研 究

固相法により作製した Li 添加 Bi-2212 相への電気化学的手法による Li のインターカレーション

中西 真^{☆1}, 横山 公臣^{☆1}, 菊池 丈幸^{☆1}, 藤原 正志^{☆1}, 藤井 達生^{☆1}, 高田 潤^{☆1}, 草野 圭弘^{☆2},
池田 靖訓^{☆3}, 武田 保雄^{☆4}

^{☆1}岡山大学工学部精密応用化学科, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1. ^{☆2}倉敷芸術科学大学芸術学部工芸学科,
〒712-8001 倉敷市連島町西之浦 2640. ^{☆3}京都大学化学研究所, 〒611-0011 宇治市五ヶ庄.

^{☆4}三重大学工学部分子素材工学科, 〒514-8507 津市上浜町 1515.

Electrochemical Li Intercalation into the Li-doped Bi-2212 Phase Prepared by Solid State Reaction

Makoto Nakanishi^{☆1}, Kimio Yokoyama^{☆1}, Takeyuki Kikuchi^{☆1}, Masashi Fujiwara^{☆1}, Tatsuo Fujii^{☆1},
Jun Takada^{☆1}, Yoshihiro Kusano^{☆2}, Yasunori Ikeda^{☆3} and Yasuo Takeda^{☆4}

^{☆1}Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, Okayama 700-8530.

^{☆2}Department of Applied Art, College of the Arts, Kurashiki University of Science and the Arts, Kurashiki 712-8001.

^{☆3}Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji 611-0011.

^{☆4}Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University, Tsu 514-8507.

Received June 29, 1999

SYNOPSIS

The effects of lithium doping by solid state reaction on the electrochemical intercalation into the Bi-2212 phase with lithium were investigated through the structure and superconducting properties. The expansion rates of lattice parameters with respect to the amount of lithium intercalated by electrochemical reaction decreased with increasing the amount of lithium doped by solid state reaction. The change of superconducting critical temperature with respect to average valence of copper became small with increasing the amount of lithium doped by solid state reaction. The electrochemical reaction removed lithium from Bi-2212 phase as much as the amount of lithium intercalated by electrochemical reaction. The result supports the possibility that lithium doped by solid state reaction and electrochemical reaction occupies the different sites in the Bi-2212 phase.

KEY WORDS

Bi-2212 phase, electrochemical reaction, intercalation

1 緒 言

酸化物高温超伝導体の発見以来, 超伝導特性の向上, 合成プロセスの改善等を目的とした元素添加・置換は数多く報告されている。我々はこれまで, 固相法による Li 添加が Bi-2212 相へ及ぼす様々な影響について検討してきた¹⁻³⁾。その結果, 少量の Li を添加することで Li 無添加の場合と比較して著しく低温かつ短時間で Bi-2212 相を生成すること, また Li 量に比例して *c* 軸長のみが伸張すること, 超伝導転移温度 *T_c* がほとんど変化しないことを明らかにしてきた。

また, 超伝導特性の向上と制御を目的として電気化学的手法(以後, 電極反応とする)による Bi-2212 相への Li のインターカレーションを検討し, Li を常温で結晶構造を保持したまま, 第二相の生成を伴わず 2212 相中に導入することに成功している^{4,5)}。この場合, Li 量の増加に伴い *a*, *c* 軸長共に伸張し, *T_c* は一旦上昇した後低下し, ある Li 量以上で半導体的挙動を示し超伝導性を失うことを見出した。更に, 電極反応によるディインターカレーションを行うことで Li の放出が可能であり, Li を多量に導入し超伝導を示さない 2212 相の Li 量

を減少させると再び超伝導を示すなど, 格子定数・*T_c* とともに可逆的に変化することを明らかにした。

固相法による Li 添加の場合と比較して *T_c* の変化が大きいのは, 固相法では Li 量の増加と共に酸素量も増加し, Cu の平均価数, すなわちホール濃度がほとんど変化しないのに対して, 電極反応の場合には酸素量の変化は認められず, Li 量の増加により Cu の平均価数が大きく減少するためである。このように, 二つの方法により導入された Li は, Bi-2212 相に対して異なる影響を及ぼしている。

本研究では, 固相法により作製した Li 添加 Bi-2212 相に対して, 電極反応により Li を導入することが可能であるかを検討した。さらに, 結晶構造や超伝導特性の変化を明らかにし, 固相法による Li 導入がその後の電極反応に及ぼす影響を検討した。

2 実験方法

電極反応に用いる Bi-2212 相 ($\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_2$) 焼結体を固相法により作製した。Li₂CO₃, Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, CuO を

出発原料とし、仕込み組成を $\text{Li} : \text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = x_0 : 2 : 1.5 : 1.5 : 2$ ($x_0=0, 0.2, 0.4$) となるように秤量および混合を行った。これを直径 20mm, 厚さ約 1mm のペレットに加圧成形後、大気中にて 750°C で 12 時間焼成した。得られた試料が単相であることを粉末 X 線回折測定 (Cu-K α) により確認し、ICP 発光分析により Li 量の定量を行った。Li 量の分析の結果, $x_0=0.2$ においては 0.14, $x_0=0.4$ においては 0.28 であった。以後この分析値を固相 Li 量 x とし、電極反応により導入された Li 量を y として区別する。

得られた焼結体試料に対して、電極反応により Li の導入を試みた。電極反応はこれまでの報告⁴⁾と同様の方法で行った。電解質として 1 mol/l LiClO_4 / PC 溶液 (三菱化学製ソルライト), 参照電極として飽和カロメル電極, 対極として白金線, 作用電極として焼結体試料に白金線を導電性ペーストで固定したものを用いた。反応は室温にて -1.0V の定電位で行い, 反応時間を 0~480 時間とした。

作製した試料の評価として、粉末 X 線回折による結晶相の同定と格子定数の測定を行った。その際、内部標準試料として Si を用いた。また、ICP 発光分析により Li 量を決定した。得られた化学組成を基にして、クーロメトリ法により酸素量および Bi の平均価数を測定した。還元剤には、それぞれ塩化第一銅、塩化第一鉄を用いた。これらの結果から Cu の平均価数を算出した。さらに、超伝導特性の評価として SQUID による帯磁率測定を行い、超伝導転移温度 T_c を決定した。

3 結果および考察

はじめに構造の変化について検討した。単相の Bi-2212 相焼結体に対して電極反応を行うことで得られた試料の X 線回折パターンを Fig.1 に示す。この結果から、すべての試料において 2212 相の結晶構造を保持しており、第二相の生成は認められなかった。しかし、長時間にわたる電極反応を行うことで、回折ピークのブロードニングが生じていることから、試料の結晶性が低下していることが示唆される。また、電極反応時間の増加に伴い全ての回折ピークが低角側にシフトしている

Fig.1 XRD patterns of the samples with electrochemical reaction time. The Li content x doped by solid state reaction is 0.14 for $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_z$.

ことが認められた。この結果から電極反応を行うことで格子定数の増加が生じることが確認された。Fig.2(a)に反応時間の増加に伴う格子定数 c の変化を示す。これより反応時間の増加に伴って c 軸長が増加し、その割合は時間とともに次第に小さくなることが分かった。また、Fig.2(b)に示す全 Li 量 $x+y$ の変化と反応時間の関係から、反応時間の増加に伴い電極 Li 量 y の増加が生じていることが確認された。電極 Li 量 y と c 軸長の反応時間に対する増加傾向が一致することと、これらの傾向が Li 無添加 Bi-2212 相 ($x=0$) への Li 導入の場合と類似することから、Li 添加 Bi-2212 相に対して電極反応により更に Li を導入することが可能であると判断した。固相 Li 量 x の増加に伴い、電極反応での Li の導入速度が低下しているが、これは x の増加に伴う自然電極電位の低下による実効的な電位の低下が原因と考えられる。Li 量に対する格子定数 c , a の変化をそれぞれ Fig.3(a),(b) に示す。 $x=0$ の場合と同様に、Li 添加試料への Li 導入によっても格子定数は a , c 軸ともに伸長することが認められた。詳細に見ると、電極 Li 量 y に対する格子定数の伸長の割合は、固相 Li 量 x が増えるに従い緩やかになっている。固相法により導入した Li がその後の電極反応に及ぼす一つの影響と考えられるが、その原因については結晶中での Li のサイト等の詳細な検討が必要である。

固相法で Li 導入を行った後に電極反応で Li を導入した試料

Fig.2 Change of lattice parameter c (a) and total Li content $x+y$ (b) with electrochemical reaction time for $\text{Li}_{x+y}\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_z$, $x=0$ (○), $x=0.14$ (◐) and $x=0.28$ (●). x is the Li content doped by solid state reaction. The curves are guides for eyes.

に、正の電位をかけてLiの放出を試みたところ、電極反応で導入した量に相当する量のLiの減少が認められた。このことから、Li添加Bi-2212相への電極反応によるLi導入は可逆的であることが明らかとなった。これまで、Li量に対する格子定数の変化の違い、ラマン分光法による酸素モードの変化の違いなどから、固相法によって導入されたLiと電極反応によって導入されたLiのサイトが異なっている可能性を考えてきた。Li放出を行った際に電極Li量 y に相当する量のLiしか放出されないという今回の結果は、これを裏付けるものと考えられる。同様の結果は、 La_2CuO_4 の電極酸化による酸素導入の場合においても報告されている^{6,7)}。高酸素圧中での熱処理による酸素導入と比較して超伝導特性の変化が異なることから、二つの方法で導入された酸素の占有サイトが異なることが指摘されている。現在、Liの占有サイトを特定するための中性子線回折実験を検討している。

次に、電極反応が超伝導特性に及ぼす影響を検討した。Fig.4に、Li量に対する T_c の変化を示す。 $x=0.14$ の場合、 $x+y=0.28$ ($y=0.14$) のとき T_c は91.5Kで最高となり、 $x=0.28$ の場合には、 $x+y=0.55$ ($y=0.27$) のとき T_c は94Kで最高を示した。全体的にLi量が増加するに従って T_c は上昇し、やがて下降する傾向が認められた。しかしながら、 $x=0$ では、電極Li量 y によって T_c が非常に敏感に変化するのに対し、 $x=0.14, 0.28$ の試

料では T_c の変化が非常に緩やかに変化するという違いが明らかになった。

固相Li量 x の違いにより T_c 変化に違いが見られたことから、ホール濃度との関係を明らかにするために酸素量およびCuの平均価数について検討した。Fig.5に全Li量 $x+y$ に対する酸素量 z 、BiおよびCuの平均価数の変化を示す。Fig.5(a)に示すようにLi添加試料における酸素量の変化は $x=0$ の場合と

Fig.4 Change of T_c with total Li content $x+y$. The curves are guides for eyes.

Fig.3 Change of lattice parameter c (a) and a (b) with total Li content $x+y$ for $\text{Li}_{x+y}\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_z$. The symbols indicate the same as shown in Fig.2.

Fig.5 Change of oxygen content z , average valence of Bi and Cu with total Li content $x+y$. The symbols indicate the same as shown in Fig.4.

同様であり、やや増加傾向にあるがほぼ一定値を示した。Bi および Cu の平均価数は基本的には電極 Li 量 y の増加とともに減少する挙動を示すが、固相 Li 量 x の増加に伴って、Cu の平均価数の減少する割合が大きくなり、特に $x=0.28$ では急激に減少した後ほぼ一定値を示した。電極 Li 量 y に対する T_c 変化を考慮すると、固相 Li 量 x が増加するほど Cu の平均価数の減少は緩やかになることが予想されたが、得られた結果は全く逆であった。 $x=0.28$ において、全 Li 量 $x+y$ が 0.35 以上において Cu の平均価数がほぼ一定値を示していることは、 T_c がほとんど変化していないことから考えると理解できるが、 $x+y$ が 0.35 付近において構造的にも物性的にも特異な振る舞いは観測されておらず、還元される元素が Cu から Bi へと入れ替わる原因は現在のところ明らかになっていない。

T_c の Cu の平均価数依存性を Fig.6 に示す。これより x がいずれの場合も Cu が還元されるにつれて T_c は上昇し、最高値に達した後下降する傾向を示すことが分かる。そして、 x の値が増加するに従って、その傾向は緩やかなものとなっていく。Bi 系超伝導体へのヨウ素のインターカレーションの場合には、2201, 2212, 2223 相が同一の二次関数で表される T_c とホール濃度の関係を満たしていることが報告されている⁹⁾。本系の場合、同じ 2212 相であるにもかかわらず x の値が異なることで T_c と Cu の平均価数の関係が異なることから、固相反応により導入された Li の影響により Cu の平均価数、すなわちホール濃度以外の要因も T_c に強く関与していると考えられる。

4 ま と め

固相法により Li を導入した Bi-2212 相に対して、電極反応により更なる Li の導入を試みた。得られた試料について粉末 X 線回折による相の同定と格子定数測定、ICP による組成分析、SQUID による帯磁率測定、クーロメトリー法による酸素量および Bi の平均価数の測定を行い、固相法によって Li を導入することが、その後行う電極反応による Li 導入に及ぼす影響を検討した。結果を以下に要約する。

- (1) 固相法により Li を導入した Bi-2212 相に対し、さらに電極反応を行い Li をインターカレーションさせることが可能であることを明らかにした。
- (2) 電極反応による格子定数変化は固相 Li 量 x によって影響を受け、 x が増加するほど電極 Li 量 y に対する格子定数の伸長の割合が減少する。
- (3) 電極反応による Li の放出によって、電極 Li 量 y に相当する量の Li しか放出されないことが明らかとなり、固相法により導入された Li と電極反応により導入された Li がそれぞれ占有するサイトが異なるという可能性を強く支持する結果が得られた。
- (4) 電極反応による T_c 変化は固相 Li 量 x の影響を強く受け、 x が増加するほどホール濃度に対する T_c の変化は緩やかになり、ホール濃度以外の要因も T_c に強く関与していることを明らかにした。

Fig.6 Relationship between T_c and average valence of Cu. The curves are guides for eyes.

謝 辞

本研究の遂行にあたり、有益な議論と御助言をいただきました京都大学化学研究所の高野幹夫教授に心より感謝致します。また、本研究で用いた LiClO_4/PC 溶液 (三菱化学製ソルライト) は、三菱化学㈱より御提供いただきました。ここに記して感謝致します。

文 献

- 1) 高田, 遠藤, 草野, 難波: "Bi-Sr-Ca-Cu-O 系低温相への Li 添加効果 (第 I 報)", 粉体および粉末冶金, 39(1992)763-766.
- 2) 高田, 藤原, 江木, 難波, 池田, 高野, 間崎: "Bi-Sr-Ca-Cu-O 系低温相への Li 添加効果 (第 II 報)", 粉体および粉末冶金, 39(1992)386-389.
- 3) M.Fujiwara, M.Nagae, Y.Kusano, T.Fujii and J.Takada: "Li doping to the 2212 phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system", Physica C, 274(1997)317-322.
- 4) 藤原, 中西, 藤井, 高田, 草野, 武田, 池田, 高野, 坂東: "電極反応による Bi-2212 相への Li ドープ", 粉体および粉末冶金, 44(1997)142-146.
- 5) M.Fujiwara, M.Nakanishi, Y.Kusano, T.Fujii, J.Takada, Y.Takeda and Y.Ikeda: "Electrochemical lithium intercalation into the Bi-2212 phase", Physica C, 279(1997)219-224.
- 6) J.-C.Grenier, A.Wattiaux, N.Lagueyte, J.C.Park, E.Marquestaut, J.Etourneau and M.Pouchard: "A new superconductor obtained by electrochemical oxidation of La_2CuO_4 ", Physica C, 173(1991) 139-144.
- 7) 武田, 富田, 向井, 今西, 山本, 東, 高野: " La_2CuO_4 及び $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ ($\text{A}=\text{Bi}, \text{Pb}$) の電極酸化による酸素ドープ", 粉体および粉末冶金, 40(1992)146-150.
- 8) D.Pooke, K.Kishio, T.Koga, Y.Fukuda, N.Sanada, M.Nagoshi, K.Kitazawa and K.Yamafuji: "Charge transfer associated with iodine intercalation in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$, $n=1-3$ ", Physica C, 198 (1992)349-354.