

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560004

研究課題名（和文） 新超伝導物質探索研究の新展開：  
インターカレーション・デインターカレーション法研究課題名（英文） NEW DEVELOPMENT IN SEARCH FOR NEW SUPERCONDUCTORS:  
INTERCALATION・DEINTERCALATION TECHNIQUES

研究代表者

加藤 雅恒（KATO MASATSUNE）

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50211850

研究成果の概要：様々な物質に対して電気化学的にインターカレーションおよびデインターカレーションを行なった。その結果、いくつものインターカレーション化合物の合成に成功した。その中で、新超伝導物質  $Mg_xZrNiCl$ （超伝導転移温度  $T_c=15$  K）を発見した。初の Mg インターカレーション超伝導体である。Mg は Li に比べ 2 倍の電子キャリアをドーピングできるので、今後の新超伝導物質探索研究には有効な合成法であることを示すことができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：超伝導、インターカレーション、電気化学、リチウム

## 1. 研究開始当初の背景

高温超伝導研究において、ここ十数年は超伝導転移温度  $T_c$  の向上も超伝導発現機構解明も大きな進展はない。このような状況を打破するのは、新規な  $T_c$  の高い超伝導物質の発見しかない。新超伝導物質探索研究は、通常の固相法による元素置換、高酸素圧合成法、そして約 15 年前から超高压合成法がずっと主流であった。しかし、同じような結晶構造のものばかりで、最近は進展がない。ところが、ここ数年、「新しい波」の到来を感じさせられる新超伝導物質の発見が相次いでいる。 $Li_xHfNiCl$  ( $T_c=25$ K)、 $Li_xKCa_2Nb_3O_{10}$  ( $T_c=5$ K)、 $Na_xCoO_2$  ( $T_c=5$ K) 等のインターカレ

ーション化合物である。このような流れの中、我々も Li インターカレーションにより 2 種類の新超伝導物質の発見に成功した。

インターカレーションとは、弱く結合した層間や欠損サイトにイオンを挿入することである。Li は結晶内に挿入されると容易に電子を放出するため電子キャリアを母結晶にドーピングできる。逆に、母結晶から陽イオンを取り除く（デインターカレーション）と母結晶にホールキャリアをドーピングできる。このようなイオンの出し入れは酸化還元反応であり、電気・化学エネルギーを利用する。超伝導の多くは、金属—絶縁体転移近傍で出現するので、キャリア濃度が重要である。（デ）

インターカレーション量(キャリア濃度)を制御することにより超伝導化が可能となる。

## 2. 研究の目的

インターカレーション・デインターカレーション法を用いて、キャリア濃度を制御することにより、新奇な超伝導物質を発見することを研究目的とする。具体的には、以下の4種類の物質系に着目した。

### (1) 層状窒化物ZrNClへのMgインターカレーション

層状窒化物 $\beta$ -ZrNClは、絶縁体であるが、図1に示すようにCl-C1二重層間にLiなど+1価のアルカリ金属イオンをインターカレートすると $T_c \sim 15$  Kの超伝導体になることが知られている。そこで、本研究では+2価のMgをインターカレートすることを試みた。

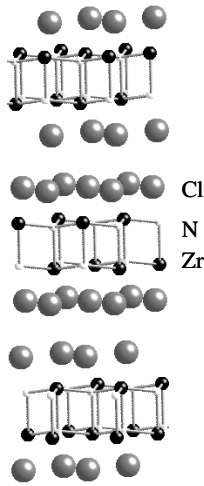


図1. ZrNClの結晶構造。

### (2) スピネル化合物LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>におけるLiインターカレーション・デインターカレーション

スピネル構造のLiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は $T_c \sim 12$  Kの超伝導体であるが、リチウムイオン電池の電極材料としても研究されており、Liをインターカレート・デインターカレートできることが知られている。本研究では、Liをインターカレーションまたはデインターカレーションすることにより超伝導特性がどう変化するかを調べた。

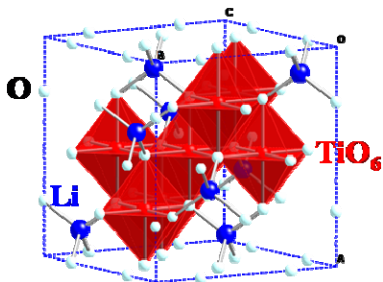


図2. LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の結晶構造。

### (3) 鉄系超伝導体Fe(Se,Te)へのLiインターカレーション

最近発見された鉄系高温超伝導の中で、図3に示すように結晶構造が最もシンプルなFe(Se,Te)系に着目した。この系は、ブロック層を有しないので、元素置換によるキャリアドーピングが困難である。そこで、Se-Se層間にLiをインターカレートすることを試み、超伝導特性の変化を調べた。

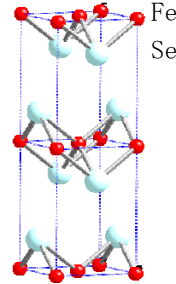


図3. FeSeの結晶構造。

### (4) 層状ペロブスカイト型遷移金属酸化物へのLiインターカレーション

層状ペロブスカイト Ruddlesden-Popper相、およびDion-Jacobson相では、Liインターカレーション法を用いた電子ドーピングにより超伝導化する物質が存在する。そこで、もう一つの層状ペロブスカイトであるAurivillius相に着目した。このAurivillius相の多くは強誘電体であることから、共有結合性が強い、すなわち電子格子相互作用が大きいことが推測される。したがって、電子キャリアドーピングにより強誘電性を抑制することができれば高い $T_c$ を有する超伝導が出現する可能性が高い。また、Aurivillius相には、図4に示すように、Dion-Jacobson相と同様に陽イオン欠損サイトが存在し、Liのインターカレーションが可能である。本研究では、Aurivillius相Bi<sub>2</sub>MO<sub>6</sub> ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ), Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Bi<sub>2</sub>BaNb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Bi<sub>2</sub>SrNaNb<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Bi<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>に対して、Liインターカレーションを行なった。

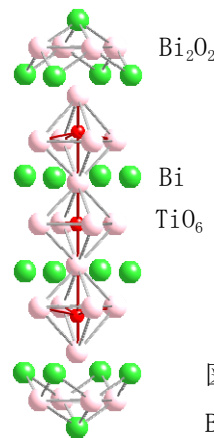


図4. Aurivillius相Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>の結晶構造。

### 3. 研究の方法

Li インターカレーション、Li デインターカレーション、Mg インターカレーションには、電気化学的手法を用いた。まず、Li インターカレーションには、対向電極、参照電極には共に Li 箔を用いた。作用電極は以下のように作製した。粒径を 40 ミクロン以下に揃えた試料と導電材(acetylene black)を重量比が 5 : 1 になるように混合し、バインダー(PVDF)を 8 wt%/ml で溶かした N-メチル-2-ピロリドンを加えてペースト状にする。これを、Ni 箔に塗布し、120°C、5 分間乾燥させた。電解液には 1 M の  $\text{LiClO}_4$  / EC+DEC 溶液を用い、定電流法で行なった。また、Li デインターカレーションでは、対向電極には Al 箔、参照電極には Li 箔を用いた。作用電極は Li インターカレーションの場合と同様に作製した。ただし、Ni 箔の代わりに Al 箔に塗布した。電解液には 1 M の  $\text{LiClO}_4$  / EC+DEC 溶液を用い、定電流法で行なった。そして、Mg インターカレーションでは、対向電極、参照電極には Mg 箔を用いた。作用電極は Li インターカレーションの場合と同じである。電解液には 1 M の  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  / PC 溶液を用い、定電流法で行なった。なお、これらはすべて、アルゴン雰囲気グローブボックス内で行なった。セルの様子を図 1 に示す。

相の同定、格子定数は粉末 X 線回折により決定し、 $T_c$  は SQUID 磁束計を用いて直流磁化率を測定して決定した。



図 5. 電気化学セルの様子。

### 4. 研究成果

#### (1) 層状窒化物 $\text{ZrNCl}$ への Mg インターカレーション

図 6 に Mg インターカレーション前後の粉末 X 線回折像を示す。母物質のピークに加え新たなピークが観測できた。この相の  $c$  軸長は約 66.7 Å で母物質のそれより約 39 Å 長い。Cl-Cl 二重層間が約 13 Å 程度大きくなっている。この結果は、Mg とともに PC もコインターケートしたことを意味する。

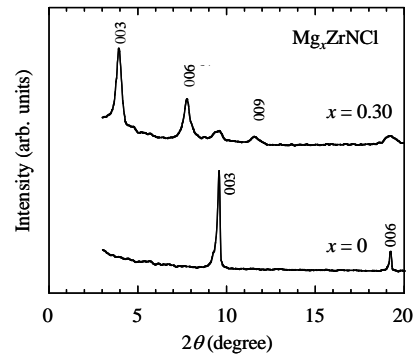


図 6.  $\text{Mg}_x\text{ZrNCl}$  ( $x=0, 0.30$ ) の粉末 X 線回折像。

図 7 に  $\text{Mg}_x\text{ZrNCl}$  の直流磁化率の温度依存性を示す。また、図 8 に  $\text{Mg}_x\text{ZrNCl}$  の  $T_c$  と 2 K での超伝導体積分率の  $x(\text{Mg})$  量依存性を示す。これからわかるように、 $T_c$  は Mg 量によらず約 15 K であった。これは  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$  と同じである。 $T_c$  は Mg 量にほとんど依らず、超伝導体積分率は変化している。このことは、試料内で相分離が起こっていることを示唆している。なお、この新超伝導物質  $\text{Mg}_x\text{ZrNCl}$  は、初めての Mg インターカレーション超伝導体である。

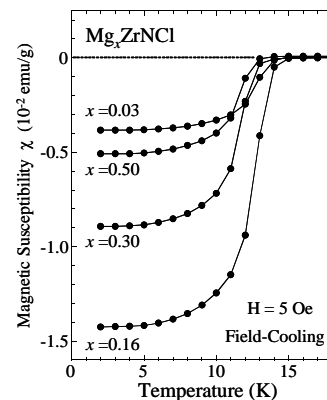


図 7.  $\text{Mg}_x\text{ZrNCl}$  の直流磁化率の温度依存性。

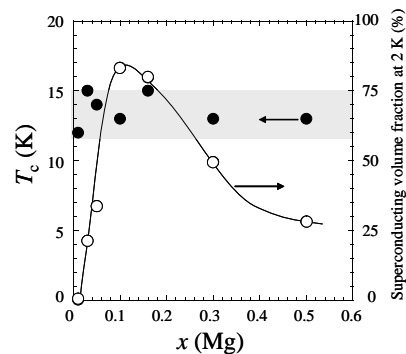


図 8.  $\text{Mg}_x\text{ZrNCl}$  の  $T_c$  と 2 K での超伝導体積分率の  $x(\text{Mg})$  量依存性。

(2) スピネル化合物 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ におけるLiインターカレーション・デインターカレーション

図9に $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ の直流磁化率の温度依存性を示す。 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ に対してLiインターカレーションを行なった結果、 $T_c \sim 12\text{ K}$ の超伝導体 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ と非超伝導体 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ に相分離し、Li量の増加とともに超伝導体積分率は減少した。一方、デインターカレーションでは、 $\text{Li}_{0.9}\text{Ti}_2\text{O}_4$ において、 $T_c$ は13.3 Kまで上昇した。

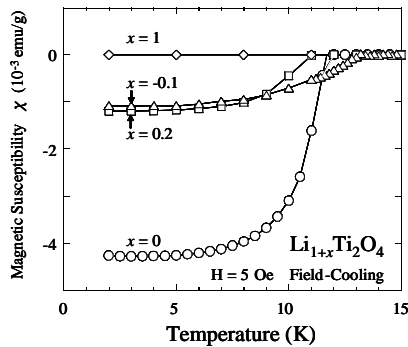


図9.  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ の直流磁化率の温度依存性。

(3) 鉄系超伝導体 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ へのLiインターカレーション

$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x=0-1$ )において、Liインターカレーションに成功した。しかしながら、図10に示すように $T_c$ はLiインターカレーションしてもほとんど変化しなかった。

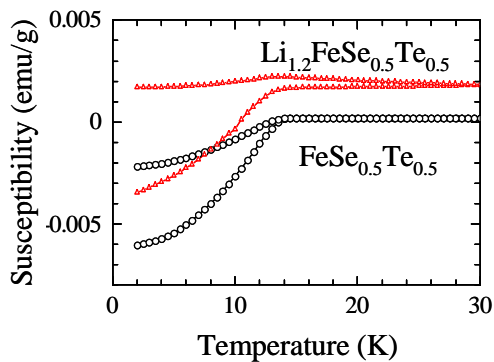


図10.  $\text{Li}_{1.2}\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ の直流磁化率の温度依存性。

(4) 層状ペロブスカイト型遷移金属酸化物へのLiインターカレーション

Liインターカレーション時の試料の電圧の時間依存性を測定したところ、すべての試料において、約1-1.5V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )でプラトーが観測された。また、試料は白色から黒色に変わった。これらの振る舞いは、Liイン

ターカレーションに成功したことを示唆する。しかし、直流磁化率測定の結果からは、2 K以上では超伝導転移は観測できなかった。これら母結晶はいずれも強誘電体であり、格子歪のためドーブされた電子キャリアはポーラロンを形成し、局在しているためと推測した。強誘電性を有することは電子-格子相互作用が大きいことを意味するので、キャリアドーブにより金属化することは容易ではないが、一旦金属化すると高い温度で超伝導転移することが期待される。そこで、今後は、強誘電性を抑制するにはさらなる電子キャリアのドーブが必要と考え、 $\text{Li}^+$ の代わりに $\text{Mg}^{2+}$ をインターカレートすることを試みる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① H. Tezuka, M. Kato, T. Kajita, T. Noji, Y. Koike, "Search for new superconductors by the Li-intercalation into layered perovskites of the Aurivillius phase", Physica C 468 (2008) 1152-1154 査読有。
- ② M. Kato, Y. Imai, T. Kajita, Y. Takarabe, T. Minakawa, K. Nemoto, H. Tezuka, T. Noji, Y. Koike, "Synthesis of oxide superconductors by soft-chemical techniques" Materials Science and Engineering B 148 (2008) 53-57 査読有。

[学会発表] (計 11 件)

- ① 阿部晴幾「 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ のLiインターカレーション効果」日本物理学会第64回年次大会、平成21年3月28日、東京
- ② 濱田翔太「ソフト化学法を用いて化学修飾したスピネル型超伝導 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ の超伝導特性」第63回応用物理学会東北支部学術講演会、平成20年12月4日、仙台
- ③ 手塚寛人「層状遷移金属酸化物への電気化学的Liインターカレーションによる新超伝導物質の探索」第63回応用物理学会東北支部学術講演会、平成20年12月4日、仙台
- ④ 高松智寿「層状ペロブスカイト $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ へのLiインターカレーションによる新超伝導物質の探索」第55回応用物理学関係連合講演会、平成20年3月27日、千葉
- ⑤ 高松智寿「層状ペロブスカイト $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ へのLiインターカレーションによる新超伝導物質の探索」第63回日本物理学会年次大会、平成20年3月24日、大阪
- ⑥ 高松智寿「層状ペロブスカイト型Ti酸化物 $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ へのLiインターカレーションによる新超伝導物質の探索」第62回応用物理学会東北支部学術講演会、平成19年12月

6日、八戸

⑦ H. Tezuka 「 Search for new superconductors by the Li-intercalation into layered perovskites of the Aurivillius phase」 The 20th International Symposium of Superconductivity、平成 19 年 11 月 7 日、つくば

⑧ 石動彰信「イオン交換法を用いた新超伝導物質探索」第 62 回日本物理学会年次大会、平成 19 年 9 月 21 日、札幌

⑨ 手塚寛人「層状ペロブスカイト Aurivillius 相への Li インターカレーションによる新超伝導物質の探索」第 62 回日本物理学会年次大会、平成 19 年 9 月 21 日、札幌

⑩ 手塚寛人「層状ペロブスカイト Aurivillius 相への Li インターカレーションによる新超伝導物質の探索」第 68 回応用物理学会学術講演会、平成 19 年 9 月 4 日、札幌

⑪ H. Tezuka 「 Li-intercalation into Layered Perovskites of the Aurivillius Phase」 The 8th International Conference on Spectroscopies in Novel Superconductors、平成 19 年 8 月 20 日、仙台

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

加藤 雅恒 (KATO MASATSUNE)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：50211850

### (2) 研究分担者

小池 洋二 (KOIKE YOJI)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：70134038

### (3) 連携研究者

なし