

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

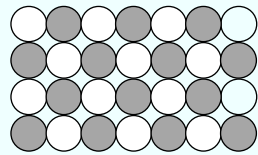
- 室温近傍（約400°C以下）の穏和な環境下での合成法  
例) ゼルゲル法、溶融塩法、インターカレーション法、  
イオン交換法など
- 熱エネルギーの代わりに化学・電気エネルギーを利用

なぜ低温で合成？

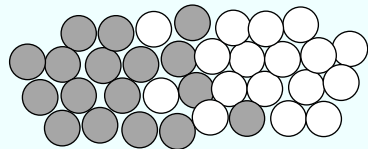
どうやって作る？

# 新物質：低温では高温とは異なった結晶構造

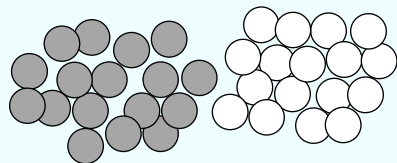
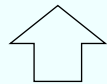
通常の合成  
(固相反応)



~1000°C

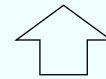
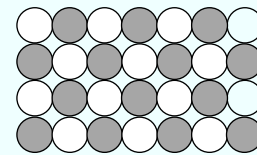


(熱拡散)

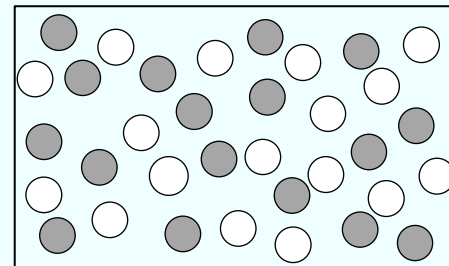
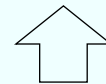
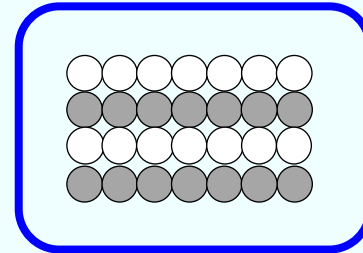


RT

低温合成  
(液相反応)

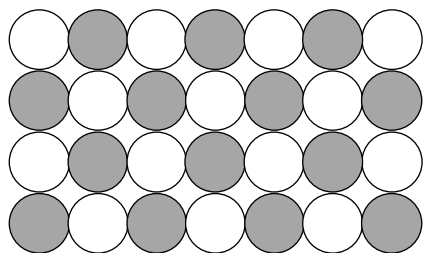


~500°C

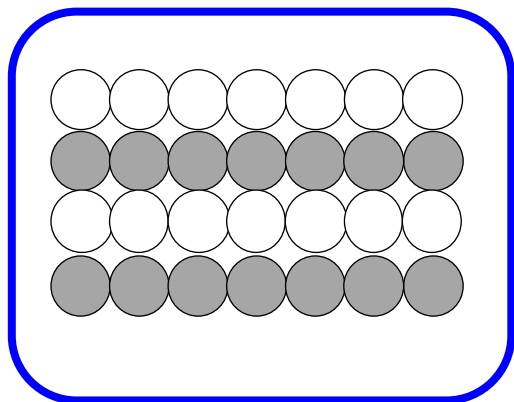


(イオンレベル  
で拡散)

~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  $F = U - TS$

...

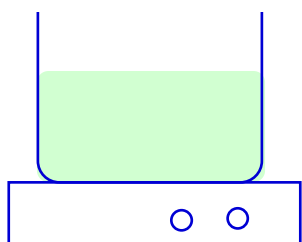
なぜ低温で合成？

どうやって作る？

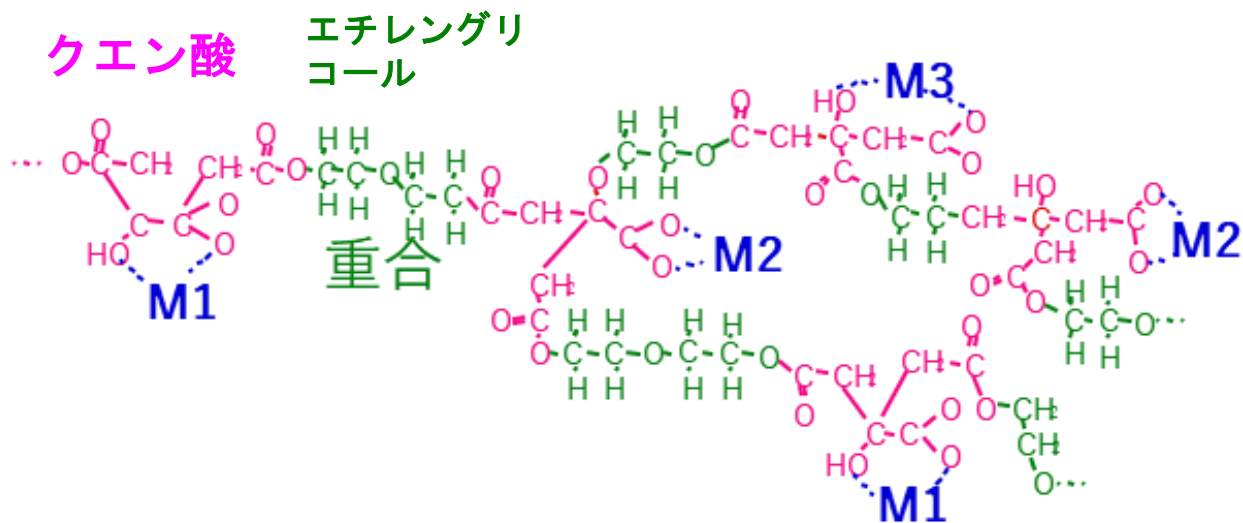
# 錯体重合法（ゾルゲル法）

陽イオンは均一に分散

錯体のゲル化

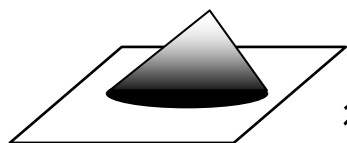


~200°C



仮焼 有機物の遊離

~350-700°C



微粉末 = 前駆体

~700°C 必要

本焼

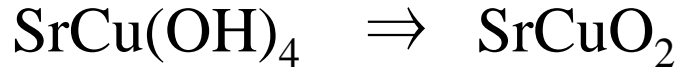
~700-1000°C



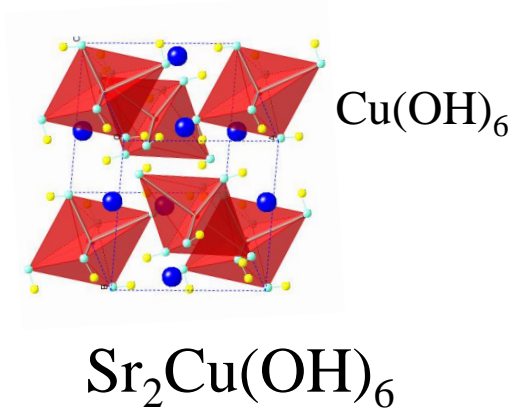
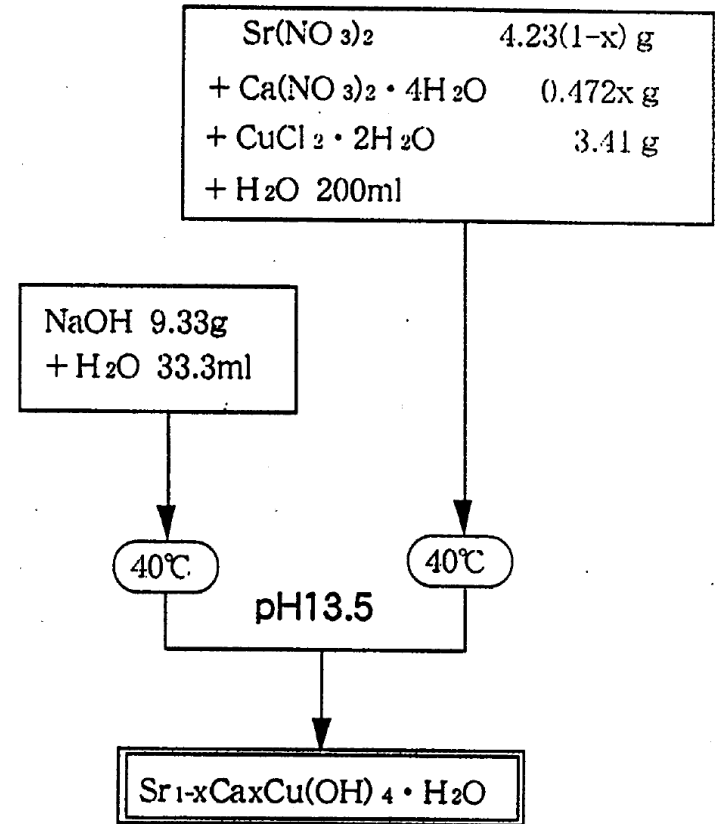
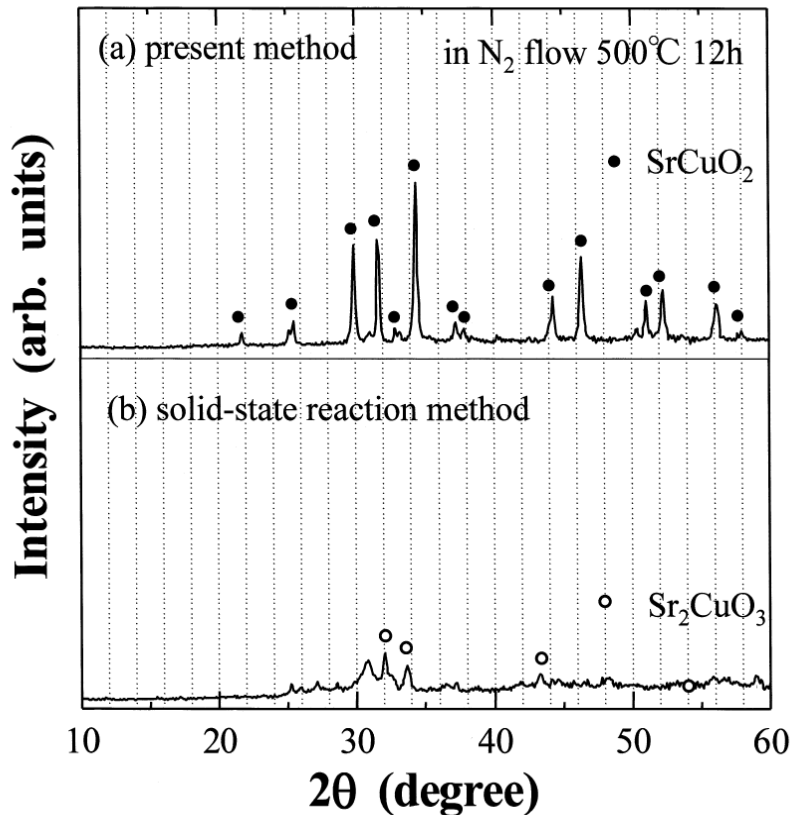
垣花 真人 先生

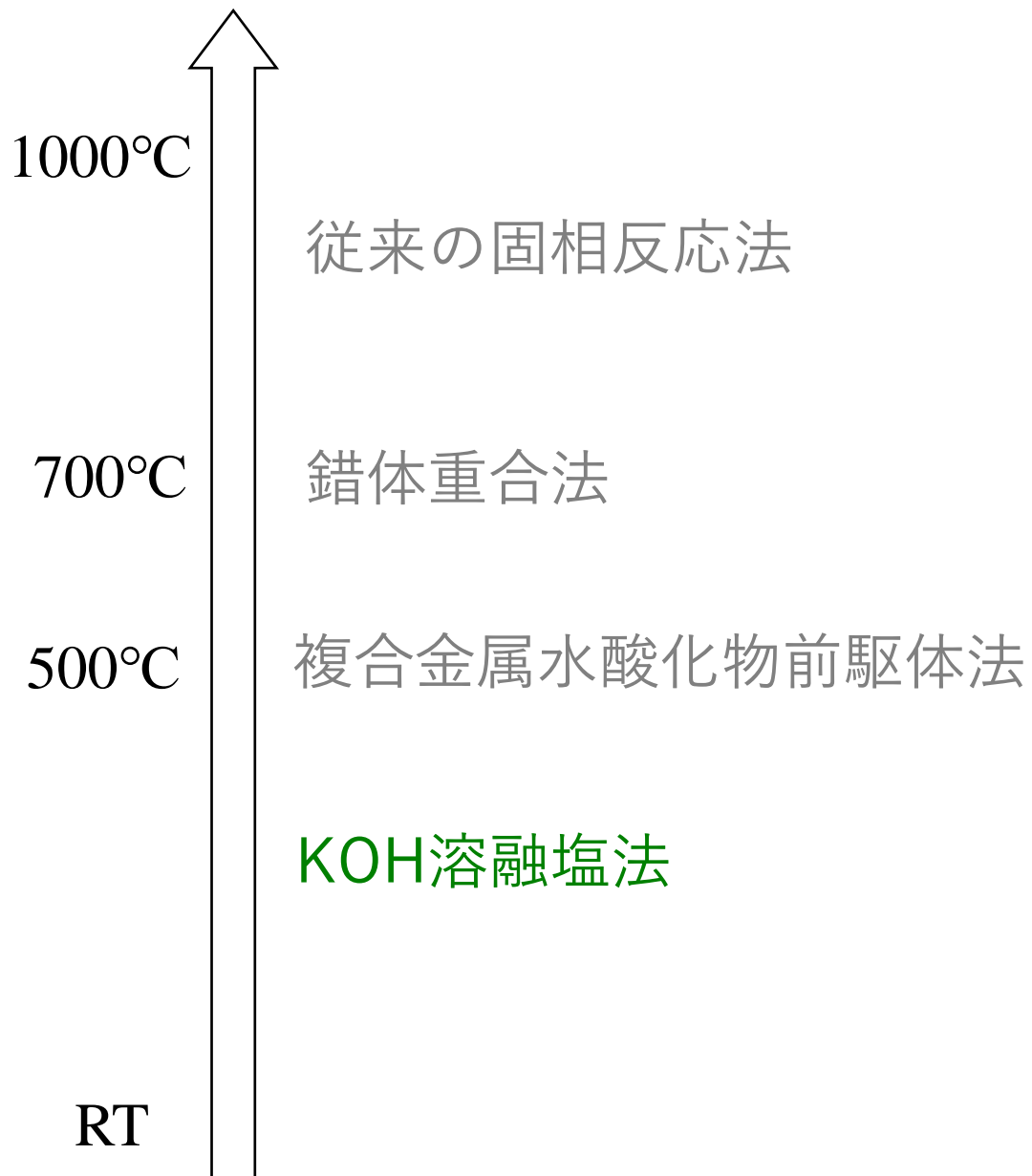


# 複合金属水酸化物前駆体法

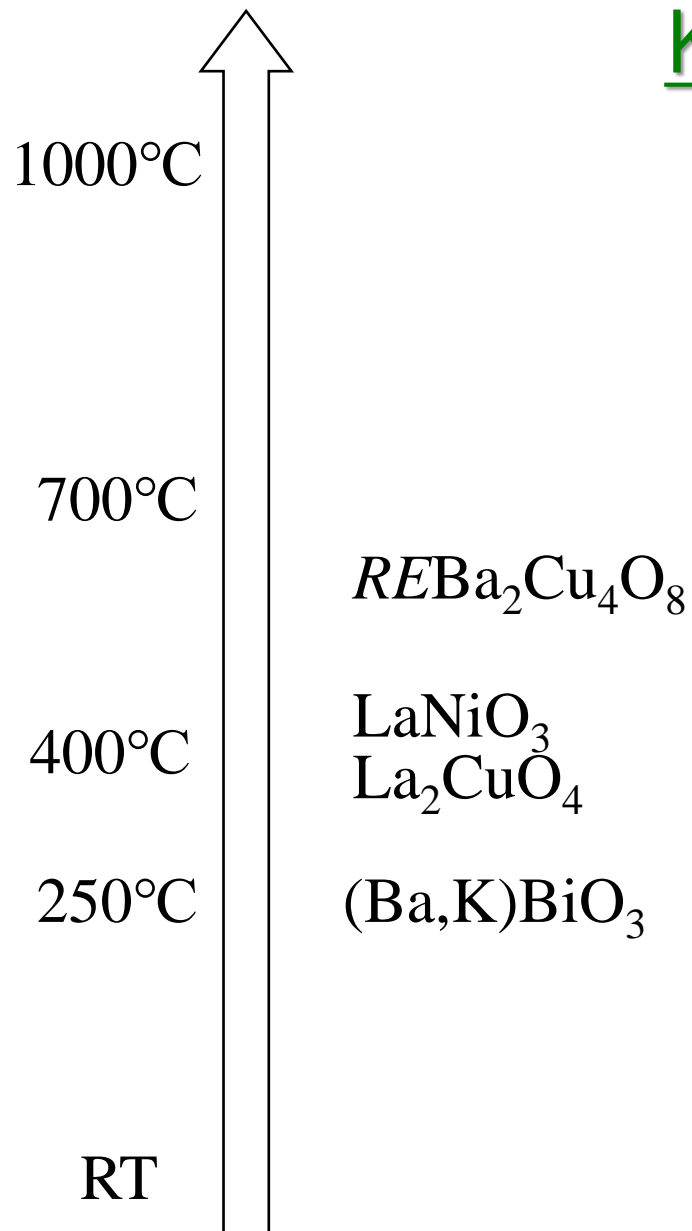


500°C 必要  
無限層構造にならず



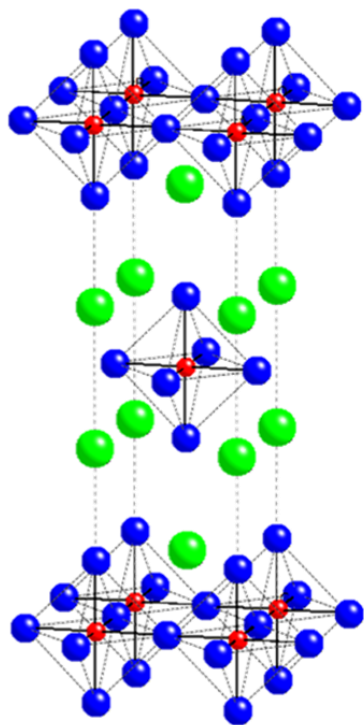


# KOH熔融盐法

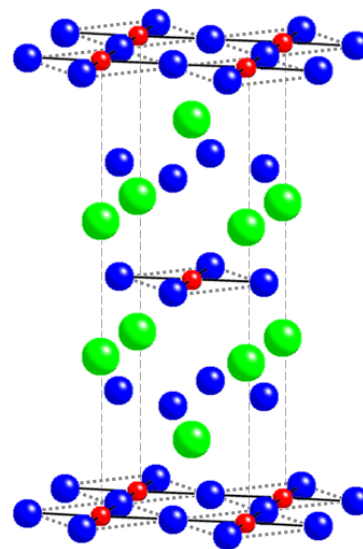


# La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の低温合成

1000°C 合成

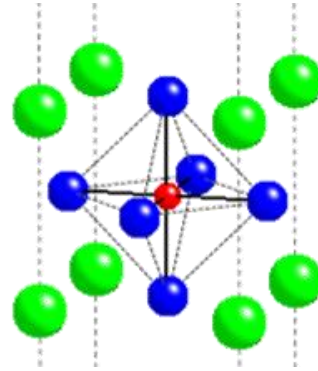
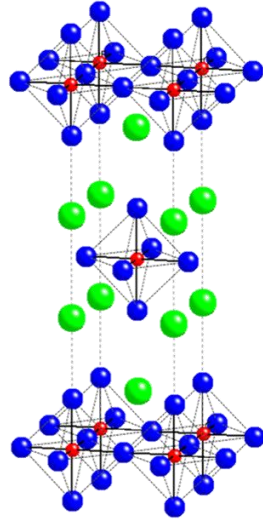


300°C 合成



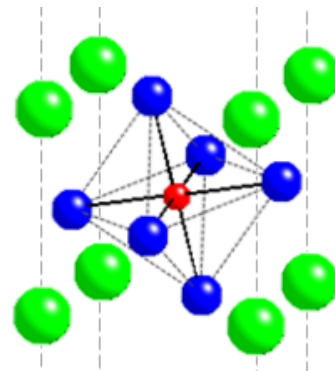
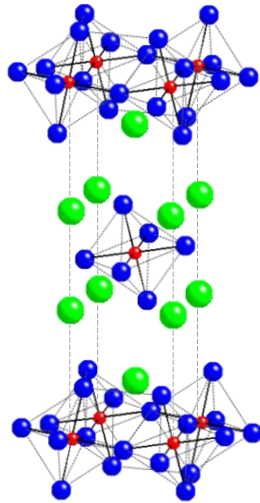
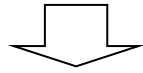
# La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の結晶構造の温度変化

温度



正方晶  
(T 構造)

~300°C

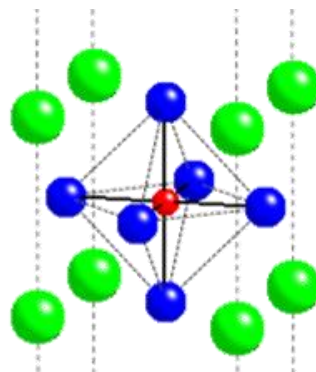
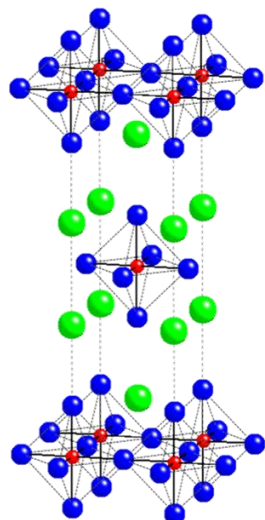


直方晶  
(O 構造)

RT

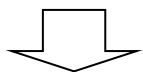
# La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の結晶構造の温度変化

温度

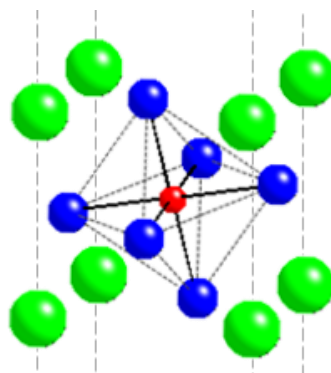
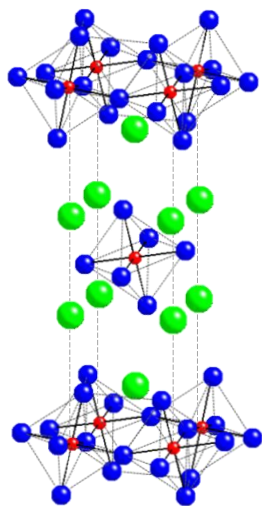


正方晶  
(T 構造)

~300°C



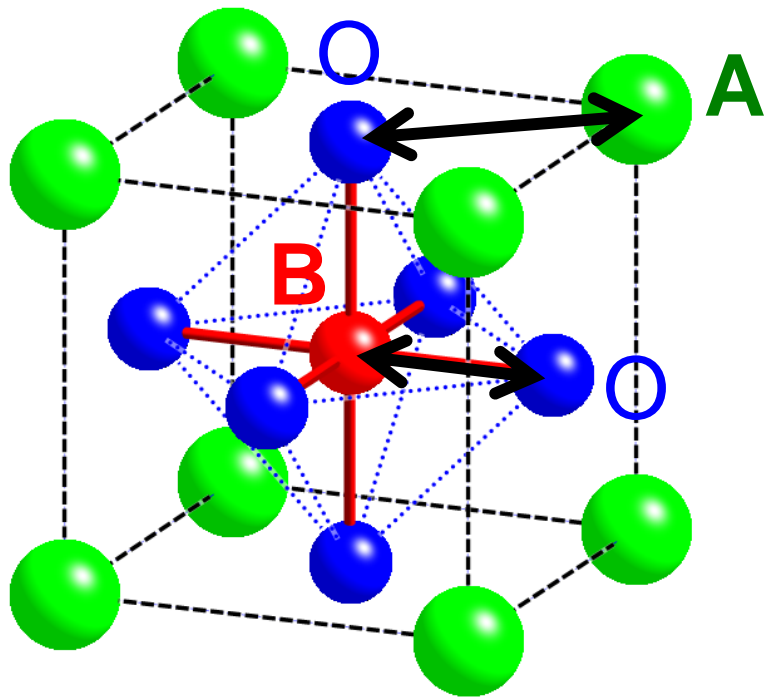
熱収縮率 : La-O > Cu-O  
イオン結合                  共有結合



直方晶  
(O 構造)

RT

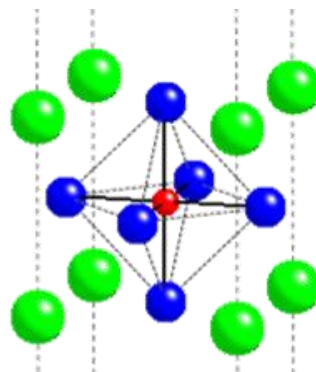
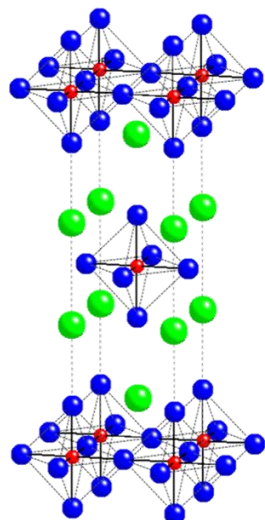
## tolerance factor    トレランス-ファクタ



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

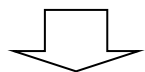
# La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の結晶構造の温度変化

温度

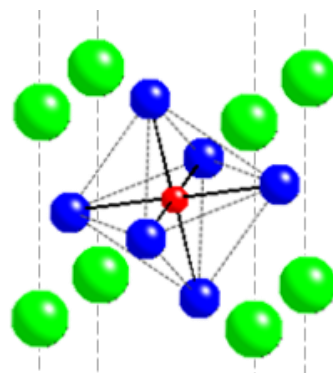
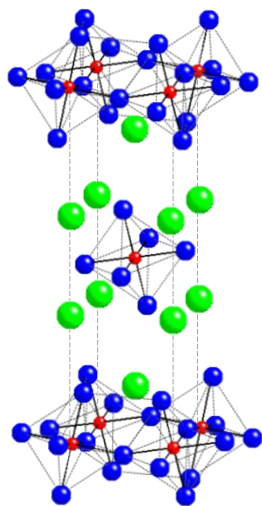


正方晶  
(T 構造)

~300°C



熱収縮率 : La-O > Cu-O  
イオン結合                  共有結合

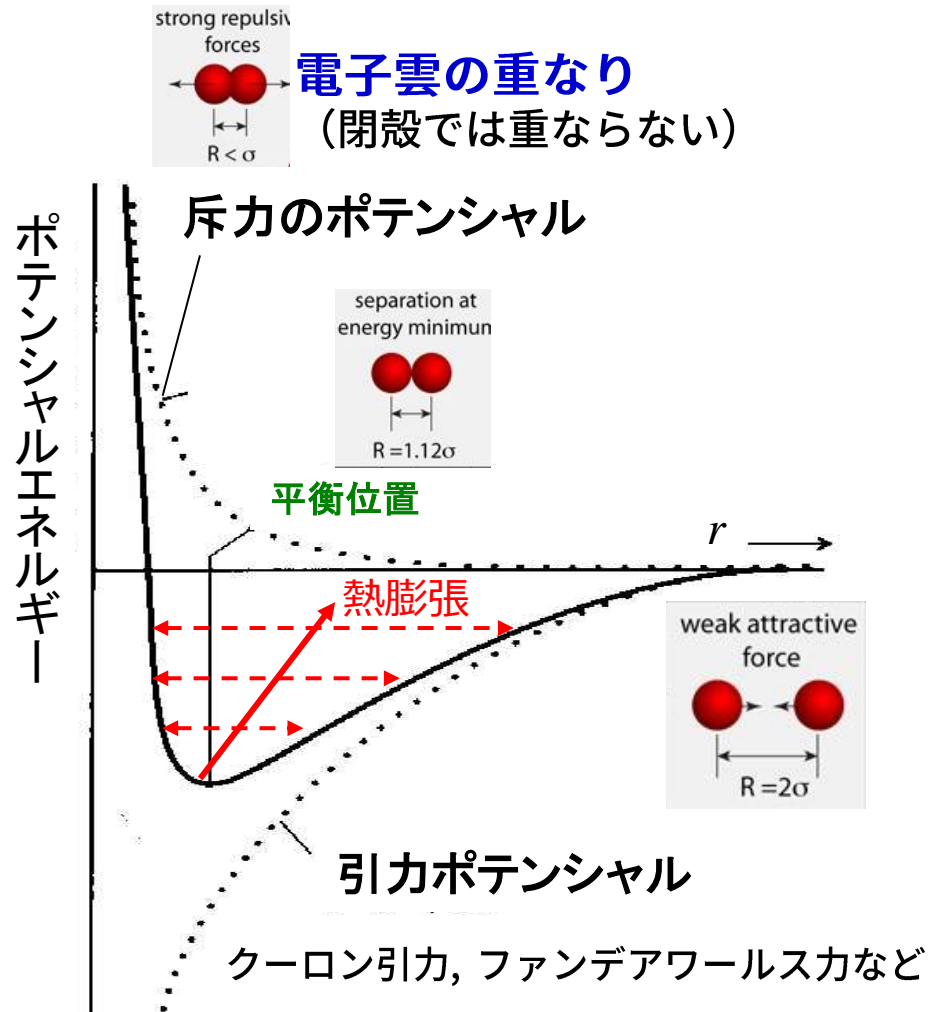


直方晶  
(O 構造)

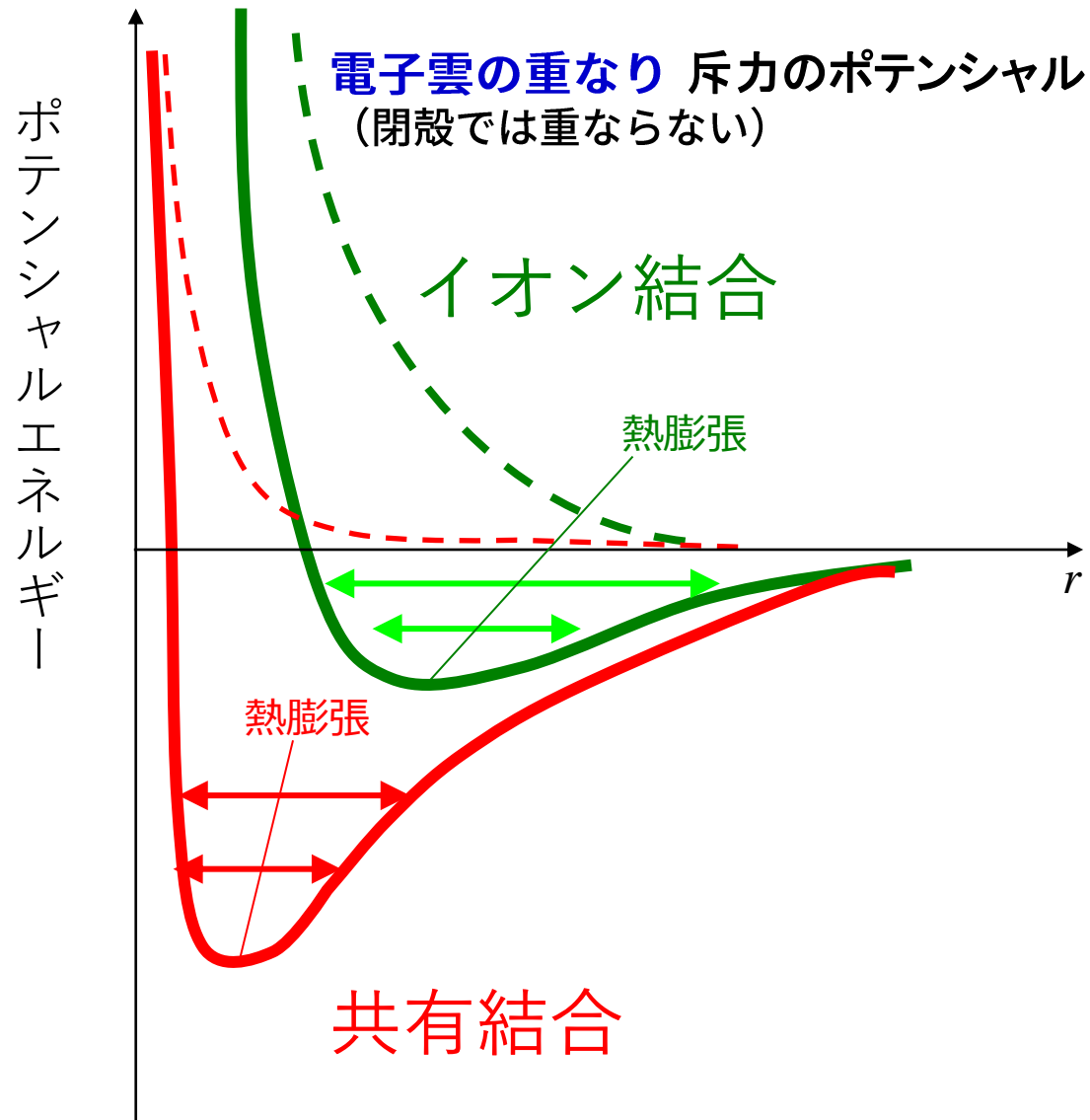
RT



# 熱膨張



# 結合による熱膨張率の違い

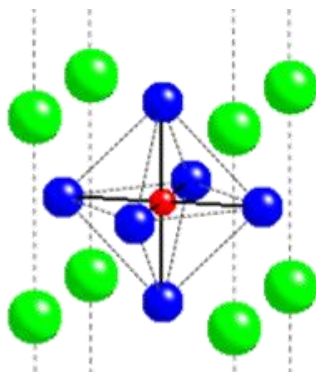
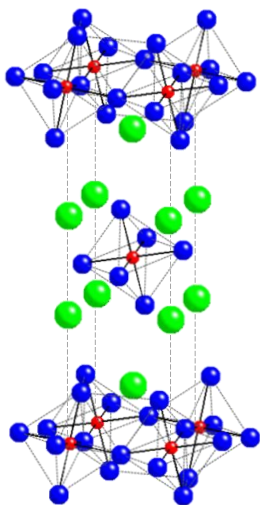
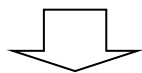
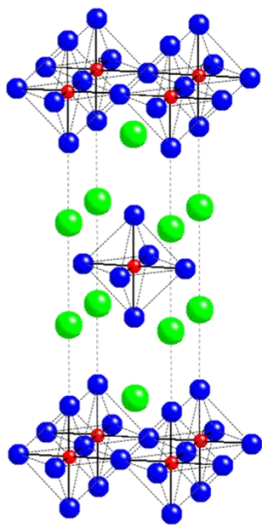


# La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の結晶構造の温度変化

温度

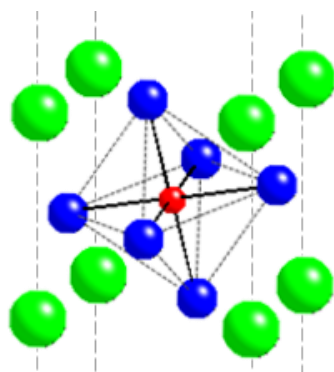
~300°C

RT



T 構造

熱収縮率 : La-O > Cu-O  
イオン結合                  共有結合

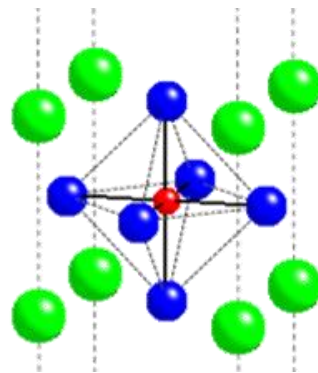
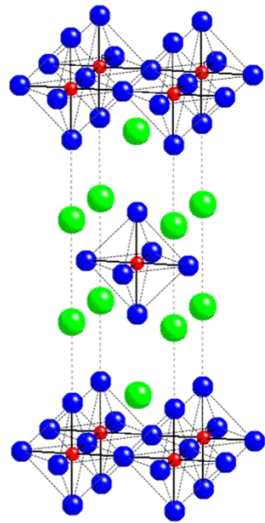


O 構造

この温度で作ったら？

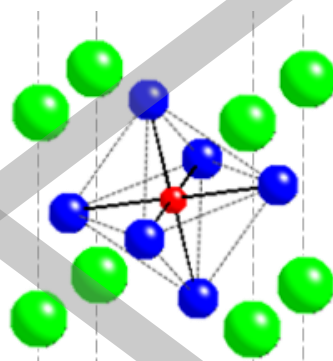
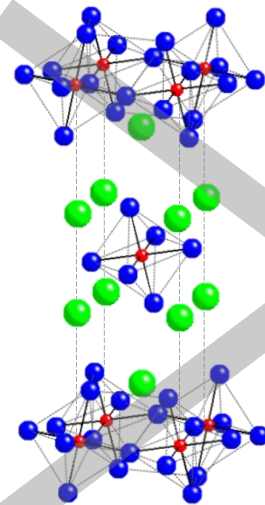
# La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の低温合成

温度

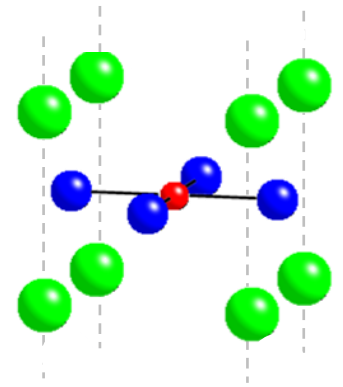
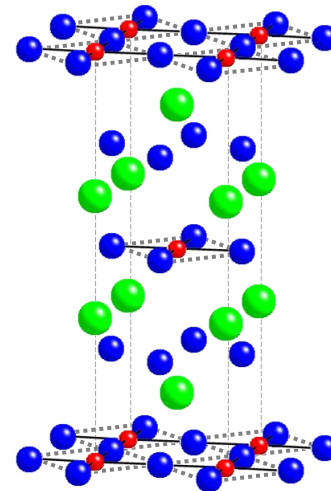


T 構造

~300°C



O 構造



T'-構造

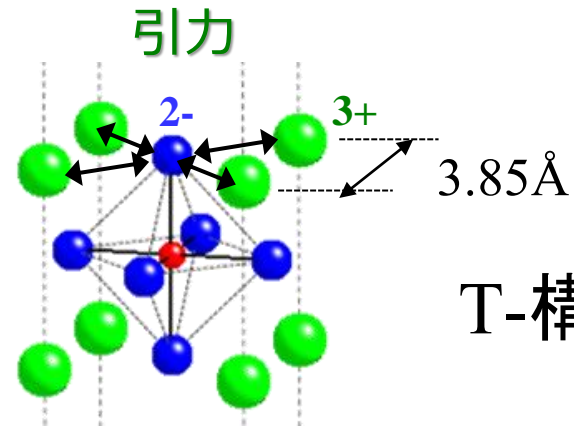
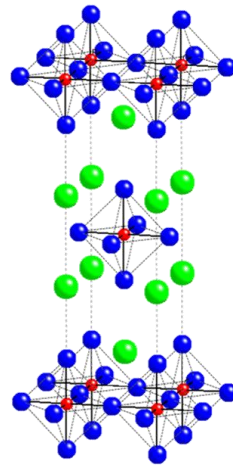
RT

なぜ低温で  $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$  が合成できたか？

# 結晶構造の温度変化

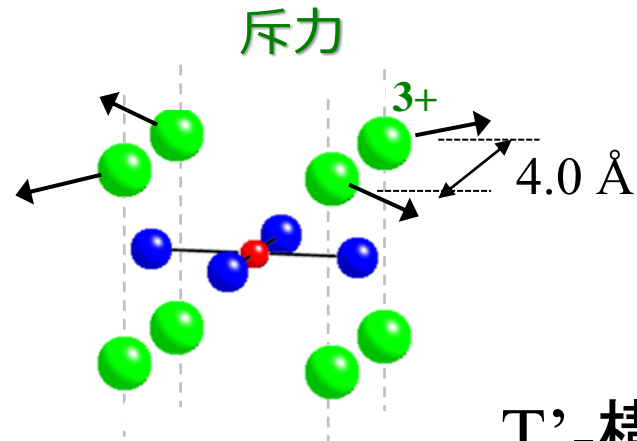
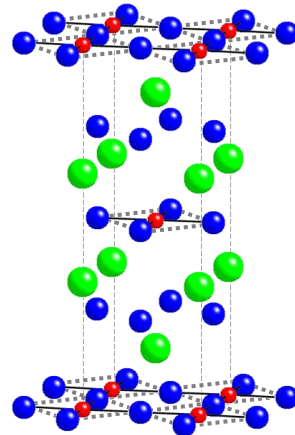
焼成温度

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

$Ln = La$

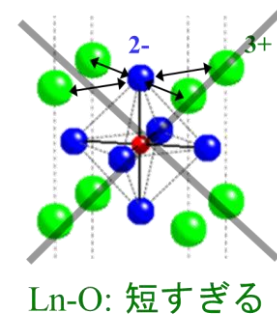
8配位

螢石型

CuO<sub>2</sub> 面

螢石型

$Ln = Pr - Gd$



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

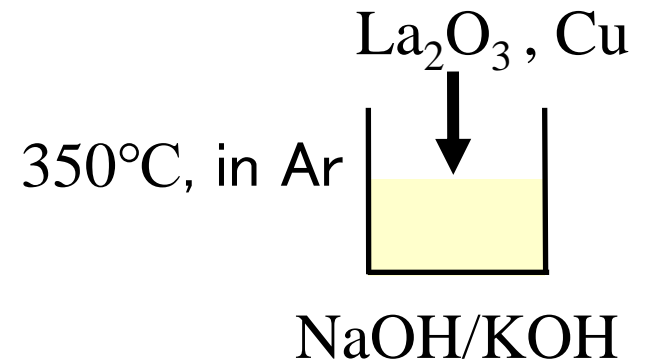
小

どうやって~300°Cで合成したか？



# La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> の低温合成法

方法1) NaOH/KOH 熔融塩法

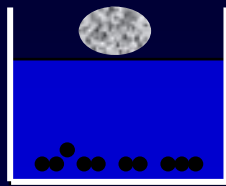


方法 2) **T**-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> ⇒ La<sub>2</sub>CuO<sub>3.5</sub> ⇒ **T'**-La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>

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

NaOH+KOH (50g)

$\text{La}_2\text{O}_3$  (3.4g),  
CuO (0.83g)



300-400°C  
in air

AOH

$\text{La}_2\text{O}_3$   
CuO

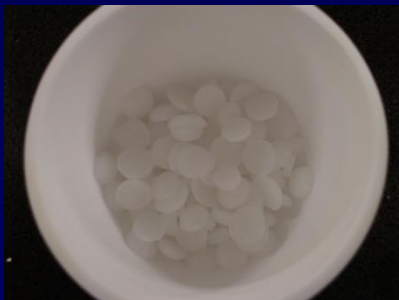
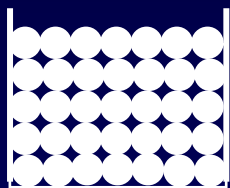
$\text{La}_2\text{CuO}_4$

融解

溶解

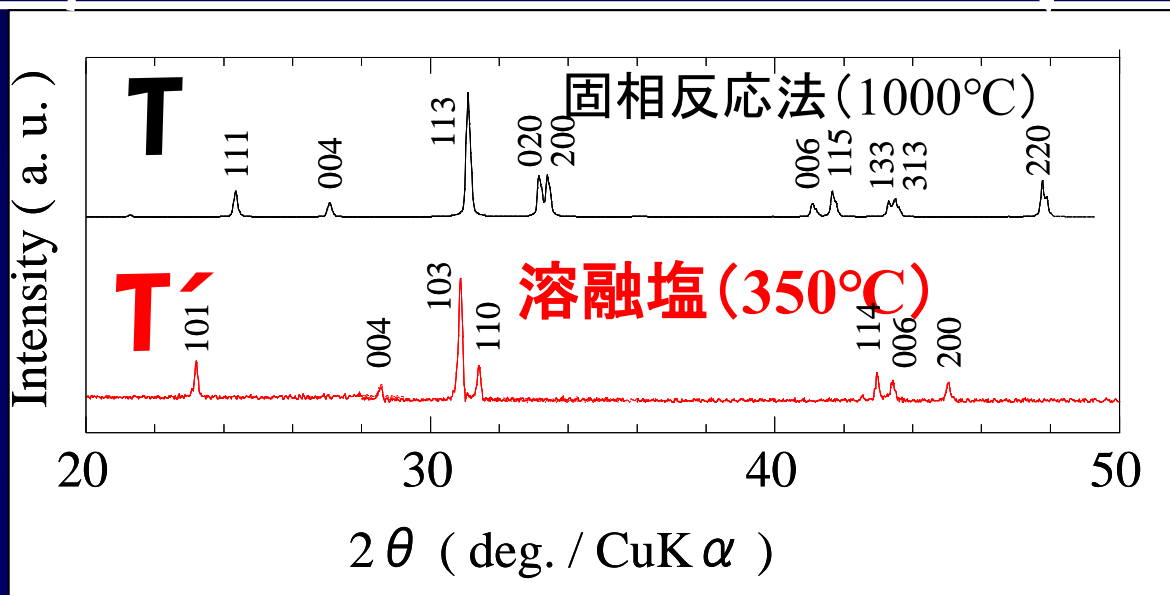
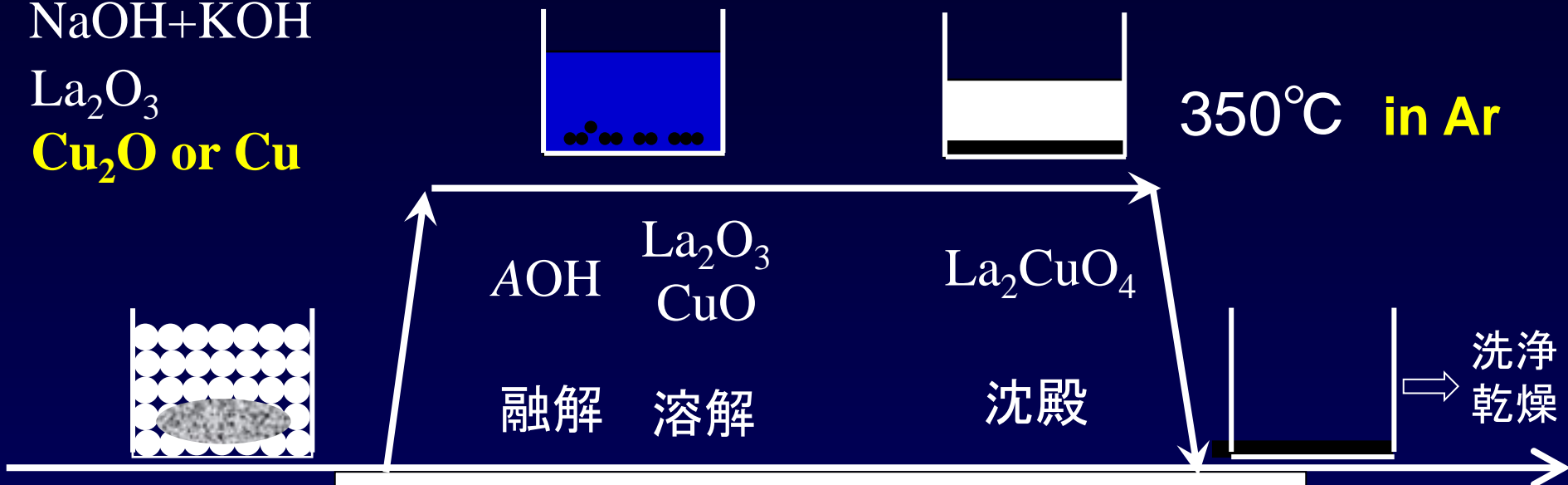
沈殿

洗淨  
乾燥

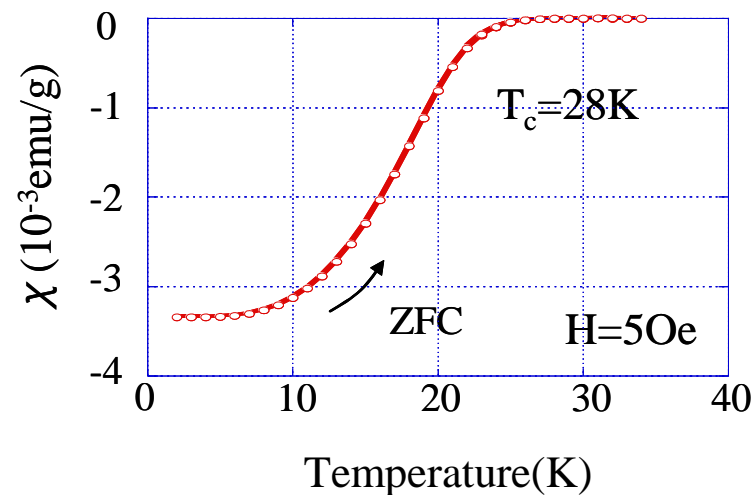
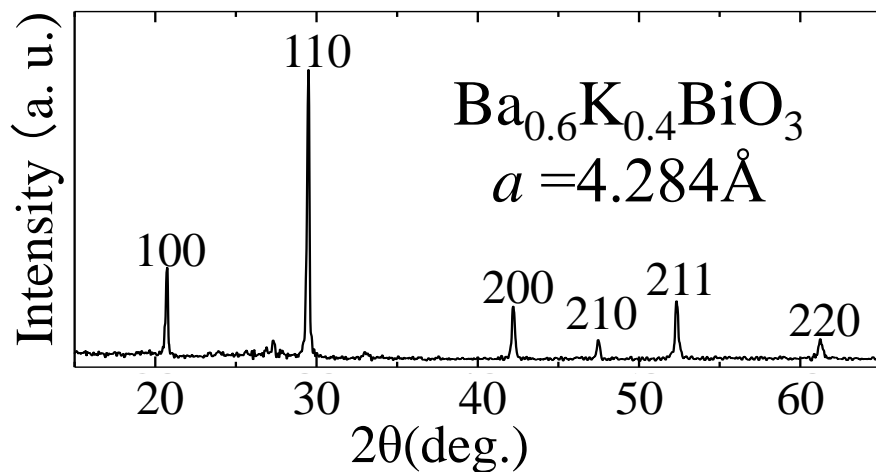
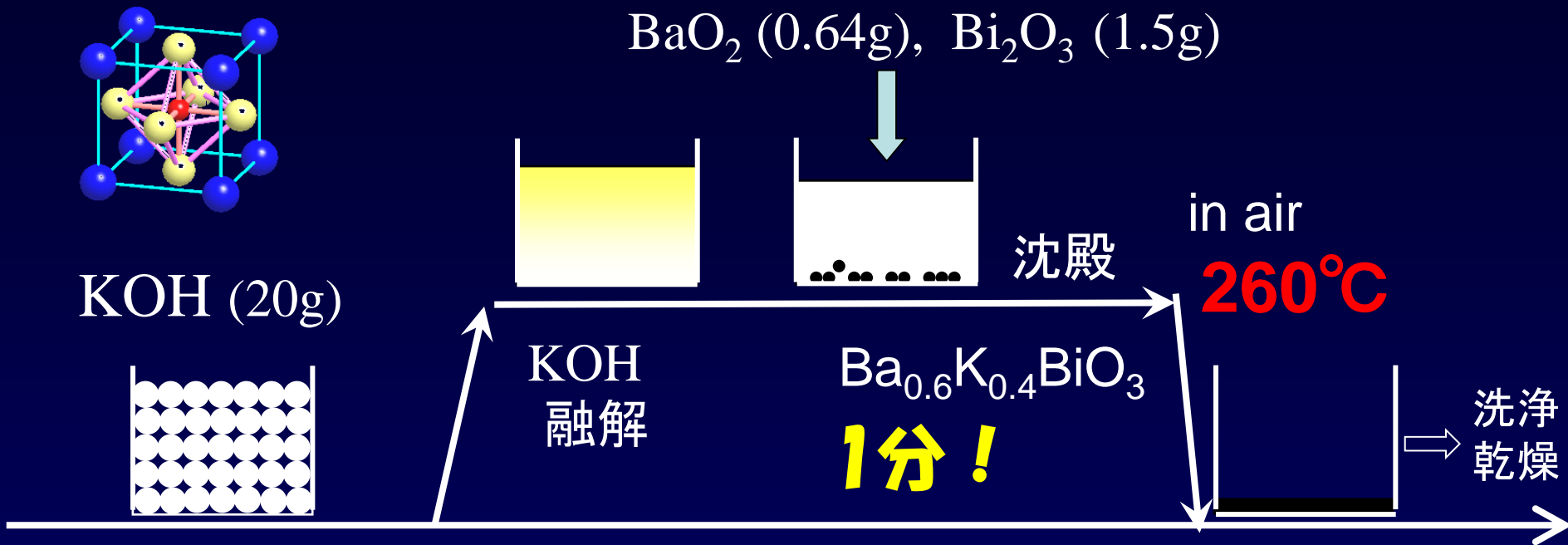


# T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>

NaOH+KOH  
La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Cu<sub>2</sub>O or Cu



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

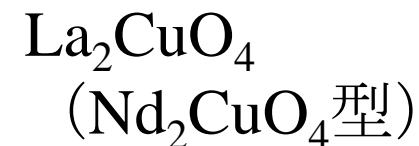


# AOH溶解塩法の特徴

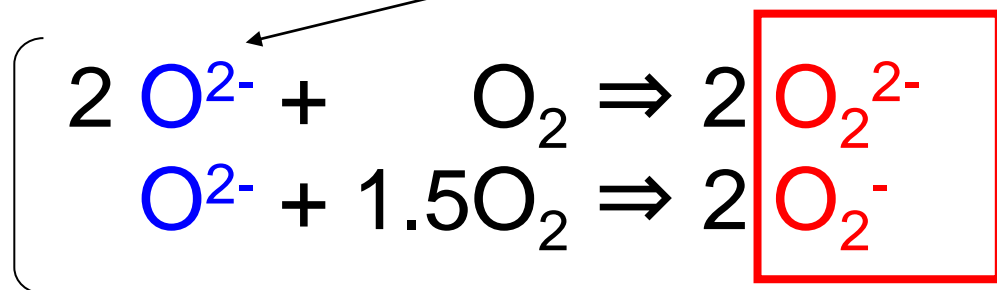
① 低温合成：イオンレベルで混合

200-400°C

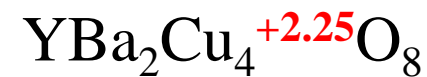
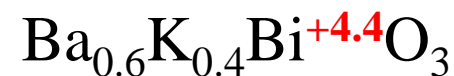
合成例



② 高価数の物質合成



強力な  
酸化剤



# La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> の低温合成法

方法1) NaOH/KOH 熔融塩法



# La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> の低温合成法

方法1) NaOH/KOH 熔融塩法

方法 2) **T**-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> ⇒ La<sub>2</sub>CuO<sub>3.5</sub> ⇒ **T'**-La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>



「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

# La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> の低温合成法

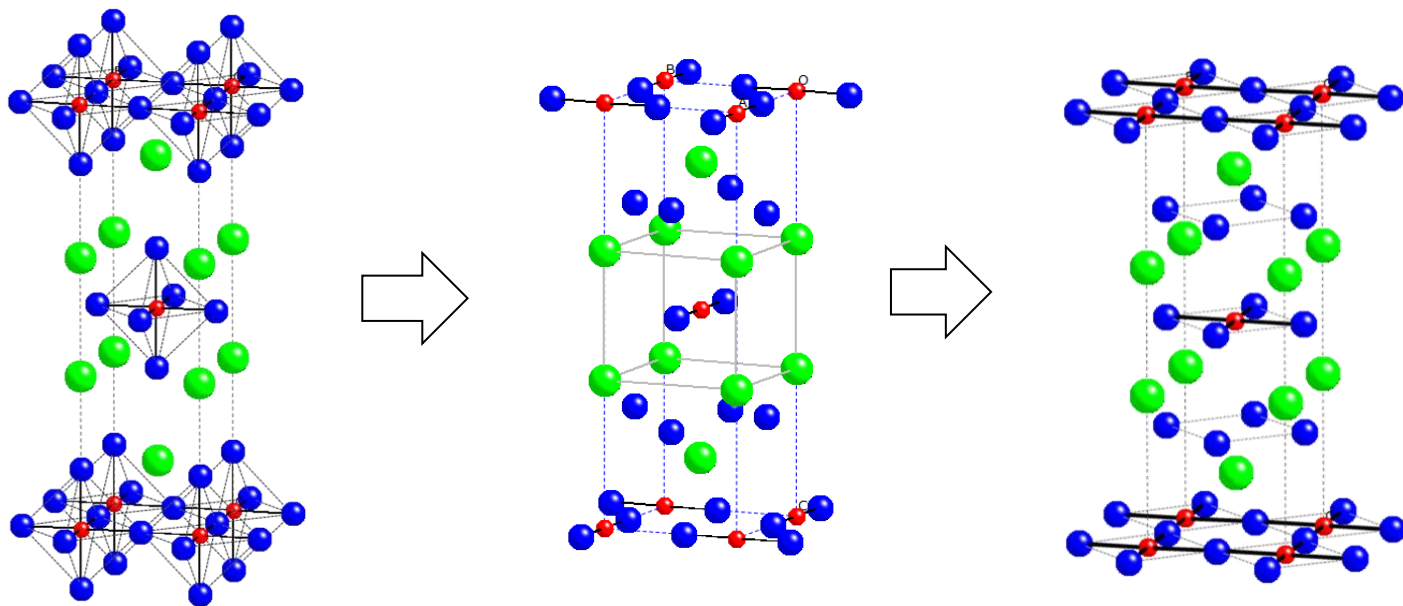


CaH<sub>2</sub>還元

~250°C

O<sub>2</sub>アニール

~400°C



Cu<sup>1+</sup> 3d<sup>10</sup> 直線 2 配位



# La<sub>2</sub>CuO<sub>3.5</sub> の合成



1. 混合

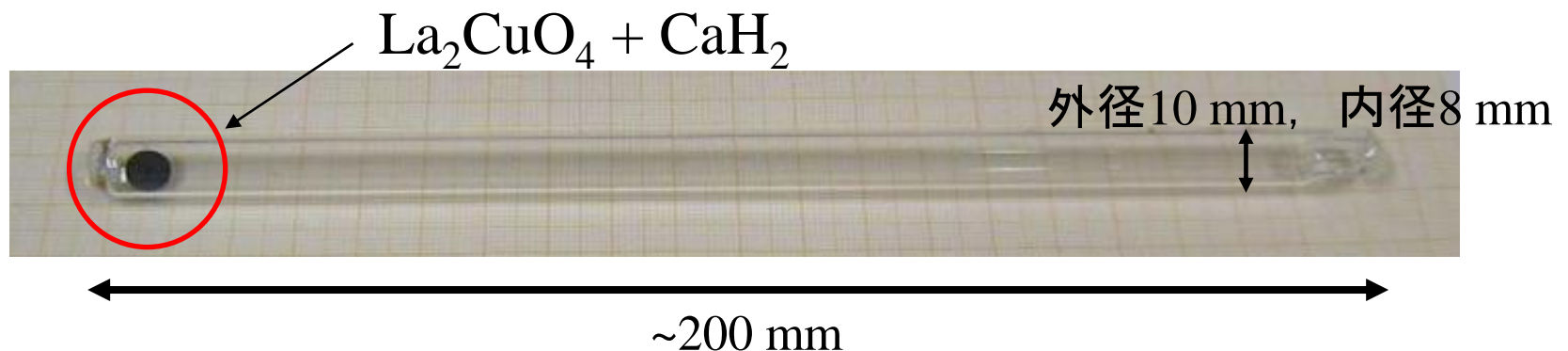
T-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> : CaH<sub>2</sub> = 1 : 2

2. 熱処理

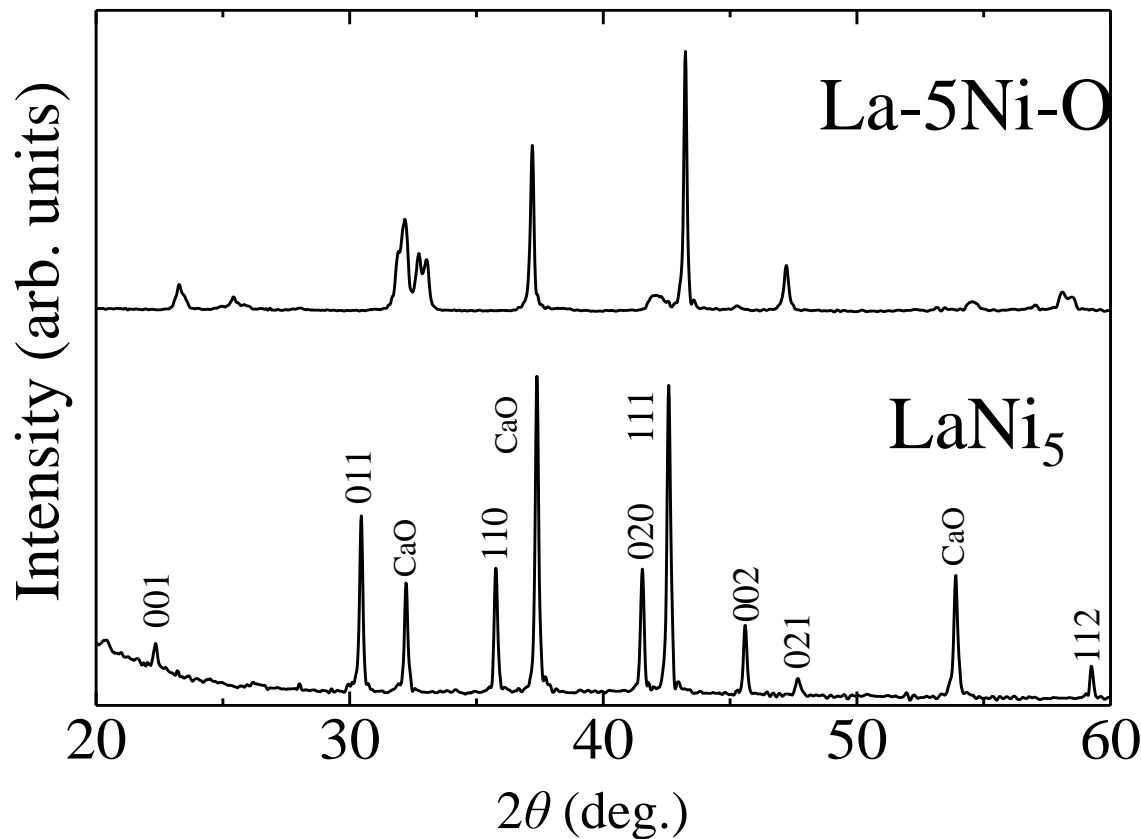
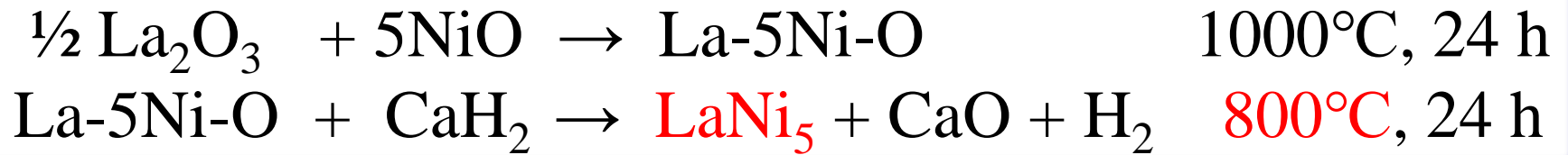
真空封入し 275°C, 24 h

3. CaH<sub>2</sub>, CaOの除去

NH<sub>4</sub>Cl/無水エタノールによる洗浄



# CaH<sub>2</sub>の応用例 (1) : 合金の合成



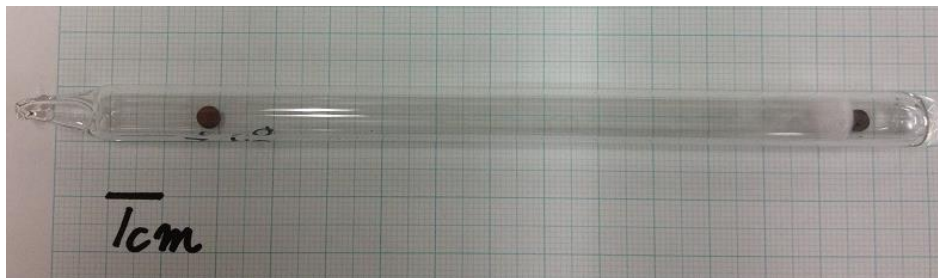
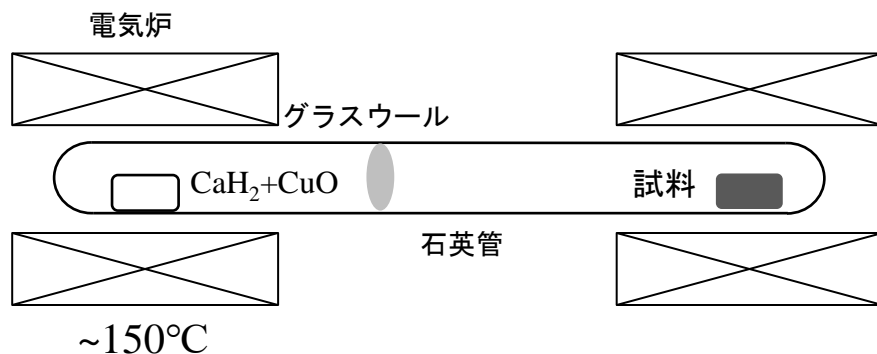
ref.  $\text{Nd-Fe-B-O} + \text{CaH}_2 \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

# CaH<sub>2</sub>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

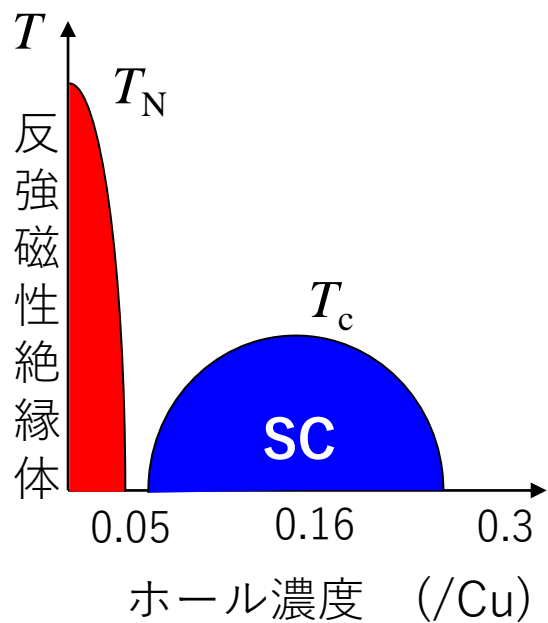
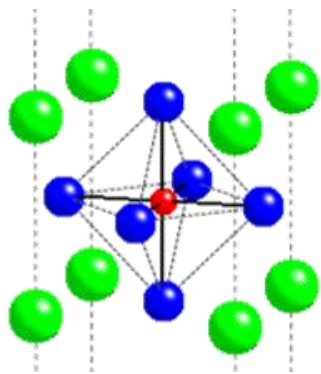
水素の発生方法 :  $\text{CaH}_2 + \text{CuO} \rightarrow \text{CaO} + \text{Cu} + \text{H}_2$  (at  $T \sim 150^\circ\text{C}$ )



なぜ、 $T'$ - $\text{La}_2\text{CuO}_4$ が面白いか？

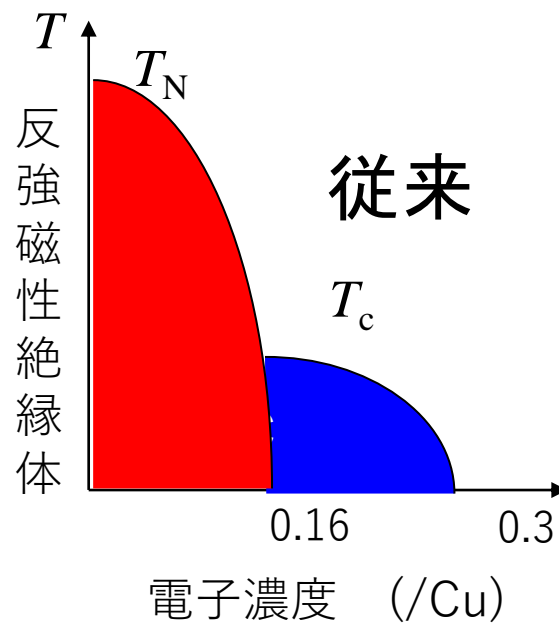
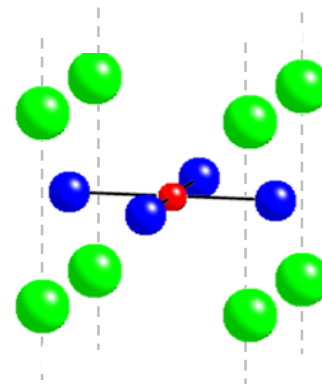
キャリアドーピングなしでも超伝導出現？

# T - 構造

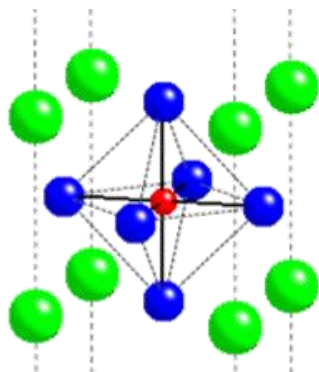


# T' - 構造

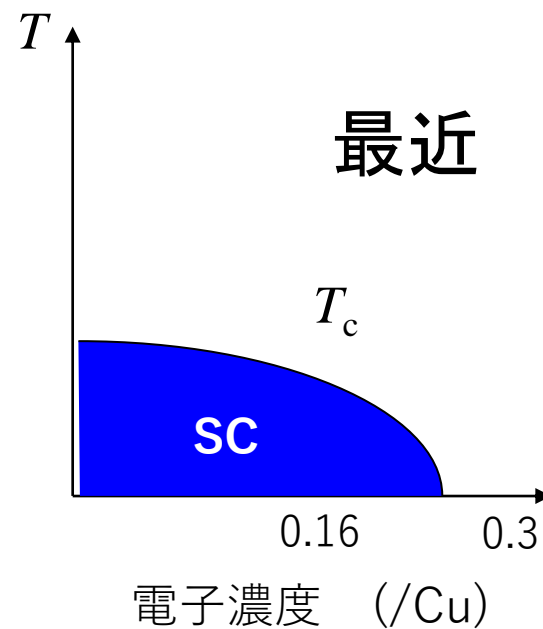
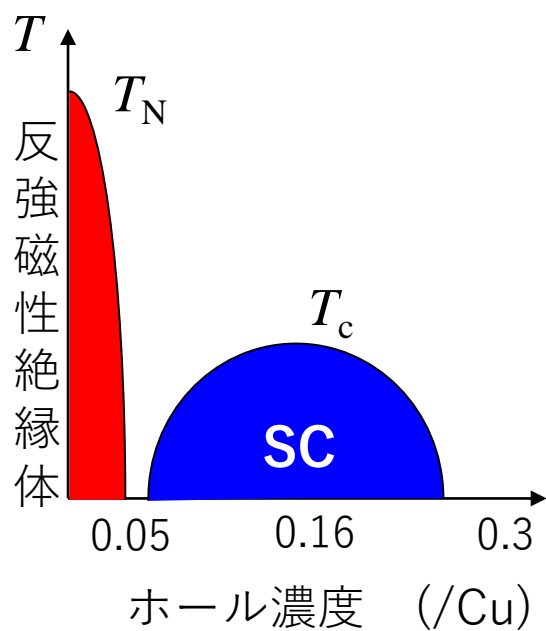
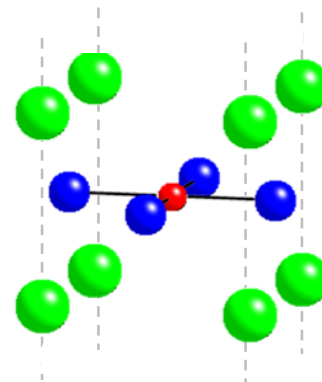
37



# T - 構造

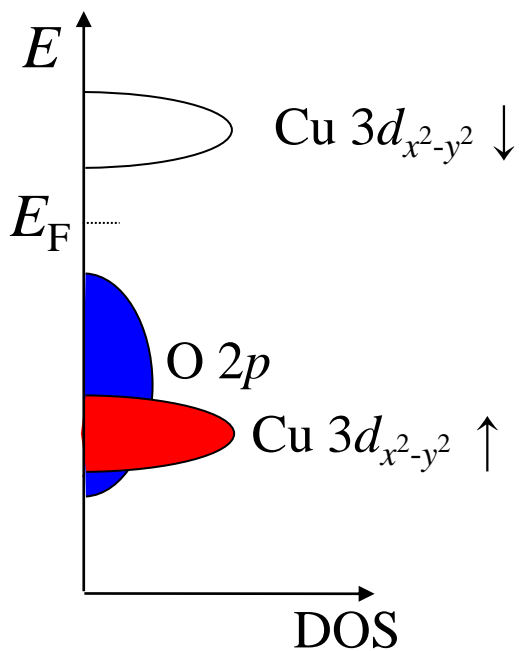
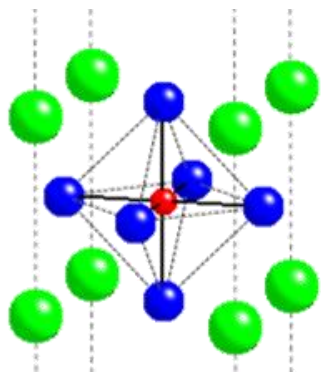


# T' - 構造



# T - 構造

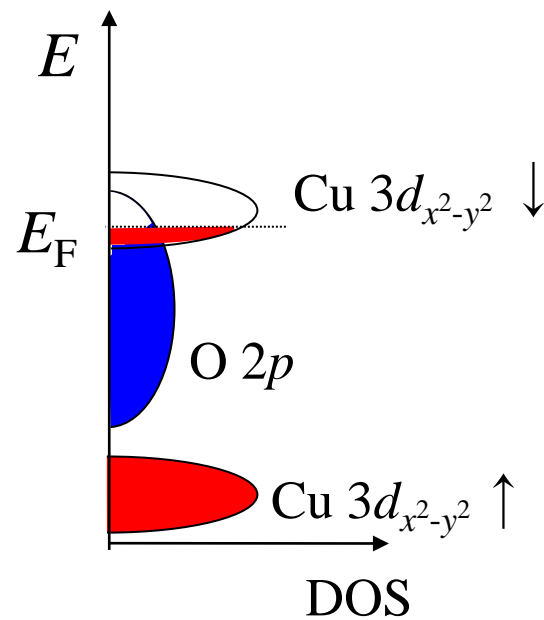
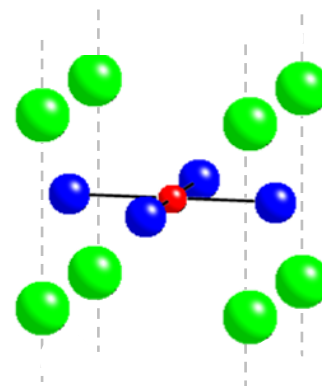
6配位



絶縁体

# T' - 構造

4配位



金属 (超伝導)





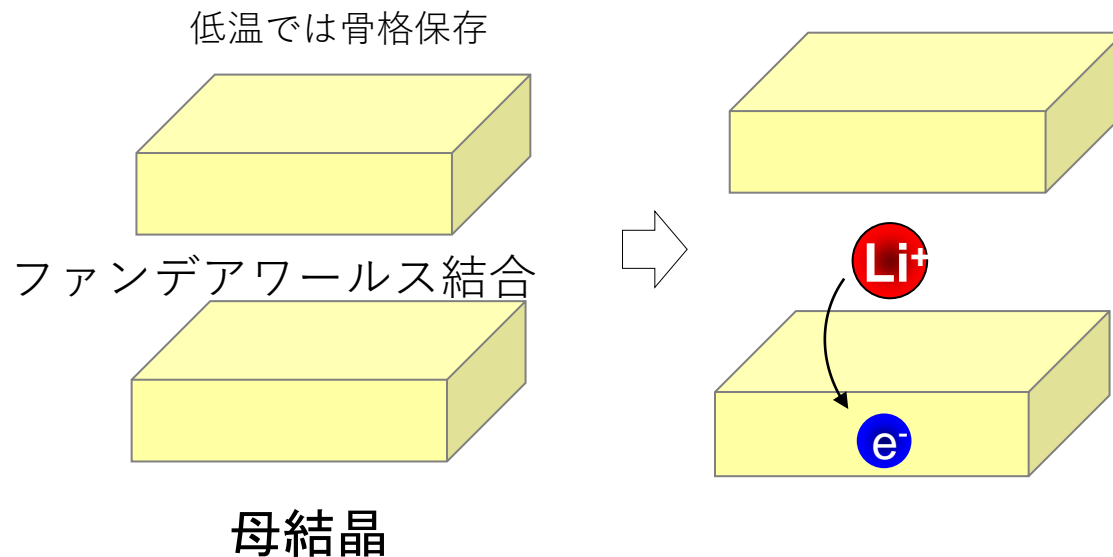
# ソフト化学法

- 室温近傍（約400°C以下）の穏和な環境下での合成法

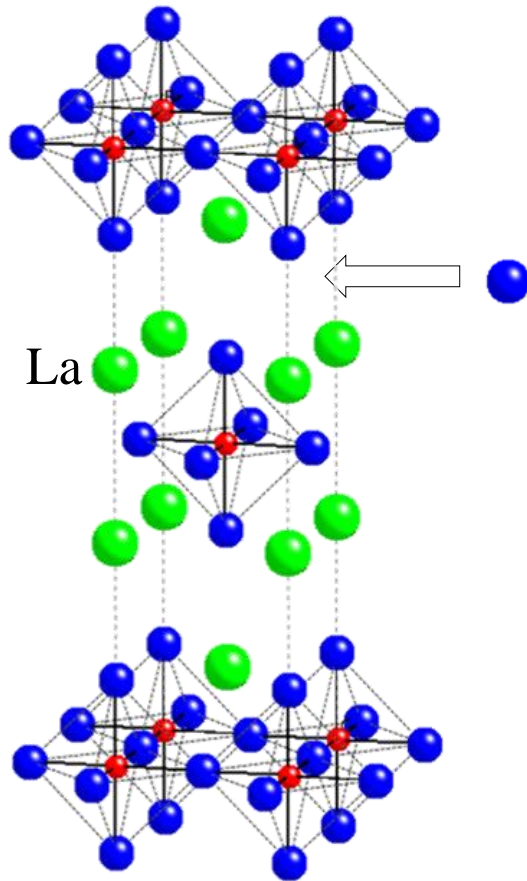
- 熱エネルギーの代わりに**化学・電気エネルギー**を利用

## 強力なキャリアドープ：酸化還元反応

例) O, Li-インターカレーション（挿入）



# 例 1) La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>への過剰酸素導入：ホールドープ



## ・ 高酸素圧アニール

1000 atmO<sub>2</sub>

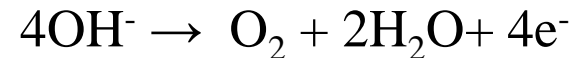
酸素量

4.03

## ・ ソフト化学法

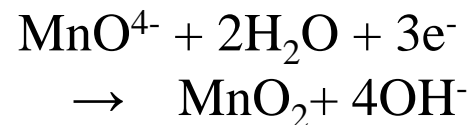
電気化学：NaOH水溶液

4.12



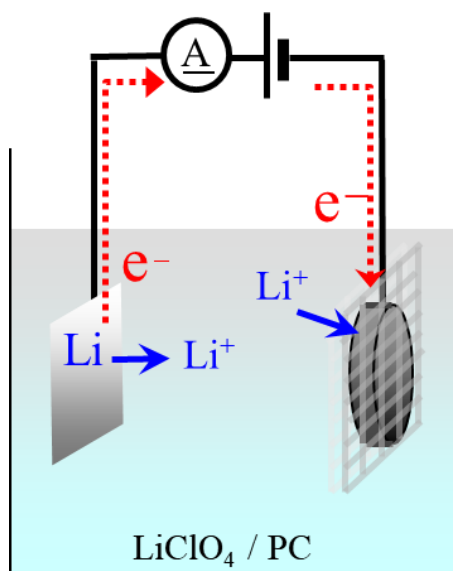
KMnO<sub>4</sub>水溶液

4.13



# 例2) Li-インターカレーション(挿入) : 電子ドープ<sup>43</sup>

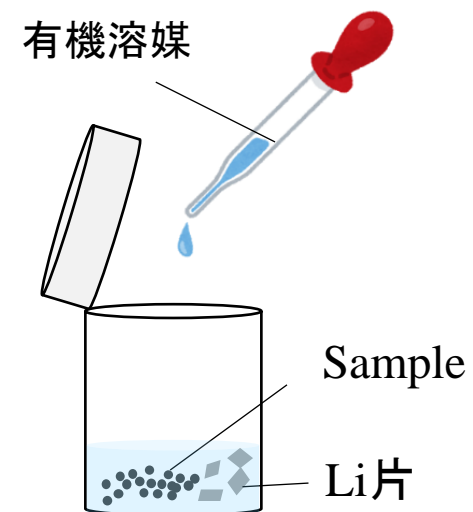
電気化学



nブチルリチウム

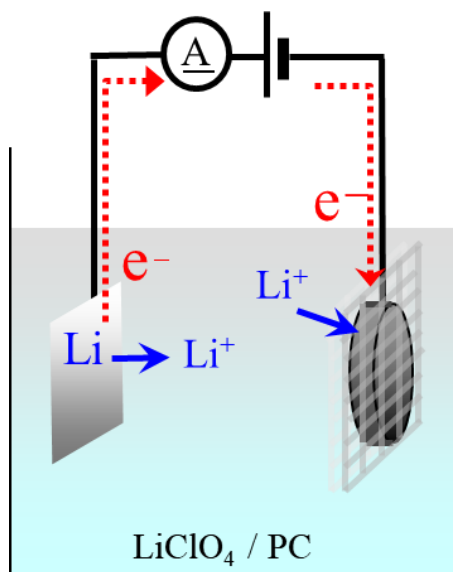


有機溶媒 + Li

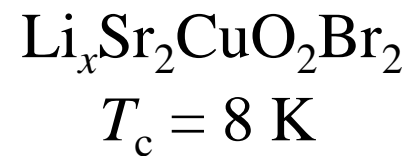
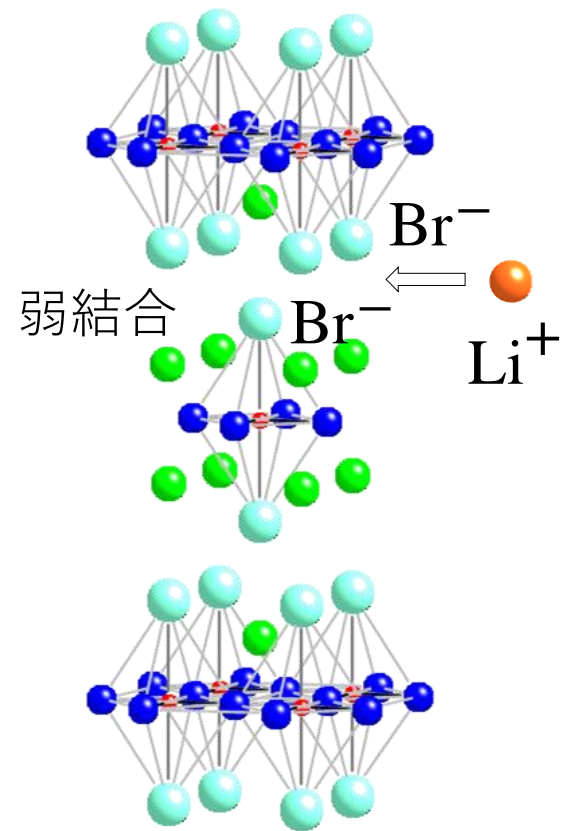


# 例2) Li-インターカレーション(挿入) : 電子ドープ<sup>44</sup>

電気化学

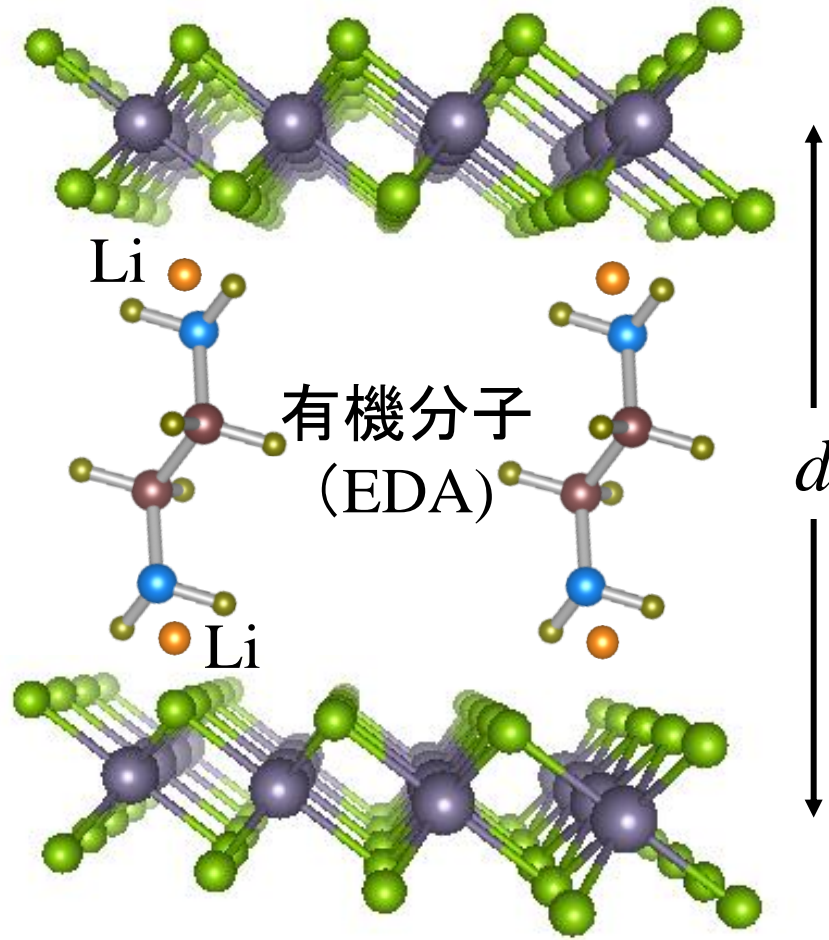


nブチルリチウム



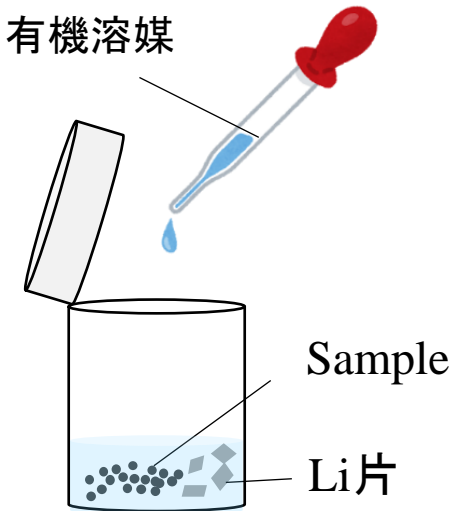
超高压合成でも電子ドープは不可

## 例2) Li-インターカレーション(挿入) : 電子ドープ<sup>45</sup>



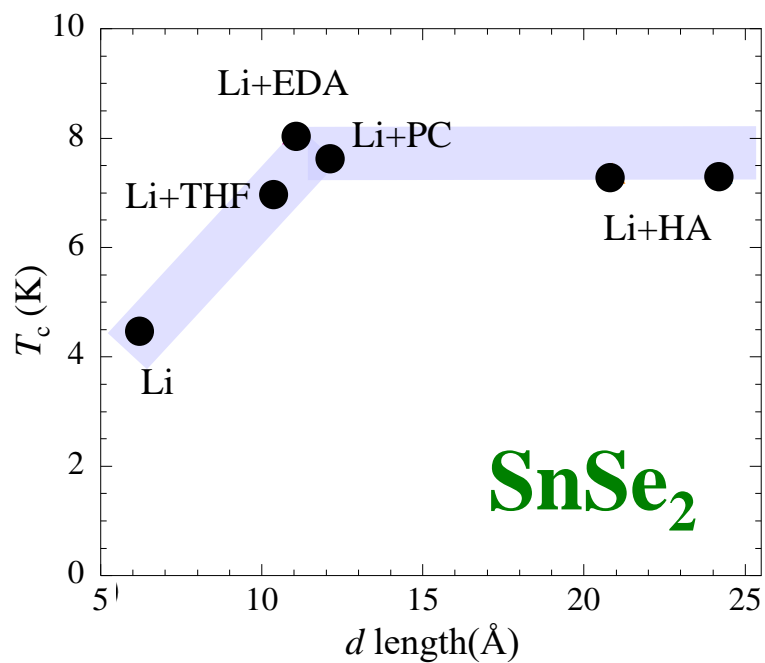
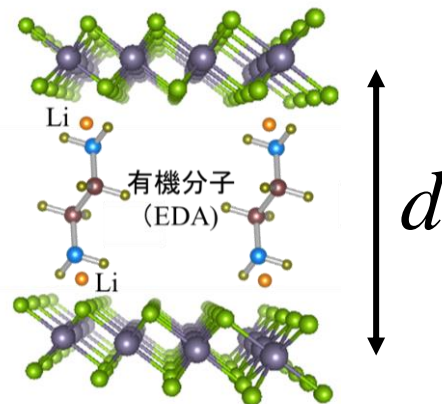
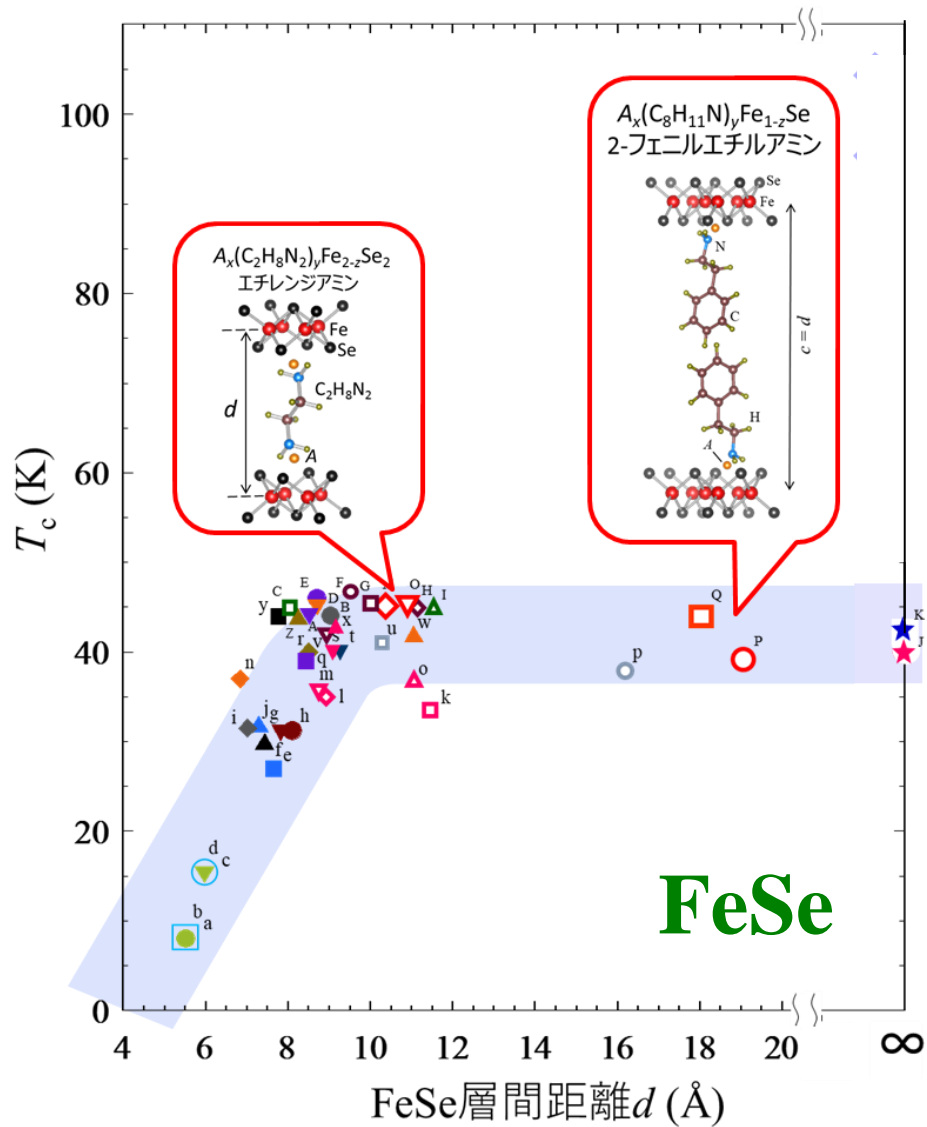
有機溶媒 + Li

有機溶媒



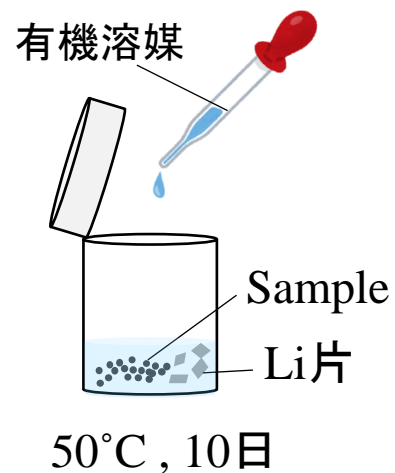
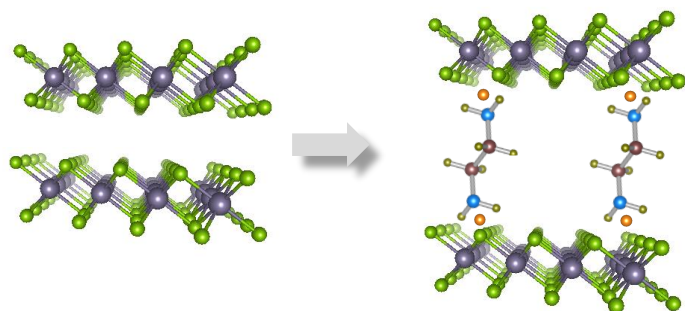
Li-有機分子 コインターカレーション (共挿入)

# 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

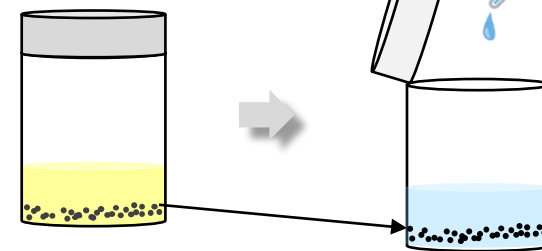


150°C

## ② Liのみ挿入→有機分子挿入

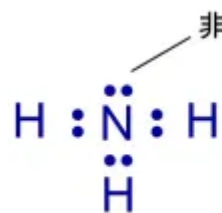
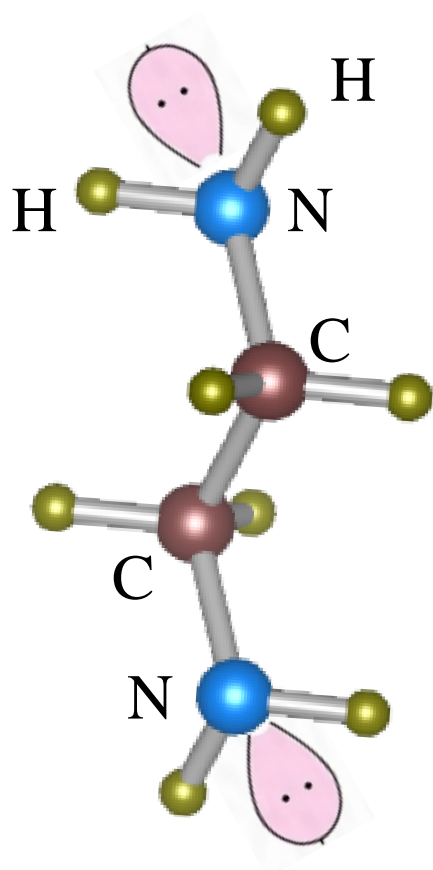


n-BuLi  
ヘキサン溶液

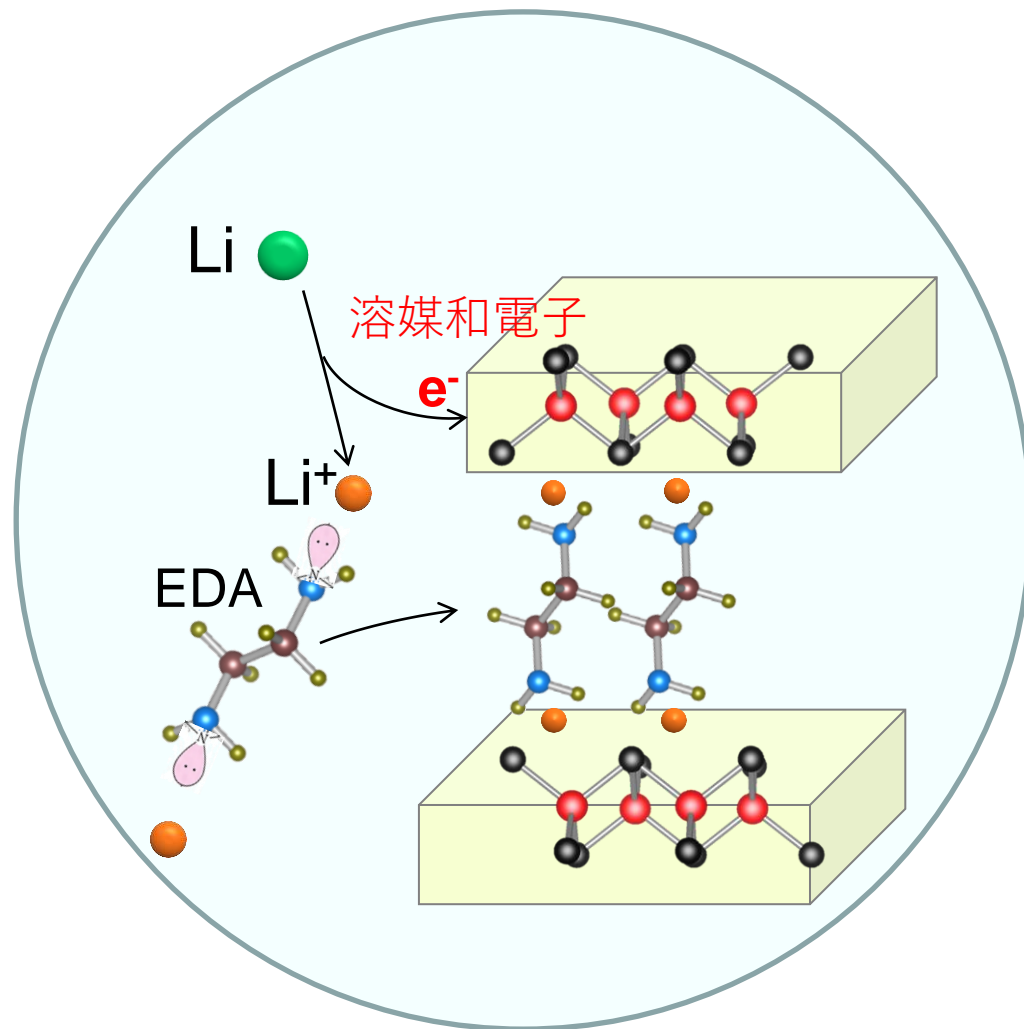
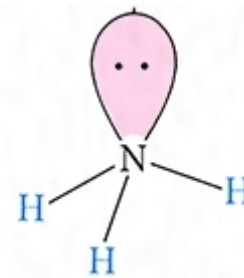
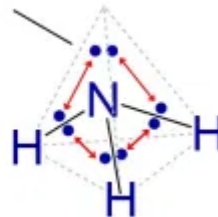


# 有機分子： アミンなど

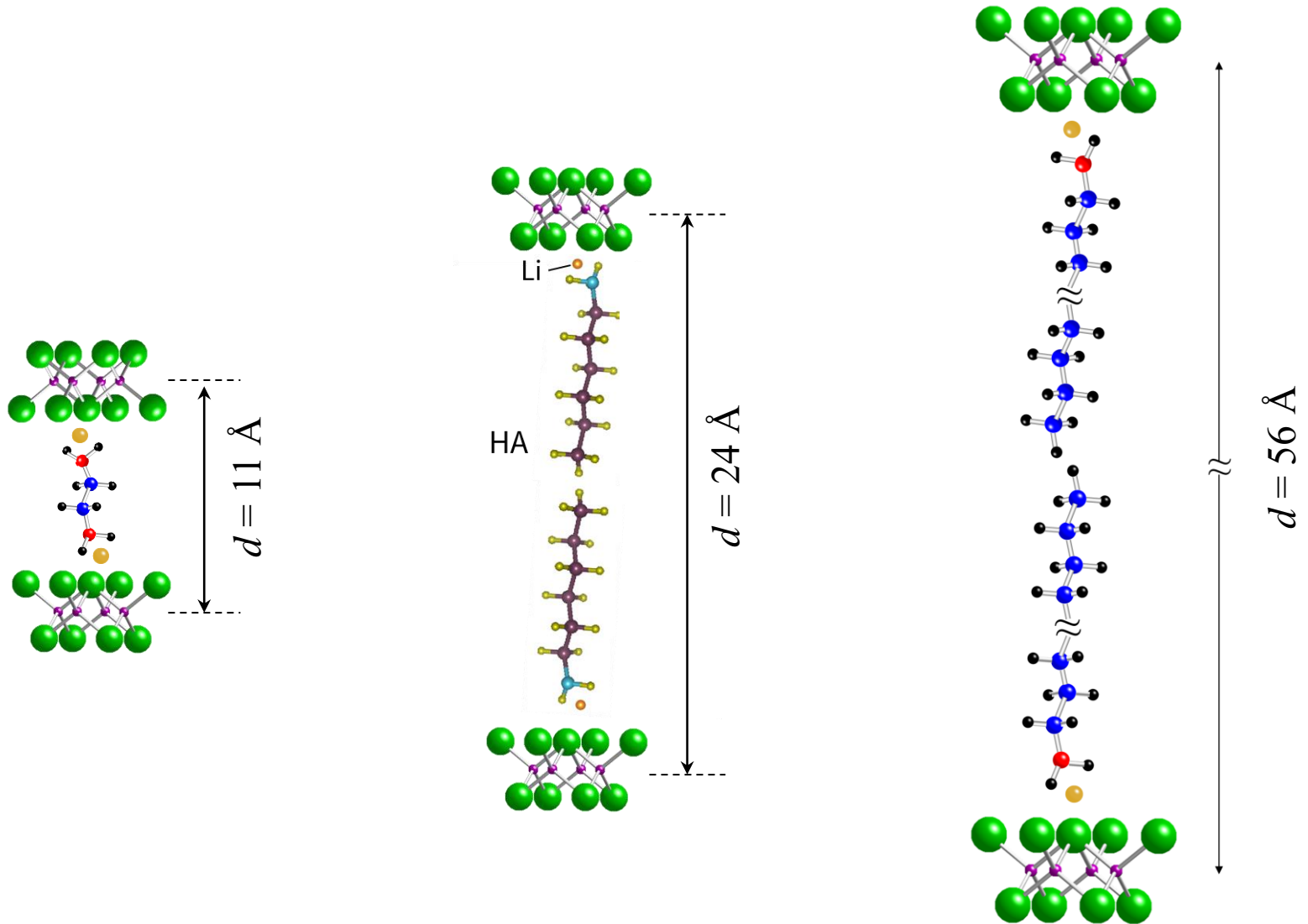
孤立電子対



非共有電子対





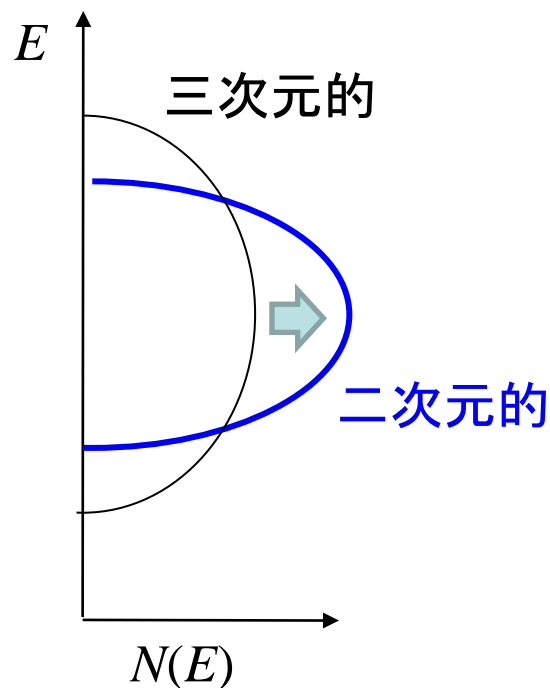


$\text{Li}_x(\text{ODA})_y\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$  (octadecylamine,  $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$ ,  $24.2 \text{ \AA}$  in length)

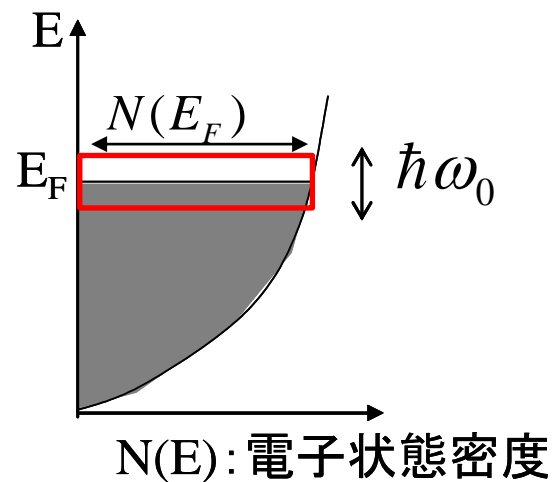
- ① 状態密度の増加
- ② バネ定数の減少
- ③ クーパー対の位相が揃いにくい

# 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  $\lambda = \frac{\text{電子項 } N(E_F) \langle I^2 \rangle}{\text{格子項 } M \langle \omega^2 \rangle}$



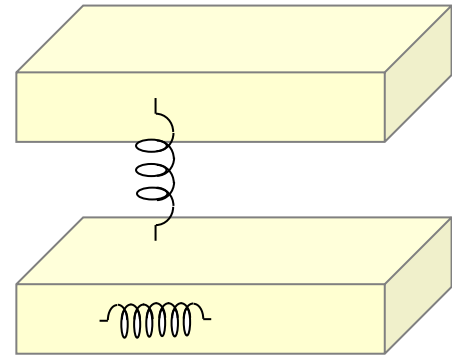
多くの電子がクーパ対を形成可能になるので大きい方がいい。



# Li-有機分子 共挿入の効果：層間距離の増大

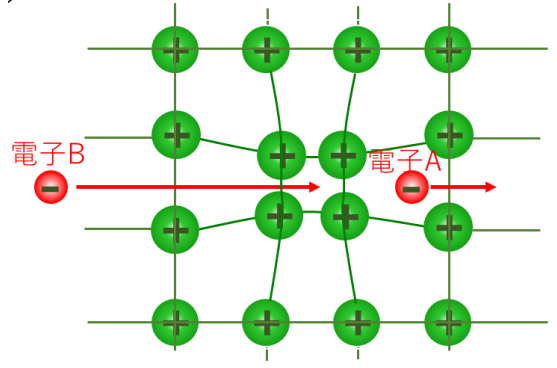
## ② バネ定数の減少

フォノンの振動数  $\omega$

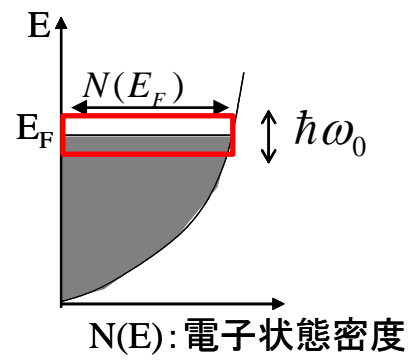


電子-格子相互作用定数

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



$\omega$ 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



$\omega$ 小だとクーパ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

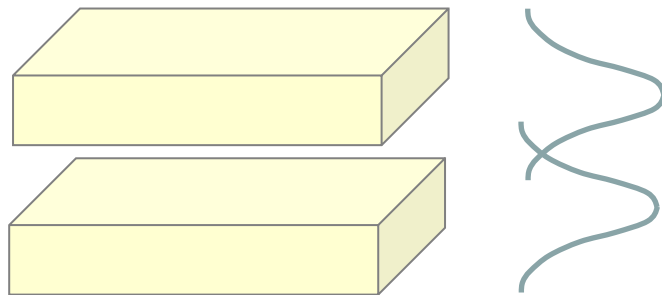
多くの電子がクーパー対を形成可能 ○

## 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

- $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 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