

Sn および FeSn₂ ナノ結晶を含有する結晶化ガラスの創製

Synthesize of glass-ceramics containing Sn and FeSn₂ nanocrystals

長岡技大¹, 鶴岡高専², 産総研³, 阪大⁴, JST さきがけ⁵

○(M2) 佐藤 史隆¹, 本間 剛¹, 小松 高行¹, 本間 智之¹, A.A.Kaharudin¹,

伊藤 滋啓², 篠崎 健二^{3,4,5}

Nagaoka Univ. of Tech.¹, NIT, Tsuruoka Col.², AIST³, Osaka Univ.⁴, JST Presto⁵

°Fumitaka Sato¹, Tsuyoshi Honma¹, Takayuki Komatsu¹, Tomoyuki Honma¹, A.A.Kaharudin¹,

Shigeharu Ito², Kenji Shinozaki

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

将来的な酸化物全固体ナトリウム電池の実用化に向け、最適な負極活物質の開発は必須である。一般的にスズ合金系負極は高容量である特徴があるが、反応時におけるスズの体積変化による電極の破壊、また副反応で生じる不可逆容量が課題である。我々は、ガラスを還元熱処理することによりスズのナノ粒子を形成することで不可逆容量の減少を報告した^[1]。本研究では、スズ鉄ケイ酸ナトリウムガラス($55\text{SnO}-15\text{Na}_2\text{O}-y\text{Fe}_2\text{O}_3-(30-y)\text{SiO}_2$)は、負極活物質のサイクル性能の安定化を志向し、スズだけでなく、FeSn₂ ナノ粒子を持つ結晶化ガラスが得られたので報告する。

熔融急冷法により作製した $33.3\text{Na}_2\text{O}-x\text{Fe}_2\text{O}_3-(66.7-x)\text{SiO}_2$ ガラス($x = 0-30$)と SnO を遊星ボールミルにより反応させ、 $55\text{SnO}-15\text{Na}_2\text{O}-y\text{Fe}_2\text{O}_3-(30-y)\text{SiO}_2$ ($y = 0-9$)を作製した。得られた試料を還元雰囲気中で熱処理することで結晶ナノ粒子を析出させた。X線回折より、Feの含有において、450°Cで10 h 熱処理すると Sn だけでなく FeSn₂ の析出を確認した。FE-SEM 像より、100 nm サイズの球状粒子およびキュービック状粒子が確認でき、Fig.1 の EDX マッピングにより、それぞれが Sn 粒子、FeSn₂ 粒子であることが示された。また、残存ガラス相の成分が結晶粒子を取り囲んでいる、結晶-ガラスコアシェル構造を持つことが分かった。同試料を負極合材とし、充放電によるサイクルを評価した。その結果、不可逆容量の低減と安定したサイクル特性が得られた。FeSn₂ ナノ結晶の存在がサイクル性能の安定化に起因したと考えられる。熱処理で複数の活物質が複合化した負極活物質は非常に珍しく、残存するガラス相の軟化流動を用いた全固体電池への展開も期待できる。

[1] F. Sato et al., J. Phys. Chem. Solids, vol. 161, no. June 2021, p. 110377, 2022

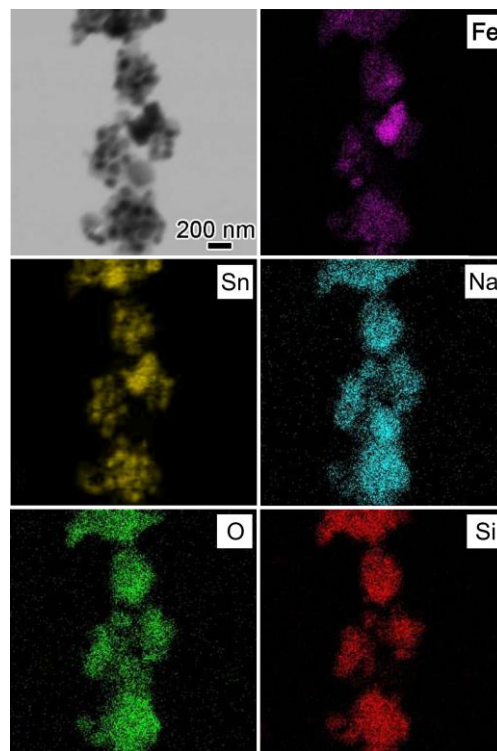


Fig.1 TEM image and EDX mapping of active anode containing heat-treated $55\text{SnO}-15\text{Na}_2\text{O}-6.75\text{Fe}_2\text{O}_3-23.25\text{SiO}_2$.