

平成21年 5月 7日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360308
 研究課題名 (和文) 化学修飾された層状コバルト酸化物の結晶構造と電子輸送特性に関する研究
 研究課題名 (英文) Crystal Structure and Electronic Transport Properties of Chemically Modified Layered Cobalt Oxides
 研究代表者
 宮崎 謙 (MIYAZAKI YUZURU)
 東北大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：40261606

研究成果の概要：ナトリウムコバルト酸化物およびイオン交換法によりナトリウムをカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムで置換した層状コバルト酸化物を合成し、これらの陽イオン組成と結晶構造および輸送特性の関係を詳細に調べた。ナトリウム系では、特定の組成において、ナトリウムの規則配列を有する相が発見され、その規則配列が磁性や電気抵抗に影響を及ぼすことが確認された。またイオン交換をした系においても特定の組成で陽イオンの規則配列が見出され、これらの知見を積極的に活用することで、優れた熱電材料を設計するための指針が得られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2007年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 無機材料・物性

キーワード：コバルト酸化物、イオン交換、結晶構造、輸送特性、電荷秩序、複合結晶、格子ミスフィット、超空間群

1. 研究開始当初の背景

層状コバルト酸化物 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ は、 x の値を変化させることにより、優れた熱電材料 ($x \sim 0.7$) から、電荷秩序型絶縁体 ($x = 0.5$) を経て超伝導体 ($x \sim 0.3$ の水和物) に至る多彩な物性が発現する舞台として、物性物理学において大きな注目を集めている。しかし、 x に伴う結晶構造の変化や、物性に及ぼす影響は詳細に調べられておらず、また、試料の化学的安定性に問題があることから、再現性に富む研究報告ほとんどみられなかった。

2. 研究の目的

層状コバルト酸化物における多彩な物性の発現に深く関与すると考えられる、コバルトイオンの内部自由度 (スピン・電荷・軌道) と価数および配位環境の関係を解明するために、組成および陽イオンサイズを変化させた $\gamma\text{-A}_x\text{CoO}_2$ ($A = \text{Na, Ca, Sr, Ba}$) 試料の結晶構造と電子輸送特性を系統的に調べて、詳細な電子相図を完成させることを目的とした。

電子相図は、銅酸化物超伝導体における銅イオンの価数と物性の相関や、ペロブスカイト型マンガン酸化物における軌道自由度と巨大磁気抵抗の相関の解明において、重要な役割を果たしてきた。本層状コバルト酸化物系においても、コバルトイオンの価数と結晶構造および物性の相関を詳細に調べることで、新たな電子物性の出現や陽イオンの規則配列が物性に及ぼす影響等の重要な知見が得られるものと期待される。

3. 研究の方法

(1) 固相反応法により、前駆体 $\gamma\text{-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ を合成した。通常の固相反応法では、 $x \sim 0.7$ 近傍の限られた組成の試料しか合成することができないため、得られた試料をヨウ素 (I_2) あるいは臭素 (Br_2) とアセトニトリル

からなる溶液中で所定時間攪拌することにより、種々の x を有する試料を合成した。(2) 得られた $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 試料に対して、アルカリ土類硝酸塩を所定量混合して、酸素気流中 300°C 程度で焼成することにより、Na が置換されたアルカリ土類コバルト酸化物 A_xCoO_2 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 試料を得た。アルカリ土類は 2 価であることから、置換された試料は Na 試料の半分の x を有することが期待される。

(3) 全ての試料に対して、粉末 X 線回折 (XRD) により、生成相の同定および結晶構造解析を行った。また、必要に応じて各温度における電子回折を行って、結晶相の対称性の変化や長周期構造の出現等に関する情報を得た。

構造上重要な特徴を持つことが明らかになった試料に対しては、中性子回折実験を行い、酸素の局所的な配列変化を含めた結晶学的情報を抽出した。

(4) 合成された単相試料に対して、磁化率の温度依存性を測定した。さらに必要に応じて、比熱、電気抵抗率、ホール係数、Seebeck 係数等の温度変化を測定した。

4. 研究成果

(1) Na 組成 x の精密制御法の確立

初めに、種々の x を有する $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 試料を再現性良く合成するために、ハロゲン濃度と試料の x の関係を詳細に調べた。図 1 に、攪拌時間を 48 h と一定にした際のハロゲン濃度と組成 x の関係を示す。 I_2 よりも Br_2 の方が、より多くの Na を前駆体から引き抜くことが可能であった。 I_2 濃度を 0 M から 0.1 M まで変化させることにより、 $0.50 \leq x \leq 0.70$ の範囲内で、 ± 0.01 の精度で x を制御可能であることが明らかになった。また、0.1 M 以上に濃度を増加させても、得られる試料は $x = 0.50$ が限界であり、それ以下の x を得るためには Br_2 を用いる必要があるこ

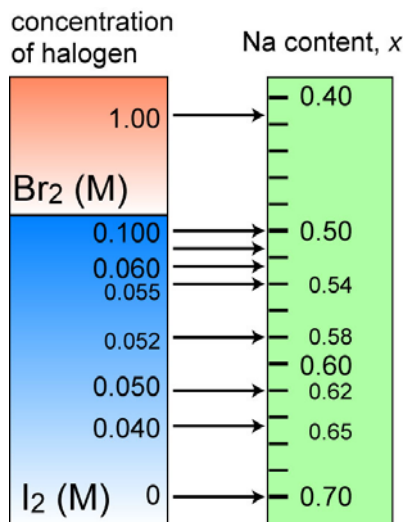


図 1 ハロゲン濃度 (M) と合成される $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 試料の Na 組成 x の関係。

とが確認された。

(2) $\gamma\text{-Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ 近傍で発見された 1 次転移

種々の x を有する試料に対して帯磁率測定を行ったところ、 $x \sim 0.6$ の試料においてヒステリシスを伴う 1 次転移が発見された。特に、 $x = 0.58$ の試料においては転移温度幅が広く、図 2 に示すように 1 次転移を示す $T_1 = 235\text{ K}$ および $T_2 = 288\text{ K}$ の間で、比熱、抵

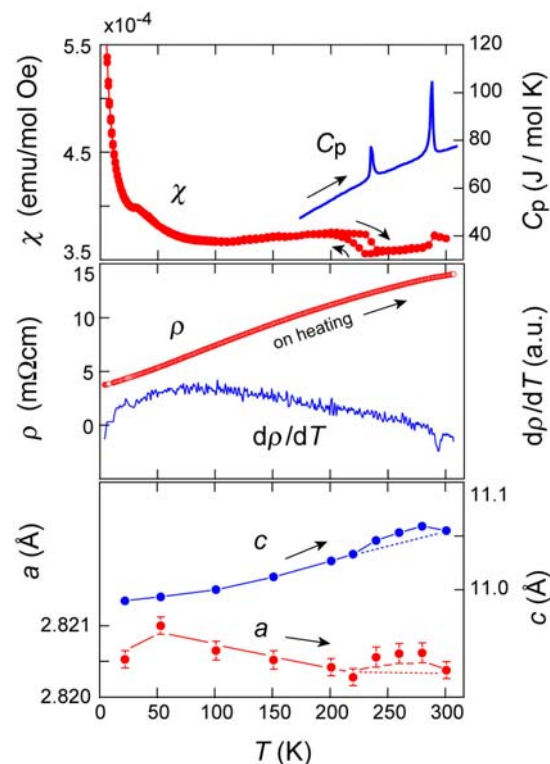


図 2 $\gamma\text{-Na}_{0.58}\text{CoO}_2$ 試料の帯磁率 (上)、電気抵抗率 (中) および格子定数 (下) の温度変化。

抗率および格子定数にも異常が見られた。

これらの異常は、温度 $T = T_1 \sim T_2$ において、試料が Na の規則配列に伴う $\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a$ 構造（ここに、 a は Na が統計的に配列した室温相の格子定数である）に転移することに起源を持つことが電子回折および中性子回折の結果から明らかになった。図 3 に、300 K および 280 K における $\gamma\text{-Na}_{0.58}\text{CoO}_2$ の Na 配列の違いを示す。300 K では、Na は 2 種類の結晶学的サイト Na1 および Na2 をそれぞれ約 1/5 および 1/3 の占有率で統計的に占有している。一方、280 K では Na の規則配列により、単位胞は $\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a$ となる。この規則配列に伴い、Co と O 原子の配列も変化し、電気伝導層となる CoO_2 層に凹凸が生じるため、帯磁率や電気抵抗率にも影響を及ぼしている。また、規則配列した Na は、フォノン散乱の抑制を低減させるため、格子熱伝導率が大きくなることが示唆される。このことは、熱電材料を設計する上で、一つの指針となりうることを示している。つまり、類似の結晶相でも、陽イオンが不均一に分布している方が、電気伝導性が良く、かつ熱伝導率が小さい傾向にあるため、熱電材料の性能向上に不可欠な、高い熱電出力因子と低い熱伝導率の両立に繋がる可能性がある。

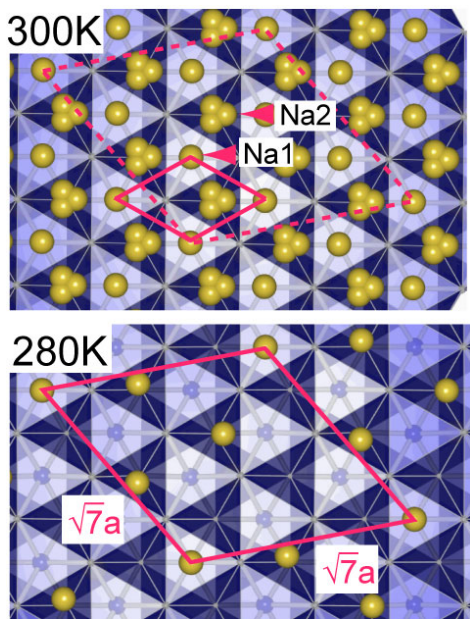


図 3 $\gamma\text{-Na}_{0.58}\text{CoO}_2$ の $z = 1/4$ 面における Na の配列。300 K (上) および 280 K (下)。

(3) $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 系の電子相図

種々の x を有する試料に対して、結晶構造および輸送特性の測定を行うことにより、図 4 に示す $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 系の電子相図を構築

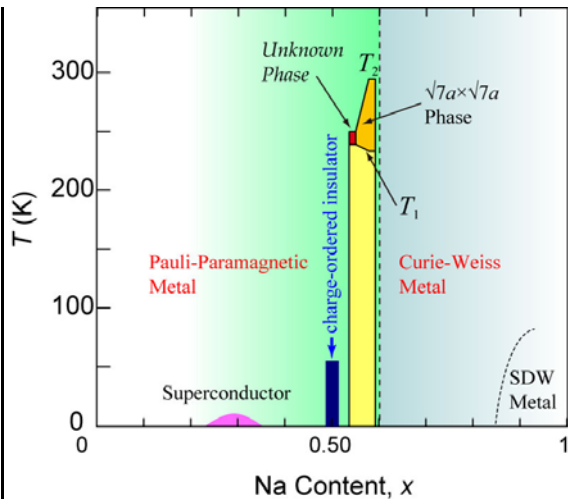


図 4 本研究で明らかにされた $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 系の相図。

した。ただし、 $x < 0.3$ 組成の試料では、容易に空気中の水分を吸収して $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 相に変化したため、詳細な研究は行われていない。同様に、制御可能な組成が $x \leq 0.70$ であるため、本研究で明らかにできた組成範囲は $0.3 \leq x \leq 0.70$ であった。

Foo らにより報告された初期の相図に対して、本研究では以下の知見が新たに追加された。

① Pauli 常磁性金属と Curie-Weiss 常磁性金属の境界は、 $x = 0.6$ 近傍に存在する。

② $x = 0.5$ の試料が示す電荷秩序型絶縁体転移点は $T = 87$ K であり、この温度以下では Co イオンの価数が 3.5 ± 0.3 価に分裂し、斜方晶の 1 つの軸方向に周期的に配列した電荷秩序構造を形成することが明らかになった。

③ Na の規則配列による $\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a$ 構造への相転移は、 $x = 0.58$ のときにその転移温度幅 ($\Delta T = T_2 - T_1$) が広く、またこれより高い x 組成では急激に転移が消滅するのに対して、低 x 側では $x = 0.52$ 程度まで転移が観察された。また、 $x = 0.54$ 近傍では、 $\sqrt{7}a \times \sqrt{7}a$ 構造とは異なる新たな相が、狭い温度域で存在することが示唆された。

以上の相図に関する知見に加え、Curie-Weiss 常磁性金属に属する比較的大きな x を有する試料が、高い熱電出力因子と低い熱伝導率を併せ持つ、優れた熱電材料として期待できることが確認された。

(4) イオン交換法による $\gamma\text{-Ca}_y\text{CoO}_2$ の合成

種々の x を有する $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ に所定量の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を反応させて、イオン交換された $\gamma\text{-Ca}_y\text{CoO}_2$ の合成を試みた。図 5 に、得られた試料の XRD パターン ($2\theta = 15\text{-}35^\circ$) を示す。 y の変化により 001 ピーク

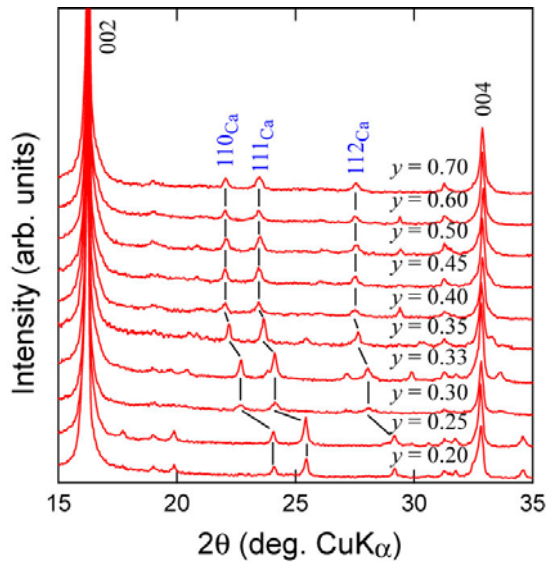


図5 イオン交換された $\gamma\text{-Ca}_y\text{CoO}_2$ 相の XRD パターン.

位置はほとんど変化しないことから、大きな構造変化はないことが推察されるが、 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 相と同様な $P6_3/mmc$ の空間群では指数付けできない弱いピークが多数認められた。これらは、電子回折の結果から Ca 原子が独自の周期を有して規則配列していることを示す長周期反射に相当することが明らかになった。つまり、 $\gamma\text{-Ca}_y\text{CoO}_2$ 相は、 $[\text{CoO}_2]$ 部分構造と $[\text{Ca}]$ 部分構造が異なる周期をもって一つの結晶を構成する「複合結晶」であるとみなすことができる。y の変化とともに $[\text{Ca}]$ 部分構造からの回折ピーク位置 hkl_{Ca} が大きく変化していることが確認されたが、その変化は連続的ではなく、特有の y 周辺で「ロックイン」しているように見える。このことから、Ca による Na の置換は、連続的に組成が変化しているのではなく、特有の組成近傍に安定相が存在し、それらの間の組成では Na が部分的に残存した $\gamma\text{-(Na}_x\text{Ca}_y)\text{CoO}_2$ 相を形成していることが示唆される。実際、ICP 発光分析により、一部

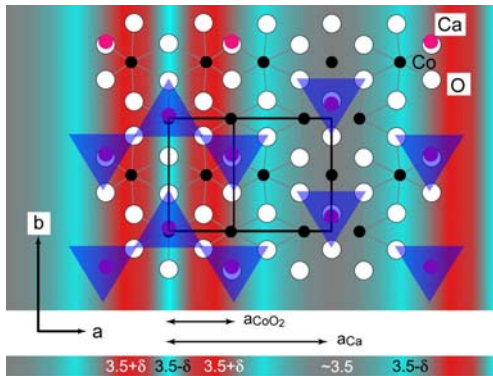


図6 $\gamma\text{-Ca}_y\text{CoO}_2$ ($y=0.39$) の $z = 1/4$ 面における Ca の配列と電荷秩序パターン.

の試料では Na が結晶中に残存していることが確認された。

図6に、中性子回折の結果明らかになった $\gamma\text{-Ca}_{0.39}\text{CoO}_2$ 試料の結晶構造 ($z=1/4$ 断面 c 軸投影) を示す。この組成においては、 $[\text{CoO}_2]$ 部分構造と $[\text{Ca}]$ 部分構造はそれぞれ斜方晶の b 軸および c 軸を共有し、 a 軸方向に異なる周期を持った複合結晶として記述できる。 a 軸長比 $p = a_{\text{CoO}_2}/a_{\text{Ca}} = 0.389(1)$ は組成と一致しており、2.5 倍の整合比を表す 0.4 より僅かに小さい無理数である。この非整合周期に起因して、各原子位置には変位変調が生じている。全ての Ca は酸素の作る CaO_6 三角プリズムの中心に位置しており、Co のほぼ真上 (Na1 サイトに相当) と Na2 サイトに相当する位置を a 軸方向に交互に占有している。Co-O 結合も周期的に長短を繰り返しており、結合長から計算されるボンドバレンスサム (BVS) によると、あたかも 3.5 価より大きな赤い部分と、3.5 価より小さな水色部分が b 軸方向に 1 次元的に伸びた、ストライプを形成しているように見える。この化合物の Co イオンの型式価数は 3.22 であり、金属的伝導を示しても不思議ではないが、実際は室温以下で電気的に絶縁体である。これは、Ca の規則配列により、既に室温において 1 次元の電荷秩序状態が形成されているためであると考えられる。

(5) イオン交換 $\gamma\text{-A}_y\text{CoO}_2$ 試料の熱電特性

A_yCoO_2 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 試料の合成を試みたところ、イオン交換後に残存 Na が確認されなかったのは、それぞれ $y = 0.39\text{-}0.45$ ($\text{A} = \text{Ca}$)、 $y = 0.35$ ($\text{A} = \text{Sr}$) および $y = 0.34$ ($\text{A} = \text{Ba}$) の組成を持つ試料であった。これらの試料の電気抵抗率 ρ の温度変化を測定したところ、 $\gamma\text{-Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$ のみが金属的な伝導を示すことが確認された。また、いずれの試料も正の Seebeck 係数 S を示したことから、p 型の物質であることが明らかになった。室温における S の値はいずれも $60\text{-}80 \mu\text{V/K}$ であった。これらの値から、熱電出力因子 S^2/ρ を評価したところ、 $\gamma\text{-Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$ 試料で最大値 $5.4 \times 10^{-5} \text{ W/Km}^2$ (300K) が得られた。この値は、イオン置換前の $\gamma\text{-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ が示す典型的な値の半分以下であるが、化学的安定性に優れ、しかも重い Sr を含むことから熱伝導率の低減が期待される。さらに焼結密度を高めることができれば、 ρ の低減も見込めるので、Na 系と同等もしくはそれ以上の熱電特性が実現される可能性がある。

図7に、本研究で合成された層状コバルト酸化物の室温における ρ の値を、Co イオンの型式価数 (Co^{n+}) に対してプロットした。 ρ は Co^{n+} に対して、単調に減少する傾向が見られた。 $\text{Co}^{n+} = 3.0$ の試料では、ホールキャリアが存在しないため絶縁体であるが、 Co^{n+}

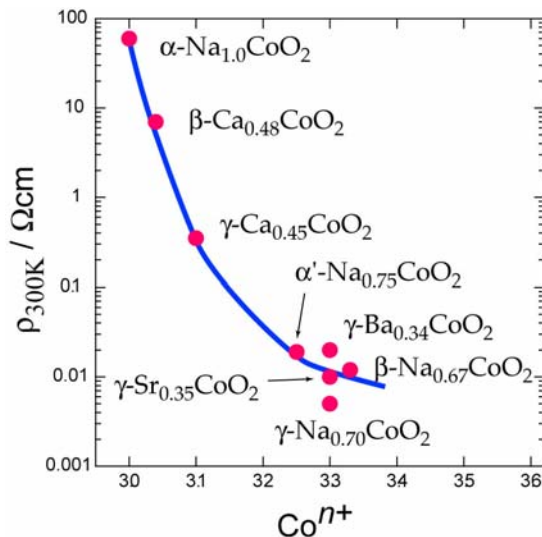


図7 種々の層状コバルト酸化物の室温における電気抵抗率 (ρ_{300K}) とコバルトイオンの型式価数 (Co^{n+}) の関係.

の増加とともに伝導性が増し、 $Co^{n+}=3.3$ 近傍の試料では、 $10m\Omega cm$ 程度の低い抵抗率が観察された。これらの試料は比較的大きな S を示すことから、優れた熱電材料になる可能性を秘めている。

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14件)

- ① Y. Miyazaki, X. Y. Huang, T. Kajiwara, H. Yamane, T. Kajitani, "Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of Layered Cobalt Oxide Ca_xCoO_2 ($x \sim 0.47$)", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117** (2009) 42-46 (査読有) .
- ② D. Igarashi, Y. Miyazaki, T. Kajitani, K. Yubuta, "Disorder-order transitions in Na_xCoO_2 ($x \sim 0.58$)", *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 184112-1-184112-6 (査読有) .
- ③ K. Yubuta, Y. Hasegawa, Y. Miyazaki, T. Kajitani, "Crystal Structure of $Sr_{0.35}CoO_2$ Compound Studied by High-Resolution Electron Microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) 712-715 (査読有) .
- ④ D. Igarashi, Y. Miyazaki, K. Yubuta, T. Kajitani, "Superspace Group Approach to the Crystal Structure of $Na_{0.5}CoO_2$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) 304-310 (査読有) .
- ⑤ 宮崎 譲, 舟橋良次, "層状コバルト酸化物の結晶構造と熱電特性", *セラミックス*, **41**, (2006), 178-182 (総説: 査読有) .

[学会発表] (計21件)

- ① Y. Miyazaki, "Aperiodic compounds as potential thermoelectric materials (**Invited**)",

33rd Int'l Conf. and Expo. on Advanced Ceramics and Composites, 22 January, 2009, Daytona Beach, FL, USA.

- ② 五十嵐大, 宮崎 譲, "Na_xCoO₂ における Na 規則配列転移温度と組成の関係", 応用物理学会東北支部第 63 回学術講演会, 2008 年 12 月 4 日, 仙台.
- ③ D. Igarashi, Y. Miyazaki, "Effects of Na atom ordering on the physical properties in $Na_{0.58}CoO_2$ ", 27th Int'l Conf. on Thermoelectrics (ICT2008), 5 August, 2008, Corvallis, OR, USA.
- ④ Y. Miyazaki, "Aperiodic Cuprates and Cobaltates (**Invited**)", Solid State Chemistry: Past & Future, 18 April, 2008, Birmingham, UK.
- ⑤ Y. Miyazaki, "Preparation, crystal structure and physical properties of $\alpha'-Na_xCoO_2$ ", Zing Solid State Chemistry Conference, 12 March, 2008, Cancun, Mexico.
- ⑥ Y. Miyazaki, "Chemical tuning of the misfit-layered cobaltate $[Ca_2CoO_3]_pCoO_2$ (**Invited**)", 32nd Int'l Conf. and Expo. on Advanced Ceramics and Composites, 31 January, 2008, Daytona Beach, FL, USA.
- ⑦ 五十嵐大, 宮崎 譲, "Na_{0.58}CoO₂ の中間規則相", 日本物理学会第 62 回年次大会, 2007 年 9 月 21 日, 札幌.
- ⑧ X. Y. Huang, Y. Miyazaki, T. Kajitani, "The thermoelectric properties of $\alpha'-Na_xCoO_2$ ", 26th Int'l Conf. on Thermoelectrics (ICT2007), 5 June, 2007, Jeju, South Korea.
- ⑨ D. Igarashi, Y. Miyazaki, "Crystal structure of $Na_{0.5}CoO_2$: Nearly a commensurate misfit-layered cobalt oxide", 25th Int'l Conf. on Thermoelectrics (ICT2006), 8 August, 2006, Wien, Austria.

[図書] (計1件)

- ① 宮崎 譲, (株) エヌ・ティー・エス, 熱電変換技術ハンドブック, 2008 年, p.223-229.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 譲 (MIYAZAKI YUZURU)
 東北大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号: 40261606

(2) 研究分担者

梶谷 剛 (KAJITANI TSUYOSHI)
 東北大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号: 80134039

湯蓋 邦夫 (YUBUTA KUNIO)
 東北大学・金属材料研究所・助教
 研究者番号: 00302208

(3) 連携研究者

なし