

課題名	中性子準弾性散乱法による Na_xCoO_2 ($x=0.5-0.75$) のNa拡散解析 Na diffusive analysis for Na_xCoO_2 ($X=0.5-0.75$) using neutron quasi-elastic scattering technique	
実験代表者;野崎 洋	所属;(株)豊田中央研究所	共同研究機関;名古屋大学

背景; Na_xCoO_2 はNa イオン電池材料として有望であり、電池を設計する上で最も重要なNa 拡散に関する基礎物性を把握する。

中性子実験の必要性; 固体内のイオン拡散係数はNMR や電気化学的な測定で求められてきた。しかし、これらの手法では妥当な拡散係数が得られない。ミュオンスピン回転/緩和法により拡散係数を見積もることが出来ることを確認したが、ミュオンでは得られない拡散経路や拡散距離に関する情報を得るには、中性子準弾性散乱法が適している。

実験 粉末試料 ($\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$) を、Al 製円筒容器に大気中で充填し、DNA 装置に導入した。測定温度は200K~700K で、1 スペクトルを数時間で測定した。測定した散乱関数 $S(Q, E)$ を、ブラッグピークが観測された2つの Q 領域を除いて $\Delta Q=0.15 \text{ \AA}^{-1}$ の幅で7分割した。次に、200K で測定したデータを分解能関数とし、それぞれの Q における $S(Q, E)$ の準弾性散乱ピークをローレンツ関数でフィッティングして解析した。

結果と考察 図1に解析例として702Kにおける $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の散乱関数 $S(Q, E)$ を示す。200K で測定した分解能関数と比較して、明らかに赤で示した準弾性散乱ピークが観測された。これは、Naの拡散に対応すると考えられる。図2に、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ と $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ の全散乱強度に対する弾性散乱強度の比 (EISF; Elastic Incoherent Scattering Factor)を示す。温度が上昇するにつれて、準弾性成分が増加しているのがわかる。EISFを、式(e1)で示す最も単純な、等価な2サイト間のジャンプ拡散モデルで解析すると、拡散距離、 d は1.8-1.9 Å程度と見積もられた。

$$EISF = \frac{1 - \sin(Qd)}{Qd} \frac{1}{\tau} \dots(e1)$$

これは、 Na_xCoO_2 中の最隣接Naイオン間距離1.63 Åと比較的近かった。

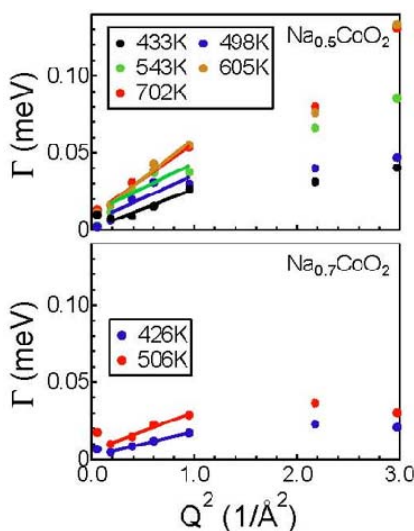


図3 QENSピークをローレンツ関数でフィッティングしたときの半値幅の Q^2 依存性。図中の直線は、 $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ の領域をフィッティングした結果

図3に、ローレンツ関数でフィッティングしたQENSピークの半値幅(Γ)の Q^2 依存性を示す。 Q^2 とともに Γ が広がった。これは、 Na_xCoO_2 中でNaが拡散したためと考えられる。また、温度が上昇するにつれて半値幅が広がり、拡散頻度が増えたことを示す。 $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ のデータを直線でフィッティングし、 $D = \Gamma Q^2$ の近似式により、Naの拡散係数を求めた。その結果、 $D_{\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2}(498\text{K}) = 7.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $D_{\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2}(506\text{K}) = 6.14 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。これは、400KのQENS測定から求めた LiMn_2O_4 より約1桁大きく[1]、 Na_xCoO_2 がNaイオン伝導体として機能する可能性があることを示唆した。

今後は、妥当な拡散モデルを検討することにより、正確なNaの拡散距離・経路と、拡散係数を求める。

[Reference]

[1]K. Kamazawa et al., PRB 83, 094401 (2011).

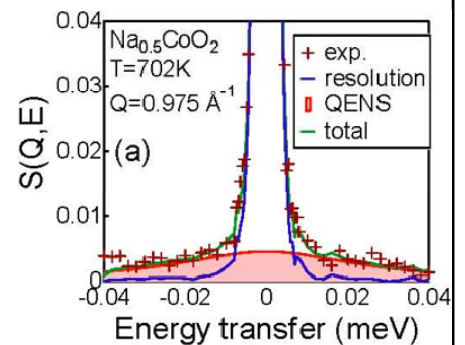


図1 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の702Kにおける $S(Q, E)$

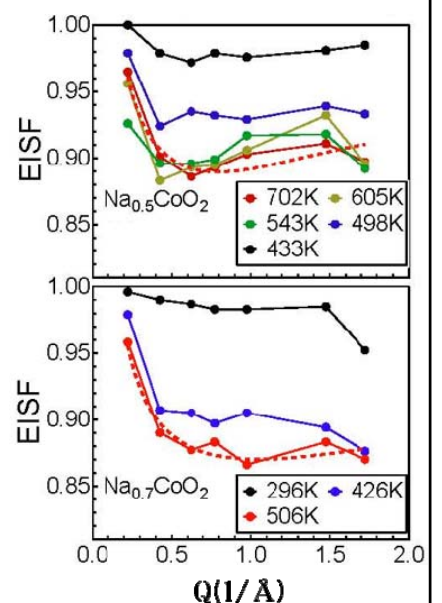


図2 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ と $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ のEISF