

一般セッション(口頭講演) | 16 非晶質・微結晶：16.1 基礎物性・評価・プロセス・デバイス

■ 2023年9月22日(金) 13:30 ~ 16:15 | 会 C401 (国際交流会館)

[22p-C401-1~10] 16.1 基礎物性・評価・プロセス・デバイス

篠崎 健二(産総研)、岸 哲生(東工大)

13:30 ~ 13:45

[22p-C401-1] グラファイトの層間化学反応を利用したグラファイトナノシートの作製

○(M1)白木 秀岳¹、安達 裕²、内野 隆司¹ (1.神戸大理、2.物質・材料研)

◆ 奨励賞エントリー

13:45 ~ 14:00

[22p-C401-2] 巨視的位相コヒーレンスを示す超伝導ナノ複合体の界面及び磁束構造観察

○中明 育¹、櫻井 敬博¹、太田 仁¹、瀬戸 雄介²、大井 修一³、立木 実³、有沢 俊一³、幾原 雄一⁴、近藤 隼⁴、内野 隆司¹ (1.神戸大、2.大阪公立大、3.NIMS、4.東京大)

◆ 奨励賞エントリー

14:00 ~ 14:15

[22p-C401-3] 六方晶窒化ホウ素の層間酸塩基反応を用いた剥離膜の作製と発光特性

○(M2)三嶋 里奈¹、安達 裕²、瀬川 浩代²、内野 隆司¹ (1.神戸大理、2.物質材料・研究機構)

14:15 ~ 14:30

[22p-C401-4] 発光性乱層窒化ホウ素の作製

○(M1)前田 楓太¹、内野 隆司¹ (1.神戸大理)

◆ 奨励賞エントリー

14:30 ~ 14:45

[22p-C401-5] Fe_3O_4 ドーピングで実現する電子伝導性 Bi_2O_3 - B_2O_3 ガラス

○光井 和輝¹、フゾンシュ²、半沢 幸太³、片瀬 貴義²、平松 秀典^{2,3}、斎藤 全^{1,4} (1.愛媛大理工、2.東工大元素MDXセ、3.東工大フロンティア研、4.東工大CRP)

15:00 ~ 15:15

[22p-C401-6] 新規含ホウ素アルカリソーダライト $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ のリチウムイオン伝導性結晶化ガラス

○梶原 浩一¹、有馬 秀哉¹、手塚 直人¹、石島 政直¹、金村 聖志¹ (1.都立大)

15:15 ~ 15:30

[22p-C401-7] Na_2O - ZrO_2 - P_2O_5 - SiO_2 ガラスの構造と結晶化メカニズム

榮田 健人¹、○篠崎 健二^{1,2}、橘田 晃宜²、助永 壮平³、本間 剛⁴ (1.阪大工、2.産総研、3.東北大、4.長岡技科大)

◆ 奨励賞エントリー

15:30 ~ 15:45

[22p-C401-8] 銅ビスマスケイ酸塩結晶化ガラスの創製

○(M1)黒岩 愛帆¹、本間 剛¹、大幸 裕介² (1.長岡技術科学大学、2.名古屋工業大学)

◆奨励賞エントリー

15:45 ~ 16:00

[22p-C401-9] レーザー照射によるスズ鉄ケイ酸ナトリウムガラスの緻密化および固体電解質への接合

○(D)佐藤 史隆¹、本間 剛¹ (1.長岡技大)

◆奨励賞エントリー ◆英語発表

16:00 ~ 16:15

[22p-C401-10] Amorphization of Bismuth Phosphate using mechano-chemical method

○(M2)Debrina Anne Karunagaren¹, Tsuyoshi Honma¹ (1.Nagaoka Univ of Tech.)

グラファイトの層間化学反応を利用したグラファイトナノシートの作製

Preparation of graphite nanosheet using intralayer chemical reactions of graphite

神戸大理¹, 物質・材料研究機構², ○(M1)白木 秀岳¹, 安達 裕², 内野 隆司¹

Kobe Univ.¹, NIMS², ○Hodaka Shiraki¹, Yutaka Adachi², Takashi Uchino¹

E-mail: 234s210s@stu.kobe-u.ac.jp

【序論】グラファイトはファンデルワールス力により弱く相互作用した二次元層の集積体であるため、酸化反応によりその層間に様々なイオンや分子を挿入することができる。このようにして得られた化合物はグラファイト層状化合物 (GIC) と呼ばれ学術、応用の観点から数多くの研究がなされてきた[1]。しかし、近年グラファイトとブレンステッド酸の混合物の加熱により GIC が非酸化条件で作製可能であると報告された[2]。また近年、我々の研究グループは、六方晶窒化ホウ素 (h-BN) 粉末と H_2SO_4 との反応により作製した h-BN / H_2SO_4 層間化合物を NH_3 の気相と反応させることで層間で $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 結晶が配向生成し、その結果 h-BN シートの剥離が進行することを報告した [3]。そこで本研究では、これらの手法を応用し、グラファイト/ブレンステッド酸層間化合物を作製し、層間での酸・塩基中和反応を利用することでグラファイトナノシートを作製した。また、得られたグラファイトナノシートの発光特性を調べた。

【実験】粒径 $44\mu\text{m}$ のグラファイト粉末と 95% H_2SO_4 及び 85% H_3PO_4 の混合懸濁液をオートクレーブを用いて 200°C で 24 時間加熱して層間化合物を作製した。加熱後の懸濁液に NaHCO_3 水溶液を反応させ、遠心分離を行いその上澄み液を分離した。上澄み液を 1-ペンタノールで溶媒抽出した後、Si 基板に滴下し、乾燥後の試料の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を観測した。また、得られた溶媒層を濃縮し、その発光スペクトルを測定した。

【結果と考察】酸として H_3PO_4 を用いて作製した試料の AFM 画像を Figure 1. に示す。厚みが $1.5\sim 6.0\text{nm}$ 、幅が数百 nm のシートが多数観測された。単層グラフェンの厚みが 0.3nm であることから、 $5\sim 20$ 層程度のグラファイトナノシートが剥離されたと考えられる。Figure 2. に溶媒抽出層の発光及び発光励起 (PL-PLE) スペクトルを示す。用いた酸に依存せず約 0.16eV の間隔で複数のフォノンサイドバンドを伴う発光が観測された。この結果は、観察された発光がグラファイトナノシートに固有の発光種に由来することを示唆している。

【参考文献】

- [1] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *J. Adv. Phys.* **51**, 1 (2002).
- [2] N. I. Kovtyukhova, *et al. Nat. Chem.* **6**, 957 (2014).
- [3] T. Tsujimura and T. Uchino *ACS Omega* **6**, 6482 (2021).

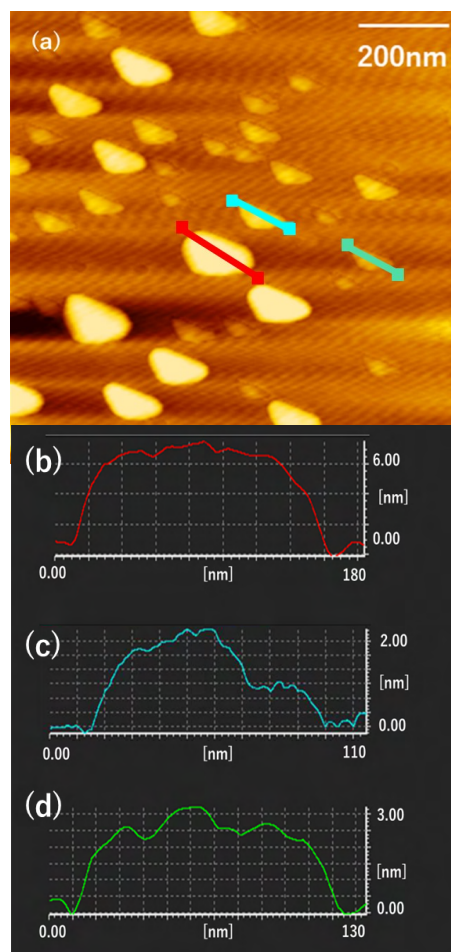


Figure 1.(a) AFM images of extracted solvent dried on a Si substrate. (b), (c) and (d) are cross-sectional profiles of red, blue and green lines, respectively, in (a).

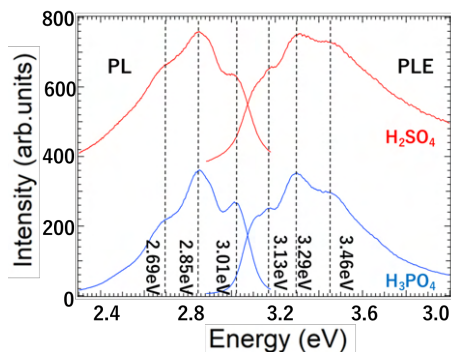


Figure 2. Photoluminescence (PL) and Photoluminescence excitation (PLE) spectra of graphite nanosheet dispersed in the concentrated solvent. Excitation and monitor energies for the PL and PLE spectra are 3.26 and 2.82eV , respectively.

巨視的位相コヒーレンスを示す超伝導ナノ複合体の 界面及び磁束構造観察

Observation of interface and magnetic flux structure of superconducting nanocomposites showing macroscopic phase coherences

神戸大¹, 大阪公立大², NIMS³, 東京大⁴ ○中明育¹, 櫻井敬博¹, 太田仁¹・瀬戸雄介²,
大井修一³, 立木実³, 有沢俊一³, 幾原雄一⁴, 近藤隼⁴, 内野隆司¹

Kobe Univ.¹, Osaka Metropolitan Univ.², NIMS³, Tokyo Univ.⁴, ○Iku Nakaaki¹, Takahiro
Sakurai¹, Ohta Hitoshi¹, Yusuke Seto², Ooi Shuichi³, Tachiki Minoru³, Arisawa Shunichi³,
Yuichi Ikuhara⁴, Shun Kondo⁴, Takashi Uchino¹

E-mail: 227s217s@stu.kobe-u.ac.jp

【序論】常伝導/超伝導体ヘテロ構造における近接効果は、常伝導相が超伝導体の性質を帯びるという興味深い現象である。近年、我々の研究グループは、 MgB_2 (超伝導体) が常伝導相 Mg/MgO 中にフラクタル的に分散したナノ複合体が、 MgB_2 の体積分率がパーコレーション閾値 (約 30 vol%) 以下であってもバルクの超伝導を示すことを報告した[1]。これは、クリーンな界面及び MgB_2 のフラクタル分布を介した超伝導近接効果により、 MgB_2 の位相情報が系全体に伝達され得ることを示している。そこで、本研究では、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いて試料表面の元素分布を観察すると共に、環状明視野走査透過顕微鏡 (ABF-STEM) 及び高角散乱環状暗視野視野走査透過顕微鏡 (HAADF-STEM) を用いて MgO/MgB_2 界面の状態を原子レベルで観測した。また、走査 SQUID 顕微鏡 (SSM) 観察及び磁気光学 (MO) イメージングにより、常伝導相領域に誘起された超伝導磁束構造を詳細に調べた。

【実験】文献[1]に従い、 Mg 、 B_2O_3 の粉末をモル比 5 : 1 で混合した粉末を Ar ガス雰囲気下、700 °C で 6 時間加熱したのち、放電プラズマ焼結 (SPS) を行った。SPS 試料の XRD 測定及びリートベルト解析の結果、試料中の Mg は数 wt% であり、 MgO が 80 wt% 程度、 MgB_2 が 20 wt% 程度であった。

【結果と考察】STEM/EDX 測定より、 MgO 領域の合間に MgB_2 がフラクタル的に分散していることが確認された (Fig. 1)。また、同一試料を異なる場所で測定した ABF-STEM 像を Fig. 2 に示す。結晶の方位に関わらず、 MgO/MgB_2 界面が、 MgB_2 側の界面の末端を B 原子として、原子レベルでクリーンな接合界面を形成していることが分かった。さらに本試料は、超伝導転移及び完全反磁性 ($4\pi M/H = -1$) をそれぞれ 38 K、36 K で示すことを確認している (Fig. 3)。発表では、SSM 観察及び MO イメージングの結果も踏まえ、本超伝導ナノ複合体中の巨視的位相コヒーレンス形成の起源について考察する。

[1] T. Uchino, N. Teramachi, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **101**, 035146 (2020).

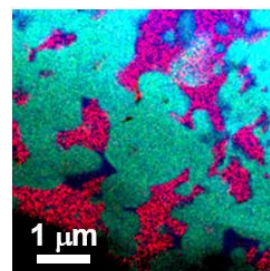


Fig. 1. STEM/EDX image of the sample. Blue : Mg, green : O, red : B.

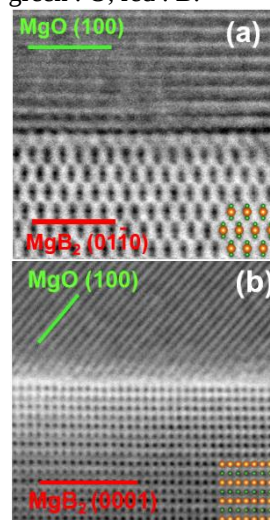


Fig. 2. ABF-STEM image of the sample. Orange spere: Mg, green sphere: B.

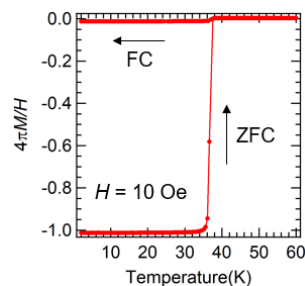


Fig. 3. Temperature dependence of magnetic susceptibility $4\pi M/H$.

六方晶窒化ホウ素の層間酸塩基反応を用いた 剥離膜の作製と発光特性

Preparation and luminescent properties of

exfoliated hexagonal boron nitride films using intralayer acid-base reaction

神戸大理¹, 物質材料・研究機構² ○(M1)三嶋 里奈¹, 安達 裕², 瀬川 浩代², 内野 隆司¹

Kobe Univ.¹, NIMS², ○Rina Mishima¹, Yutaka Adachi², Hiroyo Segawa², Takashi Uchino¹

E-mail: 228s225s@stu.kobe-u.ac.jp

【緒言】h-BN の剥離によって作製される h-BN ナノシートは新しい物性発現の場として期待される。これまで h-BN ナノシートの作製には超音波処理や酸化処理などが主に用いられてきたが[1], これらの方法では h-BN が破碎されてしまい, 大きい剥離膜が得られないことが課題であった。近年, 我々の研究グループは, h-BN / H₂SO₄ 層間化合物に NH₃ ガスを反応させることで層内で酸塩基反応が進行し配向した(NH₄)₂SO₄ 結晶が成長することを報告した[2]。本研究では, この手法を活用して新たな h-BN 剥離技術を開発することを目的として実験を行った。

【実験】h-BN / H₂SO₄ 層間化合物を得るため, h-BN 粉末 (高純度化学研究所) と H₂SO₄ (富士フィルム和光純薬, 97%) の混合液をオートクレーブ中で 200℃で 400 - 500 時間加熱した。次に, h-BN 層を剥離させるため, この溶液に NaHCO₃ (富士フィルム和光純薬, 99.5 - 100.3%) 水溶液を加え, 遠心分離にかけて上澄み液を分離した。さらに, この上澄み液を 1-ペンタノールを用いて溶媒抽出することで h-BN 剥離膜を選択的に分離した。溶媒抽出によって得られた油層を Si 基板上に滴下し自然乾燥させた。

【結果と考察】基板上に h-BN 剥離膜が堆積していることを確認するため, AFM 測定を行った。Fig. 1 より, h-BN 剥離膜と思われる厚み約 2nm, 幅約 2μm の膜の存在が確認できた。h-BN の層間距離は 0.33nm であるため, ここで得られた h-BN 剥離膜は 5 - 6 層程度が積層したものだと考えられる。また, 遠心分離後に得られた上澄み液及び溶媒抽出液 (いずれも無色透明) に 405nm のレーザー光を当てると, 発光を伴うチンダル現象により青～緑色の光の筋が観察された (Fig. 2, 挿入図)。したがって, これらの溶液には可視発光を示す剥離 h-BN 膜がコロイド状に分散していると考えられる。これらの溶液の発光 (PL) 及び発光励起 (PLE) スペクトルを粉末 h-BN の測定結果と共に Fig. 2 に示す。いずれの試料からも構造を有した発光スペクトルが確認できた。ただし, 溶液の発光スペクトルは h-BN 粉末の発光よりスペクトル幅が広く, 発光エネルギー域は可視領域のほぼ全域にわたることがわかった (Fig. 2)。溶媒抽出後の油層の発光減衰測定の結果を Fig. 3 に示す。

$$I(t) = A_1 \exp(-\frac{t}{\tau_1}) + A_2 \exp(-\frac{t}{\tau_2}) + A_3 \exp(-\frac{t}{\tau_3}) \quad (1)$$

式(1)でフィッティングした結果, 剥離膜の発光は $\tau_1 = 0.40$, $\tau_2 = 1.77$, $\tau_3 = 9.10$ ns の比較的速い発光減衰時定数を有することがわかった。

【参考文献】

- [1] C. Gautam and S. Chelliah, *RSC Adv.*, **11**, 31284-31327 (2021).
[2] T. Tsujimura and T. Uchino, *ACS Omega*, **6**, 6482-6487 (2021).

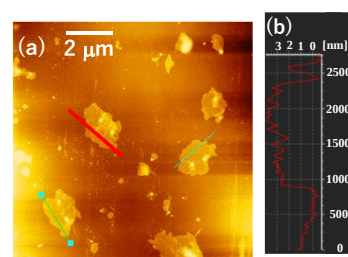


Fig. 1. (a) AFM image of the sample on Si substrate. (b) The line profile along the red line.

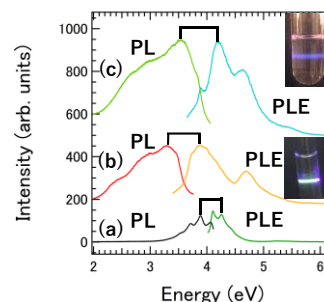


Fig. 2. PL and PLE spectra of (a) the h-BN powder and the supernatant fluid, (b) before and (c) after solvent extraction. Inset is Tyndall effect for each solution under irradiation of 405 nm laser light.

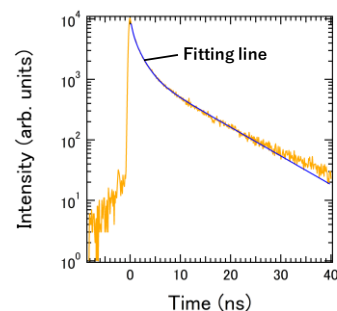


Fig. 3. PL decay curves of the sample after solvent extraction under excitation of fs-laser pulses ($\lambda_{\text{exc}} = 332$ nm).

発光性乱層窒化ホウ素の作製

Preparation of luminescent turbostratic boron nitride based on preparation conditions.

神戸大理¹, ○(M1)前田 楓太¹,内野 隆司¹Kobe Univ.¹ ○Futa Maeda¹, Takashi Uchino¹

E-mail: 231s220s@stu.kobe-u.ac.jp

【序論】六方晶窒化ホウ素 (h-BN) はグラファイトと同様の2次元層状構造を有している。さらに h-BN は欠陥由来の強い紫外、可視発光を示すことが知られている[1]。近年、我々の研究グループは、六方晶窒化ホウ素の欠陥発光とその化学的な起源について報告した[2]。一方、窒化ホウ素には、h-BN 以外にも、層間の積層状態が乱れた乱層窒化ホウ素 (turbostratic BN, 以下 t-BN と略す) も存在する[3]。しかし、その発光特性については十分に明らかになっていない。そこで本研究では、様々なホウ素源・窒素源を用いて t-BN を作製し、試料の作製条件が及ぼす、結晶性、発光特性への影響を調べた。

【実験】t-BN は文献[3,4]を参考に、ホウ素源として B_2O_3 , H_3BO_3 , 窒素源として塩酸 Guanidinium, 尿素, メラミンを用い作製した。所定のモル比のホウ素源と窒素源を水中で混合・攪拌し、水を蒸発させることでそれぞれが均一に分散した混合粉体を得た。この混合粉体を N_2 ガス下で 800-900°C まで2時間で昇温し、2時間加熱し、その試料の XRD パターン及び発光スペクトルを測定した。一部の試料については大気中、600-700°C まで1時間で昇温し、1時間加熱した後の XRD パターン及び発光スペクトルも測定した。

【結果と考察】Fig. 1 に今回作製した試料と市販の h-BN 試料 (高純度化学研究所, 粒径 $10\mu m$) の XRD パターンを示す。h-BN では規則正しい二次元層状構造に由来する一連の鋭敏な回折ピークが現れているのに対し、今回作製した試料からは (00 l) 及び (hk) 反射に由来するブロードな回折しか観測されなかった。この結果より、今回作製した試料はいずれも乱れた積層構造を有する t-BN であることが確認できた。Fig. 2 に合成試料の発光 (PL), 発光励起 (PLE) スペクトルを示す。最も発光強度の大きい試料はホウ素源として B_2O_3 , 窒素源として塩酸 Guanidinium を用い N_2 ガス下 900°C で加熱し、作製した試料であることが分かった。いずれの試料でも約 350nm にピークを持つブロードな発光が観測された。一般に、h-BN を大気加熱することで発光強度が増大する[2]。大気加熱による発光強度の増大が今回作製した t-BN でも観測されるかどうかを確認するため B_2O_3 と塩酸 Guanidinium から作製した試料を、600°C, 700°C 大気加熱した。Fig. 3 によると大気加熱によって試料の XRD パターンはほとんど変化しなかった。発光強度は 700°C の大気加熱により2倍以上に増加することが分かった (Fig. 4)。また、同試料の発光内部 (外部) 量子効率を測定したところほぼ 50% (30%) であることが分かった。

【参考文献】

- [1] L. Museur, L. Feldbach, and E. Kanaev, *Phys. Rev.* **78**, 155204 (2008).
- [2] E. Tsushima, T. Tsujimura, and T. Uchino, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 031903 (2018).
- [3] J. Thomas, N. Weston, T. Connor, *J Am. Chem. Soc.* **84**, 4619 (1963).
- [4] W. Lei, *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 1777 (2013).

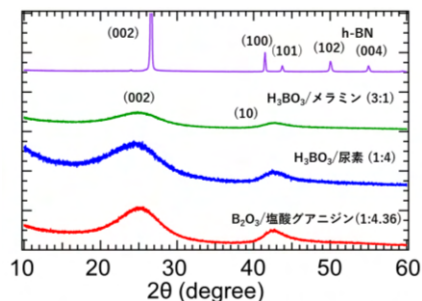


Fig. 1. XRD patterns of the commercial h-BN powder (particle size $10\mu m$) and the t-BN powders prepared from different raw materials.

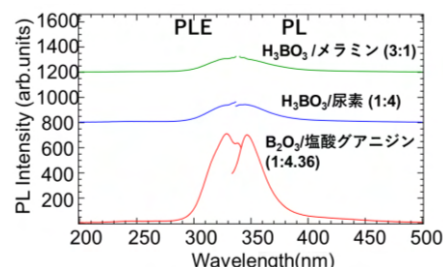


Fig. 2. PL and PLE spectra of the t-BN powders.

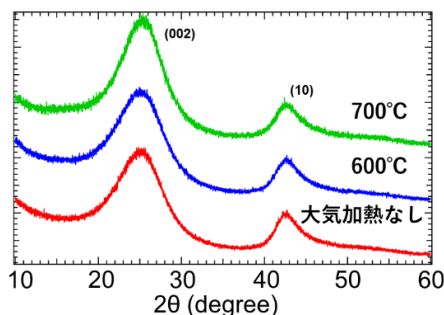


Fig. 3. Changes in the XRD patterns of t-BN powders synthesized from boron oxide/guanidine hydrochloride.

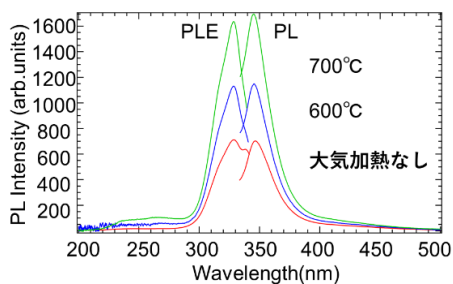


Fig. 4. Changes in the PL and PLE spectra of as-prepared and air annealed samples synthesized from boron oxide/guanidine hydrochloride.

Fe₃O₄ ドーピングで実現する電子伝導性 Bi₂O₃–B₂O₃ ガラス

Electronically conductive Bi₂O₃–B₂O₃ glasses by Fe₃O₄ doping

愛媛大理工¹, 東工大元素 MDX セ², 東工大フロンティア研³, 東工大 CRP⁴,

○光井 和輝¹, フ ソンシュ², 半沢 幸太³, 片瀬 貴義², 平松 秀典^{2,3}, 斎藤 全^{1,4}

Ehime Univ.¹, MDX ES Tokyo Tech.², MSL Tokyo Tech.³, MSL CRP Tokyo Tech.⁴,

°Kazuki Mitsui¹, Zhongxu Hu², Kota Hanzawa³, Takayoshi Katase², Hidenori Hiramatsu^{2,3},

Akira Saitoh^{1,4}

E-mail: k814001x@mails.cc.ehime-u.ac.jp

アモルファス IGZO (InGaO₃(ZnO)₄ からなる化合物) は非晶質物質でドーピングが実現した数少ない例[1]であり、室温において移動度 10 cm²/(V·s)を示す n 型半導体である[1]。一方、酸化物ガラスでは、遷移金属酸化物を多量に含み、電子をキャリアとする V₂O₅–P₂O₅ ガラス[2]や CdO–GeO₂[3]が報告されており、電子伝導メカニズムは、前者はホッピング伝導[2]、後者はバンド伝導である[3]。しかしながら、酸化物結晶とは異なり、電気伝導性酸化物ガラスでは、アモルファス構造に起因する局在準位が存在し、試料が高抵抗であるために、信頼できる導電率および移動度は得られていない[2, 4, 5]。

我々は、急冷凝固法によって、アンドープおよび Fe₃O₄ をドーピングした Bi₂O₃–B₂O₃ ガラス (組成: xFe₃O₄–(55–x)Bi₂O₃–45B₂O₃, x = 0–10 mol%) を作製した。ホール移動度、キャリア密度、キャリアの種類を求めるために、ホール起電圧とゼーベック係数の温度依存性について、室温から 400°C の範囲で測定した。

図 1 に、xFe₃O₄–(55–x)Bi₂O₃–45B₂O₃ ガラス (x = 0–10) の直流導電率の温度依存性を示す。アレニウス則にしたがった、熱活性化型の電気伝導を示している。高濃度にドーピングされた試料 (x = 10) では、400°C における導電率は 4.4×10^{-4} S/cm であった。同温度では、試料と 4 端子電極におよぼす熱の影響はなかった。

高濃度ドーピングした試料 (x = 10) に対して、400°C 未満では信頼性のあるホール起電圧は得られなかった。しかし、400°C におけるホール移動度は 1.3×10^{-1} cm²/(V·s) であり、キャリア密度は 5.8×10^{15} cm⁻³ であった。ホール係数とゼーベック係数の符号はともに負で、キャリアは電子である。

我々が知る限り、10Fe₃O₄–45Bi₂O₃–45B₂O₃ ガラスは、ユビキタス元素から成る酸化物ガラスで最も大きい導電率を示す。その電子伝導メカニズムについて、Fe₃O₄ (Fe²⁺, Fe³⁺) を高濃度にドーピングすることでキャリアが発生し、ホッピング伝導、あるいは Bi³⁺ の 6s 軌道が一部寄与した伝導帯への熱励起によって非局在化されたモデルを提案する。実験に裏付けられた電子伝導メカニズムは、従来とは全く異なった新しいモデルである。[参考文献] [1] Nomura *et al.*, Nature, **432**, 488 (2004). [2] Denton *et al.*, Nature, **173**, 1030 (1954). [3] Narushima *et al.*, Phys. Rev. B, **66**, 035203 (2002). [4] Qiu *et al.*, Mater. Chem. Phys., **58**, 243 (1999). [5] Ahlawat *et al.*, Physica B, **482**, 58 (2016).

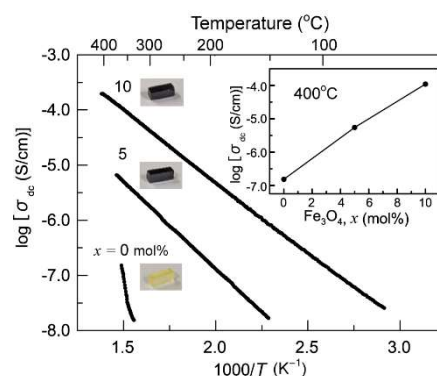


Fig. 1. Dc conductivities of the xFe₃O₄–(55–x)Bi₂O₃–45B₂O₃ glasses for x = 0–10 mol% as functions of reciprocal (bottom axis) and measurement (top axis) temperatures. An inset shows the dependence of the dc conductivity against the Fe₃O₄ concentration measured at 400°C. The macroscopic appearance of the sample is also inserted.

新規含ホウ素アルカリソーダライト $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ の リチウムイオン伝導性結晶化ガラス

Lithium-ion-conducting glass-ceramics of

a new boron-containing alkali sodalite $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$

都立大 ○梶原 浩一, 有馬 秀哉, 手塚 直人, 石島 政直, 金村 聖志

TMU ○Koichi Kajihara, Hidechika Arima, Naoto Tezuka,

Masanao Ishijima, Kiyoshi Kanamura

E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

緒言 固体電解質は全固体リチウム二次電池の主要材料であるが、高い伝導度、広い電位窓、化学安定性を兼ね備えたものは少なく、材料探索の重要性は高い。筆者らは、リチウムボラサイト $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ の結晶化ガラス合成 [1]、新規物質 $\text{Li}_4\text{B}_4\text{M}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) の発見 [2] と $\text{Li}_4\text{B}_4\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ 系結晶化ガラス電解質を用いた固体リチウム金属二次電池の動作 [3] を報告してきた。今回、ボラサイト同様の包接化合物である新規リチウムソーダライト $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ の発見と評価 [4] について報告する。

実験 Li_2CO_3 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 LiCl をモル比 3.2 : 3 : 6 : 3.2 (B と Si の物質量の総和: 60 mmol) で混合し、アルミナるつぽで覆った白金るつぽ中で 1150°C で 30 分間熔融後急冷して前駆体ガラスを得、さらに熱処理して結晶化させた。得られた試料の粉末 X 線回折測定と Li-Au 合金電極を用いた直流リチウムイオン伝導度測定を行った。

結果と考察 Fig. 1 に 600°C で 3 時間熱処理した結晶化ガラスの Rietveld 解析 [5] の結果を示す。筆者らの知る限り B が骨格主要元素である初のアルカリソーダライト $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ (空間群 $P\bar{4}3n$ 、 $a = 7.8856(1) \text{ \AA}$) を主相、 Li_2SiO_3 を不純物相とした構造モデルで良好に収束 ($S = 1.18$) した。 $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ の重量分率は 92%、結晶化ガラスの結晶化度は $\sim 87\%$ 、相対密度は $\sim 98\%$ であった。

Fig. 2 に直流分極試験の結果を示す。試料は金属 Li への還元耐性を有し、 550°C 、 600°C で熱処理した試料の 60°C での直流リチウムイオン伝導度はそれぞれ $\sim 1.5 \times 10^{-6}$ 、 $\sim 2.3 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ であり、既報のリチウムソーダライト $\text{Li}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ の圧粉体の交流伝導度 (300°C で $1.6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ [6]) を大きく上回った。結晶化ガラスの緻密性が良く、粒界抵抗が低減できたためと考えられる。

[1] N. Tezuka, Y. Okawa, K. Kajihara, K. Kanamura, J. Ceram. Soc. Jpn. **125**, 348 (2017).

[2] K. Kajihara, N. Tezuka, M. Shoji, J. Wakasugi, H. Munakata, K. Kanamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **90**, 1279 (2017).

[3] M. Saito, H. Arima, M. Shoji, Y. Kizuki, H. Munakata, K. Kanamura, K. Kajihara, J. Electrochem. Soc. **168**, 040524 (2021).

[4] H. Arima, N. Tezuka, M. Ishijima, K. Kanamura, K. Kajihara, J. Ceram. Soc. Jpn. **131**, in press (2023).

[5] F. Izumi, K. Momma, Diffus. De. B. Solid State Phenom. **130**, 15 (2007).

[6] G. Kelemen, W. Lortz, G. Schön, J. Mater. Sci. **24**, 333 (1989).

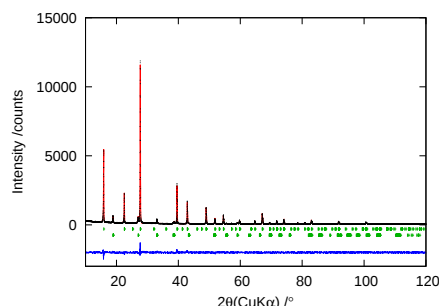


Fig. 1: Observed (dots), calculated (line), and difference (bottom line) XRD patterns of a glass-ceramic crystallized at 600°C for 3 h. Vertical bars indicate the positions of allowed Bragg reflections of $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ (top) and Li_2SiO_3 (bottom).

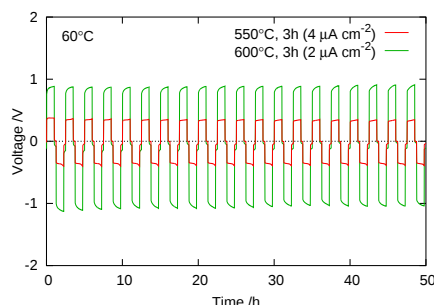


Fig. 2: DC polarization profiles of glass-ceramics with non-blocking Li-Au electrodes at 60°C .

Na₂O-ZrO₂-P₂O₅-SiO₂ ガラスの構造と結晶化メカニズム

The Relationship Between the Glass Structure and Crystallization Mechanism of Na₂O-ZrO₂-P₂O₅-SiO₂ Glass

阪大工¹, 産総研², 東北大³, 長岡技科大⁴ (M2) 柴田健人¹, ○篠崎健二^{1,2*}, 橋田晃宜²,
助永壮平³, 本間剛⁴

Osaka Univ.¹, AIST², Tohoku Univ.³, Nagaoka Univ. Tech.⁴

Kent Sakaeda¹, ○Kenji Shinozaki^{1,2}, Mitsunori Kitta², Sohei Sukenaga³, Tsuyoshi Honma⁴

E-mail: k-shinozaki@aist.go.jp

水系ナトリウムイオン電池は、安全性が高く低コストであるため、定置用二次電池として期待されるが、高電圧化が課題であり、高いナトリウムイオン伝導度と水を通さない高い緻密度を有する固体電解質隔壁の開発が必要である。NZSP (Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{x-3}O₁₂) 型 NASICON は、湿気や水溶液中で安定性が高く、 $x \sim 2$ では特に高いイオン伝導度 (0.25 S cm^{-1} @300 °C) [1]を示すため、A-SIBs 用の固体電解質隔壁として期待されている。しかし、加圧焼結による固体電解質隔壁の高密度化には限界がある。そこで、結晶化ガラスに注目した。高いイオン伝導度と緻密度を有する結晶化ガラスの開発には、結晶化プロセスを制御する必要がある。そこで、本研究では、結晶化の形態変化を調べるとともに、結晶成長のメカニズムの解明を目的とした。

組成比 20Na₂O-22.5ZrO₂-15P₂O₅-42.5SiO₂ の原料粉末 100 g を秤量し、電気炉にて 1650 °C で熔融した。その後、融液をカーボンモールドに流し込み、即座に 600 °C の電気炉に移し、電気炉の電源を切り徐冷した[2]。ガラス作製後、示差熱分析でガラス転移温度、相転移温度および結晶化温度を確認し、これらを参考にガラス試料を熱処理した。ガラスと熱処理試料を示差熱分析、XRD、TEM 観察、SEM 観察、EPMA 観察、STEM-EDS、NMR、MD シミュレーション、インピーダンス測定、サイクリックボルタンメトリーによるリークテスト試験を行なった。

NMR の結果より、ガラスと結晶化ガラスの構造解析を行った。構造解析の結果、結晶化に伴う Si の配位変化、P の配位変化、NZSP 結晶の主な析出相を特定した。Si については、結晶化の進行に伴い Q₂、Q₃ から Q₃、Q₄ への構造変化が示唆された。P については、Q₀ (1Zr) (Zr が 1 つ配位した構造)、Q₀ (2Zr)、Q₁ であり、結晶化すると、Q₀ (0Zr)、Q₀ (1Zr)、Q₀ (2Zr)、Q₁ に配位することが示唆された。NMR より、析出した NZSP 系結晶は $x = 1$ の Na₂Zr₂SiP₂O₁₂ に帰属された。

Refs) [1] J. B. Goodenough et al., Mater. Res. Bull., 11, 203-220 (1976). [2] S. Morimoto, J. Ceram. Soc. Jpn, 97, 1097-1103, (1989)

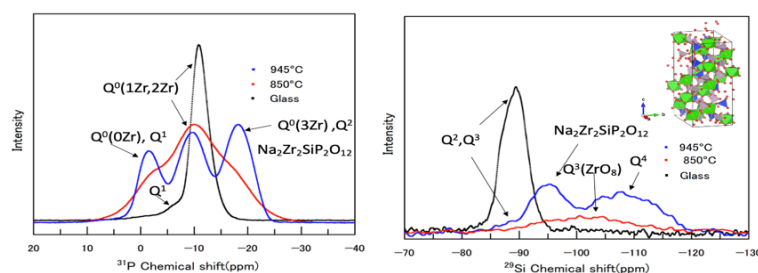


Fig. 1. ³¹P and ²⁹Si NMR spectra of Na₂O-ZrO₂-P₂O₅-SiO₂ glass: comparison of untreated and Heat-Treated Samples at 850 °C and 945 °C

銅ビスマステイ酸塩結晶化ガラスの創製

Creation of Copper Bismuth Silicate Crystallized Glass

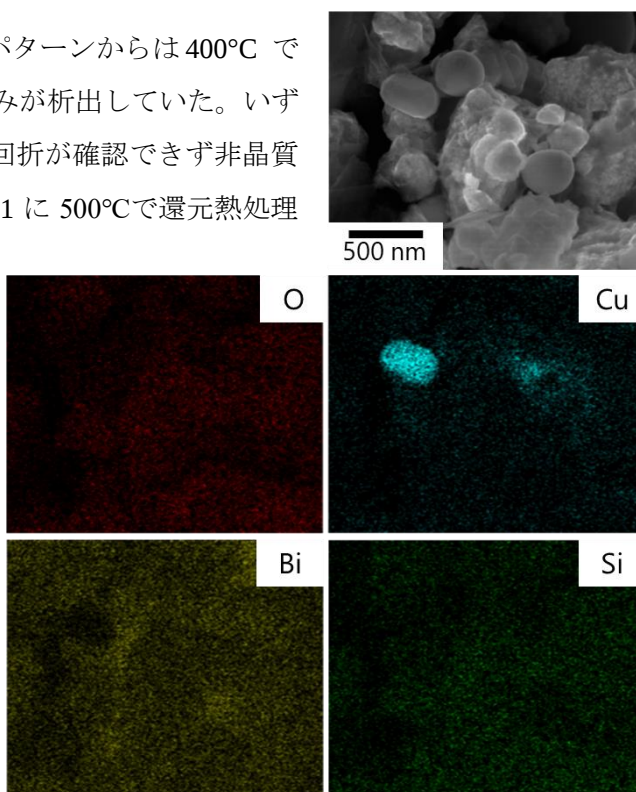
長岡技術科学大学¹, 名古屋工業大学² ○(M1)黒岩 愛帆¹, 本間 剛¹, 大幸 裕介²Nagaoka Univ of Tech.¹, Nagoya Inst of Tech.²,°Manaho Kuroiwa¹, Tsuyoshi Honma¹, Yusuke Daiko²

E-mail: honma@mst.nagaokaut.ac.jp

【緒言】全固体ナトリウムイオン電池では、可逆的かつ安定的にナトリウムを脱挿入できる負極材料が必要である。我々は合金系負極の1つであるビスマスに注目しており、先行研究ではビスマスホウ酸塩系ガラスを還元熱処理することで、ガラス中にあらかじめビスマス粒子を析出させ、初回充電時の不可逆容量が低減したものの、完全な抑制にはさらなる検討の余地があった。[1] 本研究では、ガラス相にケイ酸塩を用い、さらに活物質への導電性向上を期待し酸化銅を添加した $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三成分系ガラスを合成し、還元熱処理によりガラス中にビスマス粒子が分散したガラスセラミックスを作製し、負極活物質としての特性を評価した。

【実験方法】熔融急冷法により $\text{xCuO-(85-x)Bi}_2\text{O}_3\text{-15SiO}_2$ ($\text{x}=0\text{-}45$) ガラスを作製した。得られた試料を粉砕し、 400°C および 500°C で 3h 還元熱処理を行った。X 線回折法(XRD)、リードベルト解析、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、走査型電子顕微鏡(SEM)による断面観察、充放電試験を行い負極活物質としての評価を行った。

【結果と考察】還元熱処理後の試料の XRD パターンからは 400°C では Bi_2O_3 、Bi、Cu、 500°C では Bi と Cu のみが析出していた。いずれの熱処理においてもケイ酸塩に由来する回折が確認できず非晶質として残存していることが示唆された。Fig.1 に 500°C で還元熱処理後の粉末の SEM 像を示す。リードベルト解析の結果と総合して約 100 nm から 1 μm 程度の粒子であることが確認された。 500°C での熱処理前後の $^{29}\text{Si-NMR}$ スペクトルから熱処理により残存するガラスのシリカは Q2 から Q3 構造への変化を確認し、Cu と Bi の相分離によるものと示唆される。充放電試験を行ったところ充放電レートが 1 C で動作し、酸化物の還元による不可逆量を抑制することに成功した。



[1] Y. Omori et al., J. Ceram. Soc. Japan 126, 820 825 (2018), Fig.1 SEM and EDX elemental mapping images of $20\text{CuO-65Bi}_2\text{O}_3\text{-15SiO}_2$ glass-ceramics heat-treated at 500°C for 3h in H_2/N_2 atmosphere.

レーザー照射によるスズ鉄ケイ酸ナトリウムガラスの 緻密化および固体電解質への接合

Densification of the tin-iron-soda-silicate glass and adhesion with solid electrolyte by laser irradiation

長岡技大¹, °(D)佐藤 史隆¹, 本間 剛¹

Nagaoka Univ. of Tech.¹, °Fumitaka Sato¹, Tsuyoshi Honma¹

E-mail: honma@mst.nagaokaut.ac.jp

酸化物全固体ナトリウム電池はリチウムイオン電池に比べ、安価で安全性に優れることから、次世代二次電池として有望である。酸化物全固体ナトリウム電池の特性向上には、電極-固体電解質間の抵抗の低減が課題であり、その課題解決手法として高温での焼結プロセス、またはレーザー照射による局所加熱に伴う電極-固体電解質間の界面形成が報告されている^{[1][2]}。本研究では、過去にナトリウムイオン二次電池用負極として報告したスズ鉄ケイ酸ナトリウムガラス負極^[3]を用いて、負極-固体電解質間の界面形成を目的とし、焼結プロセスおよびレーザー照射により界面状態および電気化学特性を評価した。

本研究では、負極活物質として $55\text{SnO}-15\text{Na}_2\text{O}-6.75\text{Fe}_2\text{O}_3-23.25\text{SiO}_2$ ^[3]を使用した。本材料は、負極活物質である微細な Sn と FeSn_2 の粒子をガラス中に形成することで負極性能向上に起因することを報告している。そこに、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP)、アセチレンブラック、ポリイミドバインダーをそれぞれ重量比 55:25:5:15 となるように混合し負極合材ペーストを作製し、固体電解質 NZSP 基板上にスクリーン印刷法を用いて約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで塗布した。焼結プロセスでは H_2/N_2 混合ガス中において 750°C 、10 h 熱処理、レーザー照射では大気中において波長 1064 nm のレーザー光を、出力 3 W の条件で2次元的に照射した。焼結プロセスである熱処理では、焼結体が得られず緻密な界面を形成することが出来ず、形成した Sn および FeSn_2 粒子の肥大化が確認できたことから微細な粒子形成と界面形成が両立できないことが明らかになった。一方で、レーザー照射においては、Fig.1 に示すように負極層と固体電解質間の緻密な界面が約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで形成したことが示された。レーザー照射による局所加熱に伴い、ケイ酸塩ガラスと不混和する SnO が不均化することで微細な Sn と SnO_2 粒子を形成し、レーザー照射により、界面形成と粒子の微細化の両立が可能であることが示された。また、本試料を H_2/N_2 混合ガス中で熱処理すると Sn と FeSn_2 の形成が示され、全固体電池用負極としての機能性が期待できる。

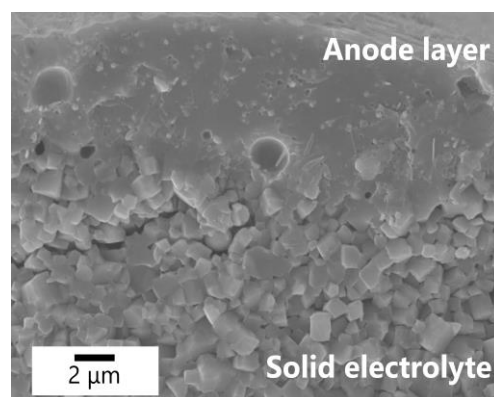


Fig.1 Cross section SEM image of the interface between the anode layer and solid electrolyte.

[1] H. Yamauchi *et al.*, *Sci. Rep.*, 10, 1, 9453 (2020)

[2] M. Hiratsuka *et al.*, *Int. J. Ceram. Eng. Sci.*, 2, 6, 332–341 (2020)

[3] F. Sato, *et al.*, *J. Alloys Compd.*, 947, 169576, (2023)

メカノケミカル法によるリン酸ビスマスの非晶質化

Amorphization of Bismuth Phosphate using mechano-chemical method

長岡技術科学大学¹, °(M2)デブリナ アン ジョナタン¹, 本間 剛¹Nagaoka Univ of Tech.¹, °Debrina Anne Jonathan¹, Tsuyoshi Honma¹

E-mail: honma@mst.nagaokaut.ac.jp

酸化ビスマスを構成成分とする酸化物ガラスは、ホウ酸塩、ケイ酸塩、ゲルマン酸塩系で広いガラス化範囲を持つことが知られている。またビスマスは二次電池の負極活物質としても機能し、相分離および結晶化について把握することは興味深い。一方で、酸化ビスマスとリン酸塩との二成分、特に Bi_2O_3 と P_2O_5 が 1 : 1 の BiPO_4 ではガラス形成能が乏しく、熔融法によるガラス形成の報告はない。当研究グループではこれまでにガラス化が困難であるスズケイ酸塩ガラスがメカノケミカル法(MC 法)で合成できることが報告されている^[1]ことから、ガラス化できないビスマスリン酸塩ガラスに対するアプローチとしても期待できる。そこで本研究では、MC 法による BiPO_4 および Bi^{3+} を同じ価数の Fe^{3+} で置換した $\text{Fe}_x\text{Bi}_{1-x}\text{PO}_4$ の非晶質化と再熱処理による結晶化挙動を評価した。

目的組成 BiPO_4 を処理温度 500°C、800°C、処理時間 3 h の条件で固相反応により合成した。700 rpm, 10 h の条件でミリングした試料は、両条件において完全な非晶質化には至らなかったが、一部非晶質化と微細化していることが分かった。 Bi^{3+} の一部を Fe^{3+} で置換した試料を同じく MC 法にて処理した。 BiPO_4 には M_1 相と M_2 相と称される 2 つの構造多型があるが、固相反応により合成した $\text{Fe}_x\text{Bi}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$) はいずれも、500°C 処理において最安定相である M_1 相、800°C 処理において M_2 相の形成が示された^[2]。Fig.1 には固相反応で合成した $\text{Fe}_x\text{Bi}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$) を 700 rpm, 1 h の条件でミリングした後の XRD パターンを示す。 Fe_2O_3 の置換によって M_1 相の回折強度は著しく低下し、 $x=0.15$ では殆どが非晶質化したことがわかる。このことから、 Fe_2O_3 の置換は BiPO_4 の MC 法における非晶質化を飛躍的に促進させる効果があることが分かった。

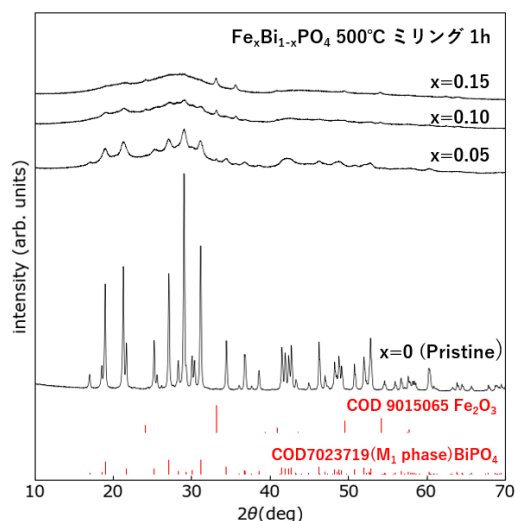


Fig1. XRD patterns of heat-treated 500°C $\text{Fe}_x\text{Bi}_{1-x}\text{PO}_4$ after MC 1 h.

[1] F. Sato et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids 161 (2022) 110377.

[2] A. Bouddouch et al. Minerals 11(2021)1007.