研究論文

高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の自発的重合開始活性を用いた PMMA との複合材料

辰巳 正和*, 三木 明子*, 矢野 将文*

(2001 年 9 月 20 日受付)

Composite Resin with Polymethyl Methacrylate Using the Spontaneous Polymerization Activity of Superconductor

Masakazu TATSUMI,* Akiko MIKI* and Masafumi YANO*

(Received September 20, 2001)

In this report the spontaneous polymerization of vinyl monomer using the superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ was studied. It is known that superconducting characters of this material is influenced by conditions of oxidation in the synthetic process. Although the superconductivity transition temperature, T_c of fully oxidized $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y7) is about 90K, this material is transferred to a semiconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (Y6) with tetragonal structure upon reduction at high temperature and under low oxygen pressure. The Y7 could be dispersed in the polymerization of methyl methacrylate (MMA), but not for the Y6. Thus the PMMA with the powder of Y7 was composed. The process of the polymerization is the free radical chain reaction. The composite resin itself is an insulator, but the T_c is observed by the measurement of alternating current susceptibility. The T_c of the superconductor in the matrix resin is almost similar to that of as-sintered. The superconductor in the composite resin has water proofness and thermostability.

1. 緒 言

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は高温酸化物超伝導体の中では最も良く研究された物質である¹⁻⁵⁾。この物質の構造の特徴は、銅のサイトに Cu(1) と Cu(2) の 2 種類が存在することである。その中で Cu(1)-O 面上の酸素の量 ($7-\delta$) は $0 < \delta < 1$ の範囲で変化することが知られている。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y7) の構造は斜方晶⁶⁾であるが、酸素欠損量が $\delta=1$ の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (Y6) では正方晶⁷⁾の構造となる。この酸素の量によって超伝導特性も大きく影響され、Y7 の超伝導転移温度 (T_c) は 90 K 級であるが、酸素欠損量が大きくなると超伝導特性が損なわれていく^{8,9)}。

Y 系酸化物超伝導体の酸素欠損量は温度と酸素分圧に依存する。高温かつ低酸素分圧では δ がほぼ 1 となり、Cu(1)-O 面上の O はほとんどが解離している^{10,11)}。このように、斜方晶では Cu(1) サイトの酸素による配位

数は 4 であるが⁶⁾、酸素欠損量が $\delta=1$ になると酸素による配位数は 2 となる⁷⁾。一方、Cu(2) サイトの酸素による配位数は 5 で、 δ に依存しない。このような酸素の量変化にともなって、この結晶中の Cu の平均原子価の値は約 2.3 から 1.8 までの範囲で変化する。十分に酸化されたこの Y 系超伝導体は Cu の平均原子価が大きい斜方晶の結晶構造を有する。すなわち、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の超伝導キャリアの濃度は結晶の酸化状態に依存する¹²⁾。このように Y 系銅酸化物超伝導体の物理は深く理解されているが、化学的性質についてはほとんど明らかにされていない。この物質の酸素欠損量と化学反応性は興味ある問題で、例えば、酸化状態と触媒活性のような関係が明らかになれば、酸化物超伝導体の物性もより明確になると思われる。

本報では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ がビニルモノマーの重合を自発的に開始する活性を有することを見いだした。この重合活性には酸素欠損量に依存したモノマー選択性が認められた。すなわち、Y7 はメタクリル酸メチル (MMA) を、Y6 はスチレンを選択的に重合を開始させた。なお、ここでは試料の構造を斜方晶系と正方晶系とに区別する

* 関西大学工学部 (564-0073 大阪府吹田市山手町 3-3-35)

Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho, Suita, Osaka 564-0073, Japan

Fig. 1 XRD profiles of the orthorhombic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and the tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

ため、Y7 の表記を用いるが、この酸素量 7 は十分酸化させたという意味であって、実際は後で述べるように約 6.95 である。さらに、Y7 による MMA の重合では、重合過程において、反応系に添加した超伝導体の粉末粒子がガラス状の生成ポリマー内に取り込まれる様子が実際に目視でき、反応終了後には、超伝導体試料は反応容器の形状に成形された PMMA マトリックス内にコンポジット化された。このように PMMA のような熱可塑性樹脂によるコンポジット化は、酸化物超伝導体への加工性の付与や耐水性の向上などが期待できる。

2. 実験

2.1 Y 系超伝導体の合成

出発原料粉は純度 99.9% の Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO 粉末を使用し、化学組成比 $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 2 : 3$ の割合で粉碎混合したものを用いた。

超伝導体 Y7 は、出発原料粉を大気中、 900°C で 24 h 仮焼 (900°C , 24 h) した後、粉碎してペレット状に成形し、酸素気流中 (300 ml/min), 930°C で 24 h 焼結、続けて酸素気流中、 550°C で 48 時間アニール処理して得た。一方、半導体 Y6 は、同一仮焼粉から成形したペレットを低酸素分圧下 (10~20 Torr), 800°C で 24 h 焼結して得た。これら生成物の構造は粉末 XRD で同定し、また超伝導特性は直流抵抗率および交流磁化率の測定 (300~80 K) から評価した。得られた焼結体の酸素含量 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の $7-\delta$ 値) はヨードメトリーにより決定した。

Fig. 2 Temperature dependence curves of resistivity and a.c. susceptibility of the superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

2.2 Y 系超伝導体によるビニル重合

ビニルモノマーの MMA とスチレンはそれぞれ重合禁止剤を取り除いた後、いずれも蒸留によって精製した。ビニル重合は封管法を用いて行った。粉碎した Y 系超伝導体の粉末を所定量仕込んだ封管中に、モノマーを脱気封入して静置下、 40°C で反応させた。

3. 結果および考察

3.1 Y 系超伝導体の合成

合成した超伝導 Y7 と半導体 Y6 の粉末 XRD のパターンを Fig. 1 に示す。この XRD の結果から、得られた物質はいずれもほぼ単一相であることがわかった。なお、Y7 の格子定数は、 $a=3.8258\text{Å}$, $b=3.8862\text{Å}$, $c=11.667\text{Å}$ の斜方晶系で、Y6 は、 $a=3.8604\text{Å}$, $c=11.873\text{Å}$ の正方晶系の結晶構造を有することがわかった。ここで得られたこれら結晶の格子定数値はそれぞれの文献値とほぼ一致した^{6,7,13,14}。また、ヨードメトリーで求めた両 Y 系焼結体の酸素含量 ($7-\delta$ 値) は、超伝導体が 6.95 で、半導体が 6.0 であった。

Y7 および Y6 バルク体の交流磁化率測定と直流抵抗率測定の結果を Fig. 2 と Fig. 3 に示す。これらの温度依存曲線が示すように、Y7 では 90 K 付近で超伝導転移にともなう磁化率の急激な変化が観察され、89.3 K 以下でゼロ抵抗を示すことがわかった。一方、Y6 の抵抗率は低温側で次第に大きくなる半導体的な挙動を示し、また磁化率の変化によるシグナルは 80 K までの測定範囲では観察されなかった。以下では、これら両焼結体の粉末試料による MMA とスチレンに対する重合活性を検討した。

Fig. 3 Temperature dependence curves of resistivity and a.c. susceptibility of the semiconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

Fig. 4 Time dependence curves of the polymer yield for the polymerization of MMA and styrene by the superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

3.2 Y系超伝導体によるビニル重合

超伝導体 Y7 と半導体 Y6 をそれぞれ用い、MMA およびスチレンの重合を行った結果を Fig. 4 および 5 に示す。Fig. 4 はモノマー 2 ml に Y7 結晶粉末を 0.1 g 添加して得られたポリマーの重合率を示している。PMMA が高収率で生成するのに対し、ポリスチレンの生成量はわずかであった。このことから、超伝導体 Y7 は MMA に対して高い重合開始能を有することがわかった。一方、Y6 は、Fig. 5 に示すように、MMA に対する重合活性を全く示さず、低収率のポリスチレンを生成するのみであった。

これらの重合結果から、超伝導体 Y7 は MMA に対して、半導体 Y6 はスチレンに対して、それぞれ選択性が異なる重合活性を示すことがわかった。このモノマー選択

Fig. 5 Relationship between the polymer yield and amount of addition of the semiconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ for the polymerization of MMA and styrene.

性には、両超伝導体の酸化状態が関与していると推定されるが、重合開始ラジカル種の生成機構が不明であり、さらに検討する必要があると思われる。

これら Y 系粉末試料によるビニル重合はいずれもラジカル重合禁止剤（ヒドロキノン）を重合溶液に添加すると、ポリマーを生成しなかった。このことから、この重合系はラジカル連鎖成長反応であると考えられる。重合反応の成長活性種は MMA とスチレンとの共重合から得られる共重合組成曲線（モノマーの仕込み組成と生成ポリマー組成との関係）を基にして判断することができる。共重合における成長反応は次の 4 つの素反応から組み立てられている。

ここではモノマーの MMA を M_1 、スチレンを M_2 で表す。また、*印を付けた化学種は活性成長鎖であって、例えば、 M_1^* は MMA から生じた活性成長鎖を意味する。それぞれの反応速度定数を k_{11} , k_{12} , k_{21} , および k_{22} とし、それら速度定数の比である $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$ をモノマー反応性比と呼ぶ。ラジカル重合では、 r_1 と r_2 の積は 1 に等しいか 1 より小さいのが一般的である。また、ラジカル開始剤、アゾビスイソブチロニトリルによる MMA とスチレンと共重合におけるモノマー反応性比は $r_1 = 0.46$, $r_2 = 0.57$ であることが知られている¹⁵⁾。そこで、これら Y 系粉末試料による MMA とスチレンと

Fig. 6 Content in % of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ distributed in the PMMA composite resin. The average content calculated from the conversion of MMA is 39.8%.

Fig. 7 SEM photograph in a section of the PMMA composite resin. Content of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ measured in the thermogravimetric analysis of this cross section is 30.8%.

の共重合を行い、生成ポリマーの共重合組成曲線からモノマー反応性比を算出した。その結果、Y7では $r_1=0.47$, $r_2=0.50$, また、Y6では $r_1=0.48$, $r_2=0.51$ となり、これら重合系の成長活性種はいずれもラジカルであると推定された。なお、生成ポリマーの組成は試料の元素分析値から算出した。

3.3 コンポジットレジン

Y7によって生成したPMMAは、Fig. 6に示すように、コンポジット化されたものであった。このコンポジット化された試料はベンゼン、アセトン、クロロホルムなどの溶媒に不溶なゲルであった。一方、Y6によるスチレンの重合によって得られたポリマーは、Y6の粉末部とガラス状の生成ポリマー部が識別することができ、また、生成ポリマーのほとんどがベンゼン溶媒に可溶であった。

そこで、Y7によって生じたPMMAコンポジットについて検討した。Fig. 6に示す写真は0.1gのY7で0.2mlのMMAを40°C、70hの重合でコンポジット化した試料である。このレジン中のY7成分に相当する銅酸化物含量は熱重量分析の測定から求めた。熱重量分析は差動型示差熱天秤（理学電機、TAS200TG-DTA）を用い、空気流通下（100 ml/min）、室温から500°Cまで昇温（速度5°C/min）して測定した。得られた熱重量曲線から、約300~400°Cの範囲においてPMMAの熱分解にともなう重量減少が観察され、それ以上の温度では重量変化が認められなかった。Fig. 6で示すように、コンポジット試料から5カ所の部位を切り取り、空气中、500°Cまで昇

温したときに残存する酸化物の質量を測定し、マトリックス中に含まれているY7含量を求めた。なお、熱分析後、回収した試料が処理前のY7と同一物であることをXRDにより確認した。Fig. 6に示すY7含量の値から、超伝導体の結晶粒子はレジン中に広く分散していることがわかった。なお、PMMA生成量から算出した添加した超伝導体の平均含量は39.8%である。しかし、その分布はコンポジット化したときの封管底部にあたる付近が最も大きく、上部へ移るにしたがって減少する傾向が観察された。このような分布の傾斜は超伝導体とMMAの比重の大きな差が反映していると思われる。しかしながら、仕込み段階で封管底部にあった超伝導体の粒子がレジン試料の最上部にも存在することから、また、超伝導体の黒色部位が次第に膨張する様子が目視されたことから、添加した超伝導体粉末はPMMAの生成とともにマトリックス内に分散されながら取り込まれていると考えられる。このマトリックス内での分散度合は仕込み条件によって多少の影響を受けたが、同一仕込み条件で同一形状の反応容器を用いた場合には再現性が認められた。

PMMAの重合速度が、Fig. 4に示すように、反応時間とともに次第に加速されたのは、超伝導体粉末が生成PMMA内に取り込まれるにしたがって、重合活性を有する結晶粒子がさらにマトリックス内に広く分散されたためと考えられる。生成PMMAが溶媒に不溶なゲルであったことから、超伝導体の結晶粒子の表面でMMAの開始種が形成されていると推定される。この生成ポリマ

Fig. 8 Temperature dependence curves of the a.c. susceptibility of PMMA composite resin. Numerical value in this figure shows the content of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in the resin.

ーによって開始能を有する結晶がより広く分散されるごとに、重合の開始ラジカルはより多く生成される。その結果、系の成長ラジカル濃度が上昇し、重合速度は次第に加速されたと考えられる。Fig. 7はコンポジット化された樹脂の中央部分を切断して観察したSEM写真である。PMMAのマトリックス中に超伝導体粒子が塊状に偏ることなく、細かく分散しているのが認められた。

次に、マトリックス中のY7含有量が異なるPMMAコンポジット試料を合成し、その交流磁化率を測定した。このコンポジットの母体であるPMMAが絶縁体であるため、試料の抵抗率は $10^6 \Omega$ のオーダーであった。したがって、ここではコンポジット試料の超伝導特性は交流磁化率の測定から評価した。Fig. 8はY7含有量の異なるコンポジット試料および焼結バルク体について測定した交流磁化率の温度依存曲線である。Fig. 8に示すように、いずれのコンポジット試料でも、マトリックス中のY7は焼結バルク体とほぼ同じ温度で超伝導へ転移していることがわかった。ただ、転移温度以降の磁化率の変化量はバルク体に比べて著しく低下した。コンポジット試料では、多結晶粒子がマトリックス内に分散されているため、Y7粒子間の結合は切断された状態である。したがって、粒界は完全な弱結合状態であり、観察される磁化率の変化量は個々の粒子内を流れる超伝導電流によるもののみの和と考えられる。コンポジット試料の磁化率を含有されているY7の質量で規格化すると、試料

の磁化率-温度曲線はほぼ重なることがわかった。

最後に、コンポジット試料ではPMMAマトリックスによる防水効果が期待できる。Y7バルク体は水と反応して分解するが、コンポジット試料では、水中、室温で4日間放置しても超伝導特性が損なわれず、試料の磁化率曲線は処理前のそれとほぼ一致した。また、この試料は耐熱性も有しており、室素雰囲気下、 250°C で3時間熱処理しても、耐水試験の場合と同様、処理後の磁化率曲線に変化が認められなかった。

4. 結 言

Y系酸化物超伝導体によるMMAおよびスチレンに対する重合活性について検討した。その結果、高温超伝導体Y7はMMAの重合を自発的に開始することがわかった。生成した重合物はPMMAマトリックス内に超伝導体の結晶粒子が分散された複合材料であった。このコンポジット試料は、超伝導体の粒界が弱結合状態であるが、バルク体と同様に90 K以下の温度で超伝導状態を示した。一方、スチレンはY7によって重合反応を開始しなかった。しかしながら、このY7を高温、低酸素分圧下で処理して合成した半導体のY6はMMAに対する重合活性が消滅し、新たにスチレンに対する活性が上昇した。このY6によるスチレンの重合はコンポジットを形成しなかった。このようなモノマー選択性は、Y系超伝導体の酸化状態が重合の触媒活性を制御していることを示唆していると思われる。このモノマー選択性の詳細はさらに検討中である。また、マトリックス中のY7が耐水性と耐熱性を示したことから、このコンポジットは二次成形が可能な複合レジンとして利用できると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 恒藤敏彦, 小菅皓二, 上田 寛, 坂東尚周, 斉藤軍事, 岡田隆夫: 超伝導の化学と物理, 三共出版, 東京 (1990), p. 66.
- 2) M.K. Wu, J.R. Ashburn & C.J. Torng: *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 9 (1987), 908-912.
- 3) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, N. Watanabe, Y. Uchida & N. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 5 (1987), L649-L651.
- 4) P.M. Grant, R.B. Beyers, E.M. Engler, G. Lim, S. S.P. Parkin, M.L. Ramirez, V.Y. Lee, A. Nazzari, J.E. Vazquez & R.J. Savoy: *Phys. Rev.*, **B35**, 13 (1987), 7242-7244.
- 5) Y. LePage, W.R. McKinnon, J.M. Tarascon, L.H. Greene, G.W. Hull & D.M. Hwang: *Phys. Rev.*,

- B35**, 18 (1987), 7245-7248.
- 6) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida & N. Watanabe : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 7 (1987), L1214-L1217.
- 7) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida & N. Watanabe : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 7 (1987), L1193-L1196.
- 8) Y. Kubo, T. Yoshitake, J. Tabuchi, Y. Nakabayashi, A. Ochi, K. Utsumi, H. Igarashi & M. Yonezawa : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 5 (1987), L768-770.
- 9) B.W. Veal, A.P. Paulikas, H. You, H. Shi, Y. Fang & J.W. Downey : *Phys. Rev.*, **B42**, 10 (1990), 6305-6316.
- 10) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa & K. Fueki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 7 (1987), L1228-L1230.
- 11) J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hitterman, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang & M.S. Kleefisch : *Phys. Rev.*, **B36**, 7 (1987), 3608-3616.
- 12) F. Herman, R.V. Kasowski & W.Y. Hsu : *Phys. Rev.*, **B36**, 13 (1987), 6904-6914.
- 13) R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, D.W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J.P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak & G.P. Espinosa : *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 16 (1987), 1676-1679.
- 14) P.M. Grant, R.B. Beyers, E.M. Engler, G. Lim, S. S.P. Parkin, M.L. Ramirez, V.Y. Lee, A. Nazzal, J.E. Vazquez & R.J. Savoy : *Phys. Rev.*, **B35**, 13 (1987), 7242-7244.
- 15) 高分子学会高分子実験編集委員会編：高分子実験学 (第4巻)，付加重合・開環重合，共立出版 (1983)，pp. 80-103.