研 究

ゾルーゲル法による Y 系超電導粉末の低温合成

(財)超電導工学研究所 村上 裕彦, 西野 順也, 八重樫誠司
山口 浩司, 塩原 融, 田中 昭二

Hirohiko Murakami, Junya Nishino, Seiji Yaegashi, Koji Yamaguchi, Yuh Shiohara and Shoji Tanaka: Preparation of Yttrium Barium Cuprate Powder by Sol-Gel Method at Low Temperature.

We have succeeded in producing of yttrium-barium-cuprate powders using metal alkoxides at below 650°C by sol-gel process. In this work, the basic experiments were focussed on the selection of metal alkoxides as starting materials and suitable solvents to prepare chemical homogeneous solution. A highly concentrated mixed alkoxides solution was prepared using $Y(n-OC_4H_9)_3$, $Ba(OC_2H_5)_2$, and $Cu(NO_3)_2$ as starting materials and that the formation of superconducting 123 powders fired only at 650°C.

The powders were characterized by X-ray diffraction, TEM, and magnetic susceptibility measurements. X-ray diffraction patterns of the powders showed a presence of 123 single phase. TEM observation of this powder revealed small spherical particles with an average agglomerate size to be less than 0.05 μm . (Received October 26, 1989)

1. 緒言

Y系超電導セラミックスを通常の固相反応法で生成させるためには950°C程度にまで加熱することが必要であり¹⁾、そしてこのような粒子は、粒径が大きく焼結性に問題がある²⁾。ゾルーゲル法は金属アルコキシドやその他の金属化合物の加水分解、重縮合反応により溶液中で金属-酸素-金属結合を骨格に持つ酸化物重合体を生成させてゾルとし、これをゲル化することによりセラミックス焼成用前駆体を合成する方法である。このような理想的なゾルーゲル法では、ガラスや他のセラミックスでみられる様に、一定の化学結合を持った前駆体のセラミックスへの変換は付加的な結合を形成させるための低温における熱処理だけでよいと考えられている^{3) 4)}。

Y系超電導体をゾルーゲル法で合成する場合、YとCu金属アルコキシドのアルコールへの溶解度が小さいため、種々の添加材を加えることにより溶解させる場合が多い。しかしこのような添加材は溶解度の問題を解決するが、逆に一定の化学結合を持つゲル体の形成を得るのを困難にする様である。それ故、ともすれば有機塩の熱分解と同様に、酸化イットリウムや炭酸バリウムなどの単体が生成し、それらの反応によって超電導相が生成される。このとき、完全な炭酸バリウムの反応は、たとえ液相法により得られた超微粒子であっても、800°C以上の温度が要求される。また炭酸バリウムが粒界に残留した場合、その量が微量であっても臨界電流には、大きな影響をおよぼす⁵⁾。それ故、固相反応法と同程度の焼成温度が必要であった^{6) 7) 8) 9)}。

本研究ではゾルーゲル法による超電導体の合成の第一段階として、出発物質の選択と熱処理を制御することによって、酸化イットリウムや炭酸バリウムなどの単体を生成させることなく超電導体 (1 2 3) 複合酸化物単相の低温合成を目標に行なった。

2. 実験方法

Figure 1 に試料の調製の模式図を示す。

Y, Ba, の金属アルコキシドをそれぞれキシレン及びエタノールに溶解させ、 N_2 気流中で混合した。十分に混合した後、エタノールに溶解させた Cu の硝酸塩を加え、 60°C 、24 hrs., N_2 気流中で還流させた。その後、アルコールを蒸発させアモルファス超微粒子を形成した。こうして得られたアモルファス超微粒子をさらに 150°C で真空乾燥させ十分に残留硝酸を取り除く。次に $10^{-1} \sim 10^{-3}$ Pa 程度の真空で 10 h 仮焼し、 O_2 気流中 650°C で焼成し超電導超微粒子を得た。

また超電導特性を測定するため、アモルファス超微粒子をプレス形成したペレットを、粉末と同様に熱処理をした後、 O_2 気流中 500°C で 100 時間以上の焼鈍をほどこした。

こうして得られた Y 系超微粒子、及びペレットは X 線回折、SEM・TEM 観察、及び帯磁率等の測定を行なった。

3. 結果と考察

本方法によって得られた超微粒子の XRD パターンを Fig. 2 に示す。YBa₂Cu₃O₇ 単相のみの回折ピークとなっていることがわかる。

Fig. 3 には、得られた超電導超微粒子の TEM 写真を示す。Fig. 3 に見られるように、低温合成された微粒子の一次粒径は約 $0.05 \mu\text{m}$ 程度と極めて微細な粒子であったことがわかる。しかし、その表面積が非常に大きいため 650°C という低温にもかかわらず、ネック成長が生じ、また凝集していることがわかる。さらに、アモルファス超微粒子をプレス形成したペレットを熱処理をした後、 O_2 気流中 500°C で 100 時間以上の焼鈍を施した試料では、帯磁率測定により超電導転移を確認した。

今回出発物質に使用した金属塩で、特に注目すべきは硝酸銅である。硝酸銅の使用は、金属アルコキシドで期待できる金属-酸素-金属結合の完成を不可能にし、また硝酸銅の吸着水はゲル化反応の制御を極めて困難にする。しかしながらこの硝酸銅の使用は、次の様ないくつかの効果をもたらした。すなわち、硝酸銅は①容易にアルコールに溶かすことができ、添加材を用いずに高濃度の出発物質の形成を可能にした。また、適当な硝酸基の系内への導入は、②Ba の結合手を攻撃し硝酸塩を形成する。このとき形成される硝酸バリウムは、 550°C 程度の低温で分解し塩基性で非常に反応性の高い酸化バリウムを形成する⁸⁾。この効果により炭酸バリウムの形成を抑えることができた。

Fig.1 Process for the formation of superconducting powder.

このような効果の他にも、硝酸基を仲介してBaとCuに何らかの化学結合（配位結合やイオン結合等）が形成されたとも考えられるが、現時点ではいずれの効果もどのように作用したのかは不明である。

4. 結論

Y系超電導体の123単相がゾルーゲル法により650℃の低温で作製できた。作製した超電導微粒子は、一次粒径が約0.05 μm程度の均一な超微粒子であった。

本研究の結果は、均一な超電導体超微粒子による超電導厚膜やテープ化への実用化と、より理想的なゾルーゲル法によるさらなる低温合成の可能性と基板材料の選択性の拡張を示すものである。

本研究は次世代産業技術研究開発の一環としてNEDOから委託を受けて実施したものである。

Fig.2 X-ray diffraction pattern of 123 powder prepared at 650℃ for 20h

Fig.3 TEM image of 123 fine powder prepared at 650℃

＜参考文献＞

- 1) 平林：化学と工業、40〔12〕（1987）、64.
- 2) H. S. Horowitz, S. J. McLain, A. W. Sleight, J. D. Druliner, P. L. Gai, M. J. VanKavelaar, J. L. Wagner, B. D. Biggs and S. J. Poon : SCIENCE, 243(1989), 68.
- 3) C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich(ed.): Better Ceramics through Chemistry II. Elsevier, New York(1984); Mater. Res. Soc. Symposia Proc. vol. 73, Mater. Res. Soc., Pittsburgh (1986).
- 4) L. L. Hench and D. R. Ulrich(ed.): Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Wiley, New York, (1984).
- 5) B. Dunn, C. T. Chu, L. W. Zhou, J. R. Cooper and G. Gruner: Adv. Ceram. Mat., 2(1987), 343.
- 6) 増田、建石：粉体および粉末冶金、35（1988）、865.
- 7) M. J. Cima, R. Chiu and W. E. Rhine: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 99(1988), 241.
- 8) T. Monde, H. Kozuka and S. Saka: Chem. Lett., (1988), 287.
- 9) M. Tatsumisago, H. Sato and T. Minami: Chemistry Express, 3〔5〕(1988), 311.
- 10) 成、高橋、大矢、高橋、中川、中村、齋藤：日本セラミックス協会学術論文誌、97〔10〕（1989）、1039.