

The background features a large, faint watermark of the Tohoku University crest, which is a circular emblem containing stylized leaves and branches.

ソフト化学法を用いた低温合成 による新超伝導物質探索

TOHOKU
UNIVERSITY

東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻 加藤雅恒

超高圧合成法に代わる
安価で簡便な新物質合成法はないか？

ソフト化学法とは

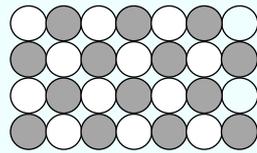
- 室温近傍（約400°C以下）の穏和な環境下での合成法
例) ゼルゲル法、溶融塩法、インターカレーション法、
イオン交換法など
- 熱エネルギーの代わりに化学・電気エネルギーを利用

なぜ低温で合成？

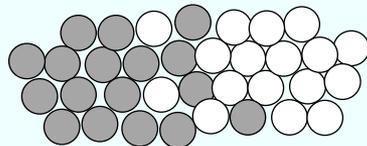
どうやって作る？

新物質：低温では高温とは異なった結晶構造

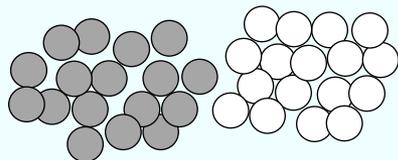
通常の合成
(固相反応)



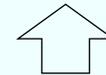
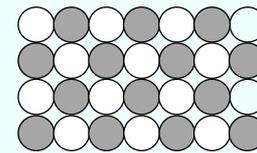
~1000°C



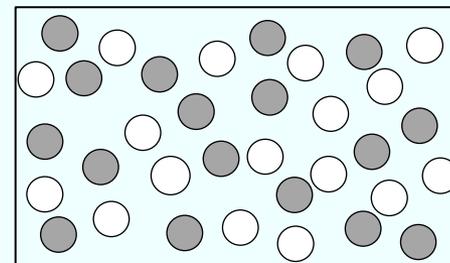
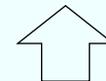
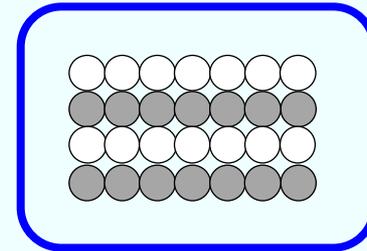
(熱拡散)



低温合成
(液相反応)



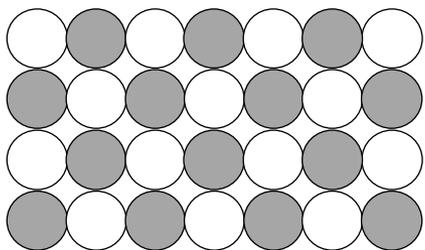
~500°C



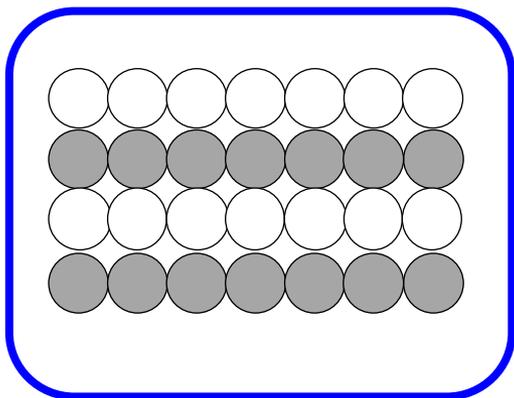
(イオンレベル
で拡散)

RT

~1000°C



~500°C



酸素イオンの大きさ

結合による熱膨張率の違い

酸素の離脱

対称性 $F = U - TS$

...

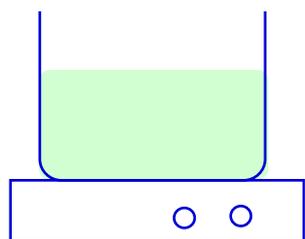
なぜ低温で合成？

どうやって作る？

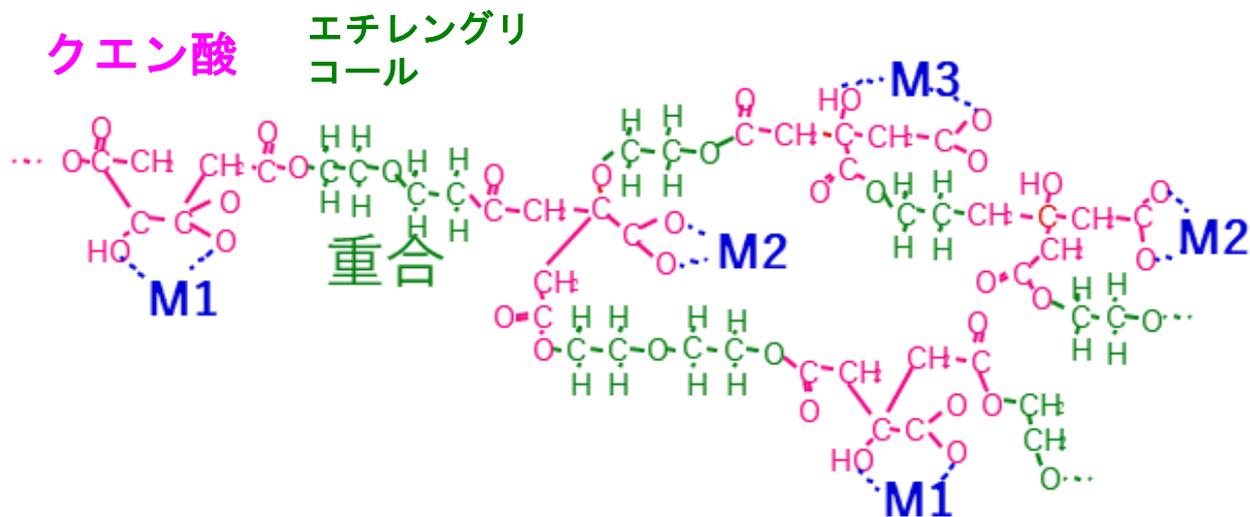
錯体重合法（ゾルゲル法）

陽イオンは均一に分散

錯体のゲル化

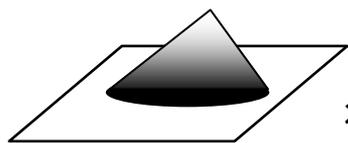


~200°C



仮焼 有機物の遊離

~350-700°C



微粉末 = 前駆体

~700°C 必要

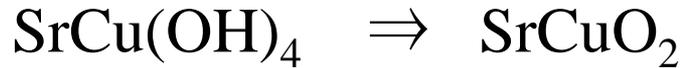
本焼

~700-1000°C

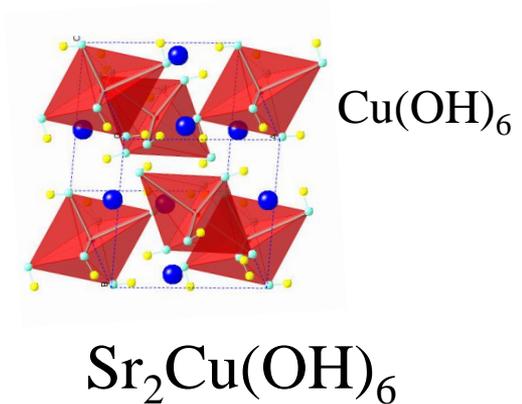
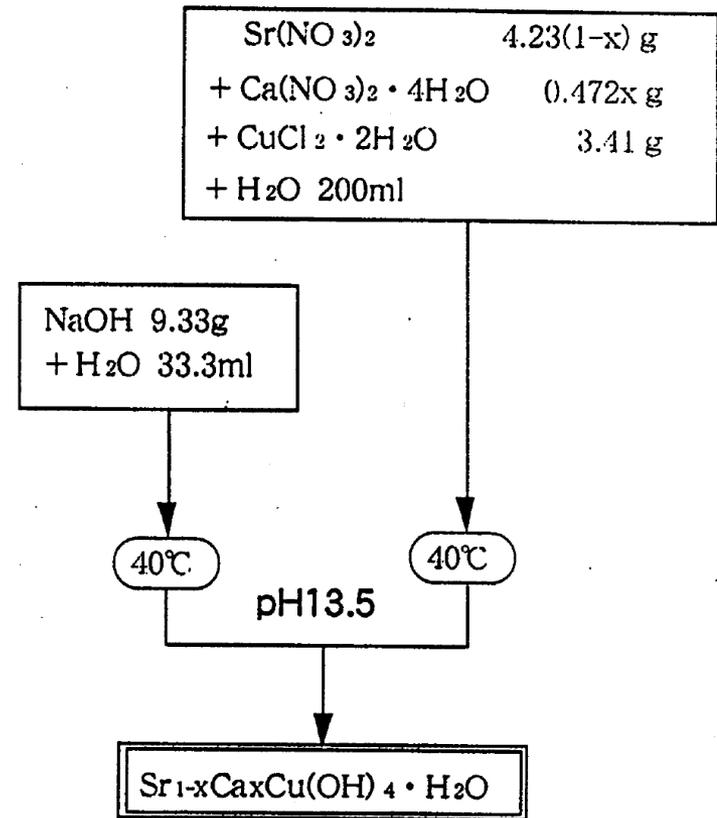
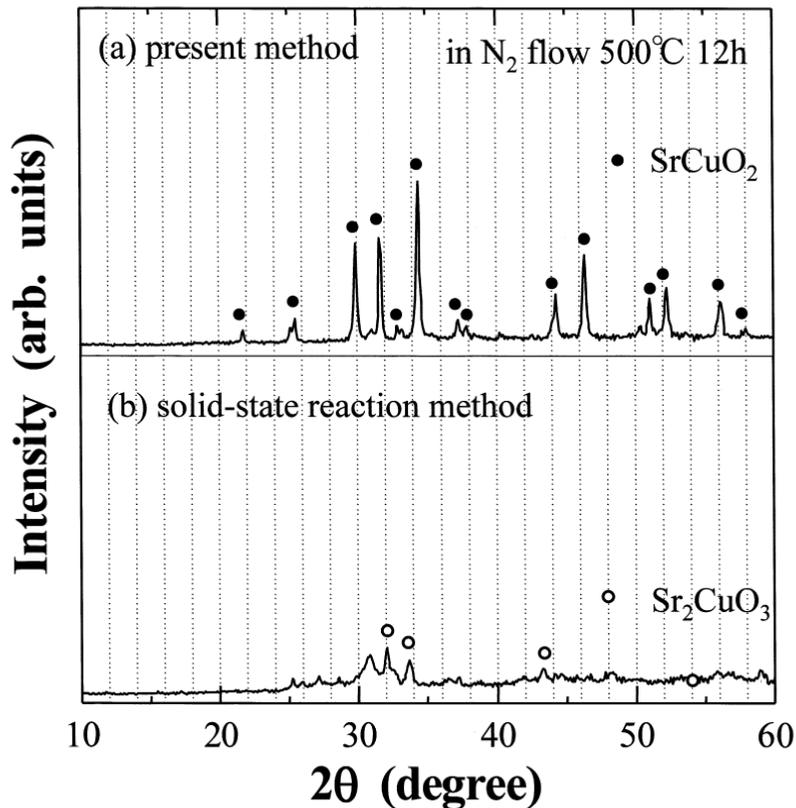


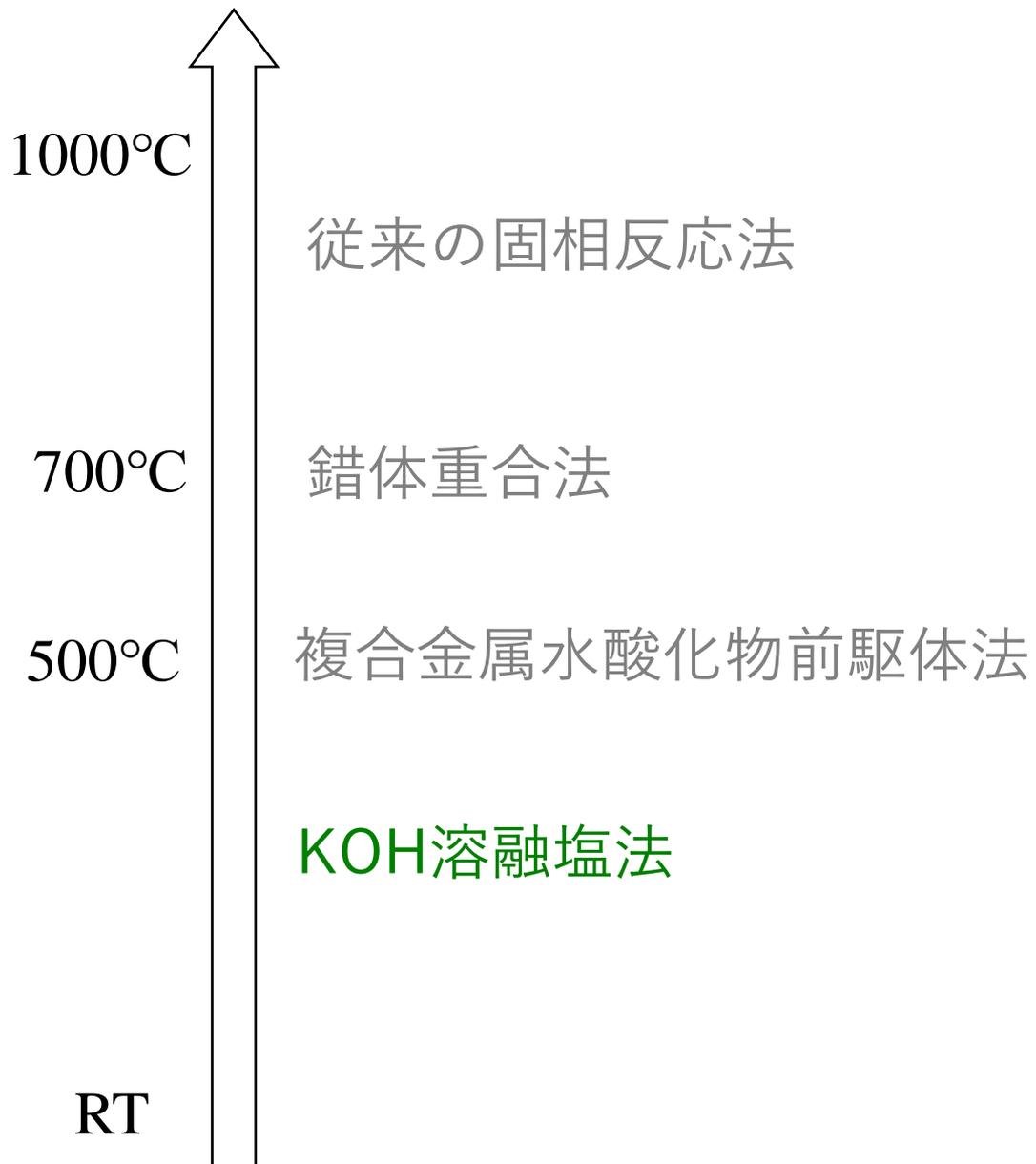
垣花 真人 先生

複合金属水酸化物前駆体法

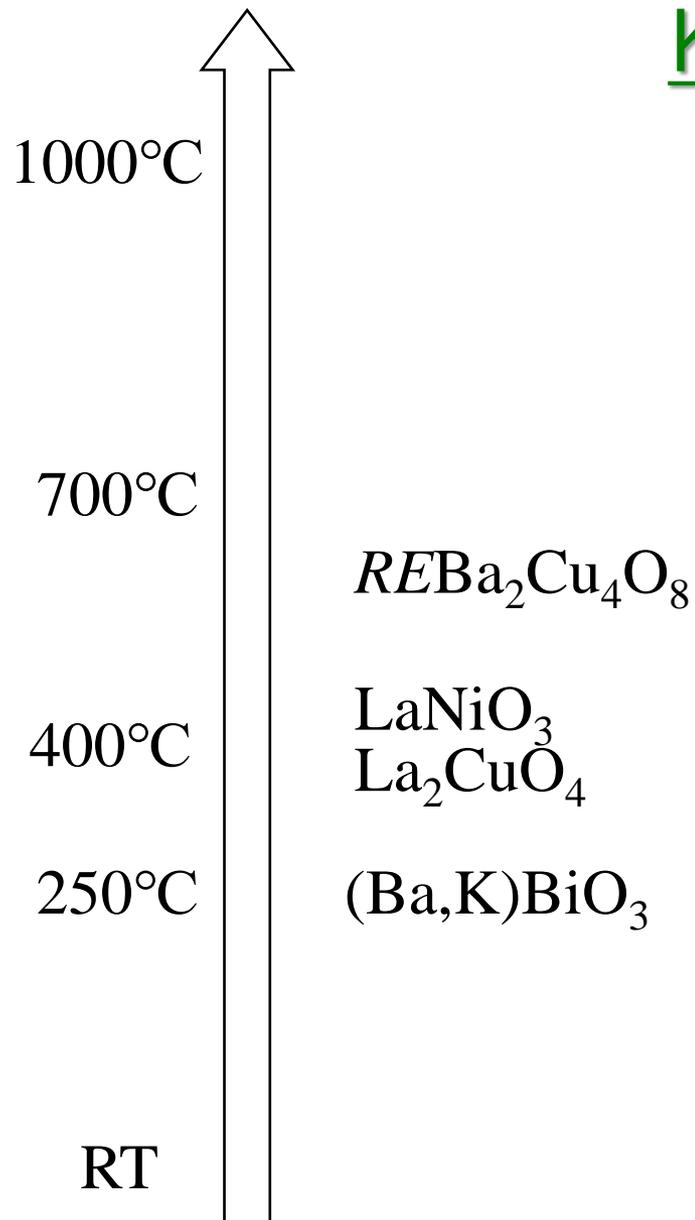


500°C 必要
無限層構造にならず



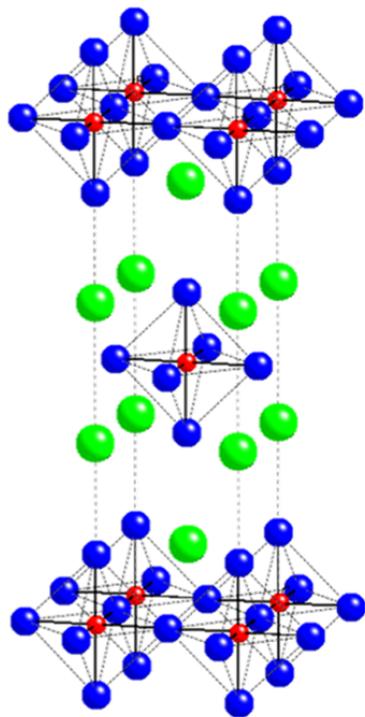


KOH熔融盐法

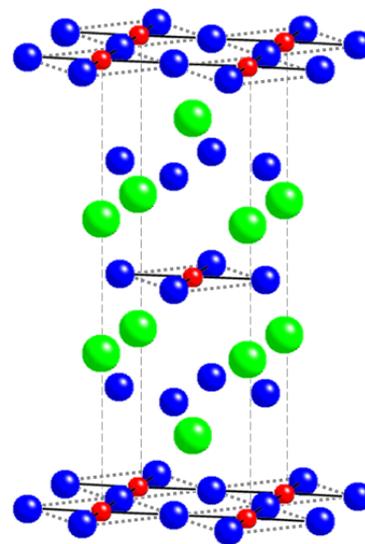


La₂CuO₄の低温合成

1000°C 合成

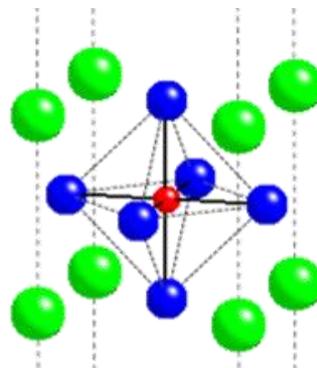
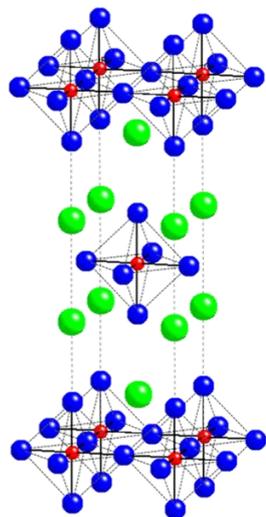


300°C 合成



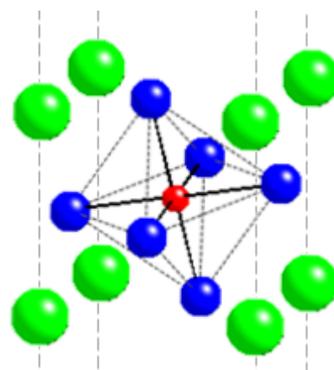
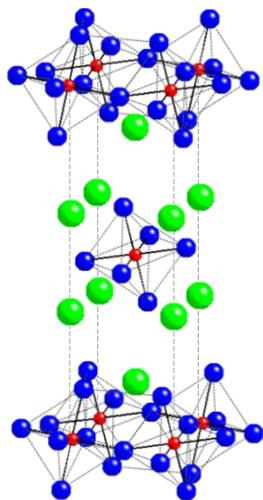
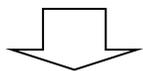
La₂CuO₄の結晶構造の温度変化

温度



正方晶
(T 構造)

~300°C

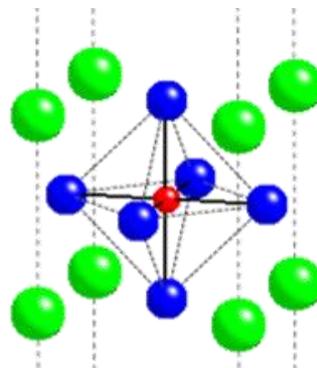
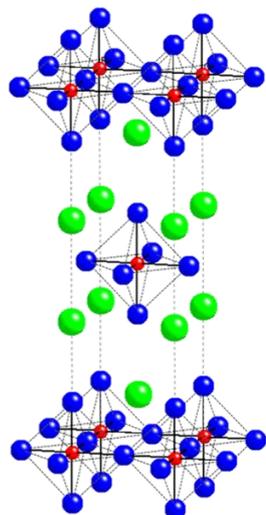


直方晶
(O 構造)

RT

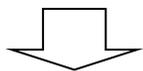
La₂CuO₄の結晶構造の温度変化

温度

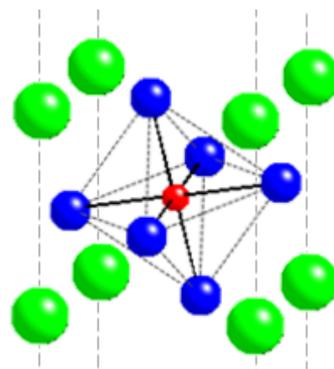
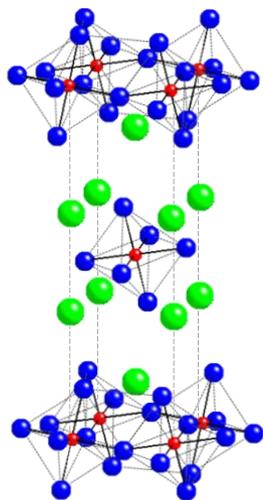


正方晶
(T 構造)

~300°C



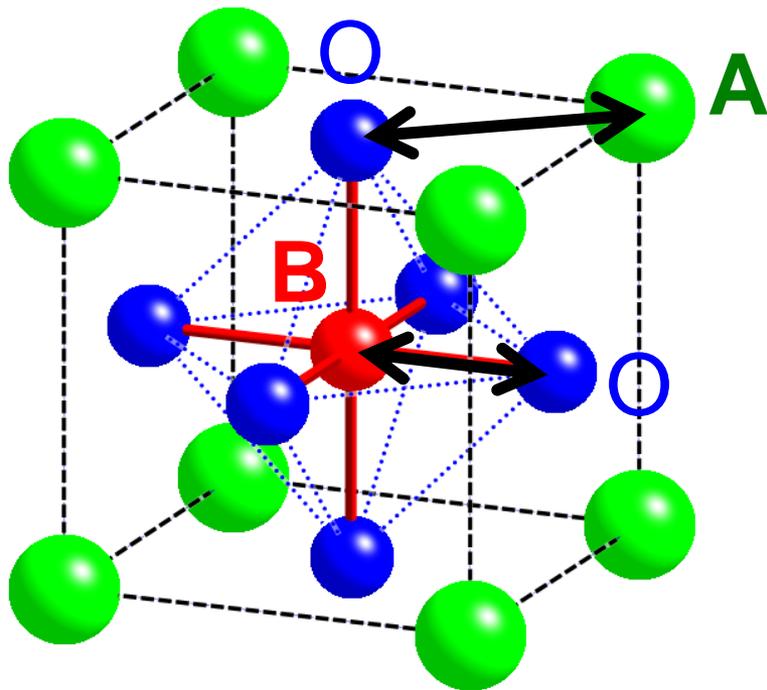
熱収縮率 : La-O > Cu-O
イオン結合 共有結合



直方晶
(O 構造)

RT

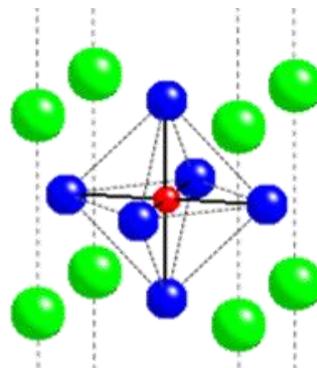
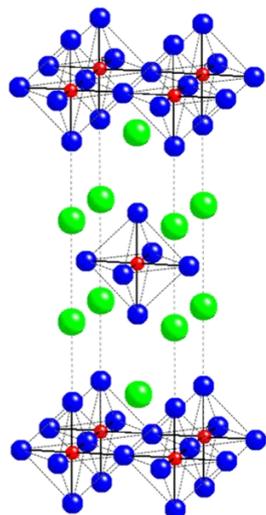
tolerance factor トレランス-ファクタ



$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

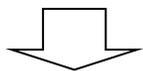
La₂CuO₄の結晶構造の温度変化

温度

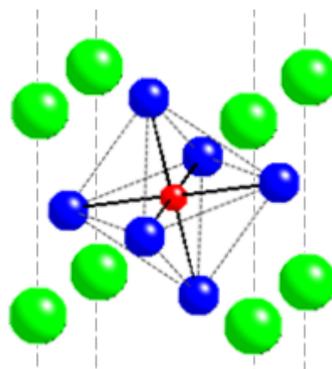
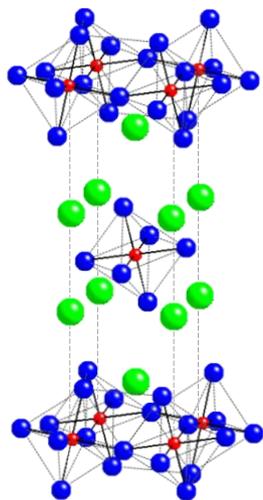


正方晶
(T 構造)

~300°C



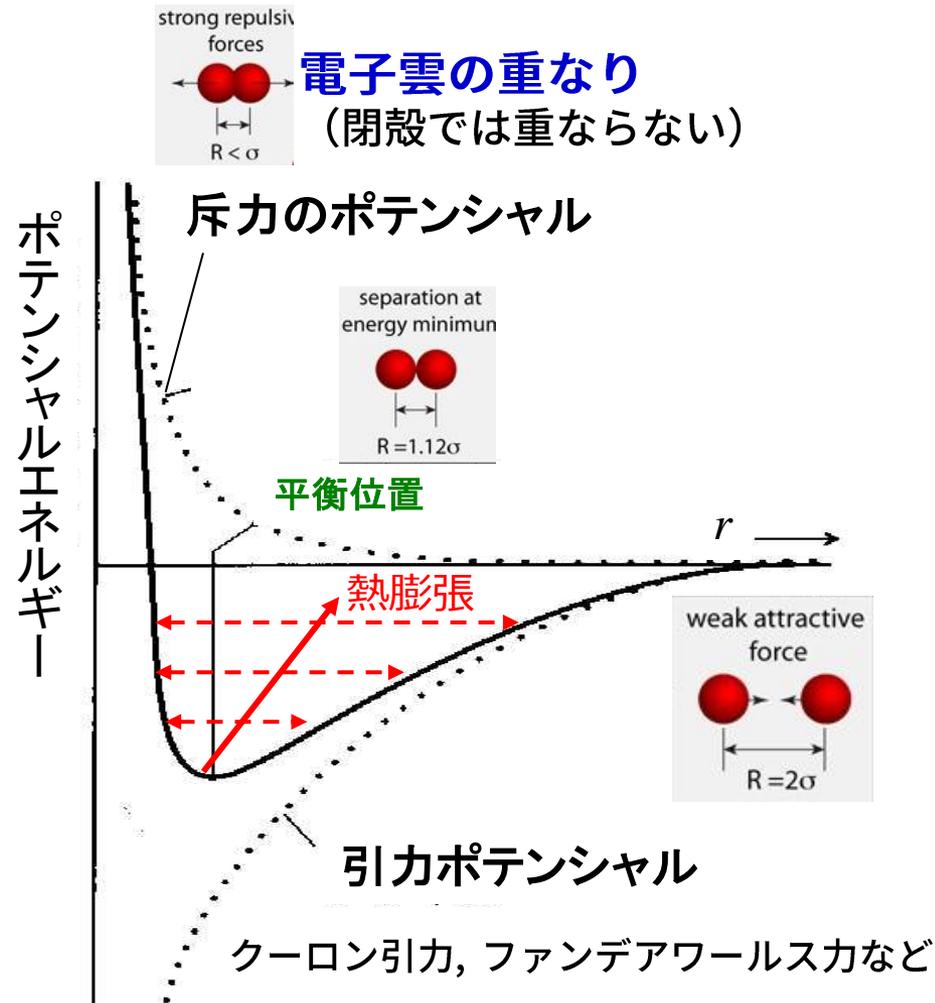
熱収縮率 : La-O > Cu-O
イオン結合 共有結合



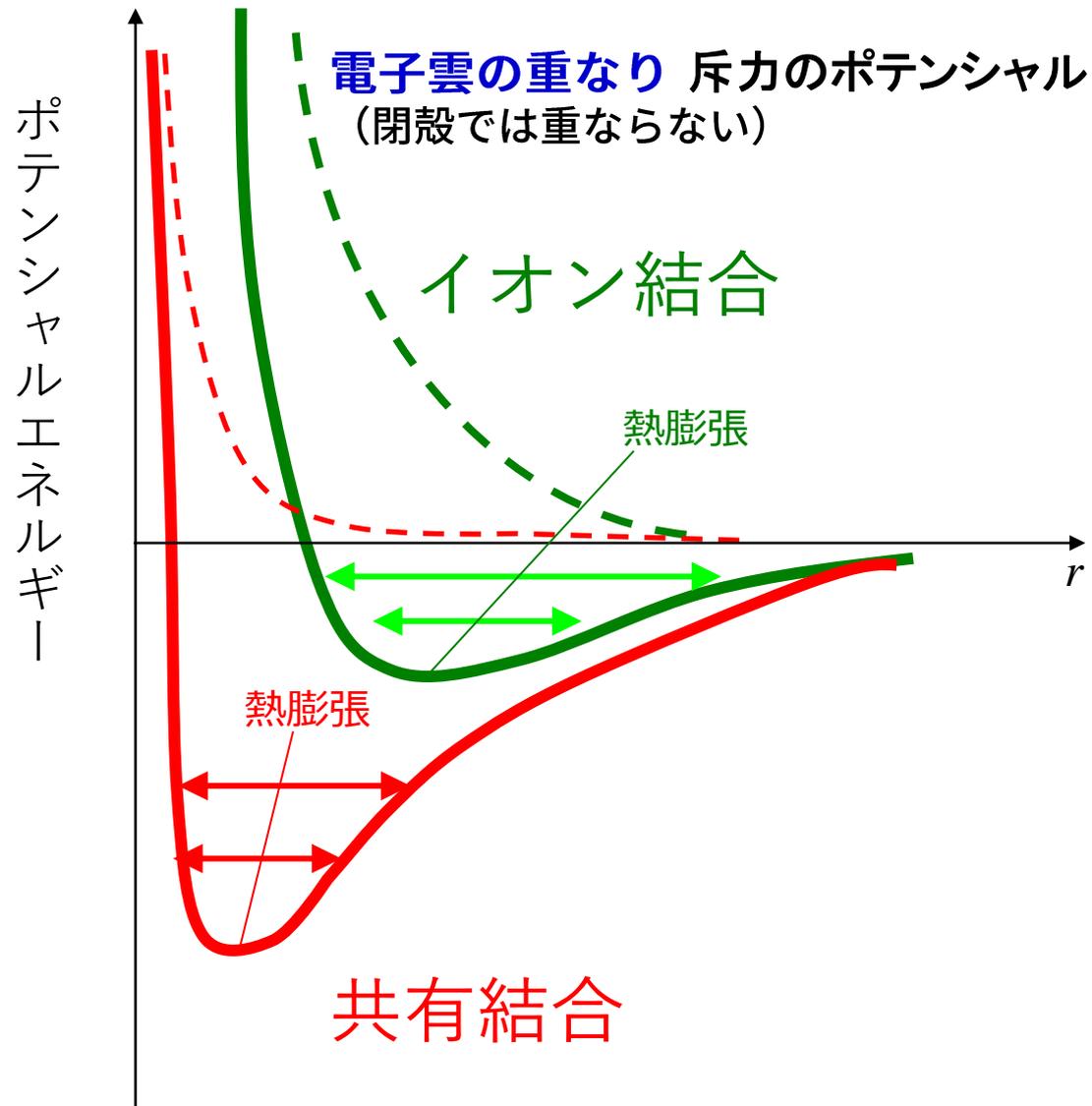
直方晶
(O 構造)

RT

熱膨張



結合による熱膨張率の違い

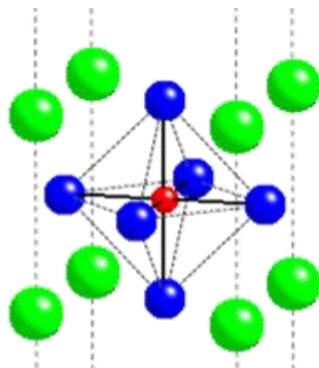
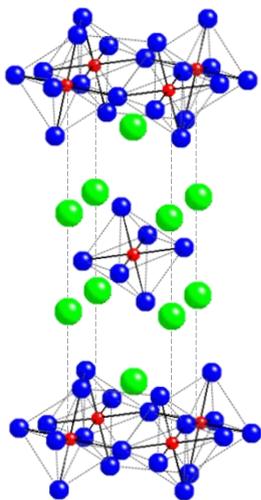
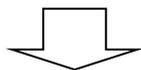
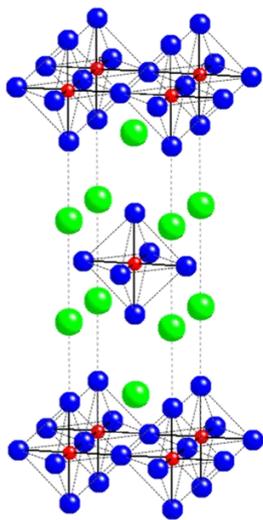


La₂CuO₄の結晶構造の温度変化

温度

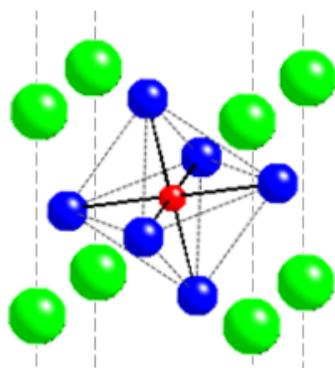
~300°C

RT



T 構造

熱収縮率 : La-O > Cu-O
イオン結合 共有結合

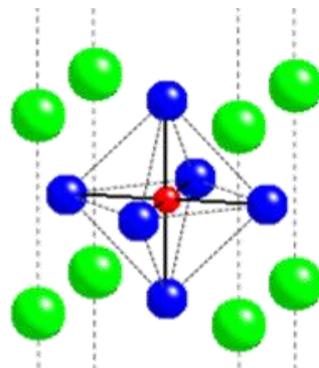
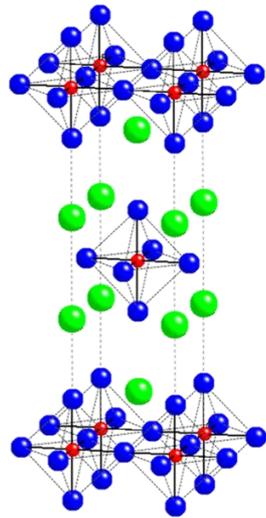


O 構造

この温度で作ったら？

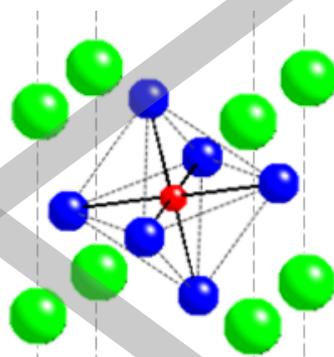
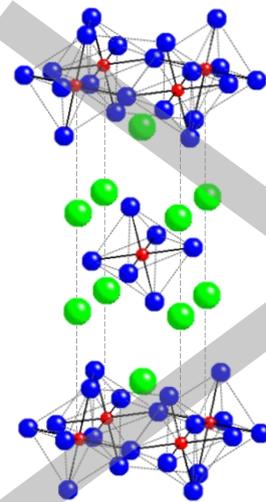
La₂CuO₄の低温合成

温度

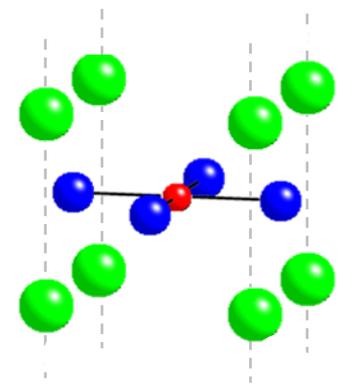
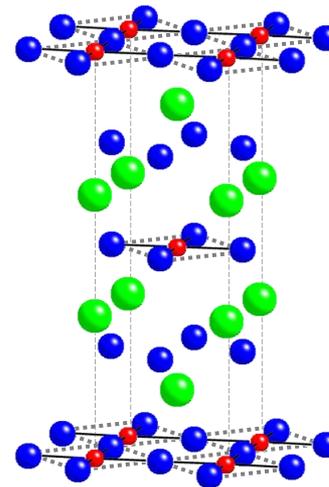


T 構造

~300°C



O 構造



T'-構造

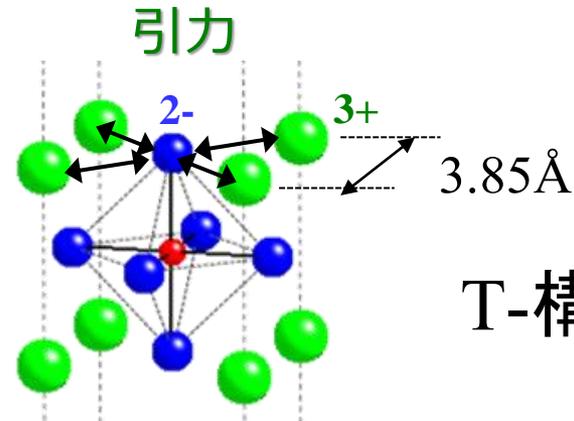
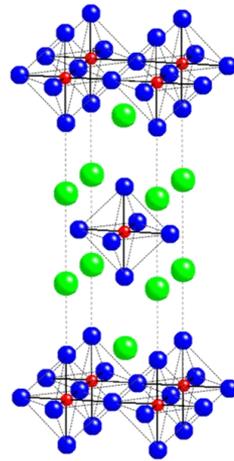
RT

なぜ低温で T' - La_2CuO_4 が合成できたか？

結晶構造の温度変化

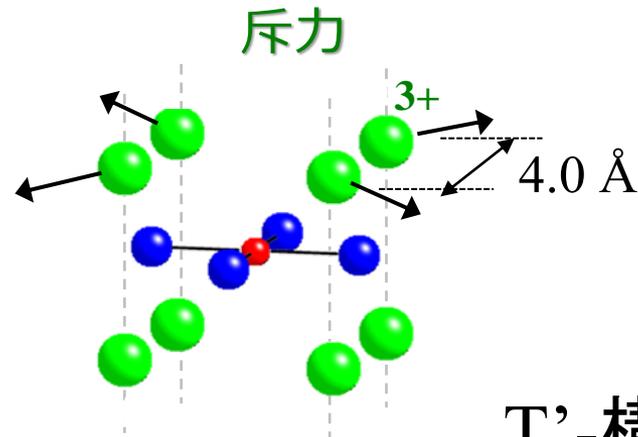
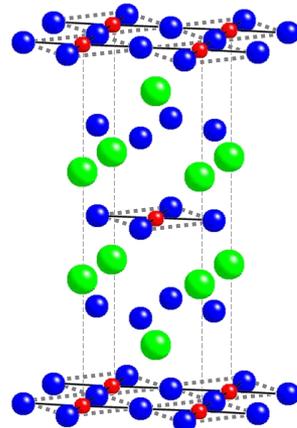
焼成温度

1000°C



T-構造

350°C



T'-構造

RT

Ln_2CuO_4 の結晶構造

T 構造 (K_2NiF_4 型)

T' 構造 (Nd_2CuO_4 型)

9配位

岩塩型

Ln

Cu

O

岩塩型

$Ln = La$

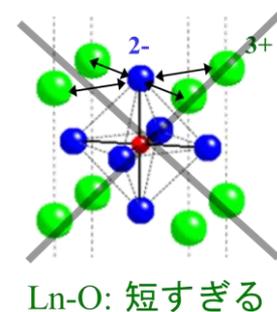
8配位

螢石型

CuO₂ 面

螢石型

$Ln = Pr - Gd$



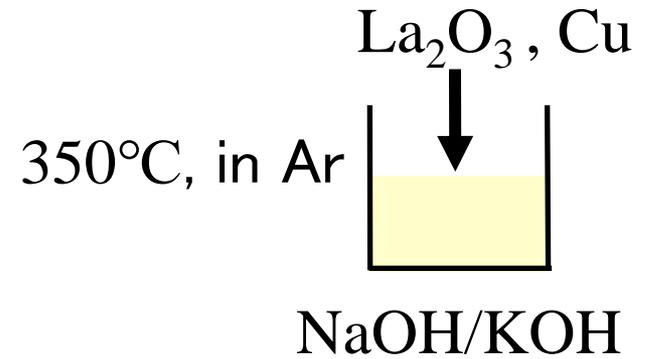
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----

小

どうやって~300°Cで合成したか？

La₂CuO₄ の低温合成法

方法1) NaOH/KOH 熔融塩法

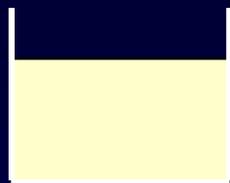
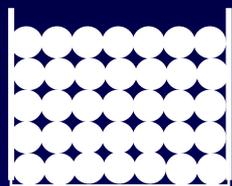


方法 2) **T**-La₂CuO₄ ⇒ La₂CuO_{3.5} ⇒ **T'**-La₂CuO_{4+δ}

T - $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

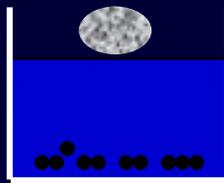
NaOH+KOH (50g)

La_2O_3 (3.4g),
CuO (0.83g)



AOH

融解



La_2O_3
CuO

溶解



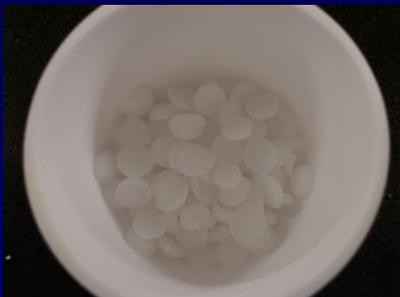
La_2CuO_4

沈殿

300-400°C
in air

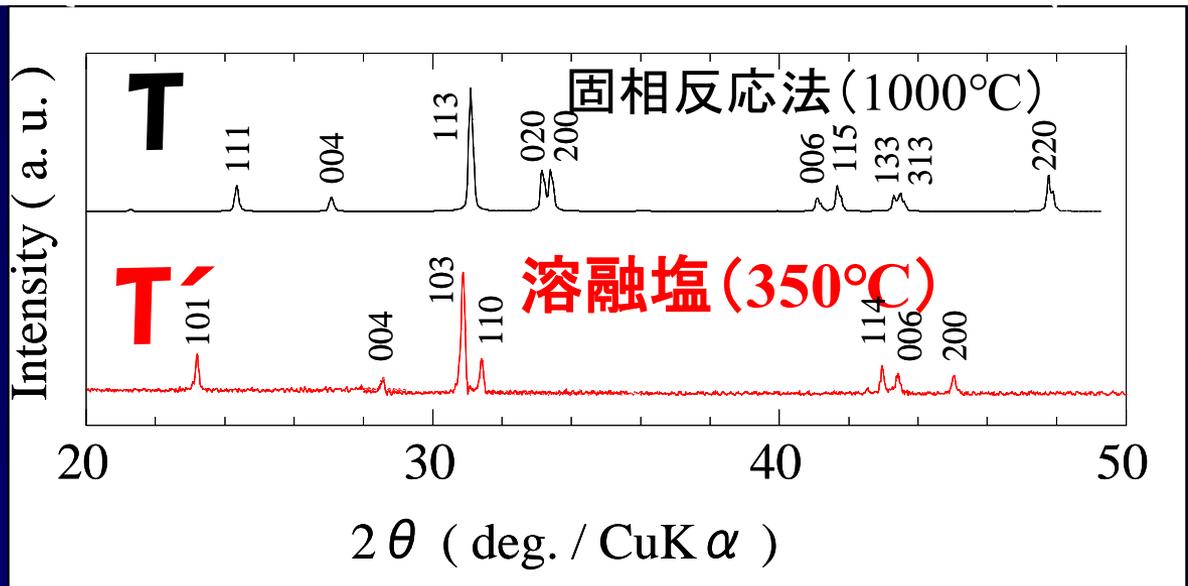
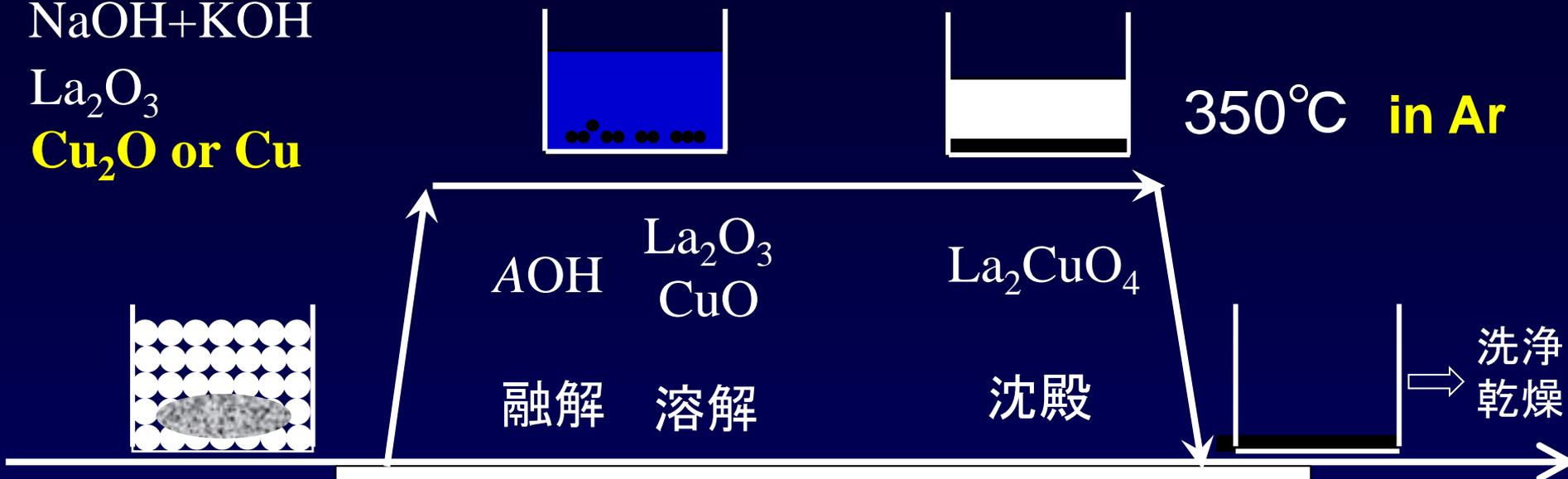


洗淨
乾燥

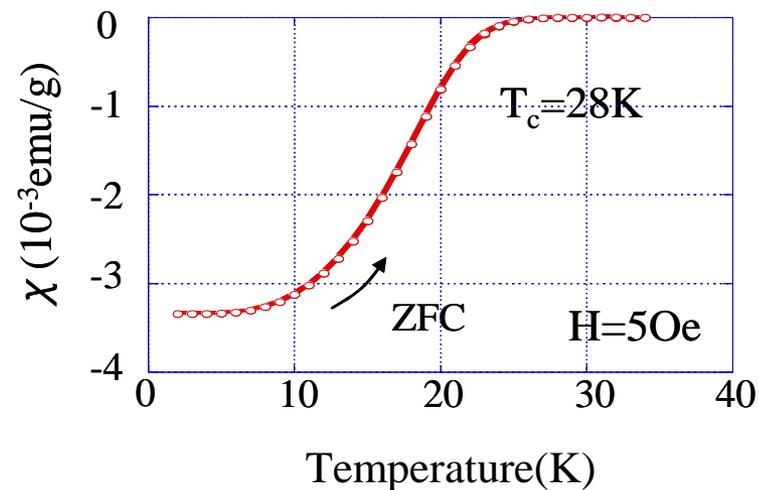
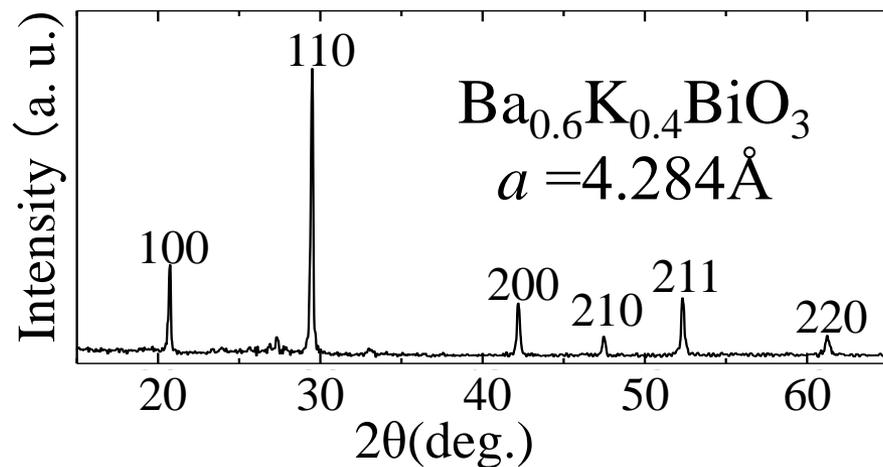
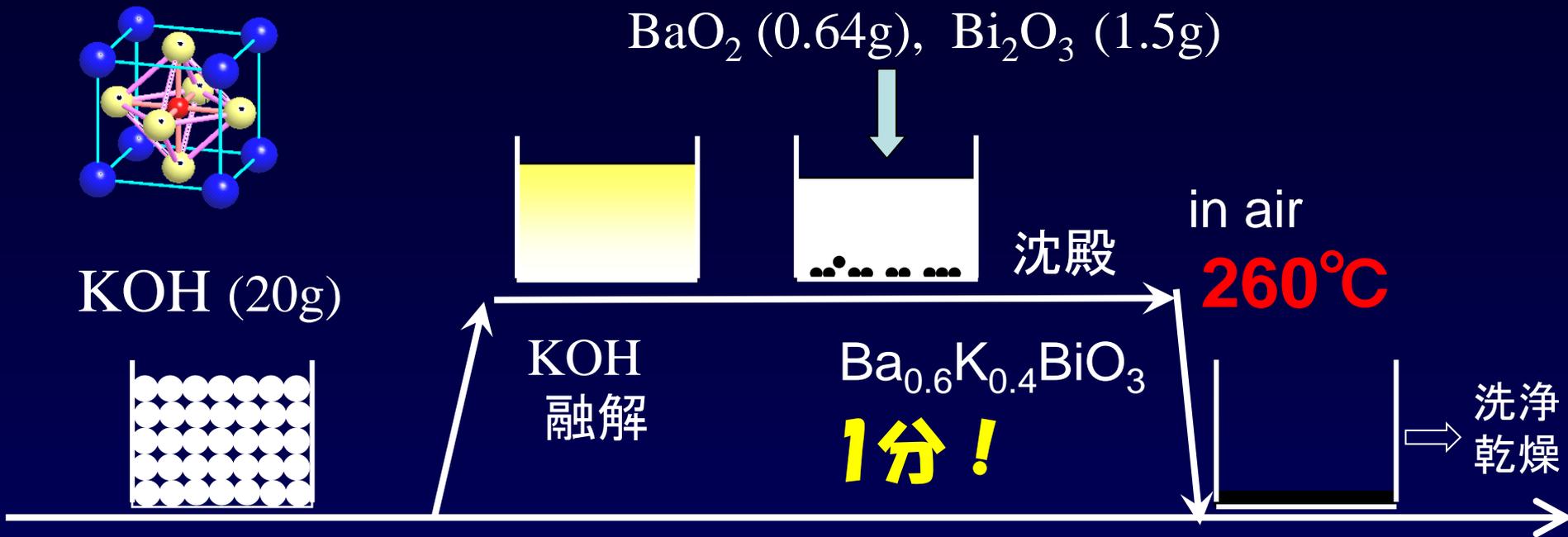


T'-La₂CuO₄

NaOH+KOH
La₂O₃
Cu₂O or Cu



超伝導体 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$

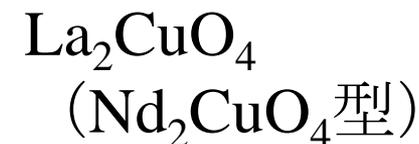


AOH溶解塩法の特徴

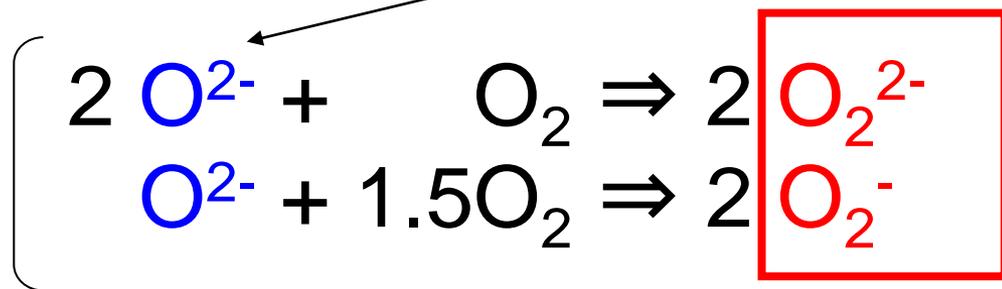
① 低温合成：イオンレベルで混合

200-400°C

合成例



② 高価数の物質合成



強力な
酸化剤



La₂CuO₄ の低温合成法

方法1) NaOH/KOH 熔融塩法



La₂CuO₄ の低温合成法

方法1) NaOH/KOH 熔融塩法

方法 2) **T**-La₂CuO₄ ⇒ La₂CuO_{3.5} ⇒ **T'**-La₂CuO_{4+δ}



「T'構造は電子ドーピング型」という定説を覆すことに成功

La₂CuO₄ の低温合成法

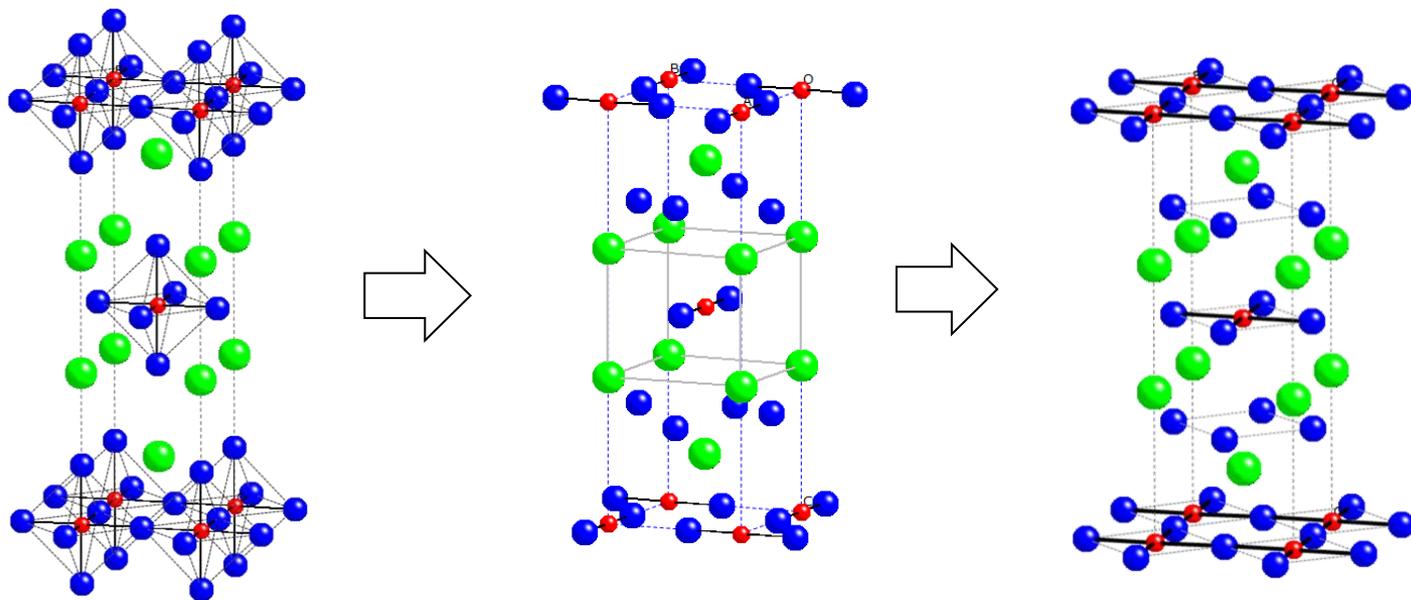


CaH₂還元

~250°C

O₂アニール

~400°C



Cu¹⁺ 3d¹⁰ 直線 2 配位

La₂CuO_{3.5} の合成



1. 混合

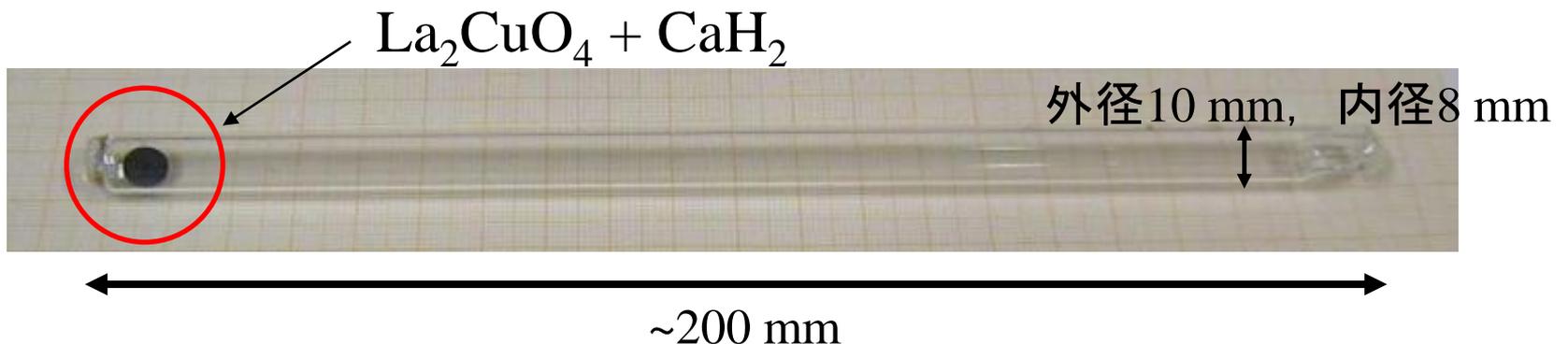
T-La₂CuO₄ : CaH₂ = 1 : 2

2. 熱処理

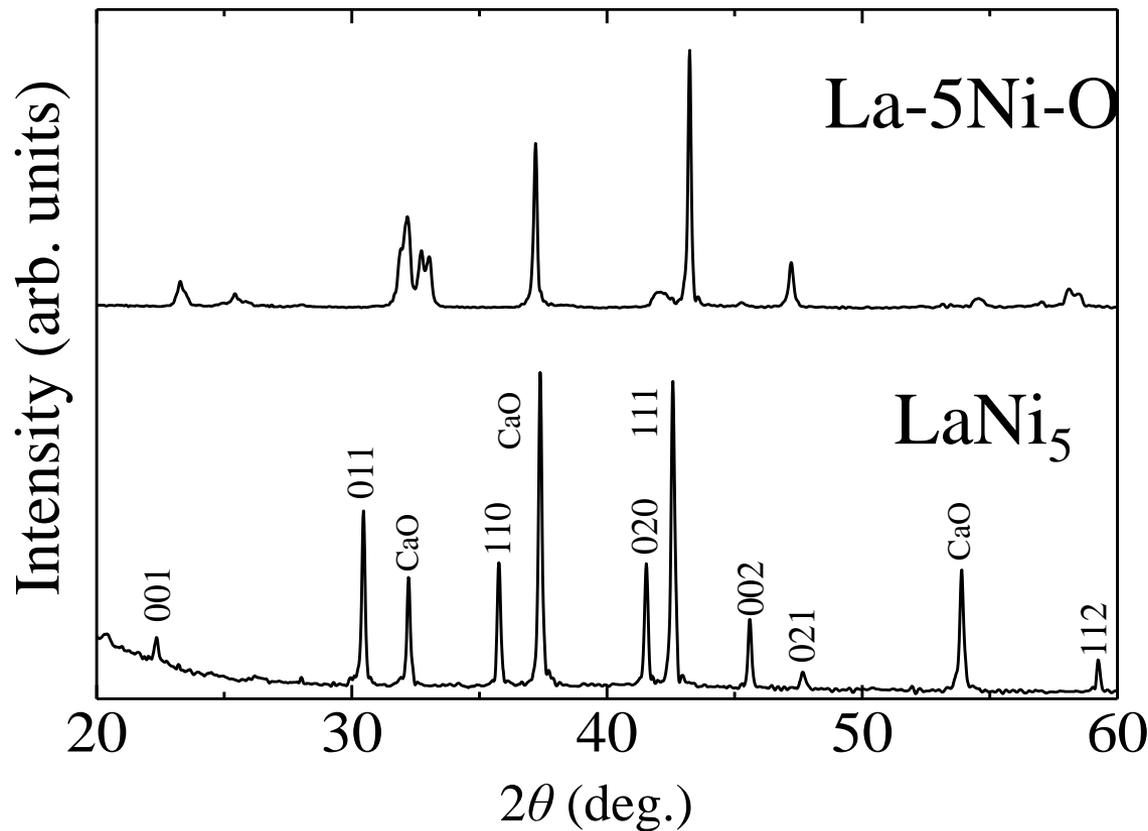
真空封入し 275°C, 24 h

3. CaH₂, CaOの除去

NH₄Cl/無水エタノールによる洗浄



CaH₂の応用例 (1) : 合金の合成



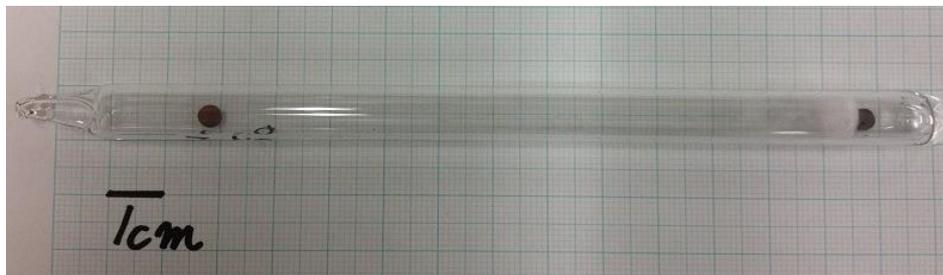
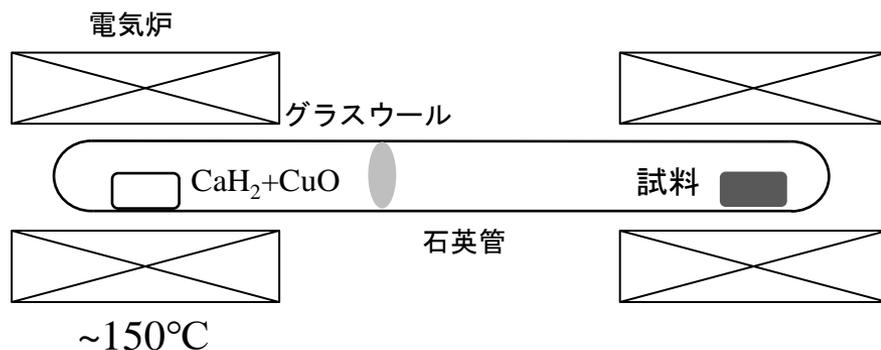
ref. $\text{Nd-Fe-B-O} + \text{CaH}_2 \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

CaH₂の応用例 (2) : 新しい水素化合物合成法の開発

簡便で安全な新しい合成法！

水素ボンベ不要

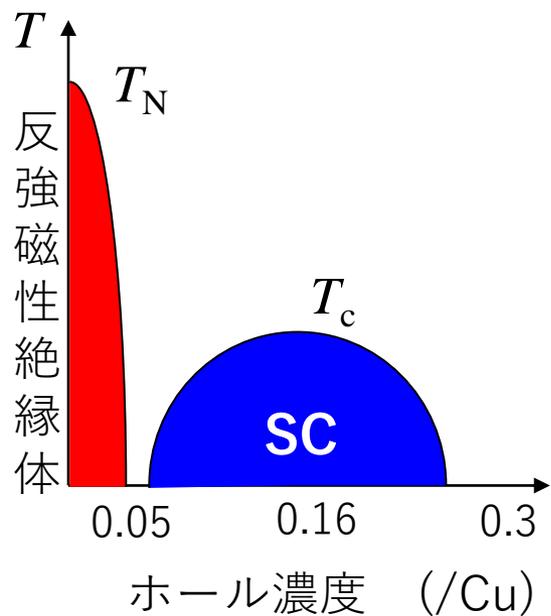
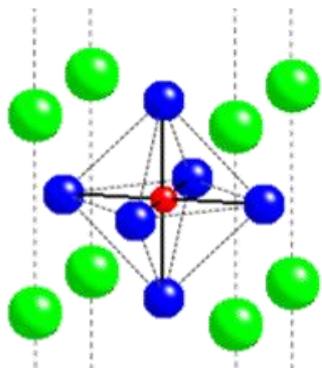
水素の発生方法 : $\text{CaH}_2 + \text{CuO} \rightarrow \text{CaO} + \text{Cu} + \text{H}_2$ (at $T \sim 150^\circ\text{C}$)



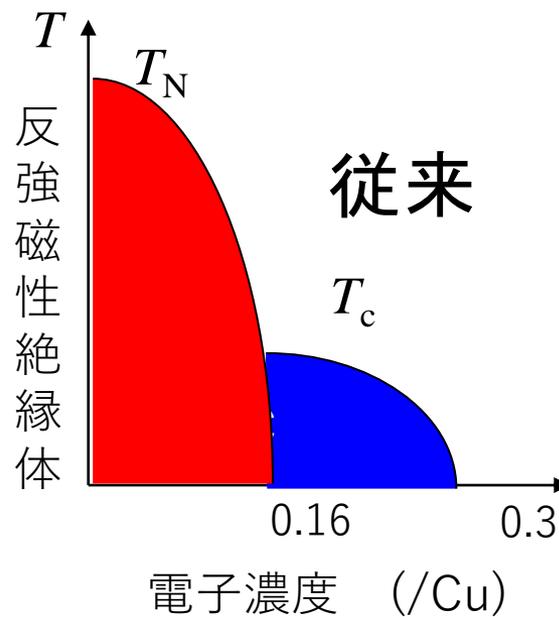
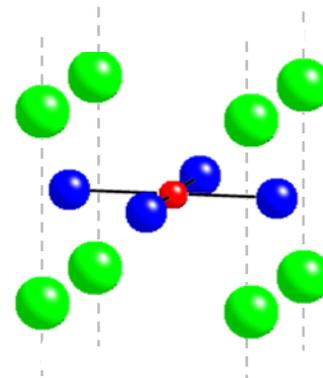
なぜ、 $T'-La_2CuO_4$ が面白いか？

キャリアドーピングなしでも超伝導出現？

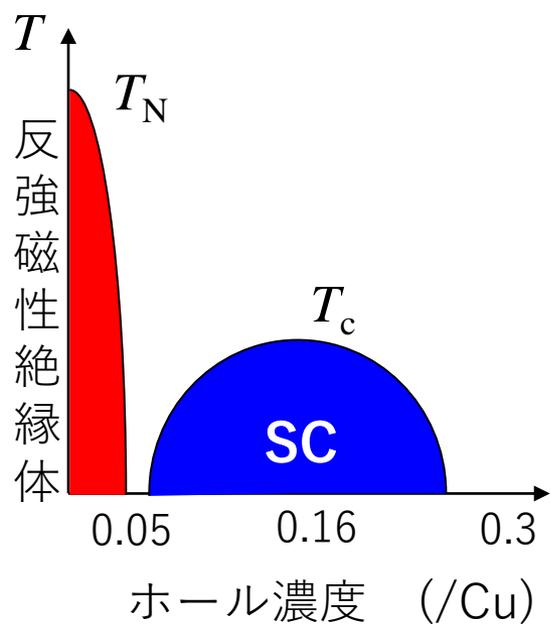
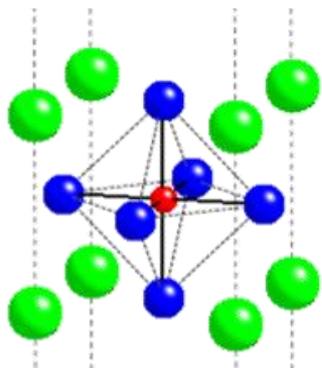
T - 構造



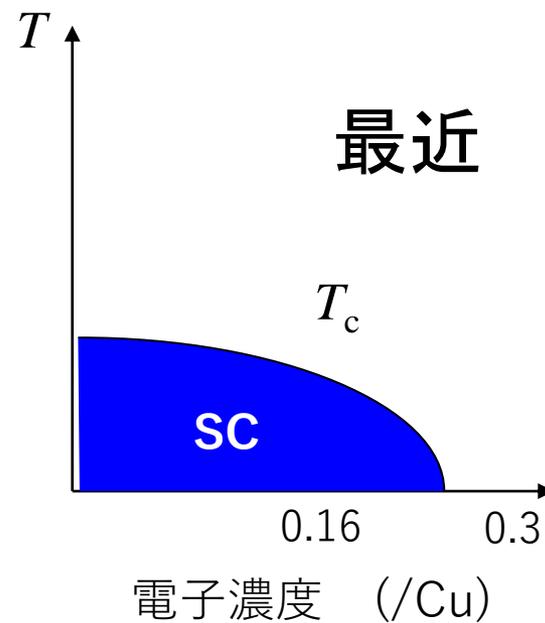
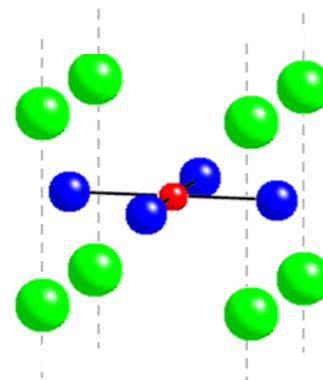
T' - 構造



T - 構造

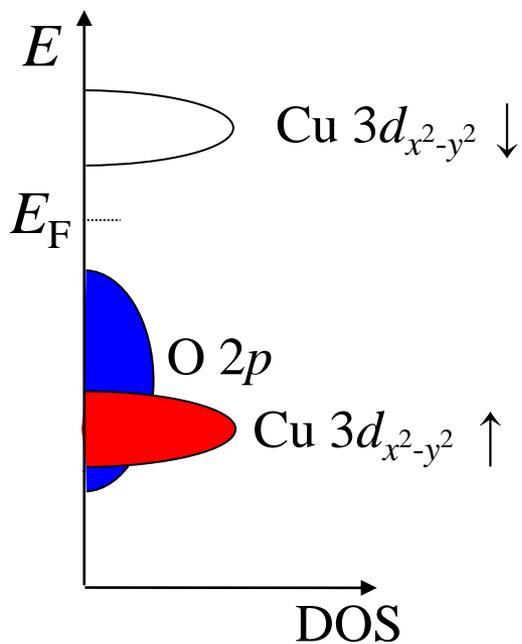
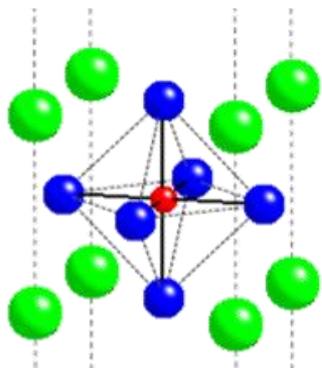


T' - 構造



T - 構造

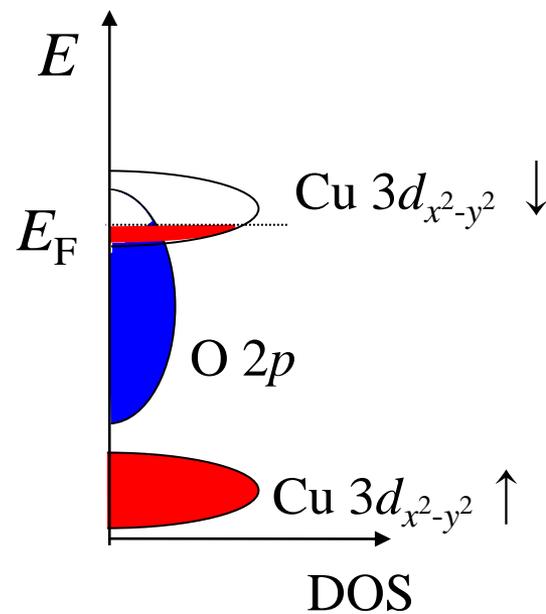
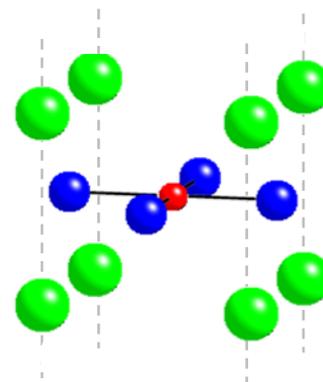
6配位



絶縁体

T' - 構造

4配位



金属 (超伝導)

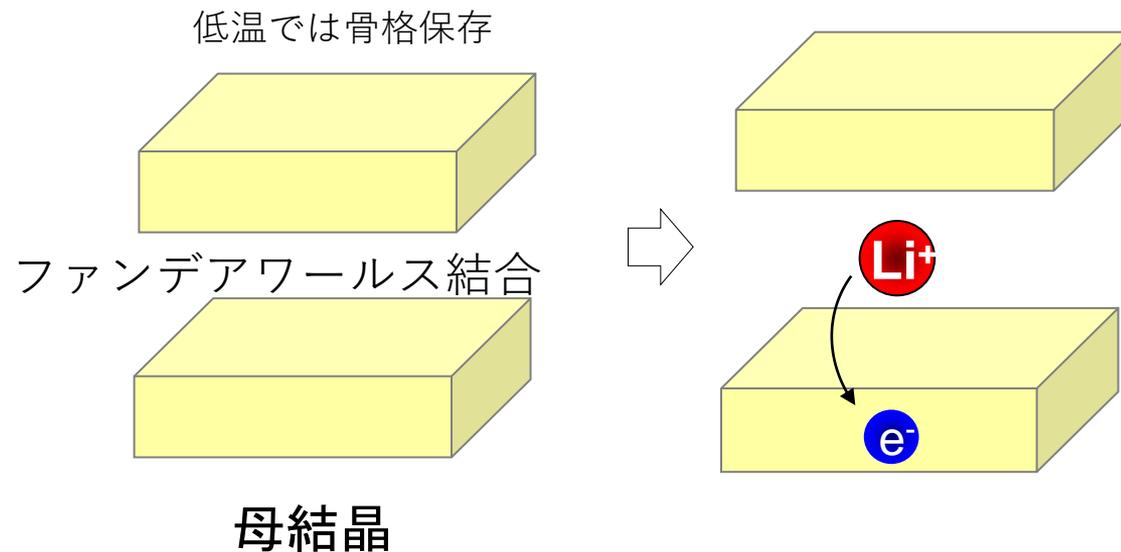
ソフト化学法

- 室温近傍（約400°C以下）の穏和な環境下での合成法

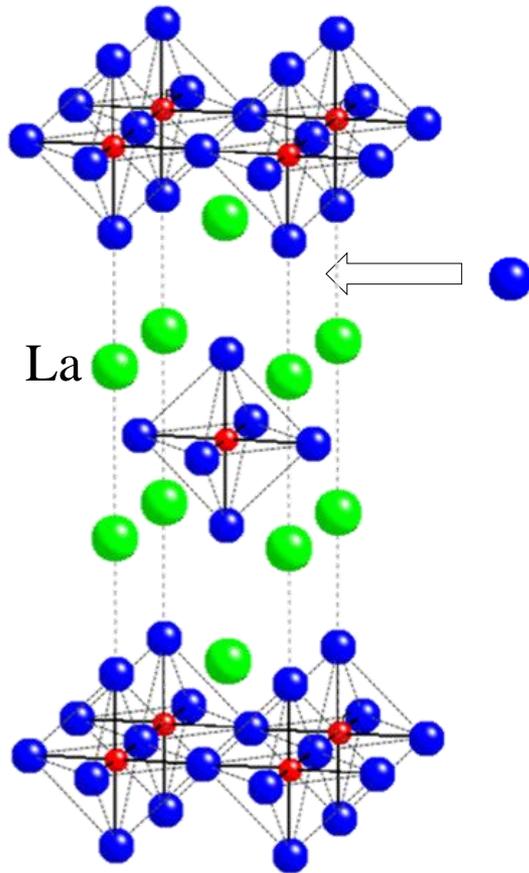
- 熱エネルギーの代わりに**化学・電気エネルギー**を利用

強力なキャリアドーピング：酸化還元反応

例) O, Li-インターカレーション（挿入）



例 1) La₂CuO₄への過剰酸素導入：ホールドープ



・ 高酸素圧アニール

酸素量

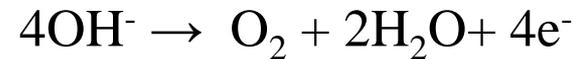
1000 atmO₂

4.03

・ ソフト化学法

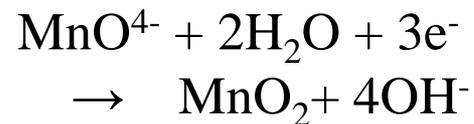
電気化学：NaOH水溶液

4.12



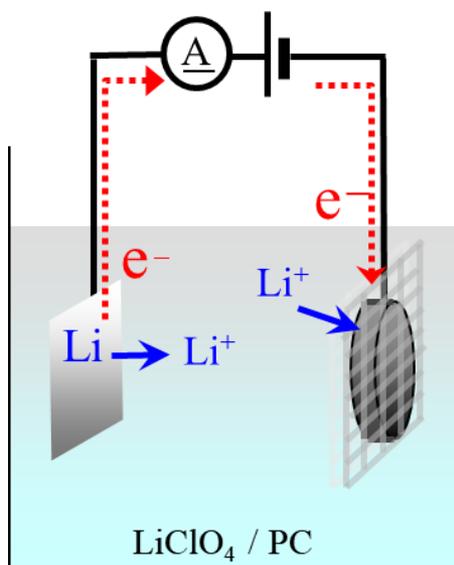
KMnO₄水溶液

4.13



例2) Li-インターカレーション(挿入) : 電子ドープ⁴³

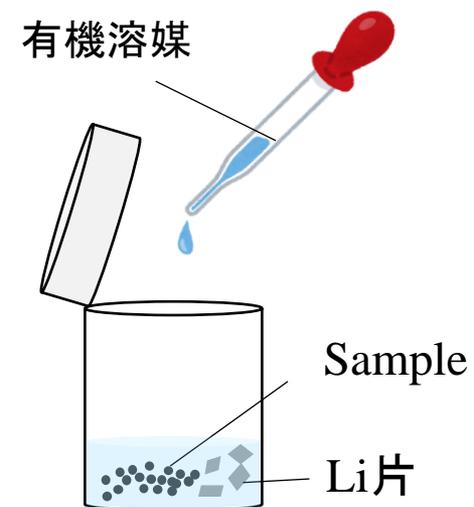
電気化学



nブチルリチウム

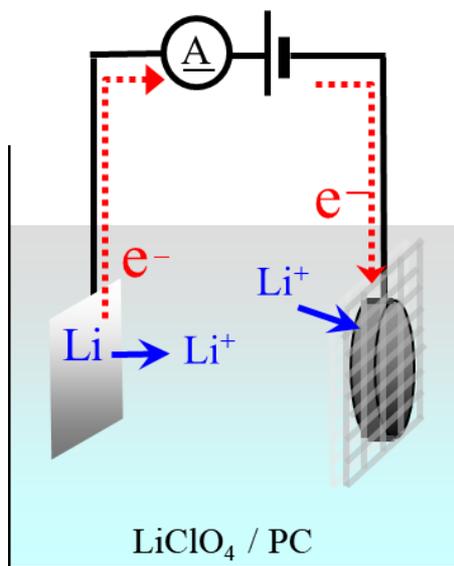


有機溶媒 + Li

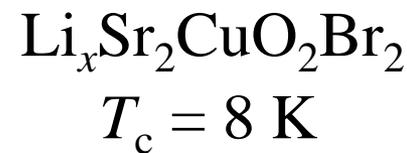
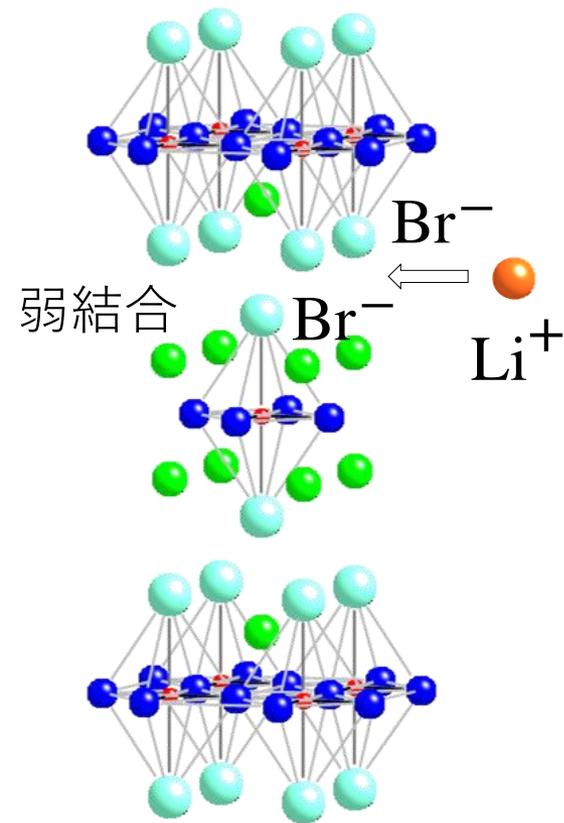


例2) Li-インターカレーション(挿入) : 電子ドープ⁴⁴

電気化学

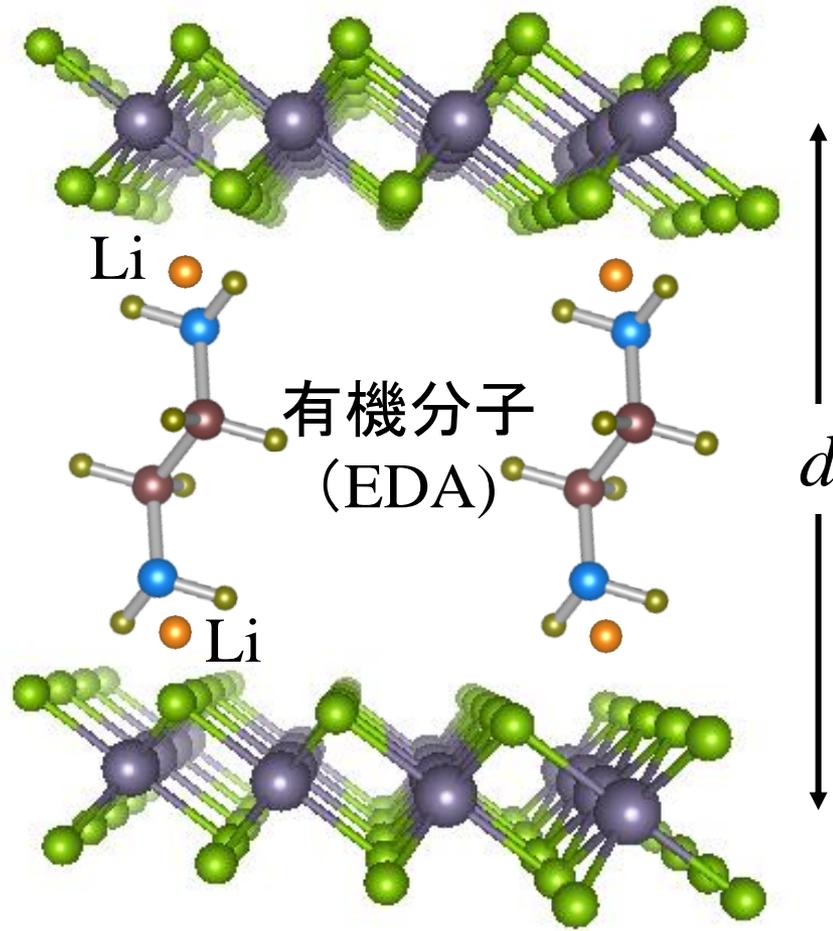


nブチルリチウム



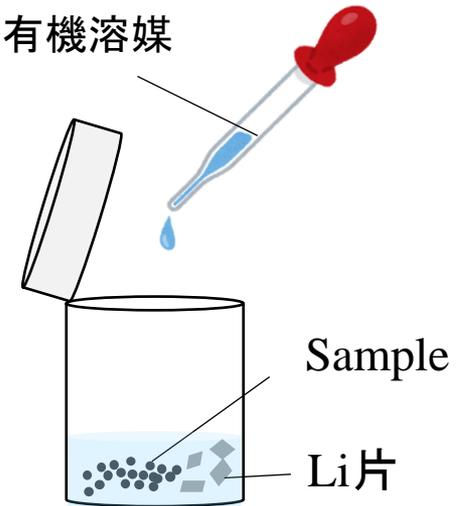
超高压合成でも電子ドープは不可

例2) Li-インターカレーション(挿入) : 電子ドープ⁴⁵



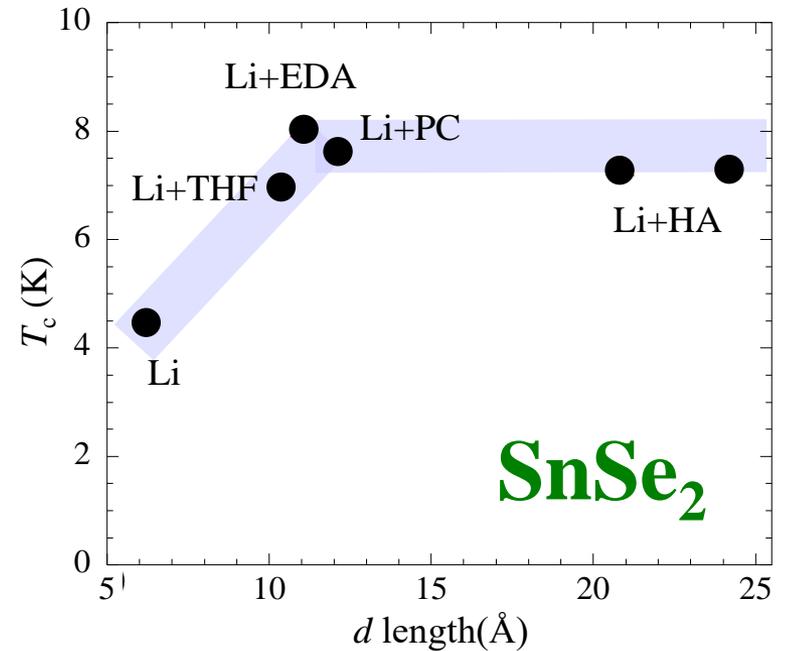
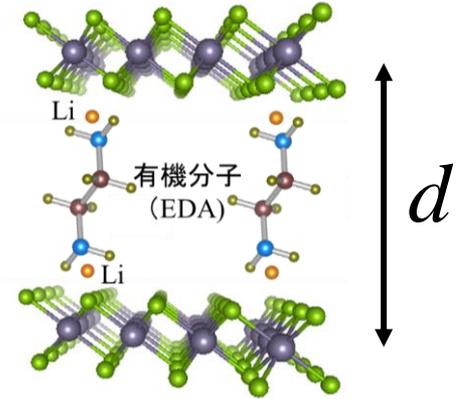
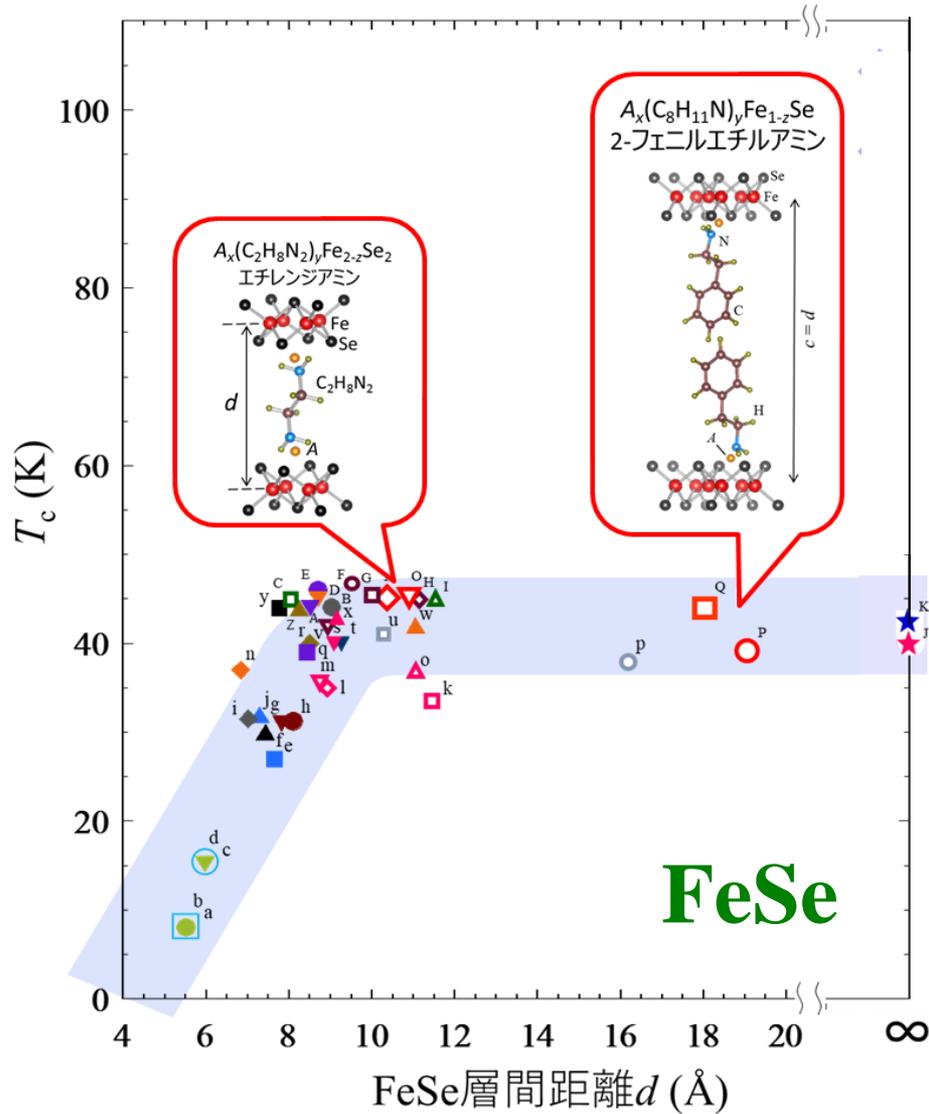
有機溶媒 + Li

有機溶媒



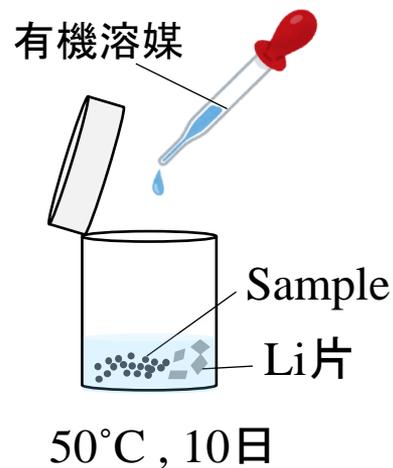
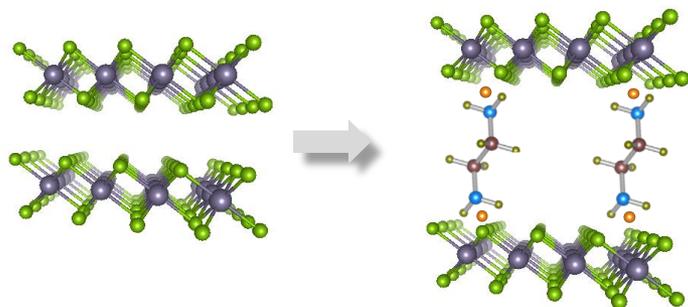
Li-有機分子 コインターカレーション (共挿入)

Li-有機分子 共挿入の効果： 層間距離の増大



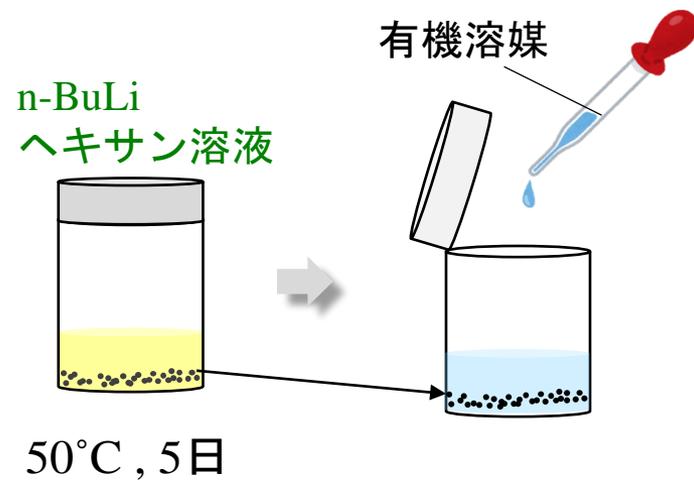
Li-有機分子 共挿入の方法

① Li-有機分子 同時挿入



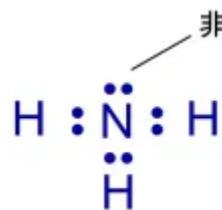
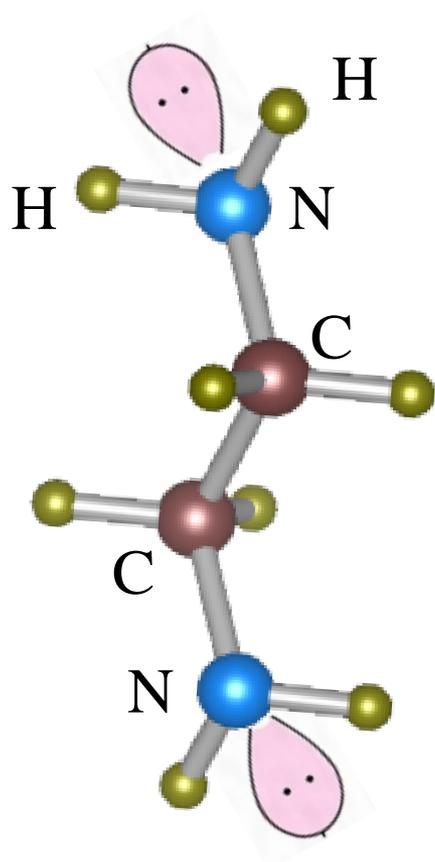
150°C

② Liのみ挿入→有機分子挿入

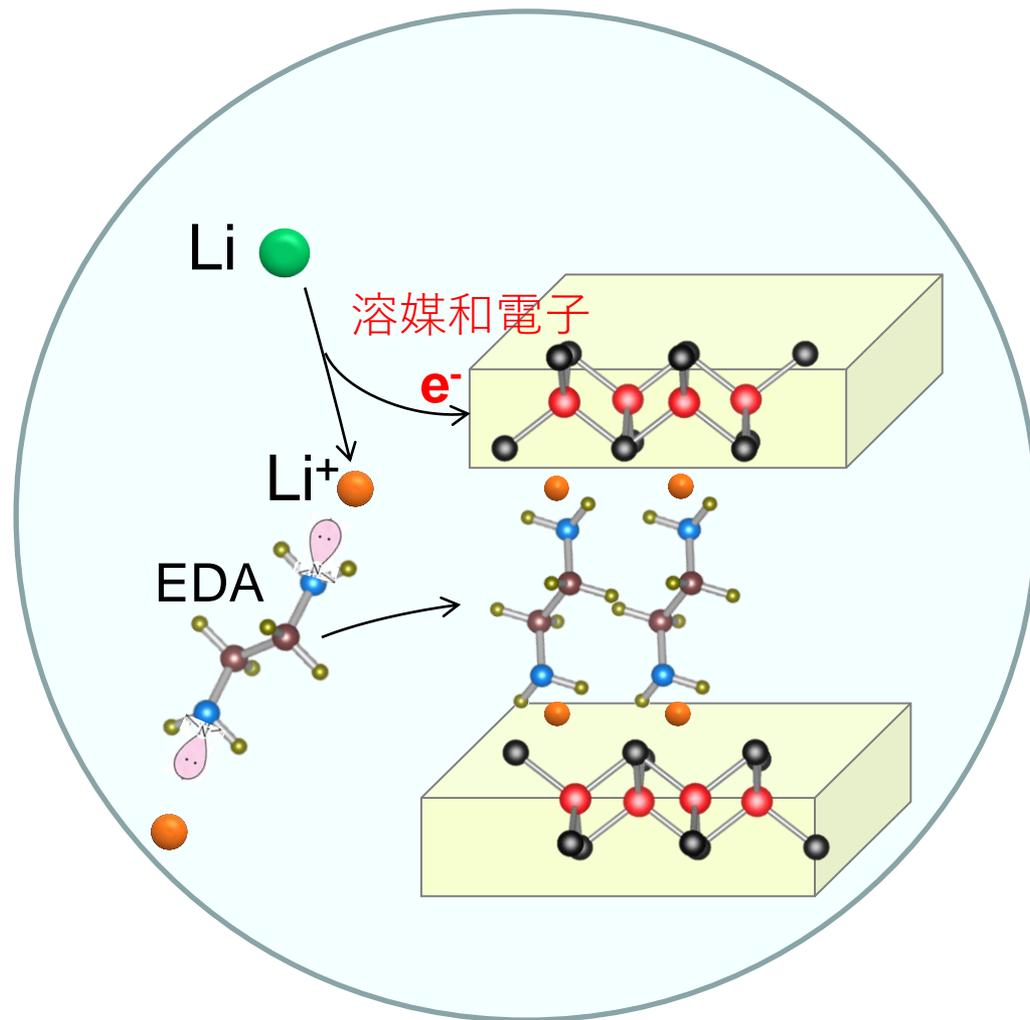
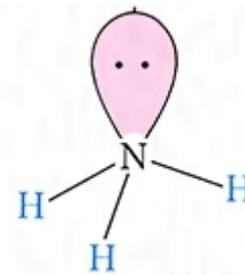
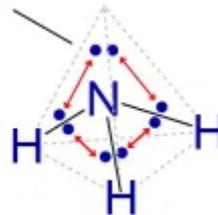


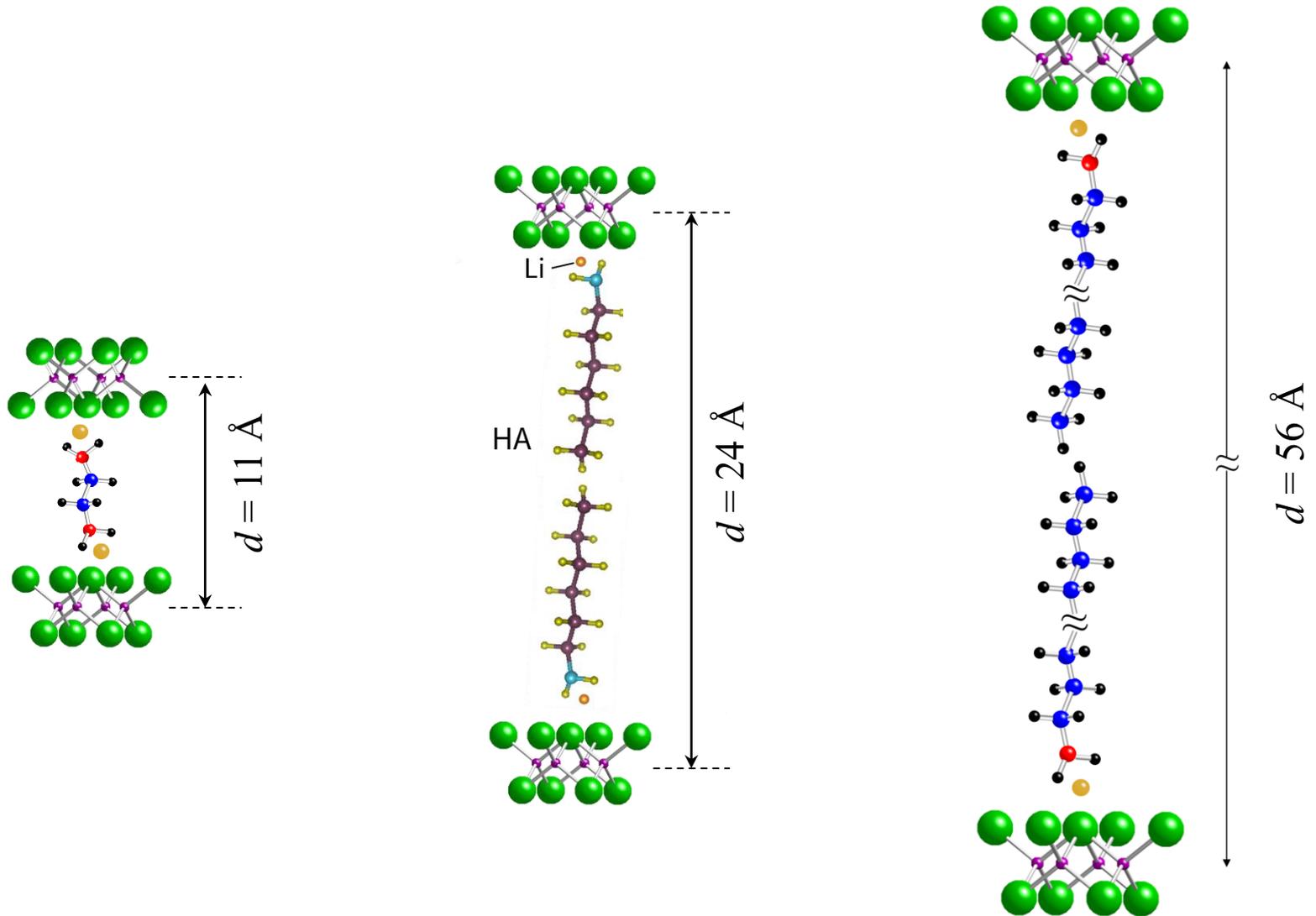
有機分子： アミンなど

孤立電子対



非共有電子対



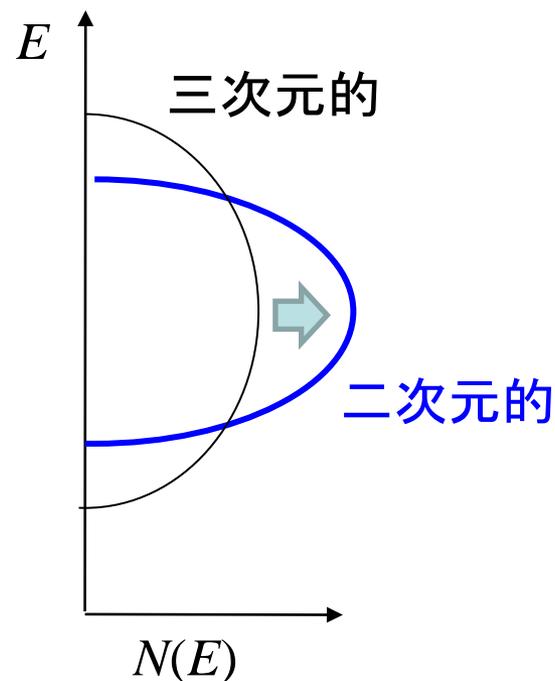


$\text{Li}_x(\text{ODA})_y\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$ (octadecylamine, $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$, 24.2 \AA in length)

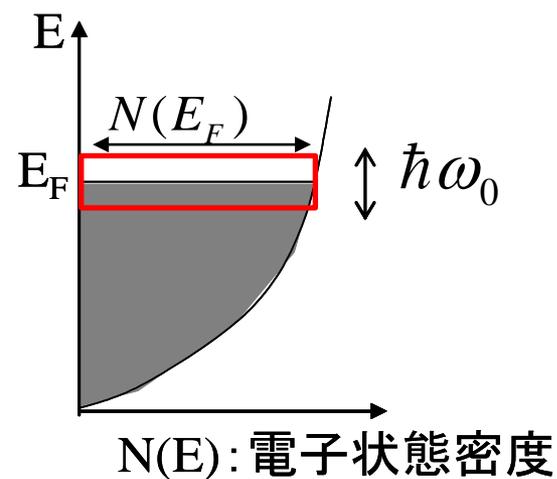
- ① 状態密度の増加
- ② バネ定数の減少
- ③ クーパー対の位相が揃いにくい

Li-有機分子 共挿入の効果：層間距離の増大

① 状態密度の増加



電子-格子相互作用定数 $\lambda = \frac{\text{電子項 } N(E_F) \langle I^2 \rangle}{\text{格子項 } M \langle \omega^2 \rangle}$



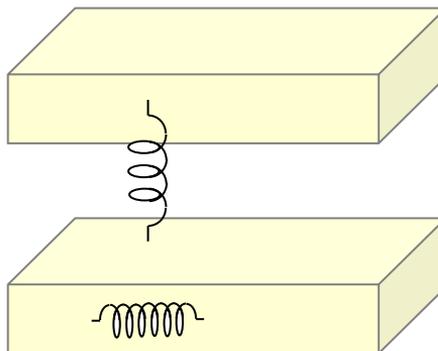
多くの電子がクーパー対を形成可能になるので大きい方がいい。



Li-有機分子 共挿入の効果：層間距離の増大

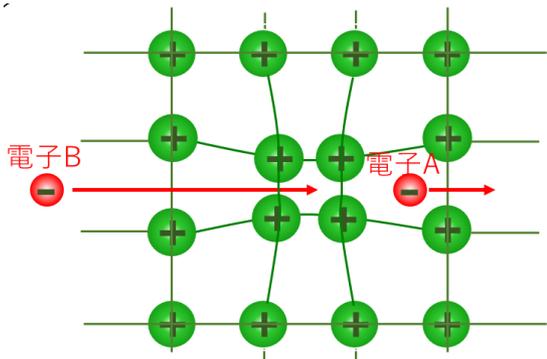
② バネ定数の減少

フォノンの振動数 ω

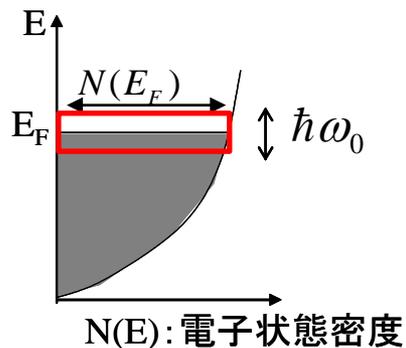


電子-格子相互作用定数

$$\lambda = \frac{N(E_F) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}$$



ω 小だと+イオンは元の位置に戻りにくいので
2つ目の電子が引き付けやすい



ω 小だとクーパー対形成に関与する電子が少なくなるのでよくない



Li-有機分子 共挿入の効果：層間距離の増大

① 状態密度の増加

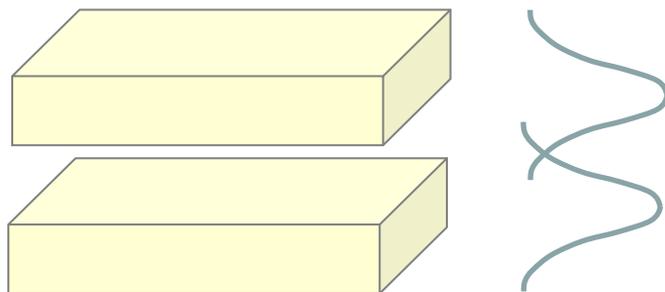
多くの電子がクーパー対を形成可能 ○

② バネ定数の減少

2つ目の電子が引き付けやすい ○

クーパー対形成に関与する電子が少なくなる ✕

③ クーパー対の位相が揃いにくい ✕



ソフト化学法 : 化学・電気エネルギーを利用

低温合成による新物質

- La_2CuO_4 の低温合成

T構造ではなくT'構造が生成

強力なキャリアドーピング (O-, Li-インターカレーション)

- 層状カルコゲナイドへのLi-アミンの共挿入

超伝導化, 低次元化による T_c の向上