

論文内容要旨 (和文)

2021 年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学

専攻

氏 名 魏 毓良



論 文 題 目 溶存酸素/塩素法を用いた銅酸化物超伝導体の酸素量測定法の開発

一般に、銅酸化物超伝導体は、合成時の温度や酸素分圧に応じて酸素量が大幅に変化する。これらの酸化物は複雑な結晶構造を持ち、酸素量は銅イオンの混合原子価状態に直接影響を与える。具体的には、銅酸化物超伝導体において、銅イオンの酸化状態は Cu^{2+} と Cu^{3+} の間で変化し、これは材料の電子構造や物理的性質に深い影響を及ぼす。

例えば、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 試料において、酸素量が約6から6.3の範囲では超伝導性が観察されないが、酸素量が6.3を超えて増加すると超伝導性が発現し、7に近づくにつれて T_c は急激に上昇する。具体的には、 T_c は最終的には90Kに達する。このような現象は、銅酸化物超伝導体における酸素量が超伝導転移温度 (T_c) に非常に密接に関係していることを示している。

超伝導体以外にも、透明電極材料として利用されるインジウムスズ酸化物 (ITO) や、ガスセンサとして使用される二酸化スズ (SnO_2) などの酸化物材料も、酸素量のわずかな変化によってその電気伝導特性が劇的に変化することが知られている。酸素量を測定する一般的な方法としては、ヨードメトリー法とクロロメトリー法が挙げられる。これらの方法では、試料中の平均Cu価数を測定し、そのデータから酸素量を決定することができる。

これまで、溶存酸素法 (DO法) に微分方程式補正を組み合わせて銅酸化物超伝導体の銅価数と酸素量を測定する方法が開発された。この方法はヨードメトリー法と比較して、測定時間を三分の一に短縮できる利点をもつ。

本研究では、新たに、微分方程式補正DO/Cl法を開発し、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 超伝導体とBi系超伝導体の酸素量をさらに正確に測定することに成功した。さらに、使用する酸性溶液が、硫酸溶液および硝酸溶液と比較して塩酸溶液が優れていることを確認した。

博士論文は、以下の計6章より構成する。

第一章は序論であり、超伝導体の定義、性質、発展史、基本理論、および本研究の目的などを含む。

超伝導体の発見と研究は物理学史上の重要なマイルストーンであり、物質が極端な条件下でどのように振る舞うか説明した。超伝導の研究は、量子力学や凝縮系物理学の理解を深めただけでなく、技術や産業分野にも大きな影響を与えた。銅酸化物超伝導体の物性測定において、Cu 価数は非常に重要な役割を果たしてきた。本研究の目的は、新開発の微分方程式補正 DO/Cl 法が様々な銅酸化物超伝導体の Cu 価数測定に有効であることを検証することである。

第二章は実験方法である。

試料合成の方法 (固相反応法)、試料の物性分析方法 (XRD、ヨードメトリー法、DO/Cl法および微分方程式補正法) の原理などについて述べている。

試料合成法である固相反応法について説明した。原料を秤量、混合した後、電気炉で仮焼を行った。仮焼後の試料を1時間の混合した後、ペレット成型し、本焼を行った。アニール処理温度と組成を変化させ、酸素量と銅価数の異なる試料を作製した。結晶構造は、粉末X線回折で確認した。従来法であるヨードメトリー法と新開発の微分方程式補正DO/Cl法で酸素量を測定し、その値を比較する。

第三章はYBCO超伝導体の実験結果を記述した。

XRDにより、すべての試料が単相であることが確認された。酸素量の増加とともにb軸長は伸び、a、c軸長は縮み、これまで知られている傾向と同じである。Rietveld解析により、酸素欠損三重ペロブスカイト構造を確認した。

微分方程式補正DO法によって測定されたCu価数は、ヨードメトリー法より、約0.05~0.06低かった。この差は、 Cl_2 ガスの生成によるものと考え、生成 Cl_2 ガス量を測定して、Cu価数をさらに補正した (微分方程式補正DO/Cl法)。微分方程式補正DO/Cl法によって測定されたCu価数の平均誤差はそれぞれ0.008、最大誤差は0.01であり、微分方程式補正DO/Cl法の高い精度が確認された。

第四章はBi2201相超伝導体の実験結果を記述した。

XRD 解析により、すべての試料が単相であることが確認された。Sr を La に置換することで、a, b, c 軸長が連続的に変化し、目的とした試料が合成できたことが確認された。

微分方程式補正DO法によって測定されたCu価数は、ヨードメトリー法によって得られた値より、約0.28～0.33小さかった。また、酸素量は約0.14～0.16低かった。この差は、 Cl_2 ガスの生成によるものと考え、生成 Cl_2 ガス量を測定して、Cu価数を補正した。

微分方程式補正DO/Cl法によって測定された銅価数のヨードメトリー法に対する平均誤差は ± 0.006 であり、最大誤差は0.016であった。このように、今までにない高い精度で測定できることが明らかになった。

第五章は使用された酸の種類の影響である。

同じ濃度(1mol/L)のHCl溶液、 H_2SO_4 溶液、 HNO_3 溶液中で微分方程式補正DO/Cl法によって測定された銅価数と酸素量が、従来のヨードメトリー法で測定された結果と比較する。結果による、 H_2SO_4 溶液を使用した場合、微分方程式補正DO/Cl法で測定された銅価数はヨードメトリー法よりも約0.29から0.39低くなる、酸素量は約0.15から0.20低くなる。 HNO_3 溶液を使用した場合は、微分方程式補正DO/Cl法で測定された銅価数はヨードメトリー法よりも約0.31から0.41低くなる、酸素量は約0.16から0.20低くなる。この差異の原因は、これらの酸性溶液では Cl_2 ガスが生成されず、他のガスや沈殿が生成されるためと考えられる。実験結果は、溶存塩素法を利用することで、HCl溶液を酸性媒質として使用することにより測定結果の精度が大幅に向上することを示している。

第六章は、結論である。

この研究では、銅酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_y$ の酸素量測定法として、従来のヨードメトリー法に代わる微分方程式補正DO/Cl法を提案した。塩酸水溶液を用いた微分方程式補正DO/Cl法は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_y$ 超伝導体のCu価数と酸素量を正確に測定し、測定時間をヨードメトリー法の1/3に短縮した。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超伝導体と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_y$ 超伝導体のCu価数を迅速かつ正確に測定する有望な手法であることを明らかにした。本研究結果は、他のセラミックスの酸素量測定にも応用でき、その成果が期待される。

論文内容要旨 (英文)

2021 年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学 専攻

氏 名 魏 毓良



論 文 題 目 Development of Oxygen Measurement Method for Cuprate Superconductors Using Dissolved Oxygen/Chlorine Method

Cuprate superconductors generally exhibit significant changes in oxygen content depending on the sintering temperature and oxygen pressure. These oxides possess complex crystal structures, and the oxygen content directly affects the mixed valence state of the copper ions. Specifically, the oxidation state of copper ions in cuprate superconductors varies between Cu^{2+} and Cu^{3+} , which profoundly influences the material's electronic structure and physical properties.

In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, for example, superconductivity is not observed when the oxygen content ranges between 6.0 and 6.3. As the oxygen content increases beyond 6.3, superconductivity appears. As it finally approaches 7.0, the transition temperature (T_c) reaches as high as 90K. This indicates that the oxygen content in cuprate superconductors is closely related to the superconducting transition temperature (T_c).

Besides superconductors, oxide materials such as indium tin oxide (ITO) used as transparent electrode materials, and tin dioxide (SnO_2) used as gas sensors, are also known to exhibiting dramatic changes in electrical conductivity with the slight variation in oxygen content. Well-known methods for measuring oxygen content are iodometric titration and coulometric titration method. These methods measure the average Cu valence in the sample.

Previously, a method combining the dissolved oxygen method (DO method) with differential equation correction was developed to measure the Cu valence and the oxygen content in cuprate superconductors. This method reduces the measurement time by one-third compared to the iodometric titration method.

In this study, a new DO/Cl method with differential equation correction was developed, successfully measuring the oxygen content in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductors and the Bi-based superconductors with higher accuracy. It was also confirmed that hydrochloric acid solution is superior to sulfuric and nitric acid solutions for this purpose.

The paper consists of six chapters:

Chapter 1 provides an introduction, the definition, physical properties, historical development, fundamental theory of superconductors, and the objectives of this research. The discovery and exploration of superconductors represent significant milestones in the history of physics, elucidating the behavior of materials under extreme conditions. Investigations into superconductivity have enhanced our comprehension of quantum mechanics and condensed matter physics, exerting a substantial influence on both technology and industry. The Cu valence is instrumental in the measurement of physical properties of cuprate superconductors. This study aims to ascertain the efficacy of the newly DO/Cl method with differential equation correction in determining the Cu valence across a variety of cuprate superconductors.

Chapter 2 describes the experimental methods, including the principles of sample synthesis (solid-state reaction method) and physical property analysis methods (XRD, iodometric titration method, DO/Cl method

with differential equation correction). The solid-state reaction method for sample synthesis involves weighing and mixing raw materials, pre-firing them in an electric furnace, followed by pellet formation and final sintering. Samples with varying oxygen content and Cu valence were prepared by changing the annealing temperature and chemical composition. The crystal structure was confirmed by the powder X-ray diffraction method. The oxygen content was measured using both the traditional iodometric titration method and the newly developed DO/Cl method with differential equation correction, and the values were compared each other.

Chapter 3 presents the experimental results of the YBCO superconductor. XRD confirmed that all samples were single-phase. With increasing oxygen content, the b-axis length increased while the a- and c-axis lengths decreased, consistent with known trends. Rietveld analysis confirmed the oxygen-deficient triple perovskite structure. The Cu valences measured by the DO method with differential equation correction was about 0.05 - 0.06 lower than that those measured by the iodometric titration method. This discrepancy was attributed to the generation of Cl_2 gas, and the amount of generated Cl_2 gas was measured to further correct the Cu valence (DO/Cl method with differential equation correction). The average error of the Cu valence measured by the DO/Cl method with differential equation correction was 0.008, with a maximum error of 0.01, demonstrating the high accuracy.

Chapter 4 presents the experimental results of the Bi2201 superconductor. XRD analysis confirmed that all samples were single-phase. Substitution of La for Sr resulted in continuous changes in the a, b, and c-axis lengths, confirming the successful preparation of the targeted samples. The Cu valence measured by the DO method with differential equation correction was about 0.28 - 0.33 lower than that obtained by the iodometric titration method, and the oxygen content was about 0.14 - 0.16 lower. These discrepancies were attributed to the generation of Cl_2 gas, and the amount of generated Cl_2 gas was measured to correct the Cu valence and oxygen content. The average error of the Cu valence measured by the DO/Cl method with differential equation correction compared to the iodometric titration method was as small as 0.006, with a maximum error of 0.016, demonstrating unprecedented measurement accuracy.

Chapter 5 discusses the influence of acids. The Cu valence and oxygen content measured in 1 mol/L HCl, H_2SO_4 , and HNO_3 solutions using the DO/Cl method with differential equation correction were compared with the that measured by the iodometric titration method. When H_2SO_4 solution was used, the Cu valence measured by the DO/Cl method with differential equation correction was about 0.29 - 0.39 lower than that measured by the iodometric titration method, and the oxygen content was about 0.15 - 0.20 lower. When HNO_3 solution was used, the Cu valence was about 0.31 - 0.41 lower, and the oxygen content was about 0.16 - 0.20 lower. These differences are attributed to no generation of Cl_2 gas in these acidic solutions. The experimental results indicate that the accuracy is significantly improved by using HCl solution in the dissolved oxygen method.

Chapter 6 serves the conclusion. This study introduces the DO/Cl method with differential equation correction as an alternative to the conventional iodometric titration method for measuring the Cu valence and oxygen content in cuprate superconductors such as $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_y$. Employing a hydrochloric acid solution, the DO/Cl method with differential equation correction precisely measures the Cu valence and oxygen content in these superconductors, reducing the measurement duration to just one-third of the time required by the iodometric titration method. The results confirm that this method is a promising technique for short-time and accurate measurement of Cu valence in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_y$ superconductors. Moreover the findings of this study are anticipated to be applicable in measuring the Cu valence and oxygen content of other ceramic materials as well.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和6年8月1日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 神戸 士郎
副査 遠藤 昌敏
副査 松嶋 雄太
副査
副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻 物質化学工学 氏名 魏 毓良		
論文題目	溶存酸素/塩素法を用いた銅酸化物超伝導体の酸素量測定法の開発		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和6年7月16日～ 令和6年7月29日
論文公聴会	令和6年7月29日	場 所	工学部9号館300-2教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和6年7月29日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)			
<p>本論文は、Y系超伝導体、Bi2201相超伝導体の酸素量測定に、新規に開発した「微分方程式補正溶存酸素(DO)/塩素(Cl)法」を用い、高い精度で酸素量を測定できることを明らかにしたものである。</p> <p>論文は、計6章より構成される。</p> <p>第一章は序論であり、超伝導体の定義、性質、発展史、基本理論、および本研究の目的などを含む。</p> <p>第二章は実験方法で、試料合成の方法、試料の物性分析方法(XRD、ヨードメトリー法、DO/Cl法および微分方程式補正法)の原理などについて述べられている。</p> <p>第三章はYBCO超伝導体の結果を記述した。微分方程式補正DO/Cl法によって測定されたCu価数の最大誤差は0.01であり、高い精度が確認された。</p> <p>第四章はBi2201相超伝導体の実験結果を記述した。微分方程式補正DO/Cl法によって測定されたCu価数のヨードメトリー法に対する最大誤差は0.016であった。このように、Bi2201相においても、今までにない高い精度で測定できることが明らかになった。</p> <p>第五章は溶解する酸(HCl、H₂SO₄、HNO₃)の種類の影響を記述した。H₂SO₄溶液を使用した場合、Cu価数はヨードメトリー法よりも約0.29から0.39低くなり、HNO₃溶液を使用した場合、Cu価数はヨードメトリー法よりも約0.31から0.41低くなった。この差異の原因は、これらの酸性溶液ではCl₂ガスが生成されず、他のガスや沈殿が生成される反応が起こったためと考えられる。HCl溶液を用いた時のCu価数の最大誤差は0.016と小さく、溶解する酸はHCl溶液が最も適していることが分かった。</p> <p>第六章は、結論である。銅酸化物超伝導体YBa₂Cu₃O_yとBi₂Sr_{2-x}La_xCuO_yの酸素量測定法として、従来のヨードメトリー法に代わる微分方程式補正DO/Cl法を提案した。塩酸水溶液を用いた微分方程式補正DO/Cl法は、YBa₂Cu₃O_y超伝導体Bi₂Sr_{2-x}La_xCuO_y超伝導体のCu価数と酸素量を正確に測定し、測定時間をヨードメトリー法の1/3に短縮した。YBa₂Cu₃O_y超伝導体とBi₂Sr_{2-x}La_xCuO_y超伝導体のCu価数を迅速かつ正確に測定する有望な手法であることを明らかにした。Cu価数から酸素量を算出でき、本手法は酸化物の酸素量測定法としても有用である。他のセラミックスの酸素量測定に応用し、その成果が期待される。</p> <p>溶存酸素法は、銅酸化物中のCu価数測定を、従来法(ヨードメトリー法)の1/3の時間で正確に測定できるという利点を持つが、これまでY系超伝導体、Bi系超伝導体では、正確な測定ができなかった。魏氏は、この理由が、Cl発生であると仮定し、新規な溶存酸素法を開発することを目的として研究を行った。その結果、Y系超伝導体で最大誤差0.01、Bi2201系超伝導体で0.006という極めて正確な溶存酸素法を開発することに成功した。さらに、溶解する酸の種類を検討し、HCl、H₂SO₄、HNO₃の中で、HClが最適であることを明らかにした。このように、魏氏の研究は新規性と独自性をもち、研究背景、目的が正しく論じられ、論文体裁も適切である。記述は科学的な論理に従い、目的に対して</p>			

明確な結論が述べられている。

学位論文を審査した結果、微分方程式補正 D0/C1 法を確立した業績は博士論文に値すると判断する。従って学位論文審査の結果を合格と判定する。

なお、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。

最終試験の結果の要旨

質疑応答の結果、超伝導工学、物理化学、分析化学などの専門知識に加え、問題を発見し解決する能力、英語の能力について、学位授与するのに十分な知識と能力をもっていることを確認した。従って最終試験の結果を合格と判定する。