

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 Prepared by Solid State Ion-exchange

利用者 宮崎 譲¹⁾、丸山恵史¹⁾、井川直樹²⁾

Yuzuru MIYAZAKI, Satofumi MARUYAMA, Naoki IGAWA

所属 1)東北大院工、 2)日本原子力研究開発機構

キーワード スピネル酸化物、結晶構造、中性子回折、イオン交換、二次電池正極材料

1. 目的

電気自動車の普及や携帯電子機器の消費電力増により、リチウムイオン電池 (LIB) よりも大きな容量を持つ多価イオン電池の出現が望まれている。中でも、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) が伝導に与る二次電池は、LIBより2倍の容量増加が見込めるため、低価格かつ大容量な電池としてその期待は大きい。本研究では、マグネシウムイオン電池 (MIB) の正極材料としてのポテンシャルを有する化合物を探索するため、結晶構造中に3次元的な Mg^{2+} の伝導経路を有するスピネル酸化物 $MgFe_2O_4$ 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

通常の固相反応による合成では、熱力学的に安定な逆スピネル型の $MgFe_2O_4$ が生成するため、初めに6配位 Fe_2O_4 配位多面体のネットワークを有する α - $NaFeO_2$ を合成し、続いてNaをMgでイオン交換¹⁾することにより正スピネル型 $MgFe_2O_4$ の生成を目指した。

α - $NaFeO_2$ 前駆体は、 Na_2O_2 (特級) および Fe_2O_3 (99.9%) を所定量混合し、空气中 $670^\circ C$ で計48時間焼成することにより合成された。この前駆体を $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ と適量混合し、空气中 $310^\circ C$ で48時間反応させた。反応後、生成物を蒸留水で洗浄・濾過してイオン交換体を得た。

得られた試料に対して、原子力機構のJRR-3Mに設置された高分解能粉末中性子回折装置 (HRPD) を用いて、室温における中性子回折パターンを測定した。回折パターンのシミュレーションにはRIETAN-FP²⁾を用い、結晶構造の描画にはVESTA³⁾を用いた。

3. 実験結果

測定データはバックグラウンドが高く、またピーク幅が指数ごとに大きく異なるため、Rietveld解析を行うことは困難であった。図1に測定された回折パターン (上)、正スピネル (中) および逆スピネル (下) を仮定したシミュレーションパターンを示す。シミュレーションパターンの右側には、用いた構造モデルをそれぞれ示す。両モデルにおいて、空間群、格子定数および酸素の座標は同一とした。

測定された回折パターンには、第二相に由来するピークが含まれているが、これらの同定には至らなかった。回折角が 20° 近傍にある111ピークの強度が、正スピネルと逆スピネルにおいては顕著に異なることと、全体的なパターン的一致から、本研究で合成されたイオン交換試料は、ほぼ正スピネル型に近い構造を持つと結論される。

図2に、正スピネル型 $MgFe_2O_4$ の結晶構造を示す。AサイトのMg占有率が100%に近ければ、図中の $\langle 110 \rangle$ 方向に Mg^{2+} が拡散可能であり、MIBの正極材料としての応用が期待される。

4. まとめ

固相イオン交換法により合成された $MgFe_2O_4$ は、正スピネルに近い結晶構造をとることが示唆された。今後は、構造の精密化が可能な良質試料の合成法を確立するとともに、得られた試料の電気化学特性評価を行い、MIB正極材料としての可能性を見極める必要がある。

5. 引用 (参照) 文献等

- 1) E. Moran et al, *Inorg. Chem.*, **41** (2002) 5961.
- 2) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130** (2007) 15.
- 3) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **41** (2008) 653.

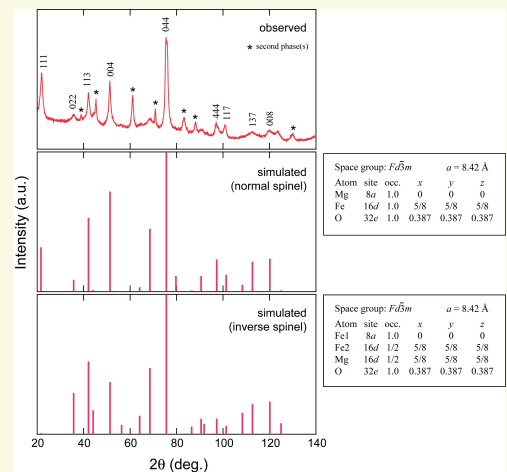


図1 HRPD測定データ (上) およびシミュレーションパターン (中および下)。

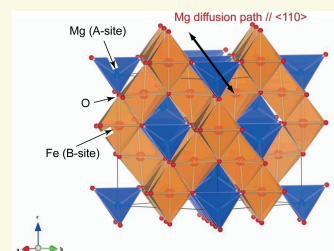


図2 正スピネル型 $MgFe_2O_4$ の結晶構造。