



## スピネル型酸化物の占有率調査のための回折実験

八木 俊介<sup>1</sup>, 韓 鍾賢<sup>1</sup>, 三浦 章<sup>2</sup>, 市坪 哲<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 東京大学 生産技術研究所, <sup>2</sup> 北海道大学 大学院工学研究院 <sup>3</sup> 東北大学 金属材料研究所

キーワード：スピネル型酸化物, マグネシウム蓄電池, 正極活物質, 占有率

### 1. 背景と研究目的

我々の研究グループでは、スピネル型酸化物が高い酸化還元電位を有するマグネシウム蓄電池用正極活物質として利用できることを示してきた<sup>[1]</sup>。最近では性能の向上を目的として、複数の遷移金属カチオンを含有するスピネル型酸化物を合成し、その電気化学特性の評価を進めている。しかしながら、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルなどの原子番号の近い遷移金属を複数含むスピネル型酸化物におけるこれらの金属元素のサイト占有率を、通常の X 線回折実験によって決定することは困難であり、中性子線回折などの手法を併用しなければならない。そこで本研究では、元素ごとに吸収端のエネルギーが異なることおよび吸収端近傍で原子散乱因子の異常分散項が急激に変化する性質を利用した構造解析が可能であるかについて調査を行うことを目的とし、X 線回折測定を行った。

### 2. 実験内容

本研究では特に、マンガンと鉄の両方を含有するスピネル型複合酸化物を対象として、マンガンの K 吸収端エネルギー (6.539 keV) よりも若干低いエネルギー (6.448 keV) の X 線と、それよりもさらに低いエネルギー (6.124 keV) の X 線を用いて回折実験を行った<sup>[2]</sup>。

### 3. 結果および考察

Fig.1 は、逆共沈法によって合成したスピネル型酸化物  $\text{Mg}(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})_2\text{O}_4$  の X 線回折プロファイルである。差異を見やすくするために、最大強度を示す 311 ピークに合わせて強度を規格化している。X 線エネルギー 6.124 keV で測定したプロファイルは、6.448 keV で測定したプロファイルに比べて 220 ピークや 400 ピークが明らかに小さくなっており、111 ピークは若干大きくなっている。このプロファイルの差は主に、Mn イオンの原子散乱因子の異常分散項の実数部分の差 (6.448 keV においてより小さくなる) に起因することに着目し、現在解析を進めている。

### 4. 参考文献

1. S. Okamoto, T. Ichitsubo, T. Kawaguchi, Y. Kumagai, F. Oba, S. Yagi, K. Shimokawa, N. Goto, T. Doi, and E. Matsubara, "Intercalation & Push-out Process with Spinel - to - Rocksalt Transition on Mg Insertion into Spinel Oxides in Magnesium Batteries", *Adv. Sci.*, 1500072 (2015).
2. Y. Xiao, D. E. Wittmer, F. Izumi, S. Mini, T. Graber, and P. J. Viccaro, "Determination of cations distribution in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  by anomalous x-ray powder diffraction", *Appl. Phys. Lett.*, **85** 736 (2004).

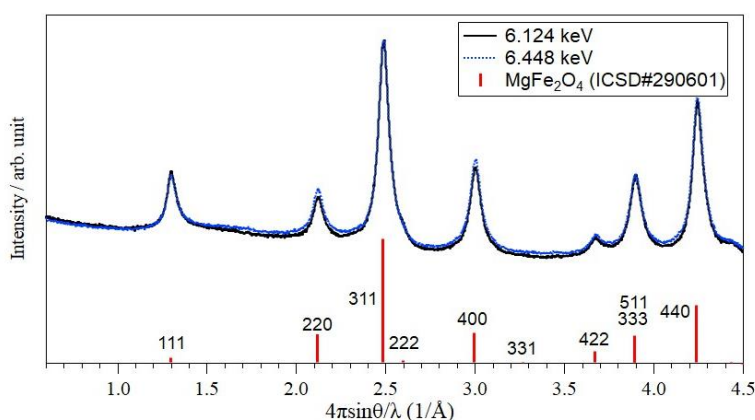


Fig.1 異なるエネルギーの X 線で測定したスピネル型酸化物  $\text{Mg}(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})_2\text{O}_4$  の X 線回折プロファイル