



超高压高温下で合成された新規遷移金属酸化物の結晶構造解析

丹羽 健¹, 志村 元¹, 廣瀬 瑛一¹, 秋田 貴弘¹, 白子 雄一¹, 長谷川 正¹

¹ 名古屋大学工学研究科

1. 背景と研究目的

超高压高温環境を利用することで、結晶性のよい試料を短時間で合成することが可能となる。我々は現在、この超高压高温合成手法を積極的に活用した新規機能性酸化物結晶の開発と構造解析を精力的に展開している。特にペロブスカイト関連構造酸化物および、一次元トンネル構造を有する新規物質の合成および評価に重点的に取り組んでいる。ペロブスカイト型構造をとる酸化物は、誘電特性、超伝導、磁気特性などの興味深い物性を示すことが知られている。また、一次元トンネル構造を持つ化合物には、高いイオン電導性を示す物質も存在し、電池の正極材料としての用途が期待されている。ここでは我々が取り組んできた Na-Mn-Fe-O 系の一次元トンネル構造を有する物質の超高压合成と、あいちシンクロトロン光センターの粉末 X 線回折ビームライン (BL5S2) を用いた結晶構造解析の結果について報告する。

2. 実験内容

超高压高温合成には DIA 型マルチアンビルプレスを用いた $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{Mn}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3=1:1-x:x$ (モル比) で混合した粉末を出発物質として用いた。試料中の Na 成分と空気中の水分との反応を防ぐため、試料準備はグローブボックス中で行った。合成は圧力 4.5 GPa, 温度 1000 , 1-3 時間保持の条件で行った。合成した試料は常圧下に回収し、SEM-EDS を用いて形状観察と組成分析を行った。また、BL5S2 にて、粉末試料を直径 0.1 mm (もしくは 0.3 mm) のリンデマンガラスキャピラリーに詰めて回転させながら、波長 1 にて X 線回折測定を行った。回折 X 線は湾曲 IP もしくは 4 連装 PILATUS100K により検出した。測定は全て室温下にて 1 サンプル露光時間約 0.5 時間 (試料, 検出器によって変更) でおこなった。

3. 結果および考察

Fig.1 に今回合成に成功した $\text{Na}(\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{O}_4$ の XRD プロファイルを示す。ほぼ全てのピークは NaMn_2O_4 の空間群と同じ $Pnam$ で指数付けできた。SEM-EDS 観察の結果、 $\text{NaMn}_2\text{O}_4[1]$ と同様に $\text{Na}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ は針状結晶であることが明らかとなった。XRD プロファイルから格子定数を算出した結果、Fe の増加に従って a 軸長と c 軸長が増加し、b 軸長が減少することがわかった。この軸長の変化と原子変位の関係を詳細に調べるため、Rietveld 解析をおこなった。結晶性や若干の不純物相の影響もあり十分なデータ・解析とは言えないが、 NaMn_2O_4 に比べ十分 Fe を固溶させることでアルカリイオンを囲む酸素の配位環境が徐々に変化していることがわかった。今後、より解析を進め、遷移金属固溶による局所構造の変化と電池特性の関係を明らかにする予定である。

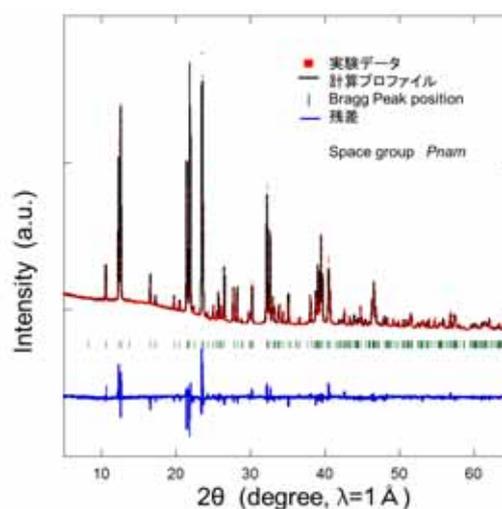


Fig.1 $\text{Na}(\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{O}_4$ の XRD プロファイルと Rietveld 解析結果

4. 参考文献

1. J. Akimoto, J. Awaka, N. Kijima, Y. Takahashi, Y. Maruta, K. Tokiwa, T. Watanabe: *J. Solid State Chem*, **179**, 169 (2006).