

論文内容要旨 (和文)

氏 名 阿部 信介



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目

$\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の合成と物性評価

Co 系超伝導体 $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ は、3d 遷移金属で発現した超伝導体であることから、Co 系超伝導体のみならず、銅酸化物超伝導体のメカニズム解明に繋がると期待されている物質である。また、これまでに発見された超伝導体にはユニークな特徴をもっている。一つは、室温近傍で化学的な合成方法を用いて合成を行うことであり、その組成に H_2O が含まれているということである。近年、本物質が、Co 価数が 3.5 の時 Na 量の変化で超伝導性が消失し、磁気転移を起こすという報告がなされた。そのため我々は、Co 価数、Na 量、 H_2O 量、 H_3O^+ 量をこれまでに報告に無い値で合成して正確に測定し、議論することを目的とした。

$\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の合成は、固相反応法による母物質の合成と、室温近傍の緩やかな化学反応による合成の 2 つの過程を経て行った。炭酸ナトリウムと酸化コバルトを出発原料として、 800°C で 8 時間焼成を行うことで、層状 Co 酸化物 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ を合成する。その後、単相となった $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ を Br_2 に 5 日間浸すことで Na を脱離させた後、 H_2O に浸し CoO_2 層の層間に H_2O を挿入させることで $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を合成した。合成する際、 Br_2 の量を変化させることによって Na 量を変化させた。軸長は粉末 X 線回折、Na 量は誘導結合プラズマ分光法、 H_2O 量は示差熱重量分析、Co 価数はヨードメトリ法、 H_3O^+ 量は、 $z=4-x$ -Co 価数の計算式より、 T_c は MPMS による磁化率測定から求めた。

Na 量と c 軸長、 H_3O^+ 量、 H_2O 量の関係において、Na 量が 0.33 の時にそれらの値に大きな変化が見られた。Na 量と c 軸長の関係では、Na 量の増加に伴い、Na 量が 0.33 の時に c 軸長が 19.62 Å から 19.59 ~ 19.61 Å へと急激に減少した。 H_3O^+ 量は、Na 量の増加と共に、Na 量 0.33 で急激な変化が見られた。その関係を式にすると、Na 量 0.33 を挟んで $z=0.53-x$ ($0.28 \leq x \leq 0.33$)、 $z=0.50-x$ ($0.33 \leq x \leq 0.36$) の 2 つの式に近似できた。 H_2O 量は、Na 量 0.33 までは、1.00 から 1.22 の範囲にあり、0.33 以上では、ほぼ 1.3 となった。また、Na イオン一個当たりの H_2O の割合 (y'/x) は 3.5~4.0 の間にあり、これは過去の報告と一致している。Na 量が 0.33 を境に、それらの値が大きく変化するため、相変化があると考えられる。c 軸長の変化の原因として、以下のように考察した。一般的に層状酸化物の c 軸長は、層間のクーロン力によって変化する。本物質に含まれる Na と H_3O^+ 量の変化は、Co 価数の変化、 H_2O の変化は、層間のシールド効果の変化を担っているため、c 軸長の変化はその 2 つの変化がどのように影響しているかを考察した。Na 量と H_3O^+ 量の変化は Na 層のポテンシャルを変化させる。 CoO_2 層のポテンシャルを Co 価数-4.0 とした時、Na 量が増加するにつれて、 CoO_2 層のポテンシャルは減少する。これは、Na 量の増加の割合よりも H_3O^+ 量の減少の方が大きいいため、トータルで Co 価数が増加したためである。c 軸長は Na 量の増加と共に減少していることから、層間のクーロン力はこの c 軸長の急激な変

化の主な要因とは考えにくい。H₂O量は、Na量が増加するに従い、0.33で急激に増加する。H₂O量が増加するに従って層間のクーロン力をシールドするシールド効果は増加するため、c軸長は増加する。従って、Na量が0.33でのc軸長の急激な減少は、H₂Oによるシールド効果でもないと考えられる。

Na量と T_c 、Co価数と T_c との関係にはあまり明確な相関が見られなかった。しかし、 y'/x と T_c の関係では最も明確な関係が見られた。 y'/x が付近で T_c が一番高く、その後3.8で2Kまで急激に低下し、3.65まで2Kではほぼ一定であった。しかし、3.6から3.55まで減少するに従い T_c が2.4Kまで上昇した。 y'/x が3.8での急激な T_c の減少はH₂Oの減少が原因と考えられる。H₂Oが減少することで、CoO₂層とNa層の間のクーロン相互作用が強まることで T_c が低下したと考えられる。 y'/x が3.66以下での T_c の上昇の原因は以下のように考えられる。 T_c が上昇した領域での y'/x は非常に狭い範囲にある。その領域ではH₂Oによるシールド効果が、ほぼ一定であると考えられる。 T_c が上昇した領域での陽イオン中のNaイオンの割合($x/(x+z)$)と T_c の関係を見ると、 $x/(x+z)$ が増加するにつれて T_c が増加する傾向が見られた。この結果、 T_c 決定の要因として、第一の要因はH₂Oによるシールド効果、第二の要因は陽イオン中のNaイオンの割合であると考えられる。

(10pt 2,000字程度 2頁以内)

論文内容要旨 (英文)

氏 名 阿部 信介



論文題目

Preparation and Properties of $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, including 3d transition metal Co, can provide new insights into metal oxide superconductors such as copper oxides. In order to clarify the origin of superconductivity in $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, it is required to examine the structural and chemical parameters of single-phase BLH samples with wider range of x and their superconductivity. The purpose of this study is to clarify the interactions between Co valence, y' , z , x and T_c for $0.28 < x < 0.36$.

The parent oxide $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ was prepared from powders of Na_2CO_3 and Co_3O_4 by the conventional solid-state reaction method. Mixtures of the powders were sintered at 800°C under oxygen gas flow for eight hours to prepare $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$. The obtained $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ was oxidized by Br_2 for five days. While the amount of Br_2 was varied from 2.5 ml down to 0.1 ml. Na_xCoO_2 was immersed in 100 ml water for a day to intercalate H_2O molecules between the CoO_2 layers and to form $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. The a - and c -axis lengths were measured by XRD. The content of Na^+ , x was measured by ICP-AES. The H_2O content was studied by the TG method. The oxidation state of cobalt was determined by the iodometric titration. The oxonium ion content was estimated by equation $z = 4 - (\text{Co valence}) - x$. The magnetic properties were measured by using MPMS from 4.4K to 1.8K with Field cooling of 10 Oe.

While the change in a -axis length against Na^+ content is very small, probably due to the strong covalent bonding in the CoO_2 layer. On the other hand, the c -axis length is largely changed with change in Na^+ content. The c -axis length was drastically decreased in $x \geq 0.33$. The Coulomb force between the CoO_2 and Na^+ and H_3O^+ layer is decreased in $x \geq 0.33$, due to increase of p in $[\text{CoO}_2]^p$, decrease of $x+z$, and increase of y' . Therefore the expansion of c -axis length is not explained by the decrease in Coulomb force between layers. The other factor such as configuration of H_2O molecule may control c -axis length, V_{Co} , z , and y' to minimize the free energy. T_c is strongly correlated with y'/x , suggesting that superconductivity is governed by the shield effect of H_2O between the CoO_2 and $\text{Na}^+\text{-H}_3\text{O}^+$ layer. For $3.56 < y'/x < 3.62$, T_c increases with the increase in $x/x+z$, suggesting that $x/x+z$ is the second parameter for determining T_c .

(12pt シングルススペース 300 語程度)

学位論文の審査及び学力確認の結果の要旨

平成 20 年 8 月 11 日

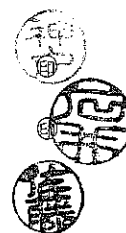
理工学研究科長 殿

論文博士論文審査委員会

主査 神戸 士郎

副査 石井 修

副査 佐藤 学



学位論文の審査及び学力確認の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

氏名 阿部 信介

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記する。)

$\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の合成と物性評価

3. 審査年月日

論文審査 平成 20 年 7 月 22 日 ~ 平成 20 年 8 月 8 日

論文公聴会 平成 20 年 8 月 8 日

場所 講義棟 112 教室

学力確認 平成 20 年 8 月 8 日

4. 学位論文の審査及び学力確認の結果 (「合格」・「不合格」で記入する。)

(1) 学位論文審査合格.....

(2) 学力確認合格.....

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

6. 学力確認の結果の要旨

別紙のとおり

別 紙

氏 名	阿部 信介
学位論文の審査結果の要旨	
<p>論文内容：</p> <p>本論文は、新しいコバルト系超伝導体 $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ に関する構造と物性を研究したものである。</p> <p>第一章：序論においては、超伝導現象、超伝導の原理、高温超伝導体の歴史について俯瞰した後、$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ コバルト層状超伝導体の発見とその意義、オキソニウムイオンの発見について詳述し、本研究の目的について著述されている。</p> <p>第二章：実験方法では、試料の合成、結晶構造解析、ICP 原子吸光スペクトル法による Na 量測定法、ヨードメトリ法による Co 価数決定法、TG-DTA 法による H_2O 量の測定、磁化率の温度依存性の測定法が記述されている。</p> <p>第三章：実験結果では、$\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の作製法の違いによる Na 量、Co 価数、H_3O^+、c 軸長の変化、さらには超伝導転移温度の変化の結果と考察がなされている。特に、Na+量が 0.33 付近で、c 軸長、Co 価数、H_3O^+量、H_2O 量で不連続な変化があることと、超伝導転移温度が、Na 一個あたりの水の量と全陽イオン中の Na イオン量に強く相関しているという結果が述べられ、その理由についても考察がなされている。</p> <p>第四章：結論で、以上の研究成果をまとめた結論が述べられている。</p> <p>印刷公表：</p> <p>Shinsuke Abe, Shiro Kambe, Tet Vui Chong, H.Kawaji, T.Atake, and O.Ishii; Journal of the Ceramic Society of Japan 116 [5] 641-644 (2008).</p> <p>“Strong correlation between y'/x and superconductivity of $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$”</p> <p>判定：</p> <p>(1) $x=0.33$ 付近で様々な物性が不連続に変化していること、(2) 超伝導転移温度が、Na 一個あたりの水の量と全陽イオン中の Na イオン量に強く相関しているという結果は世界初の成果であり、評価に値する。申請者は、上記論文に加え、論文投稿を追加予定しており、研究内容、研究成果を総合的に判断し、合格と判断する。</p>	
学力確認の結果の要旨	
<p>公聴会を含め計 2 回にわたって学力確認を行った。研究専攻分野である超伝導科学、英語の学力について、主に口答で質疑応答を行い、この分野における十分な知識と問題解決能力、英語でのコミュニケーション、発信能力を持つことを確認した。よって学力確認の結果を合格とする。</p>	