最近の研究から

新規な超伝導体：層状ナトリウムコバルト酸化物

物質・材料研究機構, JST, CREST 高田和典

Kazunori TAKADA: Novel Superconductor, Layered Sodium Cobalt Oxide

A layered sodium cobalt oxide with a composition of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.35$ and $y \approx 1.3$) was synthesized from $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ via a soft chemical route, i.e., partial deintercalation of Na^+ ions and intercalation of H_2O molecules. Its structural analysis showed that its adjacent CoO_2 layers were separated by a thick insulating layer consisting of Na^+ ions and H_2O molecules. Its magnetization and resistivity data provided clear evidence that the material is the first superconductor in cobalt oxide systems with a superconducting transition temperature of 5 K.

1. はじめに

20世紀初頭にKamerlingh-Onnesが水銀における超伝導を発見して以来、数多くの金属や金属間化合物が極低温で超伝導を示すことが見出され、1957年にはBCS理論が提出されて超伝導の理解は完成したと考えられていた。BCS理論から予想される超伝導転移温度(T_c)の上限は20～40 Kであり、実際にこれまで見出されたほとんどの超伝導物質の T_c もこの温度範囲にある。この常識を打ち破った物質が、BednorzとMüllerが1986年に発見した $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ ¹⁾である。この発見を契機に高温超伝導体の研究は一気に過熱し、初めて液体窒素温度以上の T_c を示したY-Ba-Cu-O²⁾をはじめとする物質が次々に発見され、水銀系において T_c は130 Kを超えるまでにいった^{3),4)}。

銅系酸化物の T_c が上昇する一方で、周期律表で銅に近接し類似の性質をもつ3d遷移金属元素であるコバルトやニッケルの酸化物が注目され、銅酸化物と同様のメカニズムで超伝導が発現するのではという強い期待の下に世界中で活発な研究が行われてきた。しかしながら、これらの試みはすべて失敗に終わり、超伝導は銅のもつ特異な性質に起因するものと考えられるにいった⁵⁾。

われわれは、層状酸化物 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ を出発物質としてソフト化学プロセスを経ることにより、 CoO_2 層間に2層構造の水分子が挟み込まれ、電子の二次元性の高まった構造をとる水和ナトリウムコバルト酸化物を得ることに成功した。この物質は5 K以下でコバルト酸化物としては初めて超伝導を示した⁶⁾。

2. $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層構造をもつアルカリ遷移金属酸化物について

アルカリ遷移金属酸化物の中には、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型化合物、あるいは $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型化合物と同じ構造の層をもつ数多く

の層状酸化物(A_xMeO_2 : A = アルカリ金属, Me = 遷移金属)が知られており、これらにおける MeO_2 層は、遷移金属元素に6つの酸素が配位した MeO_6 八面体が稜共有することにより構成されている。 MeO_2 層をもつ酸化物としては、下記の LiCoO_2 、 LiNiO_2 ならびに Na_xCoO_2 が著名であり、これら物質に対する数多くの研究結果が報告されている。

LiCoO_2 は1958年に見出された化合物であるが、⁷⁾1980年に4 Vの起電力を発生するリチウム電池の正極材料として機能することが見出され、⁸⁾さらに1991年にリチウムイオン電池の正極材料として実用化されると、実用的な観点から精力的な研究が行われてきた化合物である。この LiCoO_2 と同構造の LiNiO_2 ⁸⁾もまた、 LiCoO_2 とはほぼ同等の起電力を発生し、⁹⁾ LiCoO_2 に比べて低コストで高い容量密度が得られることから、次世代の正極材料として実用化すべく現在も研究が続けられている。

これらリチウム系の酸化物に対し、ナトリウム系の Na_xCoO_2 は1973年に相図が確立されたものの、¹⁰⁾実用的な特性が見出されず、リチウム系のものに比べて盛んに研究された系とは、¹¹⁾言いがたいものであった。しかしながら、近年 NaCo_2O_4 ($\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$)において大きな熱電効果が見出された結果、¹²⁾熱電素子への応用を目指し研究が再燃している。

このような実用的興味のほかに、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層構造をもつアルカリ遷移金属酸化物は、その独特な物理的性質からも興味をもたれている。 ANiO_2 中の Ni^{3+} の電子状態は $3d^5$ であり $S = 1/2$ のスピンのもと、同様に ACoO_2 からアルカリイオンを脱離すると $3d^5$ の Co^{4+} が生じ、この場合もコバルトのスピンは $S = 1/2$ となる。これら磁性イオンは三角格子を形成しており、かつ磁気的な相互作用が反強磁性的であるためフラストレーション系となる。その物理に高い関心をもたれたほか、磁気測定¹³⁾や比熱測定¹⁴⁾などの結果電子相関が強い系であることが示唆されたこと

もあり、これら化合物に対する物理的興味は尽きない。

このような、実用的、基礎科学的興味に加え、これらコバルト系、ニッケル系の酸化物が、銅系高温超伝導体と同様に電子相関の強い系であり、二次元性の高い構造であることから、新たな超伝導体がこれらの系で見出されるのではないかと期待ももたれていたが、これまでの磁気測定、電気測定において超伝導を示す結果は得られていなかった^{6),10),11),13)-19)}

3. 水和ナトリウムコバルト酸化物の構造と超伝導

今回超伝導を示すことが確認された水和ナトリウムコバルト酸化物は、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ を出発物質とし、この酸化物からのナトリウムイオンの脱離と水分子の挿入を行うソフト化学プロセスにより得ることができる。 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ を臭素のアセトニトリル溶液中に浸漬すると、+3価のコバルトイオンが部分的に+4価に酸化されるとともにナトリウムイオンが層間から脱離する。この状態で試料を水に浸漬すると層間に水分子が取り込まれ、層間距離は出発物質における5.5 Åから9.8 Åまで広がる(図1)。

この水和コバルト酸化物の帯磁率(図2)は、5 Kから急激に低下し大きな反磁性を示した。2 Kでの帯磁率(ゼロ磁場中冷却)は $-3.4 \times 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、この値が完全反磁性の理論値($-1/4\pi \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$)の13%に相当することから、この反磁性が水和コバルト酸化物バルクの超伝導によるものと決定された。抵抗率測定は、通常単結晶や焼結体を用いて行うが、この物質では焼結過程において層間水が脱離するため、室温で一軸成型したのみの試料を用いて行った。このような成型体においては粒子間の接合が弱いのでゼロ抵抗を観測することはできなかったものの、5 K付近に見られた明確な抵抗率の低下(図3)は、この物質が5 K以下で超伝導状態となっている

図1 親化合物 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ と水和ナトリウムコバルト酸化物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の粉末X線回折パターン(Cu K α)。(Powder X-ray diffraction patterns of the parent compound, $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, (upper), and the hydrate sodium cobalt oxide $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (lower).)

ことを支持した。

これまで調べられてき CoO_2 層では超伝導が観測されなかったにもかかわらず、どのような変化が CoO_2 層に超伝導をもたらすのか。その理由を知るためには、超伝導を示す水和ナトリウムコバルト酸化物の構造を決定することが重要である。この化合物の合成は、室温におけるナトリウムイオンの脱離と水分子の挿入反応であるため、 CoO_2 層の構造は大きく変化していないであろうことが考えられる。一方、 CoO_2 層の積み重なり方は、一周期内に存在する層の数や層間に形成される席の形状からO3, P2などに分類される²⁰⁾。たとえば、今回の合成に用いた親化合物 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ はナトリウムイオン席がプリズムで2層周期で

図2 水和コバルト酸化物の帯磁率測定結果。測定磁場：20 Oe。●：ゼロ磁場中冷却，○：磁場中冷却。(Magnetic susceptibility (χ) of the hydrate sodium cobalt oxide.) 挿入図は、さまざまな測定磁場における帯磁率(ゼロ磁場中冷却)。

図3 水和コバルト酸化物の抵抗率測定結果(ゼロ磁場中)。(Resistivity (ρ) of the hydrate sodium cobalt oxide.) 挿入図は、さまざまな外部磁場における抵抗率。

あるP2構造であり、リチウムイオン電池の正極材料として有名であるLiCoO₂はリチウムイオン席が八面体で3層周期であるO3構造である(図4)。さらにこれらの積層構造は、イオンの脱離²¹⁾やイオン交換²²⁾などにより相互に変化することが知られている。得られた粉末X線回折パターンは、親化合物のNa_{0.7}CoO₂と同じ空間群P6₃/mmcで指数付けすることが可能であったことからP2型積層構造に基づいて構造解析を進めることにした。コバルトと酸素の位置は、親化合物Na_{0.7}CoO₂に対して行ったRietveld解析の結果、あるいは親化合物と同形のNa_{0.74}CoO₂に対して中性子回折により決定された結晶構造パラメーター²³⁾

図4 Na_{0.74}CoO₂ (左) と LiCoO₂ (右) の結晶構造. (Structure drawings of Na_{0.74}CoO₂ (left) and LiCoO₂ (right).)

から推測することができる。構造解析の要点は、9.8 Åもある層間にいかにナトリウムイオンと水分子を配置するかということに絞られる。

一般的にインターカレーション物質ではゲスト種が不規則配置を取るうえ、この物質は層状構造をもつため、その分布も二次元的に広がっている。さらに、誘導結合プラズマ原子発光分析(ICP-AES)により試料中のNaとCo量を決定し、化学組成をNa_xCoO₂·yH₂Oと表した場合、 $x \approx 0.35$, $y \approx 1.3$ となった。すなわち、この化合物の場合ゲストの量がCo原子1個当たり0.35個のNa⁺イオンと1.3個の水分子と多く、回折強度におけるこれらの寄与がきわめて大きく、通常の等方性原子変位パラメーター(U)を用いるRietveld解析のみから試行錯誤で確からしい構造モデルにたどり着くことは困難であった。そのため、Rietveld解析の結果に基づいて最大エントロピー法(MEM)で推定した電子密度分布を精査することにより構造モデルを再構築し、水分子が2つの12kサイトに不規則分布するという分割原子モデルを採用した。Rietveld法とMEMにはそれぞれRIETAN-2000²⁴⁾とPRIMA²⁵⁾を用いた。なお、Rietveld法において水分子は原子散乱因子を1個の酸素原子と2個の水素原子の和とした仮想的な化学種(WO)として扱った。

図5と表1にRietveld解析の結果を示した。積分強度に

図5 水和ナトリウムコバルト酸化物のX線リートベルト解析結果。(Rietveld refinement patterns for the hydrate sodium cobalt oxide.) +は観測値、実線は計算値、下部の実線は重み付きの残差($Y_{io} - Y_{ic}$)/ σ を20倍したもの、縦線はBragg反射の位置。

表1 Na_xCoO₂·yH₂O ($x \approx 0.35$, $y \approx 1.3$) の結晶構造パラメーター。(Fractional coordinates, occupancies, g , and isotropic atomic displacement parameters, U , of Na_xCoO₂·yH₂O ($x \approx 0.35$, $y \approx 1.3$).)

	Site	x	y	z	g	$U/\text{\AA}^2$
Co	2a	0	0	0	1	0.0063(6)
O	4f	1/3	2/3	0.0451(3)	1	0.0162(12)
Na1	2d	2/3	1/3	1/4	0.159(4)	= $U(O)$
Na2	2b	0	0	1/4	0.192*	= $U(O)$
WO1	12k	0.174(13)	= $2x(WO1)$	0.1793(2)	0.070(12)	= $U(O)$
WO2	12k	0.370(12)	= $x(WO2)/2$	= $z(WO1)$	0.176(12)	= $U(O)$

空間群 P6₃/mmc ; $a = 2.8230(2)$ Å and $c = 19.6207(14)$ Å ; $R_{wp} = 11.58\%$ ($S = 2.17$), $R_B = 2.84\%$ and $R_F = 3.53\%$. 化合物中のナトリウム組成は、ICP-AESによって決定された0.351に固定した。

図6 MEM解析により決定した水和ナトリウムコバルト酸化物の電子密度の等値表面 (等電子数密度: $1/\text{\AA}^3$). (Isosurfaces of electron densities determined for the hydrate sodium cobalt oxide by MEM analysis.)

基づく R 因子は, $R_B = 2.84\%$, $R_F = 3.53\%$ であり, この構造モデルが実際の構造をかなり正確に反映していることを示唆している. 不規則配列系の構造解析に有効である MPF 解析^{25),26)} にまで踏み込むと, これらの R 因子はさらに $R_B = 1.84\%$, $R_F = 2.03\%$ にまで低下した. MEM による電子密度分布 (図6) から明らかなように, ナトリウムは親化合物と同じく酸素が作るプリズムの中央に位置しており, 一方, 水分子は層間の $1/3$ と $2/3$ のレベルに分布している. この物質は, 層間水が減圧下で容易に脱離することから電子線回折を行うことができず, また微結晶をソフト化学的に処理する過程を経ることから単結晶を得ることも困難である. しかも原子配列がこのように不規則である状況の中で, 粉末 X 線回折データのみから確からしい構造モデルに到達するには, MEM がきわめて効果的であった.

この水和ナトリウムコバルト酸化物においては, 2 層の厚い水分子層により CoO_2 層同士が互いに隔てられている (図7). 水分子層が電子に対して絶縁物として作用するため, 今回得られた水和物では CoO_2 内の電子が CoO_2 内の空間に閉じ込められ, その二次元性が高まっていることが予想される. 高温超伝導体である銅系酸化物における超伝導は, 二次元的な正方格子を形成する CuO_2 面内で起こっていることから, この物質においても二次元性の高い電子が超伝導を引き起こしたのではないかと考えられる.

この帯磁率測定の結果, ならびに抵抗率測定の結果において特徴的なことは, 外部磁場を強くしていった場合

図7 親化合物 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ (左) と水和ナトリウムコバルト酸化物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (右) の結晶構造. (Structure drawings of the parent compound, $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, (left), and the hydrate sodium cobalt oxide, $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (right).)

に超伝導転移はブロードになるものの, 超伝導転移が始まる温度はほとんど変化しないことであり, この特徴は高温超伝導体の銅酸化物が示す現象に類似している. 銅系高温超伝導体と同様に強い二次元性が超伝導の起因となると考えられること, 銅系と同様の電子相関が強い系としてニッケルやコバルトの酸化物で超伝導が見出されることが期待され続けたことを考え合わせると, この物質における超伝導も高温超伝導銅酸化物に類似のメカニズムに基づくものと推察される.

4. おわりに

今回得られた水和ナトリウムコバルト酸化物は高温超伝導体と似通った性質を示したが, まだ見出されたばかりであり, 果たして高温超伝導体と同じメカニズムで起こっているかについて決定的な確証は今のところ得られていないが, 最後に筆者が期待する展開をいくつか述べて本稿の結びとしたい.

銅系酸化物における超伝導は, $S = 1/2$ の Cu^{2+} に電子や正孔が注入されることによって生じる. このコバルト酸化物も $S = 1/2$ の Co^{4+} に電子が注入された系とみなすことができ, 二次元系であること, 強相関系であることとあわせて, 高温超伝導体との類似点は多い. 一方, 銅系酸化物では超伝導層が正方格子を形成しているのに対し, このコバルト酸化物では三角格子において発現していることが明らかな相違点である (図8). このように高温超伝導体との類似点と相違点が明らかな物質の発見は, 高温超伝導体の超伝導機構の解明につながるものと期待する.

これまで数多くの高温超伝導体が見出されてきたもの

図8 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (左) と銅系高温超伝導体 (右) の層構造の比較。(Comparison between the layer structures of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (left) and high- T_c copper oxides.)

の、それらは例外なく CuO_2 層をもつ銅酸化物であり、 $3d$ 酸化物系において新規に発見される超伝導物質は CuO_2 平面をもつことが必要条件であるかのように考えられるにいたった。今回、コバルト系酸化物において超伝導が見出されたことは、超伝導物質探索に新たな視点と大きな広がりをもたらすものと考えられる。さらに、この物質の合成に用いたソフト化学的プロセスによると、高温合成では得ることの困難な多様な準安定相を比較的容易に得ることが可能であり、類縁化合物において新たな超伝導物質が発見されることを期待したい。

最後に、本研究を共同で進めてきた、本機構の櫻井裕也氏、室町英治氏、泉 富士夫氏、Ruben A. Dilanian 氏、佐々木高義氏に感謝の意を表したい。また、図4、図6～図8の描画には、Dilanian、泉作成のVENUSを用いた。

文 献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- 3) S. N. Putilin, E. V. Anitipov, O. Chmaisnen and M. Marezio: *Nature* **362**, 226 (1993).
- 4) A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Gao and H. R. Ott: *Nature* **363**, 56 (1993).
- 5) K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian and T. Sasaki: *Nature* **422**, 53 (2003).
- 6) W. D. Johnston, R. R. Heikes and D. Sestrich: *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 1 (1958).
- 7) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough: *Mat. Res. Bull.* **15**, 783 (1980).
- 8) J. B. Goodenough, D. G. Wichham and W. J. Groft: *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 107 (1958).
- 9) M. G. S. R. Thomas, W. I. F. David and J. B. Goodenough:

Mat. Res. Bull. **20**, 1137 (1985).

- 10) I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura: *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997).
- 11) T. Tanaka, S. Nakamura and S. Iida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L581 (1994).
- 12) Y. Ando, N. Miyamoto, K. Segawa, T. Kawata and I. Terasaki: *Phys. Rev. B* **60**, 10580 (1999).
- 13) S. Kikkawa, S. Miyazaki and M. Koizumi: *J. Solid State Chem.* **62**, 35 (1986).
- 14) T. Takeuchi, M. Matoba, T. Aharen and M. Ito: *Physica B* **312-313**, 719 (2002).
- 15) Y. Ono, R. Ishikawa, Y. Miyazaki, Y. Ishii, Y. Morii and T. Kajitani: *J. Solid State Chem.* **166**, 177 (2002).
- 16) B. Buffat, G. Demazeau, M. Pouchard, J. M. Dance and P. Hagenmuller: *J. Solid State Chem.* **50**, 22 (1983).
- 17) I. Tomeno and M. Oguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 318 (1998).
- 18) D. Carlier, I. Saadoun, L. Croguennec, M. Ménétrier, E. Suard and C. Delmas: *Solid State Ionics* **144**, 263 (2001).
- 19) S. Levasseur, M. Ménétrier, Y. Shao-Horn, L. Gautier, A. Audemer, G. Demazeau, A. Largeteau and C. Delmas: *Chem. Mater.* **15**, 348 (2003).
- 20) C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller: *Physica* **99B**, 81 (1980).
- 21) J. J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller: *Mater. Res. Bull.* **15**, 1797 (1980).
- 22) C. Delmas, J. J. Braconnier and P. Hagenmuller: *Mater. Res. Bull.* **17**, 117 (1982).
- 23) R. J. Balseys and R. L. Davis: *Solid State Ionics* **93**, 279 (1996).
- 24) F. Izumi and T. Ikeda: *Mater. Sci. Forum* **321-324**, 198 (2000).
- 25) F. Izumi and R. A. Dilanian: in *Recent Research Developments in Physics*, vol. 3, part II, Transworld Research Network, Trivandrum (2003), in press.
- 26) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W. -Z. Hu, A. Yamamoto and K. Oikawa: *Mater. Sci. Forum* **378-381**, 59 (2001).

プロフィール

高田和典 Kazunori TAKADA
物質・材料研究機構 物質研究所
Advanced Materials Laboratory, National Institute
for Materials Science
〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1
1-1, Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan
TEL. 029-860-4317
e-mail: TAKADA.Kazunori@nims.go.jp
最終学歴：大阪大学大学院理学研究科博士前期課程（1986年）
専門分野：固体イオニクス
現在の研究テーマ：リチウム電池材料の研究