



## 固体電気化学反応中の YBCO 材料の XAFS 測定

吉川 浩史、阿波賀 邦夫  
名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻

### 1. 測定実施日

2013年12月5日 18時30分 – 22時30分 (1シフト) , BL5S1  
2013年12月20日 18時30分 – 22時30分 (1シフト) , BL5S1

### 2. 概要

固体電気化学反応を用いることで、超伝導体である YBCO ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) の超伝導モジュレーションを試みた。具体的には in-situ 固体電気化学-磁気測定を行い、YBCO の反磁性磁化率を見ることで、放電過程での電圧変化によるシームレスな超伝導状態の変化の観測を検討し、電圧範囲 1.3–0.95 V において、その超伝導状態の消失を観測した。さらに、これを 3.5 V まで充電することにより、消失した超伝導状態が復活するという現象、すなわち、超伝導状態のスイッチングを観測することに成功した。あいち SR を利用した XAFS 分析より、この現象が YBCO 中の Cu イオンの酸化還元に由来することを明らかにした。

### 3. 背景と研究目的

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、活物質中の遷移金属イオンの価数、スピン状態を自在に制御できることから、活物質の物性チューニングが可能である。我々はこれまでに、固体電気化学反応を用いた新規磁気特性の開拓を目的とし、in-situ 固体電気化学-磁気測定システムを開発するとともに、磁性体であるプルシアンブルー類似体や遷移金属酸化物にこれを適用することで、新たな磁性変化を見出してきた[1-2]。そこで本研究では、磁気特性の他に、超伝導のような物性変化についても検討するため、高温超伝導体としてよく知られている YBCO ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 、Fig.1) を対象とし、その固

体電気化学反応中の超伝導状態の研究を行った。

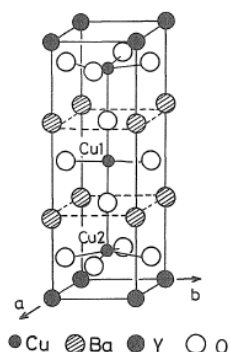


Fig.1 Structures of YBCO

#### 4. 実験内容

文献の方法により YBCO を合成し、粉末 X 線回折測定を用いて結晶構造を検討し、単一相を有することを確認した。この YBCO は第 II 種超伝導体であり、超伝導転移温度 (92 K) 以下では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などを知ることが可能である。そこで、我々が独自に開発してきた in-situ 磁気測定法により電気化学反応中の YBCO の超伝導状態変化を観測することとした。具体的には、磁気測定装置 (SQUID) に挿入可能な石英セル (15×7×5 mm<sup>3</sup>) を用いて、10 wt% の YBCO とカーボンブラック、結着剤からなる混合物を正極とするリチウム電池を作製し、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。なお、磁化率については、正極中の YBCO のモル当たりで求めた。続いて、充放電前、及び放電過程の各電圧に調整した電池から取り出した ex-situ 正極サンプルについて、Cu K-edge X 線吸収端近傍構造 (XANES) 分析を行い、固体電気化学反応中の YBCO の構造と Cu イオンの価数に関する情報を得た。

#### 5. 結果および考察

Fig.2 は、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磁化率の減少（反磁性磁化率）が観測された。しかしながら、電圧を下げるるとともに、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。

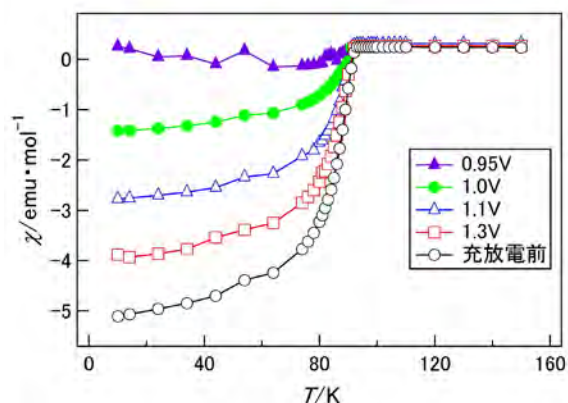


Fig.2 Temperature dependence of magnetization of YBCO at various voltages in discharging process

このような変化の原因を検討するため、ex-situ Cu K-edge XANES 測定を行ったところ、Fig.3 に示すように、1.5 V 以下でスペクトルの吸収端が低エネルギー側へシフトし始め、1.3–0.4 V の電圧では 8980 eV 付近に肩ピークが観測された。標準サンプル CuO, Cu<sub>2</sub>O のスペクトルとの比較から、これは Cu の価数が当初の+2 および+3 の状態から+1 へと還元されていることに対応する。

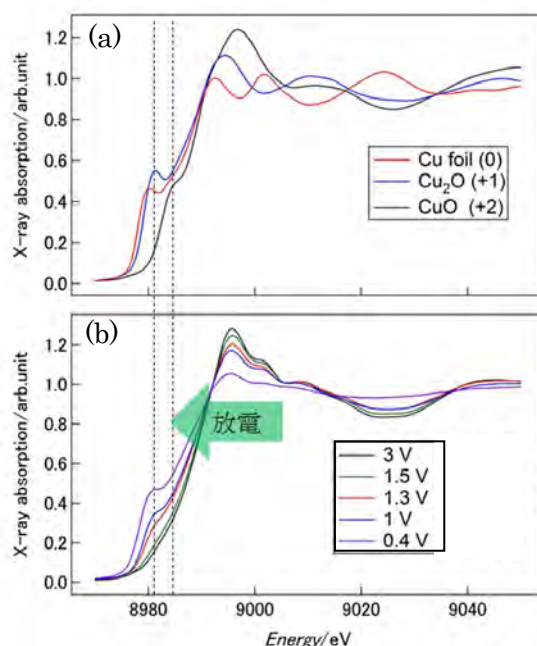


Fig.3 XANES spectra of (a) Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, and (b) YBCO at various voltages in discharging process

以上の結果より、YBCO は 1.3–0.95 V の電圧範囲で Cu イオンの還元を伴いながら、徐々に超伝導を示さなくなることが明らかとなった。なお、1.0 V まで放電した後、3.5 V に再充電した電池の磁化率の温度依存性を測定したところ、92 K 以下で充放電前とほぼ同じマイスナー効果を有する超伝導状態への転移が見られた。

## 6. 今後の課題

本研究で得られた超伝導スイッチングについて、再現性がよくないという課題がある。今後は、このような固体電気化学反応による YBCO の超伝導状態の可逆なコントロールについてより詳細な実験条件を検討する予定である。

また、本研究をもとに、銅酸化物高温超伝導体以外にも、鉄系超伝導体である BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>、有機超伝導体であるピセンや C<sub>60</sub> など、様々な超伝導体を用いた in-situ 固体電気化学-磁気測定を行い、各超伝導体の超伝導状態および超伝導転移温度のモジュレーションを行うと同時に、機構解明を試みる。

さらに、固体電気化学反応を利用してフェルミエネルギー近傍の電子を制御することにより、超伝導体ではない物質から超伝導体を創成することを検討する。具体的には、SrCuO<sub>2</sub> のような、キャリアドーピングによって絶縁体から超伝導体へ変化する物質を対象とする予定である。

## 7. 参考文献

- [1] T. Yamada, K. Morita, H. Yoshikawa, K. Awaga et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 6238
- [2] T. Yamada, K. Morita, H. Yoshikawa, K. Awaga et al. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 5183