

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2014PM0005 実験課題名 Title of experiment 元素戦略に基づく新規電池材料の結晶構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 山田 淳夫 所属 Affiliation 東京大学	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL20 実施日 Date of Experiment 2014年6月1日 2015年3月7日 2015年3月16日

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form. 1. $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 2. $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons. 1. 固相法で合成したナトリウム含有層状酸化物 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 1/3, 1/2, 2/3$) 粉末の中性子回折測定をシングルフレーム(SF)モードで行った。試料は直径 6 mm のバナジウム管に Ar 雰囲気中でインジウム線を用いて封入した。Fig. 1 に 35°バンクで得られた $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 1/3, 1/2, 2/3$) 粉末の中性子回折図形を示す。高スピンの Fe^{3+} (0.645 Å)と低スピン Co^{3+} (0.545 Å)のイオン半径比が 1.18とわずかにではあるが 15%以上の差があるため、Fe と Co の面内規則配列が予想された。しかし、Fe と Co の面内規則配列に由来する超格子回折反射はどの試料においても観測されず、すべての反射は Fe と Co が不規則配列した構造モデル(空間群 $R\bar{3}m$)で指数付け可能であった。Z-Rietveld を用いて Rietveld 解析も行い、Fe と Co が不規則配列した構造モデルを用いて、背面、90°、35°バンクデータの同時解析により良好なフィッティング結果が得られた ($R_{wp} = 3.48\%$, $R_e = 1.60\%$, $S^2 = 4.70$)。したがって、 Fe^{3+} と Co^{3+} のイオン半径の 18%の差に関係なく、Fe と Co が面内で不規則配列していることが明らかになった。

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

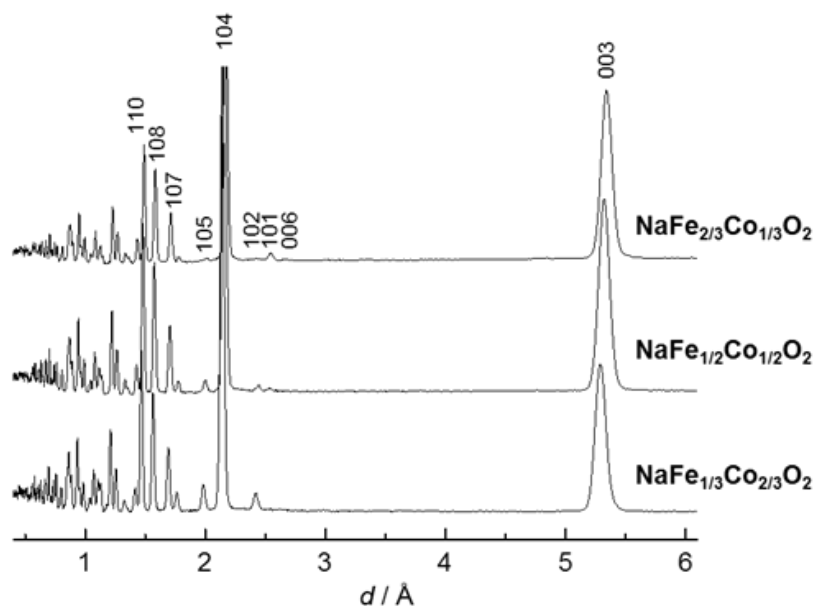


Fig. 1 Neutron diffraction patterns of $\text{NaFe}_{2/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{NaFe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ and $\text{NaFe}_{1/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_2$.

2. $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ の粉末中性子回折測定を SF モードで行った。試料は直径 6 mm のバナジウム管に封入した。Fe の欠損量 x の異なる試料 4 点について測定し、Rietveld 解析を行った。Alluaudite 型構造のモデルでほとんどの反射が帰属できたが、 $\text{Na}_6\text{Fe}(\text{SO}_4)_4$ や FeSO_4 , Fe_3O_4 などが不純物として観測され、それらの量は x に対して系統的な変化をしていなかった。一例として、不純物量をもっとも少なかった $x = 0.25$ ($\text{Na}_{2.5}\text{Fe}_{1.75}(\text{SO}_4)_3$) の回折強度プロファイルを図 2 に示す。この系においては、原料の Fe 欠損量 x に依存した構造変化は極めて小さく、その許容幅は小さいことが確認された。

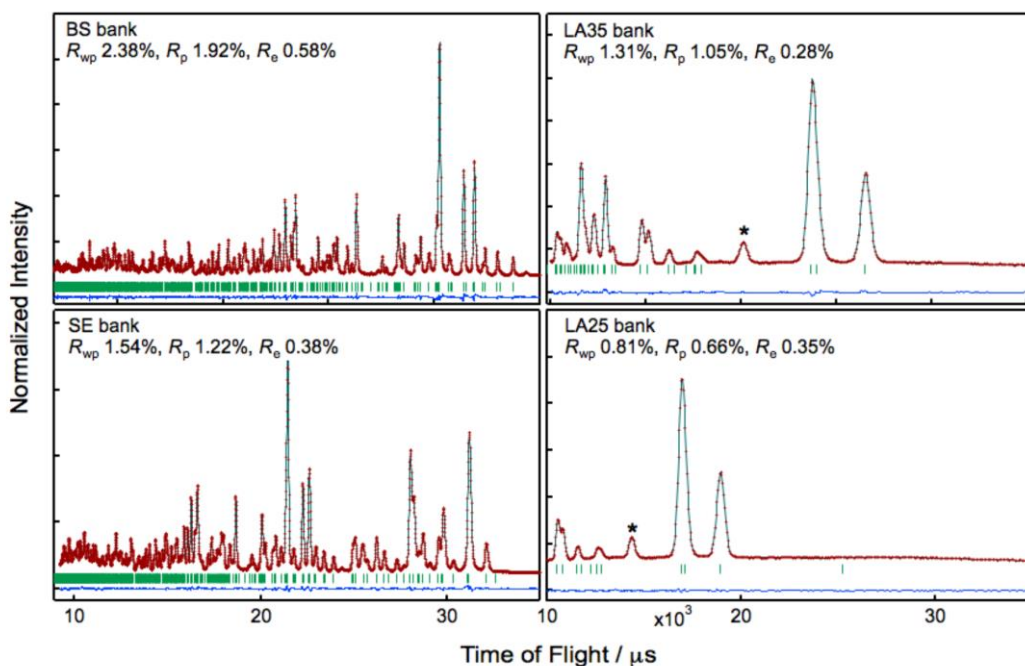


Fig. 2 Rietveld refinement profiles for $\text{Na}_{2.5}\text{Fe}_{1.75}(\text{SO}_4)_3$. (Red crosses: observed intensity; cyan line: calculated profile; green ticks; Bragg positions; blue line: residual difference; GoF = 3.97)