

# 題目 YBCO超伝導体の製造 -前駆体中の錯体形成にあたるPVAの影響-

発表者 富田寿代

## 1. はじめに

高温酸化物超伝導体を実際に応用するためには、高い臨界電流密度( $J_c$ )を持った超伝導薄膜や超伝導繊維を再現性よく製造しなければならない。化学気相成長法を利用して作られたY系超伝導テープでは $5.9 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  (77K, 0T)、レーザーアブレーション法で作られたY系超伝導厚膜では $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ の $J_c$ がそれぞれ報告されている。溶液紡糸法はPVAと金属酢酸塩水溶液から前駆体繊維を作成し、これを熱処理して超伝導繊維を製造する方法である。この方法では、比較的簡単に均一で無限の長さを持った特性の優れた前駆体繊維を合成でき、これを部分溶融凝固処理して得られたY系超伝導繊維では $1.04 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ の $J_c$ が得られている。ここにおいて、前駆体繊維中で形成される錯体が熱処理後の超伝導繊維の組織制御および $J_c$ の向上に関係することが見いだされている。

本報告では、前駆体中の錯体形成にあたるPVAの効果を検討した。

## 2. 実験

PVAは市販の完全けん化型で重合度1000、1500、4000と85mol%の部分けん化型で重合度1000、1500、3500を用いた。酢酸銅、酢酸バリウム、酢酸イットリウムおよびプロピオン酸は試薬特級をそのまま用いた。各酢酸塩を化学量論比[Y]:[Ba]:[Cu]=1:2:3で混合し、PVAに対する酢酸塩の重量比([Ac]/[PVA])を0.5~4.5まで変化させて水溶液を作成した。これにプロピオン酸を添加しpH4.3に調整した後、ポリプロピレン製ピーカーにキャストして80℃で成膜し、これらのフィルムの可視紫外吸収スペクトルを測定した。

## 3. 結果および考察

PVAと酢酸銅水溶液から作成したフィルム中ではPVAの水酸基を配位子とする銅一量体と二量体の2種の錯体が形成される。水溶液中にYおよびBaイオンを共存させると、銅錯体に加えてYBaCu複核錯体が形成されることはすでに報告した。

本実験で得られた均一なフィルムの可視紫外吸収スペクトルを測定したところ、PVAの重合度、けん化度に関係なく銅一量体および二量体に起因する吸収が700nmと370nm付近に認められた。フィルムにより厚さが多少異なるため、それぞれの吸収強度をフィルムの厚さで割って換算強度を求めた。図に重合度1500の完全けん化型と部分けん化型のPVAを用いたフィルムの各換算強度と酢酸塩量の関係を示した。完全けん化型PVAのフィルムではどちらの換算強度とも[Ac]/[PVA]=1で最大値をとっており、[Ac]/[PVA]=2以上ではYBaCu錯体が優先的に形成されていると思われる。これに比べて、部分けん化型PVAでは換算強度は酢酸塩量とともに増加し、[Ac]/[PVA]=2.8付近で最大となっている。また、銅二量体は完全けん化型の方が形成しやすくなっている。銅二量体やYBaCu複核錯体は複数の陽イオンを核としており、部分けん化型PVAでは、アセチル残基の立体障害により形成しにくくなっていると思われる。一方、完全けん化型PVAにはアセチル基がないため、このような大きな錯体が比較的容易に形成されたものと考えられる。[Ac]/[PVA]=3以上ではどちらのPVAでもクラスター状の錯体が形成されていると推測される。

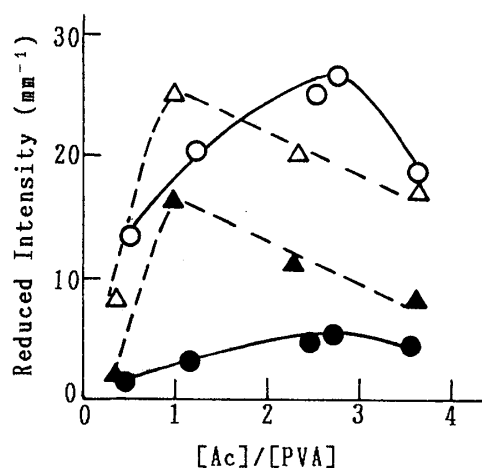


図 換算強度と酢酸塩量の関係  
完全けん化型PVA△700nm▲370nm  
部分けん化型PVA○700nm●370nm