ISSN 2186-5647

P-69

超伝導関連材料の前駆体となる非晶質水酸化銅の生成に及ぼす配位子配合比の影響

日大生産工(院)　長谷川 莉来
日大生産工　　田中 智

1. まえがき

リニアモーターカーに使用されている超伝導磁石は液体窒素以下の臨界温度まで冷却する必要があるが, 冷却のエネルギーコスト低減や冷却装置の重量化のために, 室温で動作する超伝導体の開発が望まれている. しかし, 常圧下で最も臨界温度が高い酸化物超伝導体の記録は30年近く更新されていない[1]. 室温超伝導体の探索には, これまでに注目されていない視点の取り組みが不可欠である. 例えば, 超伝導体の代表的なペロブスカイト型構造ではなく, 超伝導の発現が理論的に証明されている梯子型構造をもつ銅酸化物は, 従来の銅酸化物超伝導体より高い臨界温度をもつ超伝導体の候補となりうる[2]. 梯子型構造は梯子状の孤立した格子面の縦木の数が偶数本である場合に, 超伝導の発現に必要なスピンギャップ状態が実現することが予想されている. 秋光らは, Sr-Ca-Cu-Oからなる梯子物質において3GPaの高圧下で超伝導が発現することを明らかにした[3]. これらのことから, 梯子型構造を持つ銅酸化物の超伝導発現の理論が秋光らによって実証された. 梯子型構造をもつ$Sr_{14-x}La_xCu_{24}O_{41}$（以下, SLCOと記す）はSrとLaの組成比を制御することで同時にキャリアの種類も変化する新しい超伝導体であることが予想され, 未知である梯子型構造超伝導体の物性解明に繋がる可能性がある. 当研究室において, 熱エネルギーを抑えたソフトケミカル手法により, La^{3+}の固溶比率が6以上で電子をキャリアとするn型超伝導体となる可能性があるSLCOの合成が初めて行われた[4]. しかし, SLCOの単一結晶相は得られず, 超伝導特性を測定するまでに至っていない. よってSLCOの前駆体を非晶質にすることで, SLCOの単一結晶相を合成することを目的とする。

2. SLCOの単一結晶相を得るための考え方

SLCOはソフトケミカル手法によって固相法よりも低い温度で合成可能である. このため, SLCOが生成する際の活性化エネルギーが小さく, 熱力学的に準安定な物質であることが予想される. 外部から大きな熱を加えることなくSLCOが生成するため, SLCOを構成する化学種の移動を必要最小限にする必要がある. このことからSLCOの前駆体（以下, 前駆体と記す）を非晶質にすることで, 前駆体の構成原子の移動距離が最小となり, SLCOの単一結晶相の生成に有利な低温合成となることが考えられる.

SLCOの前駆体の主要構成成分の一つとなる非晶質水酸化銅の合成方法を確立することを当初の目標とする. 結晶質水酸化銅はアンミン銅錯体（以下, 錯体と記す）の配位子を水酸化物で置換することで得られる. この際, 錯体の配位子であるアンモニアと水酸化物イオンの置換の程度や速度を変えることで, 水酸化銅の原子配列が変化することが予想される. この考えに基づき, 非晶質水酸化銅の生成に及ぼす配位子配合比の影響について検討した.

3. 実験方法および測定方法

岡本が報告した均一沈殿法[5]を参考に, 水酸化銅の合成を行った. 所定の温度に調整した0.1M $CuSO_4$水溶液150cm^3に所定量のアンモニア水を一度に加えて, かくはんし, 深青色にした後, 75cm^3の1MのNaOH水溶液を一度に加えた後, 5分かくはんした. この際, NH_3/Cu比は0～4.0であり, 反応温度は25℃, 70℃である. 得られた沈殿物を吸引ろ過, 各種溶媒で洗浄した後, デシケーター内で24時間乾燥した. 得られた生成物を粉末X線回折法（以下, XRDと記す）により, 結晶相の同定および結晶性の評価を行った.

Effect of compounding ratio of ammine ligands on the formation of amorphous copper hydroxide as a precursor for superconductor-related materials.

Riku HASEGAWA, and Satoshi TANAKA

4.　実験結果および検討

各反応温度でNH_3/Cu比を変化して得られた生成物のXRDパターンをFig.1に示す．Fig.1中，比較のために試薬の水酸化銅の回折線を示す．Fig.1のa)中，NH_3/Cu比が0~3.0の条件において水酸化銅の単一結晶相が生成し，酸化銅は生成しなかった．NH_3/Cu比が4.0の条件では固体の生成物は得られなかった．Fig.1のb)中，NH3/Cu比の増加に伴い，主要生成物は酸化銅から水酸化銅へと変化した．実験を行った条件で、水酸化銅の単一結晶相は得られなかった．Fig.1中，NH_3/Cu比の低下に伴い，水酸化銅の結晶性は低くなることが確認された．

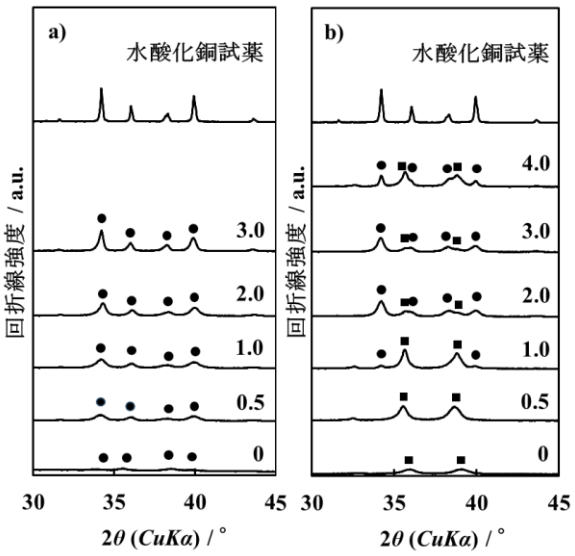

Fig.1　各反応温度で NH_3/Cu 比を変化して得られた生成物の XRD パターン

● 水酸化銅　■ 酸化銅

a) 反応温度 25℃　b) 反応温度 70℃

NH_3/Cu比を変化して得られた水酸化銅の(021)面の回折線強度値の変化をFig.2に示す．Fig.2中，反応温度にかかわらず，NH_3/Cu比の低下に伴い，水酸化銅の結晶性は低下することが確認された．また，反応温度の上昇に伴い，同一のNH3/Cu比における水酸化銅の回折線強度値は低い値を示した．実験を行った条件において，単一な水酸化銅の結晶性が最も低い反応温度は25℃であった．このことから，室温よりも低い温度条件において，単一な水酸化銅の結晶性がさらに低下する可能性がある．今後，低温条件における単一な水酸化銅の合成を試みる予定である．

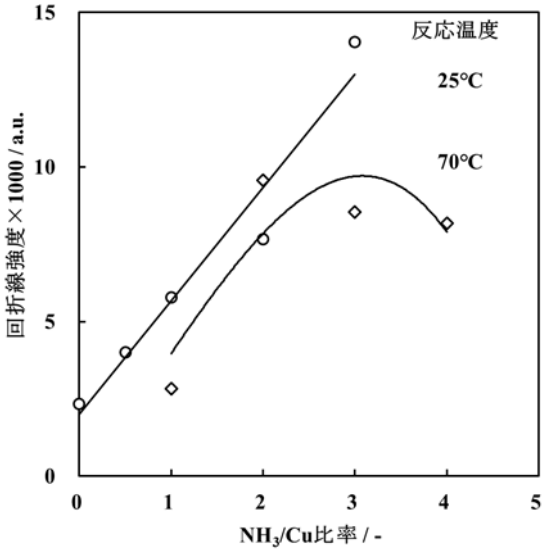

Fig.2　NH_3/Cu 比を変化して得られた水酸化銅の(021)面の回折線強度値の変化

5.　まとめ

本研究では，超伝導体関連材料であるSLCOの前駆体となる非晶質水酸化銅を得るための最適なNH_3/Cu比について検討した．この結果，以下のことが明らかになった

(1)　反応温度25℃の条件において，NH_3/Cu比が0~3.0の条件において水酸化銅の単一結晶相が生成し，酸化銅は生成しなかった．

(2)　反応温度70℃の条件において，NH_3/Cu比の増加に伴い，主要生成物は酸化銅から水酸化銅へと変化した．実験を行った条件で、水酸化銅の単一結晶相は得られなかった．

(3)　NH_3/Cu比の低下に伴い，水酸化銅の結晶性は低くなることが確認された．反応温度の上昇に伴い，同一のNH_3/Cu比における水酸化銅の回折線強度値は低い値を示した．

参考文献

1)　A. Satoshi, J. Particle Accelerator Society of Japan, 16, No. 4, (2019) p.287-294.

2)　磯部雅朗，室町英治，日本結晶学会誌，41，第4号, (1999).

3)　上原政智，秋光純，応用物理，65，第4号, (1996) p.397-400.

4)　S.Tanaka, O. Machinag, J. Soc. Inorg. Mater. Japan., 17, (2010) p.252-256.

5)　岡本祥一，無機化合物の合成Ⅰ，日本化学会 (1976) p.306.