

超臨界水熱法による超電導材料合成

日大生産工(院) ○北原優 産総研 陶究 日大生産工(研究員) 佐藤敏幸
日大総研大学院 中村暁子 日大生産工 岡田昌樹, 田中智, 日秋俊彦 青学大理工 秋光純

【緒言】超電導材料とは、冷却していくと電気抵抗が突然ゼロの状態(完全導電性)になるとともに、内部から磁束を追い出し外部磁界と反対方向に磁化する状態(完全反磁性)になる物質のことである。この超電導材料は銅などの常電導材料よりも格段に高性能の導電材料として、現在では核磁気共鳴画像法(MRI)、リニアモーターカーのコイルなどの用途として用いられている¹⁾。しかし、超電導特性を示す(超電導転移温度(T_c)と呼ぶ)温度は極低温であることから液体ヘリウムや液体窒素などを用いなければ、その特性は得られないという課題を残しており、高い T_c を有する材料の開発が進められている。

超電導材料の合成法に着目すると、一般的には固相法が用いられる。しかし、1273 K 以上の反応温度、24 h 程度の長時間の反応条件が不可欠であり、また、均質な材料、構造や組成を制御した材料の大量生産には限界がある。

我々は、超電導材料の新規合成法として超臨界水熱法に着目している。この方法は水を反応溶媒として用いた環境調和型の合成法であることに加えて、金属酸化物の組成や構造の制御性も高く、超臨界水は酸素や水素と任意の組成で均一相を生成することから金属の価数の制御性も高い。さらに流通式反応装置(図 1)を用いることによって、原料溶液の急速昇温が可能となるため、従来広く用いられている回分法と比較して均質核発生が達成でき、組成や構造の分布の狭い微粒子の連続合成が期待できる。そこで、本研究ではこの手法を用いて酸化物超電導材料の Sr_2RuO_4 、 $\text{Sr}_8\text{La}_6\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の合成につ

いて検討を行ったので結果を報告する。

【実験】実験には、図 1 に示した流通式反応装置を用いた。ポンプ 1 から金属塩溶液を流量 10 g/min、ポンプ 2 から KOH 水溶液を同流量送液し、内径 0.3 mm の T 字型継手内にて室温で混合した。この混合液をポンプ 3 から 80 g/min で送液した加熱水と原料液混合部と同型の T 字型継手内にて混合し、反応温度まで急速昇温をさせることで反応を開始させた。溶液は反応管内を通過し、間接冷却にて室温まで急冷した。その後、反応液はスラリーとして回収し、減圧ろ過によって生成物を分離し、乾燥させた。また乾燥後の生成物の一部は電気炉により 400 °C、3 h で焼操作を行った。溶液濃度は

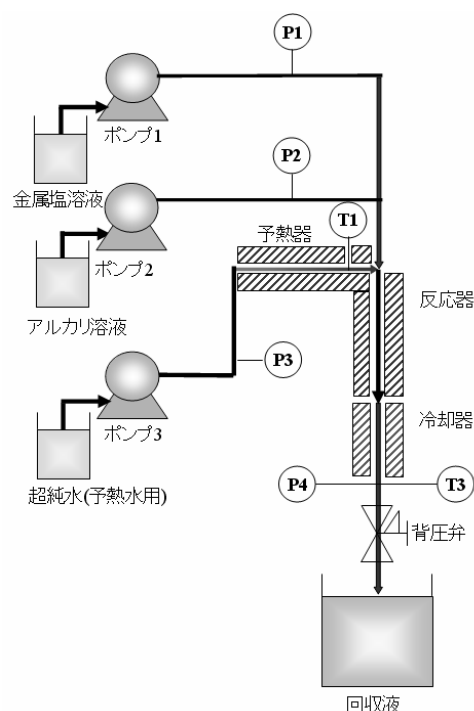


図 1 流通式反応装置の概略図

Synthesis of superconductive materials by supercritical hydrothermal method
Yu KITAHARA, Kiwamu SUE, Toshiyuki SATO, Akiko KAWAI-NAKAMURA
Masaki OKADA, Satoshi TANAKA, Toshihiko HIAKI and Jun AKIMITSU

Sr₂RuO₄ 合成時では、RuCl₃ と SrCl₂ の濃度比が 1 : 2 の量論比となるよう、それぞれ、0.0165 mol/kg, 0.0330 mol/kg とした。KOH の濃度はこれらの金属塩溶液中の Cl⁻濃度と同濃度である 0.1155 mol/kg とした。

また Sr₈La₆Cu₂₄O₄₁ 合成時では SrCl₂, LaCl₃, CuCl₂ の濃度比が 1 : 1.3 : 4 となるよう、それぞれ 0.020 mol/kg, 0.027 mol/kg, 0.08 mol/kg とした。KOH の濃度はこれらの金属塩溶液中の Cl⁻濃度と同濃度である 0.281 mol/kg とした。反応温度は 400 °C, 反応圧力は 30 MPa, 反応(滞在)時間は 1 s とした。得られた生成物およびか焼操作後の生成物は粉末 X 線回折分析(XRD)により相同定を行った。また、ろ液中の残存金属イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)によって測定し、次式にて各金属イオンの転化率を算出した。

$$\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{原料金属イオン濃度 [mol/kg]} - \text{回収液金属イオン濃度 [mol/kg]}}{\text{原料金属イオン濃度 [mol/kg]}} \times 100$$

【結果と考察】図 2 に Sr₂RuO₄ 合成時の XRD パターンを、表 1 に Sr₂RuO₄ 合成時の金属イオン転化率を示す。図 2 より、生成物は SrRuO₃, RuO₂, SrCO₃ の混相であり、目的生成物は確認できなかった。か焼後の生成物についても結晶性は増加したものの生成物に変化は確認されなかった。また、表 1 より Ru³⁺の転化率は 100 % であるのに対し、Sr²⁺の転化率は約 60 % と低い結果となった。

図 3 に Sr₈La₆Cu₂₄O₄₁ 合成時の XRD パターンを、表 2 に Sr₈La₆Cu₂₄O₄₁ 合成時の金属イオン転化率を示した。図 3 より主生成物が CuO, 副生成物が SrCO₃ であり目的生成物は確認できなかった。か焼後の生成物についても CuO の結晶性は増加したものの他の生成物は確認されなかった。また表 2 より、La³⁺, Cu²⁺の転化率と比較して、Sr²⁺の転化率が非常に低い結果となった。

以上より、いずれの系においても今回の検討条件では Sr²⁺の転化率が低く、そのため Sr₂RuO₄や Sr₈La₆Cu₂₄O₄₁の均質核発生が達成されていないことが目的生成物を合成できてい

ない原因の一つと考えている。加えて、反応温度が目的生成物の安定相生成領域に到達していない可能性もある。今後は二つの材料合成における共通の課題として、Sr²⁺の転化率が 100 % 近くになる条件の検討と、目的生成物の安定相領域についての検討を進める。

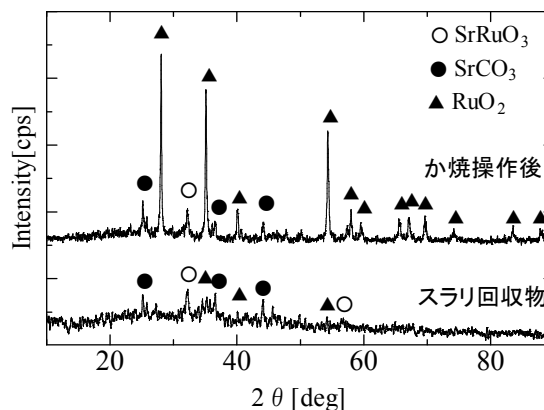


図 2 Sr₂RuO₄ 合成時の XRD パターン

表 1 Sr₂RuO₄ 合成時の金属イオン転化率

質量モル濃度 [mol/kg]			Ru/Sr モル比	滞在時間[s]	転化率 [%]	
RuCl ₃	SrCl ₂	KOH			Ru ³⁺	Sr ²⁺
0.0165	0.0330	0.1155	0.500	1.00	100.0	61.4

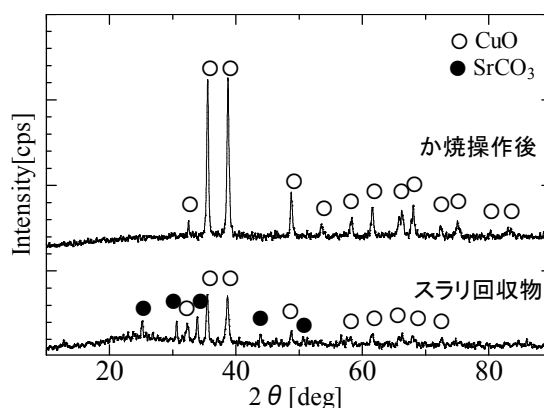


図 3 Sr₈La₆Cu₂₄O₄₁ 合成時の XRD パターン

表 2 Sr₈La₆Cu₂₄O₄₁ 合成の金属イオン転化率

質量モル濃度 [mol/kg]				滞在時間 [s]	転化率 [%]		
SrCl ₂	LaCl ₃	CuCl ₂	KOH		Sr ²⁺	La ³⁺	Cu ²⁺
0.020	0.027	0.080	0.281	1.00	12.9	94.1	87.8

【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大岩雅典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) 仁田旦三, 超電導エネルギー工学, オーム社 (2006)