

平成 21 年 5 月 1 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19740201

研究課題名 (和文) 遷移金属二酸化物の電気化学的強酸化合成とその電子構造の解明

研究課題名 (英文) Electrochemical oxidation and electronic structure of transition-metal dioxides

研究代表者

本橋 輝樹 (MOTOHASHI TERUKI)

北海道大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00323840

研究成果の概要：本研究では、電子相関効果やスピンプラストレーション効果が期待される層状遷移金属二酸化物の電気化学的強酸化合成とその電子構造の解明を目的とした。特に、巨大熱起電力や超伝導の発見により注目を集めている層状コバルト酸化物の一種である  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  系について、Li 量 ( $x$ ) を幅広く制御した高品質試料の合成と物性評価を行い、Li 量 ( $x$ ) をパラメータとする電子状態図を構築した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,300,000	0	2,300,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	240,000	3,340,000

研究分野：遷移金属酸化物の物性

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：遷移金属二酸化物、層状コバルト酸化物、電気化学手法、磁性、熱起電力

## 1. 研究開始当初の背景

近年、固体物理の研究分野において層状コバルト酸化物  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  が大きな注目を集めている。本物質は2次元の  $\text{CoO}_2$  層間に Na イオンがインターカレートした結晶構造を持ち (図1)、Na 含有量 ( $x$ ) に応じて様々な特異物性が発現する。例えば Na 量  $x = 0.7$  付近において、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  は優れた熱電変換特性を示すことが明らかになっており [Terasaki *et al.*, *PRB* **56**, 12685 (1997)]、また  $x = 0.75, 0.50$  ではスピンドensity波相 [Motohashi *et al.*, *PRB* **67**, 064406 (2003)]、電荷整列相 [Foo *et al.*, *PRL*

**92**, 247001 (2004)] がそれぞれ観測されている。更に  $x = 0.35$  の組成では、水分子が挿入されることにより  $T_c = 4.5$  K 以下で超伝導体となる [Takada *et al.*, *Nature* **422**, 53 (2003)]。

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の多彩な電子物性の背景には、本物質特有の複雑なスピン間相互作用が重要な役割を担っていると考えられる。本物質では Co イオンが三角格子を形成しており、その幾何学的フラストレーション効果によって長距離磁気秩序が強く抑制されている。更に電子間に働く強い相互作用も相まって、僅かな化学組成の違いが引き金となり興味深

い電子・磁気秩序相が発現すると信じられる。

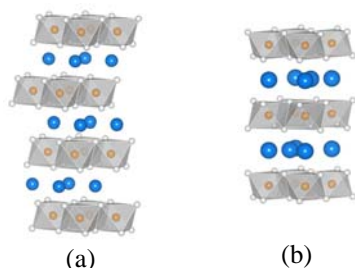


図1：層状コバルト酸化物 $A_x\text{CoO}_2$ の結晶構造。(a) および (b) はそれぞれ $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $A = \text{Li}$ ) と $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $A = \text{Na}$ ) である。

以上のような観点から、特異物性の宝庫である  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  系において、Na 量 ( $x$ ) をパラメータとして電子状態図を構築することは非常に意義深い。しかしながら、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  系では  $x$  が低下するに従い Co 原子価が上昇し、 $x = 0$  付近 (Co 原子価が+4 となる組成) の物質を合成するには固相反応法では得られないような非常に強力な酸化力を必要とする。このような実験的困難さが起因し、本系では  $x = 0.25$  以下の組成領域における電子状態が明らかにできていなかった。

この課題に際して、我々は  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  系に注目した。 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  と  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  は結晶中に共通の  $\text{CoO}_2$  層を持つため、両者は互いに関連物質と考えることができる。 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  は Li イオン二次電池の代表的な正極材料であり、優れた Li インターカレーション/デインターカレーション活性を示すことが広く認知されている。すなわち、本物質では電気化学反応により Li 不定比性を幅広く制御することが可能である。幅広い Li 量 ( $x$ ) を持つ  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  高品質試料が得られれば、本系の電子構造を総括的に研究することができ、ひいては異常物性の発現メカニズム解明に展開する可能性が期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、電子相関効果やスピンフラストレーション効果が期待される層状遷移金属二酸化物の電気化学的強酸化合成とその電子構造の解明を目的とした。特に、巨大熱起電力や超伝導の発見により注目を集めている層状コバルト酸化物の一種である  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  系について、Li 量 ( $x$ ) を幅広く制御した高品質試料の合成と物性評価を行い、Li 量 ( $x$ ) をパラメータとする電子状態図の構築を行った。

## 3. 研究の方法

$\text{Li}_x\text{CoO}_2$  は、固相反応法で得た  $\text{LiCoO}_2$  ( $x = 1.0$ ) を前駆体として電気化学的デインターカレーション反応により合成した。 $\text{LiCoO}_2$  焼結体とアルミニウム金属板をそれぞれ正極・負極とし、非水溶媒系電解液と二次電池評価用ステンレスセルを用いたガルバノメトリー (定電流通電法) により実験を行った。本研究では  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  試料の電磁気特性評価を行うことを念頭に置いているため、正極には添加剤 (カーボンやテフロンなど) を一切加えない  $\text{LiCoO}_2$  単一相バルク体を用いた。各試料の Li 含有量  $x$  は、ファラデーの法則に従い反応時間を調整することにより精密に制御した。

得られた試料の Li 含有量 ( $x$ ) と結晶構造は、ICP 発光分析および粉末 X 線回折によってそれぞれ決定した。組成・構造を評価した各試料において物性評価を行った。直流磁化率は、SQUID 磁束計を用いて 10 kOe の磁場下、2 ~ 300 K の温度範囲において測定した。さらに幾つかの試料について、連携研究者である鄭国慶教授・川崎慎司講師 (岡山大学) との共同研究により  $^{59}\text{Co-NMR/NQR}$  測定を実施し、Co サイトの局所磁気スピン状態を調べた。

## 4. 研究成果

### (1) $\text{CoO}_2$ 相の合成

$\text{LiCoO}_2$  ( $x = 1.0$ ) からの電気化学的デインターカレーション反応により、 $x = 0$  端組成である  $\text{CoO}_2$  の単一相バルク体試料の作製に初めて成功した。図 2 に電気化学セルの電位曲線を示す。反応開始直後の電位は約 3.6 V であり、反応時間 (つまり Li 量  $x$  の減少) とともにセル電位が上昇し、最終的に  $x = 0$  において +4.78 V に達した。Li 量  $x < 0.1$  においてセル電位の急激な上昇が見られるが、これは Li イオンの完全脱離を表していると考えられる。

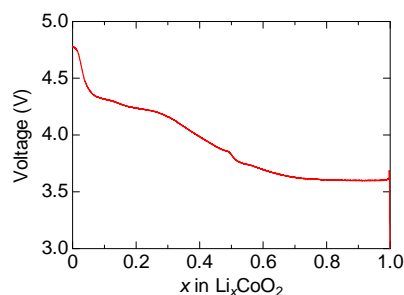


図 2:  $\text{LiCoO}_2$  からの Li デインターカレーションにおける電位曲線。

ICP 発光分析による試料の Li 量は装置分解能以下 ( $x < 0.01$ ) であり、また熱重量分析から見積もった酸素量は  $\text{CoO}_{1.98 \pm 0.02}$  とほぼ定比組成であった。これらの結果より、得られた試料が  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  系における正真正銘の端組成  $x = 0$  相であることを示している。図 3 に前駆体前駆体  $\text{LiCoO}_2$  ( $x = 1.0$ ) および  $\text{CoO}_2$  ( $x = 0.0$ ) の粉末 X 線回折図を示す。 $\text{CoO}_2$  は  $\text{LiCoO}_2$  とは全く異なる回折図形を示しており、空間群  $P-3m1$ 、格子定数  $a = 2.820 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.238 \text{ \AA}$  の単位格子を持つことが明らかになった。本物質は単位格子中に  $\text{CoO}_2$  層を 1 枚のみ含む「O1 構造」をとる（“O” は層間の Li イオンが八面体配位を受けていることを表す）。

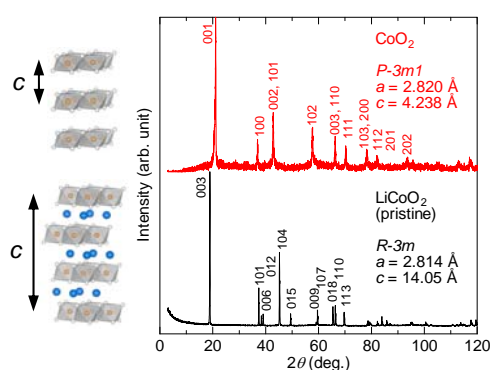


図 3:  $\text{CoO}_2$  (上) および前駆物質  $\text{LiCoO}_2$  (下) の X 線回折図。図左に両物質の結晶構造図を示した。

## (2) $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) の単一相試料合成と直流磁化率測定

$\text{Li}_x\text{CoO}_2$  / Al セル電位の組成依存性を詳細に調べることにより 5 つの 2 相共存領域:  $x = 0.94 - 0.75$ ,  $\approx 0.55$ ,  $\approx 0.48$ ,  $\approx 0.36$ ,  $0.25 - 0.12$  を特定した。さらにこれらの組成を避け、様々な Li 量を持つ  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  単一相試料:  $x = 0$  ( $\text{CoO}_2$ ),  $0.12$ ,  $0.35$ ,  $0.40$ ,  $0.50$ ,  $0.60$ ,  $0.67$ ,  $0.70$ ,  $1.0$  ( $\text{LiCoO}_2$ ) を作製した。全ての試料において、ICP 発光分析による Li 量  $x$  はファラデーの法則から予想される値と  $\pm 1\%$  の範囲で一致しており、電気化学酸化時に印加した電流がほぼ全て Li デインターカレーション反応に消費されていることを表している。

各試料について、SQUID 磁束計による直流磁化率測定を行った。図 4 は低 Li 組成の試料:  $x = 0$  ( $\text{CoO}_2$ ),  $0.12$ ,  $0.35$ ,  $0.40$  における磁化率の温度依存性である。 $\text{CoO}_2$  相の磁化率は温度に依存しない比較的大きな正の磁化率で特徴付けられる。この結果は本物質がキャリア濃度の高いパウリ常磁性であることを強

く示唆している。 $x = 0.12, 0.35, 0.40$  の磁化率曲線も  $\text{CoO}_2$  と類似しているが、各相の磁性は互いに異なっている。注目すべきは、 $x = 0.40$  が他の試料と比べて顕著な磁化率のアップターンを示している点であり、この付近の組成で磁気クロスオーバーが起きていると考えられる。

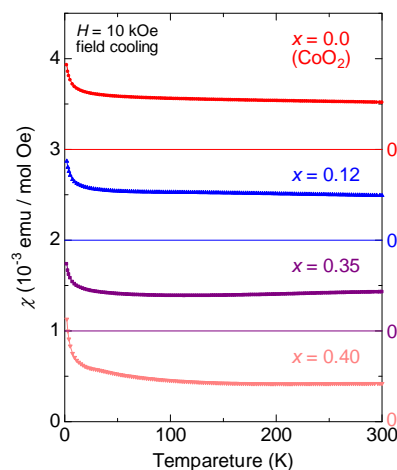


図 4:  $x = 0$  ( $\text{CoO}_2$ ),  $0.12$ ,  $0.35$ ,  $0.40$  試料における磁化率  $\chi$  の温度依存性。図を見やすくするため、各データは  $1 \times 10^{-3} \text{ emu/mol Oe}$  ずつ縦軸方向にシフトさせてある。

続いて高 Li 組成の試料:  $x = 0.50, 0.60, 0.67, 0.70, 1.0$  ( $\text{LiCoO}_2$ ) の磁化率曲線を見てみる (図 5)。 $\text{LiCoO}_2$  が非磁性  $\text{Co}^{\text{III}}$  による温度依存しない小さな磁化率を示すのに対し、Li デインターカレートした試料は低温の磁化率アップターンが顕著である。また、 $x = 0.67, 0.70$  では  $180 \text{ K}$  付近で磁化率の飛びが存在し、昇温・降温曲線の間約  $4 \text{ K}$  の温度ヒステリシスが見られる。 $x = 0.50$  試料においても約  $175 \text{ K}$  で磁化率の飛びが存在するが、その挙動は  $x = 0.67, 0.70$  とやや様子が異なり、温度ヒステリシスがずっと大きい ( $\Delta T \approx 20 \text{ K}$ )。興味深いことに、 $175 \text{ K}$  付近の磁気異常はこれら 3 試料の中間に位置する  $x = 0.60$  では見られない。これらの実験事実は、 $x = 0.50$  の磁気異常が  $x = 0.67, 0.70$  のものと本質的に異なることを示している。各試料の示差走査熱量分析 (DSC) において、磁気異常の生じる温度で明瞭な潜熱が観測された。従って、これらの磁気異常は一次相転移によって誘起されたと考えられる。相転移が  $x = 1/2, 2/3$  など分数組成の近傍でのみ見られることを考慮すると、これらの相転移はコバルト電荷または Li イオンの規則整列に伴うものである可能性が高い。

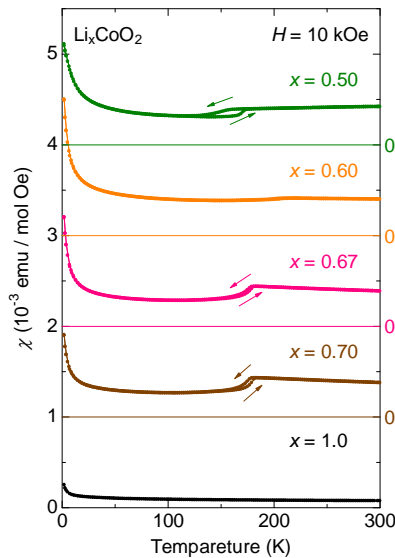


図 5 :  $x = 0.50, 0.60, 0.67, 0.70, 1.0$  ( $\text{LiCoO}_2$ ) 試料における磁化率  $\chi$  の温度依存性。図を見やすくするため、各データは  $1 \times 10^{-3} \text{ emu / mol Oe}$  ずつ縦軸方向にシフトさせてある。

### (3) $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 系における電子状態図の構築

低 Li 濃度領域における  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の電子構造を詳しく調べるため、 $x = 0$  ( $\text{CoO}_2$ ), 0.12, 0.25, 0.35 試料の  $^{59}\text{Co-NMR/NQR}$  測定を行った。Li 量が  $x = 0.35$  から減少するに従い、反強磁性スピン揺らぎが系統的に増大することが明らかになった。この事実より、低 Li 濃度領域における  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  は「スピン 1/2 系にキャリアドーブした物質」と考えることができる。しかしながら、 $x = 0$  端組成である  $\text{CoO}_2$  ではフェルミ液体のコリンハ則が成り立ち、電子相関の非常に弱い金属であることが判明した。すなわち、 $\text{CoO}_2$  と  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  とは本質的に異なる電子構造を持つと考えられる。

直流磁化率および  $^{59}\text{Co-NMR/NQR}$  の測定結果に基づき、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  系における電子状態図を構築した (図 6)。本研究により、層状コバルト酸化物の電子構造に関する幾つかの重要な知見が得られた。第一に、 $x = 0$  端組成の  $\text{CoO}_2$  相は遍歴電子によるパウリ常磁性金属である。また、 $\text{CoO}_2$  と  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  とは本質的に異なる電子構造を持つことが  $^{59}\text{Co-NMR/NQR}$  測定により明らかになっている。第二に、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の電子構造は Li 量に強く依存し、臨界濃度  $x_c = 0.35 - 0.40$  を境界に大きく変化する。すなわち、低 Li 濃度領域では「パウリ常磁性金属」、高 Li 濃度領域では「キュリー・ワイス常磁性金属」として振る舞う。興味深いことに、よく似た磁気クロス

オーバーが  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  系においても見られている。両系が似た物性 (特にその組成依存性) を示すという事実は、両物質における「 $\text{CoO}_2$  層の物理」が本質的に同じであることを意味している。

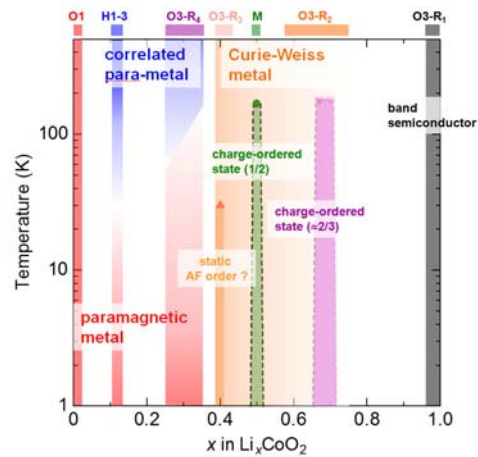


図 7 :  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  系の電子状態図。

これらの知見は、異常物性の宝庫である層状コバルト酸化物の電子構造を総括的に理解するのに非常に重要である。過去に  $\text{CoO}_2$  および  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の電子構造に関する研究が報告されているが [de Vault *et al.*, *PRL* **98**, 246402 (2007); Mukai *et al.*, *PRL* **99**, 087601 (2007)], いずれも試料の品質に問題を抱えており一致した見解が得られていなかった。本研究では、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の全 Li 組成領域における高品質試料合成法を確立し、電子状態図における「未知の組成領域」を補完するものであり、大変意義深いと考えられる。

現在、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  における熱起電力の計測実験が進行中である。 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  は電気化学酸化によりコバルト原子価幅広く制御できるため、コバルト原子価と熱電変換特性の相関関係を研究するのに適しており、本研究により層状コバルト酸化物における巨大熱起電力の発現メカニズムに関する重要なヒントが得られることが期待される。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① S. Kawasaki, T. Motohashi, K. Shimada, T. Ono, R. Kanno, M. Karppinen, H. Yamauchi, and G.-q. Zheng, Measurement of electron correlations in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 0.0$ )

– 0.35) using  $^{59}\text{Co}$  nuclear magnetic resonance and nuclear quadrupole resonance techniques, *Physical Review B* (2009) in press, 査読あり.

- ② T. Motohashi, Y. Katsumata, T. Ono, R. Kanno, M. Karppinen, and H. Yamauchi, Recent Research: Single-phase bulks of  $\text{CoO}_2$  as the parent phase of  $A_x\text{CoO}_2$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ) systems, *Tokyo Institute of Technology Bulletin* **5** (2008), 査読なし.
- ③ T. Motohashi, Y. Katsumata, T. Ono, R. Kanno, M. Karppinen, and H. Yamauchi, Papers and Topics: Single-phase bulks of  $\text{CoO}_2$  as the parent phase of  $A_x\text{CoO}_2$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ) systems, *Tokyo Tech International* **9**, 5 (2008), 査読なし.
- ④ T. Motohashi, Y. Nonaka, K. Sakai, M. Karppinen, and H. Yamauchi, Fabrication and thermoelectric characteristics of  $[(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Ba}_2\text{O}_{4+\delta}]_{0.5}\text{CoO}_2$  bulks with highly aligned grain structure, *Journal of Applied Physics* **103**, 033705/1-033705/6 (2008), 査読あり.
- ⑤ T. Motohashi, T. Ono, Y. Katsumata, R. Kanno, M. Karppinen, and H. Yamauchi, Electrochemical synthesis and properties of  $\text{CoO}_2$ , the  $x = 0$  phase of the  $A_x\text{CoO}_2$  systems ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ), *Journal of Applied Physics* **103**, 07C902 (2008), 査読あり.
- ⑥ T. Motohashi, Y. Katsumata, T. Ono, R. Kanno, M. Karppinen, and H. Yamauchi, Synthesis and properties of  $\text{CoO}_2$ , the  $x = 0$  end member of the  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  and  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  systems, *Chemistry of Materials* **19**, 5063-5066 (2007), 査読あり.

[学会発表] (計9件)

- ① 本橋輝樹, 杉本雄太, 鱒渕友治, 菅野了次, M. Karppinen, 山内尚雄, 吉川信一, 層状コバルト酸化物 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  (1): 合成および磁気特性評価, 第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年3月31日, 筑波大学(つくば).
- ② 杉本雄太, 本橋輝樹, 鱒渕友治, 山内尚雄, 吉川信一, 層状コバルト酸化物 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  (2): 熱起電力測定, 第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年3月31日, 筑波大学(つくば).
- ③ 本橋輝樹, 杉本雄太, 鱒渕友治, 吉川信一, 山内尚雄, M. Karppinen, 菅野了次, 鄭国慶, 川崎慎司, 層状コバルト酸化物 $\text{CoO}_2$ 及び $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ の電子化学合成とその電子構造, 日本セラミックス協会 第21回秋季シンポジウム, 2008年9月19日, 北九州国際会議場(小倉).
- ④ T. Motohashi, Electronic structure of  $\text{CoO}_2$ ,

the parent phase of the hydrated cobalt oxide superconductor, The Kumamoto International Symposium on Recent Advances of Physics and Chemistry of New Materials, September 14, 2008, Kumamoto University, Kumamoto.

- ⑤ 本橋輝樹, 小野隆志, 菅野了次, M. Karppinen, 山内尚雄, 層状コバルト酸化物系 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ の電子状態図, 日本物理学会 第63回年次大会, 2008年3月24日, 近畿大学本部キャンパス(大阪).
- ⑥ 本橋輝樹, 電気化学合成法を用いた新奇磁性相の探索, 望月基金記念講演会: これからの磁性研究, 2008年3月22日, 大阪大学基礎工シグマホール(豊中).
- ⑦ 本橋輝樹, 三角格子コバルト酸化物 $\text{CoO}_2$ 及び $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ の合成と磁気特性, 特定領域研究「フラストレーションが創る新しい物性」第一回トピカルミーティング, 2008年1月11日~1月12日, 京都大学京大会館(京都).
- ⑧ T. Motohashi, T. Ono, Y. Katsumata, R. Kanno, M. Karppinen, and H. Yamauchi, Electrochemical synthesis and properties of  $\text{CoO}_2$ , the  $x = 0$  phase of the  $A_x\text{CoO}_2$  systems ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ), 52nd Magnetism and Magnetic Materials Conference, Nov. 5-9, 2007, Tampa Marriott Waterside Hotel, Tampa, Florida, USA.
- ⑨ 本橋輝樹, 小野隆志, 勝又義徳, 菅野了次, M. Karppinen, 山内尚雄,  $\text{CoO}_2$ 及び $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ の電気化学合成と物性, 日本物理学会 第62回年次大会, 2007年9月23日, 北海道大学(札幌).

[図書] (計1件)

- ① 本橋輝樹, 株式会社エヌ・ティ・エス, 「熱電変換技術ハンドブック」(監修: 梶川武信), 2008年, 675頁(うち9頁を担当).

[その他]

ホームページ等

Tokyo Institute of Technology Bulletin  
<http://www.titech.ac.jp/bulletin/archives/no5/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本橋 輝樹 (MOTOHASHI TERUKI)  
北海道大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 00323840

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

山内 尚雄 (YAMAUCHI HISAO)  
東京工業大学・応用セラミックス研究所・  
教授  
研究者番号：50271581

カルピネン マーリット (KARPPINEN  
MAARIT)  
ヘルシンキ工科大学・無機分析化学研究  
所・教授  
研究者番号：50334529

菅野 了次 (KANNO RYOJI)  
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・  
教授  
研究者番号：90135426

鄭 国慶 (ZHENG GUO-QING)  
岡山大学・理学部・教授  
研究者番号：50231444

川崎 慎司  
岡山大学・理学部・講師  
研究者番号：80397645

吉川 信一  
北海道大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：10127219

鱒淵 友治  
北海道大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：80466440