

ビスマス鉄ケイ酸塩ガラスの結晶化

Crystallization mechanism of bismuth iron silicate glass

長岡技科大¹ ○(M1)小田 あおい¹, 本間 剛¹, 小松 高行¹

Nagaoka Univ. Tech.¹, °Aoi Oda¹, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu

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

ビスマス金属はナトリウムとの合金化によって 385 mAhg⁻¹ の高い理論容量を持つことからナトリウムイオン二次電池の有望な負極材料候補である^[1]。一方で合金化に伴う体積変化率が 244%と大きく電極が破壊され容量の低下が課題となっている。体積変化を緩和させる方法としてガラスとの複合化があげられ、ガラスマトリックスに金属を析出させることで負極材料としての利用が期待される[2]。そこで本研究では合金と酸化物のハイブリッドを目指し、Fe₂O₃-Bi₂O₃-SiO₂ 三元系ガラスの結晶化挙動の評価を行った。

60Bi₂O₃-40SiO₂ と 21Fe₂O₃-66Bi₂O₃-13SiO₂ の組成について熔融急冷法を用いて試料を作製した。原料を秤量・混合し、アルミナるつぼを用いて大気雰囲気中で 1100°C、30 分間熔融を行った。その後、メノウ乳鉢で粉碎し 450°C、500°C、600°C で各々3 時間と 12 時間の条件のもと H₂/N₂ 雰囲気下で還元熱処理を行った。

本研究では Fe₂O₃-Bi₂O₃-SiO₂ 三元系ガラスにおいてガラス形成剤の SiO₂ が 13mol% と少ないガラスの作製に初めて成功した。作製した粉末還元熱処理試料について XRD 測定を行ったところ、ビスマス金属と Bi₂O₃ 結晶の析出が確認された。Fig.1 に各温度で 3 時間の熱処理を行った 21Fe₂O₃-66Bi₂O₃-13SiO₂ 試料の XRD パターンを示す。500°C では Bi₂O₃ のピークが大きく表れ、酸化物の生成が促進されていることがわかる。600°C では Bi₂O₃ の回折が減少し、Bi 金属の回折が強くなった。また、Fig.2 に示す 500°C で 12 時間熱処理を行った試料の SEM 像から 30-60 nm ほどの粒子が確認できる。

このことから熱処理温度の向上によって Bi₂O₃ が還元されビスマス金属に変化したと考えられる。また、析出した金属の周囲にはガラス相があるため金属の粗大化を防ぐことができると考えられ、負極としての機能が期待される。

[1] Dawei Su, et.al., Nano Energy 12, 88 (2015)

[2] Y. Omori, et.al, Journal of the Ceramic Society of Japan, 126, 820-825 (2018)

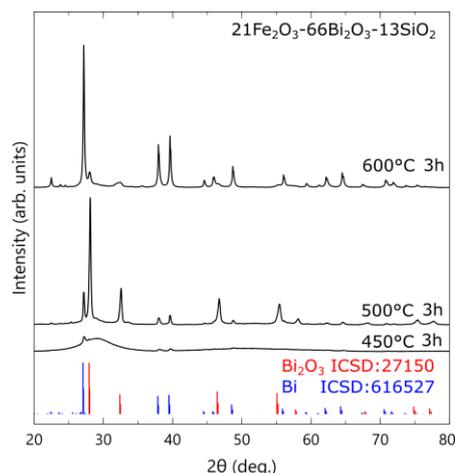


Fig.1 XRD pattern of 21Fe₂O₃-66Bi₂O₃-13SiO₂ glass heat-treated for 3 hours.

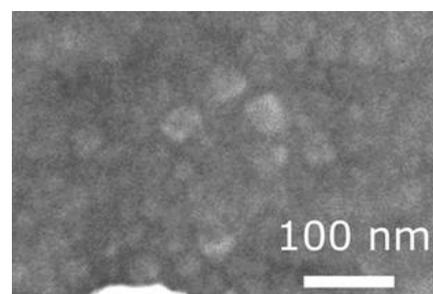


Fig.2 SEM image of 21Fe₂O₃-66Bi₂O₃-13SiO₂ glass heat-treated at 500°C for 12 hours.