研 究

ソフト化学法による $\text{La}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ の合成と電気化学的酸素ドーピング

吉川 信一, 田谷 典子, 金丸 文一

大阪大学産業科学研究所, 〒567 茨木市美穂ヶ丘8-1.

Preparation and Electrochemical Oxygen-doping for $\text{La}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ by Soft Chemical Route

Shinichi Kikkawa, Noriko Taya and Fumikazu Kanamaru

ISIR, Osaka University, Mihogaoka 8-1, Ibaraki 567.

Received September 25, 1996

SYNOPSIS

Preparation and oxygen doping of $\text{La}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ were investigated by applying soft chemical methods. Mixed aqueous solution of La, Ca and Cu acetates was titrated with tartaric acid aqueous solution. $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($n=2$) could be obtained by firing the coprecipitates even at 800°C because of their homogeneously mixed state in the precipitates although the same compound had been prepared above 1000°C by solid state reaction. Both $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($n=3$) and $\text{La}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{14}$ ($n=4$) could be firstly obtained at 700°C in the similar preparation method under ambient pressure. They were not stable above 800°C to decompose into mixtures of $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ and small amount of other compounds. Porous sintered body of $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ with relative density of about 15% was obtained by this preparation method. It could be effectively oxygen-doped by electrochemical method. The product showed a presence of superconducting phase with T_c around 30K.

KEY WORDS

soft chemistry, electrochemical oxygen-doping, $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $\text{La}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{14}$

1 緒 言

一般式 $\text{La}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ で表現される Ruddlesden-Popper 相に属する銅酸化物のうち, La_2CuO_4 ($n=1$) および $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($n=2$) の結晶構造は, $n=1$ では K_2NiF_4 型, $n=2$ では酸素欠損ダブルペロブスカイト層 CaCuO_2 と岩塩型 La_2O_3 層が積層したものと見なせる。これらの銅酸化物は通常, 原料混合物を 1000°C 付近の温度で焼成して合成したのちに, 酸素雰囲気中で加熱処理して過剰酸素を導入してホールドーピングすることによって超伝導化する^{1, 2)}。超伝導体を含む無機化合物は, 通常このように古くから行われている固相法によって合成される。

この合成手法においては, 出発原料が原子オーダーで充分に混合する相互拡散のプロセスが反応の律速過程である。固体中における拡散を促進するためには, 反応温度を高めることが有効である。しかし高温の反応条件下においては, 準安定な化合物は熱力学的な安定相に相分離して分解してしまったり, 酸素分圧が低いために酸素を有効にドーピングできないなどの問題点がある。多種類の構成元素からなり, 長い積層間隔をもつ層状化合物は一般的に高温条件下において安定ではない。比較的温和な反応条件下において無機化合物を合成できるソフト化学プロセスが普及し始めている。こ

のうち溶液法では、例えば Ba^{2+} と Ti^{4+} を 1 : 1 のモル比で含む $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を水溶液中にて合成したのちに焼成すると 300°C の低い焼成温度でも BaTiO_3 の得られる事が知られ⁹⁾、原料混合の均一性の重要さがわかる。さらにこのような共沈法やゾルゲル法などの溶液法におけるプリカーサーの利用、層状の骨格構造を生かしたまま様々な層状やトンネル状などの結晶構造中にポアをもつ新化合物を合成するインタカレーション法¹⁰⁾や、電気化学的にリチウムや酸素などを結晶構造中に挿入する合成法^{8, 11)}などのソフト化学プロセスが注目されている。 La_2CuO_4 については電気化学的に酸素ドーブでき、超伝導化すると報告されている⁹⁾。しかしその他の銅酸化物については、電気化学的な酸素ドーブおよびそれによる超伝導化に関する成功例の報告はない。

上記の $\text{La}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ で表される銅酸化物の結晶構造は、 $n \geq 2$ 以上の範囲において n 数が増すにつれて酸素欠損ダブルペロブスカイト層 CaCuO_2 が一枚ずつさらに積み重なって、次第にいわゆる無限層構造を形成し岩塩型 La_2O_3 層と交互に積層したものと見なせる。Sr-Ca-Cu-O系において高酸素圧を封じ込めた5GPa程度の高圧合成を 930°C に行うと、 $n=2, 3, 4$ に相当する化合物が積層方向に入り乱れて積層した構造の生成物が得られ、 $T_c(\text{onset})=70 \sim 80\text{K}$ の超伝導性を示すと言われている¹²⁾。またLa-Ca-Cu-O系についても6GPaの高圧合成によって $n=3$ の化合物が得られたとの報告がある¹³⁾。しかしその生成は極めて微妙であり、 750°C 付近の狭い温度範囲より急冷することが重要である。これまでに $\text{La}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ において $n \geq 3$ 以上の化合物が、常圧下で単一相として生成したという報告はない。

本研究では各金属酢酸塩の混合水溶液に酒石酸水溶液を添加した後、乾燥して焼成するソフト化学法によって、 $\text{La}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ を合成し、さらに電気化学的に酸素ドーブできる可能性について調べたので報告する。

2 実験方法

La, Ca, Cu の各酢酸塩水溶液を全金属イオンの濃度で 0.01 モルとなるように所定のモル比で混合した 50 ml の水溶液に、0.0005 モル濃度の酒石酸水溶液約 4~5 ml を攪拌しながら滴下して、金属イオンを共沈させた。約 80°C の浴中にて攪拌しながら加熱熟成して、蒸発乾固したのちにさらに乳鉢にて粉碎混合した。これを錠剤に成形したのち白金箔を敷いたアルミナボートに載せ

て、大気中にて $800, 900, 1000, 1075^\circ\text{C}$ の各温度で 20 時間焼成した。比較のために La_2O_3 , CaCO_3 , CuO の混合物についても同様に固相反応させた。

さらに電気化学的な酸化による酸素ドーブを、上記の共沈法を利用した合成法によって作製した La_2CuO_4 および $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の直径 10 mm, 厚さ 1 mm の錠剤について検討した。Ag/AgCl を参照極、白金を対極とし、1N の KOH 水溶液中に、各試料錠剤の片方の端面だけが接するようにした試料極を浸して、電位を $-300 \sim 1300\text{mV}$ の範囲において 10mV/s の速度で掃引してサイクリックボルタモグラムを求めた。その後定電位電解して酸素ドーブを行った。

試料の結晶構造については、(株)リガク製 Rota flex-Rint システムを用いて、単色化した $\text{Cu-K}\alpha$ 線によって調べた。格子定数は Si を内部標準として測定した。電気抵抗の測定は、得られた試料の錠剤について 4 端子法によって、100 mA の定電流を流しながら、室温から 4.2K の温度範囲について行った。また (株)ホクサンの SQUID 帯磁率測定装置 HSM-D にて磁気測定を行った。

3 実験結果および考察

3.1 ソフト化学法による $\text{La}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ の合成

原料組成を $n=2$ の化学組成に調製して、ソフト化学法および固相法によって合成した試料について粉末 X 線回折法によって比較した。固相法による合成では、反応温度 800°C では La_2CuO_4 が主生成物であり、 La_2O_3 を始めとして La-Ca-O 系の様々な不純物が少量ずつ含まれる不均質な状態であり、 $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ は全く生成していなかった。反応温度が高くなるに連れて試料の均質性は増し、 1075°C にてほぼ単一相の $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ が得られた。これに対して金属酢酸塩水溶液の混合物から出発したソフト化学法では、 800°C でも既に $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ が主生成物であり、わずかに La_2CuO_4 などが含まれていた。ソフト化学法では原料混合の均一性が高いために、反応温度が著しく低温化することがわかった。

次に原料組成を $n=3$ の化学組成に調製して、ソフト化学法によって合成した、 700°C で焼成した生成物の粉末 X 線回折図には、上記の岩塩型 La_2O_3 層と無限層が積層した $n=3$ の場合である $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ に関する結晶構造モデルに対する X 線回折のシュミレーションと良く対応する成分が、Fig. 1 に示すように少量の La_2CuO_4 および微量の $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ とともに存在していた。回折角 $2\theta < 20^\circ$ の領域における回折線の強度がシュミレーションに比べて著しく弱い、これは回折装置の発散および散

Fig.1 Calculated X-ray diffraction pattern of $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ with the postulated crystal structure (a) and observed X-ray diffraction pattern of the soft chemical product from starting composition with $n=3$ (b). Square, double and single circles represent the diffraction lines assigned to $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, La_2CuO_4 and $\text{La}_2\text{CaCu}_3\text{O}_8$, respectively.

乱スリットをそれぞれ 1° , 受光スリットを 0.3mm のままで, 全 2θ 角度範囲について測定したためである。しかし焼成温度を 800°C に上げると $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ は完全に分解し, $\text{La}_2\text{CaCu}_3\text{O}_8$ が主生成物であった。このことから $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ は準安定相であると思われ, 固相反応では 800°C 以上の高い反応温度を要するために, これまで得られていなかったのではないかと考えられる。また原料組成を $n=4$ の化学組成とした場合にも, $n=3$ の場合と同様に 700°C では $n=4$ に相当する $\text{La}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10}$ が得られたが, 800°C では $\text{La}_2\text{CaCu}_3\text{O}_8$ に分解した。

3.2 電気化学的な酸素ドーブ

La_2CuO_4 についてはソフト化学法にて 800°C にて合成したのち, さらに 1000°C で24時間焼成して試料極用の焼結体錠剤を作製した。 $\text{La}_2\text{CaCu}_3\text{O}_8$ については共沈析

出物をそのまま錠剤に成形し, 800°C で焼成して得た多孔性焼結体を試料極とした。焼成中に有機成分が酸化されて揮発したために, その相対密度はわずかに約15%程度の脆い多孔体であった。

サイクリックボルタモグラムの La_2CuO_4 について書いたところ, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+} + e^-$ に対応する酸化電流ピークのプラトーが 500mV 付近にあった。既報⁹⁾では参照極 $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH}$ ($E' = 0.098\text{V}$) に対して $200 \sim 800\text{mV}$ の電位範囲に酸化電流ピークが認められており, 本研究では Ag/AgCl ($E' = 0.222\text{V}$) 参照極を用いているためにその差の分だけ電位軸はシフトしていた⁹⁾。その後 $450 \sim 650\text{mV}$ の電位範囲にて, 40時間かけて 112 クーロンの電気量を流して定電位にて電解酸化した。なお用いた試料の重量は 112mg であった。電解酸化後の試料極の表面を掻き取

って粉末X線回折を行うと、酸化前と同様に斜方晶であった。格子定数は $a=0.5352(1)$, $b=0.5396(1)$, $c=1.314(1)\text{nm}$ であり、酸化前の $a=0.5353(1)$, $b=0.5392(1)$, $c=1.312(1)\text{nm}$ と比べて、既報と同様に斜方晶歪みが増す方向へ a および b 軸はわずかに変化し、 c 軸は伸びていた⁹⁾。電気抵抗の温度変化を測定すると、電解前には半導体であり反強磁性転移に相当する40K付近で最大の抵抗値を示したのち温度の低下とともに次第に減少したのに対して、電解酸化後には室温における抵抗値が電解前の半分程度にまで減少して金属的な温度変化の振る舞いをし、40K付近から超伝導に転移したのち25K以下では零抵抗であった。この超伝導転移は磁気測定でも確認された。

$\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ についてはFig. 2のサイクリックボルタモグラムに示すように、150~530mV付近の大きな酸化電流ピークおよび530~650mV付近に小さな酸化電流ピークが観測された。これらの電位はいずれも試料極の表面における $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+} + e^-$ に対応する酸化または酸素が発生し始める値に相当する。酸化電流ピークが二つ観測された理由については、電極試料の不均質性などにも考えられるが現状では明らかではない。また試料極が大変多孔質になっており電解による酸化反応が進行し易いためか、流れる電流量は上記の La_2CuO_4 の場合よりも約1桁大きかった。電解酸化前後の試料について粉末X線回折を測定すると、いずれも正方晶であり、格子定数は $a=0.3827(1)$, $c=1.932(2)\text{nm}$ から、酸化によって $a=0.3827(1)$, $c=1.956(2)\text{nm}$ にわずかに変化していた。この c 軸長の膨張は La_2CuO_4 において見られた酸

Fig. 2 Cyclic voltammogram of porous $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

Fig. 3 Temperature dependence of electrical resistivity for the electrochemically oxygen-doped porous $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

化に伴う変化の傾向と対応している。電気抵抗の温度変化を測定すると、酸化前には単純な半導体であったが、電解酸化後の試料はFig. 3に示すように30K付近に試料が部分的に超伝導化したことに対応すると思われる温度変化の異常が見られた。磁気測定においても常磁性成分の異常が30K付近から現れ、20K付近に極大が見られた。常磁性成分による寄与が大きく、磁化率測定だけでは超伝導と断定できない。しかし電気抵抗の温度変化にも対応する変化が現れており、試料の一部分は有効に酸化されて超伝導化したと考えられる。 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ から合成し、1気圧の酸素気流中にて酸化して得られた $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_8$ については、 $T_c(\text{on})=60\text{K}$ と報告されている²⁾。しかし原料酸化物および炭酸塩から得た試料は、1気圧の酸素処理では $T_c(\text{on})=25\text{K}$ であり、1000気圧のHIP処理をして始めて $T_c(\text{on})=62\text{K}$ になると言われている¹⁰⁾。本研究において電解酸化された $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ も、1気圧下で酸素処理した程度にホールドーピングされているのではなかろうかと思われる。また超伝導転移が30K付近に見られ40K付近には何もなかったことから、Fig. 2のサイクリックボルタモグラムにおいて観測された二つの酸化電流ピークは、いずれも試料中に混在した可能性のある La_2CuO_4 ($T_c(\text{on})=40\text{K}$)の酸化によるものではないと考えられる。

4 まとめ

ソフト化学法による $\text{La}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ の合成を試みた。金属酢酸塩の混合水溶液に酒石酸水溶液を加えて共沈した析出物を焼成すると、固相法で合成するよりもはるかに低い 800°C にて $n=2$ に相当する $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ が得られた。また常圧下では合成がこれまで報告されていない熱力学的に準安定な $\text{La}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_3\text{O}_8$ ($n=3$) および $\text{La}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_4\text{O}_{10}$ ($n=4$) が、同様の合成法で 700°C において生成する可能性が見い出された。さらにこの合成法によって相対密度が極めて小さな $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の多孔質体 が得られ、これを電解酸化すると酸素ドーピングされて超伝導化する事がわかった。

文 献

- 1) C. P. Poole, Jr., T. Datta and H. A. Farach: Copper Oxide Superconductors, John Wiley & Sons, (1988) など.
- 2) R. J. Cava, A. Santoro, J. J. Krajewski, R. M. Fleming, J. V. Waszczak, W. F. Peck Jr. and P. Marsh: Physica **C172** (1990) 138 など.
- 3) 柳田博明, 永井正幸: セラミックスの科学 第2版 (1993) 121, 技報堂出版.
- 4) 吉川信一: 化学と工業 **38** (1985) 914.
- 5) M. S. Whittingham: Prog. Solid St. Chem. **12** (1978) 41 など.
- 6) J. Grenier, A. Wattiaux, N. Lagueyte, J. C. Park, E. Marquestaut, J. Etourneau and M. Pouchard: Physica **C173** (1991) 139.
- 7) S. Adachi, H. Yamauchi, A. Tanaka and N. Mori: Physica **C212** (1993) 164.
- 8) A. M. Guloy, B. A. Scott and R. A. Figat: J. Solid State Chem. **113** (1994) 54.
- 9) 電気化学協会編: 電気化学便覧 第4版 (1985) 77, 丸善.
- 10) T. Sakurai, T. Yamashita, H. Yamauchi and S. Tanaka: J. Appl. Phys. **69** (1991) 3190.