

# アルカリ金属水酸化物溶融塩を用いた 酸化物超伝導体の低温合成

東北大学大学院工学研究科 今井良宗\*・加藤雅恒・小池洋二

(\*現在：東京大学大学院総合文化研究科)

## §1 はじめに

銅酸化物高温超伝導体の発見以来、新しい超伝導物質の探索的研究が盛んに行われてきた。物質探索の指針は千差万別だが、合成法に着目すると、無限層構造を有する $(\text{Sr}, \text{Nd})\text{CuO}_2$ の合成<sup>1)</sup>などに代表されるように高圧合成が大きな成果を挙げた。密封環境を活かして、融点や蒸気圧の大きく異なる物質を原料とする場合でも分解や昇華を抑えた合成が可能であったり、反応成分の分圧を高めることができたりと、高圧合成には多くのメリットがある。なかでも、人工ダイヤモンドの合成で見られるような高密度で高配位数をとる相の合成は、高圧合成の最も得意とするところである。すなわち、常圧下と圧力下では異なる結晶構造をとることから、高圧合成を用いることにより、常圧下では得ることのできない多くの化合物を合成することができた。以上のことから、高圧合成は確かに新物質探索の手段として有用であると言える。しかし、高圧合成には大掛かりな装置が必要であり、通常の実験室では導入が難しいこと、また、得られる試料がごく微量であるという弱点も持っている。

ところで、一般に、結晶構造は温度と圧力に依存する。したがって、これまで物質探索研究ではあまり注目されなかった低温(常圧)においても、高温とは異なる結晶構造をとる場合があり、新物質が潜んでいる可能性は高いと思われる。しかし、低温での物質合成においては、熱エネルギーによる原子の長距離拡散が期待できないことから、ソフト化学的な特殊な合成法を利用する必要がある。ソフト化学的な合成法とは、熱エネル

ギーの代わりに化学エネルギーを利用し、室温近傍の穏和な環境下で物質を合成する方法で、具体的には、溶液法(共沈法、ゾルゲル法、錯体重合法など)、インターカレーションやイオン交換反応などがある。近年、こういったソフト化学的な手法を利用して、いくつかの新しい、また、興味深い超伝導体が発見されている。たとえば、周期表でCuと近接したFe, Co, Niといった元素を含む酸化物としては初めての超伝導体であった $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup>や第3の電子ドープ型銅酸化物超伝導体 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ )<sup>3,4)</sup>である。

筆者らは、以上のようなことから、“低温合成”を指針とし、“アルカリ金属水酸化物溶融塩を用いたソフト化学的な合成手法”を用いて物質探索を行ってきた。その結果、通常の高圧反応法では得ることのできないT'構造を持つ $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$ <sup>5,6)</sup>の合成に成功した。また、一般には二段階焼成法を用いた固相反応法により合成されるペロフスカイト型超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x\text{BiO}_3$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ )を、はるかに簡便なプロセスで合成することに成功した<sup>7)</sup>。残念ながら、高い超伝導転移温度 $T_c$ を持つ超伝導体の発見には至っていないが、筆者らが用いた合成手法は、通常の実験室で容易に実施することができ、しかも、試料を大量に合成することも可能であるので、物質探索の手法として大変有用であると思われる。本稿では、アルカリ金属水酸化物溶融塩を用いた低温合成の手法と、筆者らがこの手法を用いて合成に成功した物質について紹介したい。本稿の読者が今日からでも本手法を用いて合成を行うことができるように、合成手法について特に詳しく紹介し

第1表  
アルカリ金属水酸化物溶融  
塩を用いた合成が報告され  
ている複合金属酸化物の例  
とその合成時の温度。

複 合 金 属 酸 化 物	合成時の 温度	文献
EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	475°C	9)
RECu <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y, Er)	350–450°C	10)
La <sub>2–x</sub> M <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub> (M=Na, K)	320–450°C	11)
La <sub>0.97</sub> K <sub>0.03</sub> NiO <sub>3</sub>	400°C	12)
Ba <sub>1–x</sub> K <sub>x</sub> BiO <sub>3</sub>	260°C	13)
Cs <sub>0.2</sub> CoO <sub>2</sub> ·0.63 H <sub>2</sub> O	260°C	14)

たい。以下では、まず、§2にて溶融塩の紹介をし、さらに、溶融塩を用いることによって低温での物質合成が可能となる要因について考察する。§3, §4にて、T'構造を持つLa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>およびLa<sub>2–x</sub>Sm<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>とペロフスカイト型酸化物Ba<sub>1–x</sub>A<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub> (A=K, Rb)の研究結果を詳述し、§5でまとめたい。

## §2 溶融塩、水酸化物溶融塩とは

溶融塩とは、塩が融解した液体のことであるが、あまり耳慣れない言葉かもしれない。しかし、溶融塩は、古くから工業的に応用され、我々の生活に欠かせないものである。たとえば、アルミニウムが電気分解によって精錬されていること(ホール・エール法)はよく知られているが、実は、その際に溶融塩が使用されている。すなわち、ボーキサイトから抽出したアルミナを溶かす溶媒が、氷晶石(Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)とフッ化ナトリウムからなる溶融塩なのである。また、最近では、室温付近で液体として存在する“イオン性液体”と呼ばれる溶融塩が、従来にない抽出溶媒や反応溶媒、あるいは、潤滑油として注目されている。溶融塩の種類は、無数と言ってもよいくらいあるので、詳しい解説は専門書に委ねたい<sup>8)</sup>。

筆者らは、溶融塩のなかでもアルカリ金属水酸化物溶融塩に着目した。塩とは酸とアルカリが化学的に中和して生ずる化合物のことであり、この定義によれば、KOHやNaOHといった水酸化物は塩ではなく、これらの溶融体は溶融塩ではない。しかし、広義には、水酸化物の溶融体も溶融塩に含ませるのが通例となっている。これまで、アルカリ金属水酸化物溶融塩を用いた合成法によ

第2表 本稿内で用いたアルカリ金属水酸化物とその融点。

アルカリ金属水酸化物	融 点
NaOH	320°C
KOH	360°C
RbOH·H <sub>2</sub> O	301°C
KOH+NaOH(モル比 K:Na=49:51)	190°C

って、第1表に示すような金属酸化物が合成されている<sup>9–14)</sup>。たとえば、RECu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (RE:希土類元素)は、400°C程度に保持したNaOHとKOHの混合溶融塩中に原料であるRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCuOを投入し、4–6時間放置することにより、容易に多結晶粉末試料を得ることができる<sup>10)</sup>。しかし、このRECu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を固相反応法で作製しようとする、高温、高圧下での合成(1000–1200°C、酸素圧4–10 GPa)が必要となる<sup>15)</sup>。このようなアルカリ金属水酸化物溶融塩中に原料の金属酸化物を溶解させ、適当な時間放置することで複合金属酸化物を得る合成方法は、世界的に見ても報告例は少なく、英語でも日本語でもこの方法を適切に表現する名称が見当たらないので、本稿内では、この方法を「アルカリ金属水酸化物溶融塩法」と呼ぶこととする。第2表に本研究で用いたアルカリ金属水酸化物を列挙する。これらの融点はいずれも190–360°Cである。アルカリ金属水酸化物溶融塩法のメリットは、低温合成法としてよく知られている共沈法やゾルゲル法、錯体重合法などと比べてもはるかに低い温度(250–400°C)で合成が可能であり、高圧合成のように特殊な大掛かりな装置を必要としないこと、さらに、試料の大量合成も可能であることが挙げられる。

第1表で示したようにアルカリ金属水酸化物溶融塩を用いることで、固相反応法では考えられないような低い温度で、酸化物を合成することが可能になる。なぜそのような低い温度で物質合成が可能になるのかについて、筆者らは次のような“イメージ”を持っている。第1表からわかるように、溶融塩を用いたときにも、それぞれの物質によって、合成される温度が違っている。これは、Ba<sub>1–x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>であれば260°C程度、EuBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>であれば475°C程度といった具合に、結晶格子を組むために必要な温度がそれぞれの物質によって決まっているためと考えられる。仮に、固相反応法でそのような温度域で合成を行った場合でも、異なる原料の粒同士が接触しているごくごくわずかな領域では反応が起こっていると思われる。ただし、接触しているわずかな領域以外の所を反応させるためには、熱による原料の拡散が不可欠なので、より高温が必要になるのであろう。このような考えに基づけば、共沈法を用いると固相反応法に比べて反応温度が下がるのは、原料の粒のサイズが小さくなることで異なる原料の粒同士の接触面積が増えるためと理解できる。溶融塩を用いると、原料同士がイオンレベルで接しているので、高温にしなくても全体的に反応を進ませることができる。したがって、他の方法では考えられないような低い温度での合成が可能になると理解することができる。

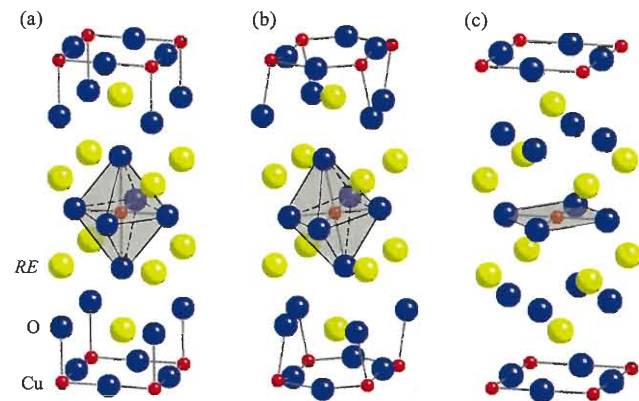
## §3 T'構造を持つLa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> およびLa<sub>2–x</sub>Sm<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>

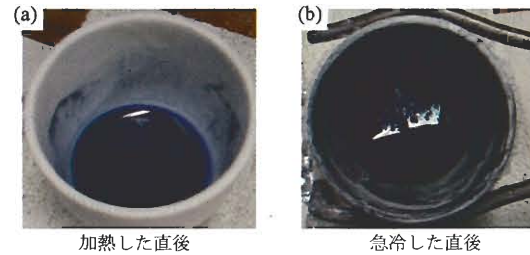
高温超伝導体の母物質としてよく知られているRE<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (RE=La–Gd)は、第1図に示すようにK<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>構造(T構造)、歪んだK<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>構造(O構造)、Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>

構造(T'構造)の3つの異なる結晶構造をとる。ホールドーブ型銅酸化物超伝導体La<sub>2–x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>やLa<sub>2–x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>などの母物質La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>は、CuO<sub>2</sub>面と岩塩構造のLa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層(ブロック層)が交互に積層したK<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>構造をとる。T<sub>d1</sub>(~520 K)より高い温度では、CuO<sub>6</sub>八面体が傾かない正方晶系(T構造)をとるが、T<sub>d1</sub>より低い室温付近では、CuO<sub>6</sub>八面体が傾き、歪みを持った斜方晶系(O構造)をとる。一方、REがLaよりも小さなイオン半径を持つ元素の場合には、RE<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>はがらりと構造を変え、CuO<sub>2</sub>面と蛍石構造のRE<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層(ブロック層)が交互に積層したT'構造をとる。このT'構造をとるRE<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>は、Pr<sub>2–x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>やSm<sub>2–x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>などの電子ドーブ型銅酸化物超伝導体の母物質として知られている。

最近、MBE(Molecular Beam Epitaxy)法を用いてLa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>のLaの一部を少量のREで置換したLa<sub>2–x</sub>RE<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>薄膜(RE=Sm, Eu, Tb, Lu, Y)を育成したところ、T'構造を持つ試料が得られ、さらに、真空アニール処理を施すことによって、0.05≤x≤0.5の組成で超伝導を示すことが、内藤らにより報告された<sup>16)</sup>。この組成通りであるとすると、キャリアドーピングなしで超伝導が出現していることになり、大変興味深い。しかしながら、薄膜においては酸素量の同定が困難であるために、酸素欠損によって電子がドーブされて超伝導化している可能性を否定できていない。それゆえ、この超伝導の発現機構を明らかにするためには、酸素量の同定が可能なバルク試料の合成が不可欠である。そこで、筆者らは、内藤らが超伝導

第1図  
RE<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の  
結晶構造。  
(a) T 構造。  
(b) O 構造。  
(c) T' 構造。





第2図  
原料( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ )  
と  $\text{NaOH}$  と  $\text{KOH}$  を坩堝  
に入れて加熱した直後と急  
冷した直後の融液の様子。

の発現を報告している  $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$  ( $0.05 \leq x \leq 0.5$ ) の試料を、通常の固相反応法 ( $900^\circ\text{C}$ , 24時間 空气中焼成) で作製してみたところ、O 構造、または、O 構造と T' 構造の混相の試料が得られ、T' 構造の単相試料は得られなかった。薄膜とバルクで構造が異なるのはなぜだろうか？ 単純には、薄膜育成独特の基板からの歪みによるものと考えられるが、実は、基板の  $a$  軸長にあまり関係なく、さまざまな基板で T' 構造を持つ薄膜が得られている<sup>17)</sup>。したがって、T' 構造をもつ試料を得るために重要なのは、合成時の温度であると考えられる。というのは、文献 16) における薄膜育成時の温度は約  $650^\circ\text{C}$  程度で、固相反応法のとときと比べるとかなり低いからである。実は、10 年以上も前に T' 構造を持つ  $\text{La}_{2-x}\text{RE}_x\text{CuO}_4$  のバルク試料を作製しようという試みがなされているが<sup>18-20)</sup>、それらはいずれも  $300\text{--}600^\circ\text{C}$  の低温で合成したものである。この低温合成の試みの結果、T' 構造のバルク試料は得られてはいるが、これらの論文に添付されている粉末 X 線回折像を見る限りでは、いずれもピークはかなりブロードで、結晶性のよい試料が得られているとは考えにくい。

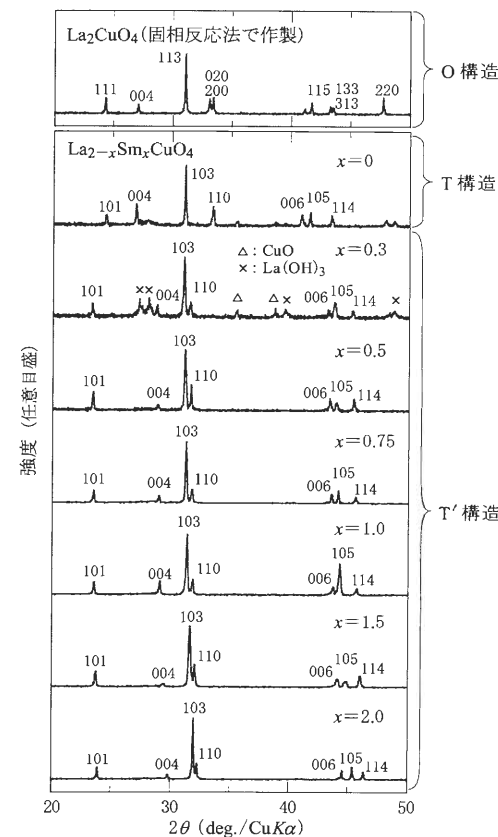
そこで、筆者らは、T' 構造を持つ  $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$  と薄膜でも作製の難しい T' 構造を持つ  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の合成を、アルカリ金属水酸化物溶融塩法により試みた。アルカリ金属水酸化物溶融塩を用いれば、MBE 法を使った薄膜育成よりもはるかに低い温度 ( $300\text{--}400^\circ\text{C}$ ) でも、固相反応法で得られる試料と遜色ない結晶性の試料の合成が期待できると考えたからである。

以下にアルカリ金属水酸化物溶融塩法を用いた  $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) の合成方法について述べる。原料である  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  を化学量論

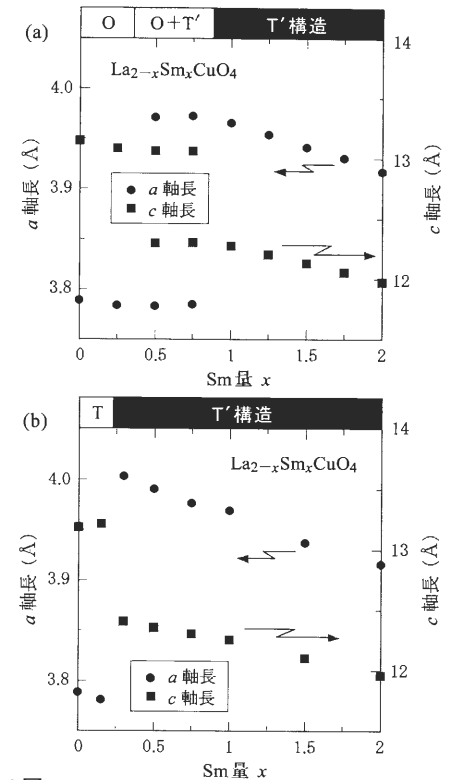
比どおりに秤量し、混合する。この混合粉末約 4.5 g を  $\text{KOH}$  30 g と  $\text{NaOH}$  22 g (モル比 K : Na = 49 : 51) とともにアルミナ坩堝 (外径 66 mm, 高さ 54 mm) に入れる。この坩堝を空气中で  $350^\circ\text{C}$ , 96 時間 ( $0 \leq x < 1$ )、あるいは、 $400^\circ\text{C}$ , 48 時間 ( $1 \leq x \leq 2$ ) 加熱した後に、アルミナ坩堝ごと室温に急冷した。第 2 図に加熱直後と急冷直後の融液の写真を示す。加熱直後の状態では、銅が溶けていることを反映し、全体的に青っぽいが、急冷直後には、無色透明の液体の底に黒色の沈殿物があることがわかる。急冷後のアルミナ坩堝内には、目的の生成物以外に、アルカリ金属水酸化物や未反応の原料が含まれている。これらを取り除くため、アルミナ坩堝内に蒸留水を注ぎ、数分間放置し、蒸留水を捨てるという作業を繰り返す。初めは青や灰色のもやもやした浮遊物が蒸留水に含まれているが、徐々に黒色の沈殿物が含まれてくるようになる。黒色の沈殿物が目立つようになったら、アルミナ坩堝から捨てていた蒸留水をビーカーに移すようにする。これを繰り返して、坩堝内の沈殿物をすべてビーカーに移す。その後、超音波洗浄を数分間行い、上澄みの液体を捨て、新たに蒸留水を入れ、超音波洗浄を行うという作業を数回繰り返す。最後の超音波洗浄が終わった後に、上澄みの液体を捨て、 $150^\circ\text{C}$  程度で数時間放置し、乾燥させることで多結晶粉末試料が得られる。

得られた試料の室温における粉末 X 線回折像を第 3 図に示す。比較のために、固相反応法で作製した  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  のピークも示す (固相反応法で作製した  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  は高温では T 構造、低温では O 構造なので、これを以下 T/O 構造、または T'/O- $\text{La}_2\text{CuO}_4$  と略記する)。  $0.5 \leq x \leq 2$  の場合の粉末 X 線回折像はすべて T' 構造に起因するピークで指数をつけることが可能であり、T' 構造を

有する  $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$  の単相試料が得られたと言ってよい。次に、 $x=0.3$  の場合だが、T' 構造に起因するピークに加えて、原料に起因するピークがいくつか見受けられる。原料のピークが見られた原因として、T' 構造を持つ生成物が少なく、洗浄の過程で原料と分離し切れなかった可能性が考えられる。しかし、原料のピークは見受けられるものの、T 構造や O 構造と思われるピークは認められないことから、 $x=0.3$  においても T' 構造の試料が得られたと判断できる。一方、 $x=0$  ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) の粉末 X 線回折像は、その他の組成のものとは大きく異なっている。この場合、すべてのピークは T 構造によるものと同定できた。ここで注目すべきは、固相反応法で作製した T/O- $\text{La}_2\text{CuO}_4$  は室温付近では歪んだ O 構造をとるの



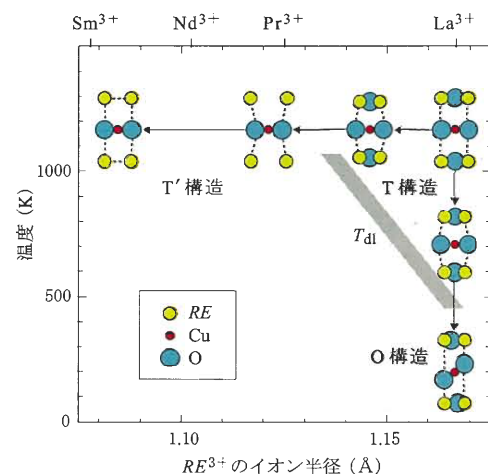
第3図  
アルカリ金属水酸化物溶融塩法を用いて作製した  $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$  の室温における粉末 X 線回折像。比較のために、固相反応法で作製した  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の粉末 X 線回折像も示す。



第4図  
 $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$  の格子定数の Sm 量依存性。  
(a) 固相反応法 (空气中) で作製した場合。  
(b) アルカリ金属水酸化物溶融塩法 (空气中) で作製した場合。  
ただし、O 構造の  $a$  軸長の値は、T 構造や T' 構造の  $a$  軸長との比較のために  $\sqrt{2}$  で割った値を示している。

に対し、アルカリ金属水酸化物溶融塩法で作製した試料は、室温付近にもかかわらず、歪みのない T 構造をとっていることである。第 4 図に、アルカリ金属水酸化物溶融塩法と固相反応法で作製した  $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$  の格子定数の Sm 量依存性を示す。格子定数がほぼ連続的に変化していること、さらには、Sm 量  $x$  が 1 以上の領域では、固相反応法で作製した試料とアルカリ金属水酸化物溶融塩法で作製した試料の格子定数がほぼ一致していることから、アルカリ金属水酸化物溶融塩法で作製した試料には、仕込み値どおりの Sm が置換されていると考えてよい。T' 構造が得られる領域は、固相反応法では  $1.0 \leq x \leq 2$  に限られていたのに対し、アルカリ金属水酸化物溶融塩法を用いることで、 $0.3 \leq x \leq 2$  と大きく拡大している。





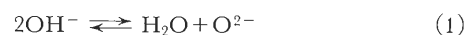
第5図  $RE_2CuO_4$  系における結晶構造の  $RE^{3+}$  のイオン半径と温度による変化. 第1図で灰色の影をつけたあたりを正面から見たものを2次的に図示した. ブロック層と  $CuO_2$  面の大きさについては, 厳密なものではなく, やや誇張して描いてある.

この結果は,  $T'$  構造を得るためには低温合成が非常に有効であることを示唆している.

なぜ低温で  $T'$  構造が安定なのだろうか. また,  $x=0$  の場合, アルカリ金属水酸化物溶融塩法で作製した試料はなぜ室温付近でも歪みのない  $T'$  構造をとるのだろうか. この原因について考察してみよう. そのために, もう一度  $RE_2CuO_4$  系の結晶構造について, 第5図を使って, 詳しく分析してみる.  $La_2CuO_4$  は, 高温では,  $CuO_2$  面とブロック層である  $La_2O_2$  層の大きさはほとんど同じであるため, 歪みのない  $T$  構造をとる. しかし, イオン結合性の強い  $La-O$  結合の方が共有結合性の強い  $Cu-O$  結合よりも熱膨張率が大きいために, 温度が低下するとブロック層が  $CuO_2$  面より小さいというミスマッチが生ずる. そのミスマッチは温度の低下につれて増大し, ある温度 ( $T_{d1}$ ) でミスマッチに耐え切れなくなると, ミスマッチを解消するため  $CuO_2$  面が傾き,  $O$  構造へと構造相転移を起こす. また,  $La^{3+}$  がより小さなイオン半径を持つ  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  などになると, 高温域でさえも, ブロック層が  $CuO_2$  面より小さいというミスマッチが存在する. この場合には,  $CuO_2$  面が傾いてミスマッチが解消されるのではなく, 頂点酸素が抜け,  $T'$  構造となるこ

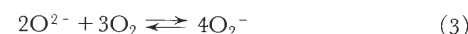
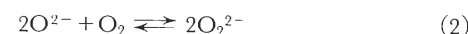
とによりミスマッチが解消される. すなわち,  $T$  構造では  $RE^{3+}$  は  $O^{2-}$  イオンにひきつけられているが,  $CuO_6$  八面体の頂点酸素(第1図(a)で銅の真上または真下の位置にある酸素)が抜けて  $T'$  構造となると,  $RE^{3+}$  がむき出しになるために  $RE^{3+}$  イオン間の反発によりブロック層が拡大し, ミスマッチが解消されるのである.

ここで話を戻そう. このように  $T$  構造の場合, 低温領域ではブロック層が  $CuO_2$  面より小さいというミスマッチが存在している. 特に今回アルカリ金属水酸化物溶融塩法で合成を行った温度域 ( $350-400^\circ C$ ) は  $T_{d1}$  にも近く, 大きなミスマッチが存在していることが予想される. ミスマッチがかなり大きな不安定な状態では, 何らかの形でミスマッチを解消して, 結晶化がなされるはずである. ミスマッチの解消法としては,  $CuO_2$  面が傾いて  $O$  構造になる場合と, 頂点酸素が移動して  $T'$  構造になる場合とが考えられる. ここで,  $CuO_2$  面が傾いた状態では結晶化できないと仮定すると, 低温で合成することによって,  $T'$  構造の得られる領域が大きく拡大した理由が理解できる.  $x=0$  の場合に, 室温付近でも歪みのない  $T$  構造をとる試料が得られた理由も, 低温域で存在する大きなミスマッチを考慮することにより, 次のように理解できる. 結論から言えば, 何らかの形でホールがドーブされたためだと考えられる. というのは, もしホールが  $CuO_2$  面にドーブされれば,  $Cu$  の形式価数が上昇し  $CuO_2$  面が縮小するため, ミスマッチが解消されるからである. 実際,  $x=0$  の試料の磁化率を測定したところ, 28 K で超伝導転移が確認された. ホールの起源としては, 溶融塩中に含まれる  $Na$  や  $K$  の  $La$  サイトへの部分置換の可能性も否定できないが, 過剰酸素の混入の可能性が高いと思われる. このホールドーブの背景にあるのが, 水酸化物溶融塩の持つ強い酸化力である. 水酸化物溶融塩中における水酸化物イオンは, 次式のような平衡関係にある.



そして, この溶融塩中の酸素イオン  $O^{2-}$  は空気中の酸素と結びついて, 次式に示すように, 過酸化イオン  $O_2^{2-}$  や超酸化イオン  $O_2^-$  を形成す

る<sup>10)</sup>.

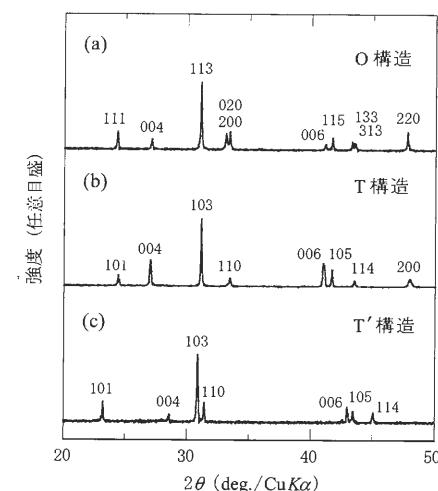


これらの過酸化イオンや超酸化イオンは強い酸化剤として機能する. この非常に強い酸化力によって, ホールがドーブされた  $La_2CuO_{4+\delta}$  が合成されたものと考えられる.

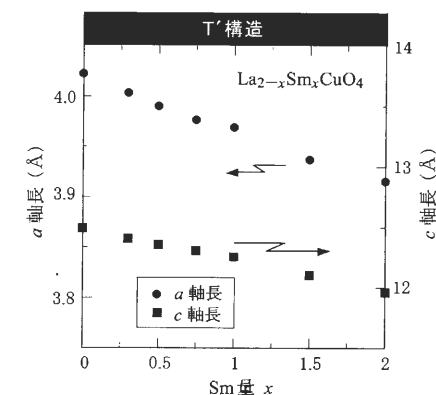
ここまでの話をまとめると, アルカリ金属水酸化物溶融塩法を用いて  $350-400^\circ C$  という低温で合成することにより,  $La_{2-x}Sm_xCuO_4$  が  $T'$  構造を持つ領域は,  $0.3 \leq x \leq 2$  と大きく拡大した. 一方,  $x=0$  の場合は, 溶融塩の持つ強い酸化力のために, 室温付近でも  $T$  構造を持つホールドーブ型  $La_2CuO_{4+\delta}$  が得られた. それでは,  $T'$  構造をとる領域をさらに拡大し,  $T'$  構造を持つ  $La_2CuO_4$  を得るためにはどうすればよいのか? そのためには, 水酸化物溶融塩の持つ酸化力を抑制すればよい. 酸化力の起源は, 過酸化イオンや超酸化イオンであるから, これらの生成を抑えることができれば, 酸化力も抑制できる. (2)式と(3)式をみると, これらのイオンの生成には, 空気中の酸素が不可欠である. そこで, 酸素分圧の低い状態, 具体的には, 還元雰囲気にするすることで, 酸化力を抑制することができると考えて, 還元雰囲気下で, アルカリ金属水酸化物溶融塩法による  $La_2CuO_4$  の合成を行った. 合成の方法は, 基本的には, 前述の方法と同じだが, 銅の供給源を  $CuO$  から  $Cu$  とし, アルゴン気流中で  $350^\circ C$ , 14日間加熱した. 得られた試料の粉末 X 線回折像を第6図に示す. 比較のために, 空気中での固相反応法とアルカリ金属水酸化物溶融塩法で作製した  $La_2CuO_4$  の粉末 X 線回折像も示す. アルゴン気流中でアルカリ金属水酸化物溶融塩法により作製した試料の X 線回折像は, すべて  $T'$  構造に起因するピークで指数付けすることができた. 不純物ピークは見られないことから単相であり, また, ピークが非常にシャープであることから, 得られた試料の結晶性が高いことがわかる. また, 格子定数は,  $a=4.022\text{\AA}$ ,  $c=12.493\text{\AA}$ であった. 第4図(b)にこの値をプロットしたものを改めて第7図として示す. この格子定数は,  $T'-La_{2-x}Sm_xCuO_4$  の延長線上にあり,  $T'$  構造を持つ  $La_2CuO_4$  が得

られたと判断してよい. 前に述べたように,  $T'-La_2CuO_4$  バルク試料の合成例<sup>18)</sup>はあるが, X 線回折像のピークはかなりブロードであり, 良質な試料が得られたとは考えにくい. したがって, 今回アルゴン気流中でアルカリ金属水酸化物溶融塩法を用いて作製したものが, 良質な  $T'-La_2CuO_4$  試料の初めての合成例と言える.

雰囲気制御したアルカリ金属水酸化物溶融塩

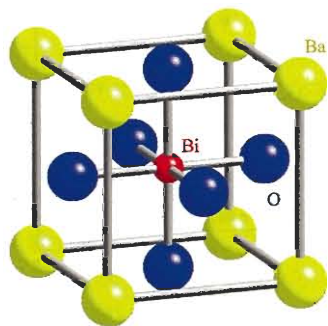


第6図 さまざまな方法で作製した  $La_2CuO_4$  の粉末 X 線回折像.  
(a) 固相反応法(空気中)で作製した場合.  
(b) アルカリ金属水酸化物溶融塩法(空気中)で作製した場合.  
(c) アルカリ金属水酸化物溶融塩法(アルゴン気流中)で作製した場合.



第7図 アルカリ金属水酸化物溶融塩法で作製した  $T'-La_{2-x}Sm_xCuO_4$  の格子定数の  $Sm$  量依存性.

法を用いることによって、 $x$ の値によらず、 $T'$ -構造を持つ $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$ の良質なバルク試料を合成することができた。 $T'$ 構造を持つ $\text{RE}_2\text{CuO}_4$ は、正規には存在しない不純物酸素が、頂点酸素の位置に残存しやすい。この頂点酸素の位置に入った不純物酸素は、超伝導にとって甚大な悪影響を与えるため、電子ドープ型の超伝導が発現する $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ などにおいても、この不純物酸素を完全に除去することが大切になる。そのため、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ のバルク試料においては、(1)アルゴン気流中で $900^\circ\text{C}$ を超える高温下で $\text{CuO}_2$ 面内の酸素の欠損を多少犠牲にしながら、不純物酸素を除去し、(2) $500^\circ\text{C}$ で酸素アニールすることによって $\text{CuO}_2$ 面内の酸素欠損を埋め戻すという2段のプロセスで行う<sup>21)</sup>。これと同様のプロセスを今回の $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$ や $T'$ - $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$ に適用することはできない。なぜならば、今回得た試料は低温合成のプロセスでのみ得られるもので、 $900^\circ\text{C}$ 程度の高温にしてしまうと、 $T'$ 構造から $T/O$ 構造へと転移してしまうからである。そこで、 $T'$ - $\text{La}_{2-x}\text{RE}_x\text{CuO}_4$ 薄膜の場合<sup>16)</sup>と同様に $T'$ 構造の分解ぎりぎりの温度( $\sim 650^\circ\text{C}$ )で長時間真空中でアニールすることによって、不純物酸素の除去を試みた。 $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$ と $T'$ - $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$ に対して、不純物酸素の除去を目的として、真空中( $\sim 10^{-5}$  Torr)で $635^\circ\text{C}$ 、135時間アニールを行った。アニールの前後で格子定数はほとんど変化しなかった。また、磁化率の温度依存性を測定したが、アニール前の試料においてもアニール処理を施した試料においても2 K以上で超伝導転移を確認することはできず、薄膜の場合とは



第8図  
ペロフスカイト型酸化物 $\text{BaBiO}_3$ の結晶構造。

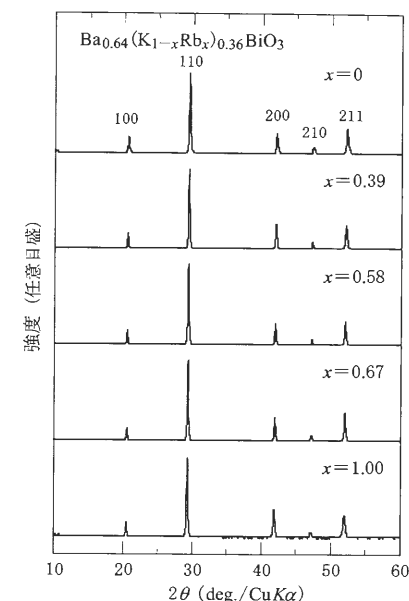
異なる結果になった。この原因は、バルク試料に対する還元アニール処理が不十分なためであると考えられる。薄膜の場合は表面の割合が大きいのので、低温でも比較的短い時間で酸素の出入りが容易に起こると考えられるからである。そして、 $T'$ - $\text{La}_{2-x}\text{RE}_x\text{CuO}_4$ 薄膜の超伝導が真にキャリアドープ型なしの超伝導である場合には、バルク試料で超伝導が出現しなかったのは不純物酸素が除去し切れなかったと考えられるし、酸素欠損による電子ドープ型の超伝導である場合には、バルク試料で十分な酸素欠損が作り出せなかったためとして、薄膜とバルク試料の結果の違いを説明することができる。

#### §4 $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x\text{BiO}_3$ ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ )

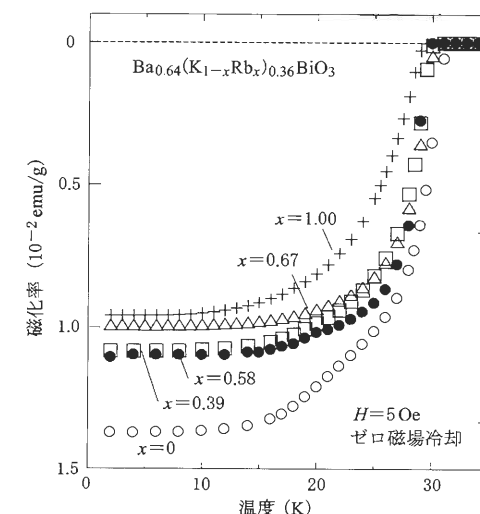
ペロフスカイト構造をとる $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x\text{BiO}_3$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ ) (第8図)は、最高で30 Kという比較的高い $T_c$ を有する物質として知られている<sup>22~24)</sup>。この $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x\text{BiO}_3$ の合成は、二段階焼成法を用いた固相反応法により行われるのが一般的である<sup>25)</sup>。具体的には、 $800^\circ\text{C}$ 程度の高温で還元雰囲気中(窒素気流中またはアルゴン気流中)で焼成を行い、その後 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 程度で酸素アニールを行う。この方法の要諦は、まず高温還元雰囲気下で酸素欠損を結晶中に導入してBiの平均価数を下げ、KやRbの置換が起こりやすい状況下で反応を進め、その後カチオンが動かない程度の低温での酸素アニールにより酸素欠損を補うことにある。固相反応法を用いた場合、このように複雑なプロセスが必要なのに対し、KOH熔融塩を使ったアルカリ金属水酸化物熔融塩法を用いると、比較的簡単に $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ を合成することができるとの報告がすでになされている<sup>13,26,27)</sup>。Wignacourtらは、金ボートに $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (モル比 $\text{Ba} : \text{Bi} = 0.6 : 1$ )と過剰なKOHを入れて、 $360^\circ\text{C}$ で15分程度加熱することで、非超伝導体の $\text{Ba}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{BiO}_3$ が得られると報告している<sup>26)</sup>。原料の $\text{Bi}_2\text{O}_3$ におけるBiの価数が+3価であるのに対して、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ のBiの平均価数は $+(4+x)$ 価であるから、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ を合成するにはBiを酸化させることが重要であり、K量 $x$ が大きくなれば

なるほど、強い酸化力が必要になる。文献26)において、原料の仕込み組成比に比べてK量が少ないのは、酸化力が不足していたためと考えられる。その点を考慮して、Zhaoら<sup>27)</sup>は、 $260^\circ\text{C}$ というさらに低温で加熱するとともに、原料に酸化剤を加えた。 $\text{KOH}$  (60 g)、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (3.7 g)と $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (4.5 g)の混合粉末(モル比 $\text{Ba} : \text{Bi} = 0.6 : 1$ )に加えて、酸化剤として $\text{KNO}_3$  (4 g)と $\text{LiClO}_4$  (3 g)をテフロンビーカーに入れ、 $260^\circ\text{C}$ で1日加熱することにより $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  ( $T_c = 31.5$  K)を得ている。一方、Liuら<sup>13)</sup>は、20 gのKOHをテフロンビーカーに入れ、 $260^\circ\text{C}$ に加熱し、30分後に $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (1.85 g)と $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (1.262 g)と $\text{NaBiO}_3$  (0.45 g)の混合粉末(モル比 $\text{Ba} : \text{Bi} = 0.6 : 1$ )をPt棒で攪拌しながら加え、数時間加熱することで $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$  ( $T_c = 30.8$  K)を得ている。この場合には、原料にBiの価数が+5価と高い $\text{NaBiO}_3$ を用いることで、これが酸化剤として機能し、 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ が比較的短時間で合成できたと考えられる。また、KOH熔融塩中で電気化学法を用いることにより、約5 mm角の $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ の単結晶が育成できる。詳しい育成方法はNishioら<sup>28)</sup>による報告を参考にされたい。

筆者らは、以上のような報告をもとにして、酸化剤を使わずに $(\text{Ba}, \text{K}, \text{Rb})\text{BiO}_3$ の多結晶試料の合成を試みた<sup>7)</sup>。計20 gのKOHと $\text{RbOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を100 mlのテフロンビーカーに入れ、ホットプレートで $270^\circ\text{C}$ に加熱し、熔融塩の状態にした。約30分後に原料の $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (0.54 g)と $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (0.50 g)の混合粉末(モル比 $\text{Ba} : \text{Bi} = 0.8 : 1$ )を、マグネットスターラーで300 rpmで攪拌しながらテフロンビーカーごと室温に急冷し、洗浄・乾燥することで、 $\text{Ba}_{0.64}(\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x)_{0.36}\text{BiO}_3$ の多結晶粉末試料を得た。洗浄と乾燥は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$ の合成の場合と同様に行ったが、 $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$ の場合とは違って、容器にはテフロン製のビーカーを用いた。アルカリ金属水酸化物熔融塩を用いて合成を行う場合には、テフロンが最も安定している。アルミナ坩堝を用いると、坩堝がわずかに侵される。テフロンは、その融点が $300^\circ\text{C}$ 程度であるから、 $300^\circ\text{C}$ 以下の合成にはテフロン



第9図  
アルカリ金属水酸化物熔融塩法を用いて作製した $\text{Ba}_{0.64}(\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x)_{0.36}\text{BiO}_3$ の粉末X線回折像。



第10図  
アルカリ金属水酸化物熔融塩法を用いて作製した $\text{Ba}_{0.64}(\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x)_{0.36}\text{BiO}_3$ の直流磁化率の温度依存性。

ビーカーを用いるのがよい。それを越える温度で合成する際には、それぞれの系に適した容器を用いなければならない。アルミナ坩堝を使う場合には、できるだけ稠密で、質のよい坩堝を使う方がよい。

さて、容器についての説明が長くなったが、

Ba<sub>0.64</sub>(K<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>)<sub>0.36</sub>BiO<sub>3</sub>の粉末X線回折像を第9図に示す。組成比はICP発光分析により決定した。ピークは非常にシャープであり、良質な多結晶粉末が得られたことを示唆している。直流磁化率の温度依存性を測定したところ、第10図に示すようにT<sub>c</sub>~30 Kで明瞭な超伝導転移が確認された。Ba<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>(A=K, Rb)は、固相反応法で作製すると、先ほど述べたように作製するのに手間と時間がかかるが、アルカリ金属水酸化物溶融塩法を用いることで、非常に簡単に、かつ、短時間で良質な試料を得ることができることがわかった。また、最近、Baの原料としてBa(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oの代わりにBaO<sub>2</sub>を用いると、KNO<sub>3</sub>, LiClO<sub>4</sub>, NaBiO<sub>3</sub>などの酸化剤を使うことなく、わずか数分の加熱でBa<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>多結晶粉末試料(T<sub>c</sub>~30 K)が得られることがわかった<sup>29)</sup>。

## §5 おわりに

本稿では、筆者らの最近の研究を通して、アルカリ金属水酸化物溶融塩法について紹介してきた。この合成法が、従来の低温合成法と比較して、はるかに低い温度で、良質の多結晶粉末試料を得ることができるということを理解していただけたと思う。この手法の最もすばらしいところは、ただ“溶融塩”という不思議な液体の中に原料を入れるだけで、良質の粉末試料を合成することができるという簡便さである。必要な設備も電気炉、もしくは、ホットプレートくらいで、特殊な装置は必要としない。現在、固相反応法で合成している物質や合成にチャレンジしている物質があれば、原料を、一度溶融塩の中に潜らせてみてはどうだろう。今までとは全く違う構造を持った物質が得られるかもしれないし、合成できなかったものもうまく合成できるかもしれない。もしくは、Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>のように短時間で目的の物質が得られるようになるかもしれない。物質探索にとっては、低温の領域はあまり研究の進んでいない未開拓の領域と言える。高圧合成でさまざまな新物質が合成されたように、本稿が、低温合成を用いた新物質の探索的研究の火付け役となることを期待している。また、工業的視点から言えば、

低温の領域は省エネルギー化という魅力も秘めている。昨今、環境問題は地球規模で早急に取り組んでいかなければならない問題となっているが、既存の物質も溶融塩を使うことで簡単に合成できるようになれば、環境問題の解決の一翼を担うことができる。本稿がその手助けとなれば望外の喜びである。

本稿の内容は、東北大学大学院工学研究科の野地尚助教、足立匡助教、および大学院生であった財部裕一郎氏、皆川武史氏との共同研究によるもので、諸氏には多大なご協力を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

## 〔参考文献〕

- 1) M. G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough and J. T. Markert: Nature 351 (1991) 549.
- 2) K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki: Nature 422 (2003) 53.
- 3) T. Kajita, M. Kato, T. Suzuki, T. Itoh, T. Noji, and Y. Koike: Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) L1480.
- 4) T. Kajita, M. Kato, T. Noji, and Y. Koike: AIP Conference Proceedings 850 (2006) 535.
- 5) Y. Imai, M. Kato, Y. Takarabe, T. Noji, and Y. Koike: Physica C 460-462 (2007) 395.
- 6) Y. Imai, M. Kato, Y. Takarabe, T. Noji, and Y. Koike: Chem. Mater. 19 (2007) 3584.
- 7) T. Minakawa, M. Kato, T. Noji and Y. Koike: Physica C in press.
- 8) 溶融塩・熱技術研究会 編著: “溶融塩・熱技術の基礎”(アグネ技術センター, 1993).
- 9) D. Sandford, L. N. Marquez, and A. M. Stacy: Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 422.
- 10) J. L. Luce and A. M. Stacy: Chem. Mater 9 (1997) 1508.
- 11) W. K. Ham, G. F. Holland, and A. M. Stacy: J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 5214.
- 12) C. Shivakumara, M. S. Hegde, A. S. Prakash, A. M. A. Khadar, G. N. Subbanna, and N. P. Lalla: Solid State Sciences 5 (2003) 351.
- 13) S. F. Liu and W. T. Fu: Mater. Res. Bull. 36 (2001) 1505.
- 14) H. Y. Tang, H. Y. Lin, M. J. Wang, M. Y. Liao, F. C. Hsu, B. H. Mok, J. L. Liu, M. T. Beasley, H. S. Sheu, and M. K. Wu: J. Solid State Chem. 179 (2006) 2728.
- 15) B. H. Chen, D. Walker, E. Y. Suard, and B. A. Scott: Chem. Mater. 7 (1995) 355.
- 16) A. Tsukada, Y. Krockenberger, M. Noda, H. Yamamoto, D. Manske, L. Alff, and M. Naito: Solid State Commun. 133 (2005) 427.
- 17) A. Tsukada, T. Greibe, and M. Naito: Phys. Rev. B 66 (2002) 184515.
- 18) F. C. Chou, J. H. Cho, L. L. Miller, and D. C. Johnston:

- Phys. Rev. B 42 (1990) 6172.
- 19) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, and K. Kato: Physica C 165 (1990) 147.
  - 20) A. Manthiram and J. B. Goodenough: J. Solid State Chem. 92 (1991) 231.
  - 21) M. Matsuda, Y. Endoh, K. Yamada, H. Kojima, I. Tanaka, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, and G. Shirane: Phys. Rev. B 42 (1990) 6172.
  - 22) L. F. Mattheiss, E. M. Gyorgy, and D. W. Johnson: Phys. Rev. B 37 (1988) 3745.
  - 23) R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, F. Farrow, L. W. R. Jr, A. E. White, K. Short, W. F. Peck, and T. Kometani: Nature 332 (1988) 814.
  - 24) D. G. Hinks, B. Dabrowski, J. D. Jorgensen, A. W. Mitchell, D. R. Richards, S. Pei, and D. Shi: Nature 333 (1988) 836.
  - 25) S. Pei, J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, D. G. Hinks, D. R. Richards, and A. W. Mitchell: Phys. Rev. B 41 (1990) 4126.
  - 26) J. P. Wignacourt, J. S. Swinnea, H. Steinfink, and J. B. Goodenough: Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1753.
  - 27) L. Z. Zhao, B. Yin, J. B. Zhang, J. W. Li, C. Y. Xu, M. Xie, and S. H. Liu: Physica C 282-287 (1997) 723.
  - 28) T. Nishio, H. Minami and H. Uwe: Physica C 357-360 (2001) 376.
  - 29) M. Kato, S. Shitara, K. Nemoto, T. Noji and Y. Koike: submitted to Appl. Phys. Exp.

アグネ技術センター 発行

## 金属物理博物館

藤田英一 著 A5判並製・295頁 定価2,940円(本体2,800円)

文明の起源から、金属物理学をキーワードに、X線、原子力、電子顕微鏡などの今日的话题、産業・学問、それにかかわった人物を幅広くわかりやすく語る。専門家だけでなく、この道を目指す若い読者にもぜひのぞいてほしい世界が広がる。

前書き/ 1. 黎明期/ 2. 工業と学問の興り/ 3. 近代化の大きな波/ 4. 物理的研究手段と金属/ 5. 転位論と破壊/ 6. 合金の物理/ 7. 金属と電子/ 8. 磁性と磁石/ 9. 博物館出口ホールにて

## 金属学への招待

幸田成康 著 A5判並製・233頁 定価2,625円(本体2,500円)

金属物理学、とりわけ時効硬化および復元現象に多大な功績を残した著者が、わかりやすく洒脱な文章で綴った入門書。ユニークな金属学周辺的话题を随想風に紹介する。

## パイプづくりの歴史

今井 宏 著 A5判並製・347頁 定価4,725円(本体4,500円)

パイプといえば竹か木製あるいは陶管だった古代から、鉛管が登場したローマ時代、その後の鋳鉄管、錬鉄管を経て、鋼の時代となった現代まで、数々のエピソードを交えながら“パイプづくりの歴史”を、長く鋼管の生産にたずさわってきた著者が、情熱を込めてつづる。

## コインから知る金属の話

岡田勝蔵 著 A5判並製・125頁 定価1,575円(本体1,500円)

毎日の生活の中で身近に利用しているコイン。金属とはどんなものなのか、コインの歴史からコインを使った簡単な実験まで、今まで見慣れていたコインから金属を再発見。金属を身近に知るための一冊。まえがき/ 1. 日本のコインの略史/ 2. コインの形状の変遷/ 3. 江戸時代の小判作りと鋳造/ 4. 現代のコイン作りとプレス加工/ 5. コインはどんな物質からできているか/ 6. 顕微鏡でみるコインの素顔/ 7. 硬いコインと軟らかいコイン/ 8. めっきコインの悲劇/ 9. コインの物理的性質/ 10. コインの熱的性質/ 11. コインの光学的性質/ 12. コインの化学的性質/ 13. 見直される1円玉/ 14. あとがきにかえて