

高価数遷移金属カチオンを安定化させた 結晶化ガラスの作製とその光学特性評価

名古屋工業大学 生命・応用化学類 岡 亮平

Preparation and Optical Properties of Glass-Ceramics Including Transition Metal Cations with Stabilized High Valence States

Ryohei Oka

Department of Life Science and Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology

様々な色の中でも赤色は特に需要の多い色であり、環境面やコスト面を考慮し、その着色・発光イオンとして Mn^{4+} が注目を集めている。 Mn イオンは複数の価数状態をとりやすく、ガラス中では価数制御が困難であり、 Mn^{4+} のみを安定に存在させることが難しいとされている。本研究では、 Mn のような複数の価数状態をとりやすい高価数遷移金属カチオンをマトリックスガラス中で安定化させることを目指して、母ガラスとしてホウ酸塩ガラスを選択し、これに Mn を添加したガラスを作製するとともに、その光学特性を評価した。

Among various colors, red is especially in demand. Mn^{4+} ions, which are environmental-friendly and cost-effective, have attracted much attention as a coloring source and an activator for red-colored and red-light-emissive materials. It is difficult to stabilize only a Mn^{4+} species in glass matrices because Mn ions tend to be mixed valence states. In order to stabilize high valence states of transition metal cations, such as Mn ions, which tend to be mixed valence states in glass matrices, we selected on borate glasses as a host glass. In this study, we prepared Mn -doped borate glasses and evaluated their optical properties.

1. はじめに

近年、ガラスを熱処理することによってガラス内部に均一に結晶を析出させた結晶化ガラスが注目を集めている。結晶化ガラスは、結晶相とガラス相のそれぞれの特長を併せ持つという魅力的な材料の一つである。ガラスのもつ成形性の高さを活かしつつ、様々な特性を有する結晶相を組み合わせるための知見は非常に有用であり、現在でも工芸品や建材用、医療用、レーザーや光ファイバー通信用の電子材料といった幅広く活用されているガラスの応用先をさらに広げることが期待される。

ところで、我々の身の回りには、光によって機能する材料があふれており、身近なものとして無機顔料や蛍光体などが挙げられる。これらの材料は特定の光を吸収することによって機能し、無機顔料は物質に色を与え、蛍光体は吸収した光を異なる波長の光に変換することができる。様々な色の中でも赤色は、色・光の三原色の一つであり、特に需要の多い色である。

ガラス中における着色・発光メカニズムは、粉末の無機顔料・蛍光体のそれと根本的に

は同じであり、配位子場遷移(d-d, f-f, f-d 遷移など)、電荷移動遷移などにより光を吸収・発光する。赤色の着色ガラスとしてはCdとSeを用いたセレン赤や、金・銅を用いた金赤・銅赤などがある。セレン赤は最も鮮やかではあるが、Cdを含んでいるため、環境意識の高まりとともにその毒性が懸念されている。一方、金赤は着色源として金を使用しているためコストが高いこと、銅赤はくすんだ暗い赤色であり鮮やかな赤色とはいえないことがそれぞれ課題である。

一方、蛍光体分野においては、蛍光体変換型白色発光ダイオードのための赤色蛍光体の研究開発が精力的に進められている。赤色の発光イオンとして古くからは Eu^{3+} が、また近年では Eu^{2+} が知られているが、近年では低毒性かつより安価な Mn^{4+} が注目を集めており、酸化物母体中では Mn^{4+} は深赤色の発光を示すことが報告されている¹⁻⁵⁾。ガラス中での発光特性については、 Eu^{3+} や Eu^{2+} については盛んに研究されているものの、 Mn^{4+} についての報告例は少なく、その原因として、Mnイオンは複数の価数状態をとりやすく、価数制御が困難なガラス中で Mn^{4+} のみを安定に存在させることが難しいことが挙げられる。

そこで、Mnのような複数の価数状態をとりやすい高価数遷移金属カチオンをマトリックスガラス中で、結晶の状態で安定化させることができれば、高価数状態特有の着色・発光特性を引き出すことができると考えた。本研究では、母ガラスとしてホウ酸塩ガラス $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$ を選択し、 Mn^{4+} 原料として MnO_2 及び Li_2MnO_3 を添加した $(100-x)(20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3)-xM$ ($x=5, 50$; $M=\text{MnO}_2, \text{Li}_2\text{MnO}_3$) ガラスを作製するとともに、その光学特性を評価した。

2. 実験方法

2.1. $(100-x)(20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3)-xM$ ($x=5, 50$; $M=\text{MnO}_2, \text{Li}_2\text{MnO}_3$) ガラスの作製

ガラス試料は、既報の文献⁶⁾を参考に熔融急冷法を用いて、 Mn^{4+} 原料を添加するタイミングを変えた2種類の方法で作製した。母ガラスの原料粉末には LiNO_3 及び H_3BO_3 を、 Mn^{4+} 原料には MnO_2 及び Li_2MnO_3 を使用した。なお Li_2MnO_3 については、 Li_2CO_3 と MnO_2 を原料に用いて固相反応法(大気中 1050°C 、6h焼成⁷⁾)により合成した Li_2MnO_3 粉末を用いた。

①母ガラスの原料粉末と Mn^{4+} 原料を一度に混合する方法(batch)：母ガラスの原料粉末と Mn^{4+} 原料を化学量論比となるように秤量し、メノウ乳鉢で混合後、アルミナるつぼに入れ、大気中 400°C で4h仮焼した。得られた試料を粉碎し、アルミナるつぼに入れ、大気中 1100°C で2h熔融後、真鍮製の金型に流しだして急冷し、大気中 450°C で2hアニールした。アニール前後の試料を3mm厚に成形後、両面を光学研磨し、試料を得た。

②母ガラス粉末を作製後、 Mn^{4+} 原料を添加し再熔融する方法(two-steps)：まず、母ガラスの原料粉末を化学量論比となるように秤量し、①と同様の方法で混合・仮焼・熔融・急冷を行い、得られたバルクガラスをメノウ乳鉢で粉碎し、母ガラス粉末を得た。次に、母ガラス粉末と Mn^{4+} 原料を化学量論比となるように秤量し、メノウ乳鉢で混合後、アルミナるつぼに入れ、①と同様の方法で熔融・急冷・アニールを行った。最後に、アニール前後の試料を3mm厚に成形後、両面を光学研磨し、試料を得た。

2.2. キャラクターゼーション

得られた試料について、結晶相の確認・同定を行うために X 線回折 (XRD) 測定を行った。また、試料の光吸収特性を紫外可視分光法により評価し、分光測色計を用いた色彩測定により色彩を評価した。色彩は $L^*a^*b^*$ 表色系で表し、 L^* (明度)、 a^* (+方向: 赤色、-方向: 緑色)、 b^* (+方向: 黄色、-方向: 青色) をそれぞれ評価した。蛍光特性については、分光蛍光光度計を用いて発光・励起 (PL/PLE) スペクトルを測定し、評価した。

3. 結果と考察

作製した $(100-x)(20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3)-xM$ ($x = 5, 50$; $M = \text{MnO}_2, \text{Li}_2\text{MnO}_3$) ガラス試料の XRD パターンを図 1 に示す。また、母ガラスとなる $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス試料および Mn^{4+} 原料として合成した Li_2MnO_3 粉末の XRD パターンも併せて示す。まず Li_2MnO_3 粉末については、目的相に帰属されるピークのみが観測され、単相で得られた。 $(100-x)(20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3)-xM$ ($x = 5, 50$; $M = \text{MnO}_2, \text{Li}_2\text{MnO}_3$) および $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス試料については、ピークがブロードであることからガラス構造を有していると考えられる。 Mn^{4+} 原料の違い及びアニールの有無にかかわらず、結晶質由来の目立ったピークは観測されなかったことから、ガラス試料中で Mn は結晶の状態で存在していないと考えられる。すなわち、結晶性の Li_2MnO_3 を Mn^{4+} 原料に用いたとしても、熔融・急冷の過程で分解し、母ガラスの構造中に取り込まれたと推察される。

図 2 に得られたガラス試料の紫外可視透過スペクトルを示す。また、 Li_2MnO_3 粉末の紫外可視反射スペクトルも併せて示す。 Li_2MnO_3 粉末における波長 550nm より短波長側および波長 690nm 付近の光吸収は、それぞれ Mn^{4+} の d-d 遷移であるスピン許容の

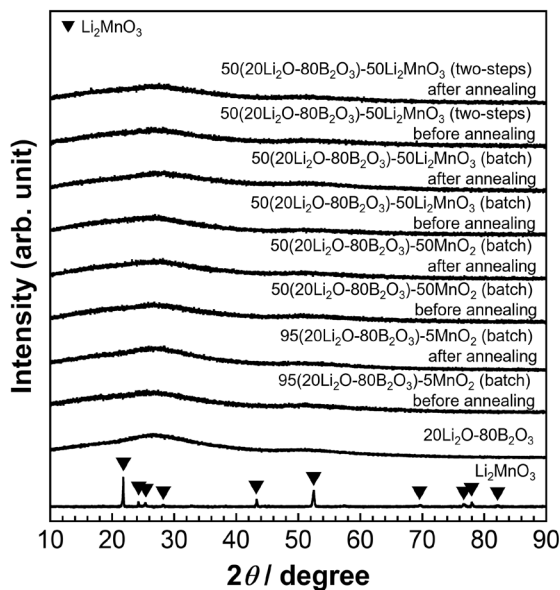


図 1. $(100-x)(20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3)-xM$ ($x = 5, 50$; $M = \text{MnO}_2, \text{Li}_2\text{MnO}_3$) ガラス試料、 $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス試料および Li_2MnO_3 粉末の XRD パターン

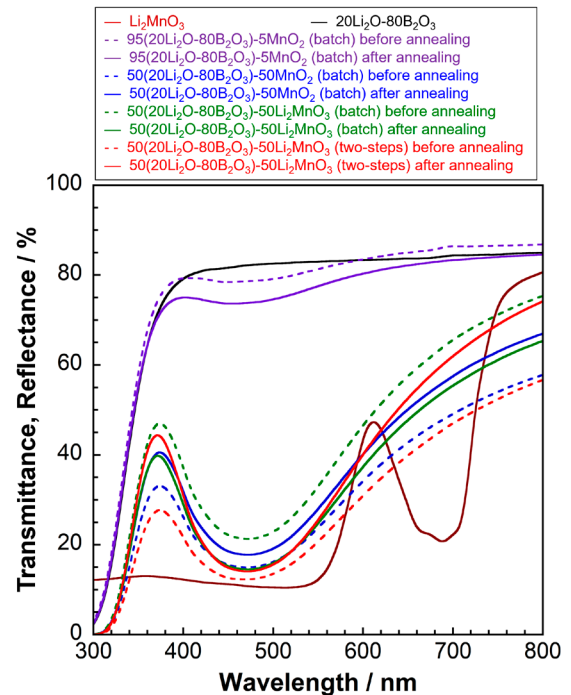


図 2. $(100-x)(20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3)-xM$ ($x = 5, 50$; $M = \text{MnO}_2, \text{Li}_2\text{MnO}_3$) ガラス試料、 $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス試料および Li_2MnO_3 粉末の紫外可視透過 / 反射スペクトル

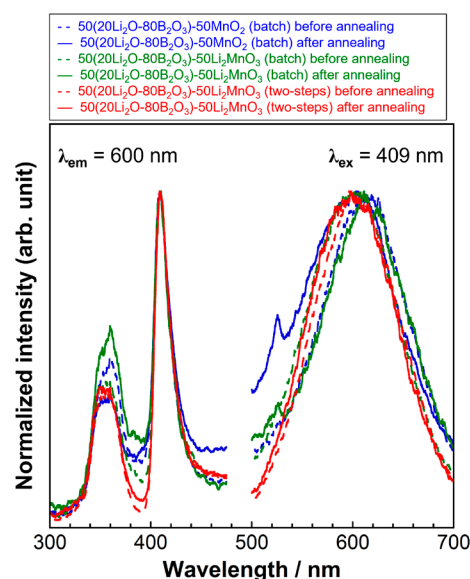
表 1. $(100-x)(20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3)-xM$ ($x = 5, 50$; $M = \text{MnO}_2, \text{Li}_2\text{MnO}_3$) ガラス試料、 $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス試料および Li_2MnO_3 粉末の色度座標

試料	L^*	a^*	b^*
Li_2MnO_3	44.5	+39.2	+34.1
$20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$	86.4	-0.54	-0.02
95($20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$)-5 MnO_2 (batch) before annealing	82.2	+2.93	+3.22
95($20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$)-5 MnO_2 (batch) after annealing	80.1	+3.52	+4.03
50($20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$)-50 MnO_2 (batch) before annealing	38.6	+21.9	+22.3
50($20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$)-50 MnO_2 (batch) after annealing	39.4	+22.4	+22.8
50($20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$)-50 Li_2MnO_3 (batch) before annealing	38.7	+23.0	+23.6
50($20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$)-50 Li_2MnO_3 (batch) after annealing	33.7	+23.4	+24.6
50($20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$)-50 Li_2MnO_3 (two-steps) before annealing	40.9	+24.0	+24.3
50($20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$)-50 Li_2MnO_3 (two-steps) after annealing	37.3	+24.3	+25.5

$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}, ^4\text{T}_{2g}$ 遷移およびスピン禁制の $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^2\text{T}_{1g}, ^2\text{E}_g$ 遷移に帰属される⁷⁾。母ガラスについては、全可視光領域において透過率が高いことから無色であると考えられる。Mn を添加したガラス試料において、Mn 濃度が低い $x = 5$ の試料では波長約 470nm をピークトップとするブロードな光吸収帯が観測され、Mn 濃度が高い $x = 50$ の試料では吸収波長を維持したまま強度が強くなることがわかった。この光吸収帯は Mn^{3+} の d-d 遷移によるものと推察される^{8,9)}。また、Mn 濃度・ Mn^{4+} 原料の違い及びアニールの有無にかかわらず、光吸収波長に大きな変化がなかったことから、Mn の価数に大きな変化はないと考えられる。

表 1 に得られたガラス試料及び Li_2MnO_3 粉末の色度座標を示す。まず、母ガラス試料については、 L^* 値が高く、 a^* 及び b^* 値がともに 0 に近い値を示し、図 2 の透過スペクトルの結果を踏まえると無色であることがわかった。Mn を添加したガラス試料では、Mn 濃度が低い場合、波長 470nm 付近の青色光を吸収し、高い L^* 値ならびに a^* 及び b^* 値が正の値を示したことから、薄肌色を呈することがわかった。Mn 濃度が高い場合には、青色光の吸収に加えて、波長 500~600nm 付近の緑~黄色光もある程度吸収するため、 a^* 及び b^* 値が正の方向に大きくなり、赤褐色を呈することがわかった。

50 ($20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$) - 50 M ($M = \text{MnO}_2, \text{Li}_2\text{MnO}_3$) ガラス試料の PL/PLE スペクトルを図 3 に示す。いずれの試料においても、波長 350nm および 409nm 付近に励起ピークを示し、これらは Mn^{2+} の d-d 遷移である $^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow ^4\text{E}(\text{D}), ^4\text{T}_2(\text{D})$ 及び $^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow ^4\text{A}_1(\text{G})$ 遷移に帰属される^{10,11)}。また、波長 600nm 付近に $^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(\text{S})$ 遷移に帰属される発光ピークが観測され、橙色発光を示すことがわかった。図 2 の透過スペクトルの結果を踏まえると、 Mn^{4+} 原料の違い及びアニールの有無にかかわらず、Mn はガラス試料中において Mn^{3+} と Mn^{2+} の状態で共存し、着色特性では Mn^{3+} により赤褐色を呈し、発光特性では Mn^{2+} により橙色発光を示したと考えられる。

図 3. 50 ($20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$) - 50 M ($M = \text{MnO}_2, \text{Li}_2\text{MnO}_3$) ガラス試料の PL/PLE スペクトル

4. まとめ

本研究では、母ガラスとしてホウ酸塩ガラス $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$ を選択し、 Mn^{4+} 原料として MnO^2 及び Li_2MnO_3 を添加した $(100-x)(20\text{Li}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3)-xM$ ($x = 5, 50$; $M = \text{MnO}_2, \text{Li}_2\text{MnO}_3$) ガラスを作製するとともに、その光学特性を評価した。 Mn を添加したガラス試料において、 Mn^{4+} 原料の違い及びアニールの有無にかかわらず、結晶質由来の目立ったピークは観測されず、ガラス試料中で Mn は結晶の状態が存在していないと考えられる。紫外可視分光スペクトル測定、色彩測定、及び PL/PLE 測定の結果、 Mn^{4+} 由来にする着色・発光特性は確認されず、 Mn^{4+} 原料の違い及びアニールの有無にかかわらず、着色特性では Mn^{3+} により赤褐色を呈し、発光特性では Mn^{2+} により橙色発光を示したと考えられる。残念ながら、 Mn イオンを高価数の状態で安定化させたガラス材料の開発には至らなかったものの、応用上の目的とする赤色系統の着色・発光ガラスの作製に成功した。

5. 謝辞

本研究は、令和 4 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) S. Adachi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **9** (2020) 016001
- 2) F. Wang, H. Chen, *J. Alloys Compd.* **1020** (2025) 179582.
- 3) Y. Li, H. Wang, G. Liu, S. Liu, J. Wang, W. Yu, X. Dong, *J. Alloys Compd.* **976** (2024) 172661.
- 4) T. Tian, Z. Wang, Y. Xie, Y. Cheng, Y. Li, H. Shen, Y. Chu, Y. Zhang, J. Xu, *J. Alloys Compd.* **997** (2024) 174940.
- 5) R. Oka, D. Nishi, T. Hayakawa, *Phys. Status Solidi B* **259** (2022) 2100615.
- 6) J.K. Kang, Y.S. Yang, H.W. Choi, *J. Korean Phys. Soc.* **63** (2013) 2371–2375.
- 7) R. Oka, K. Kusakami, T. Masui, *ACS Omega* **5** (2020) 13108–13114.
- 8) 井原将昌, 山本徳治, 窯業協會誌 **66** (1958) 144–152.
- 9) M.A. Morsy, T.F. Garrison, M.R. Kessler, M.H.A. Mhareb, H.Z. El-Deen, *ACS Phys. Chem. Au* **5** (2025) 227–238.
- 10) 岩崎峰人, 田上智博, 村田貴広, 森永健次, 資源と素材 **119** (2003) 759–762.
- 11) N. Da, M. Peng, S. Krolkowski, L. Wondraczek, *Opt. Express* **18** (2010) 2549–2557.