電気化学的酸化による $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ への酸素ドーブと超伝導武田 保雄^{☆1}, 向井 保雄^{☆1}, 今西 誠之^{☆1}, 山本 治^{☆1}, 池田 靖訓^{☆2}^{☆1} 三重大学工学部, 〒514 津市上浜町. ^{☆2} 京都大学化学研究所, 〒611 宇治市五ヶ庄.Oxidation of $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ by Electrochemical MethodYasuo Takeda^{☆1}, Yasuo Mukai^{☆1}, Nobuyuki Imanishi^{☆1}
Osamu Yamamoto^{☆1} and Yasunori Ikeda^{☆2}^{☆1} Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University, Tsu 514.^{☆2} Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji 611.

Received February 23, 1995

SYNOPSIS

The electrochemical oxidation was tried for $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+z}$ system, especially in the well-known anomalous composition, $x=1/8$ where the superconductivity disappears. The samples were oxidized to $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4.05}$ whose superconductivity was perfectly recovered. The low temperature x-ray diffraction study showed that the successive phase transition (THT→OMT→TLT) seen in as-prepared samples was perfectly suppressed by the oxygen dope.

KEY WORDS

 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+z}$ system, $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_{4+z}$, electrochemical oxidation.

1 はじめに

遷移金属を含む複合酸化物の酸素量や酸素欠損の状態, 酸化状態などは合成時の酸素分圧で大きく変化する. 我々は, Cuの価数と酸素量の制御を行うことを目的として, 直接高酸素圧下でアニールする事による酸素ドーブを試みるとともに, ソフト化学的手法の一つとして電気化学的手法による原子価制御を行い, 超伝導物質の探索, あるいは改質を行ってきた. 例えば, 無限層構造への電気化学的手法によるアルカリドーブ¹⁾, 123系, La_2CuO_4 系への電気化学的酸素ドーブ²⁾, LaCuO_3 や124系でプリカーサーを低温合成法で

作り, 直接低温で高酸素圧下アニールを行って合成する手法の開発を行ってきた³⁾. 今回, 超伝導が消える得意な組成で有名な $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ へ電極酸化により酸素をドーブし, その電気伝導と構造変態の挙動を検討した. Laに1/8だけBaを置換した $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ は, ここだけ超伝導が消える特異な組成として知られている. アルカリ土類金属がこの程度まで固溶すると数百気圧の酸素圧処理ではほとんど過剰酸素を取り込まなくなるが, 電極酸化では過剰酸素のドーブが可能となった. ここでは主に $x=0.10$ から 0.15 の組成について報告する.

2 実験

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 固溶体は通常の固相法で合成した。 La_2O_3 (1000°Cで乾燥), BaCO_3 , CuO を混合し, 900°Cで仮焼後, 1050°Cで24時間, 2回酸素気流中で本焼した。

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の電極酸化は前報²⁾に述べた方法で行った。一旦得られた焼成体粉末とナフタリン(8:2重量比)を混合, 成型し150°Cでナフタリンをとばした後, 本焼成温度で再焼結させた。そのようにして得られたポーラスな焼結体を電極とし, 1mol%KOH水溶液を電解質とし, Ag/AgClを標準電極($E^\circ = 0.2223\text{V}$ vs. NHE)とした。対極は白金板を用い, ポテンシオスタットで, 電位または電流を規制しながら室温で24時間電解した。酸素量はヨードメトリーにより求めた。抵抗率は通常の4端子法で, 帯磁率はゼロ磁場で冷却した後, 10Gの磁場で昇温して測定した。

3 結果と考察

図1に $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ のサイクリックボルタモグラムを示す。自然電位(0.18V)から酸化側と還元側にスイープした結果である。酸化側で0.7V付近での酸素発生の急激な電流増の手前で, かなりの増加が見られる(0.3-0.65V)。その後, 還元側へスイープすると-0.1V付近に大きなピークが現れる。逆に還元側からスイープしていくと, やはり行きと帰りにピークが見られる。この系では酸素の挿入脱離の反応が比較的簡単に起こっていると思われる。そこで, 酸素発生が起こり始める手前の700mVまでの電位で電解酸化を行うこととした。

図2に電極電位700mV, 24時間電解酸化した $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.10, 0.11, 0.12, 0.125, 0.13, 0.14, 0.15$)の格子定数の変化を示す。格子定数はプログラムRIETAN⁵⁾を用いてリートベルト解析をする過程で求めた。a軸, c軸ともに酸素のドーブにより少し大きくなっている。この傾向は La_2CuO_4 に酸素をドーブしたときと同じである。酸素量はヨードメトリーで測定を

行い, ほぼ定比の組成から $0.05(\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4.0} \rightarrow \text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4.05})$ ほど増加していた。

Fig.1 Cyclic voltammogram of $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ pellet in 1M KOH solution (E vs Ag/AgCl: 1mV/sec). a: cycle; 0.18V $\rightarrow$ 0.70V $\rightarrow$ -0.40V $\rightarrow$ 0.18V, b: cycle; 0.18V $\rightarrow$ -0.80V $\rightarrow$ 0.40V $\rightarrow$ 0.18V

Fig.2 Variation of lattice constants for $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+z}$
○: as-prepared, △: 700mV, 24h.

図3に $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_{4+z}$ の電極酸化時の電位と電気抵抗の温度変化の関係を示す。as-preparedの試料や低い電位で酸化した試料は低温で半導体的挙動を示し、40K付近からわずかな超伝導成分による電気抵抗の低下が見られる。500mVの電極電位以上になると、常伝導域が金属的で、30K付近でゼロ抵抗を示す超伝導体となる。図4に1050℃で焼成した $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ と700mVで電極酸化した $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_{4.05}$ のSQUIDによる帯磁率の測定結果を示す。一般に言われているとおり、as-preparedの試料はほんのかすかな反磁性を示すにすぎないが、電極酸化により酸素ドーピングされた試料は大きな反磁性を示し、完全な超伝導体になっているのが分かる。

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 系は高温の正方晶(THT, I4/mmm)から低温で斜方晶(OMT)に転移する。その転移温度はBa量の増加とともに低下する。ところがBa置換量が1/8の特異組成を中心さらに低温で正方晶(TLT, $\text{P4}_2/\text{ncm}$)へ転移する⁶⁾。その転移温度は1/8組成で60Kであり、この組成の左右で急激に低下する。このTLT相と超伝導の消失に関連があると言われている。本研究では、電極酸化をした試料の低温での挙動を見るために、 $x=0.1, 0.11, 0.125, 0.14, 0.15$ の低温x線の測定を行った。図5に1050℃で焼成した $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ (a)と700mVで電極酸化した $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_{4.05}$ (b)の(213)ピークの室温から4Kまでの変化を示す。1050℃で合成した試料はピークの温度変化を見て分かるようにTHT→OMT→TLTの変化に対応するピーク分裂を示している。それに対して、700mVで電極酸化した $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_{4.05}$ はなんらの分裂も示していない。4Kまで明らかに正方晶のままである。1/8の低温での異常性はCuあたり $p=1/8$ のキャリアー密度に関係すると言われている⁶⁾。 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ に4価のThを添加した $\text{La}_{2-y-x}\text{Th}_y\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ では $y=0.02$ の添加で $x=0.15$ に異常組成が移動している⁶⁾。今回、酸素ドーピングした $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+z}$ で $x=0.1$ から0.15ま

での低温x線の測定をしたがやはり相変化を示さない。超伝導特性も図6に示すように30Kあたりでゼロ抵抗を示すふつうの超伝導体のように見える。酸素がドーピングされたこれらの試料でバルクとしての超伝導性が現れるは、低温での相転移が消える事と関係があるのであろう。

Fig.3 Temperature dependence of electrical resistivity for $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_{4+z}$ oxygen-doped with various potentials.

Fig.4 Temperature dependence of the magnetic susceptibility of $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_{4+z}$.

Fig.5 Low temperature XRD patterns of (213) peaks for $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_{4+z}$.

a : As-prepared(1050°C), b: 700mV, 24h.

Fig.6 Temperature dependence of electrical resistivity for $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+z}$ oxygen-doped under 700mV, 24h.

謝辞

本研究は重点領域研究「高温超伝導の科学」の研究補助によりました。

文献

- 1) 小川稔, 武田保雄, 今西誠之, 山本治: 粉体および粉末冶金: **40** (1993) 1037.
- 2) Y.Takeda, H.Tomita, Y.Mukai, A.Asto, N.Imanishi, O.Yamamoto, M.Azuma, Z.Hiroi and M.Takano, Mat. Res. Bull.: **28** (1993) 775.
- 3) 武田保雄, 橋本祐司, 佐藤敦, 今西誠之, 山本治: 粉体および粉末冶金: **39** (1992) 345.
- 4) A.R.Moodenbaugh, Y.Xu, M.Suenaga, T.J.Folkerts and R.N.Shelton: Phys. Rev., **B38** (1988) 4596.
- 5) F.Izumi, "The Rietveld Method" ed. by R.A.Young, Oxford University Press, Oxford (1993), Chap.13.
- 6) Y.Maeno, F.Nakamura, T.Suzuki and T.Fujita: JJAP Series 7 "Mechanisms of Superconductivity" (1992) 91.