$Na_2Fe_xMn_{1-x}P_2O_7$ ガラスのレーザー誘起結晶化

Laser-induced crystallization of $Na_2Fe_xMn_{1-x}P_2O_7$ glass

長岡技科大　°本間 剛，熊谷 友, 小松 高行

Nagaoka Univ. Tech., °Tsuyoshi Honma, Yu Kumagai, Takayuki Komatsu

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

急速な需要増による原料供給不安が顕在化しつつあるリチウムイオン電池の代替としてナトリウムイオン電池が期待されている。我々はリン酸鉄系酸化物ガラスの結晶化により三斜晶系 $Na_2FeP_2O_7$ がナトリウムイオン電池の正極活物質として良好に機能することを明らかにしている[1]。また鉄をマンガンで置換した $Na_2MnP_2O_7$ ガラスの結晶化においては、異なる 2 つの構造多型が熱処理温度に依存して選択的に形成することを明らかにしている[2,3]。先行研究においてガラス転移温度以上で熱処理した試料においては層状型 $Na_2MnP_2O_7$ が形成し、さらに高温で $Na_2FeP_2O_7$ と同構造の β-$Na_2MnP_2O_7$ に相変化する。部分的に鉄を置換した $Na_2Fe_xMn_{1-x}P_2O_7$ においては x=0.25 までは層状型結晶が形成する熱処理温度領域が存在する[3]。一方で、これらのガラス中の鉄およびマンガンイオンの価数状態は 2 価が支配的で、赤外領域に強い光吸収を有し、レーザーによる局所加熱で結晶化が期待できる。異なる構造多型が形成するガラス系での急加熱、急冷却による結晶化は非常に興味深い。そこで本研究では $Na_2Fe_xMn_{1-x}P_2O_7$ ガラスへのレーザー照射を行い、その結晶化挙動を調査した。ガラス組成は $Na_2Fe_xMn_{1-x}P_2O_7$ でリン酸二水素ナトリウム NaH_2PO_4 と酸化第 1 鉄 FeO, 酸化第 1 マンガン MnO を原料として、黒鉛坩堝に入れ窒素を通じた電気炉内 1000°C、 1 時間の条件で溶融し、鉄板上にプレス急冷することで試料を得た。レーザー照射には波長 1080 nm の Yb ファイバレーザーを用いて 50x 対物レンズで集光し、鏡面研磨を施したガラス表面に照射した。$Na_2Fe_{0.1}Mn_{0.9}P_2O_7$ ガラスの熱処理による結晶化挙動を事前に調査し、層状型と β 型の相転移を確認した。Fig.1 には各出力におけるレーザー照射部の偏光顕微鏡写真を示す。0.73W 以上で結晶化を確認したが、0.76W 以上ではさらにモルフォロジーの異なる結晶が形成した。顕微ラマン分光によって前者は層状型そして後者は β型のスペクトルと類似しており、レーザー照射の強度に応じて相を選択できることを明らかにした。

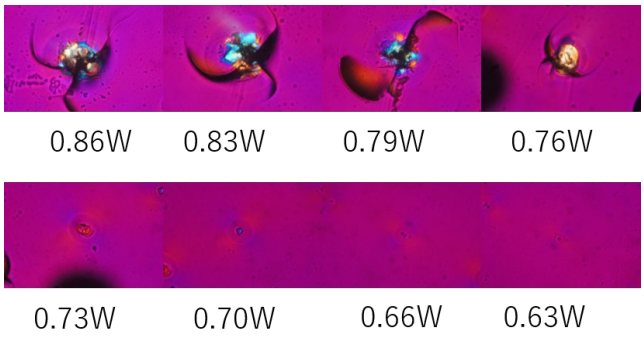

Fig.1. Polarized optical microscope images of laser-induced spots in various laser power in $Na_2Fe_{0.1}Mn_{0.9}P_2O_7$ glass.

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

[2] M. Tanabe et al., J. Asian Ceram. Soc., 5, 209 (2017).

[3] M. Tanabe et al., J. Non-Cryst. Solids, 370,114 (2017).

© 2019年 応用物理学会