

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25420697

研究課題名(和文)カーボン系繊維状軽量超伝導線材の素材研究

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

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) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：我々は液-液界面析出法で生成したウィスカー状フラーレンにアルカリ金属ドーピングを行い、世界で初めて超伝導化に成功した。その反応速度は、これまで報告されてきたフラーレンへのドーピングに比べ、非常に容易に短時間で行うことができた。また、限定的ではあるが臨界電流密度の評価においても特性も10の5乗アンペア/平方センチメートル以上と大変よく、期待できる結果となった。これらの優れた性質はウィスカー内のナノ細孔が大きな役割をしていると考察した。この研究は緒についたばかりで、様々な課題あることも確かである。線材化にはまだ課題は多いが、非常に軽くしなやかな超伝導繊維素材としてのメリットを生かし今後も開発を進めたい。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in preparing superconducting fullerene nanowhiskers by alkali metal doping for the first time. The whisker-like fullerenes have produced using liquid-liquid interfacial preparation method developed by Dr. Kun'ichi Miyazawa. The alkali metal doping reaction rate was done in a much shorter time than the previously reported doping to fullerenes. In addition, the critical current density was evaluated using the Bean model and it showed larger than 100000 A/cm². These superior properties were considered to be because nanopores in whiskers play a major role. This research has just begun. Although there are still many challenges in making them wire, we would like to continue developing them as a very light and flexible superconducting fibrous material.

研究分野：結晶化学 超伝導材料

キーワード：超伝導 フラーレン ウィスカー 炭素

1. 研究開始当初の背景

フラーレンが1985年に発見された後、1991年にカリウム金属(K)をドーピングしたフラーレンにおいて超伝導(超伝導転移温度 $T_c=19$ K)が報告された。Kドーピングされたフラーレンでは $[0 < x < 6]$ の範囲で K_xC_{60} が形成され、Kの配位構造および電子構造がドーピング濃度に強く関係するので、特に興味深い。x=0および3でfcc構造、x=4でbct構造、x=6でbcc構造を示す。また、x=3である K_3C_{60} のみにおいて、19K以下超伝導を示し、他の化合物は絶縁性、半導体性または金属性を示す。一般に、超伝導 K_3C_{60} バルク試料は、主として、固液反応、気相蒸発、および溶媒を用いた反応の3つの方法によって合成されている。 K_3C_{60} 超伝導体の製造には多くの努力が払われてきたが、単純な加熱方法では大きな体積分率を得ることは困難であった。さらに、得られた上記の方法による K_3C_{60} のバルク超伝導体は、通常、粉末形態であった。上記2点は、 K_3C_{60} 超伝導体のバルク応用への問題点であった。

フラーレンベースの超分子ナノアーキテクチャーの最近の研究では、フラーレン材料の応用の新しい可能性が開拓されている。それらには、センサ、トランジスタ、触媒、および燃料電池電極としての用途が含まれる。それら、新しいフラーレンの構造体の一つにフラーレンナノウィスカー($C_{60}NW$)がある。 $C_{60}NW$ は、フラーレン飽和溶液とフラーレン不溶性溶媒との界面析出によって得られ、ミクロンからセンチメートルまでの長さのウィスカー、繊維状のこれまでにない物質である。Bi系銅酸化物超伝導体では、粉末またはバルク多結晶を用い、金属管内に封入して線引きすることにより、超伝導線を製造するプロセスが研究されている。これは、プロセスを複雑にし、ワイヤを重くしている。本研究では、 K_3C_{60} のナノウィスカー形態の利点に注目し、フレキシブルなナノウィスカーをフレキシブルかつ超軽量の超伝導線材として使用することを提案するものである。

2. 研究の目的

炭素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い優れた材料である。本研究では、フラーレンナノウィスカー($C_{60}NW$)や炭素繊維の形状と軽さに注目し、これまでの超伝導線材の概念とは異なった軽量超伝導体線材の素材研究を行う。特に、これまでの研究によって、フラーレンはアルカリ金属吸収反応の速度が数日~数週間と遅く、応用の妨げになっている。そこで、短時間でアルカリ金属の添加を完成させ、十分な超伝導体積分率を示す $C_{60}NW$ を開発する。

開発した $C_{60}NW$ 材料に関して、超伝導特性、臨界電流密度を中心に、将来の超伝導線材化に向けた超伝導繊維素材としての潜在性についての評価を行う。

3. 研究の方法

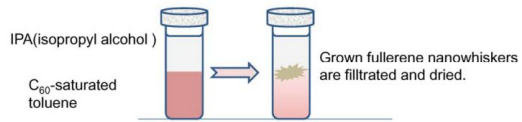


図1. 液体-液体界面法(LLIP法)による $C_{60}NW$ の形成法。

まず、実験で用いた $C_{60}NW$ の典型的な寸法は、平均直径で $0.54 \pm 0.16 \mu m$ 、平均長さで $4.43 \pm 2.63 \mu m$ である。 $C_{60}NW$ は、液体-液体界面法(LLIP法)を用いて調製した。 C_{60} 飽和トルエン溶液をガラス瓶に取り、イソプロピルアルコールをゆっくりと添加すると、2つの溶液の界面に $C_{60}NW$ が形成される。(図1)その後、 $C_{60}NW$ をろ過し自然乾燥した。

アルカリ金属のドーピング手順をカリウムの例で示す。約10mgの $C_{60}NW$ に対して目的量のカリウム(K)と一緒に細い石英管に入れた。K組成は $K_xC_{60}NW$ における C_{60} に対して $x=0.0, 1.6, 2.3, 3.0, 3.3, 4.0, 4.6$ および 6.0 のモル比に設定した。また、 $C_{60}NW$ と比較するために C_{60} 結晶粉末を使用し、同じ手順によりドーピングを行った。このプロセスは、カリウムの酸化を防ぐためにグローブボックス内で行った。試料を入れた石英管を 3×10^{-3} Paの真空条件下で密閉し、電気オープン中で200で1~36時間加熱した。熱処理後、超伝導特性および構造解析を以下のように行った。超伝導量子干渉デバイス(SQUID)磁力計(Quantum Design MPMS-5S)を用いて、試料を石英管内に保持したまま超伝導転移を測定した。また、走査型電子顕微鏡(SEM 25kV, Hitachi SU-70)および透過型電子顕微鏡(TEM 400kV, JEOL JEM-4010)を用いて、これらの試料の形状および微細構造を観察した。定性的な微量分析は、エネルギー分散型X線分析装置(EDAX, Genesis)を用いて行った。粉末X線回折(XRD)によって結晶構造の情報を分析した。XRD用サンプルが酸化されるのを防ぐために、少量のパラフィンオイルを使用して試料をコーティングし、生データからパラフィンオイルの回折を差し引いて試料のXRDパターンとした。また、雰囲気制御試料ホルダーを用いたXRDパターン取得も行った。

4. 研究成果

(1) 形態観察

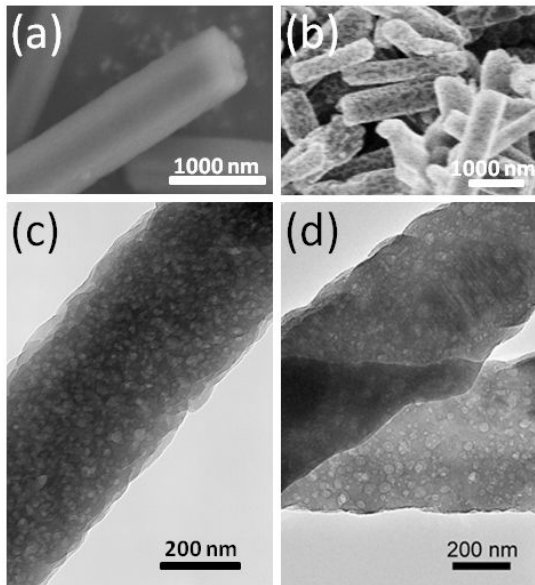


図2. (a) C_{60} NW および (b) K ドープ C_{60} NW の SEM 顕微鏡写真、(c) および (d) はそれぞれ透過型顕微鏡 (TEM) を用いて観察された (a) および (b) の TEM 写真。

本研究で使用された C_{60} NW の形態を図 1 に示す。走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した C_{60} NW の形状は主に [001] 方向に沿った成長軸を持つ六角プリズムである。(図 1 (a)) C_{60} NW は LLIP 法により hcp 構造で成長し、溶媒が乾燥している間に hcp 構造が fcc 構造に変化する。 C_{60} NW は、ファンデルワールス力によって拘束された C_{60} 単位で構成されている。図 1(c) は、 C_{60} NW の TEM 顕微鏡写真である。LLIP 法における乾燥工程の段階で不規則なナノ細孔が形成されていることが示されている。K ドーピングは 10mg の C_{60} NW にモル比 $K/C_{60} = 0 \sim 6.0$ で添加し石英管内に約 3×10^{-3} Pa の排気条件で密閉し K のインターカレーション反応のために 24~36 時間 200 に保った。 $K_{3.3}C_{60}$ NW の K インターカレーションされたサンプルの SEM 顕微鏡写真および TEM 画像を図 2(b) および図 2(d) に示す。基本的に、K ドープされたサンプルの形態は、ナノ細孔構造を示す元のサンプルと同じように見える。エネルギー分散型 X 線分析 (EDAX) により、K が C_{60} NW に取り込まれていることは明らかである。K ドープ C_{60} NW と比較するために、K ドープ C_{60} 結晶粉末を同様のプ

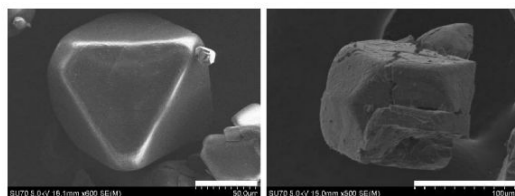


図3. C_{60} 結晶粉末 (左) 及び K ドープ後の $K_{3.3}C_{60}$ 結晶粉末 (右)

ロセスで合成し観察した。 $K_{3.3}C_{60}$ NW では観察されなかったいくつかの微小亀裂が $K_{3.3}C_{60}$ 結晶粉末で観察された。(図 3) C_{60} 結晶への K ドーピングは、 C_{60} 結晶の格子を広げる。したがって、K ドープ格子とドーピングされていない格子との間の格子不整合による境界歪みのためにクラックが誘起されたと考えられる。他方、K ドープ C_{60} NW の場合、無秩序なナノ細孔が格子歪みを低減する役割を果たしていると考えられる。

(2) 超伝導特性と X 線回折パターン

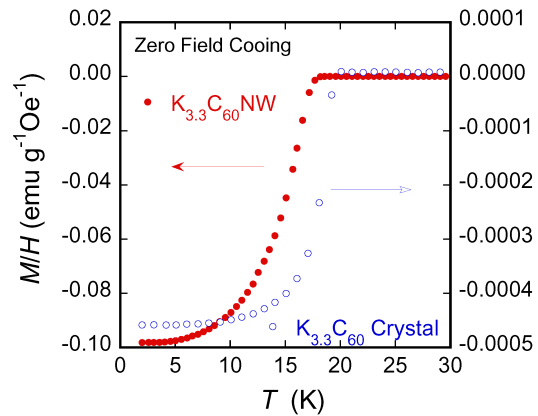


図4. $K_{3.3}C_{60}$ NWs および $K_{3.3}C_{60}$ 粉末のゼロ磁場冷却後の 20 Oe での磁化の温度依存性。縦軸はサンプル重量 (g) と印加磁場 (Oe) で正規化。

図 4 は、ゼロ磁場で冷却後に 20 Oe の磁場で測定した、200 で 24 時間加熱した $K_{3.3}C_{60}$ NWs および $K_{3.3}C_{60}$ 結晶粉末の超伝導転移を示す。K 組成は、 C_{60} 単位に対するノミナル比率を示す。 $K_{3.3}C_{60}$ NWs および $K_{3.3}C_{60}$ 結晶について別々に設定されたグラフの左および右の縦軸は、印加された磁場およびサンプルの重量によって正規化された磁化である。K ドープ C_{60} 材料では、化学量論的 K_3C_{60} の fcc 相が唯一の超伝導体である。結晶粉末の表面またはナノ細孔における K 吸着があると考えられているため、ドーピング反応を完結させるために、結晶学的に限定された組成 K_3C_{60} NW および K_3C_{60} よりも 10% 過剰量の K を添加した組成も合成した。図に示すように、2 つのサンプル間には超伝導反磁性信号に大きな違いがあり、ナノウイスカ試料のシグナルは、結晶試料のシグナルの 200 倍であった。 $K_{3.3}C_{60}$ NW の 17K での超伝導転移温度 (T_c) は、図 4 に示すように、 $K_{3.3}C_{60}$ 結晶粉末における 19K での報告された T_c よりも低い。 $K_{3.3}C_{60}$ NW の T_c 低下は、図 2(d) に見られるような不規則なナノ細孔による結晶のランダムネス、欠陥が原因と考えられる。

(3) K_3C_{60} NWs における遮蔽体積分率の K 組成依存性

図 5 は、ゼロ磁場で冷却後に 20 Oe で測

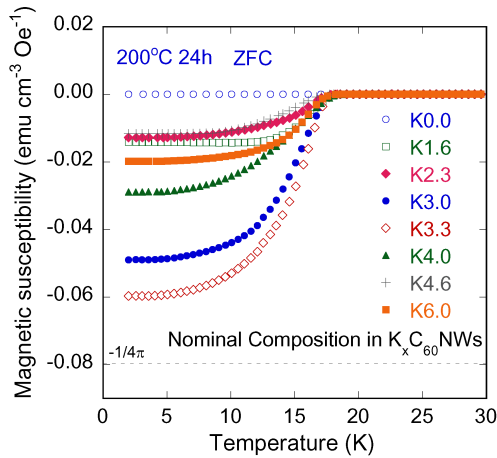


図5. K_xC_{60} 構造、特に K が占有する八面体と四面体の空隙を示した。

定された K 組成範囲 $x = 0.0-6.0$ の K ドープ C_{60} NW のバルク超伝導転移を示す。K の組成は、 C_{60} NW の C_{60} 単位に対する名目比率を示している。グラフの縦軸は印加磁場と試料の体積で正規化された磁化（超伝導遮蔽分率に相当）である。加熱前の試料はいずれも 2 K~30 K の温度範囲内で異常を示さなかった。200 °C での熱処理後 T_c は K 組成とは無関係にほぼ同じ（17 K）であった。

図6は、Holczer らによって報告された K_xC_{60} のものと比較して、200 °C で 24 時間加熱された K_xC_{60} NW (nominal 組成) における超伝導体積分率の組成依存性を示す。Holczer らの加熱手順は、200 °C で 20~24 時間加熱される第1の混合段階、22 時間 200 °C に加熱される第2の拡散段階、および 250 °C 6 時間以上加熱される最終緩和段階から構成される。基本的に、その結果は K_xC_{60} NW の結果と一致する。遮蔽体積の割合は、完全反磁性の体積 ($-1/4\pi$) で規格化すると、最大フラクションは、約 3.0~3.2 の K 組成において観測さ

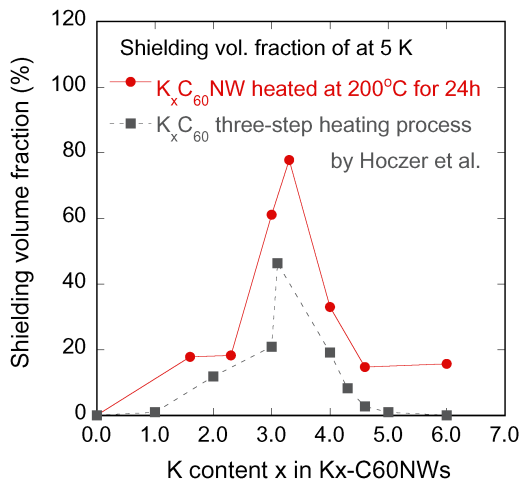
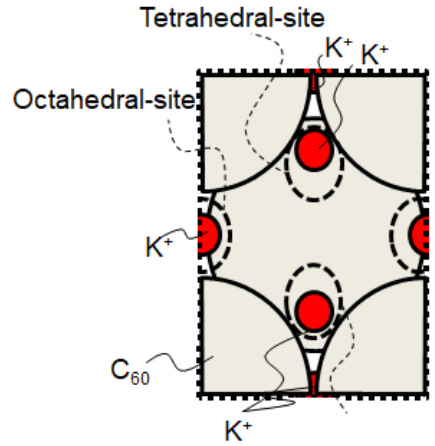


図6. Hoczer らの K_xC_{60} の結果と比較した、 K_xC_{60} NW (5K) における遮蔽体積分率



(a) K_3C_{60} (fcc)

図7. K_3C_{60} 構造、特に K が占有する八面体と四面体の空隙を示した。

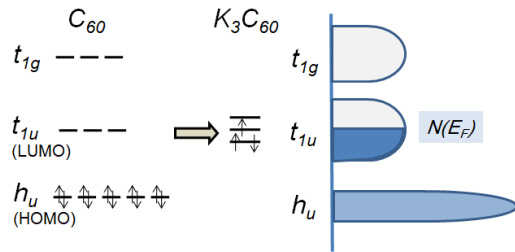


図8. C_{60} への K ドーピングによる電子構造の変化。

れた。この値は、アルカリドープ C_{60} 超伝導体の T_c 最大値におけるキャリア濃度と一致する。 K_xC_{60} システムでは、超伝導相は fcc 構造における 2 つの四面体と 1 つの八面体の空隙サイトが K によって完全に占有された (図7) K_3C_{60} のライン組成化合物である。K から C_{60} に移された 3 つの電子は、三重に縮退した t_{1u} 軌道、フェルミ準位での高密度状態を占める。(図8) K_3C_{60} のこの論理は K_3C_{60} NW にも適用できると考えられるが、 K_xC_{60} NW では $x = 6.0$ の場合にも、18% 程度の超伝導体積分率を示している。Murphy らは、非超伝導 bcc 相 (K_6C_{60}) が反応の第1段階で動力学的に容易な相として形成されると説明した。200 °C × 36h の加熱条件における K_6C_{60} NW の XRD 測定に関して、Murphy の説明とは対照的に、bcc 相は検出されなかった。 $K_{6.0}C_{60}$ NW の格子定数は 1.4210 (9) nm であり、 $K_{3.3}C_{60}$ NW の 1.4200 (5) nm とほぼ同じであるため、 C_{60} NW の表面またはナノ細孔に 3.0 を超える過剰量の K が残留する可能性がある。

(4) $K_{3.3}C_{60}$ NW における遮蔽体積分率のアニール時間依存性

図9では、K ドープの時間変化について、図5と同様にゼロ磁場冷却における磁化による超伝導体積分率として評価した。200 °C で 24 時間加熱したときの超伝導遮蔽体積分

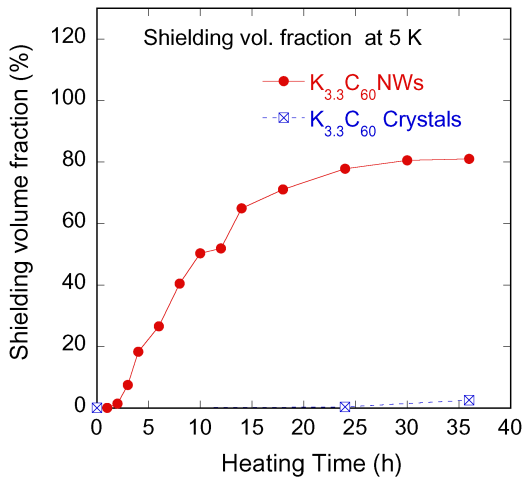


図9. $K_{3.3}C_{60}$ NW と $K_{3.3}C_{60}$ 結晶の超伝導体積分率と加熱時間との関係 (温度 5 K)

率は、K ドープ C_{60} 、 $K_{3.3}C_{60}$ の値が 1% 未満であったのに対し、NW では 80% までの高い値を示した。これを見るとほぼ 24 時間程度で K ドープが完結するのに対して、フラーレン結晶粉末ではほとんど反応が進んでいないことがわかる。このことから、両物質における K ドープ機構は異なると考えられ、そこに C_{60} NW のナノ細孔を通じたドーピングプロセスと深く関連していると考えられる。

(5) $K_{3.3}C_{60}$ NW の臨界電流密度

最後に臨界電流密度に関する結果について報告する。図 10 (a) には、5 K における磁化の磁場依存性 (いわゆる M - H ループ) の結果を示してある。これを見ると明らかなように、NW のヒステリシスループは結晶のループに比べて格段に大きい。これらの M - H ループ

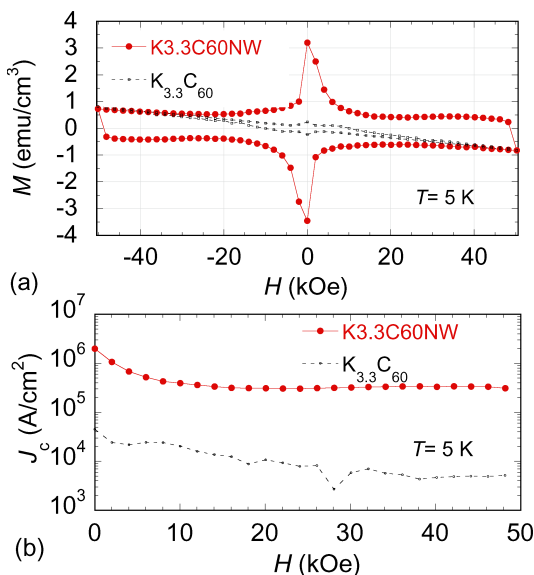


図 10. $K_{3.3}C_{60}$ NW と $K_{3.3}C_{60}$ 結晶の (a) 磁化のヒステリシスループ及び (b) 臨界電流密度 (5K)

プにおける M (emu/cm³) (磁場スweep上昇降下における磁化の差) から、ピンモデルを用いて粒内の臨界電流密度を求めることができる。臨界電流密度 [$J_c=30 M/d$ (d : 平均粒径 cm)] を計算してみると、図 10 (b) に示すように超伝導ナノウィスカーの J_c は、結晶の J_c よりも二桁以上高く、高磁場でもほとんど低下せずに 50 kOe においても 3×10^5 (A/cm²) と高いまま維持されることがわかった。この値はこれまでの報告より格段に特性がよいことを示し、ナノウィスカーの場合には内包する細孔が強いピンニング・センターとして働き J_c を高いまま維持していると考えている。

(6) 結論

我々は液-液界面析出法で生成したウィスカー状フラーレンにアルカリ金属ドーピングを行い、超伝導化に初めて成功した。その反応速度は、これまで報告されてきたフラーレンへのドーピングに比べ、非常に容易に短時間で行うことができた。また、限定的ではあるが臨界電流密度の評価においても特性も大変よく期待できる結果となった。これらの優れた性質はウィスカー内の細孔が大きな役割をしていると言える。この研究は緒についたばかりで、様々な課題あることも確かである。課題は多いが、フラーレンナノウィスカーは比重が金属線材の 4 分の 1、絹やサララップほどしかない非常に軽い素材であるという特徴を持つ。それを生かしてこれまでの金属線材や酸化物高温超伝導線材とは異なり、束ねたり編んだりできるような軽いしなやかな超伝導繊維ができ、新しい応用分野を開くことを目標にして今後も研究を進めたい。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 4 件)

Hiroyuki Takeya, Toshio Konno, Chika Hirata, Takatsugu Wakahara, Kun'ichi Miyazawa, Takahide Yamaguchi, Masashi Tanaka, Yoshihiko Takano.

Superconductivity in alkali-doped fullerene nanowhiskers. JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER. 28 (2016) 354003-1. (査読あり)

DOI:10.1088/0953-8984/28/35/354003
H Takeya, M ElMassalami, H S Amorim, H Fujii, T Mochiku, Y Takano.

On the superconductivity of the $LixRhBy$ compositions. MATERIALS RESEARCH EXPRESS. 1 [4] (2014) 046001-1. (査読あり)

DOI:10.1088/2053-1591/1/4/046001
K. Miyazawa, C. Hirata, R. Kano, T. Wakahara, H. Takeya, T. Yamaguchi, Y. Takano, J. Tang, Y. Lin, M. Tachibana. Structural characterization of the C_{60} nanowhiskers heat-treated at high temperatures for potential superconductor application.

TRANSACTIONS OF THE MATERIALS RESEARCH SOCIETY OF JAPAN. 38 [4] (2013) 517. (査読あり)

DOI:10.14723/tmrj.38.517

Hiroyuki Takeya, Ryoei Kato, Takatsugu Wakahara, Kun'ichi Miyazawa, Takahide Yamaguchi, Toshinori Ozaki, Hiroyuki Okazaki, Yoshihiko Takano.

Preparation and superconductivity of potassium-doped fullerene nanowhiskers. MATERIALS RESEARCH BULLETIN. 48 [2] (2013) 343. (査読あり)

DOI:10.1016/j.materresbull.2012.10.0

[学会発表](計 8件)

竹屋 浩幸, 今野 俊生, 平田 千佳, 若原 孝次, 宮澤 薫一, 田中 将嗣, 山口 尚秀, 高野 義彦.

Alkali-metal-doped fullerene for application to superconducting wires. 第25回日本MRS年次大会. 2015.

TAKEYA Hiroyuki, WAKAHARA Takatsugu, MIYAZAWA Kunichi, YAMAGUCHI Takahide, OKAZAKI Hiroyuki, FUJIOKA Masaya, TAKANO Yoshihiko.

Synthesis and Superconducting Properties of Alkali-doped Fullerene Nanowhiskers. 11th International Conference in Nanosciences & Nanotechnologies. 2014.

TAKEYA Hiroyuki, KONNO Toshio, HIRATA Chika, WAKAHARA Takatsugu, MIYAZAWA Kunichi, FUJIOKA Masaya, TANAKA Masashi, YAMAGUCHI Takahide, TAKANO Yoshihiko. Study of alkali-metal-doped fullerene nanowhiskers for superconductive fibers. FON04. 2014.

TAKEYA Hiroyuki, WAKAHARA Takatsugu, MIYAZAWA Kunichi, YAMAGUCHI Takahide, OKAZAKI Hiroyuki, FUJIOKA Masaya, TAKANO Yoshihiko.

Synthesis and Superconducting Properties of Alkali-doped Fullerene Nanowhiskers. The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014).

竹屋 浩幸, 宮澤 薫一, 若原 孝次, 山口 尚秀, 高野 義彦.

Alkali-doped fullerene nanowhiskers and their characterization. 日本MRS年次大会2013.

TAKEYA Hiroyuki, WAKAHARA Takatsugu, YAMAGUCHI Takahide, MIYAZAWA Kunichi, TAKANO Yoshihiko.

Superconducting fullerene nanowhiskers and their characterization. 7th Asian Conference on Applied

Superconductivity and Cryogenics. 2013
竹屋 浩幸, 宮澤 薫一, 若原 孝次, 山口 尚秀, 高野 義彦.

C60系超伝導ナノファイバーの研究. ナノファイバー学会第4回年次大会. 2013.
TAKEYA Hiroyuki, KATO Ryoei, MIYAZAWA Kunichi, WAKAHARA Takatsugu, YAMAGUCHI Takahide, TAKANO Yoshihiko.

Superconducting properties of alkali-doped fullerene nanowhiskers. E-MRS. 2013.

<その他、学会発表13件あり。>

[図書](計 1件)

宮澤 薫一, 竹屋 浩幸. 軽量超伝導線材のための微細フラレンナノウイスカー粉末の合成. 工業材料. 63 [10] (2015) 65

[産業財産権]

取得状況(計 1件)

名称: 超伝導フラレンナノ材料及びその製造方法

発明者: 竹屋浩幸、山口尚秀、高野義彦、加藤良栄、若原孝次、宮澤薫一

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特許第5804598号

取得年月日: 平成27年9月11日

国内外の別: 国内

出願状況(計 1件)

名称: フラレン超伝導線材およびその製造方法

発明者: 竹屋浩幸、山口尚秀、高野義彦、田中将嗣、今野俊生、若原孝次、宮澤薫一、平田千佳

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特許願2015-138090

出願年月日: 平成27年7月9日

国内外の別: 国内

[その他]

https://samurai.nims.go.jp/profiles/takeya_hiroyuki

6. 研究組織

(1) 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
ナノフロンティア超伝導材料グループ・主席研究員

研究者番号: 80197342

(2) 連携研究者

宮澤 薫一 (MIYAZAWA, Kunichi)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構
フラレン工学グループ・グループリーダー (現・東京理科大)

研究者番号: 60182010