



## マンガン複酸化物スピネルの結晶構造解析

小林弘明, 横崎理花  
東北大学

キーワード：マグネシウム二次電池, 正極材料, マンガン複酸化物

### 1. 背景と研究目的

金属マグネシウムを負極に用いたマグネシウム二次電池は安価・安全・高エネルギーが可能でありポストリチウムイオン電池として研究が進められている。一方で、マグネシウムイオンはアニオンとの静電相互作用が強いため正極内での固体内拡散が極めて遅く、出力特性に問題を抱えている。マグネシウム含有スピネルは酸化物群の中でもマグネシウムイオンの固体内拡散長が長く、マグネシウム二次電池の正極材料として有望である。我々のグループではアルコール還元法により合成した Mg-Mn 複酸化物スピネル極小ナノ粒子が正極材料として高出力特性を示すことを見出しており、本実験ではアルコール還元法による合成条件をさらに詳細に検討し、生成物の結晶相の構造解析を行った。

### 2. 実験内容

試料はアルコール還元法により合成した。塩化マグネシウムを無水第一級アルコールに溶解後、過マンガン酸テトラブチルアンモニウムを加え 0.5 ~ 3 h 反応させ試料を得た。粉末 X 線回折測定は試料粉末をリンデマンガラスキャピラリーに充填し、入射 X 線波長 0.775 Å を用い二次元半導体検出器 (PILATUS 100K) にて透過法で行った。Rietveld 解析は RIETAN-FP プログラムを用いた<sup>[1]</sup>。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に合成試料の粉末 XRD パターンを示す。室温条件で合成した Mg-Mn 複酸化物(LT-MMO)の XRD パターンは 100°Cの合成条件で得られた Mg-Mn 複酸化物(HT-MMO)と比べピークが少なくかつブロードであった。Rietveld 解析の結果、LT-MMO は 8a サイトに空孔を有する立方晶スピネル  $Mg_{0.8}Mn_2O_4$  と、ICP-AES 元素分析結果(Mg/Mn = 0.8)に矛盾しないフィッティング結果を得られた。16d サイトに空孔を有するスピネル( $Mg_{0.8}Mn_{2x}[Mn_{1-x}]_2O_4$ ) やカチオンミキシングスピネル( $Mg_{0.8-2x}Mn_{2x}[Mg_xMn_{1-x}]_2O_4$ ) ではフィッティングできなかった。一方 HT-MMO は正方晶スピネル ( $Mg_{0.33}Mn_{0.67}[Mg_{0.25}Mn_{0.75}]_2O_4$ ) とフィッティングされ、8a サイトと 16d サイトのカチオンミキシングがあるスピネルであることが示唆された。立方晶  $MgMn_2O_4$  は従来の合成法では 950°C 以上から急冷することで得られる準安定相であるが、アルコール還元法は急速な核生成反応を利用するため、準安定相の立方晶 Mg-Mn 複酸化物スピネルが室温かつ短時間で合成できることが示唆された。

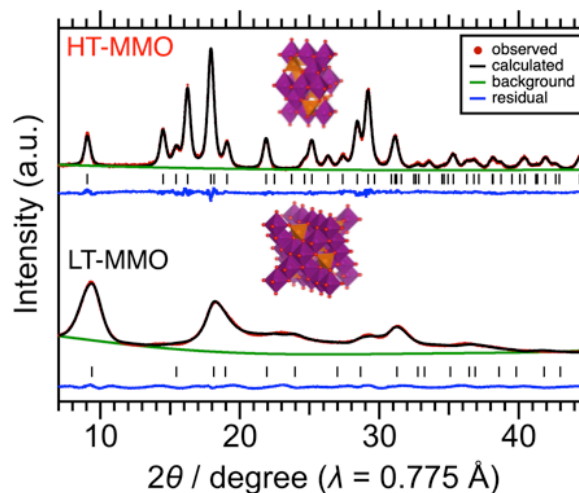


Fig. 1 アルコール還元法で合成した Mg-Mn スピネルの XRD パターンおよび Rietveld 解析結果。

### 4. 参考文献

1. F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15–20 (2007).