論 文

YBa₂Cu₃O_{7-y} 超伝導体の前駆体としての金属酢酸塩ゲルの熱分解

梅田 鉄・幸塚 広光・作花 済夫

(京都大学化学研究所, 611 京都府宇治市五ヶ庄)

Thermal Decomposition of Metal Acetate Gel as a Precursor of YBa₂Cu₃O_{7-y} Superconductor

Tetsu UMEDA, Hiromitsu KOZUKA and Sumio SAKKA

(Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji-shi, Kyoto 611)

A metal acetate gel as a precursor of YBa₂Cu₃O_{7-y} superconductor bloats in the range of 200°-300°C during heat treatment for conversion of the gel into a superconducting ceramic, becoming a porous and deformed product, when the heating rate is 5°C/min. In order to minimize the pore formation and deformation, the mechanism of bloating and the change of microstructure of the gel were investigated by thermal analysis, X-ray diffraction technique, infrared spectroscopy and mass spectroscopy of evolving gases. It was confirmed that the gel is composed of weak bonds between metal ions through acetate ions and that the sintering process includes elimination of water, thermal decomposition of metal acetates and reaction of precipitated intermediate species. It was also found that the bloating is caused mainly by abrupt thermal decomposition of acetate ions bonding with copper ions. Lower heating rates such as 0.0833-0.167°C/min (5-10°C/h) for the heat treatment of gel fibers were found to be effective in converting them into dense ceramic fibers by lowering the rate of thermal decomposition of acetate ions and by suppressing severe bloating.

[Received February 2, 1990; Accepted April 13, 1990]

Key-words : Superconducting oxide, Fiber, Sol-gel method, Acetate, Thermal decomposition, Mass spectrometry

1. 緒 言

高温超伝導セラミックスの作製方法の一つとしてゾル-ゲル法がある。この方法では、原料物質を溶媒に溶かした出発溶液が低粘性状態のゾル、高粘性状態のゾル、固化したゲルの状態を経るので、セラミックスをファイバーや薄膜として得ることが可能である¹⁾⁻¹¹⁾。

著者らは、金属酢酸塩水溶液を出発溶液とし、粘性ゾルから紡糸したゲルファイバーを加熱することによってYBa₂Cu₃O_{7-y} 超伝導ファイバーが得られることを報告した^{12), 13)}。この方法では、焼成中 200°~300°C でゲルが軟化し、更にゲル中の化合物の分解によって発生する気体によって発泡がおこるため、得られた超伝導ファイバーは中空構造を持ち、強度が小さい。したがって、特性の優れた緻密な焼結体を得るにはゲルの微細構造や発泡の機構を明らかにし、発泡を抑制する手段を講じる必要がある。

本研究では、発泡の機構を明らかにして発泡を抑制する手段を見いだすために熱分析、X線回折、赤外分光、質量分析計を用いる発生気体の分析によってゲルの熱分解過程を調べた。

更に、これらの測定に基づいて中実のセラミックファ

イバーの作製を試みた。増田と建石は金属アルコキシドを出発原料とする系で昇温速度を小さくし、気体の発生速度を抑制することによって中実なセラミックファイバーが作製できることを報告している¹⁰⁾。

2. 実 験

2.1 金属酢酸塩ゲルの作製

試薬特級の Y(CH₃COO)₃·4H₂O (三津和化学製) 2.118 g, Ba(CH₃COO)₂ (和光純薬工業製) 3.200 g, Cu(CH₃COO)₂ (和光純薬工業製) 3.412 g を 100 ml のイオン交換水に溶解させ、均質で青色の溶液を作製した。この溶液の組成は、金属についてモル比で Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 に相当しており、また濃度は YBa₂Cu₃O₇ 換算で 38 g/l である。得られた水溶液の pH 値は約 5.4 であったが、アンモニア水を加えて pH 値を 6.0~6.1 に調整し、結晶が析出することなく溶液がゲル化するようにした。pH の調整によって溶液の青色は更に濃くなった。この溶液を 60°C の乾燥器中で 5~7 日間放置し、青色の透明なゲルを得た。

2.2 分析及び測定

ゲル粉末について、理学電機製の示差熱天秤 Ther-

moflex TG 8110 を用いて熱重量測定及び示差熱分析を行った。測定は空气中、昇温速度 10°C/min の条件下で行った。

ゲル、ならびにゲルを種々の温度まで加熱したものについて X 線回折により析出物の同定を行った。加熱試料はゲルを電気炉中で 5°C/min の昇温速度で加熱し、所定の温度に達した時点で炉から取り出し、空气中で急冷することによって作製した。測定には理学電機製の RAD-IIA X 線回折計を使用した。

ゲル、ならびにゲルを種々の温度まで昇温したものについて赤外吸収を測定した。加熱試料はゲル粉末を示差熱天秤の電気炉中で 10°C/min の昇温速度で加熱して作製した。測定は KBr 錠剤法によって、日本分光製の FT/IR-5M 赤外分光光度計を用いて行った。

ゲル粉末ならびに各金属酢酸塩 Y(CH₃COO)₃·4H₂O, Ba(CH₃COO)₂, Cu(CH₃COO)₂·H₂O を試料として質量分析を行った。測定には島津製作所の TGA-40M と TG-GC/MS 質量分析計を使用した。ヘリウム雰囲気中で試料を 20°C/min の昇温速度で 900°C まで加熱し、生成する気体を直接質量分析計に導入して測定した。

2.3 ファイバーの作製

ゲルファイバーは、ゲル化直前の高粘性ゾルを紡糸することによって作製した。得られたゲルファイバーをろ紙上に橋渡ししたアルミナ棒に吊るし、その状態で電気炉中で加熱し、セラミックファイバーとした。焼成は空气中、昇温速度 0.0833~0.167°C/min (5~10°C/h)、又は 5°C/min で 900~950°C まで加熱し 8~12 時間保持した後、炉中放冷する条件で行った。

3. 結 果

3.1 熱分析

図 1 に室温~1000°C の範囲のゲルの示差熱分析曲線と熱重量曲線を示す。240°, 430°C に大きな発熱ピーク、

Fig. 1. DTA and TG curves for the gel as a precursor of YBa₂Cu₃O_{7-y} ceramic. The measurement was made in the ambient air. A heating rate of 10°C/min was used.

380°C に小さな発熱ピークがみられる。また、85°, 220°, 300°, 800°, 930°C に吸熱ピークがみられる。熱重量曲線では 220°C まで緩やかな重量減少が、220°~330°C, 330°~405°C, 405°~430°C で 3 段階の比較的シャープな重量減少がみられる。また、900°C 以上の温度域でも重量減少がみられる。220°C までの重量損失は 6.4%, 220°~430°C 間の損失は 38.3% であり、900°C 以上での重量損失は 5.2% である。

3.2 X 線回折

図 2 にゲル及び種々の温度まで加熱した試料の X 線回折図を示す。ゲル及び 85°C まで加熱した試料のピークはブロードで、試料が非晶質であることを示している。220°C で Cu と Cu₂O が確認され、240°C ではそれらのピーク強度は増大している。380°C では Cu と Cu₂O が消失し、CuO に変化している。300°C で Ba(OH)₂ が析出し、380°C で BaCO₃ が析出している。430°C では BaCO₃ のみが確認され、Ba(OH)₂ が BaCO₃ に変化したことが分かる。450°C でわずかに Y₂O₃ のピークが認められる。

3.3 赤外分光

図 3 にゲル及び種々の温度まで加熱した試料の赤外吸収スペクトルを示す。ゲルのスペクトルにおいて、

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the gel before and after heating to various temperatures at a rate of 5°C/min.

Fig. 3. Infrared absorption spectra of the gel before and after heating to various temperatures at a rate of 10°C/min in the ambient air.

1558, 1422, 660, 618 cm^{-1} のピークはカルボキシル基, 2933, 1341, 1022, 471 cm^{-1} のピークはメチル基, そのほかの 3000 cm^{-1} 以上の高波数域の吸収帯と 1624 cm^{-1} のピークは水, 2358 cm^{-1} のピークは二酸化炭素によるものである. スペクトルに二酸化炭素の吸収が現れるのは, 溶液のゲル化を空気で行ったために大気中の二酸化炭素が溶解したためである. pH 調整のために加えたアンモニウムイオンの吸収ピークは明確には確認できないが, これはアンモニウムイオンの吸収ピークがカルボキシル基や水の吸収ピークと重なるためである.

水及び二酸化炭素の吸収ピークは温度の上昇とともに減少する. すなわち, 2358 cm^{-1} の二酸化炭素の吸収ピークは 85°C で大幅に減少し, 300°C でほぼ消滅している. 1624 cm^{-1} の水の吸収ピークは 220°C に加熱した試料のスペクトル上ではショルダーとなり, 380°C でショルダーもほぼ消滅している. 同時に 3000 cm^{-1} 以上の吸収帯も消滅する. 380°C に加熱した試料のスペクトルには 1449, 856, 693 cm^{-1} に 3 つの新しいピークが現れ, 炭酸イオンが生成していることが分かる.

カルボキシル基とメチル基のピークは 430°C で消滅する. 430°C におけるスペクトルには炭酸イオンのピークのみが認められ, 800°C ではピーク強度が更に増大する. また, 450°C において 1500 cm^{-1} 付近にショルダー, 500 cm^{-1} 付近に幅広い吸収帯が現れる. 試料を 950°C まで加熱するとこれらのピークは減少, あるいは消滅する.

3.4 発生気体の分析

図 4 にヘリウム雰囲気中でのゲルの熱重量曲線及びゲ

Fig. 4. TG curve and amount of gas generation during heat treatment of the gel in helium. A heating rate of 20°C/min was used.

Table 1. Identification of gaseous compounds based on mass spectroscopy of the evolving gases.

Mass number	Chemical species
18	H ₂ O
28	CO
43	CH ₃ CO
44	CO ₂ or N ₂ O
45	COOH
58	(CH ₃) ₂ CO
60	CH ₃ COOH

Fig. 5. Mass chromatogram of gaseous compounds having mass numbers of 18, 28, 43, 44, 45, 58 and 60. The gel was heated at a rate of 20°C/min in helium. The gas evolving from the sample was directly introduced into a mass spectrometer.

ルから発生する気体量の温度変化を示す. 200°C 以上で 4 段階の重量減少が認められ, そのうち低温側の 3 段階にはそれぞれ明確な気体発生ピークが対応している.

Fig. 6. Mass chromatogram of gaseous compounds evolving from Y(CH₃COO)₃·4H₂O.

Fig. 7. Mass chromatogram of gaseous compounds evolving from Ba(CH₃COO)₂.

Fig. 8. Mass chromatogram of gaseous compounds evolving from Cu(CH₃COO)₂·H₂O.

質量分析によって、発生する気体の大部分は質量数が 18, 28, 43, 44, 45, 58, 60 の化学種であることが確認された。出発物質が各金属の酢酸塩、水、アンモニアであることに基いて、気体中の化学種を上述の質量数と対応させた結果を表 1 に示す。

マススペクトルのピークのうち、上記の質量数に対応するピークの強度を時間の関数として表したクロマトグラムを図 5 に示す。単独の金属酢酸塩についての同様のクロマトグラムを図 6～8 に示す。いずれの金属酢酸塩

Fig. 9. SEM micrographs of ceramic fibers. The fibers were heated from room temperature to 500°C at a rate of 5°C/h (0.0833°C/min) and from 500 to 900°C at a rate of 10°C/h (0.167°C/min). They were kept for 12 h and cooled in the furnace.

においても有機物の熱分解による急激な気体発生ピークがみられる。金属酢酸塩の熱分解によって発生する気体は、3 種の金属酢酸塩からなるゲルの熱分解時に発生する気体と同じく質量数 18, 28, 43, 44 の化学種を含むことが分かる。金属酢酸塩のうち、Cu(CH₃COO)₂·H₂O の熱分解の場合には他の金属酢酸塩とは異なり、COOH と CH₃COOH の生成が確認されるが、(CH₃)₂CO の生成は確認されない。

3.5 セラミックファイバーの微細構造

図 9 に昇温速度 0.0833°C/min (5°C/h) で室温より

Fig.10. SEM micrographs of ceramic fibers. The fibers were heated from room temperature to 900°C at a rate of 5°C/min, kept for 12 h and cooled in the furnace.

500°Cまで加熱し、その後昇温速度 0.167°C/min (10°C/h) で 900°Cまで加熱、12時間保持したのち炉中放冷して得られたセラミックファイバーの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。図 10 に昇温速度 5°C/min で室温より 900°Cまで加熱し、12時間保持したのち炉中放冷して得られたセラミックファイバーの SEM 写真を示す。これらの写真を比較すると、大きな昇温速度で加熱した場合、ゲルファイバーは焼成時に発生する気体のために膨張し、中空構造となるが、昇温速度を 0.1°C/min 程度にすれば、発泡による顕著な形状変化をうけずに結晶相が析出し、中実のファイバーが得られ

ることが分かる。

4. 考 察

4.1 ゲルの構造

金属酢酸塩の水溶液を 60°C で濃縮してつくったゲルにメタロキサン結合がなく、代わりに、カルボキシル基とメチル基が認められることは、金属イオン間を酢酸基が架橋することによってゲル中にネットワーク構造が構成されていることを示している。

この考え方はゲルの熱分析によっても支持される。熱重量測定では 220°C までに 6.4% の重量減少があり、全重量損失は 49.9% に達することを示している。220°C 以下での重量損失は、赤外吸収と発生気体の測定から、その大部分は水の脱離によることが明らかである。そこで、220°C 以下の反応はすべて水の脱離であると仮定し、かつ、完全に水を除去した乾燥ゲルを作製できたと仮定すると、この仮想的な乾燥ゲルが熱分解によって失う重量は 46.5% であると見積もることができる $[(49.9 - 6.4) \div (100 - 6.4) = 0.465]$ 。一方、酢酸塩ゲルの熱分解が以下に示すような酢酸基の分解反応であると仮定した場合、その重量損失は 49.6% と計算できる。

この値は上の 46.5% の値とほぼ一致しているが、これはゲル中に出発物質に含まれる酢酸基のほぼすべてが残留していることを示唆している。このことはゲル骨格が酢酸基の架橋によってできているという推測が妥当であることを間接的に支持する。ただし、2つの見積もりのうち、後者ではゲル中に含まれるアンモニウムイオンの重量は考慮されていないが、加えたアンモニアのすべてがゲル中に残っていたとしてもその質量はゲル全体の 2% 以下であるので、大きな誤差を与えるものではない。

4.2 ゲルの熱分解

ゲルの加熱処理によって $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ セラミックスが生成するまでに起こる反応は次の 5 段階に分けられる。

- (1) 吸着水の脱離 (室温～220°C)
- (2) 銅イオンに結合する酢酸基及びアンモニウムイオンの分解 (220°～240°C)
- (3) バリウムイオンに結合する酢酸基の分解 (300°～380°C)
- (4) イットリウムイオンに結合する酢酸基の分解 (380°～430°C)
- (5) 反応生成物間の反応 (430°C 以上)

これらの反応をまとめて表 2 に示す。

(1) の段階は吸着水の脱離である。熱分析における 6.4% の重量損失及び 85°C の吸熱ピーク、赤外吸収スペクトルにおける水の吸収ピークの減少、発生気体の分析における生成気体中の水の存在から、吸着水の脱離反

Table 2. Thermal decomposition of the metal acetate gel.

step	Temp. / °C	reaction	gas composition
I	R.T. - 220	Elimination of H ₂ O	H ₂ O
II*	220 - 300	Thermal decomposition of acetate ions bonding with copper ions	CH ₃ CO, CO ₂ or N ₂ O, COOH, CO, CH ₃ COOH, H ₂ O
III	300 - 380	Thermal decomposition of acetate ions bonding with barium ions	CH ₃ CO, CO ₂ , (CH ₃) ₂ CO, CO, H ₂ O, COOH
IV	380 - 430	Thermal decomposition of acetate ions bonding with yttrium ions	CH ₃ CO, (CH ₃) ₂ CO
V	about 800	Release of CO from BaCO ₃	CO

* This reaction causes bloating of the gel during heat treatment.

応が進行していることが分かる。

(2) の段階は銅イオンに結合する有機物の分解である。熱分析では最大の重量損失及び 240°C の大きな発熱ピークがみられる。X 線回折パターンでは 220°, 240°C において Cu と Cu₂O の生成が確認される。発生気体の分析では約 240°C に気体発生最大のピークがみられ、質量分析の結果から気体の成分が H₂O, CO, CH₃CO, CO₂ あるいは N₂O, COOH, CH₃COOH であることが確認された。Cu(CH₃COO)₂ の熱分解に特有な現象である CH₃COOH の生成が確認されることから、この段階で起こる反応は銅イオンに結合する有機物の分解であると考えられる。また、後述の理由により、この段階でアンモニウムイオンの分解も起こっていると考えられる。これらの反応はまた、銅イオンに結合する酢酸基の熱分解による気体の発生がゲルの発泡を引き起こしていることも意味する。

(3) の段階はバリウムイオンに結合する有機物の分解である。熱分析では 300°, 380°C における発熱ピークと 300°~380°C での重量損失がみられる。X 線回折パターンでは Ba(OH)₂ と BaCO₃ の生成が確認され、赤外吸収スペクトルからも 380°C で炭酸イオンの生成が認められる。これらのデータは 300°~380°C でバリウムイオンに結合する酢酸基が熱分解することを示している。更に、発生気体の分析では 340°C に気体発生ピークが観測される。質量分析より、この段階で発生する気体に含まれる化学種は 18, 28, 43, 44, 45, 58 の質量数を持つことが分かったが、そのうちの質量数 44 の化学種は CO₂ であると考えるのが妥当である。銅化合物は既に分解しており、銅に結合しているアンモニウムイオンはゲルから脱離していると考えられるためである。アンモニウムイオンが銅に結合すると考える根拠は、

出発溶液の pH 調整のためにアンモニア水を加えると溶液の青色が変化することと、pH 値が低いと銅が Cu(CH₃COO)₂・H₂O として析出することである。したがって、この段階で発生する気体は CH₃CO, CO₂, (CH₃)₂CO と少量の H₂O, CO, COOH からなることが分かる。以上のことから、300°~380°C の温度域で進行する反応はバリウムイオンに結合する有機物の分解反応と、Cu, Cu₂O が CuO に酸化される反応であると考えられる。アセトンの発生もバリウムイオンに結合する酢酸基の分解の結果として理解される。バリウムの有機酸塩の熱分解でケトンが発生することは既に知られている¹⁴⁾。

(4) の段階はイットリウムイオンに結合する有機物の分解である。熱分析では 430°C に最大の発熱ピークがみられ、また、380°~430°C でわずかな重量減少がみられる。試料の重量はこの後 900°C までほとんど減少しない。430°C の赤外吸収スペクトルではカルボキシル基の吸収がほぼ消滅する。430°C の X 線回折パターンでは Ba(OH)₂ のピークが消滅し、BaCO₃ のピーク強度の増大が認められる。発生気体の分析では、394°C に 3 つの気体発生ピークのうち最後で最小のピークが観察され、クロマトグラムより気体は CH₃CO と (CH₃)₂CO の混合物であることが分かる。これらのことより、ゲル中の酢酸基は 430°C でほぼすべて分解すると考えられる。したがって、イットリウムイオンに結合する有機物はすべて分解していると考えられるが、X 線回折パターンでは Y₂O₃ のピークは 450°C になってもわずかにしか現れない。しかし、これは Y₂O₃ が十分に結晶化していないことによって説明される。430°C 以上の高温域ではほとんど重量減少がみられないという熱分析のデータ、430°C でカルボキシル基が消滅するという赤外吸収のデータを考えるとこの温度域でイットリウムイオンに結合している酢酸基は既に分解しているはずである。赤外吸収スペクトル上で Y₂O₃ の吸収は 1470, 1380 cm⁻¹ のピークと 600 cm⁻¹ 以下の幅広い吸収帯としてあらわれるが、450°C の赤外吸収スペクトルにおける 1500 cm⁻¹ 付近のショルダーは Y₂O₃ の存在に起因するものであり、また 600 cm⁻¹ 以下の吸収帯は Y₂O₃ も含んだメタロキサン結合を示すものと考えられる。イットリウムイオンに結合した酢酸基の分解温度は明確にはわからないが、最大の発熱ピークがあることから 430°C 付近であろうと推定される。既に銅、バリウムイオンに結合する有機物は分解しているため、この発熱はイットリウムイオンに結合する有機物の分解によるものと考えられるからである。したがって、430°C では、試料は主として CuO, BaCO₃, Y₂O₃ からなり、少量の Cu₂O, Ba(OH)₂ や有機物を含む混合物になっていると考えられる。

(3) の段階と (4) の段階での反応の差異は発生気体中の CO₂ の存在である。この差異は Ba(OH)₂ が CO₂

を吸収して BaCO_3 に変化したと考えることによって説明される。X線回折パターンや赤外吸収スペクトルにおける BaCO_3 の増加がそれを裏付けている。更に、この推測によって熱分析と発生気体分析の TG 曲線の差異も説明される。すなわち熱分析は空气中で、発生気体の分析はヘリウム雰囲気中で行われたため、後者では有機物の燃焼による CO_2 の発生がなく、吸収される CO_2 の量が少ないので、 430°C 以上でも重量が減少し続けると解釈される。

(5) の最終段階では、反応生成物間の反応がおこって YBCO セラミックスが生成する。発生気体の分析では約 800°C に CO の発生を示すわずかなピークがみられるが、この CO は BaCO_3 から遊離したものである。同時に 800°C の赤外吸収スペクトルでは 1500 cm^{-1} 付近のショルダーが消滅し、 Y_2O_3 の減少も観察される。 950°C における赤外吸収スペクトルから、炭酸イオンとメタロキサン結合の吸収が減少していることが分かる。この赤外吸収スペクトルから試料は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, CuO , BaCO_3 , Y_2O_3 の混合物であることが推測される。

4.3 ゲルの発泡の抑制

以上に記したゲルの熱分解過程の解析によると、焼成時のゲルの軟化と発泡は主として銅イオンに結合する有機物の分解によって生じることが分かる。ゲルは $200^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ で軟化し、発生した気体によって膨張する。したがって、この温度域での急激な気体の発生を抑制すれば、ゲルの著しい発泡を避けることができると推察される。 300°C 以上の高温ではゲルは再び硬化するので、気体が発生してもゲルの発泡にはほとんど影響しないはずである。

ゲルの発泡を少なくするための方法として加熱処理の改善が考えられる。 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度の小さな昇温速度で焼成を行えば、気体の発生速度が小さくなるので発泡を最小限に抑えることができると思われる。実際、増田と建石はこのような焼成条件のもとで金属アルコキシドを出発原料とする $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ セラミックファイバーの作製を報告している¹⁰⁾。もう一つの方法として考えられるのは出発物質として酢酸塩以外の銅化合物を使用することである。 300°C 以上で分解するような銅化合物を使用すれば、ゲルの発泡を抑制した焼成ができる可能性がある。ただし、この方法では、溶液のゲル化条件などを再び研究することが必要となる。

本研究で著者らは前者の方法を試みた。すなわち昇温速度を $0.0833\sim 0.167^\circ\text{C}/\text{min}$ ($5\sim 10^\circ\text{C}/\text{h}$) と比較的低速に設定し、単位時間あたりの気体発生量を抑えることにより、ゲルの発泡を抑制し緻密・中実なセラミックファイバーの作製を試みた。その結果、金属酢酸塩を出

発原料とする系でも中実構造を持つセラミックファイバーが作製できることを確認した。

5. 総 括

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超伝導セラミックスの前駆体である金属酢酸塩ゲルの構造を調べた。ゲルは、金属イオン間を酢酸基が架橋したネットワーク構造を持っているものと推測した。また、ゲルの加熱時に起こる反応を追求し、水の脱離、銅イオンに結合する有機物の分解反応、バリウムイオンに結合する有機物の熱分解、イットリウムに結合している有機物の熱分解、 CuO , BaCO_3 , Y_2O_3 混合物の反応による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ セラミックスの生成が順次起こることを示した。また、焼成中のゲルの発泡は $200^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ の温度域の気体発生速度を小さくすることにより抑制できると考え、昇温速度を小さくすることによって、中実のセラミックファイバーが得られることを示した。

謝 辞 本研究は文部省科学研究費補助金重点領域研究「新超伝導体の化学」(課題番号 01645004) 及び(財)日本板硝子材料工学助成会第 11 回研究助成の援助のもとに行った。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) C.E. Rice, R.B. van Dover and G. J. Fisanick, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1842-44 (1987).
- 2) T. Kumagai, H. Yokota, K. Kawaguchi, W. Kondo and S. Mizuta, *Chem. Lett.*, 1645-46 (1987).
- 3) T. Monde, H. Kozuka and S. Sakka, *Chem. Lett.*, 287 (1988).
- 4) S. Kramer, K. Wu and G. Kordas, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **99**, 323-26 (1988).
- 5) H. Nasu, S. Makida, T. Imura and Y. Osaka, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 858-60 (1988).
- 6) F. Uchikawa and J.D. Mackenzie, *J. Mater. Res.*, **4**, 787-94 (1989).
- 7) E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie, in "High Temperature Superconductors II", Ed. by D. W. Capone II, W. H. Butler, B. Batlogg and C. W. Chu, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, pp. 93-96.
- 8) R. M. Laine, K. A. Youngdahl, W. M. Carty, G. C. Stangle, C. Han, R. A. Kennish, S. McElhaney, T. K. Yin, T. Yogo and M. Sarikawa, in "Ceramic Superconductors II", Ed. by M. F. Yan, The American Ceramic Society, Ohio (1988) pp. 450-63.
- 9) H. Konishi, T. Takamura, H. Kaga and K. Katsuse, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L241-43 (1989).
- 10) 増田喜男, 建石 剛, 粉体および粉末冶金, **35**, 865-69 (1988).
- 11) H. Zhuang, H. Kozuka and S. Sakka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1805-08 (1989).
- 12) S. Sakka, H. Kozuka and T. Umeda, *Seramikusu Ronbunshi*, **96**, 468-70 (1988).
- 13) T. Umeda, H. Kozuka and S. Sakka, *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 520-22 (1988).
- 14) 横田 洋, 熊谷俊弥, 水田 進, 熱測定, **15**, 97-102 (1988).