

メカノケミカル法によるリン酸ビスマスの非晶質化

Amorphization of Bismuth Phosphate using mechano-chemical method

長岡技術科学大学¹, °(M2)デブリナ アン ジョナタン¹, 本間 剛¹Nagaoka Univ of Tech.¹, °Debrina Anne Jonathan¹, Tsuyoshi Honma¹

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

酸化ビスマスを構成成分とする酸化物ガラスは、ホウ酸塩、ケイ酸塩、ゲルマン酸塩系で広いガラス化範囲を持つことが知られている。またビスマスは二次電池の負極活物質としても機能し、相分離および結晶化について把握することは興味深い。一方で、酸化ビスマスとリン酸塩との二成分、特に Bi_2O_3 と P_2O_5 が 1 : 1 の BiPO_4 ではガラス形成能が乏しく、熔融法によるガラス形成の報告はない。当研究グループではこれまでにガラス化が困難であるスズケイ酸塩ガラスがメカノケミカル法(MC 法)で合成できることが報告されている^[1]ことから、ガラス化できないビスマスリン酸塩ガラスに対するアプローチとしても期待できる。そこで本研究では、MC 法による BiPO_4 および Bi^{3+} を同じ価数の Fe^{3+} で置換した $\text{Fe}_x\text{Bi}_{1-x}\text{PO}_4$ の非晶質化と再熱処理による結晶化挙動を評価した。

目的組成 BiPO_4 を処理温度 500°C、800°C、処理時間 3 h の条件で固相反応により合成した。700 rpm, 10 h の条件でミリングした試料は、両条件において完全な非晶質化には至らなかったが、一部非晶質化と微細化していることが分かった。 Bi^{3+} の一部を Fe^{3+} で置換した試料を同じく MC 法にて処理した。 BiPO_4 には M_1 相と M_2 相と称される 2 つの構造多型があるが、固相反応により合成した $\text{Fe}_x\text{Bi}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$) はいずれも、500°C 処理において最安定相である M_1 相、800°C 処理において M_2 相の形成が示された^[2]。Fig.1 には固相反応で合成した $\text{Fe}_x\text{Bi}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$) を 700 rpm, 1 h の条件でミリングした後の XRD パターンを示す。 Fe_2O_3 の置換によって M_1 相の回折強度は著しく低下し、 $x=0.15$ では殆どが非晶質化したことがわかる。このことから、 Fe_2O_3 の置換は BiPO_4 の MC 法における非晶質化を飛躍的に促進させる効果があることが分かった。

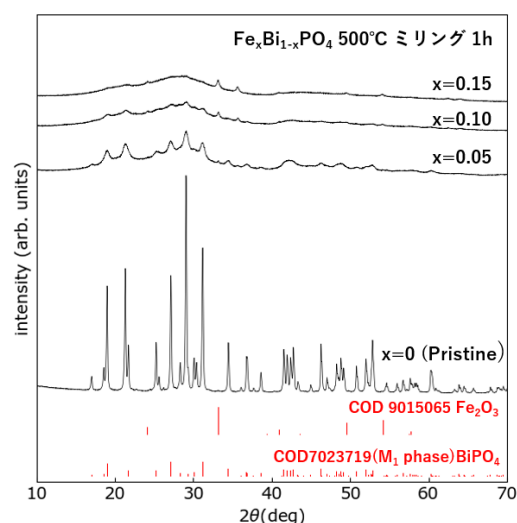


Fig1. XRD patterns of heat-treated 500°C $\text{Fe}_x\text{Bi}_{1-x}\text{PO}_4$ after MC 1 h.

[1] F. Sato et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids 161 (2022) 110377.

[2] A. Bouddouch et al. Minerals 11(2021)1007.