

実験報告書様式(トライアルユース)

( ※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。 )

 <p><b>Experimental Report</b></p>	<p>承認日 Date of Approval 2013/9/18 承認者 Approver Shibata Kaoru 提出日 Date of Report 2013/6/24</p>
<p>課題番号 Project No. 2012B0023</p> <p>実験課題名 Title of experiment 中性子準弾性散乱法による <math>\text{Na}_x\text{CoO}_2</math> (<math>x=0.5-0.75</math>) の Na 拡散解析</p> <p>実験責任者名 Name of principal investigator 野崎 洋</p> <p>所属 Affiliation (株) 豊田中央研究所</p>	<p>装置責任者 Name of responsible person 柴田薫</p> <p>装置名 Name of Instrument/( BL No.) DNA (BL2)</p> <p>実施日 Date of Experiment 2013/1/31-2/4</p>

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.

<p>1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.</p> <p><math>\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2</math> と <math>\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2</math> の粉末試料</p>
--

<p>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.</p> <p>粉末試料を、直径 15 mm, 高さ 50mm の Al 製円筒容器に大気中で充填した。充填した試料をサンプルロッドに取り付け、DNA 装置に導入し、試料槽を真空引きした。測定温度は 200K~700K で、1 スペクトルを数時間で測定した。</p> <p>測定した散乱関数 <math>S(Q, E)</math> を、ブラッグピークが観測された 2 つの <math>Q</math> 領域を除いて <math>\Delta Q=0.15\text{\AA}^{-1}</math> 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 <math>Q</math> における <math>S(Q, E)</math> 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。</p>
---

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

### 2. 結果

図 1(a)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 1(b)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, 拡散距離は 1.8-1.9 Å 程度と見積もられた。

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

これは,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  中の最隣接 Na イオン間距離 1.63 Å と比較的近かった。

図 2 に, ローレンツ関数でフィットした QENS ピークの半値幅 ( $\Gamma$ ) の  $Q^2$  依存性を示す。 $Q^2$  とともに  $\Gamma$  が広がった。これは,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  中で Na が拡散したためと考えられる。また, 温度が上

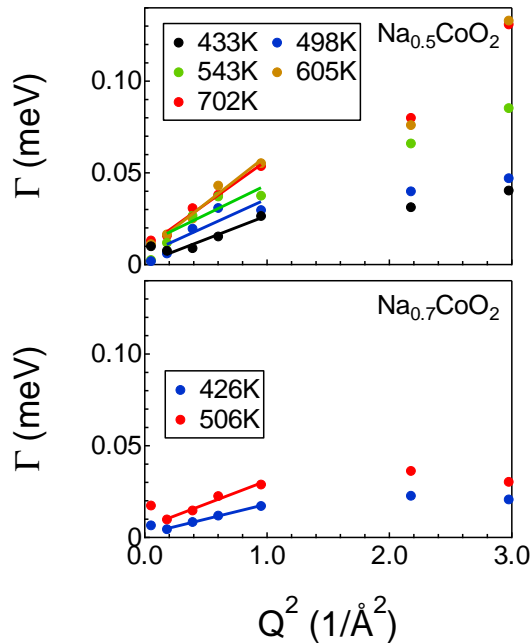


図 2 QENS ピークをローレンツ関数でフィットしたときの半値幅の  $Q^2$  依存性。図中の直線は,  $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$  の領域をフィットした結果を表す。

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トし,

$D = \Gamma Q^2$  の近似式により, Na の拡散係数を求めた。その結果,  $D_{\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2}(498\text{K}) = 7.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2}(506\text{K}) = 6.14 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  だった。これは, 400K の QENS 測定から求めた  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  より約 1 桁大きく[1],  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  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).

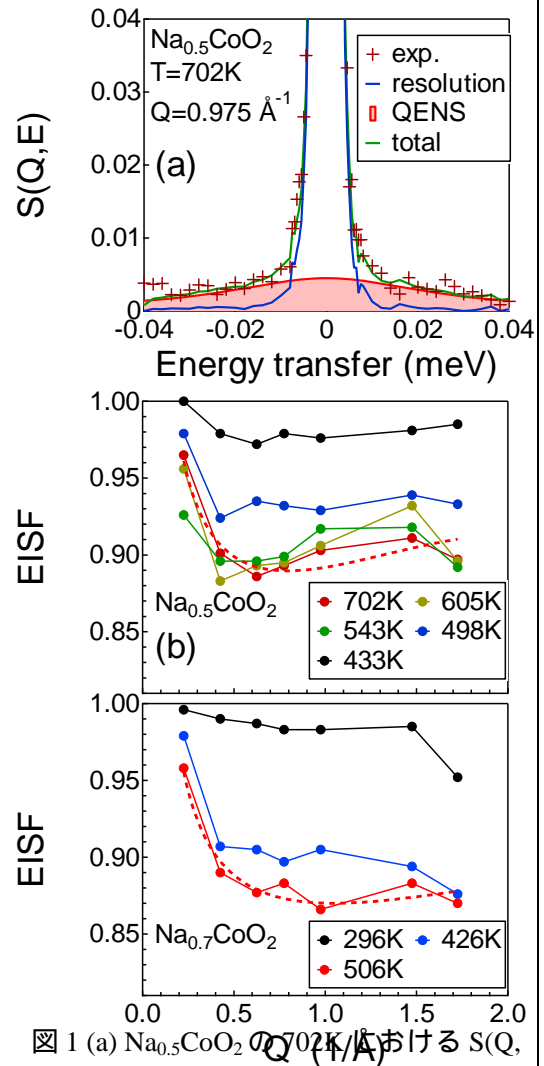


図 1 (a)  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  の 702K における  $S(Q, E)$  と (b)  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  と  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  の EISF。