



高圧下で合成された微小試料の常圧および高圧その場回折測定 ：スピネル酸化物の高圧相転移

丹羽 健, 申 善雅, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科

1. 背景と研究目的

Co を含む酸化物は電池の正極材料など、幅広く実用材料として用いられている。本研究ではスピネル構造をとる MgCo_2O_4 に着目した。スピネル型構造は鋳物 MgAl_2O_4 をプロトタイプとしている。スピネル型構造をとる多くの酸化物は、超高圧下において CaFe_2O_4 型や CaTi_2O_4 型に相転移することが報告されている。これらスピネルの高圧相はポストスピネル構造と呼ばれ、 MgAl_2O_4 に限らず AB_2O_4 組成をとる一連の化合物の高圧相転移機構の系統性という枠組みで精力的に研究されている。その一方、本研究で取り組むマグネシウム遷移金属酸化物もその物質群に属するが、現在までに高圧相転移の研究が報告されていない。現在までのところ MgCo_2O_4 の高圧相に関して実験的な研究例はないが、他の酸化物から推定される高圧相の候補として CaFe_2O_4 型や CaTi_2O_4 型構造が期待されている。これらの構造は結晶構造内に一次的にイオンが収納されるトンネルが形成されており、新しいイオン伝導体の開発の可能性を秘めた物質である。そこで本研究ではまずスピネル型 MgCo_2O_4 を常圧下で合成し、その試料の圧力誘起構造相転移の有無をあいち SR BL2S1 にて調べたので報告する。

2. 実験内容

スピネル型 MgCo_2O_4 は、固相合成法、高圧合成法、逆共沈法により合成を試みた。得られた試料は XRD 測定、SEM/EDX 分析、ICP 分析により結晶構造および組成をチェックした。 MgCo_2O_4 の高圧相転移の探査はあいち SR BL2S1 にておこなった。合成した MgCo_2O_4 粉末を軽く成形したあとガasket にあけた試料室の中心に置き、圧力測定用のルビーと圧力媒体であるメタノールエタノール混合液と共に充填した。目的圧力まで加圧したのち、単色化された X 線を加圧軸方向から試料に照射し、回折線を 2 次元 CCD により検出した。2 次元パターンを 1 次元化し、回折ピーク角度から高圧下における相同定と格子定数を求めた。また比較のため同じスピネル型構造をとる Co_3O_4 の圧縮実験もおこない、構造相転移への A サイトイオン ($A=\text{Co}$ or Mg) の影響についても調べた。

3. 結果および考察

スピネル型 MgCo_2O_4 の合成において、固相合成および高圧合成では酸化還元雰囲気の影響が難しく単相が合成できなかった。その一方、逆共沈法を用いた合成では単相を得ることに成功した。これは MgCo_2O_4 の合成に pH の制御が非常に重要な役割を果たすことを示している。次に合成に成功した試料を高圧装置に充填し BL2S1 において XRD 測定をおこなった。およそ室温下 25 GPa 付近からスピネルでは指数付けできない回折ピークが出現した。さらに圧力をあげ、その後減圧するとこの新規ピークは消失した。この XRD 測定の結果は予備実験としておこなったラマン散乱測定の結果とよい一致を示した。以上より、室温圧縮において MgCo_2O_4 は構造相転移することが分かった。さらに、同じ結晶構造をとる Co_3O_4 でも高圧下で新しい回折ピークを検出したが、 MgCo_2O_4 とは異なる 1 次元回折プロファイルであった。これは同じスピネル型構造でも A サイトを占める元素が異なることで、別の高圧相をとることを示している。現在解析を進めるとともに、もう少し結晶性のよい試料を用いた測定も予定している。