様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２７ 年　 ５ 月 １４ 日現在

機関番号：１２１０２
研究種目：若手研究(A)
研究期間：2011～2014
課題番号：２３６８４０２２

研究課題名（和文）リチウムイオンポリマー電池素子を用いた遷移金属酸化物の物性制御

研究課題名（英文）Control of physical properties in transition-metal oxides by electrochemical doping

研究代表者
小林　航（Kobayashi, Wataru）

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：７０４３４３１３

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　21,500,000円

研究成果の概要（和文）：遷移金属酸化物にイオンを脱離挿入することで実現する革新的なエネルギー材料の開発を目的に研究を行いました。その結果、(1)従来高速充放電が不可能だと考えられていたナトリウムイオン電池が高速充放電できることを薄膜電極の拡散係数測定により明らかにしました。(2)高温超伝導体Bi2Sr2CaCu2O8+dにLiイオンを挿入することで超伝導転移温度を75 Kから90 Kまで増大させることに成功しました。(3)イオンの酸化還元反応を利用する新しい熱電変換方式の発明を行いました。

研究成果の概要（英文）：We have developed novel materials by using electrochemical doping. We have found that NaxMO2 (M=Mn, Co) exhibits larger diffusion coefficient (D) than that of LiCoO2, which realizes a sodium-ion-secondary battery with high rate properties. A Li+ intercalation into Bi2Sr2CaCu2O8+d causes a clear enhancement of superconducting transition temperature from 75 K to 90 K. We have also invented thermo-electrochemical cell (thermocell) that converts heat into electrocity by electrochemical Seebeck effect.

研究分野：物性物理学

キーワード：強相関電子　ナトリウムイオン電池　酸化物エレクトロニクス

１．研究開始当初の背景

遷移金属化合物は高温超伝導をはじめ、巨大磁気抵抗効果、熱電変換効果、マルチフェロイック効果など多彩な物性を示します。近年、それら物性制御の新たな手段として電界効果トランジスター(FET)によるキャリアドーピングがなされています。イオン液体をゲートに用いることで大きな電圧を印加することができ、材料界面に多数の電荷を誘起することができます。この FET 構造を用いることで、絶縁体である $KTaO_3$ 薄膜において初めて超伝導状態が実現されました。

電気化学ドーピングを用いることで、FET と同様に電圧でキャリア濃度を制御できます。図 1 に示すように Li(Na)イオンを層状強相関化合物にインターカレートすることで、電子を物質中に供給することができます。この場合、FET と異なりバルクのキャリア濃度制御が可能です。

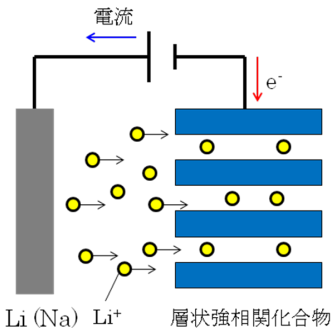

図 1　電気化学ドーピング模式図

２．研究の目的

本研究の目的は，リチウムイオンポリマー電池素子構造を用いて電気化学的にリチウムイオンを強相関電子材料に挿入-脱離し，電圧でドーピングレベルを制御することにあります。この構造を用いることで、(1)ケミカルドーピングでは到達できないドーピングレベルへの拡張、(2)バルクドーピングによる高温超伝導，強磁性等の物性制御が可能となるため、新しい原理による電圧駆動強相関デバイスの創製が期待されます。またこのような結果を実現するために、(3)イオンのインタカレーション時にその場で電子状態および結晶構造を研究する手法を開発します、また(4)酸化物薄膜モデル電極を作成し、本質的なイオン輸送の測定を行います。

３．研究の方法

層状酸化物 Na_xMO_2(M:遷移金属元素)粉末試料を固相反応法によって作製します。酸化物薄膜試料をレーザーアブレーション(PLD)法によって作製します。作成した試料の結晶構造と表面状態を X 線回折(XRD)と電子顕微鏡(SEM)によって観測します。その場 XRD および X 線吸収(XAS)実験は高エネルギー加速器研究機構のビームライン 8B と 9C で行いました。磁化は筑波大学低温センターの SQUID にて、電気化学特性は研究室の充放電評価装置およびインピーダンスアナライザーを用いて計測しました。

４．研究成果

(1)超伝導体 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$(Bi2212)への Li^+ ドーピングと超伝導制御[9]

Bi2212 に Li^+を電気化学ドーピングすることで T_c を制御することに成功しました。図２に示すようにリチウムドープ量 x=0 の試料では超伝導相転移温度は 75 K でしたが、リチウムを 0.8 までドーピングすることで相転移温度を約 90 K まで増大させることに成功しました。また放射光 XRD, XAS によりリチウムドープに従い c 軸長が増大すること、銅の価数が変化することを確認しました。

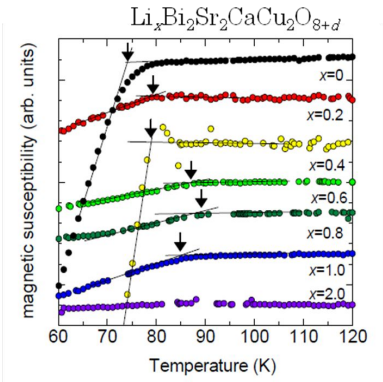

図 2　$Li_xBi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ の磁化[9]

(2)層状酸化物 Na_xMO_2 の電気化学特性および結晶構造解析

①PLD 法により層状酸化物 O3 型 $NaCoO_2$, P2 型 $Na_{0.7}MnO_2$, $Na_{0.7}CoO_2$ 薄膜の作成に成功しました。P2 型 $Na_{0.7}CoO_2$ は 200 C(18 秒で高速充放電可能)で充放電が可能で、かつ 1000 サイクル後の容量が 84.4%保持される高性能電池材料となることがわかりました[10]。

②P2 型 Na_xMnO_2 薄膜を用いて Na^+の拡散係数と電荷移動抵抗を精密に決定しました（図 3 参照）。その結果、Na_xMnO_2 薄膜の拡散係数が $LiCoO_2$ の拡散係数より大きいことがわか

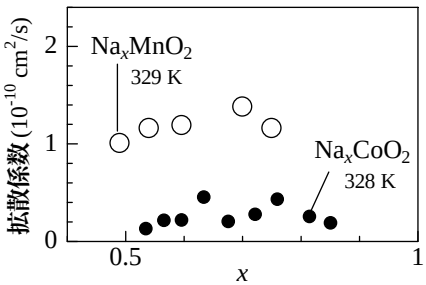

図 3　ナトリウムイオン拡散係数の Na 濃度依存性[3]

りました。Li^+よりも大きなイオン半径を持つNa^+では従来高速充放電が不可能であると考えられていました。本結果はこの予想を覆しました[1,3,5]。
③P2 型および O3 型層状酸化物の結晶構造の温度依存性を精密に決定しました[4,6,7]。

(3)その場計測技術の開発と充放電に伴う電子状態観測
　ラミネート型電池素子(図 4 参照)を用いNa^+インターカレーションを行いながら結晶構造・電子状態・磁化変化を計測する技術を開発しました[8]。高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーのビームライン 9C にてその場 XAS 測定を行いました。図 5 にNa_xMnO_2の MnK 吸収端プリエッジの x 依存性を示します。2 つのピーク強度は Mn の d 電子の e_g および t_{2g} 軌道内の空孔量に比例します。解析により x の増大に伴い、e_g 軌道の電子数が増大していることがわかりました。

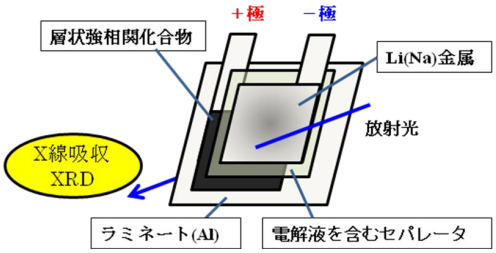

図 4　ラミネート型電池素子の模式図

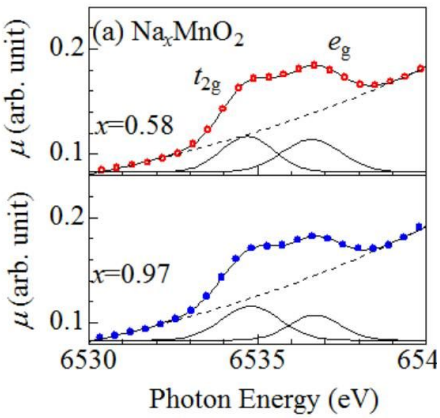

図 5　Na_xMnO_2の Mn K 吸収端付近の in situ XAS スペクトル[8]

(4)層状酸化物 Na_xMO_2 における電気化学ゼーベック効果の検証
　層状酸化物 Na_xMO_2 を用いてペースト電極を作製し、正極・負極共にこの電極を用いてコイン型セルを作製しました。コインセルの両面に温度差を印加しその電圧(ΔV)を計測しました。その結果、温度差に比例する電圧が得られ、その比例係数である電気化学ゼーベック係数は-6.8～-29.7μV/K であることがわかりました。ΔV は一定の温度差の元でも顕著な時間変化を示します。解析によりこの振る舞いは温度差の印加とともに正極から負極に Na^+イオンが移動するためであることがわかりました。

(5)O3 型 $NaMO_2$ の電位の遷移金属依存性をイオンモデルで説明[2]
　従来、電池材料の電位は遷移金属で決まると考えられており、遷移金属の原子番号とともに電位が増加すると期待されていましたが、$NaMO_2$ では M=Mn, Fe, Co, Ni ではこの傾向が見られていませんでした。一方、イオンモデルは超伝導や強磁性を示す強相関物質の分野で利用されてきた考え方ですが、二次電池等のエネルギー材料への応用はなされていませんでした。この理由は、二次電池の分野では化学的な酸化還元といった考え方が主流であり、固体物理的な考察が成されてこなかったためです。本研究では、イオンモデルを二次電池の電位予測に応用しました。その結果、M=Mn-Ni では充電時に電位を生成する電子が、遷移金属ではなく、酸素イオンから引き抜かれており、電位が遷移金属の種類に依存しないことがわかりました（図 6 参照）。また、材料の体積が電位に及ぼす影響を突き止め、遷移金属の一部を他のイオンに置換して体積を変えることにより、さらに電位を高めることが可能であることがわかりました。本モデルは、第一原理計算や大規模シミュレーションを必要としない簡単な計算で電位を予測できます。そのため、二次電池の電位に対する直感的な理解が可能であり、電池材料開発を迅速化します。

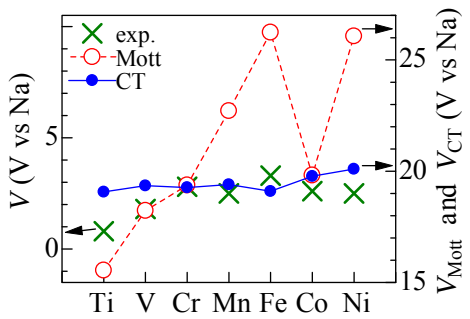

図 6　イオンモデルによる電位の計算結果（白丸・黒丸）と実験結果（×）の比較。縦軸は、Na の自然電位に対する起電力 [2]

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１０件、すべて査読有）

[1] T. Shibata, Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, “Fast discharge process of layered cobalt oxides due to high Na^+ diffusion”, Sci. Rep. 5, 9006 (2015). 10.1038/srep09006

[2] W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Ionic model approach to battery voltage of NaMO$_2$", J. Phys. Soc. Jpn. 83, 104712 (2014). 10.7566/JPSJ.83.104712

[3] T. Shibata, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Sodium ion diffusion in layered Na_xMnO_2 (0.49 ≤ x ≤ 0.75): Comparison with Na_xCoO_2", Appl. Phys. Express 7, 067101 (2014). 10.7567/APEX.7.067101

[4] T. Shimono, D. Tanabe, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Structural Response of P2-Type Na_xMnO_2 against Na^+ Intercalation", J. Phys. Soc. Jpn. 82, 083601 (2013). 10.7566/JPSJ.82.083601

[5] T. Shibata, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Sodium ion diffusion in Na_xCoO_2", Appl. Phys. Express 6, 097101 (2013). 10.7567/APEX.6.097101

[6] D. Tanabe, T. Shimono, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Na-site energy of P2-type Na_xMO_2 (M=Mn and Co)", Physica Status Solidi (RRL) 7, 1097 (2013). 10.1002/pssr.201308101

[7] D. Tanabe, T. Shimono, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Thermal response of sodium ion state in NaMO$_2$ (M=Cr and Fe)", Physica Status Solidi (RRL) 8, 287 (2014). 10.1002/pssr.201308295

[8] T. Shimono, D. Tanabe, W. Kobayashi, H. Nitani, and Y. Moritomo, "Electronic State of Na_xMO_2 (M = Mn and Co) against x", J. Phys. Soc. Jpn. 82, 124717 (2013). 10.7566/JPSJ.82.124717

[9] T. Shimono, W. Kobayashi, H. Nitani, R. Kumai, and Y. Moritomo, "Electrochemical lithium intercalation into $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$", J. Phys. Conf. ser. 428, 12021 (2013). 10.1088/1742-6596/428/1/012021

[10] T. Shibata, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Intrinsic rapid Na^+ intercalation observed in Na_xCoO_2 thin film", AIP Advances 3, 032104 (2013). 10.1063/1.4794719

〔学会発表〕（計２５件）（抜粋）

[1] **小林 航、守友浩、**"イオンモデルによる O3 型層状酸化物の電位の考察"、**第 55 回電池討論会**, 2014/11, **国立京都国際会館（京都府京都市）**

[2] W. Kobayashi, T. Shibata, and Y. Moritomo, "Intrinsic rapid Na^+ intercalation observed in Na_xCoO_2 thin film", 17th international symposium on intercalation compounds, 2013/5/12, **仙台国際センター（宮城県仙台市）**

[3] W. Kobayashi, T. Shimono, D. Tanabe, and Y. Moritomo, "Structural response of P2-type Na_xMnO_2 against Na^+ intercalation", Gordon Research Conferences: Nanomaterials for Applications in Energy Technology, 2013/2/3, Ventura**（アメリカ）**

〔産業財産権〕
○出願状況（計　１件）

名称：酸化還元反応を利用した熱電変換方法および熱電変換素子
発明者：守友浩、小林航
権利者：同上
種類：特許
番号：PCT/JP2012/002391
出願年月日：2012 **年** 4 **月** 5 **日**
国内外の別：　国際

〔その他〕
ホームページ等
http://www.tsukuba.ac.jp/attention-research/p201409301000.html

http://www.tsukuba.ac.jp/attention-research/p201405280300.html

６．研究組織
(1)研究代表者
小林　航（KOBAYASHI, Wataru）
筑波大学・数理物質系・助教
研究者番号：70434313

(2)研究協力者
守友　浩（MORITOMO, Yutaka）
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号：00283466

柴田　恭幸（SHIBATA, Takayuki）
筑波大学・数理物質系・研究員
研究者番号：30758264