



硫酸鉄ナトリウムの結晶構造解析

西村 真一, Debasmita Dwibedi, 山田 淳夫
東京大学

キーワード：ナトリウムイオン電池, 結晶構造解析

1. 背景と研究目的

エネルギーの使い方を効率化し、持続可能な社会形態へ移行するためには、電力を効果的に運用するための蓄電池が不可欠である。その様な蓄電池としては、高エネルギー密度な二次電池であるアルカリイオン二次電池が有望であるとされ、盛んに研究開発が行われている。本実験課題では、中でもナトリウムイオン二次電池に着目し、その正極材料候補のひとつである硫酸鉄ナトリウム $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ の結晶構造解析を目的とする。

2. 実験内容

試料粉末をほうけい酸ガラスキャピラリ(外径 0.3 もしくは 0.2 mm)に充填して適切な長さに切断し、開放端をエポキシ接着剤で封じて測定試料とした。波長は 0.8 Å、露光は 12 分×2 ショットとした。

3. 結果および考察

硫酸鉄ナトリウム $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ は安定相ではないが¹、4 水和物を經由して温和な加熱条件で脱水した場合に準安定相として得られることが Reynaud らにより報告された²。この結晶構造は X 線回折図形から、類縁物質である $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ や $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ と同型であることが示唆されるもの³、Reynaud ら²の報告では結晶構造は明らかにされていなかった。そこで、合成条件を最適化し、結晶構造の決定を粉末回折により試みた。

観測された Bragg 反射は vanthoffite 型の不純物相由来のものを除いて、 $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ と同様な C 底心の単斜格子で帰属が可能であった。そこで $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ や $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ の構造をもとに Ni/Co を Fe 置換して構造精密化を行ったが、化学的に妥当な原子配列には収束しなかった。そこで、硫酸イオンに幾何学的な束縛をかけてシミュレーテッドアニリングで大域的な解の探索を行ったが、妥当な構造モデルを得るには至らなかった。Na と Fe のサイト交換が部分的に起こっているなど、さらに自由度を増やした構造で検討を進める必要がある。

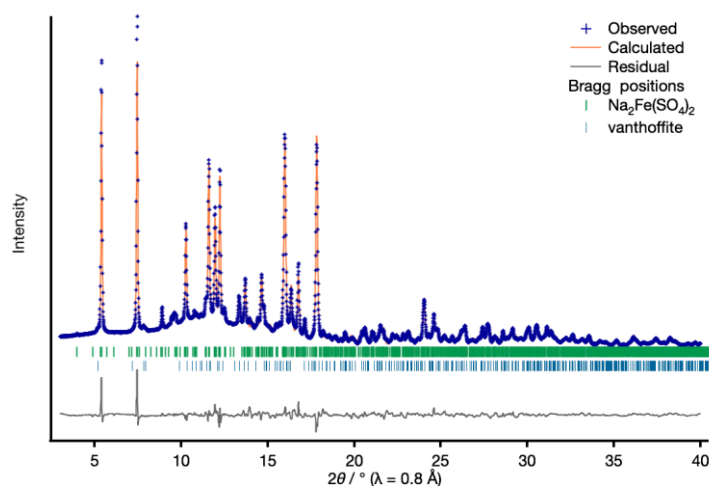


Fig. $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ の Rietveld 解析結果。

4. 参考文献

- (1) Oyama, G.; Nishimura, S.; Suzuki, Y.; Okubo, M. Off-Stoichiometry in Alluaudite - Type Sodium Iron Sulfate $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ as an Advanced Sodium Battery Cathode Material. *ChemElectroChem* **2015**, 2 (7), 1019–1023.
- (2) Reynaud, M.; Rouse, G.; Abakumov, A. M.; Sougrati, M. T.; Van Tendeloo, G.; Chotard, J.-N.; Tarascon, J.-M. Design of New Electrode Materials for Li-Ion and Na-Ion Batteries from the Bloedite Mineral $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (8), 2671–2680.
- (3) Fry, A. M.; Sweeney, O. T.; Adam Phelan, W.; Drichko, N.; Siegler, M. A.; McQueen, T. M. Unique Edge-Sharing Sulfate-Transition Metal Coordination in $\text{Na}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2$ (M=Ni and Co). *J. Solid State Chem.* **2015**, 222, 129–135.