

イットリウム含有高温超伝導体のゾル-ゲル法による合成

京都大学化学研究所 作花 済夫

Yttrium-containing superconducting ceramics by sol-gel process

Sumio Sakka

Chemical Research Institute,
Kyoto University

1. はじめに

小松ら¹⁾および南ら²⁾が100K級のBi-Ca-Sr-Cu-O系の高温超伝導体をガラスの結晶化によってつくったことは、ニューガラスにとって重要なできごとである。超伝導という最高の機能を有する結晶化ガラスがニューガラスの仲間に加わったからである。このビスマス系の超伝導酸化物が出現するまでの約1年間多くの研究者が、全力を集中して研究した90K級のY-Ba-Cu-O系の高温超伝導体も非品質のゲルの状態を経てつくられる場合には、われわれの定義⁵⁾ではニューガラスとして取扱われるべきものである。

本講では、後者の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 高温超伝導セラミックスのゾル-ゲル法による合成について述べる。この高温超伝導体はレアアースのYを含んでいるので、本論文は「ニューガラスとレアアース」の特集の一つとして適当であるといえよう。

2. 高温超伝導体

超伝導体は電気抵抗がゼロで、磁力線を透さないというマイスナー効果を示す物質である。これらは、電子が電子対（クーパー対と呼ばれる）となって運動エネルギーを失うことなく物質中を伝わることによって量子効果が巨視的に現われる現

象である。

超伝導現象は1911年にKamerlingh-Onnesによって水銀について発見され、それ以来Pb, Nbなどの金属合金について超伝導が認められた。1973年から1980年代前半にかけては Li_2TiO_4 やBa(Pb, Bi) O_3 などの酸化物の超伝導体が発見されたが、これは注目すべきことである。後者の2つの超伝導体は酸化物であるため北沢宏教授らはセラミックス研究者の立場からこれをとり上げ、セラミックスとしても優れた材料をつくるべく努力を重ねた。しかし、これらの酸化物のTcは約13Kで、金属合金 Nb_3Sn の18Kや Nb_3Ge の23.6Kに及ばないため、酸化物に注目する研究者は少なかった。

1986年にBednorz and Müllerが $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ の組成をもち、Tcが30Kの高温超伝導体を発見して以来、この情勢は一変し、酸化物超伝導セラミックスが多数の人によって研究され、Table 1に示すようにいくつかの高温超伝導セラミックスがつくられた。

高温超伝導セラミックスには、Tcおよび臨界磁場 H_c は高いが、Fig. 1に示すように、臨界電流 J_c が、作製法にもよるが、一般に金属合金のそれにくらべて低いという欠点がある。また、Tcも作製法によってはその物質の最高値と思われる値に達

Table 1 高温超伝導セラミックス

組 成	Tc(K) の大体の値	年	研究者
$(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_{4-\delta}$	30	1986	Bednorz, Müller
$(\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08})_2\text{CuO}_{4-\delta}$	37	1986	田中ら
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	94	1987	Chuら
$\text{Bi Sr Ca Cu}_2\text{O}_x$	104	1988	前田ら
Tl-Ba-Ca-Cu-O	} 120 80	1988	

Table 2 Y Ba₂Cu₃O_{7-δ} を例とする高温超伝導セラミックスの問題点

問 題	説 明
均一な超伝導単一相の生成.	非超伝相が生成しやすいので均一相をつくりにくい.
相転移の存在.	超伝導相が低温安定なので高温での焼結は非超伝導相をつくる.
Cu ²⁺ のCu ³⁺ への酸化および酸素の導入.	緻密に焼結すると酸素が入りにくい.
緻密な組織への焼結.	高温で超伝導相の分解がおこるので焼結が困難.
気孔の発生.	酸素の出入りがあるので気孔が発生しやすい.

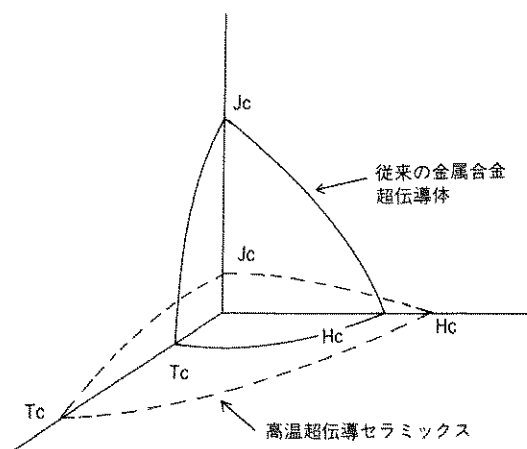


Fig. 1. 超伝導体の3種の超伝導臨界値
Tc: 臨界温度 Hc: 臨界磁場
Jc: 臨界電流

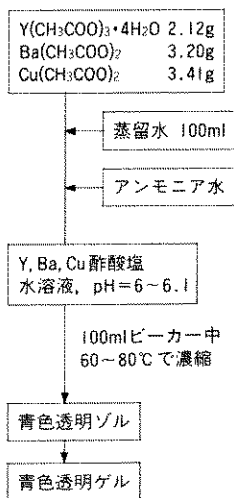


Fig. 2. 酢酸塩水溶液からのゲルの作製

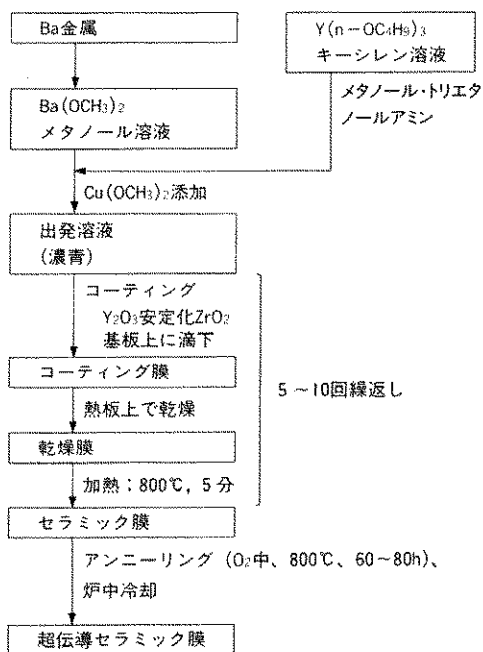


Fig. 5. 金属アルコキシドを用いる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 高温超伝導体膜の作製

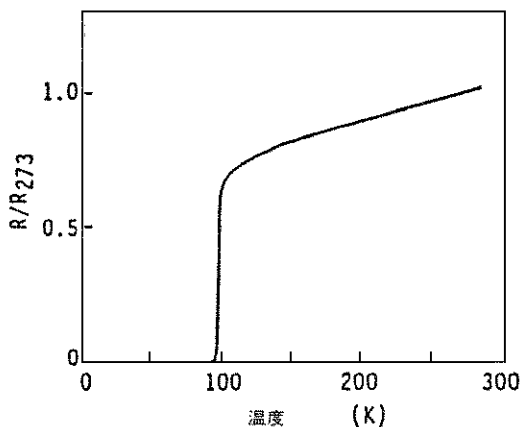


Fig. 3. ゾル-ゲル法によるゲル焼成体の抵抗-温度曲線。910℃で5h焼成したのち炉中放冷したもの

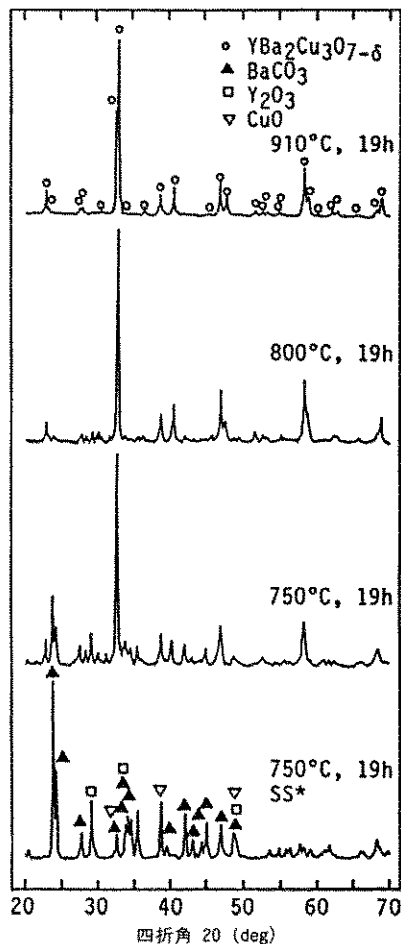


Fig. 4. ゲル焼成体のX線回折パターン。SS*: 通常の固相反応生成物

しないことがある。これは、高温超伝導セラミックスが多結晶体であり、また $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ を例としてTable 2に示すように、酸素の量を多くしないと T_c の高い超伝導特性を示す結晶相にならないからである。このことは、本論文で紹介するゾル-ゲル法によってつくった $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導体についても重要な問題となる。

優れた超伝導セラミックスとするには、酸素を多く含む超伝導相が緻密に焼結されたセラミックスとする必要があるが、緻密に焼結すると酸素が入りにくくて T_c の低い結晶相となり、酸素の導入が容易な気孔の多い状態では粒子間の接触部の面積が小さいので T_c や J_c が低くなる。

3. 高温超伝導体へのゾル-ゲル法の応用

ゾル-ゲル法は、溶液から出発して溶液のゲル化およびゲルの加熱によって酸化物をつくる方法であり⁹⁾、一般には、低温で緻密なセラミックス焼結体を得ることができるという特徴を持っている。また、溶液のゲル化前にファイバーあるいはコーティング膜に容易に成形することができるので、バルクの板やロッドのほかこれらの成形物をつくるのに適用することができる。このような特徴をもつゾル-ゲル法が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の合成にどのように応用できるか⁹⁾を筆者らの研究に基いて説明する。

ゾル-ゲル法によると、炭酸塩や酸化物の粉末の混合物を用いるときよりも低温で化合物をつくることができる¹⁰⁾。Fig. 2のブロックダイアグラムに示すように、Y、BaおよびCuの酢酸塩を原料とし、これを蒸留水に溶かし、アンモニア水でpHを6~6.1に調節すると青色の透明溶液になる。これを60~80℃で体積が1/10になるまで濃縮すると青色透明の粘りゾルになる。反応を進めて青色透明ゲル(固化物)とし、これを空气中で加熱する(910℃, 5h)と、Fig. 3に示すように、90K付近で抵抗がゼロになる $\{T_c(\text{end})\}$ が90Kの超伝導セラミックスになる。ただし、加熱途中の200~300℃で発泡がおこるので気孔の多いセラミックスである。

加熱の途中で各種の化合物が生成するが、ゾル-ゲル法によるゲルを加熱したときには、Fig. 4のX線回折図からわかるように、750℃で超伝導酸化

物に近い化合物が多量に生成している。これにたいし、従来の粉末原料混合物を用いるときには、750℃では超伝導酸化物はまだ析出していない。このことはゾル-ゲル法が低温合成法であることを示している。

4. ゾル-ゲル法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ コーティング膜

ゾル-ゲル法では金属アルコキシドを出発化合物として使用することが多い⁹⁾。しかしCuのアルコキシドは水-アルコール系の溶媒に溶けないので、筆者らは溶媒としてメタノールにトリエタノールアミンを加えた混合液体を使用した。Fig. 5に示すように、Ba金属をメタノールに溶かして $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$ のメタノール溶液とし、これにメタノール・トリエタノールアミン溶媒に溶かした $\text{Y}[\text{n-O}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_3$ 溶液を加え、それに $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ を添加してコーティング溶液を調整した。これを安定化ジルコニア基板上に滴下し、乾燥し、800℃、5分加熱した。この操作を5~10回繰返して厚さ約7μmの膜としたのち、800℃で O_2 で60~80h加熱し(アニーリング)、超伝導セラミック膜を得た。

Fig. 6に示すように大きき約1μmの粒子からなる超伝導膜が得られる。この膜は、Fig. 7に示すように、抵抗ゼロの温度が約60Kの超伝導特性を示す。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導体コーティング膜をつくる方法には、このように金属アルコキシドを用いるゾル-ゲル法のほかに、金属のステアリン酸塩のような高級脂肪酸溶液や酢酸塩溶液を用いる方法がある⁹⁾。

いずれの場合にも800℃~900℃に加熱するとき基板と膜物質、とくにBa成分との反応がおこるので膜厚をある程度大きくして反応のおこらない部分をつくる必要がある。

5. ゾル-ゲル法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ファイバーの作製

ファイバー状またはワイヤー状のセラミック超伝導体をつくるために、焼結体を押し出し成形する方法、銀のパイプにつめて引き伸ばす方法などがある。ゾル-ゲル法では、紡糸可能な溶液を見つ

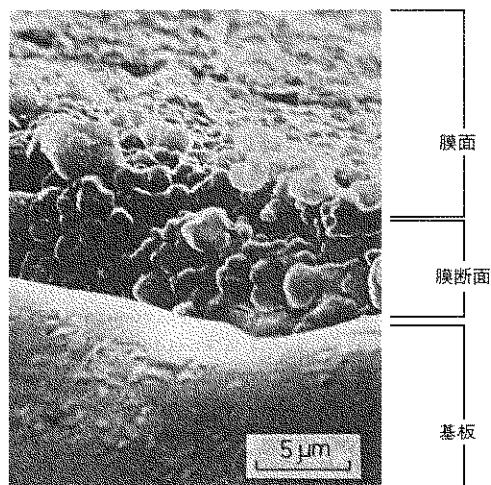


Fig. 6. ソルゲン法でつくったコーティング膜の断面の走査型電子顕微鏡写真

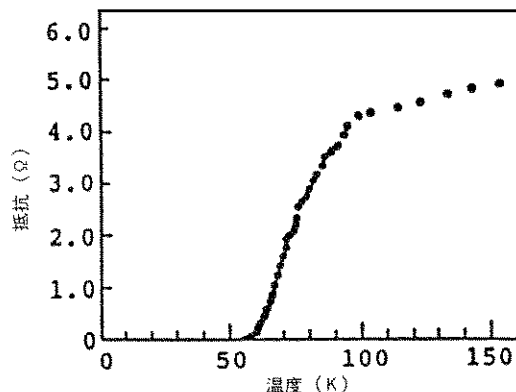


Fig. 7. 金属アルコキシドを用いるゾルゲル法でつくったコーティング膜の抵抗-温度曲線

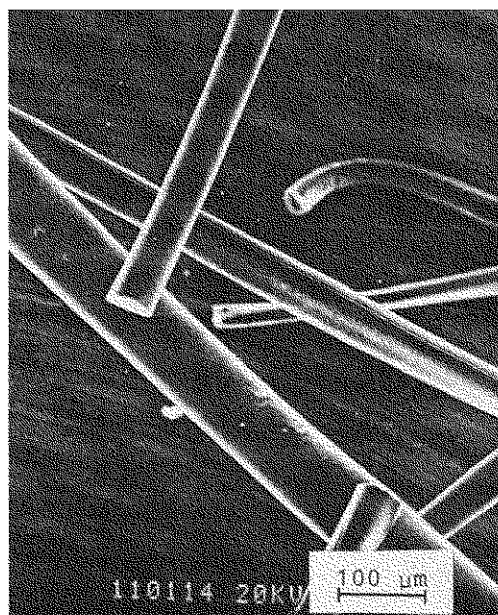


Fig. 8. 酢酸塩を用いるゾルゲル法でつくったY, Ba, Cu含有ゲルファイバーの走査電子顕微鏡写真

ければ、ゲル化前に紡糸して、ゲルファイバーとし、これを加熱して超伝導ファイバーをつくることができるはずである。

筆者らの研究室では、Fig. 2に示した酢酸塩を用いてファイバーをつくった。Fig. 2の青色透明ゾルが粘くなると曳糸性があらわれるので、これよりファイバーを紡糸するとFig. 8に示すように

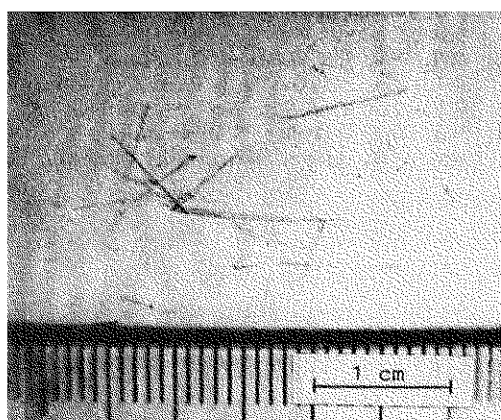


Fig. 9. ゲルファイバーを910℃まで5℃/min.で加熱してつくったYBa₂Cu₃O_{7-δ}セラミックファイバー

ゲルファイバーが得られる。これを900℃または950℃まで加熱すると、Fig. 9に示すように、YBa₂Cu₃O_{7-δ}超伝導結晶から成るファイバーが得られる。このうち直径が1mmに近いファイバーは、Fig. 10に示すように、抵抗がゼロになる温度が80Kに近い超伝導特性を示す^{4,10)}。

こうして超伝導ファイバーが得られたことになるが、このファイバーの表面を走査型電子顕微鏡で観察すると、Fig. 11に示すように、結晶粒子以外に表面に凹凸が観察され、また、中空である。このためファイバーはもろく、折れやすい。従って今後、この点を改善して、強くフレキシブル

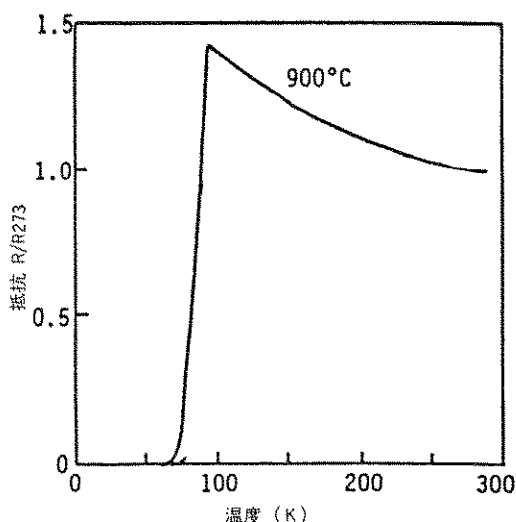


Fig. 10. 焼成したセラミックファイバーの超伝導性を示す抵抗—温度曲線

なファイバーをつくる必要がある。

表面に凹凸があり、また中空となる理由は、ゲルの赤外観察により明らかになったことであるが、ゲル中で金属—酸素—金属の結合ができておらず、Ba, Y, Cuなどの金属が酢酸アニオンを介してつながっており、200℃～300℃でCuの酢酸塩が分解して炭酸ガスや水がガスとなって急激に抜けそのためと考えられる。

Fig. 12にゲルの示差熱分析と熱重量測定の結果を示す。熱重量曲線で、200℃以下では主に溶媒の水分の蒸発、200℃～300℃では主にCuの酢酸塩の分解によるガスの放出、300℃～400℃ではBaの酢酸塩およびYの酢酸塩の分解によるガスの放出によって重量減少がおこっている。Table 3はこのような変化に伴って生成する物質をまとめて示したものである。Cu, Cu_2O , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCO_3 などが生じ、400℃以上になってはじめて金属—酸素—金属の結合が生じ、750℃以上で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の超伝導体が生成することがわかる。優れた超伝導ファイバーをつくるには酢酸塩の分解を制御してゆっくりと分解させるか、金属—酸素—金属の結合を容易につくる化合物を探すことが必要である。

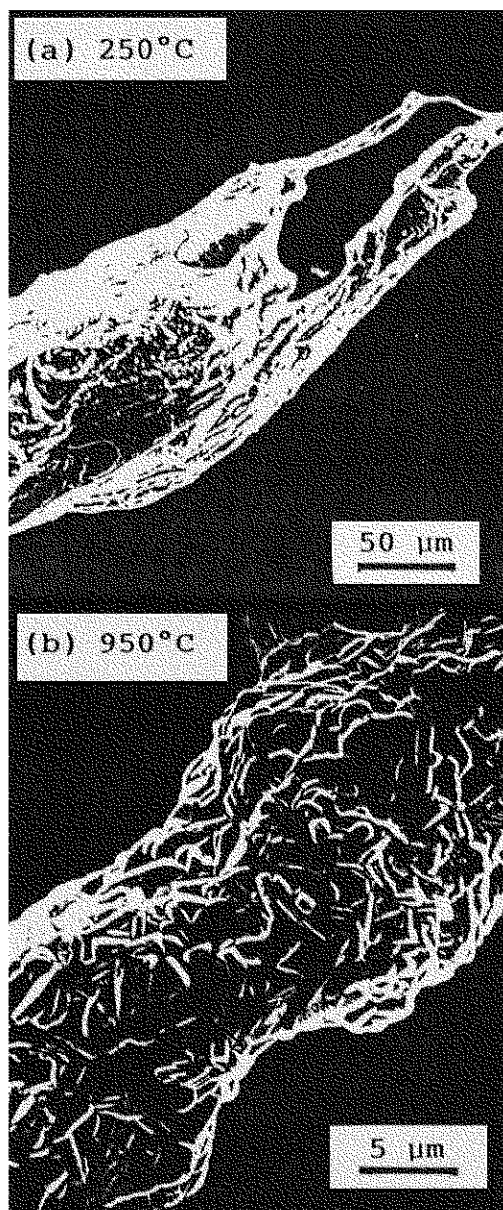


Fig. 11. 250℃ (a) または 950℃ (b) まで 5℃/min. で加熱したファイバーの電子顕微鏡 (SEM) 写真

6. おわりに

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導セラミックスのコーティング膜ならびにファイバーをゾル—ゲル法でつくる方法を紹介した。この方法でコーティングおよびファイバーの形をしており、超伝導特性を示すものが得られるが、今後、材料として優れており、また、

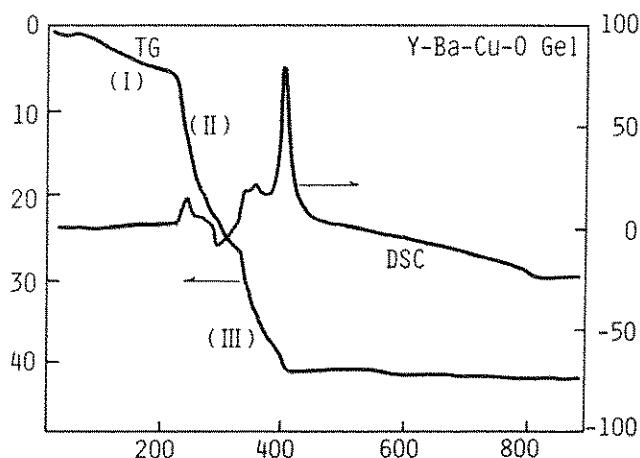


Fig. 12. YBa₂Cu₃O_{7-δ}をつくるためのゲルの示差走査熱量測定と熱重量測定。

(I) 水の蒸発

(II) 酢酸銅の分解

(III) 酢酸バリウム、酢酸イットソウチの分解

Table 3 ゲルを種々の温度まで加熱して得られる生成物中の析出相, 5°C/minで加熱, 相はX線回折で求めた。

温度(°C)	相
90	Amorphous
230	Cu ₂ O
340	Cu ₂ O, Ba(OH) ₂
450	CuO, Ba CO ₃ , Y ₂ O ₃
600	CuO, Ba CO ₃ , Y ₂ O ₃
750	CuO, Ba CO ₃ , Y ₂ O ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}
910	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}

超伝導の臨界温度や臨界電流密度の大きいものをつくるようにこの方法を発展させる必要がある。

〔筆者紹介〕



作花 済夫 (さっか すみお)

昭和28年3月京都大学工学部工業化学科卒業, 昭和28年4月京都大学助手 (化学研究所), 昭和38年4月京都大学助教授 (化学研究所), 昭和47年4月三重大学教授 (工学部), 昭和58年4月京都大学教授 (化学研究所), 窯業化学研究部門担当, 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻・分子材料科学講座担当, 昭和38年京都大学工学博士, 昭和40年5月～43年6月米国ニューヨーク州トロイ市レンスレー工科大学留学, 研究: ガラスの構造と物性, 新しいガラス材料, ガラスの新しい合成法 (ゾルゲル法)

参考文献

- 1) T. Komatsu, R. Sato, K. Imai, K. Matusita and T. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L552 (1988)
- 2) T. Minami, Y. Akamatsu, M. Tatsumisago, N. Tohge and Y. Kowada, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L777-778 (1988)
- 3) T. Monde, H. Kozuka and S. Sakka, Chem. Lett., 287-290 (1988)
- 4) 作花済夫, 幸塚広光, 梅田鉄, 日本セラミックス協会学術論文誌, **96**, 468-470 (1988)
- 5) 作花済夫, ニューガラス, 日刊工業新聞 (1987)
- 6) J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. phys., **B-64**, 189-193 (1986)
- 7) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, K. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, PKys. Rev. Lett., **58**, 908-910 (1987)
- 8) 作花済夫, ゾルゲル法の科学, アグネ承風社 (1988)
- 9) 作花済夫, 酸化物超伝導体の化学, 笹木和雄, 北沢宏一編, 酸化物超伝導体の化学, 講談社 167-171 頁 (1988)
- 10) S. Sakka, H. Kozuka and T. Umeda, "Sol-gel processing applied to the preparation of high temperature superconducting ceramics", MRS International Meeting on advanced Materials, Tokyo, May 30-JUNE 3 (1988)