

マイクロミキサを用いた共沈法による超伝導材料合成

日大生産工(院) ○北原優・産総研 陶究・日大生産工 田中智
 元日大総研大学院 中村暁子・日大生産工 佐藤敏幸・岡田昌樹・日秋俊彦

【緒言】超伝導材料は、完全導伝性、完全反磁性などの特長を有し、現在、核磁気共鳴画像法(MRI)、リニアモーターカーのコイルなど多くの分野に用いられており、今後も次世代産業に向けた応用が検討されている¹⁾。ここで、超伝導材料の合成法に着目すると、主に固相法で合成されている。固相法は、固相拡散により反応が進行するため、一般的に高温かつ長時間の合成条件を必要とし、均質な材料、構造や組成を制御した材料の大量合成には限界がある。一方で液相法は、原理的に分子レベルで均質な沈殿物を調製可能であり、焼成により容易に目的物を得やすい。加えて、固相法では困難なドーピングや組成を制御した材料合成も可能となる。液相法で均質な目的生成物を得るための鍵は、pH や溶質・溶媒添加操作による溶解度や沈殿生成反応の高度な制御にある。

本研究では、この制御のためにマイクロミキサに着目した。マイクロミキサは複数流体の精密な急速混合に基づく均質な材料の連続製造を達成可能とする。そこで、液相法として共沈法を対象とし、マイクロミキサを組み込むことで原料溶液や pH 調整剤等の急速混合により均質な沈殿の連続生成が可能な流通式反応システムを作製した。実際に、酸化物超伝導材料である Sr_2RuO_4 を対象として実験を行い、沈殿物中の Sr/Ru 物質比や生成物の結晶構造について検討した結果を報告する。

【実験】使用した装置の概略図を図 1 に示す。流路の閉塞や腐食の抑制のため、配管には

PEEK 製チューブ(外径 1.59 mm, 内径 0.5 mm)を、混合部には PEEK 製マイクロミキサ(内径 0.15 mm)をそれぞれ使用した。ポンプ 1 から pH 調整剤として 0.40 ~ 1.54 mol/kg KOH 水溶液、ポンプ 2 から 0.01 mol/kg RuCl_3 と 0.02 ~ 0.45 mol/kg SrCl_2 の混合水溶液、ポンプ 3 から純水をそれぞれ 10 g/min で送液し、マイクロミキサ内で急速混合した。その後、反応管(内径 0.5 mm, 長さ 2500 mm)を通過させ、沈殿物はスラリーとして回収した。反応は常温で行った。なお、混合後の圧力は常圧の 0.1 MPa であるが、混合前は 3~4 MPa となった。滞在時間は 1 s である。スラリー中の沈殿物は、減圧ろ過により回収し、60 °C で 12 h 以上乾燥させた。また、沈殿物の一部は電気炉により 400 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C で 3 h(空气中)それぞれ焼成した。得られた沈殿物および焼成生成物は粉末 X 線回折分析(XRD)により相同定を行った。また沈殿物における Sr/Ru 物質比は蛍光 X 線分析装置 (XRF) を用いて測定した。

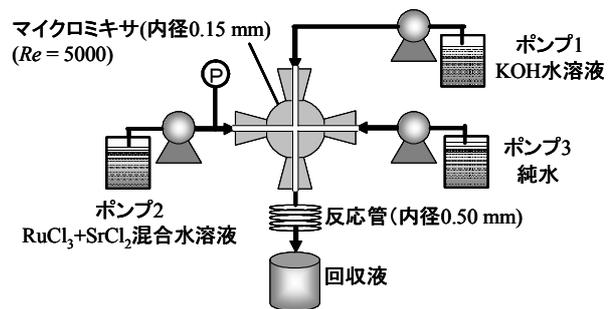


図 1 流通式反応装置の概略図

Synthesis of superconductive materials by coprecipitation process using a micromixer

Yu KITAHARA, Kiwamu SUE, Satoshi TANAKA, Akiko KAWAI-NAKAMURA

Toshiyuki SATO, Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI

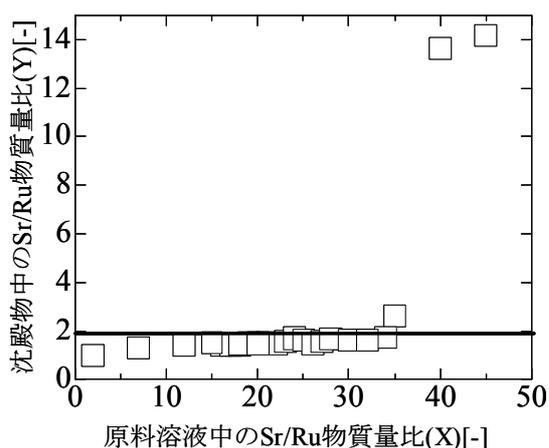


図2 原料中と沈殿物中の Sr/Ru 物質量比の関係

【結果と考察】図2にXRF分析より測定した原料中と沈殿物中の Sr/Ru 物質量比の関係を示した。この図から原料溶液中の Sr/Ru 物質量比 (X) が30付近まで沈殿物中の Sr/Ru 物質量比 (Y) は理想とする Sr_2RuO_4 の化学量論比である 2.0 以下であり、顕著な差異は確認できなかった。しかし、X が35付近から X の増加につれて Y が急激に増加した。これは沈殿物である $\text{Sr}(\text{OH})_2$ の過飽和度の急激な増加に起因すると考えている。検討を行った X の範囲において 35 の時、Y が Sr_2RuO_4 化学量論比である 2.0 にもっとも近い 2.6 となった。この沈殿物および各温度で焼成した生成物の XRD パターンを併せて図3に示す。図3より焼成前および 400°C で焼成後の生成物は SrCO_3 の単一相であった。 700°C では $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ 、 SrCO_3 の混相であり、目的生成物である Sr_2RuO_4 を確認できなかった。しかし、 800°C では混相であるものの Sr_2RuO_4 の生成を確認できた。さらに、 900°C 以上では Sr_2RuO_4 の単一相が生成した。目的生成物の Sr_2RuO_4 の従来の合成法である固相法では、 1400°C 、12 h (Ar 99.9% - O_2 0.1% の混合ガス中) の高温、長時間の焼成条件が必要であった²⁾。しかし、本研究では 900°C 、3 h (空气中) での低温、短時間での単一相の合成に成功した。これは、共沈法によって分子レベルで沈殿物を調製可能にできたことと流通式装置にマイクロミ

キサを導入した手法により、固相法よりも均質な沈殿物が調整できたことに大きく起因していると考えている。

今後はより化学量論比に近い沈殿物の作製と目的生成物である Sr_2RuO_4 へのドーピングによる新規超伝導材料の開発の検討を進めていく予定である。

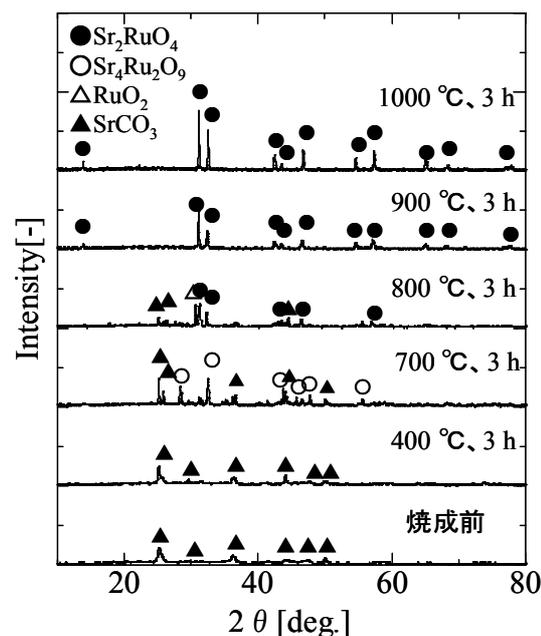


図3 沈殿物および焼成生成物の XRD パターン

【謝辞】本研究は、文部科学省学術フロンティア推進事業の支援および青山学院大学の秋光純氏の協力により遂行することができました。ここに感謝いたします。

【引用文献】

- 1) 丹羽雅昭, 超伝導の基礎, 東京電機大学出版局 (2002).
- 2) S. Nakatsuji, Y. Maeno, *J. Sol. Sta. Chem.*, 156, 26 (2001).