リン酸マンガンナトリウムガラスの特異な結晶化

Unique crystallization of sodium manganese phosphate glass

長岡技術科学大学　°本間 剛，田邊 森人，小松 高行

Nagaoka Univ. Tech, °Tsuyoshi Honma, Morito Tanabe, Takayuki Komatsu

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

近年、大型蓄電池の需要増加に伴い、高価なリチウムに依存しない新しい蓄電池として Na イオン電池が注目されている。当研究グループはレアメタルフリーで良好な電池特性を示す Na イオン電池正極活物質として $Na_2FeP_2O_7$ を見出した 1)。Fe を Mn 置換することで電位向上が期待できる。そこで、本研究では活物質として $Na_2MnP_2O_7$ 結晶に着目し、これまでの先行研究 2)では判明していなかった特異な結晶化挙動を示すことが明らかになったので報告する。

$Na_2MnP_2O_7$ の化学量論組成にした 33.3Na_2O-33.3MnO-33.3P_2O_5 ガラスは原料粉末をグラファイト坩堝中にて窒素気流中、1050° C、15 分間溶融した後、鉄板上にてプレス急冷することにより作製した。ガラス粉末を 5 % H_2/Ar 雰囲気下、種々の温度にて 3 時間熱処理し作製した。X 線回折法(XRD)によりその結晶化挙動を調査した。

33.3Na_2O-33.3MnO-33.3P_2O_5 ($Na_2MnP_2O_7$)前駆体ガラス粉末および熱処理したガラス粉末の XRD プロファイルを Fig. 1 に示す。前駆体ガラスはアモルファス特有のハローパターンを示した。ガラスセラミックスは $Na_2MnP_2O_7$ 結晶に同定でき、目的結晶相が単相で得られたことが分かった。

600° C 以下の熱処理で準安定な層状型 $Na_2MnP_2O_7$ が析出した。熱力学的に非平衡なガラス状態からの結晶化により、熱力学的に準安定な層状型 $Na_2MnP_2O_7$ が得られ、常温においても安定的に構造を保っていた。固相法による合成は難しいのに対して、ガラス結晶化法では容易でかつ短時間で合成できることが分かった。

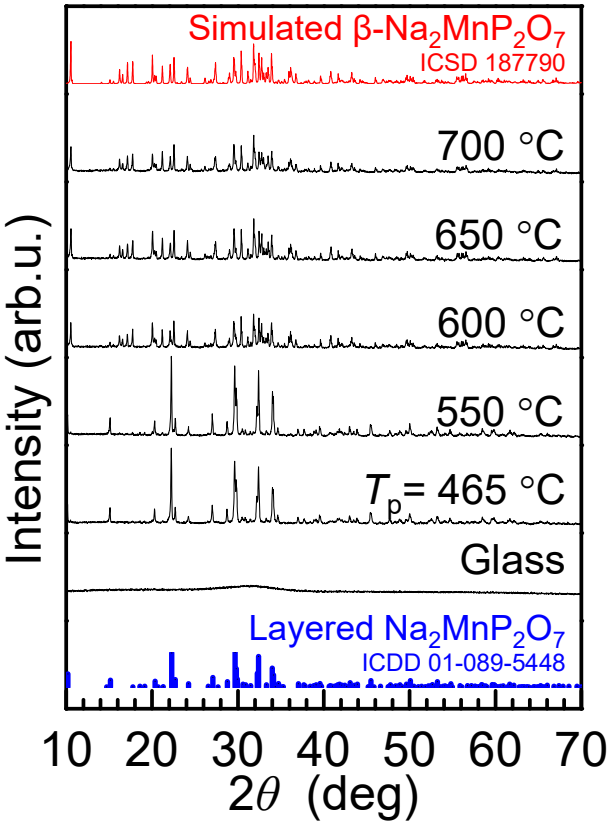

Fig.1.各温度で熱処理後の $Na_2MnP_2O_7$ 前駆体ガラスの XRD パターン

【参考文献】

1)T. Honma et al., J. Ceram. Soc. Jpn. 120 (2012) 344.

5)M. Tanabe et al., 39th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites (ICACC2015), January 25-30, 2015, Daytona Beach (Florida, USA), ICACC-S6-P040-2015.

© 2016年 応用物理学会