

水を反応溶媒とした新規化学合成に関する研究

水を媒体とした機能材料の合成

田中 智(応用分子化学科)

1 はじめに

近年、「地球環境」ならびに「エネルギー」に関連した機能材料の創製ならびに創製技術が注目を集めている。本研究では、材料合成に必要なエネルギーを低減することに加え、超伝導などの機能発現の程度を制御できる材料を合成する技術に注目し、「マテリアルデザインされた高温超伝導材料のソフトケミカル手法を用いた合成方法」について検討を行っている。

1986年、IBMチューリッヒ研究所のJ.G.BednorzとK.A.MullerによるLa-Ba-Cu-O系高温酸化物超伝導体の発見¹⁾以後、低温度での冷却を必要としない温度条件(室温)で動作する高温超伝導体の合成が求められている。超伝導現象は酸化物超伝導体の多くが、その構造中にもつCuO₂鎖(1次元鎖;以下、Chain層と記す)やCu₂O₃鎖(ハイゼンベルグ鎖:梯子格子;以下、Ladder層と記す)により生ずることが知られている。特に、電気的・磁氣的に独立したハイゼンベルグ鎖(Cu₂O₃)のエネルギーバンドに数多くのキャリアが閉じこめられた場合、高い臨界温度(T_c)における量子効果(超伝導)の発現が期待できる²⁾。本研究では、より高い温度で超伝導現象を発現するための銅酸化物のマテリアルデザインとして、電気的・磁氣的に独立したハイゼンベルグ鎖(梯子格子)を有する結晶中に、数多くのキャリアをドーブすることを目的とする。

高温超伝導現象の発現に期待が持たれている梯子格子を有する化合物として、Sr₁₄Cu₂₄O₄₁

が知られている。このSr₁₄Cu₂₄O₄₁の結晶構造³⁾は、Chain層、2価金属イオン(Sr²⁺)の層とLadder層の3つの層がb軸方向に積層した構造である。

1996年に秋光らは、高圧条件下でSr₁₄Cu₂₄O₄₁構造中のSr²⁺の大部分をCa²⁺置換する(Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu₂₄O₄₁)ことで、 $T_c=12\text{K}(3\text{GPa})$ で超伝導現象を示すことを明らかにした⁴⁾。この超伝導現象の発現は、Sr₁₄Cu₂₄O₄₁構造中にCa²⁺をドーブすることで、Chain層からLadder層にホール(キャリア)が移動することが原因とされており、Ladder層の中にキャリアをドーブの有効性が示された。

本研究では、近年注目されているn型高温超伝導体(キャリアが電子)に注目し、Sr-La-Cu-O系化合物であるSr_{14-x}La_xCu₂₄O₄₁を選定した。この銅酸化物はSrとLaの組成比を制御することで、Cuの原子価を1.7(n型)~2.3(p型)に変化することが理論的に可能である。しかし、最も一般的な酸化物の合成法である焼成法(固相反応法)によりSr_{14-x}La_xCu₂₄O₄₁を合成した場合、Sr_{14-x}La_xCu₂₄O₄₁中のSrとLaの元素置換固溶率(x)の限界値は最大6である⁵⁾ことが報告されている。焼成法以外の方法により、xが6以上のSr_{14-x}La_xCu₂₄O₄₁が得られた場合、n型酸化物高温超伝導体となる可能性が高い。また、この新規化合物自身の結晶構造や物理的性質は未知であり、焼成法では得られていないSr_{14-x}La_xCu₂₄O₄₁(x>6)の性質を知ることだけでも意義がある。

焼成法では得られない化学組成をもつ銅酸化物を得る方法として、ソフトケミストリー手法を用いた銅酸化物の合成に着目した。本研究で着目した方法は、銅酸化物の前駆体として、合成目的組成と同じ(種類と量の)金属イオンを含む水酸化物をあらかじめ合成し、この前駆体を加熱することで、銅酸化物を得る方法である。

超伝導材料の低温(ソフトケミストリー的)合成に関する報告としては、複合金属水酸化物の前駆体を用いた銅酸化物の低温合成法について、長井ら^{6, 7)}が報告している。この中で、ソフトケミストリー手法を用いて合成される銅酸化物の生成条件(合成温度や原料の配合比)は、焼成法のそれとは異なることが報告されている。これは、ソフトケミストリー手法により化学組成が均質な前駆体が得られることから、この方法により銅酸化物を合成する際、原料の構成成分の拡散に要するエネルギーが少ないことに加え、前駆体から銅酸化物が生成する際の結晶成長異方性、非平衡、非化学両論的な反応が起こりやすいことが予想される。このことから、ソフトケミストリー手法を用いることで、焼成法では得られにくい化学組成をもつ化合物を生成できる可能性が高い。

本研究では、超伝導性などの機能発現の程度を銅酸化物の化学組成により制御できることに着目し、マテリアルデザインされた化学組成を有する超伝導材料を簡便かつ確実に得る合成プロセスの確立を目的としている。本報告では、長井らの実験方法^{6, 7)}と同様なソフトケミストリー手法を用いて、構成元素の置換が容易な水酸化物(前駆体)からLa含有量が多い超伝導材料($\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$; $x > 6$)の合成を試みた。

2 実験方法

$\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の前駆体となる水酸化物の合成には、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH の特級試薬を用いた。 $\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x > 6$)の化学組成を参考に、各原料試薬をモル比で $\text{Sr}:\text{La}:\text{Cu}=0\sim 14:0\sim 14:3.4\sim 24$ となるよう配合した。40℃に保った0.15M~0.07Mの原料混合溶液中に40℃の7M NaOH溶液を所定量加えて、混合溶液のpHを約13とした。この混合懸濁液を10分間カクハン後、40℃の温浴中で1時間静置した。この後、吸引ろ過により固液分離した固相はアセトン洗浄、真空乾燥を行った。固相生成物は粉末X線回折法(理学電機社製RAD-Bシステム)による結晶相の同定、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(スペクトリシス社製Epsilon5)による含有元素量の定量を行った。

目的組成を有する前駆体について、1000℃までの温度範囲の空气中で加熱した。この際に得られた生成物について、粉末X線回折法による結晶相の同定を行った。しかし、 $\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x > 6$)の既存の結晶データは存在しない。そこで、 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の結晶構造データ³⁾ならびに $\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x < 6$)の既存の結晶データを利用し、市販の結晶構造シミュレーションソフトウェア(ダイキン工業社製Material station 6219-4DKまたはCrystal Maker社製Crystal Maker)により、 $\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x > 6$)のXRDパターンをシミュレーションした。これは、 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の結晶構造³⁾中の Sr^{2+} のサイトに Sr^{2+} と La^{3+} の占有率($x > 6$)を変えて得た仮想的な結晶構造データについて、市販のXRDパターン計算ソフトウェアを用いてシミュレーションすることで行った。

3 結果および考察

目的組成をもつ銅酸化物である $\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x > 6$) と同じ金属イオン比率を有する前駆体が得られる配合条件を経験的に検討した。各原料配合比で得られた共沈生成物(前駆体)のXRF測定結果を図1に示す。図1は得られた前駆体のCu成分のモル数(Atmic%)に対するSrとLa成分のモル数(Atmic%)の総和の関係を示している。Cu成分のモル数に対するSrとLa成分のモル数の総和の関係は、幅広い組成に対して対応しており、本研究目的である $\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (Sr+La:Cu=14:24;モル比) 以外の化学組成に対しても適応可能であることを示している。

図1中のSr+La:Cu=14:24(モル比)である前駆体は、原料の配合モル比がSr:La:Cu=6.0:5.1:16で得られた。この前駆体のXRDパターンを図2-a)に示す。図2-a)に示した前駆体は、結晶性の低い $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の混合物であり、XRF測定により求めたこれらの混合物の元素比率はSr:La:Cu=2.0:12.0:23.9(モル比)であった。この元素比率は、XRF測定により求められた前駆体中の元素割合のうち、SrとLaの元素モル比を14とした場合のCuのモル比を相対的に計算した。

この前駆体を空气中、900°Cで1時間加熱して得た生成物のXRDパターンを図2-b)に示す。このXRDパターンについて、Hanawalt法による結晶相の同定を試みたが、該当する結晶データが存在せず、結晶相同定はできなかった。

本実験により得られた生成物の結晶相同定を可能とするために、T.Siegristらが報告した $(\text{Ca},\text{La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (斜方晶系, *Cccm*, #66) の結晶データ³⁾ならびに $\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x=0\sim6$) の格子定数⁵⁾を用い、 $\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x > 6$) の

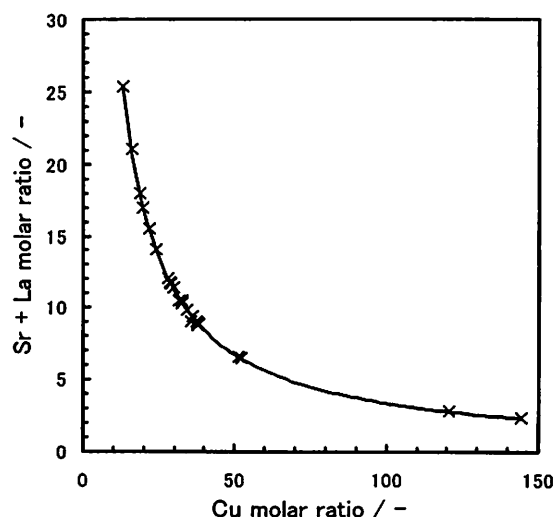


Fig.1 Change in the summed value of Sr and La molar ratio measured by XRF with the molar ratio of Cu component in a precursor

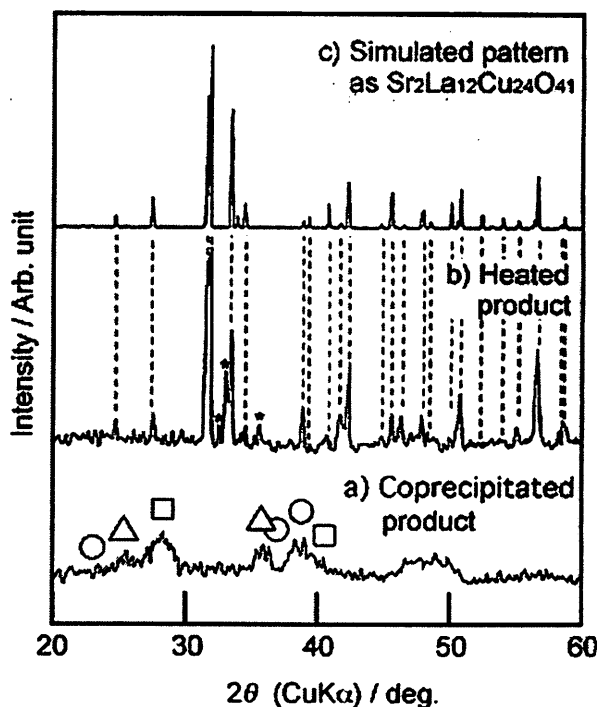


Fig.2 XRD patterns of products and a XRD pattern simulated as $\text{Sr}_2\text{La}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

○: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, △: $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,
 □: $\text{La}(\text{OH})_3$, *: unknown substance
 ($\text{Sr}_{8-x}\text{La}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$)

XRDパターンをシミュレーションした。このシミュレーションの中で、測定された生成物のXRDパターンに最も類似したXRDパターンのシミュレーション結果($\text{Sr}_2\text{La}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$)を図 2-c)に示す。図 2-b)中の未同定物質を除いたXRDパターンは図 2-c)のXRDパターンと良好に一致した。元素比率(モル比)がSr:La:Cu=2.0:12.0:23.9である銅酸化物のXRDの実測データが、同組成の銅酸化物($\text{Sr}_2\text{La}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$)のXRDパターンのシミュレーション結果(化学組成と結晶構造の対応)が良好に一致していたことは、本実験で行ったシミュレーションの精度が非常に高いことを意味する。

図 2-b)中、目的生成物以外の副生成物として少量生成する未同定物質の回折線について、結晶相の推定を試みた。この結果、既存の粉末結晶のデータベースに測定データと一致するデータは認められなかった。しかし、測定データは $\text{Sr}_{1.32}\text{La}_{x6.68}\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ の結晶データと類似していたことから、比較的La含有量の高い $\text{Sr}_{8-x}\text{La}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ の回折線と推定した。 $\text{Sr}_{8-x}\text{La}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ は安定な物質として一般に知られている。しかし、前駆体を空气中で $900^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ の狭い温度範囲において加熱した場合、少量の副生成物 $\text{Sr}_{8-x}\text{La}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ と共に主生成物として $\text{Sr}_2\text{La}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ が生成した。このことは、焼成法と本方法の特徴の大きな相違である。

本研究により得られた $\text{Sr}_2\text{La}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (主生成物)結晶について、超伝導量子干渉素子(SQUID)を用いて直流磁化率の温度特性評価を行った結果を図 3 に示す。この結果、 -251.1°C (21.8K)において、反強磁性転移することが確認されたものの、超伝導現象の発現に寄与するスピングャップの存在を確認することはできなかった。

以上の結果より、これまでに焼成法では得られていない化学組成を有する $\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ を($x>6$)ソフトケミストリー手法により得ることができた。

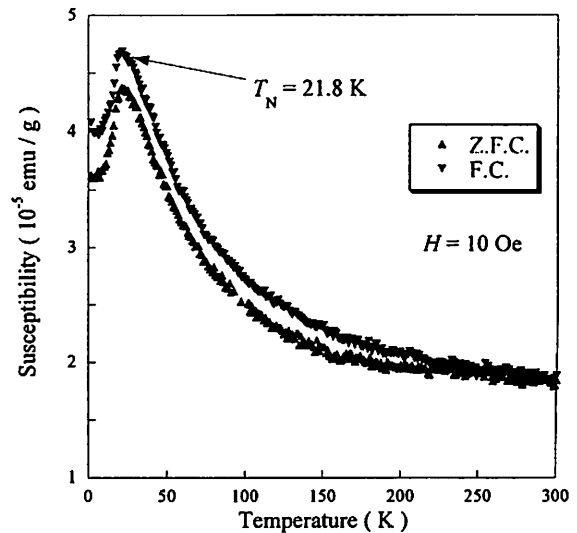


Fig.3 Temperature dependence of the magnetic susceptibility for $\text{Sr}_2\text{La}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

<参考文献>

- 1) J.G.Bednorz, K.A.Muller, *Z. Phys.*, B64 (1986)p.189-193.
- 2) K.Kuroki, T.Higashida, R.Arita, *Phys. Review*, B72(2005)212509.
- 3) T.Siegrist, L.F.Schneemeyer, S.A.Sunshine, J.V.Waszczak, *Mat. Res. Bull.*, 23 (1988) p.1429-1438.
- 4) M.Uehara, T.Nagata, J.Akimitsu, H.Takahashi, N.Mori, K.Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 65(1996)p.2764-2767.
- 5) D.M.De Leeuw, C.A.H.A.Mutsaer, G.P.J. Geelen, C.Langereis, *J. Solid State Chem.*, 80 (1989)p.276-285.
- 6) M.Kato, I.Nagai, Y.Koike, *Solid State Ionics*, 108 (1998)p.275-281.
- 7) I.Nagai, M.Kato, Y.Koike, *Physica C*, 338 (2000)p.84-91.