

# Fe 系 Narpsio の分極評価

塙将也

指導教員 大倉利典, 吉田直哉, 山下仁大  
工学院大学 先進工学部 応用科学科 機能性セラミックス化学研究室

ガラスは成形性に優れ、さらに製作過程において様々な元素を溶かし込むことで、多様な特性を発現することができる材料である。近年では、その特徴から生体材料としてのバイオガラスや、結晶化物の固体電解質への応用など、幅広い分野での活躍が期待されている。本研究では導電性材料として我々の研究室で盛んに研究されてきた Narpsio ガラス及び結晶化ガラスの希土類元素を鉄に置き換えた Fe 系 Narpsio を作製し、熱電気的な処理にかけ、熱刺激脱分極電流 (TSDC) を測定することでその効果を確かめた。

Narpsio, ガラス, 結晶化ガラス, 分極, TSDC

## 1. 緒言

現代では、窓ガラスや食器、化学薬品に強い実験器具、耐熱性の器、耐火性の繊維など、多種多様なガラスやガラスセラミックスがいたるところで利用されている。ガラスは熱に溶けやすく、あらゆる形に成形することが容易であり、さらに溶融した際には様々な元素をガラスのもつ非晶質な構造に取り込むことで、新たな特性を発現することができる。また、熱処理により結晶化することで、さらに異なった特性を持つガラスセラミックスへと変化させることも可能であり、これらの特徴により多くの研究が行われてきた。

我々の研究室では、ガラスセラミックスである Narpsio 結晶化ガラスの研究が盛んに行われてきた。Narpsio は固体電解質などへの応用が期待されている導電性材料の一つである。その組成はナトリウム Na、希土類元素 R、リン P、ケイ素 Si、酸素 O からなり、熱処理の条件によって異なる 3 つの結晶型、N3, N5, N9 型と呼ばれるものが存在する。そのうち N5 型は希土類元素とケイ酸（一部ではリン酸）が成す 12 員環構造間を、結合されていないナトリウムが移動することでイオン導電性を示す。しかしながら、組成中の希土類元素は高価であり、研究および実用化には大きなコストが掛かってしまう。そのため、希土類元素を安価な鉄に置き換える Fe 系 Narpsio の研究が行われてきた。Fe 系 Narpsio の組成に注目すると、Na, Fe,

P, Si, O のどれもが人体に豊富に含まれているものである。そのため、生体材料への適正が期待できる。生体材料の一つにバイオセラミックスとして、熱電気的な処理を加えることによって周囲環境を制御し、タンパク質の吸着性や骨組織修復への効果を与えたエレクトロベクトルセラミックスが知られている。Fe 系 Narpsio は鉄を多く含むため分極により大きな電気エネルギーを蓄えることが可能であると考えられ、もし分極が可能であれば、生物学的反応特性の変化が期待できる。これらのこと踏まえ、本研究では、Fe 系 Narpsio ガラスおよびその結晶化ガラスに熱電気的な処理を加えることで分極が可能か確認し、電気的特性および生物学的反応特性を評価することで、その新たな特性の発見を目指す。

## 2. 方法

Narpsio ガラスの出発原料として  $Na_2CO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $SiO_2$  を用いた。 $Na_{4.9}Fe_1P_{0.1}Si_{3.9}O_{12}$  の組成となるように各原料を秤量し、脱炭酸による吹き出しを防ぐために  $Na_2CO_3$  と  $SiO_2$  を先に粉碎・混合し、電気炉内にて 900°C/h で昇温し、900°C で 1 時間保持し脱炭酸を行った。その後 1000°C/h で昇温し、1400°C で保持し溶融したものをステンレスに流しだし、プレスして急冷を行いガラスとした。このガラスを粉碎・秤量して、 $Fe_2O_3$  および  $Na_2HPO_4$  と再度粉碎・混合した。電気炉内で 1400°C

/h で昇温, 1400°Cで 1 時間保持し溶融したのち, グラファイト製の円筒中に流しだし円柱状に固め, 440°Cに温めた炉内で 3 時間の除歪を行った. 室温まで冷えた円柱状ガラスを精密切断機で円盤状に切り出し, 切断面を紙やすりで研磨し直径 1.4 mm, 厚さ 1.7 mm とし, イオンコーティングでプラチナ成膜した. 成膜後, 350°Cで 15 分間 100 V をかけて分極試料, 350°Cの熱処理のみをかけた試料, 何も行っていない未処理の試料の 3 条件で, 热刺激による脱分極の電流 (TSDC) を測定した. また, Fe 系 Narpsio ガラスを粉碎し, 一軸加圧成型機にて 120 MPa の圧力を 1 分間かけ, その後電気炉内で 550°C/h で昇温し, 550°Cで 6 時間保持し, 160°C/h で昇温し, 630°Cで 5 時間保持し結晶化を行い直径 0.9 mm, 厚さ 1 mm とした. その後, プラチナ成膜を行い, Narpsio ガラスと同様に結晶化ガラスの TSDC を測定した.

### 3. 結果・考察

Fig. 1 に Fe 系 Narpsio ガラスの TSDC パターン, Fig. 2 に Fe 系 Narpsio 結晶化ガラスの TSDC パターンを示す.

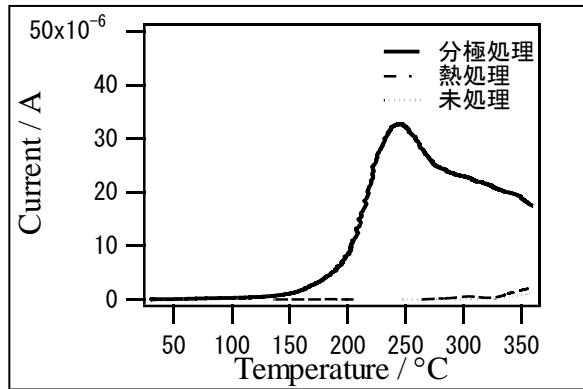


Fig. 1 Fe 系 Narpsio ガラスの TSDC

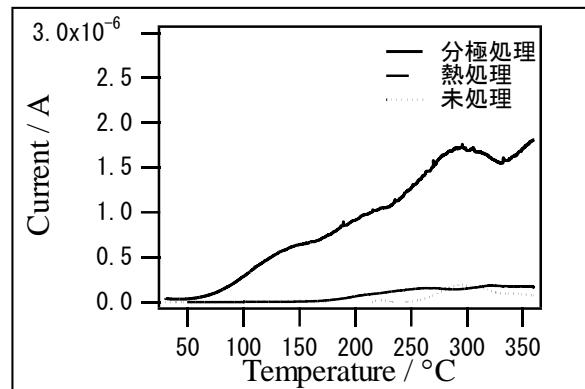


Fig. 2 Fe 系 Narpsio 結晶化ガラスの TSDC

Fe 系 Narpsio ガラス, Fe 系 Narpsio 結晶化ガラスのどちらにおいても熱電気的な処理を加えたものには TSDC の増加を確認することができた. 热刺激によって解放された電流はすなわち蓄積された電荷量であるため, Fe 系 Narpsio ガラスおよびその結晶化ガラスのどちらも分極が可能であることを確かめることができた. また, Whole-cure 法で Fe 系 Narpsio ガラスの 250°C付近にみられる TSDC ピークと Fe 系 Narpsio 結晶化ガラスの 300°C付近にみられる TSDC ピークの活性化エネルギーを算出し, それぞれ 0.92 eV と 0.21 eV であった. 結晶化により異なる分極機構が出現したと考えられる.

### 4. 結言

本研究では, Fe 系 Narpsio ガラスおよび結晶化ガラスが熱電気的処理によって分極されるか TSDC を測定することによって確認を行った.

測定された TSDC の結果から, Fe 系 Narpsio ガラスおよび結晶化ガラスは熱電気的処理によって分極が可能であることが確かめられた.