくれた両親に心から深く感謝致します。

2020年1月

青柳 拓也

研究業績

本研究に関連した論文

- [1] T. Aoyagi, T. Fujieda, K. Mitsuishi, J. Kawaji, T. Toyama, K. Kono and T. Naito: *V₂O₅-P₂O₅-Fe₂O₃-Li₂O Glass-Ceramics as High-Capacity Cathode for Lithium-Ion Batteries*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., (2014) 1643.
- [2] T. Aoyagi, T. Fujieda, T. Toyama, K. Kono, D. Takamatsu, T. Hirano, T. Naito, Y. Hayashi and H. Takizawa: *Electrochemical Properties and In-situ XAFS Observation of Li₂O-V₂O₅-P₂O₅-Fe₂O₃ Quaternary-glass and Crystallized-glass Cathodes*, J. Non-cryst. Sol., **453**, (2016) 28.
- [3] T. Aoyagi, S. Kohara, T. Naito, Y. Onodera, M. Kodama, T. Onodera, D. Takamatsu, S. Tahara, O. Sakata, T. Miyake, K. Suzuya, K. Ohara, T. Usuki, Y. Hayashi and H. Takizawa: *Controlling oxygen coordination and valence of network forming cations for excellent glass properties*, Sci. Rep., submitted.
- [4] T. Aoyagi, D. Takamatsu, Y. Onodera, T. Naito, T. Onodera, T. Miyake, S. Kohara, T. Ina, Y. Hayashi and H. Takizawa: *Vanadium Coordination Environment in Vanadate Glass for Improving Water Durability*, J. Ceram. Soc. Jpn., submitted.

本研究に関連した国際会議発表

- [1] Takuya Aoyagi, Tadashi Fujieda, Kazutaka Mitsuishi, Jun Kawaji, Tatsuya Toyama, Kazushige Kono and Takashi Naito: *V₂O₅-P₂O₅-Fe₂O₃-Li₂O Glass-Ceramics as High-Capacity Cathode for Lithium-Ion Batteries*, 2013 MRS Fall meeting.
- [2] Takuya Aoyagi, Shinji Kohara, Takashi Naito, Yohei Onodera, Motomune Kodama, Taigo Onodera, Daiko Takamatsu, Shuta Tahara, Osami Sakata, Tatsuya Miyake, Kentaro Suzuya, Koji Ohara, Takeshi Usuki, Yamato Hayashi and Hirotsugu Takizawa: *Influence of atomic structure on thermal and chemical properties in vanadate glass*, 2019 PACRIM13 (Invited).

本研究に関連した国内会議発表

- [1] 青柳拓也、内藤孝、高松大郊、児玉一宗、小野寺大剛、藤枝正、鈴谷賢太郎、小原真司、尾原幸治、臼杵毅：“低温気密封止用バナジウム系低融点ガラス開発と構造解析” 2014年 日本セラミックス協会秋季シンポジウム (招待講演)

その他論文

- [1] T. Aoyagi, Y. Hayashi and H. Takizawa: *Microstructural Control of the TiO₂-SnO₂ Binary System and Synthesis of SnO₂ Nanowhiskers by Microwave Irradiation*, Mater. Trans., **49**, (2008) 879.
- [2] H. Takizawa, A. Hagiya, T. Aoyagi and Y. Hayashi: *Preparation of Mesoscopic TiO₂-SnO₂ Composite Grains by Spinodal Decomposition under 28 GHz Microwave Irradiation*, Chem. Lett., **37**, (2008) 714.
- [3] T. Naito, T. Aoyagi, Y. Sawai, S. Tachizono, K. Yoshimura, Y. Hashiba and M. Yoshimoto: *Lead-free low-melting and semiconductive vanadate glass applicable to low-temperature sealing*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, (2011) 088002.
- [4] T. Kato, S. Adachi, T. Aoyagi, T. Naito, H. Yamamoto, T. Nojiri and M. Yoshida: *A Crystalline Metallic Copper Network Application Film Produced by High-Temperature Atmospheric Sintering*, IEEE J. Photovoltaics **2**(4), (2012) 499.
- [5] T. Aoyagi, T. Fujieda, Y. Sawai, M. Miyata, T. Naito, and H. Yamamoto: *Thermoelectric Properties of Crystallized Vanadate Glasses Prepared by Using Microwave Irradiation*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., (2012) 1454.
- [6] T. Fujieda, T. Aoyagi and T. Naito: *Selective precipitation of high electrical conductivity crystals from vanadate glasses by microwave heating*, AIP Adv. **2**, (2012) 022164.
- [7] A. Matsuda, T. Aoyagi, T. Naito, T. Fujieda, K. Ikejiri, K. Koyama, R. Yamauchi, G. Tan, S. Kaneko and M. Yoshimoto: *Investigations on conduction properties and crystallization conditions of V₂O₅-P₂O₅ glass based semiconductors*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., (2013) 1494.

- [8] T. Naito, A. Matsuda, T. Aoyagi, Y. Sawai, T. Fujieda, S. Tachizono, K. Yoshimura, Y. Hashiba and M. Yoshimoto: *Influence of P_2O_5/TeO_2 compositional ratio on the physical properties in $V_2O_5-P_2O_5-TeO_2$ glass system for lead-free low-temperature sealing*, J. Ceram. Soc. Jpn., **121**, (2013) 452.
- [9] S. Adachi, T. Kato, T. Aoyagi, T. Naito, H. Yamamoto, T. Nojiri, Y. Kurata, Y. Kurihara, and M. Yoshida: *Development of Innovative Application Films for Silicon Solar Cells Using a Copper-Phosphorus Alloy by an Atmospheric Sintering Process*, IEEE J. Photovoltaics **3**(4), (2013) 1178.

解説記事・寄稿等

- [1] 滝澤博胤、青柳拓也、林大和：“マイクロ波選択加熱を利用した無機材料合成” 日本材料科学会 材料の科学と工学, **45**(3), 83-87 (2008).
- [2] 藤枝正、青柳拓也、児玉一宗、沢井裕一、内藤孝、立藺信一、吉村圭、橋場裕二：“環境適合低融点ガラス封止材料の開発” 溶接学会誌 **82**(2), 89-92 (2013).
- [3] 吉村圭、青柳拓也：“環境適合バナジウム系低融点ガラス Vaneectect” ニューガラス, 新製品 **02**, 270 (2013).
- [4] 青柳拓也、内藤孝、立藺信一：“低温気密接着用鉛フリー低融点ガラス” 日立評論 2013年5月号 日立製作所
- [5] 児玉一宗、宮城雅徳、青柳拓也、藤枝正、内藤孝：“環境に優しい気密封止用の超低融点ガラス” レーザー加工学会誌 **21**(1) 46-48 (2014)
- [6] 青柳拓也、内藤孝：“鉛フリー低融点ガラスの開発” 応用物理学会 8月号 特集記事 (2015)