

固相イオン交換法により合成されたマグネシウムスピネルの結晶構造

Crystal structure of magnesium spinel phases prepared by a solid state ion-exchange route

宮崎 譲¹⁾ 丸山恵史¹⁾ 井川直樹²⁾

Yuzuru MIYAZAKI Satofumi MARUYAMA Naoki IGAWA

¹⁾東北大学大学院工学研究科 ²⁾原子力機構

(概要) 固相イオン交換法により合成された Mg-Fe-O 系スピネルについて、室温における粉末中性子回折実験を行った。構造モデルのシミュレーションにより、得られた試料は Mg が優先的に A サイトを占有する正スピネルかそれに準ずる構造を持つことが明らかになった。

キーワード：二次電池正極材料、正スピネル、マグネシウム酸化物

1. 目的

マグネシウムイオン (Mg^{2+}) が伝導に預かる二次電池正極材料を作製するために、 Mg^{2+} の 3 次元的な伝導パスを有する物質の探索が行われている。スピネル酸化物 AM_2O_4 では、A サイトが $\langle 110 \rangle$ に移動可能であることから、 $A=Mg$ 、 $M=3d$ 遷移金属からなる正スピネルが合成できれば、正極材料としての応用が期待できる。しかし、これまでに知られている MgM_2O_4 組成のスピネルは、 $M=Cr$ を除いて全て逆スピネルか混合スピネルである。本研究では、予め Fe_2O_3 骨格の類縁構造を有する $\beta-NaFeO_2$ を出発原料とした固相イオン交換法を用いて、 $MgFe_2O_4$ 正スピネルの合成を試み、その結晶構造を明らかにすることを目的とした。

2. 方法

固相反応法により合成された $\beta-NaFeO_2$ を出発原料とし、これに $Mg(NO_3)_2$ を所定料混合して、空气中 $300^\circ C$ で 1 週間反応させることにより、粉末試料を得た。得られた粉末を蒸留水中で攪拌することにより、未反応の $Mg(NO_3)_2$ を除去した後、 $120^\circ C$ で乾燥させてイオン置換試料を得た。中性子回折実験には HRPD を利用し、室温において回折パターンを得た。結晶構造解析には、RIETAN-FP¹⁾を用いた。

3. 研究成果

室温における回折パターンには、 Fe_2O_3 の回折ピークがわずかに認められた。全体的にバックグラウンドが非常に高く、Rietveld 解析には不適切であったため、正スピネルと逆スピネルの構造モデルを仮定して回折パターンのシミュレーションを行った。逆スピネル型では 111 ピークは極めて弱いはずであるが、測定された回折パターンには強い 111 回折ピークが認められ、かつ、ピークの強度分布も正スピネルモデルのそれに酷似していた。従って、得られた試料は正スピネルか A サイトの Mg 占有率が極めて高いスピネル構造をしていると結論される。

4. 結論・考察

合成された試料は、Mg が優先的に A サイトを占有する正スピネルかそれに準ずる構造を持つことが明らかになった。今後は、合成条件の最適化により Rietveld 解析が可能な試料を用いて、詳細な構造パラメータを明らかにしていく必要がある。

5. 引用(参照)文献等

1) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, 130 (2007) 15.