

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22046

研究課題名(和文)3d遷移金属高濃度系透明ガラスセラミックスの創製

研究課題名(英文)Preparation of transparent glass-ceramics from concentrated 3d transition metal system

研究代表者

本間 剛(Honma, Tsuyoshi)

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70447647

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文):一般的に遷移金属イオンを含有するガラスは光の吸収が強く失透する。我々は遷移金属イオンを高濃度に含有するにも関わらず可視域で透明性を有する結晶化ガラスを見出した。本研究では特異な性質を示す鉄とマンガンイオンを高濃度に含有するガラスの、結晶化と光学的物性および電気的特性を明らかにし、特異な光透過性と微構造との関係を明らかにした。さらにこれらのガラスには赤外域に強烈な光吸収を有することから赤外レーザーでの加工が容易であることを発見した。ナトリウムイオン電池の活物質として機能するリン酸系ガラスに適用したところ、従来よりも低閾値で結晶化することを発見した。これらは全固体電池の創製に資する成果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リン酸鉄は近年リチウムイオン電池やナトリウムイオン電池の活物質として注目されてきている。我々はガラスの結晶化によってこれらの活物質の創製と物性評価を進めている中で、発見した成果である。通常のガラス系とは異なる珍しい物性を示すことから、学術的に興味深いガラス材料である。元来電池の材料として注目していたが、光と熱の相互作用で、レーザーによる加工を容易にできることは次世代電池の創製に効果的である。

研究成果の概要(英文):Glasses including transition metal ions generally lose their transparency due to strong absorption of light. We have found a crystallized glass that is transparent in the visible region despite the high concentration of transition metal ions. In this study, we clarified the crystallization, optical and electrical properties of glasses containing high concentrations of iron and manganese ions, which exhibit unique properties, and the relationship between the unique light transmittance and the microstructure. In addition, we found that these glasses have strong optical absorption in the infrared region and can be easily processed by infrared laser. We applied these glasses to phosphate glasses, which serve as active materials for sodium ion batteries, and found that they crystallize at a lower threshold than conventional glasses. These results will contribute to the creation of all-solid-state batteries.

研究分野：ガラス

キーワード：結晶化 遷移金属 鉄 マンガン 光吸収 レーザー加工

1. 研究開始当初の背景

太陽から降り注ぐ光エネルギーを 100%とするとおよそ 46%が地表に到達する。可視光はまぎれもなく昼間は採光として活用しているし、シリコン系太陽電池の価格がこなれてきたこともあって、波長が 1 マイクロメートル以下の近赤外線は電気エネルギーへの変換による有効活用の道が見えてきた。一方で、波長が 1 マイクロメートルを超える領域はいわゆる「熱線」と称される領域で、太陽集熱発電熱発電といった限られた場所においては実例があるが、現状では熱線の有効利用が進んでいない。

我々はこれまでナトリウムイオン電池正極用リン酸遷移金属ガラスを創製している。具体的にはソーダ灰、遷移金属酸化物とガラス形成酸化物から構成される酸化物ガラスである。電池の用途では特に光透過性は必要とされないが、驚くことに鉄、マンガン酸化物が多量(約 20 mol%)に含有しているにも関わらず可視光透明性を示すのである。通常可視域での透明性に注目すると、遷移金属イオンは排除の対象となることから、遷移金属を多量に含有する酸化物ガラスの可視光透明性に関する研究は皆無である。

2. 研究の目的

前述の通り、ナトリウムイオン電池正極用結晶化ガラスの研究を推進する過程で、透明なガラスの創製に成功した。電池の用途では特に光透過性は必要とされないが、驚くことに鉄、マンガン酸化物が多量(約 20 mol%)に含有しているにも関わらず可視光透明性を示すのである[1]。熱力学的に準安定な結晶が形成し、透明性以外にもアルカリイオン伝導性など興味深い物性が明らかになりつつある。そこで本研究では遷移金属酸化物を高濃度で含有する新奇な酸化物ガラスおよび結晶化ガラスの創製とその光吸収(透過)と電気的特性の評価を行い新たな機能性を持つガラス材料の探索を第1の目的とする。また我々はレーザー照射によるガラスの局所加熱と結晶化の研究を推進している。従来は非線形光学材料への適用が主であったが、レーザーの発振波長である 1 μm の光吸収が極めて高い Fe²⁺イオンを含有する NFP に適用することで、通常の電気炉による熱処理では達成できない、急加熱と急冷を起こすことができる。そこで遷移金属イオンの光吸収と無輻射緩和による結晶化、熔融、ガラス化を、全固体電池の活物質として有望なリン酸鉄についてそれらの挙動を解明することを第2の目的とする。

3. 研究の方法

本研究で注目するガラス系は 2 つあり、1 つ目は鉄イオンとマンガンイオンを含有するケイ酸塩で、2 つ目は我々がこれまで注目してきた Na₂FeP₂O₇ に基づいて、Fe²⁺サイトを種々の遷移金属イオンで置換した系を選んだ。具体的には Na₂MnP₂O₇ と Na₂FeP₂O₇ との 2 成分系である[2, 3]。

ガラス作製は種々の酸化物原料を出発原料として、通常の熔融急冷法で試料を得た。得られたガラス板を研磨することで評価用の試料を作製した。レーザー照射によるガラスの局所加熱は連続発振型の近赤外線レーザー (Yb:YVO₄ レーザーの λ=1080 nm) を利用し、微量に添加した遷移金属イオンの d-d 遷移によりレーザーのエネルギーを吸収し、非輻射緩和として熱に変換されることを積極的に利用して局所加熱するという原理である。ステッピングモーター駆動の自動ステージ上に試料を載せて、ビーム径 40 μm のレーザー光を、ステージの操作速度とレーザー光出力を制御して照射した。

4. 研究成果

(1) Na₂MSiO₄ ガラスの結晶化と電気伝導性

図 1 には熱処理によって得られた 33.3Na₂O-16.6MnO-16.6FeO-33.3SiO₂ 結晶化ガラスの外観と X 線回折パターンを示す。高い可視透過性を持つにも関わらず結晶特有の回折パターンを示すことから高体積分率で結晶化しているのが分かる。

我々は結晶化と電気伝導性について組成と温度、そして熱処理時間の依存性を評価し、以下の結論を得た。準安定相である立方晶が形成する組成領域は FeO の含有量で 13.3~16.6mol% で最大の体積分率を示す。そして、FeO の増大は融液の粘性を増加させる。交流インピーダンス法により評価した、電気伝導性は析出する結晶系に依存しており、透明な立方晶系結晶が単斜晶構造よりも優れ

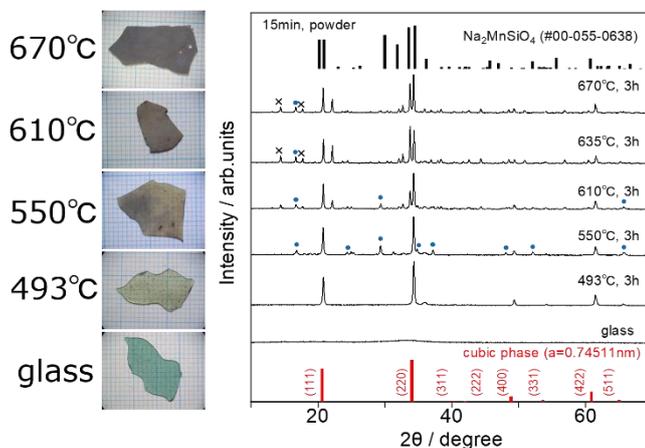


図 1 33.3Na₂O-16.6MnO-16.6FeO-33.3SiO₂ 結晶化ガラスの外観と X 線回折パターン

ていることが分かった。

(2) リン酸鉄ナトリウムおよびリン酸マンガンナトリウム 2 成分系ガラスの光学特性とレーザー誘起結晶化

$\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ の M は 2 価の陽イオンとなるが、これをマンガンで置換した $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ガラスの結晶化においては、異なる 2 つの構造多型が熱処理温度に依存して選択的に形成することを明らかにしている。先行研究においてガラス転移温度以上で熱処理した試料においては層状型 $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ が形成し、さらに高温で $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ と同構造の $\beta\text{-Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ に相変化する。部分的に鉄を置換した $\text{Na}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ においては $x=0.25$ までは層状型結晶が形成する熱処理温度領域が存在する。一方で、これらのガラス中の鉄およびマンガニオンの価数状態は 2 価が支配的で、赤外領域に強い光吸収を有し、レーザーによる局所加熱で結晶化が期待できる。異なる構造多型が形成するガラス系での急加熱、急冷却による結晶化は非常に興味深い。そこで $\text{Na}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ ガラスへのレーザー照射を行った。

図 2 には $\text{Na}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ガラスの光吸収スペクトルを示す。酸化鉄の含有量の増大に伴って赤外域に 2 つのブロードな吸収帯を確認することができる。いずれも 2 価の鉄イオンに由来する光吸収で、波長 $1 \mu\text{m}$ に存在する吸収は 8 面体サイト (6 配位) の Fe^{2+} イオンで、 $2 \mu\text{m}$ にある吸収は 4 面体サイト (4 配位) の Fe^{2+} イオンに帰属される [4]。

図 3 には各出力におけるレーザー照射部の偏光顕微鏡写真を示す。0.73W 以上で結晶化を確認したが、0.76W 以上ではさらにモルフォロジーの異なる結晶が形成した。図 4 には同部位の顕微ラマン分光スペクトルを示す。ラマン分光の解析によって前者は層状型そして後者は β 型のスペクトルと類似していることから、レーザー照射で形成する初相は層状型構造であり、高出力による温度上昇で β 相に変化することを明らかにした。したがって、レーザー照射の強度に応じて相を選択できることを示唆している。我々はさらに、レーザー光の走査によって連続的に結晶成長を続け、1 次元のマイクロパターンを形成した。図 5 には走査速度 $5 \mu\text{m/s}$ で作成したラインパターンを示す。一様なレタデーションは結晶の配向を示唆するものである。これまで LiNbO_3 などの非線形光学結晶のマイクロパターンの形成は報告しているが、二次電池の活物質で配向に成功したのは本研究が初である。活物質にはアルカリイオンの伝導に異方性がある材料もあり、配向のエンジニアリングは今後重要になると考えている。容易に結晶配向を誘起できる手法として結晶化ガラスとレーザー誘起局所加熱は有効な手法である。

本研究の成果は、遷移金属を含有するガラスの結晶化によって誘起される機能性が新たなブレークスルーをもたらす可能性があることを明確にするものである。特にレーザーによる結晶化は、低閾値での加工が容易であることから、我々が進めている全固体電池の創製に資するプロセスであることも興味深く今後の展開が非常に楽しみである。

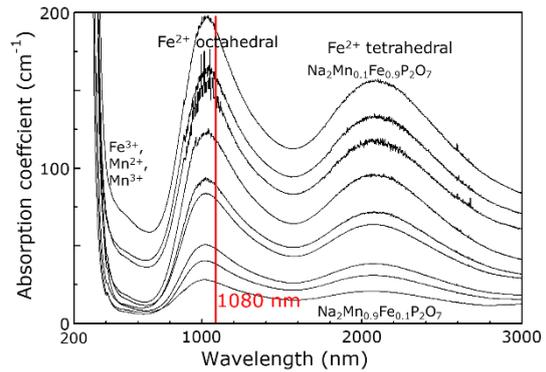


図 2 $\text{Na}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ガラスの光吸収スペクトル

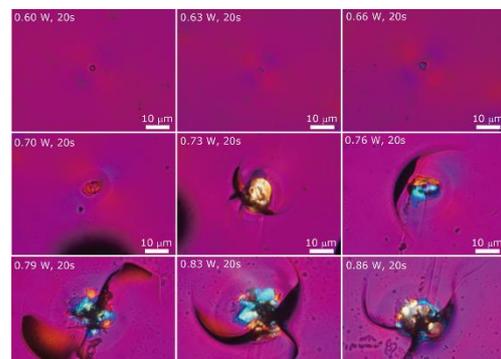


図 3 レーザー照射によって結晶化した部位の偏光顕微鏡像

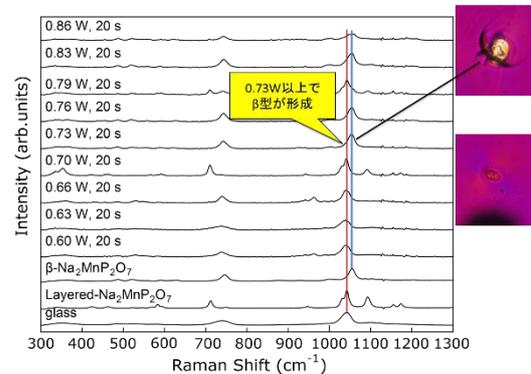


図 4 レーザー照射部の顕微ラマン散乱スペクトル

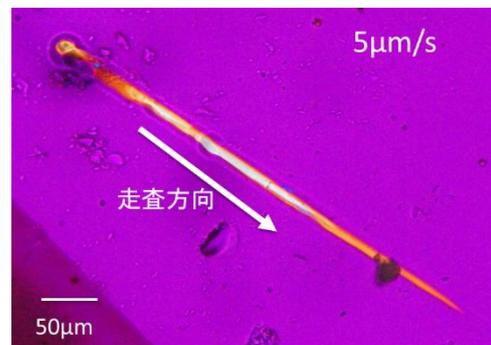


図 5 レーザー照射によって作製したラインパターン

参考文献

- [1] M. TERASAWA, T. HONMA, T. KOMATSU, Formation of transparent glass-ceramics including thermodynamically metastable cubic phase in $\text{Na}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_4$ glass, *J. Ceram. Soc. Japan.* 126 (2018) 421-423.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.18050>.
- [2] M. Tanabe, T. Honma, T. Komatsu, Unique crystallization behavior of sodium manganese pyrophosphate $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ glass and its electrochemical properties, *J. Asian Ceram. Soc.* 5 (2017) 209-215.
<https://doi.org/10.1016/j.jascer.2017.04.009>.
- [3] C. Akatsuka, T. Honma, T. Komatsu, Surface crystallization tendency of $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ glass, *J. Ceram. Soc. Japan.* 126 (2018) 563-567.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.18040>.
- [4] T. Honma, Y. Kumagai, T. Komatsu, Phase selective crystallization of $\text{Na}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ glass by laser irradiation, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 11 (2020) 112-119. <https://doi.org/10.1111/ijag.14102>.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kenji Shinozaki, Hiroki Tsuchiya, Tsuyoshi Honma, Koji Ohara, Hirokazu Masai, Toshiaki Ina, Takayuki Komatsu	4. 巻 32
2. 論文標題 Structural origin of high-density Gd ₂ O ₃ -MoO ₃ -B ₂ O ₃ glass and low-density Gd ₂ (MoO ₄) ₃ crystal: a study conducted using high-energy x-ray diffraction and EXAFS at high temperatures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 55705
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ab4e64	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuyoshi Honma, Yu Kumagai, Takayuki Komatsu	4. 巻 11
2. 論文標題 Phase selective crystallization of Na ₂ Mn _{0.9} Fe _{0.1} P ₂ O ₇ glass by laser irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Applied Glass Science	6. 最初と最後の頁 112-119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/ijag.14102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiratsuka Masafumi, Honma Tsuyoshi, Komatsu Takayuki	4. 巻 2
2. 論文標題 Laser induced modification and external pressureless joining Na ₂ FeP ₂ O ₇ on solid electrolyte	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Ceramic Engineering & Science	6. 最初と最後の頁 332 ~ 341
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ces2.10072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計25件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 平塚 雅史, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 レーザー局所加熱による酸化物系結晶化ガラス全固体電池の創製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 新村 和人, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 ビスマス鉄ケイ酸塩ガラスによるナトリウムイオン電池負極の創製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 池原 海斗, 本間 剛, 小松 高行, 篠崎 健二
2. 発表標題 メカノケミカル(MC)法によるGd ₂ O ₃ -MoO ₃ 系ガラスの作製と結晶化挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 冀 咏錚, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 Na ₂ FexNi _{1-x} P ₂ O ₇ 結晶化ガラスとNaPO ₃ ガラスとの複合化
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平塚 雅史, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 レーザー照射によるNa ₂ FeP ₂ O ₇ のガラス化と固体電解質への接合
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本間 剛, 飯野 颯真, 小松 高行
2. 発表標題 Na ₂ MgP ₂ O ₇ -Na ₂ FeP ₂ O ₇ 擬 2 成分系ガラスの結晶化
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yongzheng Ji, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Crystallization of the Na ₂ FexNi _{1-x} P ₂ O ₇ glass and ability of cathode for sodium ion batteries
3. 学会等名 44th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites(ICACC2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masafumi Hiratsuka, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Laser-induced structural modification of Na ₂ FeP ₂ O ₇ glass-ceramics for all-solid-state sodium ion battery
3. 学会等名 44th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites(ICACC2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tsuyoshi Honma, Hideo Yamauchi, Junichi Ikejiri, Fumio Sato, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Electrochemical properties of Na ₂ FeP ₂ O ₇ glass-ceramic cathode in all-solid-state battery
3. 学会等名 44th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites(ICACC2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本間 剛, 寺澤 みゆり, 陳 天昊, 古川 達人, 小松高行
2. 発表標題 Na ₂ MSiO ₄ ガラスの結晶化と電気伝導性
3. 学会等名 第60回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平塚 雅史, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 レーザー照射によるNa ₂ FeP ₂ O ₇ のガラス化と固体電解質への接合
3. 学会等名 第60回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池尻 純一, 山内 英郎, 角田 啓, 田中 歩, 佐藤 史雄, 坂本 太地, 池内 勇太, 柳田 昌宏, 本間 剛
2. 発表標題 全固体Naイオン二次電池の高出力化
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本間 剛, 山内 英郎, 池尻 純一, 佐藤 史雄, 小松 高行
2. 発表標題 酸化物全固体電池におけるNa ₂ FeP ₂ O ₇ 結晶化ガラス正極の電気化学特性
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 新村 和人, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 ビスマス鉄ケイ酸塩ガラスによるナトリウムイオン電池負極の創製
3. 学会等名 令和元年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯野 颯真, 本間 剛, 小松高行
2. 発表標題 Na ₂ MgP ₂ O ₇ -Na ₂ FeP ₂ O ₇ 擬2成分系ガラスの結晶化挙動
3. 学会等名 令和元年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 陳 天昊, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 Na ₂ O-MgO-SiO ₂ 系ガラスの結晶化と電気伝導性
3. 学会等名 令和元年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tsuyoshi Honma, Miyuri Terasawa, Tatsuto Furukawa, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Crystallization behavior of Na ₂ MSiO ₄ (M=Mn, Fe) glass
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masafumi Hiratsuka, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Preparation of oxide glass-ceramic derived all-solid-state battery by laser irradiation
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本間 剛, 寺澤 みゆり, 小松 高行
2. 発表標題 Na ₂ MSiO ₄ ガラスの結晶化挙動
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本間剛
2. 発表標題 酸化物系ガラスセラミックスによるナトリウムイオン全固体電池
3. 学会等名 第108回 新電池構想部会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Oxide glass-ceramics for all-solid state Na ion batteries
3. 学会等名 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT-2) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 角田啓, 池尻純一, 山内英郎, 佐藤史雄, 坂本太地, 池内勇太, 柳田昌宏, 本間剛
2. 発表標題 全固体Naイオン二次電池の結晶構造解析によるサイクル特性調査
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部 第14回 学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tsuyoshi Honma, Miyuri Terasawa, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Optically Transparent glass-ceramics in the system Na ₂ O-FeO-MnO-SiO ₂
3. 学会等名 25th International Congress on Glass (ICG2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Miyuri Terasawa, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Crystallization mechanism and electrical properties of Na ₂ O-FeO-MnO-SiO ₂ glass
3. 学会等名 25th International Congress on Glass (ICG2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masafumi Hiratsuka, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Laser-induced structural modification in Na ₂ FeP ₂ O ₇ glass-ceramics
3. 学会等名 25th International Congress on Glass (ICG2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

長岡技術科学大学 機能ガラス工学研究室
<https://mst.nagaokaut.ac.jp/amorph>
Google scholar
<https://scholar.google.com/citations?user=vxIFkKEAAAAJ>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------