

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656405

研究課題名(和文)電気伝導性を有する透明なマイカ結晶化ガラスの合成

研究課題名(英文)Preparation of transparent mica glass-ceramics having electronic conductivity

研究代表者

樽田 誠一(Taruta, Seiichi)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：00217209

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、多量の金属AgあるいはCu粒子が析出した透明なマイカ結晶化ガラスの作製を目的として、Ag<sub>2</sub>OあるいはCu<sub>2</sub>Oを添加して調製した母ガラスの結晶化挙動および得られた結晶化ガラスの微構造について検討した。Ag<sub>2</sub>Oを1-40mol%添加すると、金属Agナノ粒子が析出した透明なマイカ結晶化ガラスが得られた。マイカ層間で析出したAgナノ粒子も観測された。しかし、金属Agの析出量はわずかで、伝導度は測定できなかった。そこで、還元剤としてCeF<sub>3</sub>を添加した。その結果、多量の金属Agが析出したが、Ag粒子は大きく成長し、透明性が失われた。一方、Cu<sub>2</sub>Oを添加しても、金属Cuの析出は観測されなかった。

研究成果の概要(英文)：In order to fabricate the transparent mica glass-ceramics in which a great volume of metallic silver or copper is separated, the crystallization of prepared parent glasses to which Ag<sub>2</sub>O or Cu<sub>2</sub>O was added and the microstructures of the obtained glass-ceramics were investigated. By heating the parent glasses to which 1-40 mol% Ag<sub>2</sub>O was added, the transparent mica glass-ceramics in which metallic silver nano-particles were separated could be obtained. Metallic silver nano-particles were separated also in the layers of mica crystals. However, an amount of separated metallic silver was a little and so the electronic conductivities could not be measured. Then, CeF<sub>3</sub> was added to the parent glasses as a reducing agent. Consequently, a great volume of metallic silver separated. However, the transparency of the glass-ceramics disappeared because metallic silver particles greatly grew up. On the other hand, by heating the parent glasses to which Cu<sub>2</sub>O was added, metallic copper was not separated.

研究分野：無機材料工学

キーワード：ナノ構造 透明材料 結晶化ガラス 金属ナノ粒子 マイカ 還元

### 1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまでにリチウムマイカ結晶化ガラスの合成に関する研究を行ってきた。このマイカ結晶化ガラスは、一般のマイカ結晶化ガラスが白色で不透明であるのに対し、図1に示すように、ナノサイズのマイカが析出した透明な材料である。

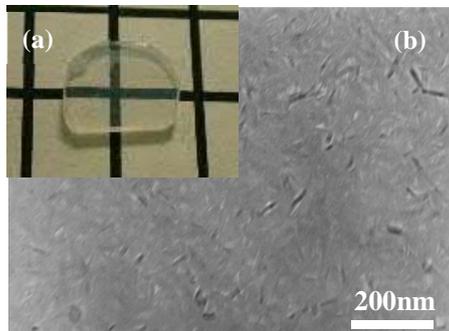


図1 透明なマイカ結晶化ガラスの(a)外観と(b)TEM写真

本マイカ結晶化ガラスも一般のマイカ結晶化ガラスと同様に機械加工が可能なマシナブルセラミックスであり、透明でマシナブルなセラミックスとしては他に例がない。また、この透明な材料に析出したマイカは層間イオンがリチウムイオンであるため、600°C程度で、 $10^{-3}$ S/cm 以上の高いリチウムイオン伝導性を示す[1]。

さらに、申請者は  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{CeO}_2$  などの希土類元素を添加して、本結晶化ガラスを作製すると、母ガラスおよび透明な結晶化ガラスは発光することを明らかにした。このとき、添加した希土類イオンは母ガラスを結晶化させるための熱処理の際に還元されることが見出された。例えば、Eu として  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  を添加すると、得られた母ガラスは  $\text{Eu}^{3+}$  イオンにより赤く発光するが、それを加熱して結晶化させると  $\text{Eu}^{3+}$  イオンは  $\text{Eu}^{2+}$  イオンへ還元して青色発光を示す (図2) [2]。

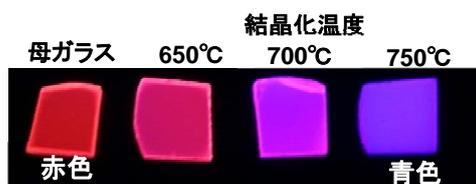


図2 紫外線照射下でのEuドーパ母ガラスおよび結晶化ガラスの発光

本研究では、この還元を応用するものである。1価の  $\text{Ag}^+$  イオン ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) あるいは  $\text{Cu}^+$  イオン ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) を添加して、本結晶化ガラスを作製するならば、希土類イオンと同様に、 $\text{Ag}^+$  あるいは  $\text{Cu}^+$  イオンは還元され、結晶化ガラス中で、金属の Ag (銀) あるいは Cu (銅) が生成されると考えられた。特に、マイカ層間で、金属 Ag あるいは Cu の微粒子が生成して、連続相を形成すると、電子伝導体となり、透明性が保てることができれば、透明伝導性材料が得られることが期待された。

近年、ITO に替わる透明導電性材料の開

発が盛んに行われている。その多くはドーパントにより欠陥を制御して導電性を高めている。本研究では、結晶化ガラス中に金属 ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ) を生成させることで透明 (着色の可能性は高いが) な導電性材料を開発するものである。

### 2. 研究の目的

本研究では、多量の金属 Ag あるいは Cu を析出させた透明なリチウムマイカ結晶化ガラスを作製することを目的として、Ag あるいは Cu の析出量、母ガラスから析出するマイカの結晶化過程、析出したマイカの構造、および生成した結晶化ガラスの微構造に与える以下の影響を検討した。

#### (1) $\text{Ag}_2\text{O}$ 添加量の影響

結晶化ガラス中に金属 Ag がどの程度析出するのか見極めるため、 $\text{Ag}_2\text{O}$  添加量を変えて、結晶化ガラスを作製した。

#### (2) Ag 源として AgF を添加

本研究での還元現象は、マイカを析出させるための母ガラスの熱処理の際に、母ガラスに含まれているフッ素 (F) が揮散するために生ずると考えられた。そこで、多量のフッ素成分を母ガラス中に含ませるために、Ag 源の原料として AgF (フッ化銀) を用いた。

#### (3) $\text{Li}_2\text{O}$ の一部を SrO として $\text{Ag}_2\text{O}$ を添加

透明なリチウムマイカ結晶化ガラスの原料の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) の一部を  $\text{SrCO}_3$  ( $\text{SrO}$ ) として母ガラスを作製すると、マイカを結晶化させるための熱処理の温度が高くても、透明性を維持したマイカ結晶化ガラスが得られることを、これまでに見出している[3]。そこで、マイカ結晶化ガラスの透明性を維持させるため、 $\text{Li}_2\text{O}$  の一部を  $\text{SrO}$  として  $\text{Ag}_2\text{O}$  を添加し、結晶化ガラスを作製した。

#### (4) 還元剤の添加

上述したように、本研究での還元現象は、母ガラス中のフッ素が揮散するために生ずると考えられた。そこで、 $\text{Ag}^+$  イオンを積極的に還元させるために、還元剤を添加した。

#### (5) $\text{Cu}_2\text{O}$ の添加

結晶化ガラス中に金属 Cu がどの程度析出するのか見極めるため、 $\text{Cu}_2\text{O}$  添加量を変えて、結晶化ガラスを作製した。

### 3. 研究の方法

#### (1) $\text{Ag}_2\text{O}$ 添加量の影響

( $\text{Li}_{1.5}\text{Mg}_3\text{AlSi}_{4.5}\text{O}_{13.25}\text{F}_2 + 5.1 \text{ mass\% MgF}_2$ ) 組成に  $\text{Ag}_2\text{O}$  を 1-40 mol% 添加した組成となるように原料試薬を乾式混合した。その混合粉末を白金容器中で 900°C, 1h 仮焼し、その後白金容器を密封して、1200-1500°C, 2h 熔融の後、炉外放冷した。得られたガラスを歪み抜きし、母ガラスとした。母ガラスを 600-900°C で 1h

熱処理し、結晶化させた。

(2) Ag 源として AgF を添加

上記(1)の Ag<sub>2</sub>O の代わりに、AgF を 5-20 mol%添加して、上記(1)と同様に、結晶化ガラスを作製した。

(3) Li<sub>2</sub>O の一部を SrO として Ag<sub>2</sub>O を添加

上記(1)の原料試薬の Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の一部を SrCO<sub>3</sub> とすることで原料組成の Li 成分をモル比で Li : Sr=1 : 1 となるようにした。そこへ Ag<sub>2</sub>O を 35 mol%添加し、上記(1)と同様に、結晶化ガラスを作製した。

(4) 還元剤の添加

還元剤として、①CeF<sub>3</sub> (フッ化セリウム(III))、②SnO (酸化スズ(II))、③Si (シリコン)、④SiO (酸化ケイ素(II))、⑤Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (酸化アンチモン(III)) を用い、上記(1)と同様に結晶化ガラスを作製した。

(5) Cu<sub>2</sub>O の添加

上記(1)の Ag<sub>2</sub>O の代わりに、Cu<sub>2</sub>O を添加して、上記(1)と同様に、結晶化ガラスを作製した。

4. 研究成果

(1) Ag<sub>2</sub>O 添加量の影響

Ag<sub>2</sub>O の添加量が増加すると、母ガラス作製の際に、Ag<sub>2</sub>O が容器の白金と反応し、融液が容器から漏出し、母ガラスの作製が困難であった。そのため、熔融温度を低くし、容器の白金を 3-4 重にすることで対応した。

得られた母ガラスと結晶化ガラスの概観を図 3 に示す。

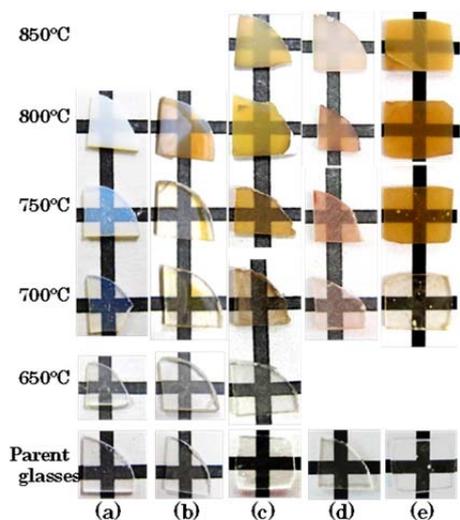


図3 Ag<sub>2</sub>Oを(a) 1, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40 mol%添加して作製した母ガラスおよび結晶化ガラスの概観

700°C 以上で熱処理して得られた結晶化ガラスは、黄色あるいは茶色に着色した。これは、析出した金属 Ag 微粒子による表面プラズモン共鳴によるものと考えられる。また、Ag<sub>2</sub>O の添加量が多いと、熱処理温度が高くても、

透明な状態が保たれる傾向がみられた。Ag<sub>2</sub>O を 20mol%添加して作製した母ガラスおよびそれを熱処理した後の XRD パターンを図 4 に示す。

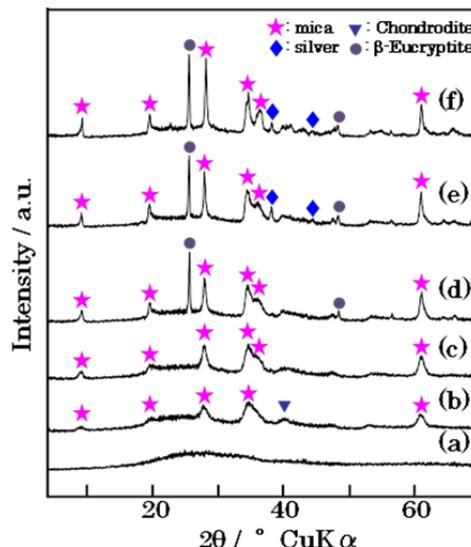


図4 Ag<sub>2</sub>Oを20mol%添加して作製した(a) 母ガラス, それを(b) 650, (c) 700, (d) 750, (e) 800, (f) 850°Cで熱処理した後のXRDパターン

マイカの結晶化過程は、Ag<sub>2</sub>O 添加量に関わらず違いはなかったが、Ag<sub>2</sub>O 添加量が多くなると、β-ユークリプタイトの析出量が少なくなる傾向がみられた。800°Cで金属 Ag の回折ピークが観測され、金属 Ag の析出が確認された。Ag<sub>2</sub>O の添加量を増加させても、金属 Ag の回折ピークは、あまり強くなり、金属 Ag の析出量はあまり増加しなかった。

析出したマイカの格子定数 b と底面間隔 c·sinβ の関係を図 5 に示す。

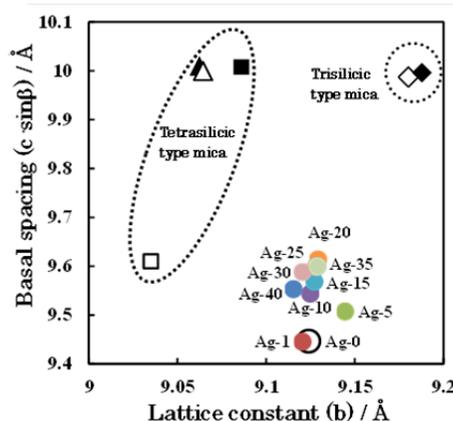


図5析出したマイカの格子定数 b と底面間隔 c·sinβ の関係

Ag<sub>2</sub>O 無添加および 1wt% 添加した時のマイカに比べ、Ag<sub>2</sub>O の添加量が多いと、マイカの底面間隔が大きくなる傾向にある。これは、マイカ層間にある Li<sup>+</sup>イオンの一部がイオン半径のより大きな Ag<sup>+</sup>イオンに置換されたためである。すなわち、還元されずに、マイカの層間イオンとして存在する Ag<sup>+</sup>イオンも存在している。

Ag<sub>2</sub>O を 5wt% 添加して 700°C で熱処理して

得られた結晶化ガラスの STEM 写真と Z-コントラスト写真を図 6 に示す。

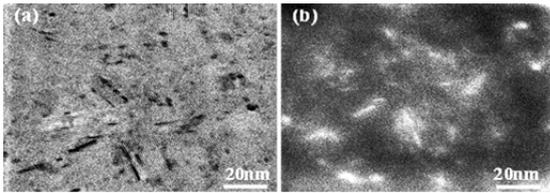


図6  $\text{Ag}_2\text{O}$ を5wt%添加して700°Cで熱処理して得られた結晶化ガラスの (a) STEM写真と (b) Z-コントラスト写真

STEM 写真には、20nm 以下の黒い微粒子が観察される。この微粒子は Z-コントラスト写真では明るく見え、金属 Ag であることがわかる。この金属 Ag は球状や板状（棒状）のナノ粒子として観察された。また、 $\text{Ag}_2\text{O}$  を 40wt%添加して 850°C で熱処理して得られた結晶化ガラスの TEM 写真を図 7 に示す。

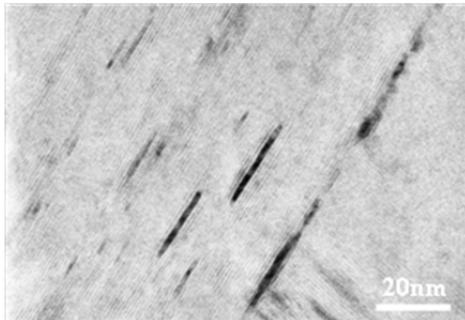


図7  $\text{Ag}_2\text{O}$ を40wt%添加して850°Cで熱処理して得られた結晶化ガラスのTEM写真

これよりマイカの層間に析出している板状（棒状）の形態の金属 Ag ナノ粒子が確認された。しかし、金属 Ag は連続相を形成しておらず、室温で電気伝導度を測定しても、抵抗が大きすぎ、伝導度は測定できなかった。

$\text{Ag}_2\text{O}$  を 10wt%添加して得られた母ガラスの熱重量曲線 (TG curve) と加熱して揮発する成分の量 (mass curve) を図 8 に示す。

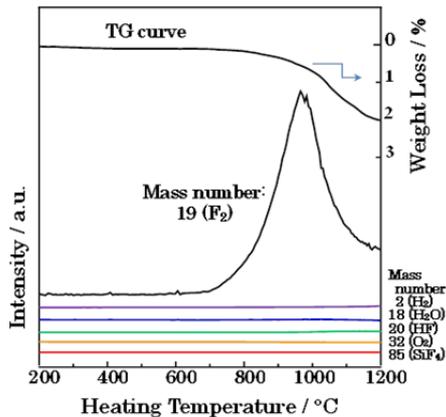


図8  $\text{Ag}_2\text{O}$ を10wt%添加して得られた母ガラスのTG-Mass curve

この図から、700°C 付近から減量し、それとともに質量数 19 の F が発生していることがわかる。これより、 $\text{Ag}^+$ イオンが金属 Ag に還元されるのは、母ガラスからのフッ素の揮散

によるものであることが確認された。

## (2) Ag 源として AgF を添加

AgF を 10mol%添加して作製した母ガラスおよびそれを熱処理した後の XRD パターンを図 9 に外観写真を図 10 に示す。

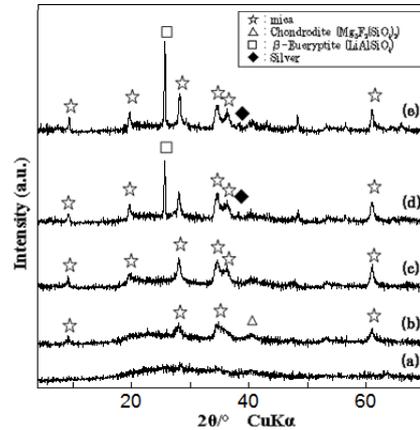


図9 AgFを10wt%添加して作製した(a) 母ガラス、それを(b) 650, (c) 700, (d) 750, (e) 800°Cで熱処理した後のXRDパターン

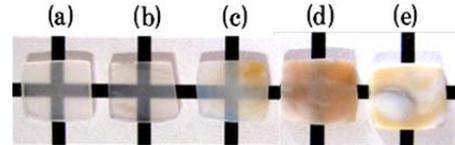


図10 AgFを10wt%添加して作製した(a)母ガラス、それを(b) 650, (c) 700, (d) 750, (e) 800°Cで熱処理して得られた結晶化ガラスの外観写真

これらより、Ag 源を AgF としても、析出する金属 Ag の量は多くなるとはいえなかった。逆に、得られるマイカ結晶化ガラスの透明性が低下した。

## (3) $\text{Li}_2\text{O}$ の一部を SrO として $\text{Ag}_2\text{O}$ を添加

Li 成分をモル比で Li: Sr=1:1 として、 $\text{Ag}_2\text{O}$  を 35 mol%添加した母ガラスを作製し、それを熱処理した。得られたサンプルの XRD パターンおよび外観写真を図 11 に示す。

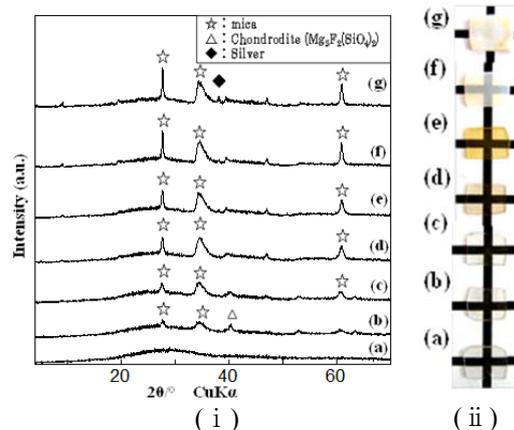


図11 Li成分をモル比でLi: Sr=1:1とし、 $\text{Ag}_2\text{O}$  を 35 mol%添加して作製した (a) 母ガラス、それを(b) 650, (c) 700, (d) 750, (e) 800, (f) 850, (g) 900°Cで熱処理した後の (i) XRDパターンおよび (ii) 外観写真

マイカは 650°C の低温で析出するが、Sr を添加していない結晶化ガラス中のマイカと比較すると、b 軸方向の回折ピークがより強く、c 軸方向の回折ピークは弱い。すなわち、Sr の添加によって、b 軸方向にマイカはより成長したといえる。しかし、金属 Ag の析出量は少ないことに変わりなかった。

図11の母ガラスを850°Cで熱処理して得られた結晶化ガラスの (a) STEM写真および(b) Z-コントラスト写真を図12に示す。

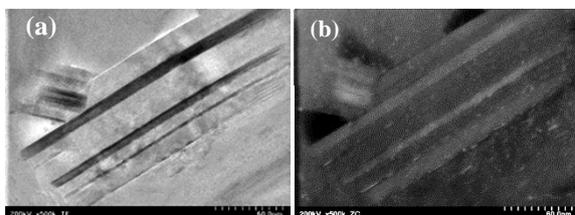


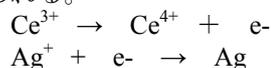
図12 図11の母ガラスを850°Cで熱処理して得られた結晶化ガラスの (a) STEM写真と(b) Z-コントラスト写真

これより、Z-コントラスト写真の明るい微粒子は金属 Ag と考えられる。また、STEM 写真の黒い帯状の部分で、Z-コントラスト写真では明るい帯状の部分には、マイカ層間に、Sr<sup>+</sup>イオンが層間イオンとして濃縮されていると考えられる。

#### (4) 還元剤の添加

##### ①CeF<sub>3</sub>の添加

これは以下の様に Ag<sup>+</sup>イオンを還元すると考えられる。



Ag<sub>2</sub>O を 7.5wt%，CeF<sub>2</sub> を 15wt%添加して作製した母ガラスおよびそれを熱処理した後の XRD パターンおよび外観写真を図 13 に示す。

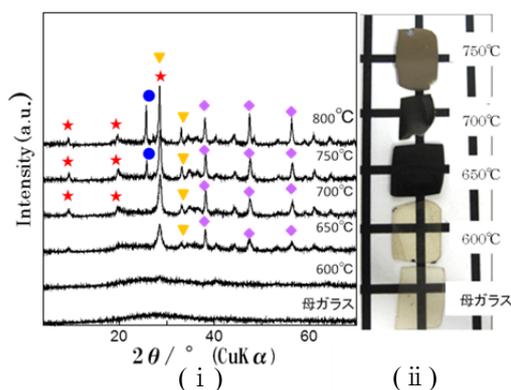


図13 Ag<sub>2</sub>Oを7.5wt%，CeF<sub>2</sub>を15wt%添加して作製した母ガラスおよびそれを熱処理した後の (i) XRDパターンおよび (ii) 外観写真

CeF<sub>3</sub> の添加によって、金属 Ag は 650 °C で析出し、CeF<sub>3</sub> を添加していない場合よりも、多量の金属 Ag が析出した。しかし、金属 Ag の析出と同時に、Ce<sup>3+</sup>が酸化されて、CeO<sub>2</sub>の析出が観察された。また、金属 Ag が析出すると、サンプルは黒色化して透明性は失われた。

Ag<sub>2</sub>O を 7.5wt%，CeF<sub>2</sub> を 15wt%添加して作

製した母ガラスを 750°C で熱処理して得られた結晶化ガラスの STEM 写真を図 14 に示す。

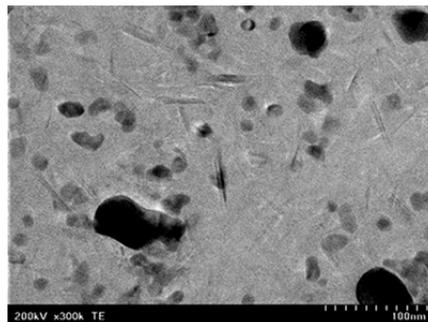


図14 Ag<sub>2</sub>Oを7.5wt%，CeF<sub>2</sub>を15wt%添加して作製した母ガラスを750°Cで熱処理して得られた結晶化ガラスのSTEM写真

これより、大きな黒い粒子と小さな黒い粒子が観察される。これらを EDS 分析すると、大きな黒い粒子は Ag で小さな黒い粒子は CeO<sub>2</sub> であることがわかった。このように金属銀が大きな粒子として析出したため、サンプルは黒くなり透明性は失われたといえる。

##### ②その他の還元剤の添加

還元剤として SnO を添加すると、母ガラス作製の際に、SnO が容器の白金と激しく反応し、母ガラスを作製することができなかった。

次に、還元剤として、Si を添加した。Si 添加量が少ないと、Si 無添加の場合と明らかな違いはなかった。Si 添加量が多いと、Si が酸化されて SiO<sub>2</sub> となり、ガラスの多いマイカ結晶化ガラスとなった。しかし、いずれの場合にも、金属 Ag の析出は少なく、Si による還元効果はみられなかった。

また、還元剤として SiO を用いた。この場合も、Si と同様で、SiO による還元効果はみられなかった。

さらに、還元剤として、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した。透明な母ガラスが得られているが、その結晶化挙動は現在検討中である。

#### (5) Cu<sub>2</sub>O の添加

得られた母ガラスと結晶化ガラスの概観を図 15 に示す。

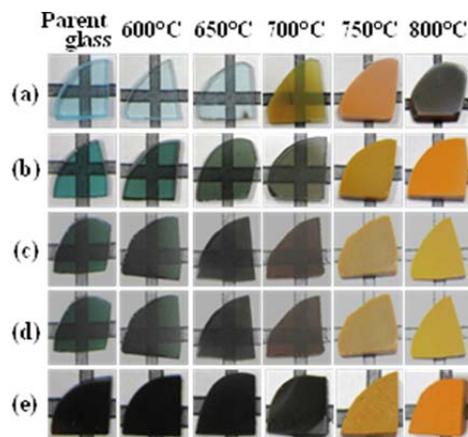


図15 Cu<sub>2</sub>Oを(a) 1, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20 mol%添加して作製した母ガラスおよび結晶化ガラスの概観

Cu<sub>2</sub>O の添加量が多いと、母ガラスは Cu<sup>+</sup>イオンによる着色が濃くなり、750°C 以上で熱処理して得られた結晶化ガラスは、茶色に着色し、透明性を完全に失った。

Cu<sub>2</sub>O を 10mol% 添加して作製した母ガラスおよびそれを熱処理した後の XRD パターンを図 16 に示す。

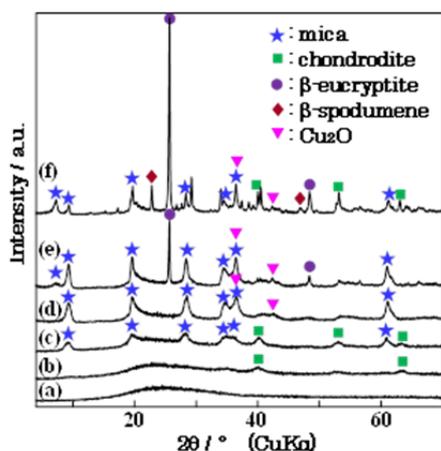


図16 Cu<sub>2</sub>Oを10mol%添加して作製した(a) 母ガラス, それを(b) 600, (c) 650, (d) 700, (e) 750, (f) 800°Cで熱処理した後のXRDパターン

マイカは 650°C で析出し、Cu<sub>2</sub>O の添加で、マイカは低温で析出する傾向がみられた。しかし、金属 Cu は析出せず、熔融によって一端 Cu<sup>+</sup>イオンとしてガラスに溶けた Cu<sub>2</sub>O は、熱処理によって再び Cu<sub>2</sub>O として析出した。

#### <引用文献>

- [1] S. Taruta et al., "Preparation and ionic conductivity of transparent glass-ceramics containing a large quantity of lithium-mica", *J. Non-Cryst. Solids*, 354, 2008, 848-855.
- [2] S. Taruta et al., "Preparation and luminescent properties of Eu-doped transparent mica glass-ceramics", *Ceram. Int.*, 36, 2010, 1303-1309.
- [3] 黒岩美鈴, 「希土類とアルカリ土類を添加した透明なマイカ結晶化ガラスの作製と性質」, 信州大学大学院修士学位論文, 2010 年 3 月.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Seiichi Taruta, Keigo Sakai, Tomohiro Yamakami, Tomohiro Yamaguchi, "Influence of Cu<sub>2</sub>O Addition on Crystallization Process and Microstructure of Transparent Mica Glass-Ceramics", *Key Engineering Materials*, 査読有, 617, 2014, 209-212.  
DOI:  
10.4028/www.scientific.net/KEM.617.209
- ② 樽田誠一, 「マイカナノ結晶が析出した透明な結晶化ガラスの作製と性質」, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, 査読有, 20, 2013, 429-434.

<http://www.simj.jp/>

[学会発表] (計 7 件)

- ① 山本恵太・山上朋彦・山口朋浩・樽田誠二, 「透明なマイカ結晶化ガラス中における銀ナノ粒子の析出に与える CeF<sub>3</sub> 添加の影響」, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 2014 年 9 月 9-11 日, 鹿児島大学郡元キャンパス (鹿児島市).
- ② 溝口垂矢・山上朋彦・山口朋浩・樽田誠二・岡田 清, 「マイカ結晶化ガラス中での銀ナノ粒子の析出に与える SrO 添加の影響」, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 2014 年 3 月 17-19 日, 慶応義塾大学日吉キャンパス (横浜市).
- ③ Seiichi Taruta, Keigo Sakai, Tomohiro Yamakami, Tomohiro Yamaguchi, "Influence of Cu<sub>2</sub>O Addition on Crystallization Process and Microstructure of Transparent Mica Glass-Ceramics", 2<sup>nd</sup> International Symposium on Inorganic and Environmental Materials, October 27-31 2013, Rennes (France).
- ④ 溝口垂矢・山上朋彦・山口朋浩・樽田誠二・岡田 清, 「AgF を添加して作製した透明なマイカ結晶化ガラス中での銀ナノ粒子の析出」, 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 2013 年 9 月 4-6 日, 信州大学長野(工学)キャンパス (長野市).
- ⑤ 溝口垂矢・山上朋彦・山口朋浩・樽田誠二・岡田 清, 「銀ナノ粒子が析出した透明なマイカ結晶化ガラスの結晶化過程と微構造」, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013 年 3 月 17-19 日, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京).
- ⑥ 溝口垂矢・山上朋彦・山口朋浩・樽田誠二・岡田 清, 「透明なマイカ結晶化ガラス中での銀ナノ粒子の生成」, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 2012 年 9 月 19-21 日, 名古屋大学東山キャンパス (名古屋市).
- ⑦ Seiichi Taruta, Aya Mizoguchi, Tomohiko Yamakami, Tomohiro Yamaguchi, Kiyoshi Okada, "Influence of Ag<sub>2</sub>O addition on crystallization process and microstructure of transparent mica glass-ceramics", 4th International Congress on Ceramics, July 15-19 2012, Chicago (USA).

[その他]

ホームページ等

<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.OacaZVkh.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

樽田 誠一 (TARUTA Seiichi)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号 : 00217209