



## Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の粉末 X 線回折

Benoit Mortemard de Boisse<sup>1</sup>, 西村 真一<sup>1,2</sup>, 大久保 将史<sup>1,2</sup>, 山田 淳夫<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院工学系研究科, <sup>2</sup> 京都大学 ESICB

キーワード：ナトリウムイオン電池

### 1. 背景と研究目的

電気自動車を筆頭に二次電池の応用分野は急激に拡大しており、これまでの主役であるリチウムイオン電池の主要な電荷の担い手であるリチウムにおいても、資源戦略的な代替物質の設計が重要視されるようになってきている。そこでリチウムをナトリウムに置き換えたナトリウムイオン二次電池の重要性が近年になって見直されるようになってきた。このナトリウムイオン電池の正極活物質として、一般的な遷移金属の酸化還元だけでなく酸素の酸化還元能も利用した材料を検討する中で、Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> に着目し、その電気化学特性およびその反応機構について検討を行ってきた。本実験においては、この物質の結晶構造評価を目的として粉末 X 線回折測定を行った。

### 2. 実験内容

固相法の反応条件を変えて合成した Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の粉末を直径 0.2 mm のほうけい酸ガラスキャピラリーに封入し、測定代行依頼により BL5S2 にて波長 0.7 Å で粉末回折測定を行った。

### 3. 結果および考察

固相法で 700°C および 600°C で合成した Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 粉末試料について測定した結果を Fig.1 に示す。Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> は、水熱法により Chang らにより初めて合成され、結晶構造が報告されている。700°C で合成した試料で観測された反射の多くは、P2 型 Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> に帰属できる図形となった。600°C で合成した試料は Chang らの構造モデルに類似した図形を示したが、複雑な反射プロファイルの変形および散漫散乱が観測された。これは、Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の層状構造と層内超構造に関連した積層不整に由来するものと考えられる。最低角の反射は面内三角格子を基本として考えたときの r7xr7 の面内超構造と対応しており、透過型電子顕微鏡による制限視野電子回折の結果と合わせて、本物質に特徴的な超構造があらわれていることが確認された。

本試料について、透過型電子顕微鏡による電子回折、軟 X 線発光/吸収分光、密度汎関数/ハイブリッド汎関数計算により、面内超構造に関連した酸素の酸化還元能と電気化学特性について議論した結果を報告済みである<sup>2</sup>。

### 4. 参考文献

1. F.M. Chang and M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *531* (12), 177-182.
2. B. Mortemard de Boisse *et al.* *Adv. Ener. Mater.* In press.

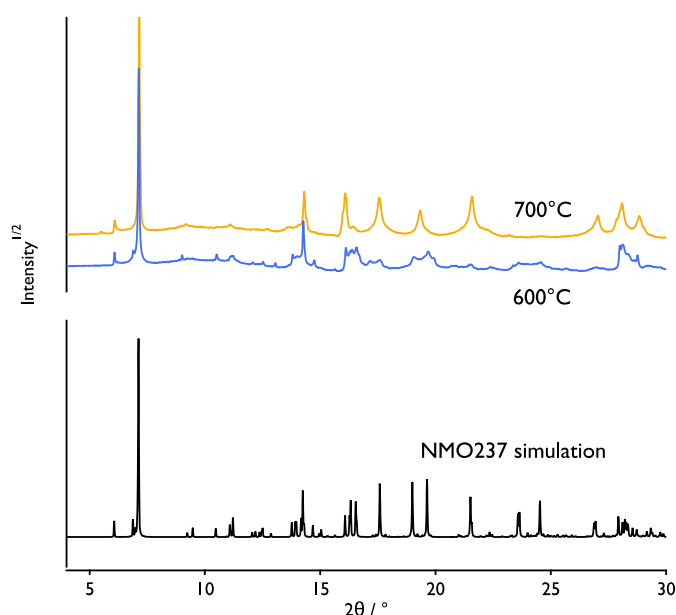


Fig.1 Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の粉末 X 線回折図形.  
上: 実験データ、下: 計算データ<sup>1</sup>.