

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656379

研究課題名(和文)イオン伝導ガラスへの異常原子価イオン誘起とファイバ増幅器への展開

研究課題名(英文)Introducing of anomalous valence ion in ionic conductive glass for the fiber amplifier

研究代表者

本間 剛 (Honma, Tsuyoshi)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：70447647

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではガラス中に通常では存在できない(異常原子価)金属イオン(金属)を誘起するために、電池反応を利用して、ガラス中のイオンの酸化還元を試みた。その結果、異常原子価を発生することはできなかったが、リン酸鉄系ガラスで新材料を見出し、ナトリウム電池用の正極活物質として機能することを明らかにした。またスズリン酸系ガラスではナトリウムの挿入でナノ粒子を形成し負極として機能することを明らかにした。ガラスへの電気化学的酸化還元は通常の熱処理では達成出来ない構造を誘起できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：In this study we tried to introduce anomalous valence state ions in oxide glass. We could not confirmed to introduce higher valence transition metal ions such as Fe⁴⁺, Cr⁴⁺, Mn⁴⁺ in glass by electrochemical reaction. But in sodium iron phosphate glass we found new crystalline materials, which plays cathode active materials for sodium ion batteries. Furthermore we succeeded to fabricate tin-metal nano particles in tin phosphate glass by sodium intercalation. Therefore electrochemical insertion process is suitable for the formation of nano metal particle in oxide glass.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：ガラス イオン伝導 異常原子価 ナノ粒子 活物質

1. 研究開始当初の背景

近年、小型で高効率なレーザーとして、コア部に希土類元素を添加した光ファイバレーザーまたは光ファイバ増幅器が注目されている。1.5 μm の通信波長帯域の増幅用として知られるエルビウム添加ファイバ増幅器や YAG レーザと同等の波長を有するイッテルビウムファイバレーザー等に应用されている。

近年、希土類資源の枯渇が、様々な分野での材料開発の大きな課題となりつつあるが、図1に示すように、希土類イオンの持つ増幅利得帯域は多岐にわたる。

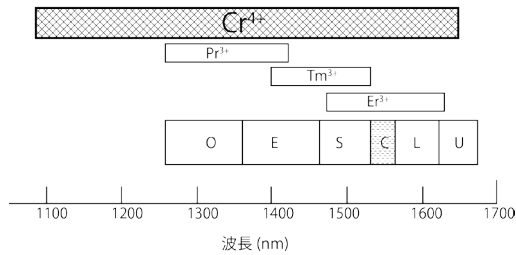


図1.希土類および Cr⁴⁺添加ファイバ増幅器の利得帯域

活性イオンとしては f-f 電子遷移を利用する希土類元素以外に、d-d 電子遷移を利用するものが波長同調範囲の広いレーザー媒質として注目されている。遷移金属を用いることにより希土類元素を用いる場合に比べて波長可変範囲が広がる理由は、遷移金属の場合、レーザーの終準位がフォノンによりブロードに広がっているためである。近年、4 価の Cr イオンを含む酸化物で、光通信は超帯域である 1.2 から 1.6 μm の広帯域にわたる波長で発光を示すことが明らかになっている。これらはガーネットやフォルステライトのような結晶でのみ確認されており、多くのガラスは Cr³⁺と Cr⁶⁺のみが存在し、熔融時の雰囲気制御のみでは 4 価の生成は不可能である。ガラス材料において Cr⁴⁺を生成させる方法としては、結晶化により Cr⁴⁺が存在できるガーネット、スピネル等の微結晶を析出させた結晶化ガラスによる方法が提案されている。しかしながら、ガラス中のすべての Cr イオンを Cr⁴⁺にすることはできず、必ず Cr³⁺が残存する。また、結晶という異質相を形成するため、光散乱が大きくなるという課題を有する。

ガラス材料は大気中での熔融で合成されるため、金属酸化物が熔融温度で取り得る価数状態しか選択することができない。場合によっては還元熱処理によって低価数状態へ変化させることができても、酸化状態に制御することは困難である。

我々の研究グループではリチウムイオン二次電池用正極活物質であるリン酸鉄リチウム LiFePO₄ をはじめとするリン酸系正極活物質についてガラスから合成する技術を見いだしている。二次電池の活物質では室温にて、キャリアであるリチウムイオンが結晶から離脱することで、電荷補償のために遷移

金属イオンが酸化される。価数状態は酸化還元電位と電池反応に要した電流量に対応する。リチウムイオン電池における正極活物質には層状岩塩型、スピネル型、そして前述のオリビン等が代表的であるが、LiCoO₂ に代表される層状岩塩型構造における遷移金属イオンの価数状態は+3 で、充電つまりリチウムイオンの脱離によって+4 価の状態となる。リチウム鉄ニッケル系の層状岩塩結晶では Fe⁴⁺の存在が確認されている。つまり、電気化学的手法を応用することで酸化物材料中の遷移金属イオンの価数状態を自在に制御できる可能性がある。

2. 研究の目的

このように電気化学的手法を用いれば雰囲気制御した熱処理に比べて、室温で反応が進行し、しかも位置選択的な処理もできる。そこで、本研究では電気化学的手法によるガラス材料中の遷移金属イオンの価数状態制御を目的とし、数種類のガラス系における電気化学的特性と価数状態制御の可能性について調査を行った。

3. 研究の方法

本研究で注目したガラス系は (1)Na₂O-Fe₂O₃-P₂O₅ 系, (2)Na₂O-FeO-MnO-P₂O₅ 系, (3)Na₂O-TiO₂-P₂O₅ 系 として (4)Na₂O-SnO-P₂O₅ 系である。(1)から(3)のガラスは原料を混合し、白金ルツボ中で熔融し融液を急冷することでガラスを得た。また、(4)のガラスは出発原料に酸化第一スズ (SnO)そして五酸化リン (P₂O₅)を用い、グローブボックス中で原料を調合し、窒素で満たした電気炉中で熔融を行った。得られたガラスをボールミルで粉碎し、グラファイトおよび結着材と混合し、集電極上に塗布・乾燥を施し、電極合材を得た。

4. 研究成果

・ Na₂O-Fe₂O₃-P₂O₅系ガラスからの新規結晶の形成と電気化学特性

従来の研究では Li₂O-Fe₂O₃-P₂O₅ ガラスを還元熱処理することでオリビン型の LiFePO₄ を含む結晶化ガラスが得られ、結晶化ガラスを活物質とし、リチウム負極に対して充放電を行うと、3.4V 近傍に Fe²⁺ ⇌ Fe³⁺ 平衡によるフラットが確認される。リチウム負極に対して LiFePO₄ は 3.4V であるが、リチウムの平衡電位は-3.03V, ナトリウムは-2.7V であるので、ナトリウムに置き換えることで 0.3V 程度低下すると考えられる。LiFePO₄ においては鉄 1 等量に対して Li が完全に脱挿入する。また Fe³⁺ ⇌ Fe⁴⁺ の平衡は 6V 近傍と考えられており、耐えられる電解質がないためより、低い電圧で脱挿入することが必要となる。そこで、Na₂O-Fe₂O₃-P₂O₅ 系に注目した。ガラス化する組成とその結晶化挙動を調べているところで、1Na₂O-0.5Fe₂O₃-1P₂O₅ のモル比で特異なエックス線回折を示す相が得られた。構造解析

を進めた所、図2に示す三斜晶系(空間群P-1)に属する $\text{Na}_{3.12}\text{Fe}_{2.44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ と類似していることが明らかとなった。

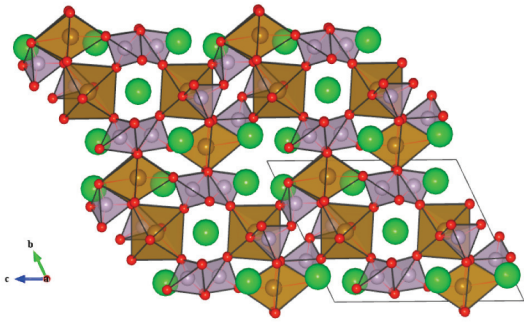


図2 三斜晶系 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ の構造

結晶組成が $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ と仮定すると、電気化学的反応は次式で進行する

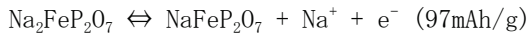


図3にはナトリウム金属負極に対して初回から10回目までの充放電曲線を示す。理論容量 97mAh/g に対して実際に 89mAh/g の容量が得られた。このことから反応式通り1電子反応が進行していることが明らかとなった。

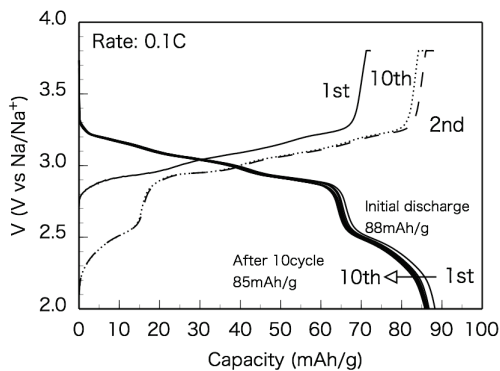


図3 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ の初回から10回目までの充放電曲線

充電後の活物質中にはナトリウムがもう1電子分残留していることから、 $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{4+}$ の平衡が可能であるが、 5.5V 近傍までカットオフ電圧を引き上げて測定したが、 4.7V 付近から電解液の分解に伴う電流が流れ続けたため確認できなかった。しかしながら二電子反応により異常原子価である Fe^{4+} を誘起できる可能性を持った材料であることは大変興味深い。

・ $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{MnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスと電気化学特性および価数変化

通常マンガンはガラス中で取り得る価数状態は2価と3価の混在となる。4価の材料には赤色蛍光体が知られている。そこで(1)で作成したガラスへマンガンを置換し、価数変化について調査した。

図4には鉄とマンガンの比率を9:1とし、各

カットオフ電圧まで定電流充電を行った後の放電曲線を示す。何れも放電容量 60mAh/g が得られた。 3.0V 近傍のプラトーのみ観察された。 $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ の平衡はオリビン結晶では 4.1V に存在するが、明確なプラトーが観察されないためマンガンは不活性であると考えられる。

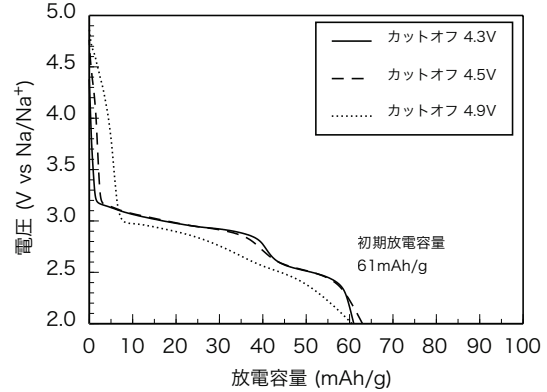


図4 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ の初回放電曲線

・ スズリン酸系におけるナノスズ金属析出リチウムイオン電池の負極活物質としてスズリン酸塩ガラスは高い容量を示し、サイクル安定性に優れており次世代負極活物質としての候補の1つである。負極活物質にはスズリン酸系のガラスを用い、正極にリチウム金属を用いることで、充電中にガラスマトリックス中にリチウムが拡散し、初期段階では挿入したリチウム相当分がスズの還元に使われ、更にインターカレーションが進行すると、析出したスズ金属と合金相を形成し、ナノサイズの金属粒子が形成する。そこでアルカリを変えてリチウム正極からナトリウム正極に変えて、ナノ金属粒子の形成過程を調査した。図5には電位 0V まで充電を行った後、 1V まで放電した試料の透過電子顕微鏡像を示す。

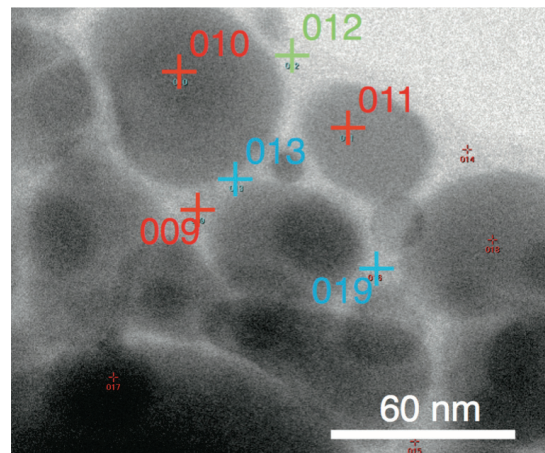


図5 ナトリウム挿入によってガラス内に形成したスズ合金粒子

リチウムのインターカレーションと同様に数十 nm オーダーの β -スズが形成することが

明らかとなった。放電容量を測定したところ 320mAh/g と炭素系負極活物質に匹敵する可逆容量が得られた。ガラス中の金属微粒子は表面プラズモンによる非線形光学材料等へ展開されている。スズリン酸系ガラスにおいては低温で軟化することから、熱処理によってナノの金属微粒子を析出することは極めて困難であるが、電気化学的手法を用いることで、簡便にしかも高密度で金属微粒子を形成できることを明らかにした。更に電位、電流の印加方法などを制御することで、光学材料に最適な金属微粒子分散ガラスが得られるものと期待される。

以上、本研究では電気化学的手法による酸化還元でガラス材料中に存在する金属イオンの価数状態を制御し、通常の熱処理では達成出来ない異常原子価状態を形成することを試みた。酸化による効果数状態を得るには更なる材料探索が必要であるが、金属析出は容易に誘起できることを明らかにした。また本研究の遂行によって、有望なナトリウムイオン電池用活物質が見出されたことも、意義のある成果である。電池材料ならびにフォトニクス材料としていずれも今後の展開が期待される材料・プロセスである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1) Takuya Togashi, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, Formation Behavior and High Electrical Conductivity of Metastable Lithium Iron Silicate Crystals in Rapid Quenching of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Melts, *Journal of the American Ceramic Society*, 97(3)835-842(2014).
<http://dx.doi.org/10.1111/jace.12701>
- (2) Tsuyoshi Honma, Takuya Togashi, Noriko Ito, Takayuki Komatsu, Sodium Iron Phosphate $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ Glass-Ceramics for Sodium ion battery, *Ceramic Materials for Energy Applications III: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 34, 33-(2013).
<http://dx.doi.org/10.1002/9781118807934.ch4>
- (3) Tsuyoshi Honma, Takuya Togashi, Hiroatsu Kondo, Takayuki Komatsu, Hideo Yamauchi, Akihiko Sakamoto, Tetsuo Sakai, Tin-phosphate glass anode for sodium ion batteries, *APL Materials*, 1(5)-052101(2013).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4826938>
- (4) Tsuyoshi Honma, Noriko Ito, Takuya Togashi, Atsushi Sato, Takayuki Komatsu, Triclinic $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ glass-ceramics with high current

density performance for sodium ion battery, *Journal of Power Sources*, 227, 31-34(2013).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.030>

- (5) Tsuyoshi Honma, Takuya Togashi, Noriko Ito, Takayuki Komatsu, Fabrication of $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ glass-ceramics for sodium ion battery, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 120(1404)344-346(2012).
<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.120.93>

[学会発表] (計 23 件)

- (1) 本間剛, 富樫拓也, 佐藤篤志, 伊藤典子, 小松高行, リン酸鉄ナトリウムガラスの結晶化挙動と電気化学特性, 日本セラミックス協会 2014 年会, 2014. 03. 17-03. 19, 横浜市
- (2) 近藤宏篤, 篠崎健二, 本間剛, 小松高行, 坂本明彦, スズ粒子を含有するリン酸スズガラス負極材料の作製, 日本セラミックス協会 2014 年会, 2014. 03. 17-03. 19, 横浜市
- (3) Takuya Togashi, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, Synthesis and Battery Performance of Spinel-Type Lithium Iron Manganese Silicate Crystals, 38th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2014. 01. 26-01. 31, Daytona Beach Florida, USA
- (4) Tsuyoshi Honma, Atsushi Sato, Noriko Ito, Takuya Togashi, Takayuki Komatsu, Crystallization behavior of sodium iron phosphate glass-ceramic cathode for sodium ion batteries, 38th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2014. 01. 26-01. 31, Daytona Beach Florida, USA
- (5) 富樫拓也, 本間剛, 小松高行, リチウム鉄ケイ酸ガラスからの未知新規結晶の析出と充放電特性, 第 52 回セラミックス基礎科学討論会, 2014. 01. 09-01. 10, 名古屋市
- (6) Tsuyoshi Honma, Atsushi Sato, Takuya Togashi, Noriko Ito, Takayuki Komatsu, Sodium Iron Pyrophosphate Cathode Glass-Ceramics for Sodium Ion Batteries, Next Generation Batteries2013, 2013. 11. 12-11. 13, San Diego, CA USA
- (7) 富樫拓也, 本間剛, 小松高行, リチウム鉄ケイ酸ガラスからの未知新規結晶の析出と充放電特性, 第 52 回セラミックス基礎科学討論会, 2014. 01. 09-01. 10, 名古屋市
- (8) 本間剛, 小松高行, 山内英郎, 池尻純

- 一, 佐藤史雄, 大下浩之, 坂本明彦, 境哲男, ナトリウムイオン電池におけるスズリン酸系ガラスの負極特性, 第 54 回電池討論会, 2013. 10. 17-10. 19, 大阪市
- (9) 本間 剛, 佐藤篤志, 富樫拓也, 伊藤典子, 小松高行, リン酸鉄ナトリウム系ガラスセラミックスの結晶化挙動と電気化学特性, 第 54 回電池討論会, 2013. 10. 17-10. 19, 大阪市
- (10) 岡本昌賢, 本間剛, 小松高行, NASICONイオン伝導体ガラスセラミックスの創製, 平成 25 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2013. 10. 24-10. 25, 新潟県長岡市
- (11) 吉嶋, 本間剛, 小松高行, ケイ酸塩系ナトリウムイオン二次電池正極材料の合成, 平成 25 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2013. 10. 24-10. 25, 新潟県長岡市
- (12) 近藤宏篤, 本間剛, 小松高行, 金属スズ粒子を含有するリン酸スズガラス負極材料の作製, 平成 25 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2013. 10. 24-10. 25, 新潟県長岡市
- (13) 佐藤篤志, 富樫拓哉, 本間剛, 小松高行, ガラス結晶化法によるリン酸鉄系ナトリウム電池正極の創製, 第 54 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2013. 11. 21-11. 22, 大阪府池田市
- (14) 本間剛, 佐藤篤志, 伊藤典子, 小松高行, ナトリウム鉄ピロリン酸ガラスの結晶化挙動, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013. 09. 16-09. 20, 京都府京田辺市
- (15) Tsuyoshi Honma, Atsushi Sato, Takuya Togashi, Noriko Ito, Takayuki Komatsu, $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{C}$ glass-ceramics for sodium ion batteries, The 23rd International Congress on Glass, 2013. 07. 01-07. 05, Prague, Czech Republic
- (16) Tsuyoshi Honma, Atsushi Sato, Takuya Togashi, Takayuki Komatsu, Sodium Iron Phosphate Glass-ceramics for Sodium Ion Batteries, The 2nd International GIGAKU Conference in Nagaoka (2nd IGCN), 2013. 06. 21-06. 23, Nagaoka, Japan
- (17) Tsuyoshi Honma, Takuya Togashi, Atsushi Sato, Noriko Ito, Takayuki Komatsu, $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ glass-ceramics cathode for the sodium ion batteries, The 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, 2013. 07. 02-07. 07, San Diego, CA, USA
- (18) 佐藤篤志, 富樫拓也, 本間剛, 小松高行, ガラス結晶化法によるナトリウムイオン二次電池正極材料の合成, 日本セラミックス協会 2013 年会, 2013. 03. 17-03. 19, 東京都
- (19) 本間剛, 富樫拓也, 伊藤典子, 佐藤篤志, 小松高行, $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶化ガラス正極の創製とナトリウムイオン電池特性, 日本セラミックス協会 2013 年会, 2013. 03. 17-03. 19, 東京都
- (20) 富樫拓也, 本間剛, 小松高行, リチウム鉄ケイ酸塩結晶へのマンガン置換の効果と電気特性, 第 51 回セラミックス基礎科学討論会, 2013. 01. 09-01. 10, 仙台市
- (21) Tsuyoshi Honma, Takuya Togashi, Noriko Ito, Takayuki Komatsu, Sodium iron phosphate $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ glass - ceramics for sodium ion battery, 37th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, 2013. 01. 27-02. 01, Daytona Beach, FL, USA
- (22) 富樫拓也, 本間剛, 小松高行, リチウム鉄シリケート系ガラスにおける析出結晶と電気伝導度, 第 53 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2012. 10. 25-10. 26, 札幌市
- (23) 佐藤篤志, 本間剛, 小松高行, ガラス結晶化法による新規ナトリウムイオン二次電池正極材料の合成, 平成 24 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2012. 11. 08-11. 09, 盛岡市
- [図書] (計 2 件)
- (1) 本間剛, 小松高行, ガラス結晶化法によるリン酸鉄ナトリウム正極の合成, リチウムに依存しない革新型二次電池, 株式会社 NTS, (2013).
- (2) 本間剛, 小松高行, ガラス結晶化法によるポリアニオン系正極材料合成, リチウムイオン電池活物質の開発と電極材料技術, サイエンス & テクノロジー, (2014).
- [その他]
- ホームページ等
<http://mst.nagaokaut.ac.jp/amorph>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本間 剛 (HONMA TSUYOSHI)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号 : 70447647