

1P043

金属酸化物超伝導体の電気化学的物性制御に関する研究

(¹ 関西学院大院理工・² 名大院理) ○清水 剛志¹・阿波賀 邦夫²・吉川 浩史¹

Electrochemical Control of Metal Oxide Superconductor

(¹ Department of Science and Technology, Kansai Gakuin University, ² Department of Chemistry, Nagoya University) ○Takeshi Shimizu¹, Kunio Awaga², Hirofumi Yoshikawa¹

【序】固体電気化学反応は、作用電極上の活物質と対電極との電位差を駆動力として活物質へのイオンの挿入/脱離と電子の授受を伴う反応であり、活物質に遷移金属イオンが存在する場合、その価数やスピン状態を自在に制御できることから、活物質の物性を様々に変化させることができる。これまでに、我々のグループでは、代表的な強磁性金属酸化物であるマグネタイト(Fe_3O_4)の磁性を、固体電気化学反応により連続的に変化させることに成功した^[1]。図1は、電圧範囲 2.9-0V における Fe_3O_4 の電気化学磁性であるが、放電過程において、 Fe_3O_4 が Fe イオンの価数やスピン数変化だけではなく、逆スピネル型構造($\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$)から岩塩型構造($\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$)、最終的には $\alpha\text{-Fe}$ まで大きく構造を変化させながら磁性も変化することが分かった。また、この系では、逆スピネル型構造を保つ電圧範囲で、室温磁気スイッチングにも成功した。

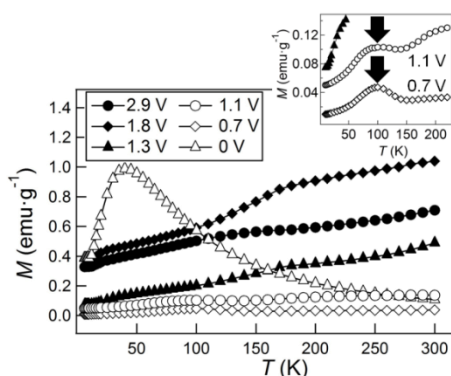


図1 電圧範囲 2.9-1.0 V における Fe_3O_4 の電気化学的磁性変化

このように、金属酸化物の電気化学的物性制御が可能であることから、本研究では、磁性以外の電気化学物性制御を目的に、金属酸化物超伝導体である YBCO (組成式: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 図2(左))と LTO (組成式: LiTi_2O_4 , 図2(右))を対象に、固体電気化学反応による超伝導状態の制御を検討するとともに、様々な物理化学計測による機能解明を試みた。

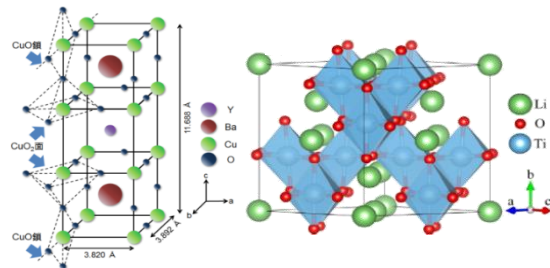


図2 YBCO (左) と LTO の結晶構造(右)

【固体電気化学-磁気測定による超伝導転移の測定】超伝導体は、超伝導転移温度 T_c 以下で物質内部に磁束が侵入できない完全反磁性を示すため(マイスナー効果)、磁化率の温度依存性を測定することでその超伝導転移温度を知ることができる。本研究では、電気化学反応による超伝導状態変化の *in situ* 観測を試みるため、次のような *in situ* 電気化学-磁気測定システムを開発した。図3に示すように、磁気測定装置(SQUID)に挿入可能な石英セル($15 \times 7 \times 5 \text{ mm}^3$)を用いて、活物質である超伝導体とカーボンブラック(CB)、結着剤(PVDF)からなる混合物を正極とするリチウム二次電池を作製し、これを充放電装置と接続して室温で充放電を行い、ある電圧に達したところで SQUID 内に挿入し、100 Oe の磁場下で磁化率の温度依存性を昇温過程で測定した。

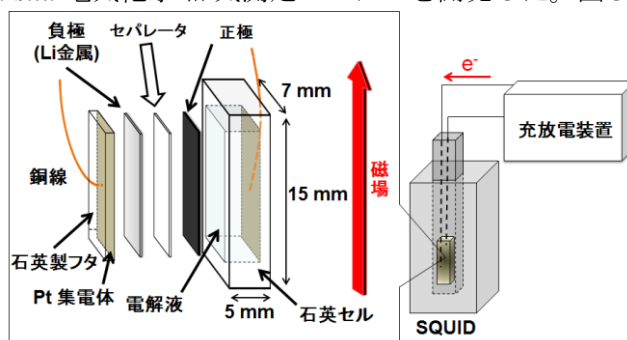


図3 *In situ* 固体電気化学-磁気測定システム

【YBCO の電気化学的超伝導制御に関する研究】YBCO はペロブスカイト型構造を有し、 Cu^{2+} を

含む CuO_2 面が存在する。 CuO_2 面へのホールドーピング (CuO_2 面の酸化)によって 92 K 以下で超伝導を示すことから、電気化学的に CuO_2 面上の酸化状態を調節し、YBCO の超伝導制御を試みた。図 4 は、上記のシステムを用いて測定した各電圧における YBCO の磁化率の温度依存性であり、充放電前では、92 K 以下で超伝導転移に由来する大きな反磁性磁化率の減少が観測された。この放電過程において、磁化率の減少が始まる温度(超伝導転移温度)はほぼ変化しないものの、反磁性磁化率の値は徐々に減少し、最終的に 0.95 V では、全温度領域にわたってほぼ 0 の値を示し、超伝導転移を示さなくなった。一方で、0.9 V まで放電したのち 3.5 V まで充電しても超伝導は消失したままであり、不可逆な変化であることが分かった。

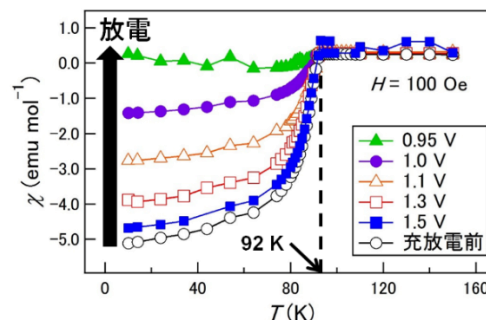


図 4 放電過程での各電圧における YBCO の磁化率の温度依存性

この過程について、*ex-situ* 粉末 X 線回折および Cu K-edge X 線吸収端近傍構造(XANES)分析を行った結果、放電過程において、1.3 V 以下で Cu^{2+} から Cu^+ への価数変化に伴い、YBCO の構造が変化することを確認した。一方で、1.0 V まで放電した後 4.2 V まで充電しても、 Cu^+ から Cu^{2+} への価数変化は不完全であり、YBCO の構造も充放電前には戻らなかった。これらの結果から、電気化学反応を利用して、YBCO の超伝導状態を段階的に消失させることができることが分かった。

【LTO の電気化学的超伝導状態制御に関する研究】

LTO はスピネル構造を有し、1:1 の割合で Ti^{3+} と Ti^{4+} を含む。LTO では、フェルミ面上の電子がクーパー対を形成することで、11.5 K 以下において超伝導が発現する。ここでは、電気化学反応による Ti イオンの酸化還元により、電気化学的な LTO の超伝導制御を試みた。まず、YBCO と同様に、LTO を正極活物質とした電池の *in situ* 固体電気化学-磁気測定を行った。通常、LTO の超伝導転移は 11.5 K 以下で観測されるが、LTO を正極活物質とする電池を製作しただけで、極低温における超伝導フラクションが 100 分の 1 程度になることが分かった。これは、電池の自己放電によって起きた現象であると考えられ、LTO の超伝導状態が電気化学的に非常に不安定であることを示唆する。なお、この電池を充放電し、様々に電圧を調整したが、LTO の超伝導が回復することはなかった。

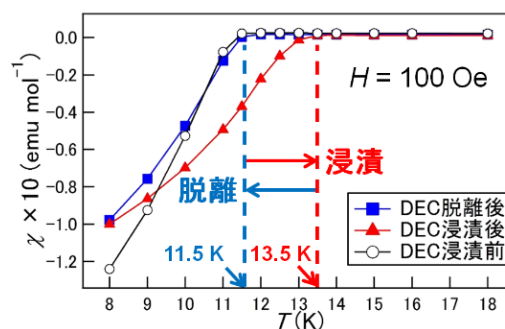


図 5 電解液浸漬による LTO の超伝導転移温度変化の可逆性

そこで、LTO 正極を電解液溶媒ジエチルカーボネート(DEC)に浸漬することで、LTO の超伝導状態がどのように変化するかを検討した。その結果、DEC 浸漬により、 T_c が 11.5 K から 13.5 K へと可逆的に変化した(図 5)。この要因について、粉末 X 線回折測定および Ti K-edge XAFS 分析を行ったところ、Ti イオンの価数変化を伴わず、 TiO_4 層間が広がったためであることが分かった。このような構造変化は TiO_4 層と DEC 間の静電引力によるものであり、それに伴うバンドギャップの拡大により、LTO の T_c が上昇したと思われる。YBCO についても、同様の実験を行ったが、 T_c (92 K)および構造は不変であった。以上より、DEC 浸漬による T_c の可逆的变化は、超伝導の発現機構の違いによる LTO に固有の現象であると考えられた。

【まとめ】YBCO および LTO の超伝導状態は固体電気化学ドーピングにきわめて敏感であることが分かった。LTO については、極性溶媒 DEC に浸漬することで超伝導転移温度 T_c が上昇するという新しい現象を見出した。