

水素吸蔵・還元に伴う酸化物高温超伝導体の物性変化*

叶 威**

広島大学大学院生物圏科学研究科

Effect of Hydrogenation on Superconducting Copper Oxides

Wei YE

Graduate school of Biosphere Sciences, Hiroshima University,
Hiroshima 730, Japan

要 旨

I. 序 論

1986年にJ. G. Bednorz と K. A. Mullerによって高い超伝導転移温度を持つ酸化物超伝導体が発見されて以来、世界的規模で高温超伝導の研究が進められてきた。しかし、基礎的観点からすると、高温超伝導の発現機構はまだ解明されておらず、実用的観点からも十分高い臨界電流を持つ線材は合成されていない。高温超伝導体に関する今までの研究から、超伝導の出現はその化学組成に大きく左右されることが知られている。例えば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9-y}$ (YBCO) では、酸素欠損量 y の増加によって、結晶構造は斜方晶から正方晶に変わるとともに、超伝導体から絶縁体になる。また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.2-y}$ (BSCCO) では、二価のCaイオンを三価のYイオンで置換することによって、超伝導体から絶縁体にかわる。酸化物高温超伝導の発見後まもなく、いくつかのグループが超伝導体の水素吸蔵の研究を始めた。その理由は酸化物高温超伝導体の超伝導特性はキャリア濃度に強く依存することが知られていたため、水素吸蔵によってキャリア濃度を変化させれば、超伝導特性に大きな影響を与えると考えられたからである。これまで高温超伝導体の水素との反応実験は主にYBCO、BSCCO、 La_2CuO_4 (LCO) 及びそれらの関連物質で行われた。水素との反応の方法には、(1)密封容器中での水素ガスとの反応、(2)プロトンビームを超伝導体に照射するなどの方法がとられてきた。

しかしながら、今までに報告されている水素吸蔵による超伝導酸化物の先行研究の中で次の点が検討すべき課題として考えられる。即ち、超伝導酸化物と反応した水素は格子間位置に侵入する(吸蔵)と仮定されてきた。しかし、この仮定はまだ実証されていない。水素と金属酸化物の反応形態には以下の三つが考えられる。

(1)金属酸化物に吸蔵された水素が酸素と結合し、酸素と水素結合ボンドを形成する反応、(2)金属酸化物に吸蔵された水素が酸素と結合せず、プロトンの状態で結晶内部に存在する反応、(3)水素が

広島大学総合科学部紀要IV理系編、第19巻(1993)

* 広島大学審査学位論文

口頭発表日 1993年2月17日、学位取得日 1993年3月25日

** 現在の所属：新川電機株式会社

金属酸化物内部の酸素と結合して水になる反応である。酸化物高温超伝導体の水素との反応がいずれの反応形態をとり、どの様な温度で起こるのかはこれまで明らかになっていない。

本研究では、酸化物超伝導体における水素吸蔵反応を明らかにするために、熱重量分析及び熱圧力分析を行った。また水素処理による超伝導酸化物の物性、結晶構造の変化を系統的に調べた。本研究では対象物質として $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.2-y}$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9-y}$ の二種類の酸化物を選んだ。

II. 実験結果及び考察

試料は通常の固相反応によって作製した。反応水素量は、水素雰囲気での試料の重量変化から測定する方法と、密封容器中の水素圧力の変化から測定する方法で決定した。水素処理温度は YBCO 試料では $148^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ 、BSCCO 試料では $125^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ とした。これらの水素処理前後の試料に対し、熱重量分析 (TGA)、X線回折及び交流帯磁率の測定を行った。

バルク状試料の水素雰囲気中での重量の温度変化の測定から、BSCCO と YBCO 試料では、それぞれ 200°C と 170°C までは重量は緩やかに減少するが、その温度以上で重量は急激に減少する事が判った。水分を除く前処理を行っているので、この重量減少は試料表面に付着した水分の蒸発によるものではなく、試料中の酸素が水素還元され、試料から離脱したことによると判断できる。

次に BSCCO 試料の反応過程の時間依存性を調べるために 125°C 、 147°C 及び 200°C の一定温度で、1気圧水素雰囲気下での重量の時間変化を測定した。いずれの温度においても最初の 100 分までは急激な重量減少を示すが、その重量減少の割合は温度上昇とともに小さくなった。この時間依存性は活性化型の反応速度関数でフィットすることができ、各温度で求めた反応速度定数を Arrhenius プロットした。その勾配より求めた 1 酸素分子あたりの還元反応の活性化エネルギーは $E=0.69\text{eV}$ となった。

また、BSCCO の水素処理過程において、試料から離脱した酸素と水素が結合して水を形成する過程が存在するかどうかを調べる為に、水の吸着剤である CaCl_2 の重量変化をカーン式天秤で測定した。その結果、水素処理によって還元された酸素はほとんど水になって試料から離脱することが解った。

次に YBCO バルク試料の一定温度の下での熱重量変化の時間依存性を測定した。測定温度は $128^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ で、測定時間は 900 分まで行った。その結果、 230°C の 1 気圧水素雰囲気中の YBCO の重量は時間とともに単調に減少し、900 分後の重量減少は 1.5% に達した。この温度での YBCO と水素の反応は、BSCCO と同様、主に酸素の還元反応である。一方、 148°C と 167°C の 1 気圧水素雰囲気中での YBCO の重量は、100 分前後までは徐々に減少するが、その後増加した。質量減少の最低点 (100 分) から 900 分までの増加は 148°C の処理では約 0.1%、 167°C の処理では約 0.3% であった。また、比較のために、 167°C の 1 気圧アルゴン雰囲気でも同様の測定を行ったが、900 分経過後も 0.05% 以下の重量変化に過ぎなかった。これらのことから、水素雰囲気での重量の増減は、試料と水素との反応によるものであり、最初の重量減少は、還元反応による酸素の離脱の為に起こり、その後の重量増加は水素吸蔵反応が生じたためと解釈される。

熱重量分析の解析によって、酸素還元活性化エネルギー E_1 は 0.26eV 、水素吸蔵の活性化エネルギー E_2 は 1.87eV と評価された。前者の値は YBCO 試料の真空中加熱の場合に報告されている酸素の離脱活性化エネルギー 1.5eV に比べかなり小さい。これは水素雰囲気中では、真空雰囲気に比べて水素原子と酸素原子が直接反応するため、酸素原子が低い活性化エネルギーで試料から離脱することを意味する。また、水素吸蔵反応の活性化エネルギーが、酸素還元反応の値より 7 倍大きいという結果は、反応律則が水素分子の水素原子への解離反応によって決まっていることを示している。

結晶構造に及ぼす水素処理効果は、水素処理したYBCO斜方晶試料の格子定数の比 (b/a) と酸素濃度 ($6.9 - y$) の関係から評価した。正方晶 ($b/a = 1$) となる時の酸素欠損量 y は 200°C の方が 230°C よりも小さい。これは低温の方が水素吸蔵の割合が多いという事実から判断すると、水素吸蔵は斜方晶から正方晶への構造転移を促進させると言える。

次にBSCCOとYBCOの水素吸蔵反応の超伝導特性に対する影響を、電気的特性及び磁気的特性の測定結果によって調べた。水素吸蔵がYBCOの結晶粒界に与える影響を調べるため、複素帯磁率 $\chi = \chi' + i\chi''$ の測定を行った。本研究では次の三種類の試料、即ち(1)処理前の試料、(2) 167°C 1気圧水素中で処理し、0.1%質量減少させた試料、(3) 400°C 真空処理して(2)と同じ0.1%の質量を減少させた試料について比較した。その結果、帯磁率の実部 χ' の磁場依存性は水素処理した試料で最も小さいという結果を得た。Kim-Andersonのモデルによれば「超伝導焼結体は結晶粒相と結晶粒界相に分けられ、結晶粒界相でのJosephson結合によって結晶粒間の超伝導はリンクされている。このため、 χ' は磁場に強く依存する。」上述の実験結果をこのモデルに従って考えると、水素処理により結晶粒界相での超伝導が弱められたと解釈できる。他方、 χ'' が最大となる温度の磁場依存性は、水素処理した試料において最も大きい。これは粒界での磁束ピン止め効果が水素処理によって弱くなることを示している。

次に、密封容器中で水素と反応させたBSCCO, YBCO試料の交流帯磁率の実部 χ' 、電気抵抗 ρ 及びホール係数 R_H の測定を行った。反応に使用した密封容器の圧力減少から一モルあたりの反応水素原子量 z を求めた。

BSCCO試料の交流帯磁率の温度変化から T_c (onset) は水素処理によって、 $z=0$ の 80K から $z=0.4$ の 92K まで上昇するが、超伝導体積率は減少する。電気抵抗の温度勾配は、 $z=0.6$ 付近で正から負に転じ、金属から半導体に変わる。

他方、YBCO試料 (230°C で1気圧水素雰囲気中で処理した) の交流帯磁率の温度変化から T_c (onset) は z によらないが、超伝導体積率は $z=0.06$ で僅かの増加を示した後、 z の増加と共に減少する。室温での電気抵抗の絶対値は、 z の増加と共に増大し、電気抵抗の温度勾配は、 $z=0$ では正であるが、 $0.18 \leq x \leq 0.30$ の間で負に転じ、金属から半導体的な伝導状態へ変わる。注目すべき点は、電気抵抗より決定した T_c (onset) は交流帯磁率から得た結果と同様、 92K のまま変化しないことである。これは、酸素の解離と水素の侵入が主に粒界で起こるために超伝導相が不均一になるためと解釈できる。ホール係数の温度変化から R_H が最大となる $T=100\text{K}$ の R_H の値を用いて単位組成式あたりの有効ホール濃度は、単純シングルバンドを仮定すると $n_H = V/R_H e$ より求められる。ここで V は単位組成式あたりの体積、 e は電気素量である。この式より得た有効ホール濃度は z の増加と共に直線的に減少し、その勾配から $z=1$ の変化によって2個のホールをキャンセルする結果となった。

Ⅲ. 結 論

本研究ではBSCCOとYBCOについての水素吸蔵効果を調べた結果、以下に示すような新しい知見を得た。

1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.2-y}$ の $125^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ における水素との反応は、酸素還元反応が支配的ではあるが、僅かな水素吸蔵反応も生ずる。
2. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9-y}$ の $128^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ における水素との反応は水素還元と水素吸蔵の両方の反応である。
 170°C 以下では、水素吸蔵反応が主であるが、温度が高くなるにつれて酸素還元反応の割合が大きくなる。
3. YBCOとBSCCO中の酸素は水素還元されて、水になる。
4. 水素処理によってYBCO超伝導体の結晶粒界相での超伝導は弱められるとともに磁束ピン止め

効果が弱くなる。

5. BSCCO 超伝導体では水素雰囲気での酸素還元反応によって過剰キャリアーが減少し、一度 T_c が上昇する。この結果は高温からの急冷によって酸素量を減少させた試料の T_c の変化と定性的に一致する。
6. YBCO 超伝導体の水素還元と水素吸蔵反応は、いずれも結晶構造の斜方晶性を減少させる。酸素の解離や水素の侵入が主に結晶粒界で起こるために、超伝導体積率は単調に減少するが、結晶粒の殻の部分の T_c (onset) は変わらない。