研 究

超伝導酸化物の電極酸化— $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4+z}$ 系 ($\text{A}=\text{Cd}, \text{Pb}$)—

向井 保雄, 武田 保雄
今西 誠之, 山本 治

三重大学工学部, 〒514 津市上浜町.

Electrochemical Oxidation and Superconductivity of the System
 $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4+z}$ ($\text{A}=\text{Cd}, \text{Pb}$)

Yasuo Mukai, Yasuo Takeda
Nobuyuki Imanishi and Osamu Yamamoto

Faculty of Engineering, Mie University, Tsu 514.

Received July 5, 1993

Superconductivity in $\text{La}_{2-x}\text{Cd}_x\text{CuO}_{4+z}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) and $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{CuO}_{4+z}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) were studied. The solid solutions prepared under ambient pressure and high oxygen pressure showed only semiconducting property, although they have enough formal valence of copper such as +2.1–2.15. Strong oxidation by electrochemical treatment only brought about superconductivity at $T_c=20\text{--}40\text{K}$ for $\text{La}_{2-x}\text{Cd}_x\text{CuO}_{4+z}$ and $15\text{--}20\text{K}$ for $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{CuO}_{4+z}$.

1 はじめに

従来、酸素ドーピングの方法として高温高酸素圧処理が一般的であったが、最近、Grenier等により $\text{La}_2\text{CuO}_{4+z}$ に電極反応で酸素がドーピングできることが明らかにされた¹⁾。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+z}$ 系は水に対して不安定であるが、 La_2CuO_4 は水に対して比較的安定であり、アルカリ水溶液中で La_2CuO_4 を電極として電気分解をすると、 $\text{La}_2\text{Cu}^{2+}\text{O}_4 + 2\text{zOH}^- \rightarrow \text{La}_2\text{Cu}^{2+}_{1-2z}\text{Cu}^{3+}_{2z}\text{O}_{4+z} + 2\text{ze}^- + \text{zH}_2\text{O}$ の様な反応が起こり、高温で得られる物とは異なる酸素配列を持った試料の合成が期待できる。すなわち、高酸素圧処理でも電極酸化でも $z=0.1$ あたりまでの酸素ドーピングが可能であり T_c も40Kの超伝導になる²⁾。しかしc軸はどちらも酸素量の増加とともに大きくなるものの、a軸b軸は酸素圧処理の方は酸素圧が増加するにつれて互いに近寄り斜方晶の歪みは小さくなる。一方、電極反応の方は低電位では斜方晶の歪みは小さくなる

が、高電位では逆に斜方晶の歪みが大きくなる。酸素圧60000atmと電極反応700mV(Ag/AgCl), 24時間のものが同じ酸素量 $z=0.08$ であり、c軸もほぼ同じであった。

Laを Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} のアルカリ土類金属で置換した $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+z}$, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+z}$, $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4+z}$ ($0 < x < 0.2$)は最初に見い出された銅系酸化物超伝導体であり、最高 $T_c=40\text{K}$ 程度の超伝導になる³⁻⁴⁾。また La_2CuO_4 自身に酸素を過剰にドーピングした $\text{La}_2\text{CuO}_{4+z}$ やLaを Bi^{3+} で置換した $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+z}$ ($0 < x < 0.2$)も超伝導が報告されている⁵⁾。しかしLaを Cd^{2+} , Pb^{2+} で置換した $\text{La}_{2-x}\text{Cd}_x\text{CuO}_{4+z}$, $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{CuO}_{4+z}$ ($0 < x < 0.15$)系では超伝導の報告はなされていない。本来、Cd, Pbは周期表ではアルカリ土類金属とは異なった位置を占め、分極能や電気陰性度も異なるが、同じ2価状態をとる。従って、十分な固溶が行われれば $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ と同じく超伝導になってもよいはずである。しかるに、かなり

Pbの多い $\text{La}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{CuO}_4$ に超伝導が見られたとの報告があるのみである⁹⁾。そこで、我々は、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+z}$ 及びLaを Cd^{2+} 、 Pb^{2+} で置換した系について電極電位、電解時間を変化させて試料を合成し、高温高酸素圧処理した場合との比較を行った。

2 実験

電極反応を行うための試料は、通常の固相法で合成した。 $\text{La}_{2-x}\text{Cd}_x\text{CuO}_4$ は La_2O_3 、CuO、CdOを出発原料とし空气中 800°C で仮焼後、空气中 930°C で16時間本焼した。 La_2O_3 はあらかじめ 1000°C で焼成した。 $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{CuO}_4$ は La_2O_3 、CuO、PbOを出発原料とし、窒素気流中 700°C で仮焼後、窒素気流中 850°C で16時間本焼した。得られた焼成粉末とナフタリンを重量比5:1で混合成型し 200°C でナフタリンを昇華させ、各本焼温度で再焼結させ多孔質の焼結体を得た。得られた焼結体(10mmφx2mm)に被膜した銅のリード線を銀ペーストで付け、電解液との接触を防ぐため樹脂で固めた。1mol%KOH水溶液を電解液とし、Ag/AgClを参照電極($E^\circ = 0.223\text{V}$ vs. NHE)とした。対極は白金板(10mmx10mmx0.5mm)を用いた。電解はポテンシostatを用い電位を規制しながら室温で24-48時間行った。酸素量はヨードメトリーにより求めた。抵抗率は通常の四端子法で室温から15Kまで測定し、オンセットの値をもって臨界温度 T_c とした。

3 結果と考察

3.1 $\text{La}_{2-x}\text{Cd}_x\text{CuO}_{4+z}$

LaをCdで置換した系の合成は多くあるが、まだ超伝導は報告されていない。文献によれば $x=0.15-0.2$ まで固溶可能とあるが、我々が行った方法では $x=0.1$ まで合成できた。いずれも半導体的挙動を示した。空气中で

得られた試料の酸素量はヨードメトリーの分析によると表1のようになりかなり過剰の酸素がある事が分かる。酸素圧400atmの処理によってもほとんど変化はなく超伝導は現れなかった。酸素量にも変化がなく酸素圧処理による効果はみられなかった。

電極反応を行った試料のX線回折パターンを図1に示す。 $x=0.025$ の試料では低電位で斜方晶への歪みの度合を示す(020)(200)ピークが1本になり、高電位では逆に開きが大きくなるという $\text{La}_2\text{CuO}_{4+z}$ に近い傾向を示した。 $x=0.1$ の試料では電位によらず、いずれも1本のブロードなピークとなった。格子定数変化を図2に示す。 $x=0.025-0.075$ は電位の上昇に伴い、電位に違いはみられるものの斜方晶から正方晶、斜方晶へと変化した。

Fig.1 XRD patterns for $\text{La}_{1.975}\text{Cd}_{0.025}\text{CuO}_{4+z}$ (a) and $\text{La}_{1.9}\text{Cd}_{0.1}\text{CuO}_{4+z}$ (b) after electrochemical oxidation.

Table 1 Oxygen contents for $\text{La}_{2-x}\text{Cd}_x\text{CuO}_{4+z}$ prepared by electrochemical oxidation.

x=0.025	as prepared	4.03	x=0.075	as prepared	4.05
	400mV 24h	4.07		400mV 24h	4.09
	500mV 24h	4.07		500mV 24h	4.09
	600mV 24h	4.08		600mV 24h	4.10
	700mV 24h	4.09		700mV 24h	4.10
x=0.05	as prepared	4.03	x=0.1	as prepared	4.06
	400mV 24h	4.08		400mV 24h	4.08
	500mV 24h	4.09		500mV 24h	4.10
	600mV 24h	4.09		600mV 24h	4.11
	700mV 24h	4.09		700mV 24h	4.10

Fig.2 Lattice parameters for $\text{La}_{2-x}\text{Cd}_x\text{CuO}_{4+z}$ before and after electrochemical oxidation.
 a: $x=0.025$ (○) and $x=0.05$ (△),
 b: $x=0.075$ (□) and $x=0.1$ (▽)

た. $x=0.1$ では、いずれの電位でも斜方晶であり電位による変化はみられなかった. c 軸は電極反応後はすべて大きくなった. 電極反応を行った試料の酸素量を表1に示す. 電極反応後はいずれもかなり多くなり、電位が高くなるにつれ多少多くなる傾向がみられた. 抵

抗率測定の結果を図3に示す. 500mVの電位で電極酸化した方は $x=0.025, 0.05$ で $T_c=20\text{K}$, $x=0.075, 0.1$ で $T_c=40\text{K}$ となり、700mVの電位ではすべて $T_c=40\text{K}$ となった. これは、X線回折測定より正方晶、斜方晶の構造変化と関連があり、20K相と40K相の2相があるのではないかとと思われる. 酸素圧処理を行った試料についても電極反応を行ったが同様の結果が得られた. 通常Cdは2価と考えられ、空気中で作成した試料も十分に酸素が含まれている. それにもかかわらず、さらに過剰の酸素をドーピングしないと超伝導にならないのは $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ (A =アルカリ土類)の時とは大きく異なる. II A族とII B族による分極率の差による CuO_2 面に対するキャリアドーピングの差、あるいは酸素がかなり過酸化物的な性質になっているためと思われる.

Fig.3 Temperature dependence of electrical resistivity for $\text{La}_{2-x}\text{Cd}_x\text{CuO}_{4+z}$ after electrochemical oxidation.
 (a) 500mV 24h, (b) 700mV 24h

Fig.4 Temperature dependence of electrical resistivity for $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{CuO}_{4+z}$ after electrochemical oxidation.

3.2 $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{CuO}_{4+z}$

LaをPbで置換した系の超伝導は、Maignan等によってかなりPbの多い $\text{La}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{CuO}_4$ で報告された⁶⁾。しかし、Pbの少ない領域では合成されているが半導体的挙動を示すといわれてきた。本研究においても $x=0.15$ まで合成できた。いずれも酸素量は4.01-4.02の範囲にあったが電気抵抗は半導体的であり、また酸素圧500atmの処理によっても超伝導にはならなかった。これを電極反応により酸化を行うと $T_c=15\text{-}20\text{K}$ の超伝導が現れた(図4)。電極反応後はいずれの電位でも、格子定数はa, b軸は等しくなり斜方晶から正方晶へと変化した。c軸はかなり長くなった。図5に $x=0.05$ の場合を示す。酸素量は4.04-4.07に増加した。これもCdの系と同じ様な議論ができると思われる。

謝 辞

この研究の費用の一部は文部省重点領域研究「高温超伝導の科学」の補助金によりました。

Fig.5 Lattice parameters for $\text{La}_{1.95}\text{Pb}_{0.05}\text{CuO}_{4+z}$ before and after electrochemical oxidation.

文 献

- 1) J.-C. Grenier, A. Wattiaux, N. Laguerre, J. C. Park, E. Marquestaut, J. Etournau and M. Pouchard: *Physica C*, **173** (1991) 139.
- 2) 武田保雄, 富田英也, 向井保雄, 今西誠之, 山本治, 東正樹, 高野幹夫: 粉体および粉末冶金, **40** (1993) 146.
- 3) J. G. Bednorz and K. A. Muller: *Z. Phys.*, **B64** (1986) 189.
- 4) C. W. Ehu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang and Y. Q. Wang: *Phy. Rev. Lett.*, **58** (1987) 405.
- 5) Y. Takeda, A. Sato, K. Yoshikawa, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Takano, Z. Hiroi and Y. bando: *Physica C*, **185-189** (1991) 603.
- 6) A. Maignan, C. Michel, M. Hervieu, J. Provost, D. Groult and B. Raveau: *Physica C*, **191** (1992) 333.