

03 型 $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ 固溶体の EXAFS 解析

EXAFS analysis of O3-type $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$

○小林 航^{1,2,4}、天羽薫³、赤間翔太¹、丹羽秀治^{1,2,4}、守友 浩^{1,2,4}

(1. 筑波大数理物質科学研究科、2. 筑波大数理物質系、3. 筑波大理工学群、4. 筑波大数理物質融合科学セ)

°Wataru Kobayashi^{1,2,4}, Kaoru Amaha³, Shota Akama¹, Hideharu Niwa^{1,2,4}, Yutaka Moritomo^{1,2,4}

(1. Grad. Sch. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba, 2. Fac. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba, 3. Sch. Sci. and Eng., Univ. Tsukuba, 4. CiRfSE, Univ. Tsukuba)

E-mail: kobayashi.wataru.gf@u.tsukuba.ac.jp

Na_xCoO_2 は典型的なナトリウムイオン二次電池正極物質である。 $x=1$ では Co サイトの形式価数は 3 価であるが、充電時($x<1$)には部分的に酸化され Co^{4+} のサイトが生成する。 Co^{3+} と Co^{4+} は電子状態やイオン半径が異なり、異なった局所構造をとると考えられる。こうした局所構造の x 依存性を調べることで、電池物質のレート特性やサイクル特性の支配要因を特定できると考えられる。しかしながら、同一試料において、酸化状態の異なる遷移金属の局所構造を決定するのは困難である。そこで、O3 型 NaCoO_2 の Co サイトを部分的に Fe で置換し、EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 構造解析で Co と Fe 周り局所構造を調べた。

$\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($y = 0 - 0.125$) の粉末試料を固相反応法によって作成した。 Na_2O_2 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 をモル比で $\text{Na}:(\text{Co},\text{Fe})=1.2:1$ になるように混合し、酸素雰囲気下 $550-560^\circ\text{C}$ で 16 時間、2 回焼成した。X 線回折(XRD)測定は SPring-8 BL02B2 にて行った (波長 $\lambda=0.699232 \text{ \AA}$)。Co(Fe)-K 端の透過型 XAFS 測定は SPring-8 BL01B1 にて行った。なお両測定には $0.5\text{mm}\Phi$ のガラスキャピラリーに封入した同一の試料を用いた。EXAFS 解析は、Athena および Artemis を用いた。XRD で決定した平均構造を初期値にして、減衰因子、エネルギーシフト、配位距離、デバイワラー因子を最適化した。

図 1 に $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ の (a) M-O ($M=\text{Co}, \text{Fe}$)、(b) M-M' ($M=\text{Co}, \text{Fe}, M'=\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y$) 結合長の Fe 濃度 (y) 依存性を示す。全体的に Fe-O 結合長は Co-O 結合長より $0.07 \text{ \AA}$ 程度長い。またすべての y において Fe-M' 結合長は Co-M' 結合長より $0.04 \text{ \AA}$ 程度長い。当日は XRD、XANES データを示すとともに EXAFS 解析による局所構造について詳細に議論する。

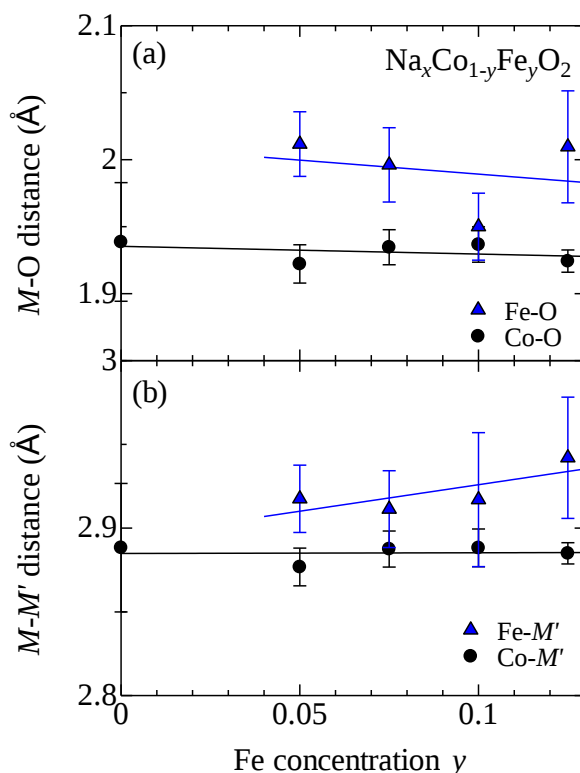


図 1 O3 型 $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ の (a) M-O ($M=\text{Co}, \text{Fe}$) 結合長、(b) M-M' ($M'=\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y$) 結合長の Fe 濃度 (y) 依存性。実線は線形関数による最小二乗フィッティングを表す。