

遷移金属含有アルカリリン酸塩ガラスの特異な結晶化

Unique Crystallization of Transition Metal Containing Alkali Phosphate Glass

長岡技科大, °本間 剛

Nagaoka Univ. Tech., °Tsuyoshi Honma

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

リチウムイオン電池の需要拡大の一方で、原材料レアメタルの供給不安定が懸念され、エネルギー密度向上の要求と共に、新たな課題が顕在化しつつある。レアメタルに依存しない電池として期待されているのがナトリウムイオン電池であるが、当研究グループではリン酸系材料を中心に結晶化ガラスによる活物質、固体電解質の創製に取り組んでいる。ゲストイオンをナトリウムにしたリン酸鉄ナトリウム系結晶化ガラス(主として $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$)が良好にナトリウムイオン電池の正極として機能することを明らかにしている。高濃度の遷移金属を含有するガラスの研究は稀なことと、さらにその結晶化に関する研究は未踏であり、新奇な現象が種々確認されている。本発表ではアルカリ遷移金属含有リン酸塩ガラスの特徴と結晶化機構、そして二次電池材料としての機能性と全固体化への展開について発表する。

$\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ で表記される化合物のうち M サイトは2価のカチオンが占有できる。鉄であれば三斜晶系 P-1 の結晶が得られる。同様に $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ でも、通常の固相では Fig.1(a)に示した $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ と同形の通称 β 相が形成する。一方、熔融法で前駆体ガラスを作製し、その結晶化により得られる初相は(b)に示す通称、層状型である。さらに高温で熱処理を施すと、不可逆的に β 相へと転移する。これらの結晶の正極活物質としての機能性はガラス相結晶いずれも活性である。

参考文献

- [1] T. Honma et al., J. Ceram. Soc. Jpn. 120 (2012) 344–346.
 [2] M. Tanabe et al., Journal of Asian Ceramic Societies, 5 (2017) 209-215.
 [3] M. Tanabe et al., J. Non-Cryst. Solids, inpress;
 10.1016/j.jnoncrsol.2017.12.039

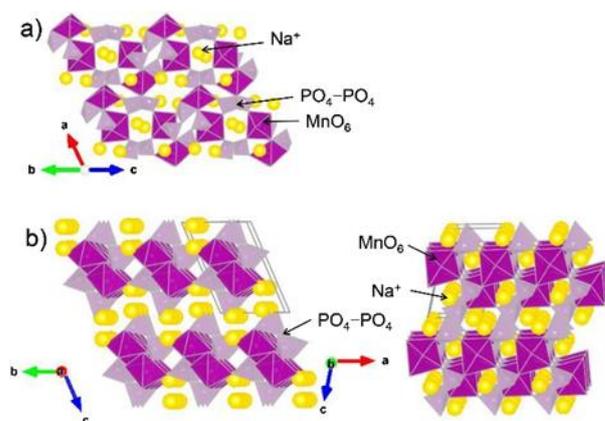


Fig.1. Crystal structure of (a) β - $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ and (b) layered- $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$.

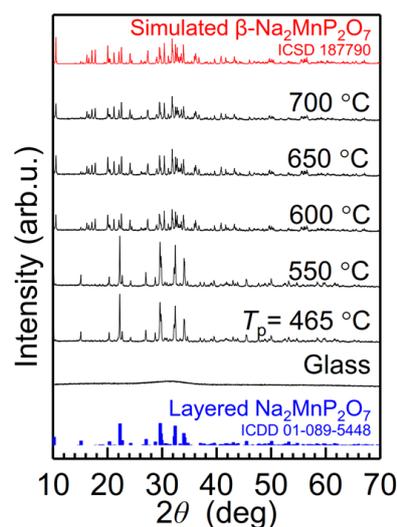


Fig.2. Powdered XRD patterns after heat treatment in various temperature of $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ glass-ceramics.