

$\text{Na}_2\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ ガラスの結晶化と電気的特性 Crystallization and electrical properties of $\text{Na}_2\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ glass

長岡技科大 [○]本間剛, 飯野颯真, 小松高行

Nagaoka Univ. Tech., [○]Tsuyoshi Honma, Souma Iino, Takayuki Komatsu

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

ナトリウムイオン電池(SIB)は希少金属に依存しないポストリチウムイオン電池として期待され、活物質である $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ や $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ といった $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ (M は2価のカチオン)結晶がガラス結晶化法により合成され、その電気化学的特性が報告されている[1]。最近になり $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ を活物質とする全固体電池の試作と内部抵抗低減による低温での駆動に成功している[2, 3]。 $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ の M は遷移金属以外にアルカリ土類金属でも置換可能で、同構造で固体電解質としての可能性も期待できる。ガラス転移から結晶化における粘性流動も全固体電池を構築する上で興味深い。本研究では、 $\text{Na}_2\text{MgP}_2\text{O}_7$ と $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ の擬2成分系に注目し $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの作製と結晶化挙動を評価した。

ガラス組成が $40\text{NaO}_{0.5}-x\text{MgO}-(20-x)\text{FeO}-\text{PO}_{2.5}$ (mol%) ($x = 0, 5, 10, 15, 20$)となるように原料の NaH_2PO_4 , Fe_2O_3 , MgO を混合し、窒素雰囲気下、熔融温度 1100°C 、熔融時間 30 min の条件で熔融急冷法によりガラスを作製した。作製したガラスについて示差熱分析(DTA)を行い、水素雰囲気下で3時間熱処理し結晶化ガラスを作製した。得られた結晶化ガラスについてX線回折測定(XRD)を行い、析出した結晶の同定を行った。

Fig. 1 に DTA 曲線を示す。Fig. 1 において、ガラス中の MgO の割合が増加するに従ってガラス転移温度 (T_g)と結晶化ピーク温度(T_p)の差が大きくなっており、 MgO の増加に伴い結晶化しにくくなっていると考えられる。Fig. 2 に熱処理して得られた結晶化ガラスを粉砕したものの XRD パターンを示す。各組成の結晶化ガラスには $\text{Na}_{3.12}\text{Fe}_{2.44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ triclinic (ICDD#01-083-0225)または $\text{Na}_{3.64}\text{Mg}_{2.18}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ triclinic (ICDD#01-070-5816)に類似した回折を示した。また、断面 SEM 観察によりこれらのガラスは表面結晶化を示すことを確認した。

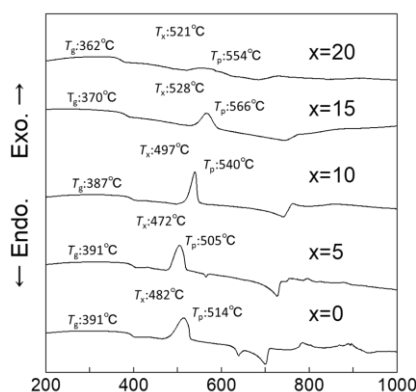


Fig. 1 DTA curves of $40\text{NaO}_{0.5}-x\text{MgO}-(20-x)\text{FeO}-\text{PO}_{2.5}$

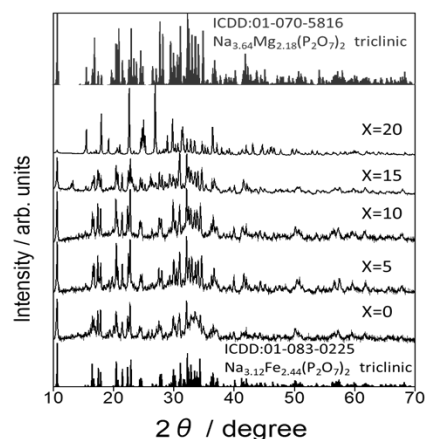


Fig. 2 XRD patterns of glass-ceramics obtained by heat-treatment at T_p .

- [1] T. Honma et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 128 344 (2012).
- [2] H. Yamauchi et al., J Am Ceram Soc., 102 6658 (2019).
- [3] H. Yamauchi et al., Sci Rep., 10 9453 (2020).