

氏 名（本 籍 地）	出村 郷志（福島県）
学 位 の 種 類	博 士（ 工 学 ）
学 位 記 番 号	博 甲 第 6827 号
学 位 授 与 年 月 日	平成26年 3月25日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当
審 査 研 究 科	数理工質科学研究科
学 位 論 文 題 目	

電気化学法による超伝導 FeSe の合成

主	査	筑波大学准教授	博士(理学)	小林 伸彦
副	査	筑波大学教授	工学博士	喜多 英治
副	査	筑波大学准教授	博士(理学)	森 孝雄
副	査	筑波大学准教授	博士(理学)	高野 義彦

論 文 の 要 旨

本論文は、低コストな超伝導線材作製法の開発のために、電気化学法を用いた超伝導体の合成について述べたものである。電気化学法は、原料を溶かした溶液に電極を浸して電圧を印加するだけで、負極表面に試料が堆積する非常に簡単な方法である。そのため高価な装置が不要で、安価に大量の試料を合成できる特徴がある。更に、連続的に金属線を溶液に送り込めば、次々と試料が堆積するので、理想的には一工程で連続的に超伝導線材が作製可能である。これにより、超伝導線材を極めて低価格で生産する事が可能となるものと期待できる。

本研究では、電気化学的に合成する超伝導体として、鉄系超伝導体 FeSe に着目した。FeSe は超伝導が壊れる磁場である H_{c2} が約 37T と非常に高く、優れた超伝導特性を有する。また、原料の Fe と Se は電気化学的に非常に堆積しやすく、高価な貴金属を用いないことから、材料費が非常に安価であるというメリットを有する。あえて難を言えば、 $T_c = 8\text{K}$ と超伝導転移温度があまり高くないことである。しかし、圧力印加や Se の一部を Te で置換したり、層間にアルカリ金属やイオンを挟むことで最大約 40 K までの T_c の上昇が報告されている。そのため、電気化学法を用いた超伝導体 FeSe 線材作製法が確立出来れば、将来的に高い超伝導転移温度を持つ超伝導線材の低コスト生産への発展が期待できる。

まず、超伝導 FeSe の電気化学合成を試みるにあたり、Fe および Se を含む様々な材料を様々な濃度で水に溶かし、FeSe が合成可能な条件を見出すことから実験を始めた。そして、出発原料に $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 SeO_2 、 Na_2SO_4 を溶かした溶液を使用し、合成時の電圧と溶液の pH を変化させて試料を合成し、エネルギー分散型 X 線分析測定や粉末 X 線回折測定を行い、適切な合成条件を探索した。その結果、電圧や pH を変化させることで試料の組成比を制御できることを明らかにした。また、組成比が Fe/Se \sim 1 を持つ試料が最も良い結晶性を持ち、その合成条件は電圧が -0.9 V、pH が 2.1 であるとわかった。Fe/Se \sim 1 の組成比を持つ試料の磁化測定の結果、約 8 K で超伝導転移を観測し、超伝導 FeSe の電気化学合成

に成功した。

次に、電気化学合成した試料の良質化に関する研究を行った。上記の条件で電極状に堆積させた試料は、粉末状の形状を有しており、ゼロ抵抗を示さない。そのため、まず、堆積試料の形状制御を行う方法を調査した。今回、①堆積基板を変更する、②FeSe が堆積した基板をアニール処理することを行った。①の実験では、様々な単金属基板(Cu、Zn、Ni、Ag、In、Al、Mo、Co)や ITO、1%Nb をドーピングした SrTiO₃ の単結晶基板、また、高温超伝導体線材の下地に使用されている RABITS 基板(Ni の(111)面を配向させた基板)に超伝導 FeSe を堆積させることを試みた。その結果、全ての基板に対し超伝導 FeSe が堆積することを確認した。これにより、導電性を有している基板であれば、FeSe を堆積可能であることが推測できる。一方で、堆積した試料形状は粉末状であり、電流をしっかりと流せるような膜形状にすることは出来なかった。そのため、堆積基板の変更だけでは試料形状を制御出来ないと考え、次に、②の実験では、鉄の基板に堆積させた試料を石英管に真空封管し、アニール処理を行った。その結果、700～850℃でアニールした試料は膜形状を有することを確認し、電気抵抗率測定の結果、ゼロ抵抗を示すことを確認した。これにより、基板上へ電気化学的に FeSe を堆積させ、アニール処理を行うことで、コーテッドコンダクターのような超伝導テープ試料が得られることが期待できる。

以上の研究を通じ、超伝導マグネットのための高磁場に強い超伝導線材の安価な作製法の開発を目指して、超伝導 FeSe の電気化学合成に着目し、研究を行った。溶液 0.03 M の FeCl₂・4H₂O、0.015 M の SeO₂、0.10 M の Na₂SO₄ を蒸留水に溶かした溶液を使用し、作製電圧や溶液の pH を制御することで、バルクの超伝導 FeSe と同様の $T_c \sim 8$ K を示す試料を電気化学的に合成出来た。これにより、超伝導 FeSe を堆積出来る溶液とその堆積条件を明らかにした。次に線材への応用化に向けて、堆積基板の変更やアニール処理を行うことで、作製した試料の良質化を試みた。堆積基板を変更した実験では、単金属基板や単結晶基板などの様々な基板に FeSe を電気化学的に堆積出来たが、膜質は改善されなかった。一方、電気化学的に試料を堆積させた基板をアニールすることで、ゼロ抵抗示す試料の作製に成功した。以上の成果から、超伝導 FeSe 線材を電気化学的に作製し、線材応用するための基礎の確立が出来た。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

超伝導体はゼロ抵抗状態により、電気のエネルギーを全くロス無く輸送することが可能である。このことから、超伝導送電は、環境エネルギー問題解決の鍵となるものと期待されている。しかし、実際の超伝導線材の作成方法は大変高価なものが多く、応用上の妨げと成っている。そこで、本論文では、極めて安価な超伝導線材を合成可能な手法として電気化学法に着目した。そして、電気化学法を用いて、超伝導を示す FeSe の合成に初めて成功したことは大変高く評価できる。超伝導体の合成は、主に固相反応法が用いられており、電気化学法を用いた例は極めて少ない。そのため、参考と成る事例も少なく合成は条件の

探索は難しいものであったが、電圧とpHがFeとSeの比を制御するパラメーターであることを見出し、その発見により良質な試料合成を可能にした。さらに、基板の材料依存性も探索し、それらのデータは今後の応用研究の発展を示唆するものであり、興味深い。現状では、良好な超伝導特性を得るために、アニールが必要であるが、アニール条件についても検討がなされており、基盤研究として十分な成果を上げていると同時に、今後、応用研究への発展が期待される優れた成果であると思う。

〔最終試験結果〕

平成26年 2月 14日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。