ナトリウム鉄ケイ酸系における透明結晶化ガラスの形成

Formation of optically transparent glass-ceramics in sodium iron silicate system

長岡技科大　°本間　剛，(M1)寺澤みゆり，小松高行

Nagaoka Univ. Tech., °Tsuyoshi Honma, Miyuri Terasawa, Takayuki Komatsu

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

元素戦略的な観点からナトリウムイオン電池の研究が進められている。著者らは、$Na_2MP_2O_7$(M=Fe, Mn, Ni)結晶化ガラスにおける正極活物質としての機能性を明らかにしている。リン酸系正極は数多く報告があるが、ケイ酸塩においては単斜晶 $Na_2MnP_2O_7$ において報告がある。本研究では Na_2MnSiO_4 ならびに Na_2FeSiO_4 の擬２成分系ガラスの結晶化について、可視域で透明な結晶化ガラスが得られたので報告する。

ガラス組成は $Na_2Mn_{0.5}Fe_{0.5}SiO_4$ に対応する 33.3Na_2O-16.6MnO-16.6FeO-33.3SiO_2　(mol%)となるように Na_2CO_3, MnO, FeO, SiO_2 を秤量・混合し、窒素雰囲気下、溶融温度は 1400℃、溶融時間は 15 分, 30 分, 1 時間とし、溶融急冷法によって三種類のガラスを作製した。作製したバルクサンプルに対して示差熱分析(DTA)を行った。これらのサンプルについて吸収スペクトル測定を行った。その後、サンプルを窒素雰囲気下で 3 時間熱処理し、結晶化ガラスを作製した。X 線回折により生成された結晶を同定した。示差熱分析より決定したガラス転移と結晶化温度を参考に、Fig.1 に溶融時間 15 分で作製したガラスと 493°C, 3h の条件で熱処理を施した結晶化ガラスの光吸収スペクトルを示す。可視域において Mn^{2+}による吸収を 460 nm 付近で確認した。また結晶化も高い透明性を有する。赤外域では Fe^{2+}による強い吸収が確認された。結晶化後に長波長側へシフトしていることから配位子場の弱い結晶に Fe^{2+}が取り込まれていると考えられる。Fig.2 には熱処理を種々の温度にて施した試料の粉末 X 線回折パターンを示す。透明結晶化を示した試料では典型的な立方晶系（格子定数 0.74511 nm）の回折パターンを示した。さらに高温で熱処理を施すと、これまで報告されている Na_2MnSiO_4 に帰属される単斜晶系の回折パターンが得られた。低温で形成した相は準安定状態と考えられる。

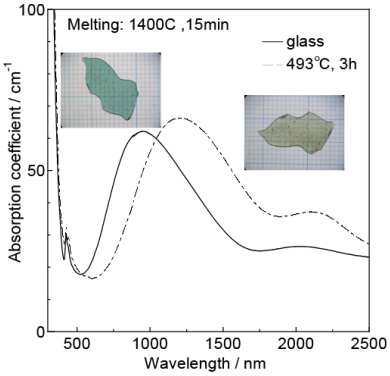

Fig.1 Optical absorption spectra of $Na_2Mn_{0.5}Fe_{0.5}SiO_4$ glass and crystallized glass.

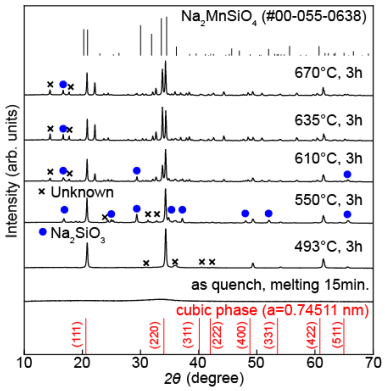

Fig.2 XRD pattern for heat-treated samples at 493℃

M.Terasawa, T.Honma,T.Komatsu, J. Ceram. Soc. Jpn., 126 421-423(2018).