

Mg_xV_{x-1}O_y (x = 3, 4)酸化物の合成と導電特性および結晶構造解析

Synthesis, Conductivity and Crystal Structure Analysis

of Magnesium Vanadates Mg_xV_{x-1}O_y (x = 3, 4)

東理大理工 ○栗津 慶彦, 石田 直哉, 北村 尚斗, 井手本 康

Tokyo Univ. of Science, ○Yoshihiko Awazu, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto

E-mail: 7217604@ed.tus.ac.jp

1. 目的 2 価の V の酸化物 VO は酸素組成が変化する不定比化合物であり、それに伴う物性や結晶構造の変化が報告されている^{1,2)}。また、Mg と V の酸化物は近年二次電池用正極材料などへの応用が期待されており、これまでにスピネル型構造の Mg₂VO₃ および岩塩型構造の MgV₂O₃ が合成されて、それらの抵抗率はそれぞれ 10² Ω·cm, 10² Ω·cm と報告された³⁾。しかし Mg:V 比と結晶構造および抵抗率の関係は未だに解明されていない。そこで本研究では、Mg_xV_{x-1}O_y において x = 2 の Mg₂VO₃ をベースに Mg と V の組成比が異なる x=3, 4 を新たに合成して、導電特性に及ぼす Mg と V の最適組成を検討すると共に、結晶構造について検討した。

2. 方法 金属 V と V₂O₃ を Ar 雰囲気下で混合して、焼成(1300 °C, 10⁻⁴ Pa, 24 h)することで原料 VO を得た。VO と MgO を Ar 雰囲気下で混合して、還元雰囲気下で焼成(1300 °C, 10⁻⁴ Pa, 24 h)することにより Mg_xV_{x-1}O_y を得た。合成された試料は、粉末 X 線回折による相の同定と ICP による金属組成分析、直流四端子法による抵抗率測定、SEM による粒子形態の観察、TG-DTA、XAFS 解析(BL14B2, SPring-8)による V 平均価数の評価、放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)により平均構造解析及び MEM(Dynsomnia)による電子構造解析を行った。

3. 結果 合成された試料の XRD を Fig. 1 に示す。いずれも立方晶 *Fd-3m* で帰属された。TG-DTA より測定された重量減少から V の平均価数を評価した結果、x=3 では 2.45、x=4 では 2.33 を示し、XAFS の結果と整合することが確認された。一方、Fig. 2 の抵抗率測定の結果より、x=3 では半導体的挙動を示すのに対し、x=4 では 246 K で 1.4×10³ Ω·cm に達した後、徐々に抵抗率が低下して、77 K では 80 Ω·cm まで低下した。各試料について Rietveld 解析を行った結果、x=4 では x=3 よりも電子伝導経路と考えられる八面体において、V の占有率が高く、VO₆ 八面体の歪みが大きいため、導電率が向上したと考えられた。

参考文献

- 1) D. A. Davydov and A. A. Rempel, *Inorg. Mater.*, **45**, 666 (2008).
- 2) M. D. Banus, *Phys. Rev. B.*, **5**, 2776 (1972).
- 3) 大場 亨太, 石田 直哉, 北村 尚斗, 井手本 康, 電気化学会第 85 回大会要旨集, PS-49 (2018).

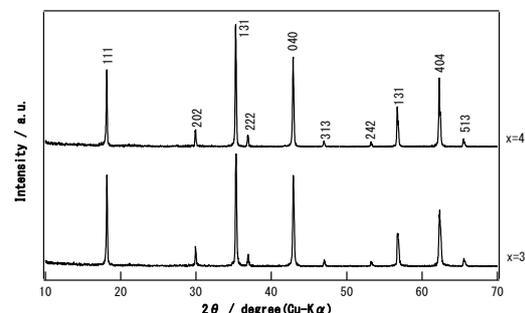


Fig.1 X-ray powder diffraction patterns of Mg_xV_{x-1}O_y (x = 3, 4)

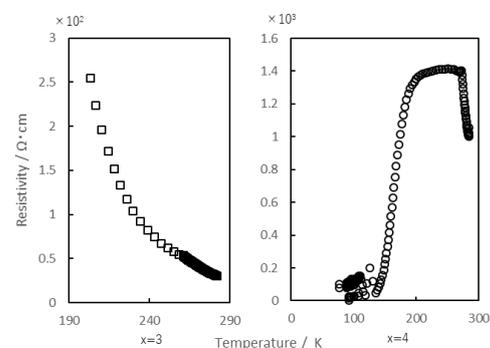


Fig.2 Temperature dependence of resistivity Mg_xV_{x-1}O_y (x = 0.3, 0.4)