

非晶質スズケイ酸塩におけるスズナノ粒子の形成

Formation of tin nanoparticles in amorphous tin silicate

長岡技科大¹, 産総研², JST さきがけ³, JASRI⁴, 日本電気硝子⁵

○(M1) 佐藤 史隆¹, 本間 剛¹, 小松 高行¹, 篠崎 健二^{2,3}, 伊奈 稔哲⁴, 山内 英郎⁵

Nagaoka Univ. Tech.¹, AIST², JST Presto.³, JASRI⁴, Nippon Electric Glass⁵ ○Fumitaka Sato¹,

Tsuyoshi Honma¹, Takayuki Komatsu¹, Kenji Shinozaki^{2,3}, Toshiaki Ina⁴, Hideo Yamauchi⁵

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

ナトリウムイオン電池および全固体ナトリウムイオン電池の実用化に有望な負極活物質の開発は重要である。スズ合金系の負極活物質はリチウムおよびナトリウムを貯蔵できる負極活物質であるが、初回の不可逆容量が非常に大きいのが実用上の問題である。スズリン酸塩ガラスにおいて熱処理でスズをあらかじめ析出した材料は不可逆容量が小さいことが分かっているが、融点が低く流動してしまうことが課題である^[1]。ケイ酸塩はリン酸に比べて高い熱的安定性を示すガラス形成酸化物であり、本研究では、メカノケミカル法(MC法)を使用し、SnOとナトリウムダイシリケートガラス($\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$)を反応させ、熱処理によってSnナノ粒子を多く含んだ複合体が得られたので報告する。

MC処理は遊星ボールミルを用いた。得られた試料を水素/窒素雰囲気中で熱処理したところ、得られた試料は結晶由来のXRDパターンが消失し、非晶質由来のハローパターンのみが出現した。リートベルト解析によって析出相の同定と定量を行った。360°Cの熱処理で、数nmのサイズをもつSnO, SnO₂の結晶化が始まり、450°C以上でSnへの還元が進むことを確認した。Fig.1には55SnO-15Na₂O-30SiO₂ (x = 55)を450°C, 10時間の熱処理を施した試料の走査電子顕微鏡像を示す。Sn粒子は約200nmまで成長していることが分かる。Fig.2にはリートベルト解析より求めた非晶質由来のハローの極大値を示している。熱処理時間の増大に伴うSn粒子の析出により、ハローの位置がNa₂O-SiO₂ガラスに近づくことが分かる。非晶質からスズの相分離によって、残留する非晶質相がアルカリケイ酸塩に近づいていることを示唆している。作製した試料を実際に電極活物質材料として使用したところ、不可逆容量の低減が確認でき有効な負極材料であることを明らかにした。

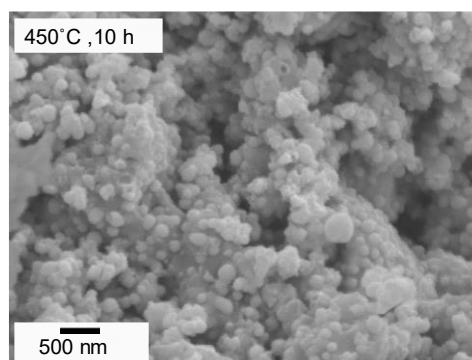


Fig.1 SEM image of 55SnO-15Na₂O-30SiO₂ heat-treated at 450°C for 10h.

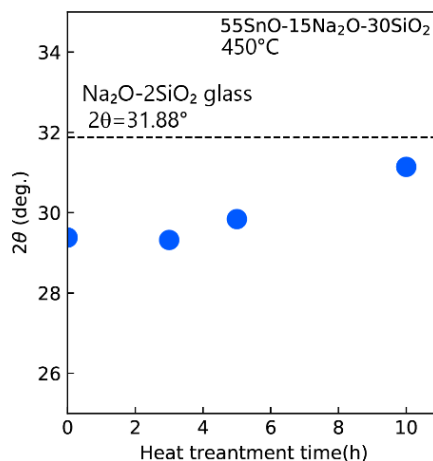


Fig.2 The diffraction of amorphous halo in XRD as a function of heat treatment time.

[1] H. Kondo et al., J. Non-Cryst. Solids, vol. 402, pp. 153–159 (2014)