

銅酸化物 A-Cu-O (A:アルカリ土類金属)の低温合成法

学振科技特、産総研 長井 一郎

無限層化合物と呼ばれる正方晶 $ACuO_2$ (A=Sr, La...) やホモロガスシリーズ $ABa_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ (A=Hg, Cu...etc.) をはじめとする多くの新高温超伝導体が超高压合成法により発見されてきたが、実用面においてはデメリットも多く、数々の問題点が指摘されている。一方で、この超高压合成法にとってかわる物質探索を目的とした合成手段として、低温合成が注目されつつある。この低温合成により、従来では高压合成でなければ合成できなかった超伝導関連物質も Sr_2CuO_{3+y} をはじめとしていくつか報告されている。そこで、単一組成の結晶ゆえ異種原子が原子レベルで混合し、かつ、低温で脱水反応により分解しようという特徴をもつ複合金属水酸化物前駆体に着目し、新規前駆体 $Sr_{1-x}Ca_xCu(OH)_4 \cdot H_2O$ ($0 < x < 1$) および $(Sr_{1-x}Ba_x)_2Cu(OH)_6 \cdot H_2O$ ($0 < x < 1$) を合成することにより、高压相である $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ (無限層化合物) および $(Sr_{1-x}Ba_x)_2CuO_{3+y}$ の低温合成を試みた。

独自の合成ルートを新たに開発することにより、2種類のアルカリ金属イオンを有する新しい複合金属水酸化物前駆体 $Sr_{1-x}Ca_xCu(OH)_4 \cdot H_2O$ ($0 < x < 1$) および $(Sr_{1-x}Ba_x)_2Cu(OH)_6 \cdot H_2O$ ($0 < x < 1$) の合成に成功した。 $Sr_{1-x}Ca_xCu(OH)_4 \cdot H_2O$ ($0 < x < 1$) を低温焼成した結果、窒素および酸素気流中 500 °C にて、常圧相の $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ が、また、酸素気流中 600 °C にて、 $(Ca,Sr)_{1-y}CuO_2$ が得られたものの、いずれの場合も高压相の $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ (無限層化合物) は得られず、無限層化合物は $x \geq 0.9$ のみ、酸素気流中、1000 °C の高温焼成で得られた。 $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ (無限層化合物) における相安定性は、主として密度と原子配列の対称性に依存しているため複雑であり、この無限層化合物を常圧低温下で出現させられるかどうかは明言できないが、400 °C 以下の低温で出現したアモルファス相を結晶化させることができれば、この低温合成により無限層化合物が得られる可能性は残されているといえる。一方、 $(Sr_{1-x}Ba_x)_2Cu(OH)_6 \cdot H_2O$ ($0 < x < 1$) を低温焼成した結果、酸素および窒素気流中ともに 300-400 °C で結晶化が開始しており、400-600 °C という低温域で3種類の異なる酸素量 ($y \geq 0, \geq 0.1, \geq 0.3 - 0.5$) をもつ $(Sr, Ba)_2CuO_{3+y}$ が得られた。また、この化合物は、高 Ba 量、低温ほど高い Cu

価数をもつ傾向があることがわかった。一方、これらの試料はいずれも超伝導は示さなかった。これらは、c 軸長が ≈ 13.0 Å と短いため、完全な CuO_2 面が形成されていないと推測でき、これにより超伝導が出現しなかったものと考えられる。

さらに、Sr : Cu = 1 : 1 の場合について、我々が用いた複合金属水酸化物前駆体法と通常の固相反応法における前駆体の反応性について比較検討した結果 (図)、複合金属水酸化物前駆体法では、前駆体中の各元素が原子レベルで混合しているために低温においても前駆体の反応性が非常に高く、これにより複合酸化物の生成温度を著しく下げられることが実証できた。以上のことから、複合金属水酸化物前駆体法は複合酸化物の低温合成法として有望であることがわかった。

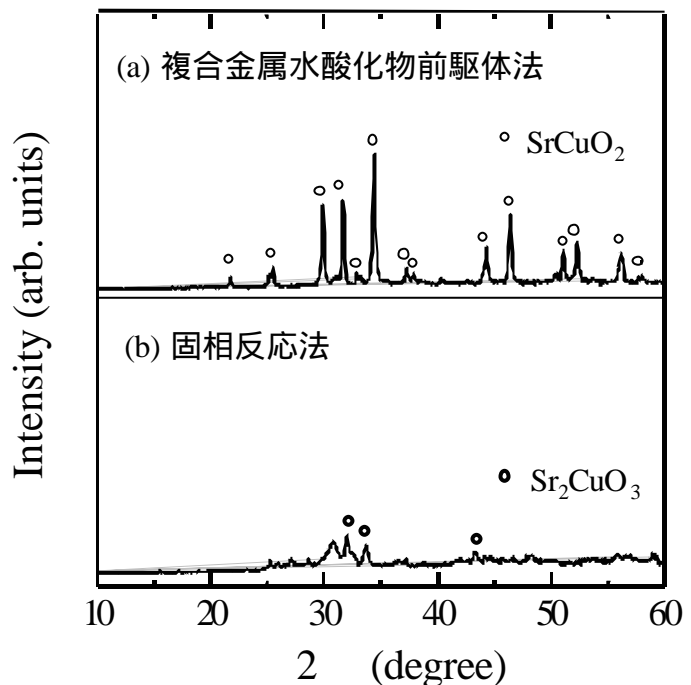


図. 複合金属水酸化物前駆体 $SrCu(OH)_4 \cdot H_2O$ および固相反応法の前駆体 ($Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ と $Cu(OH)_2$ を 1 : 1 のモル比で混ぜた混合粉末) を 窒素気流中、500 °C、12 時間焼成したのち得られた生成物の XRD パターン.