

イットリウム，バリウム，銅有機酸塩混合系の熱分解

熊谷俊弥, 横田 洋*, 水田 進

(平成元年7月5日受理)

Pyrolysis of the Mixture of Yttrium, Barium and Copper Organic Acid Salts

Toshiya Kumagai, Hiroshi Yokota*, Susumu Mizuta

Pyrolyses in Ar and air for the mixture of Y-, Ba-, and Cu-naphthenates or laurates with the molar ratio, Y:Ba:Cu = 1:2:3, and subsequent solid state reactions among the solid products Y_2O_3 , $BaCO_3$ and CuO were studied by thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA), infrared (IR) and X-ray diffraction (XRD) analyses.

- (1) In the mixture of Y-, Ba- and Cu-naphthenates, each constituent naphthenate was independently pyrolyzed both in Ar and air and no particular mixing effects among them were observed.
- (2) In the mixture of Y-, Ba- and Cu-laurates, mutual interactions or special mixing effects among the constituent laurates were found: (i) Main pyrolysis processes of Ba-laurate and Y-laurate simultaneously occurred both in Ar and air, (ii) Pyrolysis of Cu-laurate takes place prior to that of Ba-laurate in air, thus, a dense layer of CuO formed on the surface of the specimen depressed total completion of the pyrolysis on the final stage.
- (3) Further heating the solid product mixture (Y_2O_3 , $BaCO_3$ and CuO) up to $900^\circ C$ yielded $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, where a slight amount of $Y_2Cu_2O_5$ was observed below $800^\circ C$.

1. 緒 言

これまでイットリウム，バリウムおよび銅有機酸塩各々単独の場合の熱分解について報告した¹⁾⁻³⁾。本報では超電導酸化物である $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ を合成する^{4), 5)}ことを想定し，イットリウム，バリウム，銅の金属モル比が1:2:3になるように調製した金属有機酸塩の混合物(以下YBC系と略記する)の熱分解について報告する。原料として各金属のラウリン酸塩あるいはナフテン酸塩を用い，これらの混合系に関する熱分解工程，更にその生成物である酸化イットリウム，炭酸バリウム，酸化銅の固相反応による複合酸化物の生成工程等について，熱分析，

赤外分析，X線回折の手法を用いて検討し，各金属有機酸塩単独の場合との比較を行った。

2. 実験方法

2.1 原 料

前報と同様の市販の試薬を用いた¹⁾⁻³⁾。ラウリン酸塩はいずれも粉末であり，ナフテン酸イットリウムはトルエン溶液，ナフテン酸バリウムは粘稠な液体，ナフテン酸銅はミネラルスピリット溶液であり，キレート分析より求めた金属含量も既に報告した通りである。これらの原料をイットリウム，バリウムおよび銅の金属モル比が1.0:2.0:3.0になるように採取した後，ナフテン酸塩では溶液状態で混合した。一方，ラウリン酸塩では粉末のため乳鉢での機械的方法で各々混合した。一般に，機械的混合では均一な混合物になりにくい，ラウリン酸の各塩は $200^\circ C$ 以下で溶融するため，この時ほぼ均一な混合状態となると見なした。また，ラウリン酸塩混合系の空気中での熱分解に関しては更に詳細な検討を必要としたためイットリウム-バリウム(原子比1:2)，バリウ

化学技術研究所：茨城県つくば市東1-1 〒305

* 協賛原製作所：東京都大田区羽田旭町11-1 〒144
National Chemical Laboratory for Industry,
1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

* Ebara Corporation, 11-1, Haneda-asahi, Ohta-ku, Tokyo 144

ムー銅 (2:3) およびイットリウム-銅 (1:3) の各2成分系のラウリン酸塩混合物 (以下YB系, BC系, YC系と略記する) も同様の操作により調製した。

2.2 熱分析 (TG-DTA)

ラウリン酸イットリウム, バリウム, 銅のYBC系, YB系, BC系, YC系混合物およびナフテン酸イットリウム, バリウム, 銅のYBC系混合物を各々約100mg白金容器に採取し, 約2.5 cm³/sの流量のArおよび空気流中にて100°C/hの昇温速度で, 室温より600°Cあるいは900°Cまでの熱重量測定 (TG) および示差熱分析 (DTA) を行った。

2.3 赤外分析・X線回折

単独系においては既報で述べた如く, イットリウム, バリウム, 銅各々の場合について種々の温度で処理した試料に対して赤外分析およびX線回折を行ない熱分解過程を解析した。しかしながら, 混合系ではカルボキシレートや炭化水素部分に基づく赤外吸収が各金属有機酸塩にいずれも共通で各成分ごとの変化が判りにくいこと, またX線回折も試料がある程度の結晶性を必要とするため, 最終的な生成物の同定には有効でも, 熱分解工程の前期, 中期の進行に対しては追従速度が緩慢であることなどから, 熱分析で得られたような詳細な反応工程あるいは原料系や雰囲気による明瞭な相違は見られなかった。そこでここでは概括的な変化を確認するものとしてラウリン酸塩 YBC 混合系の空気中での熱分解を選び, 赤外分析とX線回折を行うこととした。ラウリン酸塩のYBC混合物およびそれを空気中にて250, 300, 350, 400, 450, 550°Cで約20分間, また650°Cで1時間, 800°Cで1時間および5時間, 順次焼成した時の残渣についてKBr錠剤法による赤外分析を行った。また熱分析に使用した試料のうち, 350°C以上の温度で焼成した試料および更に900°Cで5時間焼成した残渣について粉末X線回折を行った。

3. 結果および考察

3.1 熱分析 (TG-DTA)

Fig.1 および Fig.2 にナフテン酸塩およびラウリン酸塩のYBC混合物のAr中における熱分析の結果を, また Fig.3 および Fig.4 にナフテン酸塩およびラウリン酸塩のYBC混合物の空気中における熱分析の結果を各金属有機酸塩単独の結果とともに示した。TGの縦軸は混合物の600°Cでの残渣重量を基準として示した。また, イットリウム, バリウム, および銅単独の場合のTG曲線は, 各原料が混合物系中で占める重量の割合を乗じて, 終点を一致させてプロットした。図中TG曲線で重量が僅かに増加する部分が現れるのは, 金属銅の酸化によるもの

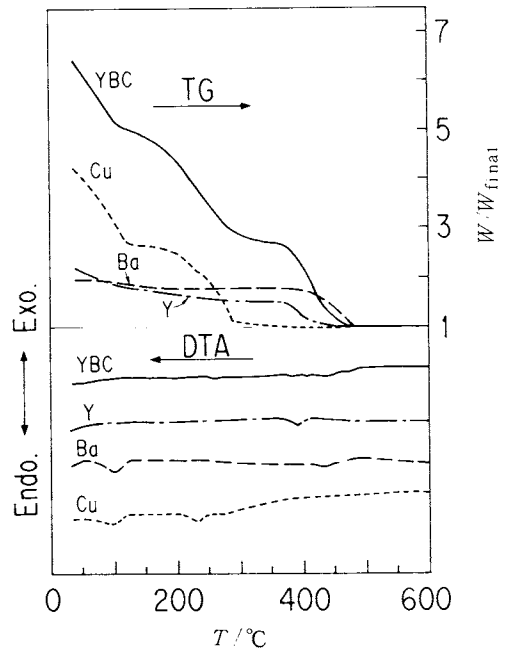


Fig.1 TG-DTA curve of pyrolysis for the mixture of Y-, Ba- and Cu-naphthenates (Y:Ba:Cu=1:2:3, denoted as YBC) in Ar flow at a heating rate of 100°C/h, compared with that for each constituent naphthenate.

である。

3.1.1 アルゴン中における熱分析

ナフテン酸塩 YBC 混合系の場合 (Fig. 1), TGではなだらかな減量が室温から470°Cまで続いているが, 室温~100°C, 200~300°C, 370~470°Cに比較的傾きの大きい減量が見られる。一方, DTAでは250°C付近に一つの吸熱ピーク, また370~490°Cの温度領域に小さな吸熱ピークが2, 3観察される。室温より約300°CまでのTG曲線は, ナフテン酸銅単独の場合とよく類似しており, 室温~100°Cで溶媒等の揮発, 200~300°Cにてナフテン酸銅の熱分解が起こっていると考えられる。また, 370~410°Cの減量と吸熱ピークは, ナフテン酸イットリウムの熱分解, また410~490°Cのそれはナフテン酸バリウムの熱分解に対応すると考えられる。この様にナフテン酸塩 YBC 混合系のアルゴン中での熱分解は, ほぼ, 単独の場合を各々重ね合わせた結果となっている。

次に, ラウリン酸塩 YBC 混合系の場合 (Fig. 2), TGでは200~330°Cと330~440°Cの2段階で減量がゆるやかに生じている。DTAでは50~160°Cにかけて

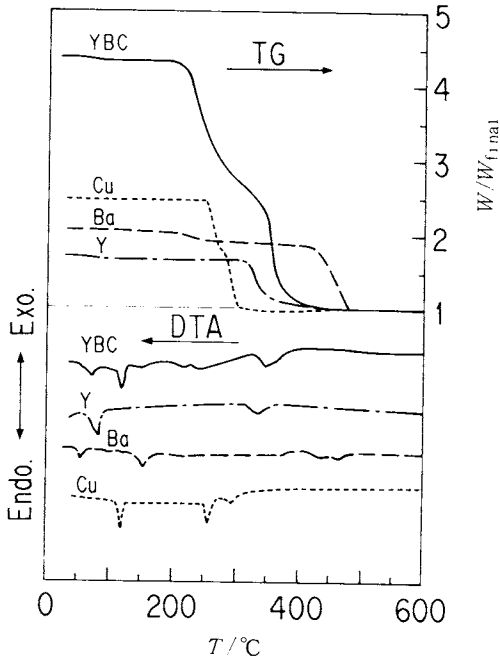


Fig. 2 TG-DTA curve of pyrolysis for the mixture of Y-, Ba- and Cu-laurates (Y: Ba:Cu=1:2:3, denoted as YBC) in Ar flow at a heating rate of 100°C/h, compared with that for each constituent laurate.

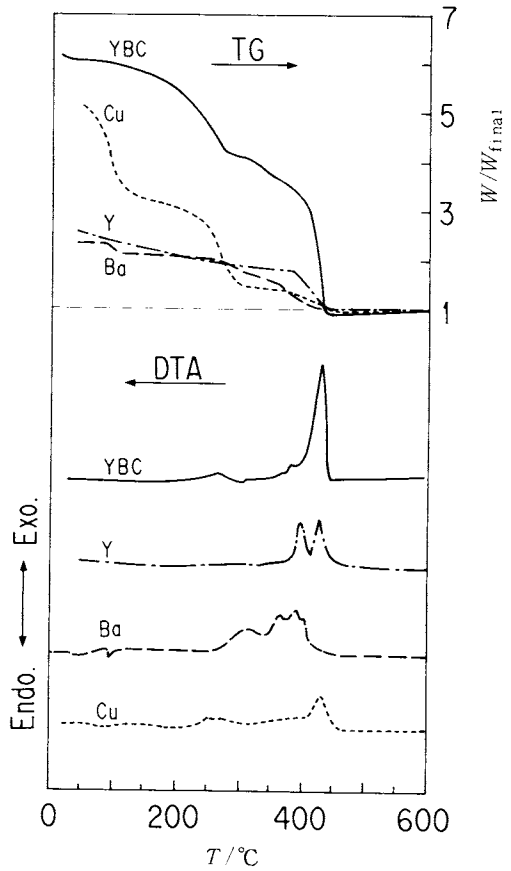


Fig. 3 TG-DTA curve of pyrolysis for the mixture Y-, Ba- and Cu-naphthenates (Y: Ba:Cu=1:2:3, denoted as YBC) in air flow at a heating rate of 100°C/h, compared with that for each constituent naphthenate.

数個の吸熱ピークが見られた後、200～330°Cに2つ、330～400°Cに1つの吸熱ピークが見られる。50～160°Cの吸熱ピークは金属有機酸塩の融解等の相転移に基づくものであり、イットリウム、バリウム、銅のラウリン酸塩単独の場合に見られるピークがすべて同じ位置に現れている。次に、200～330°Cの減量は2つの吸熱ピークを伴っており、ラウリン酸銅単独の熱分解に対応すると考えられるが、出現温度が単独の場合より40～50°C低下している。また、330～440°Cの減量およびこれに伴う330～400°Cでの大きい吸熱はラウリン酸イットリウムとバリウムの熱分解に相当すると考えられるが、各々の単独の熱分解の場合の両者の温度の中間、しかもイットリウムにかなり近い温度で一挙に分解が起きている。即ち、ラウリン酸バリウムとラウリン酸イットリウムが混合されたことにより前者の熱分解温度は大幅に低下し、一方後者のそれは僅かに上昇し平均化されていることが判明した。この事はラウリン酸バリウムとラウリン酸イットリウムが互いに原子レベルで混合された効果と見ることができる。

3.1.2 空気中における熱分析

ナフテン酸塩 YBC 混合系の場合 (Fig. 3), 180～300

°Cと300～440°Cの2段階にて発熱を伴う減量を示しており、熱分解および燃焼により有機成分が除去されることを示している。第1段の減量および発熱はナフテン酸銅およびナフテン酸バリウムの各々前期の熱分解と有機成分の燃焼、第2段の減量と発熱はナフテン酸イットリウムの熱分解と有機成分の燃焼およびナフテン酸バリウムおよびナフテン酸銅の後期のそれが一体となっていると考えられ、3者とも熱分解終了温度が互いに近接しているため、300～440°Cで大きな発熱を示して一挙に減量と発熱が終結していることが判る。この様にナフテン酸塩 YBC 混合系の空気中での熱分解は、アルゴン中と同様、単独系の場合を各々重ね合わせた結果となっている。

次にラウリン酸塩 YBC 混合系の場合 (Fig. 4), TG では200～310°Cおよび310～390°Cの2段階の急激な

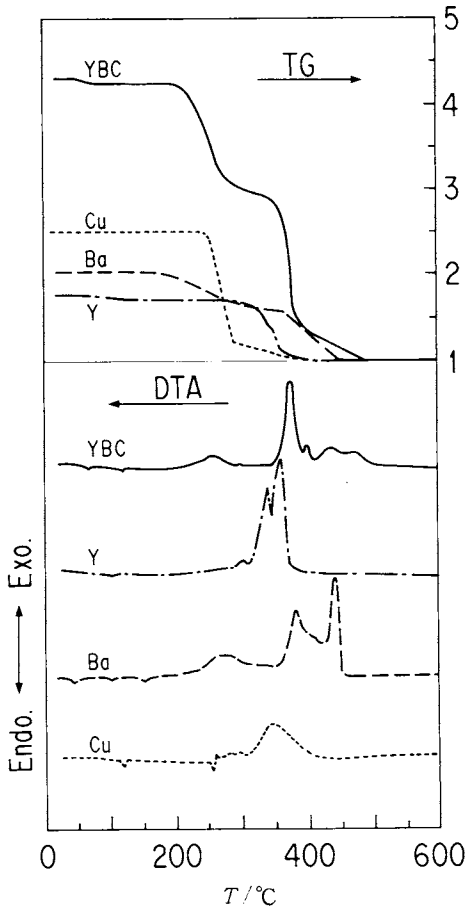


Fig. 4 TG-DTA curve of pyrolysis for the mixture of Y-, Ba- and Cu-laurates (Y:Ba:Cu=1:2:3, denoted as YBC) in air flow at a heating rate of 100°C/h compared with that for each constituent laurate.

減量と第3段階として390～490°Cのテーリングが見られる。DTAでは融解等の相転移に対応する50～130°Cに2つの吸熱ピークの後、200～310°Cに小ピーク、310～390°Cに大きなピークそして390～500°Cに3つのピークが現れている。そしてこれに対応する様にTG曲線も390°C以上でテーリングを示している。

この様にラウリン酸塩 YBC 混合系の空気中での熱分解は複雑な様相を呈している。そこでこの機構を明らかにするために、ラウリン酸イットリウム、バリウム、銅の各2成分ずつの混合系 (YB系, BC系, YC系) の空気中における熱分析の結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 の結果と Fig. 4 に示されている各単独塩の結果を比較すると次の様なことが判る。

(i) YB系では、300°C付近の発熱はラウリン酸バリ

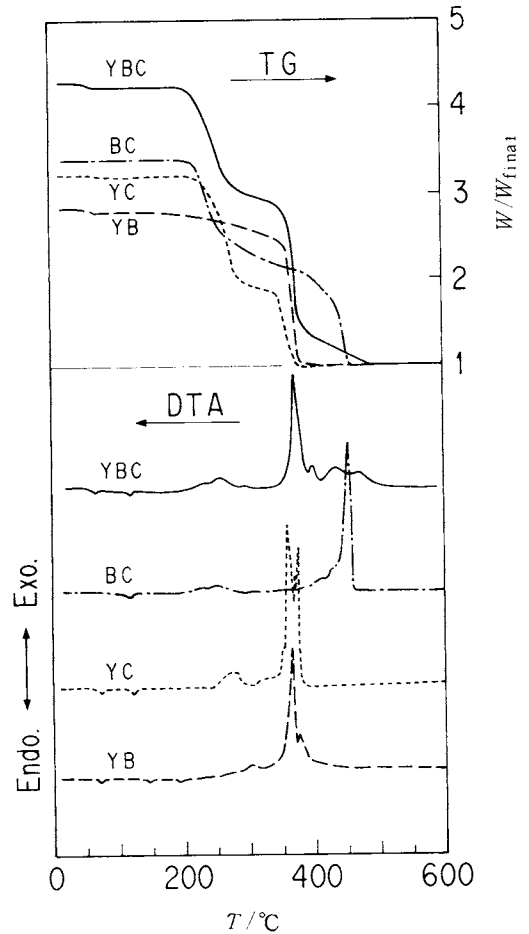


Fig. 5 TG-DTA curves of pyrolyses for three binary systems of (Ba-Cu), (Y-Cu) and (Y-Ba) laurates in air flow at a heating rate of 100°C/h (Ba:Cu=2:3, Y:Cu=1:3 and y:Ba=1:2, denoted as BC, YC and YB, respectively).

ウムのみによるもの、また330～400°Cの発熱はラウリン酸バリウムとラウリン酸イットリウム両者によるものであり、後者の発熱では混合効果によるバリウム塩の熱分解温度の低下が明らかに見られる。

(ii) BC系は200～300°Cでの発熱はラウリン酸バリウムとラウリン酸銅両者の関与したものであり、また390～470°Cでの大きな発熱も同じくラウリン酸バリウムとラウリン酸銅両者の関与したものでこの場合熱分解終了温度はバリウム塩単独のそれよりわずかながら上昇している。

(iii) YC系では280°C付近の第1発熱はラウリン酸銅に対応し、一方330～380°Cでの大きな発熱はラウリン

酸イットリウムおよび銅に各々対応する。

以上を総合してYBC混合系 (Fig. 4) を考察すると

(i) 200～310℃での発熱はラウリン酸銅およびバリウムの熱分解によるものであり、

(ii) 310～390℃の最も大きい発熱およびこれに引き続く390～415℃の小さい発熱はFig. 5におけるYB系およびYC系の各第2, 第3発熱と出現温度もピークの形もよく類似しており、この発熱はラウリン酸イットリウム、バリウムおよび銅すべてに関与したものと考えられる。この発熱はイットリウムとバリウムの混合効果によるバリウム塩の熱分解温度の低下が起きていることを支持していると考えられる。

(iii) 415～500℃の2つの発熱はラウリン酸バリウムが酸化銅の共存により熱分解の終了を遅延させられた結果と考えられる。単独系の場合空気中におけるラウリン酸銅の熱分解はラウリン酸バリウムの熱分解終了より低い温度で完結する。そこで既報で述べた如く銅塩の分解で生じた金属銅がその後酸化され、粉体試料表面にちな酸化銅の膜を形成するため粉体粒子内部のラウリン酸バリウムの熱分解をより高温まで抑制したものと考えられる。これはBC系での熱分解終了温度の上昇をも矛盾なく説明する。

3.4 赤外分析

Fig. 6にラウリン酸塩YBC混合系の赤外分析の結果を示した。原料試薬の混合物では 2900 cm^{-1} 前後のC—H結合に基づく振動吸収ピーク、 1700 cm^{-1} 前後にカルボニル基による小さな吸収ピーク、 $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ にカルボキシレートによる2つの大きな吸収ピークが見られる。なお、 3500 cm^{-1} 付近に見られる幅広い吸収帯は錠剤や試料への付着水によるものと思われる。まず、 1700 cm^{-1} のカルボニル基の吸収に着目すると $250\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ のピークの方が原料中のそれよりも増大していることが判る。これはラウリン酸銅単独の場合に $250\sim 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ にてカルボニル基の吸収ピークが増大したのと同じく、ラウリン酸銅が分解して生成したカルボン酸あるいはケトン等が試料内に付着したものと考えられる。 2900 cm^{-1} のC—H結合および $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ のカルボキシレートの吸収ピークは $350\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ で大きく変化し、 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ で完全に消失しており、 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ までには有機成分が除去されることを示している。この結果は熱分析の結果とよく対応している。また、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ よりカルボキシレートにかわって炭酸塩のピークが現れ、炭酸バリウム等の炭酸塩が生成していることを示している。この炭酸塩のピークは最終的に $800\text{ }^{\circ}\text{C}\times 5\text{ h}$ の焼成で消失している。

3.5 X線回折

Fig. 7にラウリン酸塩YBC混合系のX線回折の結果

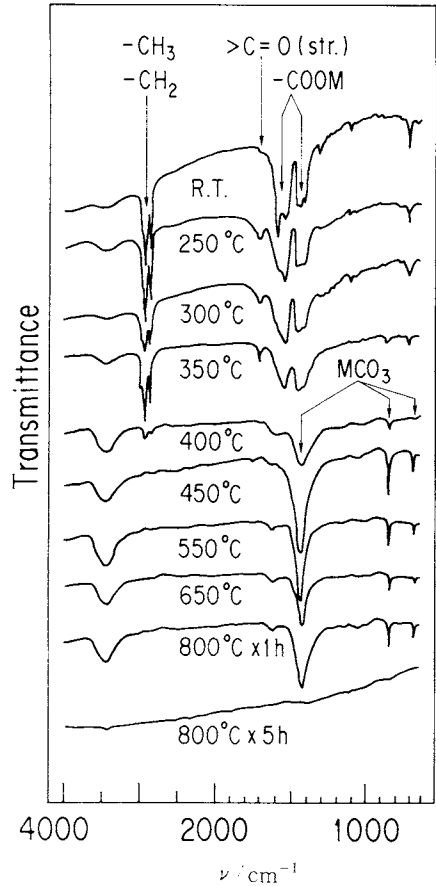


Fig. 6 Infrared spectra of the mixture of Y, Ba and Cu laurates (Y:Ba:Cu=1:2:3) and its products heated at various temperatures for about 20 min and at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1–5 h in air.

を示す。まず、 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ で金属銅の大きなピークが現れ、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ では金属銅と BaCO_3 、 $450\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ では CuO 、 BaCO_3 、 Y_2O_3 のピークの混在となっている。 $800\text{ }^{\circ}\text{C}\times 1\text{ h}$ 処理では $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の生成も認められた。 $800\text{ }^{\circ}\text{C}\times 5\text{ h}$ 処理では BaCO_3 等のピークが微かに残存しているだけで $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 斜方晶のピークがほぼ全体を占め、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}\times 5\text{ h}$ 処理で結晶性が増す様子が見られる。これよりラウリン酸銅がまず熱分解して金属銅を生成し、続いてラウリン酸イットリウムおよびラウリン酸バリウムが熱分解して Y_2O_3 および BaCO_3 を生成するとともに、金属銅が酸化されて CuO になり、 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ では Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO の混合状態となる。この混合物は $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ にてまず Y_2O_3 と CuO が一部反応して $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ を生成するが、まもなく次の反応：

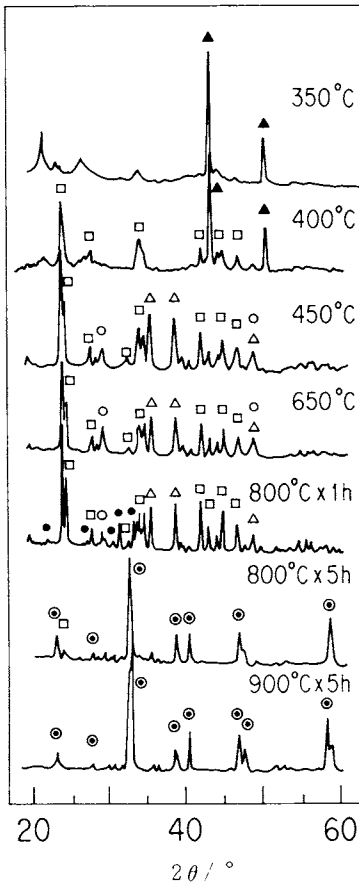
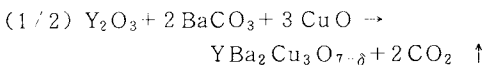
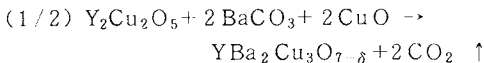


Fig. 7 X-ray diffraction patterns (CuK α) of the mixture of Y, Ba and Cu laurates (Y:Ba:Cu=1:2:3) heated at various temperatures for about 20 min and at 800, 900°C for 1–5 h in air: (▲) Cu; (△) CuO; (□) BaCO₃; (○) Y₂O₃; (⊙) YBa₂Cu₃O_{7- δ} ; (●) ; Y₂Cu₂O₅.



あるいは



が起こって斜方晶 YBa₂Cu₃O_{7- δ} が生成することが判る。

なお、ナフテン酸塩 YBC 混合系について 500 ~ 900 °C で TG-DTA 測定を行ったところ 750 ~ 860 °C にてゆるやかな吸熱と減量が観察されており、この温度域にて BaCO₃ が分解して YBa₂Cu₃O_{7- δ} が生成する反応が生じることが判った。

3.6 ナフテン酸塩とラウリン酸塩各 YBC 混合系の熱分解機構の比較

ナフテン酸塩混合系では混合効果は小さく、ナフテン酸イットリウム、バリウムおよび銅の単独の場合を重ね合わせたとはほぼ同様の結果を示したのに対し、ラウリン酸塩混合系では、アルゴン中でも空気中でもバリウム塩の熱分解温度がイットリウム塩との混合により低下することが見られた。イットリウムとバリウムの混合効果がラウリン酸塩のみに認められた理由は、ラウリン酸塩の炭化水素基が直鎖であり、分子構造が直線的あるいは平面的で金属原子同士の接近あるいは分子の組み換え等が容易であるのに対し、ナフテン酸塩では炭化水素基が3次元的に広がった塊状であり、立体障害のため金属原子間の相互作用が確率的に少ないためと考えられる。

また、空気中での熱分解の際ラウリン酸塩混合系では銅塩の分解温度の方がバリウム塩のそれより低いため生成した酸化銅の共存効果によりバリウム塩の最終熱分解終了温度の上昇が見られたが、一方ナフテン酸塩混合系ではバリウム塩の熱分解温度が銅塩の最終熱分解温度より低いためこの様な効果は見られなかった。

4. まとめ

イットリウム、バリウムおよび銅のラウリン酸塩あるいはナフテン酸塩の混合物 (Y:Ba:Cu=1:2:3) のアルゴン中および空気中での熱分解、およびその固相生成物である Y₂O₃, BaCO₃, CuO 混合物を更に加熱したときに起こるこれらの間の固相反応について、熱分析、赤外分析、X線回折を用いて検討した。

- (1) ナフテン酸塩混合系においては Ar 中、空気中とも各金属有機酸塩が独立に熱分解しており、混合による特別な効果は観察されなかった。
- (2) ラウリン酸塩混合系では各金属有機酸塩間に以下のような相互作用あるいは混合による特別な効果が見られた。(i) Ar 中、空気中いずれの場合も、ラウリン酸バリウムとラウリン酸イットリウムの主要な熱分解が同時に生じやすくなった。(ii) 空気中においてはラウリン酸銅がラウリン酸バリウムより先に熱分解するため、試料表面に酸化銅のち密な膜が形成され、熱分解最終段階にて全体の熱分解の終了が抑制された。
- (3) 熱分解後の固相生成物である Y₂O₃, BaCO₃, CuO の混合物をさらに 900 °C まで加熱することにより、YBa₂Cu₃O_{7- δ} が生成した。但し、800 °C 以下では少量の Y₂Cu₂O₅ の生成も観察された。

文 献

- 1) 横田 洋, 熊谷俊弥, 水田 進, 熱測定15, 59 (1988).
- 2) 横田 洋, 熊谷俊弥, 水田 進, 熱測定15, 97 (1988).
- 3) 横田 洋, 熊谷俊弥, 水田 進, 熱測定15, 158 (1988).
- 4) 熊谷俊弥, 横田 洋, 川口建二, 近藤和吉, 水田 進, 日本セラミックス協会学術論文誌 96, 417 (1988).
- 5) 熊谷俊弥, 近藤和吉, 横田 洋, 南上英博, 水田 進, 日本セラミックス協会学術論文誌97, 454 (1989).