金属有機酸塩を出発物質とするゾル-ゲル法による

YBa₂Cu₃O_{7-x} 超伝導体の合成[†]

金 基 孫* 幸 塚 広 光* 作 花 清 夫**

Preparation of YBa₂Cu₃O_{7-x} Superconductor by Sol-Gel
Method Using Metal Carboxylates as Starting Materials

by

Jisun JIN*, Hiromitsu KOZUKA* and Sumio SAKKA**

Suppression of the bloating of the Y-Ba-Cu-O metal acetate gels during heating for the conversion of gel-to-superconducting oxide was attempted by three different approaches: the use of metal formates characterized with less numbers of carbon and hydrogen atoms in a molecule than corresponding metal acetates, the vacuum drying of the gel fiber before heating, and the reduction of the rate of heating of the acetate gel. Vigorous bloating was seen in metal formate gels as well in the temperature range where the copper formate complexes were decomposed, and thus the use of metal formates as the starting materials was not effective in suppressing the bloating. The vacuum drying of the gel was not effective either. On the other hand, the reduction in the rate of heating for gel-to-superconductor conversion was effective in suppressing vigorous bloating, leading to the formation of solid ceramic superconducting fibers with $T_c(\text{end})$ of 86.3 K.

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

1 緒 言

ゾル-ゲル法を高温超伝導体の作製に応用すると、均質度の高い焼結前駆体が得られ、また、コーティング膜やファイバーの作製が可能になる。そのため、酸化物超伝導体の実用化、デバイス化のための有望な方法として注目を集めている。¹⁾

Y-Ba-Cu-O 系^{2),3)}ならびに Bi-Sr-Ca-Cu-O 系⁴⁾超伝導体の作製には、金属アルコキシドや金属酢酸塩が原料として用いられるが、金属作製塩を原料とすると、ゾルが曳糸性を示すので、これを利用して超伝導ファイバーが作製できる。^{5),6)} 著者らは Y-Ba-Cu-O 系超伝導ファイバーをつくるために、pH を調整した金属酢酸塩の水溶液を濃縮して粘ちょうなゾルとし、これより紡糸したゲルファイバーを焼成してセラミックファイバーとした。しかし、熱処理過程でゲルファイバーの軟化と発泡がおこるため、セラミックファイバーは中空状のもろいものとなった。

本報告では、ファイバーの中空化を防ぐことを目的とし、(1) 出発物質を酢酸塩からギ酸塩に変えることによって、熱分解時に発生する気体の量を減少させる、(2) 酢酸塩ゾルから紡糸したゲルファイバーの真空乾

燥を行い、気体発生量を抑える、ならびに (3) ゲルファイバーの昇温速度を小さくし、熱分解をゆるやかに進行させるという 3 方法について検討したので結果を記す。

2 実験方法

2・1 ゲルの作製

金属酢酸塩を出発物質とするものについては、試薬特級の Y(CH₃COO)₃・4H₂O (三津和化学薬品製) 2.12 g, Ba(CH₃COO)₂ (和光純薬工業製) 3.20 g, Cu(CH₃COO)₂ (和光純薬工業製) 3.41 g をイオン交換水 100 ml にとかし、これにアンモニア水またはモノエタノールアミンおよび塩酸を加えて pH を調整した。ギ酸塩を出発物質とするものについては、Y(HCOO)₃・2H₂O (三津和化学薬品製) 1.73 g, Ba(HCOO)₂ (和光純薬工業製) 3.02 g, Cu(HCOO)₂・4H₂O (半井化学薬品製) 4.50 g をイオン交換水 100 ml にとかし、これにアンモニア水およびギ酸を加えて pH を調整した。試薬の秤量値は、モル比 Y : Ba : Cu が 1 : 2 : 3 となるように定めた。これらの溶液を 100 ml ビーカー中 60°C で濃縮乾固してゲルを得た。

† 原稿受理 平成 2 年 5 月 18 日 Received May 18, 1990

* 京都大学化学研究所 宇治市五ヶ庄, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji

** 正 会 員 京都大学化学研究所 宇治市五ヶ庄, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji

2・2 分析および測定

ゲル粉末について、理学電機製の示差熱天秤 Thermoflex TG8110 を用いて熱重量測定および示差熱分析を行なった。測定は空气中、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で行なった。

ゲル、ならびにゲルを種々の温度まで加熱して得られる生成物について $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した X 線回折により析出物の同定を行なった。加熱試料はゲルを電気炉中で $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 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-IIAX 線回折計を使用した。

焼成したファイバーの直流電気抵抗の温度変化を、チノ製超伝導評価装置を用いて、銀ペーストを電極とする四端子法によって測定した。測定電流は 1 mA とした。

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にガラス棒を浸したのち引き上げる方法で紡糸した。得られたゲルファイバーを坩堝上に橋渡ししたアルミナ棒に吊し、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。真空乾燥の効果を調べるために、ゲルファイバーを真空乾燥器中 150°C で 5 日間乾燥したのち電気炉中で 900°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、12 時間保持して、セラミックファイバーを作製した。また、低速昇温の効果を調べるために、室温より $5^\circ\text{C}/\text{h}$ ($0.0833^\circ\text{C}/\text{min}$) で 500°C まで昇温したのち $10^\circ\text{C}/\text{h}$ ($0.167^\circ\text{C}/\text{min}$) で 900°C まで加熱し、12 h 保持して、セラミックファイバーを作製した。

3 結 果

3・1 ゲルの生成範囲

酢酸塩水溶液およびギ酸塩水溶液について調べた出発溶液の pH 値と濃縮乾固物の性状の関係を Table I ~ III に示す。Table I に示すように、酢酸塩水溶液では、アンモニア水を加えて pH を 6 付近にした溶液のみから透明なゲルが生成する。pH が低い場合には、濃縮過程で $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が析出し、pH が高い場合には $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ が析出している。また、Table II に示すように、アンモニア水のかわりにモノエタノールアミンを使用した場合にも同様の pH 値の溶液からゲルが生成する。これにたいし、ギ酸塩水溶液ではゲルが生成する範囲はこれより広く、Table III に示すように、pH が 3.3 から 7.4 の範囲の溶液が濃縮によって透明なゲルが得られている。

3・2 ゲルの熱分解過程

ゲルおよび加熱試料の X 線回折結果を Table IV に示す。ゲルは、X 線回折パターン上に結晶特有のピークをもたず、非晶質であることがわかった。ゲルを

一定速度で昇温加熱すると、酢酸塩ゲル、ギ酸塩ゲルのどちらの場合にも、銅、バリウム、イットリウムがおのおの別個の化合物として析出する。すなわち、どちらの場合にも、銅は Cu および Cu_2O として、バリウムは $\text{Ba}(\text{OH})_2$ として、イットリウムは Y_2O_3 として析出し、さらに Cu および Cu_2O は酸化して CuO となり、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ は BaCO_3 に変化する。酢酸塩ゲルでは 450°C ですべての $\text{Ba}(\text{OH})_2$ が BaCO_3 に変化する

Table I. Appearance and products of the dried materials derived from metal acetate solutions of various initial pH values. Ammonia water or hydrochloric acid was added to the solutions.

Initial pH	Appearance and products
3.70	Precipitates
4.70	Precipitates
5.55	Transparent matrix with 40 vol % Precipitates, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5.95	Transparent matrix with small crystals, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
6.05	Transparent and amorphous
6.50	Precipitates, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$
6.86	Precipitates, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$
7.40	Precipitates
9.00	Precipitates

Table II. Appearance and products of the dried materials derived from metal acetate solutions of various initial pH values. Monoethanolamine was added to the solutions.

Initial pH	Appearance and products
5.60	Precipitates
5.80	Precipitates
5.90	Transparent and amorphous
6.00	Precipitates
6.05	Precipitates
6.15	Precipitates

Table III. Appearance and products of the dried materials derived from metal formate solutions of various initial pH values. Ammonia water or formic acid was added to the solutions.

Initial pH	Appearance and products
2.14	Precipitates
2.31	Precipitates
3.31	Transparent and amorphous
4.31	Transparent and amorphous
5.31	Transparent and amorphous
6.55	Transparent and amorphous
7.37	Transparent and amorphous
8.47	Precipitates
9.69	Precipitates

Table IV. Phases formed in the carboxylate gels heated at a rate of 5°C/min to various temperatures.

Temperature (°C)	Phases	
	Acetate gel	Formate gel
90	Amorphous	Amorphous
220	Cu, Cu ₂ O	
230		Cu, Cu ₂ O
240	Cu, Cu ₂ O	
300	Cu, Cu ₂ O, CuO, Ba(OH) ₂ , BaCO ₃	
340		
380	Cu, Cu ₂ O, CuO, Ba(OH) ₂ , BaCO ₃	
400		Cu, Cu ₂ O, CuO, Ba(OH) ₂
430	Cu ₂ O, CuO, BaCO ₃	
450	CuO, BaCO ₃ , Y ₂ O ₃	CuO, Ba(OH) ₂ , BaCO ₃
500		CuO, Ba(OH) ₂ , BaCO ₃ , Y ₂ O ₃
600	CuO, BaCO ₃ , Y ₂ O ₃	CuO, Ba(OH) ₂ , BaCO ₃ , Y ₂ O ₃
750	CuO, BaCO ₃ , Y ₂ O ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	CuO, BaCO ₃ , Y ₂ O ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}
910	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}

が、ギ酸塩ゲルでは 600°C まで Ba(OH)₂ が残留している。また、YBa₂Cu₃O_{7-x} は、CuO, BaCO₃, Y₂O₃ のあいだの反応によって 750°C 付近で生成することがわかる。

Fig. 1 に、ギ酸塩ゲルの示差熱分析曲線と熱重量分析曲線を示す。前報で報告したように、酢酸塩ゲルの熱重量分析曲線には、220°C までの緩やかな重量減少、ならびにそれぞれ 220°C, 330°C, 405°C から始まる

Fig. 1. Differential thermal analysis curve and thermogravimetric analysis curve of the formate gel.

比較的シャープな重量減少が見られた。一方、ギ酸塩ゲルでは、135°C までの緩やかな重量減少につづき、135°C からシャープな重量減少がおこり、つづいて 250°C および 450°C から緩やかな重量減少がおこる。酢酸塩ゲルの示差熱分析曲線には 242°C および 430°C に大きい発熱ピークが見られたが³⁾、ギ酸塩ゲルでは 144°C および 367°C に比較的大きい発熱ピーク、460°C および 545°C に小さい発熱ピークが認められる。

ギ酸塩ゲルの 135°C 以上の温度での 3 段階の重量減少は、酢酸塩ゲルの 220°C 以上の温度での 3 段階の重量減少³⁾と同様に、低温側から順に Cu および Cu₂O の析出, Ba(OH)₂ の析出, および Y₂O₃ の析出がおこる温度範囲に対応している。また、発熱は可燃性分解生成物の燃焼, ならびに分解生成物である CO₂ と Ba(OH)₂ の反応による BaCO₃ の生成に起因するものと理解される。

ギ酸塩ゲルの 135°C~180°C での急激な重量減少は、酢酸塩ゲルの 220°C~330°C での重量減少³⁾と同様に、軟化と発泡を伴うものであった。これは、Cu および Cu₂O が析出する温度域に合致する。

3・3 真空乾燥ならびに低速昇温によるファイバーの特性改善

150°C で真空乾燥を行なった酢酸塩ゲルファイバー, ならびにそのゲルファイバーを 5°C/min の速度で昇温して作製したセラミックファイバーの SEM 写真を, Fig. 2 と Fig. 3 に示す。比較のために、真空乾燥を行っていないゲルファイバーと、そのファイバーを熱処理して作製したセラミックファイバーの SEM 写真も示してある。これらの写真からわかるように、真空乾

(a) Dried at 150°C in a vacuum oven.

(b) As drawn.

Fig. 2. Scanning electron micrographs of the acetate gel fibers.

燥によって溶媒成分を揮発させると、ゲルファイバーの形状は円形の断面をもつものから偏平な断面をもつものに変化する。これを熱処理すると、真空乾燥を行わない場合と同様に、発泡によってファイバーは中空化した。

一方、Fig. 4 に示すように、酢酸塩ゲルファイバーを 500°C まで $0.0833^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 900°C まで $0.167^\circ\text{C}/\text{min}$ という低い速度で昇温して作製したファイバーは、円形の断面を保っており、中空であった。 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温加熱して得た直径 1 mm の中空ファイバーは、 $T_c(\text{end})$ が 73 K であり、しかも超伝導転移温度以上の温度では電気抵抗の温度変化は半導体的であった。これに対して、本実験で低速昇温によって作製した直径 1 mm のファ

Fig. 4. Scanning electron micrograph of a ceramic fiber obtained by heating an acetate gel fiber to 500°C at a rate of $0.0833^\circ\text{C}/\text{min}$, then to 900°C at a rate of $0.167^\circ\text{C}/\text{min}$ and kept there for 12 h.

Fig. 5. Temperature dependence of DC electrical resistance of the ceramic fiber of 1 mm in diameter obtained by heating an acetate gel fiber to 500°C at a rate of $0.0833^\circ\text{C}/\text{min}$, then to 900°C at a rate of $0.167^\circ\text{C}/\text{min}$ and kept there for 12 h.

(a) Derived from the gel fiber dried at 150°C in a vacuum oven. (b) Derived from the as drawn gel fiber.

Fig. 3. Scanning electron micrographs of the ceramic fibers obtained by heating acetate gel fibers at a rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ to 900°C and kept for 12 h.

イバーは、Fig. 5 に示すように室温から 90 K まで電気抵抗の変化をほとんど見せず、 $T_c(\text{end}) = 86.3\text{ K}$ の超伝導転移を示す。このことは中実化によってファイバーの超伝導特性が向上することを示している。

4 考 察

著者らはすでに、酢酸塩ゲルの赤外吸収スペクトルの測定結果に基づき、ゲル中のポリマーは、アルコキシドの加水分解・重合反応によって生じるゲルと違ってメタロキサン結合からなるものではなく、金属イオン間を酢酸アニオンが架橋したものから構成されることを明らかにしている³⁾。アンモニア水無添加の酢酸塩溶液からは、濃縮の過程で $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が析出する。この結晶は、Fig. 6 (a) に示すような銅の複核錯体が水素結合によって結合したものである⁷⁾。適量のアンモニアの導入によって、この結晶の析出が抑制されて非晶質ゲルが生成するのは、電子供与性のアンモニア分子が銅イオンに配位して $2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 錯体の形成を妨害し、連続的につながった金属イオン-酢酸イオン-金属イオン結合の形成を助けるためであると推察される。本実験により、この働きはアンモニアだけでなくモノエタノールアミンにもあることがわかった。一方、アンモニアの量が多すぎるばあいには、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ が析出する。

銅ギ酸塩の四水和物 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は、Fig. 6 (b) に示すように、 $=\text{Cu}(\text{OCHO})_2\text{Cu}=\text{}$ なる連続的な 1 次元鎖が水分子を介した水素結合によって結合したものである⁷⁾。このような 1 次元鎖が溶液の濃縮過程で結晶構造を作るために再配列するのは、酢酸銅のような複核錯体が整列するのとは比べて容易でないことが予想される。このことが、非晶質ゲルの生成を可能にする溶液の pH の範囲がギ酸塩水溶液の場合の方が広いこ

Fig. 6. Schematic illustration of the structure of the metal carboxylate crystals.

との原因となっているものと考えられる。

ギ酸塩ゲルの熱分解挙動は酢酸塩ゲルと類似しており、銅の錯体、バリウムの錯体、イットリウムの錯体が昇温過程でこの順に分解する。銅-有機酸アニオン対の熱分解によってゲルの骨格構造が破壊され、軟化と発泡がおこることも両系で共通している。このように、酢酸塩をギ酸塩でおきかえることによって、ゲルの軟化と発泡を抑えるのは困難であることがわかった。熱分解によって生成する二酸化炭素の量が少ないことは、より高い温度まで水酸化バリウムが炭酸バリウムに変化しないで残ることにのみ効果があった。

ゲルの軟化がゲル骨格を形成する化学結合の熱的な破壊に基づくものであるために、ゲルファイバーを真空乾燥して物理的に吸着した溶媒成分を除去しても、熱処理過程での軟化と発泡を抑えることができなかった。

しかしながら、昇温速度を小さくすると中実ファイバーを作ることができることがわかった。ゲルファイバーを加熱すると、 200°C 付近でゲルファイバーが軟化し、ほぼ同時に熱分解によってガスが発生するが、加熱速度が大きければ内部の気体が抜け切らないうちにファイバーの表面層が固化し、そのためファイバーは中空になる。これに対し、昇温速度が小さいと表面層が軟らかいうちに内部で発生する気体が充分ファイ

バー外に抜け出すためにファイバーは中実になると説明できる。

ファイバーが中実化することによって結晶粒子どうしの結合面積が増し、またファイバーの実質断面積が増大するため超伝導特性が改善されたものと考えられる。

5 結 論

種々の pH のギ酸塩水溶液を濃縮することによって $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超伝導体の前駆体ゲルを作製することを試みた。ギ酸塩水溶液では、酢酸塩水溶液よりも広い範囲の pH でゲルが生成した。ギ酸塩ゲルの熱分解挙動は酢酸塩ゲルのものと類似しており、銅の錯体、バリウムの錯体、イットリウムの錯体がこの順で分解することがわかった。また、銅の錯体が熱分解する際にゲルの軟化と発泡がおこることも共通していた。加熱前にゲルを長時間真空乾燥しても同様に発泡がおこった。しかし、ゲルファイバーを昇温する速度を充分小さくし、軟化した状態で気体の発生を完了させることによって、中実なファイバーが得られ、 $T_c(\text{end}) = 86.3\text{K}$ の超伝導転移が観測された。

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) および財団法人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なった。ここに謝意を表します。

(平成 2 年 4 月 20 日 第 50 回セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 幸塚広光, 作花済夫, 日本金属学会会報, **27**, 784 (1988).
- 2) H. Kozuka, T. Umeda, J. S. Jin, F. Miyaji and S. Sakka, J. Ceram. Soc. Jpn., **96**, 355 (1988).
- 3) 梅田 鉄, 幸塚広光, 作花済夫, 日本セラミックス協会 学術論文誌, **98**, 709 (1990).
- 4) H. Zhuang, H. Kozuka and S. Sakka, Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L1805 (1989).
- 5) S. Sakka, H. Kozuka and T. Umeda, J. Ceram. Soc. Jpn., **96**, 468 (1988).
- 6) T. Umeda, H. Kozuka and S. Sakka, Adv. Ceram. Mater., **3**, 520 (1988).
- 7) A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 4th ed. (1975) Oxford University Press, London