NbCl₅-SnCl₂-EMIC 系常温型溶融塩浴からの Nb₃Sn 超伝導合金の電析

小浦延幸*, 芝野憲司*, 松本 太*, 松澤秀則**, 加藤智紀*, 井手本 康*, 凌 国平***

*東京理科大学 理工学部 (〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

**千葉工業大学 (〒275-0023 千葉県習志野市芝園 2-1-1)

***浙江大学 (中華人民共和国浙江省杭州市)

Electrodeposition of Nb₃Sn Alloy Superconductor from NbCl₅-SnCl₂-EMIC Room Temperature Molten Salt

Nobuyuki KOURA*, Kenji SHIBANO*, Futoshi MATSUMOTO*, Hidenori MATSUZAWA**

Tomonori KATOU*, Yasushi IDEMOTO* and Guoping LING***

*Faculty of Science and Engineering, Tokyo University of Science (2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)

**Department of Chemistry, Chiba Institute of Technology (2-1-1, Shibazono, Narashino-shi, Chiba 275-0023)

***Department of Material Science & Engineering, Zhejiang University (Hangzhou, 310027, P.R.China)

Key Words : Room Temperature Molten Salt, Nb₃Sn Superconductor, 1-ethyl-3-methylimidazdium Chloride

1. 緒 言

超伝導現象の応用は、高エネルギー粒子加速器、エネルギー貯蔵などの超大型の機器から、最近、身近な応用として超伝導マグネットを用いたりニアモーターカー、医療診断用核磁気共鳴映像装置などさまざまな分野で脚光を浴びている。このように超伝導の応用が多様化するにしたがい、安全でより高い性能を持つ超伝導体の開発およびその使用が要求されてきている。Nb₃Sn¹⁾は、超伝導特性としての臨界温度、臨界磁場、臨界電流密度、特に 9 T 以上の高磁界側での特性が優れている有用な超伝導体である。しかし、金属間化合物であるため極めて脆い性質を有することから、その製作には複合加工法²⁾などの複雑な工程が必要である。この Nb₃Sn を電析により得ることができれば、電極の形状を変えることにより、さまざまな形状の超伝導体を、単一行程かつ連続的に作製することが可能となる。我々は、これまで発火や引火の危険性が無い 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (EMIC) を用いた常温型溶融塩浴から、電析によって Nb₃Sn 超伝導体を得ることを目的とし、電析条件の確立を行ってきており、2.8 mol% SnCl₂-68.6 mol% NbCl₅-28.6 mol% EMIC 浴において、パルス周期 0.1 s、パルスデューティー比 0.2、パルス電流密度 $1.5 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、浴温 433 K、電気量 50 C で電析を行った時、電析物の Nb 含有率が 64.7 wt% の値を示す結果を得ている³⁾。この値は、Nb₃Sn の Nb 含有率 70.1 wt% に近い値であるが、電析物は超伝導特性を示さなかった。そこで本研究では、パルス周期、パルス電流密度などの条件を変化させることにより、Nb 含有率の向上を検討し、得られた電析物の評価を行った。

2. 実験方法

溶融塩の調製に用いた SnCl₂、NbCl₅は、和光純薬製特級試薬

を十分に乾燥させてから用いた。EMIC は、文献(4)にしたがい合成した。SnCl₂-NbCl₅-EMIC 系溶融塩は、403 K の条件において所定量の EMIC と SnCl₂ を混合して溶融させ、続いて NbCl₅ を少量ずつ添加することにより三元系浴を調製した。その後、浴の精製のために 99.99% Sn 板を 24 時間浴に浸漬した。電析は、銅の基材 (99.99%) 上にパルス周期 0.01 s、パルスデューティー比 0.2、浴温 433 K、電気量 50 C の条件において、パルス電流密度 ($1.5 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) を変化させることにより検討を行った。これらの操作はすべて乾燥 Ar 雰囲気グローブボックス中において行った。得られた電析物の分析は、ICP 発光分光分析法 (Leemanlab 製 PS series ICP/Echelle Spectrometer) を用いてその組成の評価を、X 線回折測定により相の同定を行った。作製した電析物の超伝導特性は、直流四端子法による抵抗率測定により確認した。今回の実験においては、電析薄膜のみを電極基材から剥がすことが困難であったため、電極基材上の薄膜について抵抗率測定を行った。

3. 実験結果および考察

図 1 に電流密度 ($1.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) と電析物中の Nb 含有率の関係を示す。 $1.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ において、電流密度が増加するにしたがい Nb 含有率が増加し、 $4.0 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ において最も大きな値 68.8 wt% を示した。次に 1.0×10^3 および $4.0 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の条件において得られた電析物の X 線回折測定 (図 2) を行った。電流密度 $4.0 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の場合、基材の Cu と Nb₃Sn⁵⁾ のピークのみが現れた。一方、Nb 含有率が 27.9 wt% Nb の場合の電析物では、Cu と Nb₃Sn のピークに加えて Sn 単体のピークも出現しており、電析物に Nb₃Sn の析出部分と Sn 単体の析出部分があると考えられる。また、 $4.0 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の条件で得られた電析物表面の SEM 写真を図 2-(c)

Fig. 1 Relationship between current density and Nb content in the deposits obtained in the pulse electrolysis (duty ratio : 0.2, pulse period : 0.01 s, bath temperature : 433 K) from 2.8 mol% SnCl_2 -68.6 mol% NbCl_5 -28.6 mol% EMIC molten salt.

Fig. 3 Resistivity vs. temperature curve of the deposit obtained in the pulse electrolysis (duty ratio : 0.2, pulse period : 0.01 s, bath temperature : 433 K, current density : $4.0 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) from 2.8 mol% SnCl_2 -68.6 mol% NbCl_5 -28.6 mol% EMIC molten salt.

Fig. 2 XRD diffraction patterns of deposits obtained in the pulse electrolysis (duty ratio : 0.2, pulse period : 0.01 s, bath temperature : 433 K) from 2.8 mol% SnCl_2 -68.6 mol% NbCl_5 -28.6 mol% EMIC molten salt. Current density, (a) : 1.0×10^3 , (b) : $4.0 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, ● : Nb_3Sn , ■ : Cu, ▲ : Sn. (c) : Surface morphology of the deposit (b).

に示す。その表面は、 $2 \sim 3 \times 10^{-6} \text{ m}$ 程度の凹凸により形成され、クラックなどは観察されなかった。また、SEMによる断面観察から膜厚は、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ m}$ であった。さらに、Nb含有率68.8 wt%の電析物を熱処理などを行わず、そのまま抵抗率測定を行ったところ、図3に示すように超伝導特性を示す結果を得た。得られた物質は $T_c(\text{onset}) = 19 \text{ K}$, $T_c(\text{zero}) = 16 \text{ K}$ を示した。したがって、 Nb_3Sn 超伝導体が、2.8 mol% SnCl_2 -68.6 mol% NbCl_5 -28.6 mol% EMIC 常温型溶融塩からの電析による単一行程で作製できたと判断した。しかし、通常、金属系の超伝導体は $T_c(\text{onset})$ と $T_c(\text{zero})$ の差がほとんど無いが、本研究で得られた電析物では、3 Kの差が観察された。この原因としては、基板に用いた良伝導体であるCuの影響、超伝導体の体積分率が少ない、あるいは結晶性も含め完全に均質な超伝導体になっていないなどの原因が考えられる。本実験結果を踏まえ、電析物の熱処理を行う必要があると考えられ、現在検討中である。

4. 結 論

SnCl_2 - NbCl_5 -EMIC系常温型溶融塩からの電析を検討し、パルス周期0.01 s、パルスデューティー比0.2、電流密度 $4.0 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、浴温433 K、電気量50 Cの条件において、膜厚 $1.0 \times 10^{-5} \text{ m}$ の Nb_3Sn の超伝導薄膜が電析により得られたことを、X線回折測定および電析物の抵抗率測定を行うことにより明らかにした。

(Received June 4, 2001 ; Accepted July 13, 2001)

文 献

- 1) M. Suenaga, W. B. Sampson ; *Appl. Phys. Lett.*, 20 (11), 443 (1972)
- 2) 田中靖三 ; 超伝導とその応用, p. 57 (産業図書, 1989)
- 3) N. Koura, T. Umebayashi, Y. Idemoto, G. Ling ; *Electrochemistry*, 67(6), 684 (1999)
- 4) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey ; *Inorg. Chem.*, 21, 1263 (1982)
- 5) T. Nasu, Y. S. Cho, R. A. Naslund, P. L. Jones, A. L. Greer ; *J. Non-Crystalline Solids*, 232-234, 594 (1998)