

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04717

研究課題名(和文)電着法によるカーボン系繊維の超伝導化の研究

研究課題名(英文) Study on superconductivity of carbon-based fibrous materials by chemical deposition method

研究代表者

竹屋 浩幸 (TAKEYA, Hiroyuki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主席研究員

研究者番号：80197342

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：我々は電着プロセス法を検討する過程で、アンモニア溶媒法によるアルカリ金属のインターカレーションの研究を行い、K及びRbについてフラーレンへのインターカレーションとPowder in Tube法を同時に行える方法を見出した。いろいろなシース管を試した中で、真鍮、モネル管が適していることが分かり、溝ロール-平ロールによる圧延手法を中心に線材の作製を行ってきた。世界で初めて実用化を目指したフラーレン線材の臨界電流密度 J_c を測定し、Kドープ線材では5K、0Tで300A/cm²の臨界電流密度という値を得た。フラーレン超伝導体ではこれまで応用研究が不足していたが、応用への端緒をつけることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

成果概要に記したように、アルカリ金属をドープしたフラーレンの金属シース線材をアンモニア溶媒を用いて、短時間で作製することができた。得られた線材についての超伝導転移温度、臨界電流密度の磁場依存性を評価することができた。フラーレン自体がファンデルワールス力で結合しているため、その超伝導は外部磁場に非常に弱い点をその応用の課題として評価することができた。フラーレン超伝導体は、これまで超伝導の基礎研究の対象としては興味深く、沢山の研究報告があるが、応用研究は見たことがない。今回、アンモニア溶媒法やPIT法を駆使して、応用への端緒をつけることができた。今後のさらなる応用研究がなされることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：In the process of studying the electrodeposition process method, we have studied the intercalation of alkali metals by the ammonia solvent method, and found a method that could simultaneously perform the intercalation of K and Rb with fullerenes and the Powder in Tube method. After trying various sheath pipes, it was found that brass and Monel pipes were suitable, and wire rods had been manufactured mainly by rolling method using groove roll-flat roll. The critical current density J_c of the fullerene wire, which was aimed at practical use for the first time in the world, was measured, and a value of 300 A / cm² was obtained for the K-doped wire at 5K and 0T. Although there was a lack of applied research on fullerene superconductors, we were able to start the application.

研究分野：結晶化学 超伝導材料 磁気冷凍材料

キーワード：フラーレン ナノファイバー 超伝導 アンモニア

1. 研究開始当初の背景

太陽光発電、スマートグリッドにおける効率的な送電システム、大型風車の発電機などで使用することができる軽くてロスが少ない電線が求められている。冷却システムが進歩してきており、軽くてしなやかな超伝導線材があれば超伝導機器の利用が飛躍的に広がるものと期待できる。現在、次世代の超伝導線材として研究されている酸化物高温超伝導体、 MgB_2 や $FeAs$ 系超伝導体は、粉末状原料を金属パイプ(シース)に充填し線引きして線材にしたり、PIT (Powder In Tube 法)、ハステロイなどのNi基合金に原料をレーザーでデポジションを行ったCoated Conductorの形で利用が想定されている。そのため、金属シースやNi基合金により総重量としては重い線材となる。我々は、そのような既存の発想とは異なる発想に基づいた超伝導線材の素材開発はできないかと考えた。そうして興味をもったものが図1及び図2に示した、宮澤(元NIMS、現理科大所属)が開発した C_{60} フラーレン分子で構成されるナノファイバー(FNF)である。



これらは、 C_{60} を溶解した飽和溶液に C_{60} が不溶な溶媒を注ぐとそれらの界面に成長する。(液-液界面法またはLLIP法と呼ぶ。図1)これらのナノファイバーは C_{60} 分子が分子間力で結びついたもので、基本的な構造としては C_{60} 結晶と同じ面心立方格子(FCC)をとっている。もちろん、フラーレン物質自体の超伝導は研究されてきたが、これまでのFNFに対するアルカリ金属添加の報告例では超伝導体にはならなかった。我々はFNFにナノ空孔を導入したことで、アルカリ金属のファイバー内分散を加速し80%以上の体積分率に達する超伝導化に成功した。Kドーブで転位温度 $T_c=17K$ 、Rbドーブで29Kの超伝導FNFが得られ、それらの特性を調べたところ、5Tの高磁場においても粒内臨界電流密度(J_c)が $105A/cm^2$ 以上の値が得られることを報告し、超伝導繊維としてのポテンシャルの高さを示した。これについては特許登録され、当時世界で最も先行して研究していた。

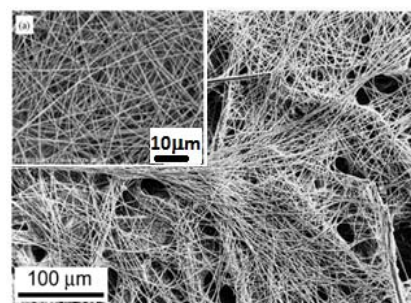


図2 C_{60} ナノファイバー(FNF)長繊維 (inset: FNF 拡大図)

2. 研究の目的

本研究では、「軽量」「繊維」「カーボン」「超伝導」をキーワードとして、カーボン系繊維状軽量超伝導素材について研究する。カーボンは資源的にも枯渇しない、昔から身近にあった環境にも優しく、軽量で優れた材料である。本研究では、 C_{60} フラーレンナノファイバー(FNF)やカーボン系導電性フィラーの一つである炭素繊維の形状と軽さに注目し、これまでの金属系超伝導線材の概念とは異なったカーボン系軽量超伝導体の素材研究を行う。これまで、FNFにKやRb等のアルカリ金属を添加し、超伝導体積分率80%以上の超伝導素材とすることに成功し、カーボン系超伝導繊維の研究を行ってきた。本研究では、将来の長尺超伝導線材応用を目指したFNF、炭素繊維へのアルカリ金属、Ca等を添加を行い、軽量超伝導繊維の素材研究を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) アルカリドーブFNF超伝導繊維の作成

液-液界面法でFNFを作成し、ろ過することによって、図2のような繊維や図3のようなFNF繊維からなるシートが得られるが、途中で超音波を当てる事によりナノ空孔を導入すると長繊維化することが難しい。まずこの点について超音波の強度・周波数の変更や異なる粘性の溶媒を用いたり乾燥速度を変えることによる空孔導入のプロセスの最適化に取り組む。そして、電着法やアンモニア溶液を用いたアルカリ金属ドーブにより、超伝導化を行う。これまで、フラーレンへのアルカリ金属は、主に $200^{\circ}C$ 程度の温度により、アルカリ金属をフラーレンの4面体位置や8面体位置に侵入させることで超伝導化を試みる。一連の実験についてはグローブボックス内及び新たにドラフト内に図4に示すアンモニア溶媒を取り扱う専用設備を構築設置して行う。



図3 濾過後のFNFシート

アルカリドーブする最適条件探索、溶媒の選択、効率的なドーブ手順についての検討等を行う。その後、分析的手段によって目的のものができた段階において、物性測定、臨界電流密度の評価へと進める。

(2) 超伝導FNF繊維の高強度化

FNFを超伝導線として使用するにはある程度の強度が必要となる。図5のようにFNFは紫外線レーザーによりポリマー化することが分かっている。アルカリ金属ドーブによって

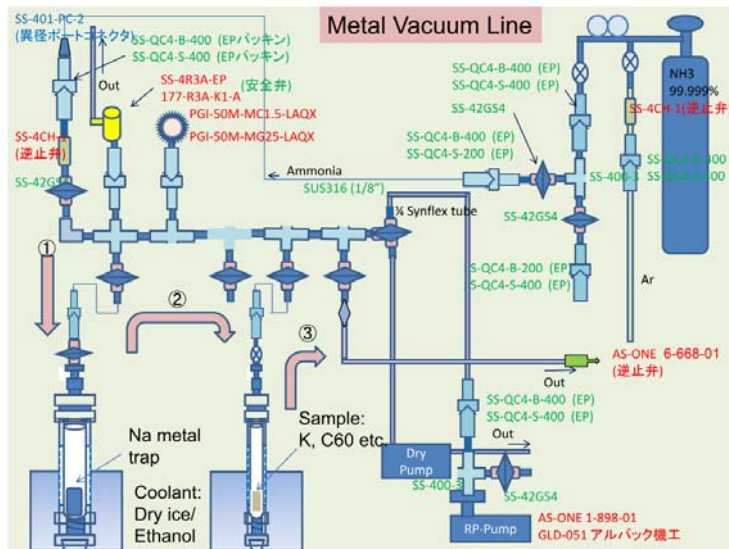


図4 ドラフト内に設置するアンモニア溶媒を用いたアルカリ金属ドーピングを行うために設計したメタル真空ライン模式図

NFを詰め、図6に示すような溝ロールや平ロール法を用いて線材化を行い、熱処理により超伝導化を行う。超伝導化した線材については、臨界電流密度を測定する。

4. 研究成果

(1) 安全な実験を行うために、アンモニアの特性を考へてメタル真空ラインを設置。電着法によるアルカリ金属のドーピングより、より容易にドーピングできる方法がアンモニア溶媒を用いた方法であることが分かり、図4のようなアンモニア溶媒を取り扱う真空ラインを設計した。アンモニアはアルカリ金属をよく溶かす溶媒として知られているが、液化点が -33.34°C であり、 20°C では 0.857MPa である。そこで、アンモニアの毒性を考へて自作のドラフト内に図4のようなメタル真空ラインを設計し、実際に作ったラインは図7の写真である。また、金属ナトリウムによるアンモニアの高純度化や実際にフラーレンとアルカリ金属を反応させる反応容器を図8のようにSUS管を加工しガラス管とO-ring等を組み合わせて自作した。一旦、金属ナトリウムの入った上記反応容器にアンモニア溶媒を濃縮して、溶媒中の水分を取り除く。その高純度化されたアンモニア溶媒をフラーレンやFNFを充填した金属管とアルカリ金属を入れた反応容器を冷却することで移動させ、アンモニア溶媒中でアルカリ金属とフラーレン等を反応させる。この反応は溶媒を用いない単純な加熱法(数日~数週間)より格段に反応速度が速く、数分~数10分程度で反応が終了することが超伝導を評価することで分かった。

図9に示した金属シース材料を用いてPIT法を試みた。図10にAl及び真鍮のシースの例を示す。シースにフラーレンを充填し、アンモニア溶媒を用いてKをドーピング、その後平プレスした試料とその電気抵抗の電流値依存性を示した。これら2種の金属シースの違いを見ると、Alではシースと超伝導フラーレンの間に電気的バリアがあることが分かる。これは金属Alの表面に固いアルミナのバリア層が存在するため、本来は超伝導状態にあり電気抵抗0であるフラーレン層を電流が流れるはずであるが全く流れず、金属Alシース内を流れていることが図の上部中央の電気抵抗の温度依存性を見るとわかる。他方、真鍮シース(図10下部)ではシース内でフラーレンが超伝導状態になり、超伝導電流が流れていることが分かった。電流値を 0.5mA としたとき $T_c=14\text{K}$ で超伝導転移が観測された。さらに電流値を上げて行くと徐々に T_c が下がり、 100mA で超伝導を示さなくなることが分かった。

超伝導化したFNFが紫外線レーザーによって、超伝導特性と機械的強度がどのように変化するのかを明らかにする。超伝導特性が必要な部分を残し、強度が必要な部分のみ選択的にポリマー化した場合の特性についても研究する。

FNF繊維は、ファンデルワールス力で結合しており、それを強化するために紫外線を用いる。しかしながら、実際に超伝導線材として使用するためには空気中でも安定して使用可能であることが必要である。そのための方法として、最も確実な方法がPIT(Powder in Tube)法である。一般には、SUS、銅、真鍮、タンタル、アルミ、モネル等の金属管をシースとして、アルカリ金属をドーピングしたフラーレンあるいはF

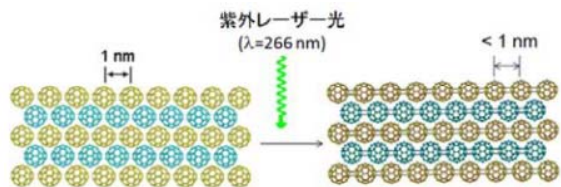


図5 紫外レーザー光によるポリマー化



図6 溝ロール(左)と平ロール(右)



図7 自作ドラフト内に設置した、アンモニア溶媒用メタル真空ライン

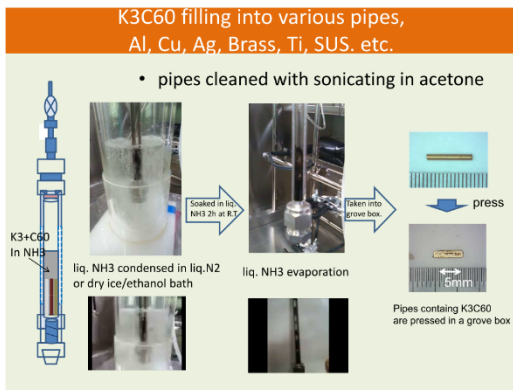


図 8 自作したアンモニア溶媒用反応容器

Tube	Density (g/cm ³)	Melting Point (°C)
Teflon (PTFE)	2.13-2.20	327
Cu	8.92	1084.6
Al	2.6989	660.4
Brass (Cu65%,Zn35%)	8.5	1100
SUS304 (18Cr-8Ni)	7.93	1420
Ti	4.51	1668
Monel (Ni65%,Cu33%,Fe2%)	8.84	1300

図 9 実験に用いた金属シースとその特性

(2) 溝ロール、平ロールを用いた PIT 法によるフラーレン超伝導線材の作製

図 11 にモネル金属シースを用いた PIT 法の応用例を示す。シース端はアーク溶接で封じ切り、溝ロール (大) で 1.8 mm φ まで線引きした後、溝ロール (小) で 1.0 mm φ までさらに細く線引きした。そして、最後に平ロールを用いて厚さ 0.5 mm × 長さ 300 mm の超伝導線材を作製した。

図 12 に溝ロールで 1.8 mm φ (上)、平ロールで厚さ 0.5 mm (下) にした K ドープフラーレンの超伝導の磁場依存性 (5K) を示した。溝ロールで 1.8 mm φ にした段階では、温度 5K で 1.9 A/cm² の臨界電流密度を持つことが分かった。それに対し、さらに平ロールで圧延し厚さ 0.5 mm まで細く引いた線材では、5K, 0T で 300 A/cm² の臨界電流密度を示した。やはり、フラーレン分自体がファンデルワールス力で結合しているの、より圧延した方が臨界電流密度が高くなったのは分子、粒界の結合がより強くなったためと考えられる。この場合は、5K, 5T でも 25 A/cm² の臨界電流密度を示した。

図 13 に、Rb をドープしたフラーレンを詰めたモネル金属シースに同様の加工を施し、厚さ 0.5 mm の線材を作製した。Rb をドープしたフラーレンは、超伝導転移温度が K ドープより高く約 26K で転移した。図 10 の K ドープの場合よりも、転移温度が高いので 200 mA の電流を流しても転移温度が 5K 程度低温側にシフトするだけである。また、5K, 10K, 20K における臨界電流密度の磁場依存性を測定した。これらにより、0 磁場では 200 mA 以上の電流でも超伝導状態のままであるが、磁場印加するとたちどころに超伝導が壊れてしまうことが分かった。(図 14)

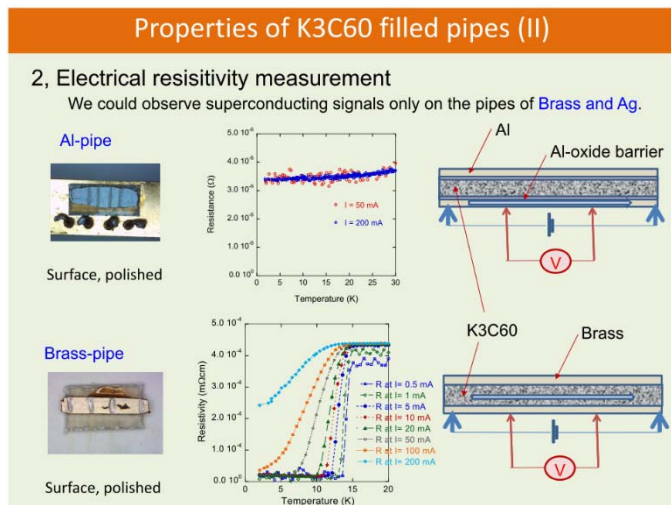


図 10 Al 及び真鍮シースを用いた時の K ドープフラーレンチューブの超伝導測定例

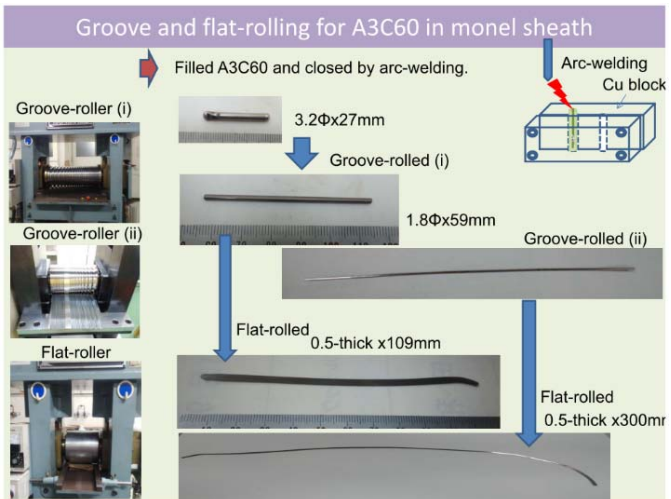


図 11 溝ロール、平ロールを用いた PIT 法のフラーレン超伝導線材への応用例

(3) まとめ

これまで、見てきたようにアルカリ金属をドーブしたフラーレンの金属シース線材をアンモニア溶媒を用いて、短時間で作製することができた。金属シース内にPIT法により詰めることにより、溝ロールや平ロールで加工することができるようになった。そうして、得られた線材についての超伝導転移温度、臨界電流密度の磁場依存性を評価することができた。もともとフラーレン自体がファンデルワールス力で結合しているため、その超伝導は外部磁場に非常に弱いようである。対策としては、C70を磁場のピンングのために混入したり、一部分に紫外線を当ててピンングの役目を持たせることを考えている。紫外線を当てて一部を重合させたフラーレンナノファイバー(FNF)を作って、アルカリ金属のドーブ試験を試みたが、試作の段階であるがややアルカリ金属のドーブ量が少なく、超伝導転移温度がやや低くなるようである。フラーレン超伝導体は、これまで超伝導の基礎研究の対象としては興味深く、沢山の研究報告があるが、応用研究は見ることがない。今回、アンモニア溶媒法やPIT法を駆使して、応用への端緒をつけることができた。今後のさらなる応用研究がなされることを期待する。

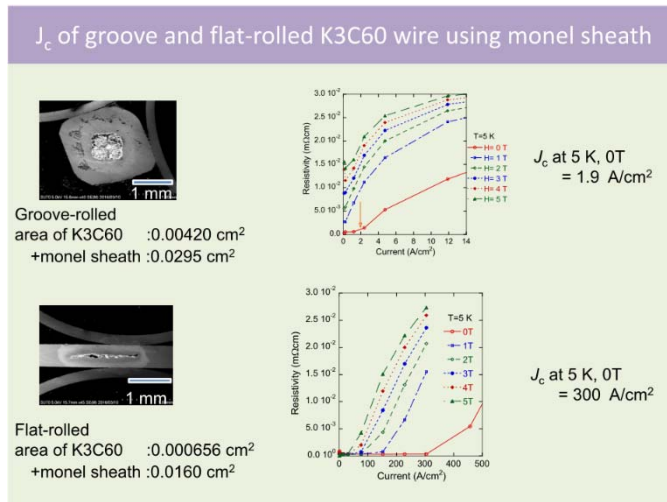


図 12 溝ロールで 1.8mm φ、平ロールで厚さ 0.5mm にした K ドーブフラーレンの超伝導

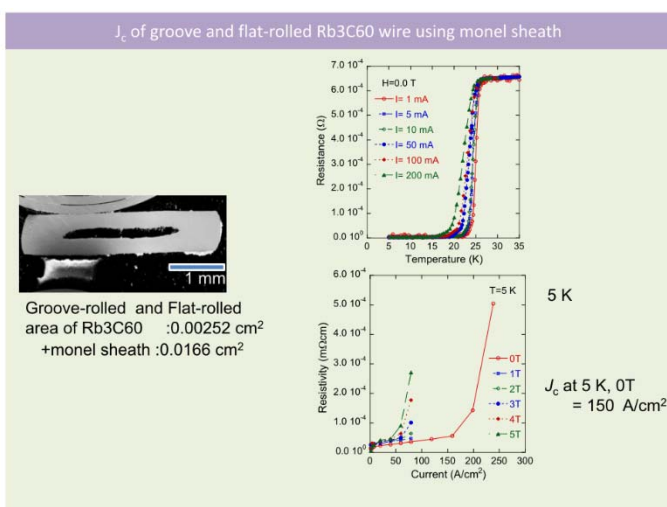


図 13 溝ロール・平ロールで厚さ 0.5mm にした Rb ドーブフラーレンの超伝導

Ic at 5 K, 10 K, 20 K under 0-5 T of Flat-rolled Rb3C60 in monel sheath, 200C-6h annealing

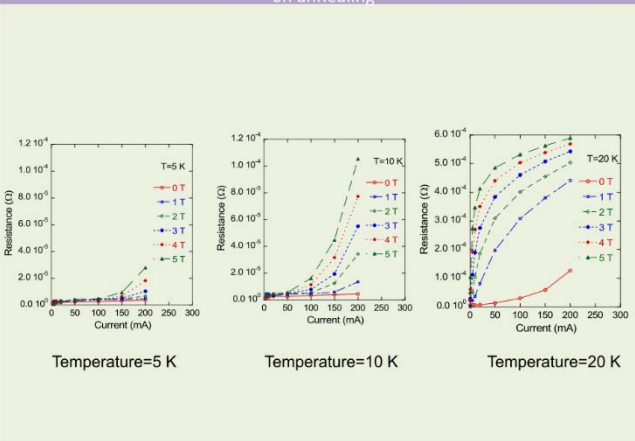


図 14 モネル金属シース Rb ドーブ・フラーレン線材の 5 K、10K、20K における臨界電流密度の磁場依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takafumi D. Yamamoto, Hiroyuki Takeya, Suguru Iwasaki, Kensei Terashima, Pedro Baptista de Castro, Takenori Numazawa and Yoshihiko Takano	4. 巻 53
2. 論文標題 Magnetic entropy change of ErAl ₂ magnetocaloric wires fabricated by a powder-in-tube method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. D: Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 095004-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6463/ab5c71	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 A. Ricci, G. Campi, B. Joseph, N. Poccia, D. Innocenti, C. Gutt, M. Tanaka, H. Takeya, Y. Takano, T. Mizokawa, M. Sprung, and N. L. Saini	4. 巻 101
2. 論文標題 Intermittent dynamics of antiferromagnetic phase in inhomogeneous iron-based chalcogenide superconductor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 PHYSICAL REVIEW B	6. 最初と最後の頁 020508-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.101.020508	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Matsumoto Ryo, Hou Zhufeng, Hara Hiroshi, Adachi Shintaro, Takeya Hiroyuki, Irifune Tetsuo, Terakura Kiyoyuki, Takano Yoshihiko	4. 巻 11
2. 論文標題 Two pressure-induced superconducting transitions in SnBi ₂ Se ₄ explored by data-driven materials search: new approach to developing novel functional materials including thermoelectric and superconducting materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 093101 ~ 093101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/APEX.11.093101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Takahide Yamaguchi, Sasama Yosuke, Takeya Hiroyuki, Takano Yoshihiko, Kageura Taisuke, Kawarada Hiroshi	4. 巻 89
2. 論文標題 Ionic-liquid-gating setup for stable measurements and reduced electronic inhomogeneity at low temperatures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 103903 ~ 103903
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5041936	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 竹屋 浩幸, 宮澤 薫一, 若原 孝次, 松本 凌, 足立 伸太郎, 高野 義彦
2. 発表標題 Superconducting Fibers of Fullerene-based Materials
3. 学会等名 CEC/ICMC 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹屋浩幸, 山本貴史, 寺嶋健成, Mohammed ElMassalami, 沼澤健則, 高野義彦
2. 発表標題 磁気冷凍材料実用化のためのプロセス開発における希土類系磁性材料の再評価
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本 貴史, 竹屋 浩幸, 寺嶋 健成, 足立 伸太郎, 松本 凌, 岩崎 秀, 沼澤 健則, 高野 義彦
2. 発表標題 線材化した希土類系磁気冷凍材料における磁気熱量効果の評価
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 YAMAMOTO Takafumi D., TAKEYA Hiroyuki, IWASAKI Suguru, TERASHIMA Kensei, CASTRO Pedro B., MATSUMOTO Ryo, ADACHI Shintaro, NUMAZAWA Takenori, TAKANO Yoshihiko
2. 発表標題 Magnetocaloric wires of ErAl ₂ fabricated by a powder-in-tube method
3. 学会等名 10th ACASC/ 2nd Asian ICMC/ CSSJ Joint Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹屋浩幸
2. 発表標題 高効率水素液化システムにおける磁気冷凍材料と粒状化プロセス研究
3. 学会等名 ㈱ソディック企業セミナー（未踏科学技術協会）（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺嶋 健成、パプティスタ デ カストロ ベドロ、岩崎 秀、山本 貴史、竹屋 浩幸、高野 義彦
2. 発表標題 機械学習による巨大磁気冷凍材料の発見
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹屋浩幸、横山彩音、岡田雅生、和田太門、松本凌、足立伸太郎、山下愛智、原裕、高野義彦
2. 発表標題 YNi ₂ B ₂ C及びYPd ₂ B ₂ C固溶体系における急冷組織と超伝導
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会（H30）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山下愛智、松本凌、原裕、竹屋浩幸、高野義彦
2. 発表標題 FeSeを電着したテープ基板におけるゼロ抵抗の観測
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会（H30）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 足立伸太郎, 松本凌, 原裕, 齋藤嘉人, 宋鵬, 竹屋浩幸, 渡辺孝夫, 高野義彦
2. 発表標題 高圧下電気抵抗測定で調べたBi2223とBi2212のTcの圧力依存性
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 竹屋浩幸、宮澤薫一、高野義彦	4. 発行年 2018年
2. 出版社 テクノシステム	5. 総ページ数 6
3. 書名 粉体の表面処理・複合化技術集大成「フラーレンの複合化による超伝導体の作成」	

〔産業財産権〕

〔その他〕

竹屋 浩幸 研究者総覧SAMURAI - 物質・材料研究機構 (NIMS) https://samurai.nims.go.jp/profiles/takeya_hiroyuki?locale=ja
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	高野 義彦 (TAKANO Yoshihiko) (10354341)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・グループリーダー (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------