

ナトリウム鉄ピロリン酸ガラスの結晶化挙動

Crystallization behavior of sodium iron pyrophosphate glasses

長岡技科大 ○本間 剛, 佐藤 篤志, 伊藤 典子, 富樫 拓哉, 小松 高行

Nagaoka Univ. Tech., Tsuyoshi Honma, Atsushi Sato, Noriko Ito,

Takuya Togashi, Takayuki Komatsu

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

近年、大型二次電池の需要増に伴い、レアメタルに依存しない二次電池が注目されており、それらでもナトリウムイオン電池は、リチウムに匹敵する高い電位を発現するため代替デバイスとして期待される。当研究グループでは昨年、三斜晶系 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ がナトリウムセルにて良好に正極活物質として機能することを見出した[1]。これまでにガラス結晶化法による LiFePO_4 合成で得た知見がそのまま適用でき、3価の安価な鉄酸化物を原料とし、炭素被覆と結晶化の同時処理が極めて短時間で完了するのが特徴である。 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ の結晶合成に関する文献からは鉄とナトリウムが置換した組成であるとの報告もあり、結晶の微細構造については不明な点もある。 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ を基本組成として、リン酸組成は固定し、鉄が常に 2 価であると仮定すると、式量 $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7$ で示すことができる。本研究では鉄とナトリウム比を変えたガラスの結晶化挙動と、電気化学特性について報告する。ガラスは酸化第二鉄 Fe_2O_3 とリン酸二水素ナトリウム NaH_2PO_4 を原料とし、 1050°C の電気炉にて 15 分間熔融した後鉄板上に流し出すことでガラス体を得た。還元剤としてグルコースを加えて環状炉内で結晶化を施した。Fig.1 には得られたガラスの示差熱曲線を示す。 $x=0$ の組成では結晶化直後に吸熱ピークが確認された。Fig.2 には熱処理温度を変えて得た結晶化ガラスの粉末 XRD パターンを示す。温度上昇に伴い $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ に起因する回折が強くなり、目的相以外への相変化を確認した。一方で $x=0.44$ では、熱処理温度に依存せず単相の P1-相を得た。

[1] T.Honma et al. J. Ceram. Soc. Jpn.120, 344(2012). DOI: 10.2109/jcersj2.120.344

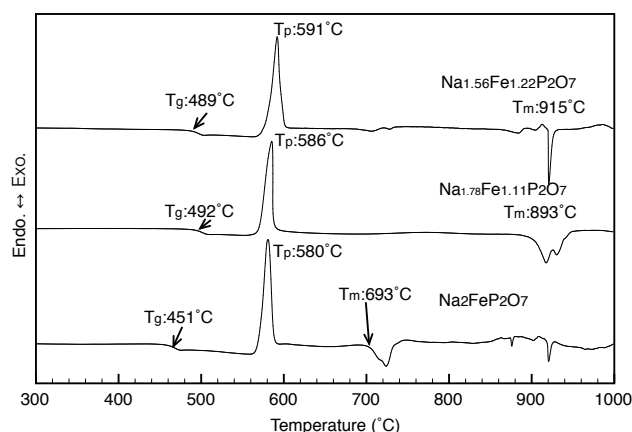


Fig.1. DTA patterns for $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7$ precursor glasses.

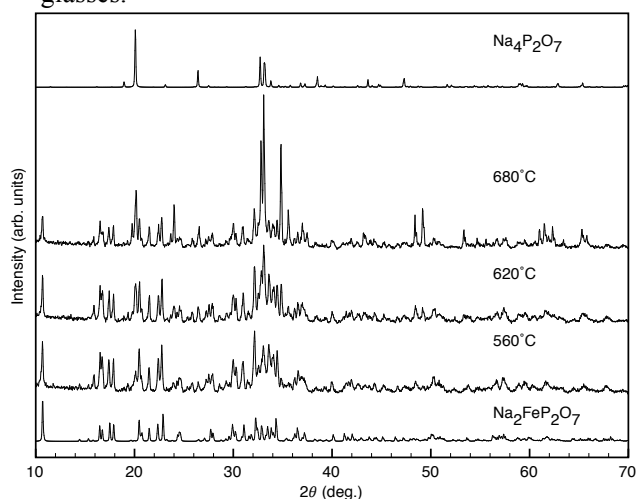


Fig.2. XRD patterns for $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ precursor glass in various temperature.