

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：34310

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820335

研究課題名(和文)長尺高温超伝導線材の高性能化と安定製造に向けた材料設計

研究課題名(英文)Material design for a stable fabrication of long-scale high-Tc superconducting cables with high performances

研究代表者

春田 正和 (HARUTA, Masakazu)

同志社大学・研究開発推進機構・准教授

研究者番号：90580605

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：高温超伝導線材作製において、電流輸送能力を向上させるため第二相物質の柱状欠陥(ナノロッド)が導入されているが、その特性が製造温度に大きく依存することが問題である。そこで、三種類のナノロッド材料を添加した超伝導薄膜を広い成膜温度範囲で作製し、ナノロッド形態(直径、傾き、密度)と電流輸送能力の関係を調べた。また、ナノロッド導入による超伝導転移温度の低下が電流輸送能力に与える影響を調べた。そして、広い製造温度範囲で均一な電流輸送能力を得るためには、二種類の希土類元素を混合した組成の超伝導母相を用いることが有効であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Introduction of nanorods as a secondary phase is useful to improve current carrying performances for rare-earth based high-Tc superconducting cables. However, performances of superconducting films with nanorods are strongly depended on the film fabrication temperature (substrate temperature, T_s). Relationships with current carrying performances and nanorod morphology were investigated among superconducting films with three different nanorods prepared with various substrate temperatures. Moreover, effects of decrement of the superconducting transition temperature due to the nanorod introduction on the current carrying performances were also investigated. Availability of using a mixture of rare-earth elements, Y and Er, as a superconducting matrix was demonstrated to achieve a uniform current carrying performance for superconducting films with nanorods prepared in a wide T_s -range.

研究分野：エネルギー材料

キーワード：酸化物薄膜 希土類系高温超伝導体 超伝導薄膜 臨界電流特性 結晶欠陥 ナノロッド パルスレーザ堆積 薄膜電池

1. 研究開始当初の背景

希土類系高温超伝導体 ($\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, RE123)は液体窒素温度(77 K)を超える高い超伝導転移温度(臨界温度)を有しており、次世代の電力輸送ケーブルや磁場応用向け超伝導ケーブル等への応用を目指した開発が進められている。応用において希土類系高温超伝導体は薄膜型の線材として製造され、キロメートル級の長尺線材が提供される。

キロメートル級の長尺 RE123 線材を作製するためには週単位での連続製造となり、安定・高効率な製造が求められる。この間、線材の全長で臨界電流特性が均一である必要があるが、臨界電流特性は成膜温度に対して敏感に変化してしまう。つまり、成膜温度の変化が線材特性のバラツキの原因となるため、高い臨界電流特性を安定的に得られる線材製造プロセスの確立が必要である。

2. 研究の目的

高温超伝導線材の実用化のためには、磁場下における電流輸送能力の向上に加え、高い電流輸送能力を長尺に渡って均一に得られる必要がある。電流輸送能力の向上には非超伝導物質のナノロッドの導入が有効であるが、ナノロッドの形態は成膜温度により大きく変化する。これに起因して、長尺線材の製造において電流輸送能力にバラツキが生じてしまう。

本研究課題では材料組成制御により、製造温度が変化しても均一で高い電流輸送能力を有する高温超伝導線材の製造技術を確立する。さらに、組成制御により均一なナノロッド形態を維持した状態で厚膜化も可能になり、電流輸送能力を劇的に増加させる。

3. 研究の方法

基板温度に依存しない臨界電流特性発現機構の解明

ナノロッド導入薄膜を作製し、臨界電流特性の成膜温度依存性を調べる。

希土類組成を変化させた母相において、ナノロッド形態と臨界電流の関係を総合的に考察し、成膜温度に依存しない臨界電流特性の発現機構を明らかにする。

ナノロッド材料の選択

これまで我々の研究ではナノロッド材料として Ba-Nb-O(BNO)を中心的に用いてきた。その他に、RE123 薄膜中でナノロッドを形成する材料として BaZrO_3 (BZO)、 BaSnO_3 (BSO)、 BaHfO_3 などが知られている。これらナノロッド材料と超伝導母相の格子定数の違いにより、ナノロッド形態(直径、傾き、密度)が異なってくる。これらナノロッド材料を用いた

場合の成膜温度依存性を明らかにするとともに、電流輸送能力を最大化させる。

キャリア制御による電流輸送能力の向上

高温超伝導体は結晶内に含まれる酸素量(キャリア密度)によって臨界電流特性が大きく変化する。特にナノロッドを含む場合、ナノロッド界面で酸素量が減少することにより臨界温度が低下し、これに起因して電流輸送能力が低下することが予測されている。これは、ナノロッドを導入する場合において大きな問題である。これに対して、酸素アニールまたは希土類サイトをカルシウムで置換することによりキャリア量を制御し臨界温度の低下を抑制する。

申請時には上記のような計画を立てていたが、実施状況報告書でも述べたように計画に変更を加えている。希土類系高温超伝導薄膜の作製には、結晶構造・界面構造を制御した高度な成膜技術を用いている。この酸化物薄膜製造技術を薄膜型の全固体リチウムイオン電池に展開し、界面抵抗の低減とイオン伝導機構の解明を行った。

4. 研究成果

研究期間内に所属機関を二度移動することになり、実験環境が大きく変化した。これにより研究スピードを低下させることなく、新しい実験環境を最大限に利用することにより研究を展開することができた。

(1) ナノロッド材料と成膜温度に依存した電流輸送能力の関係

長尺の RE123 導線材において、高い磁場中電流輸送能力を均一に実現するための技術開発を行った。希土類系高温超伝導体内に、第二相物質として BNO、BZO、BSO のナノロッドを導入し、電流輸送能力を向上させた。これまでの研究において、これらナノロッドを導入した RE123 薄膜の臨界電流特性は、成膜温度に強く依存している。臨界電流特性の成膜温度依存性を理解するため、上記ナノロッドを導入した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Y123)薄膜をこれまでより広い成膜温度範囲で作製した。

電流輸送能力を成膜温度に対してプロットした場合、図 1 に示すように狭い温度範囲で見た場合にはナノロッド材料によって振る舞いが異なっているように見える。(成膜温度が増加するにしたがって、電流輸送能力が増加するものあれば減少するものもある。)しかし、広い温度領域で電流輸送能力をプロットすると、釣鐘状のカーブを描き、ある成膜温度で電流輸送能力にピークを示した。BNO、BSO を用いた場合では、それぞれ 890、840°C にピークを有しており、BZO では 870°C 以下にピークを持つような特性を有していた。ナノロッド材料によりピークが

存在する成膜温度は異なっているものの、いずれのナノロッド材料においても同様の形状を有すると考えられる。

図2にY123薄膜にBNO、およびBSOナノロッドを導入した場合の断面透過型電子顕微鏡像を示す。これらは同じ成膜温度およびナノロッド材添加量で作製したにもかかわらず、ナノロッドの直径、傾き、数密度が異なっており、これが臨界電流特性に違いをもたらす原因となっている。さらに、ナノロッドの形態は成膜温度に大きく依存しており、これに起因して臨界電流密度も大きく変化した。

ここで、成膜温度が変化しても均一な臨界電流特性が得られることを目的に、超伝導母相組成の制御を行った。*c*軸配向膜が得られる温度領域が異なるY123とEr123に着目し、これら二種類の希土類源を混合した(Y,Er)123薄膜を母相に用い、組成を最適化させた。Y123、Er123のそれぞれでは10°C成膜温度がずれただけで臨界電流特性が大きく変化していたのに対し、(Y,Er)123においては70°Cの成膜温度範囲において均一な臨界電流特性が得られた。

(2) 希土類元素/Ca置換による電流輸送能力の制御

ナノロッドの導入においては臨界温度(T_c)の低下が問題であり、BNOナノロッドを添加したY123薄膜では5K程度 T_c が減少した。この問題に対して、希土類元素/Ca置換によって T_c の改善を図った。Ca置換により、大きな T_c の改善には至らなかったものの、ナノロッド導入による T_c の低下を抑制することができた。

超伝導相/ナノロッド界面には T_c が低下している領域が存在していることが予測されており、それが臨界電流特性に与える影響を調べた。局所的な臨界電流密度(J_{cl})の統計的分布を考慮したパーコレーション遷移モデルによる解析を行った結果、過剰なナノロッド導入により低 J_{cl} 側に J_{cl} の分布がシフトすることが分かった。つまり、過剰なナノロッド導入は低 T_c 領域の拡大を招き、電流輸送能力を低下させることが明らかになった。

(3) 界面制御技術の薄膜型リチウム電池への応用

現在、車載用や定置用の大型蓄電池への需要が高まっており、リチウムイオン電池の大型化が望まれている。しかしながら現在のリチウムイオン電池には有機電解液が使用されているため、大型化した際には安全性に問題を抱えている。一方、すべての部材が固体で形成された全固体電池は発火の危険性がなく、安全性の高い電池として実用化が期待されている。しかし、全固体電池では電解質と電極界面における大きな抵抗が問題となっており、界面抵抗低減とイオン伝導機構解明が急務である。従来開発が行われてきた全

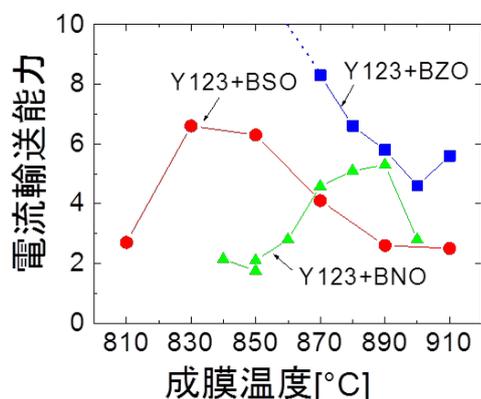


図1. ナノロッド材料の種類と成膜温度に依存した電流輸送能力

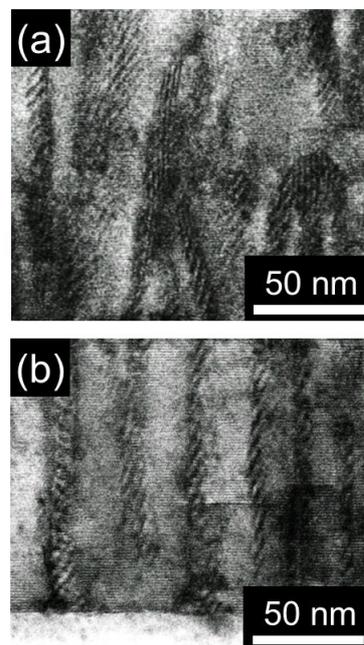


図2. (a) Ba-Nb-O および、(b) BaSnO₃ ナノロッドを導入したYBa₂Cu₃O_y薄膜の透過型電子顕微鏡写真

固体電池の多くは粉末を原料としたバルク型であった。そのため、接合界面における結晶構造や結晶方位が規定されておらず、界面におけるイオン伝導機構の理解を困難にしていた。そこで、超伝導薄膜作製にて培った成膜技術を生かし、結晶構造および結晶方位を制御した薄膜型の全固体電池を作製し、界面におけるイオン伝導機構の解明と界面抵抗低減に取り組んだ。

清浄かつ欠陥の少ない電解質/電極界面を有する薄膜型全固体電池を作製するため、全真空プロセスを用いた薄膜電池作製・評価システムを構築した(M. Haruta *et al.*, Solid State Ionics 285 (2015) 118)。この装置を用いることにより、サンプルの作製から評価まで一度も大気に触れることなく超高真空下にて行うことが可能である。作製した薄膜電池の構成は正極がコバルト酸リチウム、電解質が窒素

添加リン酸リチウム、負極が金属リチウムである。コバルト酸リチウムの結晶方位がそろるように、成膜条件を最適化させた。さらに、電解質のスパッタ成膜において、電解質/電極界面に導入されるダメージ(欠陥)に着目した。スパッタ時のイオン衝突による欠陥の形成を抑制するため、基板位置を検討し off-axis 配置とした。

全真空プロセスにより作製した薄膜電池は 100 回の充放電でもほとんど容量劣化せず、優れたサイクル特性を有していた。この薄膜電池の界面抵抗を交流インピーダンス法により評価したところ、 $8.6 \Omega\text{cm}^2$ と極めて小さい値を得た(M. Haruta *et al.*, Nano Lett., 15 (2015) 1498)。一方、界面に欠陥が多く導入されることが予測される on-axis 配置では、界面抵抗が $880 \Omega\text{cm}^2$ と大きくなった。

界面抵抗の大きさは、電解質と電極材料の組み合わせだけで決まるのではなく、作製プロセスにも大きく依存することを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

- [1] M. Haruta, Y. Masuo, T. Moriyasu, A. Tomita, C. Sakakibara, A. Kamei, M. Hirota, T. Takenaka, T. Doi, M. Inaba, "Cycle Performances of Si-flake- powder Anodes in Lithium Salt-tetraglyme Complex Electrolytes", *Electrochemistry*, 83, 2015, 837-839, 査読有
DOI:10.5796/electrochemistry.83.837
- [2] S. Horii, M. Haruta, A. Ichinose, T. Doi, "Evidence for enhancement of vortex matching field above 5 T and oxygen-deficient annuli around barium-niobate nanorods", *Journal of Applied Physics*, 118, 2015, 133907(7pages), 査読有
DOI:10.1063/1.4932529
- [3] 白木将、川底秀幸、一杉太郎、春田正和、"応用物理学的アプローチを活用した全固体 Li 電池研究、電極/電解質界面抵抗の低減に向けた界面研究", *応用物理学学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌*, 26, 2015, 212-217
- [4] M. Haruta, S. Shiraki, T. Ohsawa, T. Suzuki, A. Kumatani, Y. Takagi, R. Shimizu, T. Hitosugi, "Preparation and in-situ characterization of well-defined solid electrolyte/electrode interfaces in thin-film lithium batteries", *Solid State Ionics*, 285, 2015, 118-121, 査読有
DOI:10.1016/j.ssi.2015.06.007
- [5] 春田正和、白木将、一杉太郎、"極めて低い電解質/電極界面抵抗を有する全固体リチウム電池の作製 液体電解質

系リチウムイオン電池を凌駕する高速充放電に向けて", *自動車技術*, 69, 2015, 116-117

- [6] 春田正和、白木将、一杉太郎、"全固体リチウム電池の酸化電解質/電極界面におけるイオン伝導特性", *エネルギーデバイス*, 2, 2015, 42-45
- [7] M. Haruta, S. Shiraki, T. Suzuki, A. Kumatani, T. Ohsawa, R. Shimizu, "Negligible "negative space-charge layer effects" at oxide-electrolyte/electrode interfaces of thin-film batteries", *Nano Letters*, 15, 2015, 1498-1502, 査読有
DOI:10.1021/nl5035896
- [8] N. Fujita, M. Haruta, A. Ichinose, T. Maeda, S. Horii, "Dependence of critical current properties on growth temperature and doping level of nanorods in PLD- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films", *Physica C*, 494, 2013, 140-143, 査読有
DOI:10.1016/j.physc.2013.04.052
- [9] M. Haruta, K. Saura, N. Fujita, Y. Ogura, A. Ichinose, T. Maeda, S. Horii, "Relationship between vortex pinning properties and microstructure in Ba-Nb-O-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films", *Physica C*, 494, 2013, 158-162, 査読有
DOI:10.1016/j.physc.2013.04.044

[学会発表](計 28 件)

- [1] 春田正和、森安貴士、日置龍矢、益尾雄大、富田明、竹中利夫、土井貴之、稲葉稔、"鱗片状 Si 負極の溶媒和イオン液体中におけるサイクル特性と表面形態変化", *電気化学会第 83 回大会*, 2016 年 3 月 29-31 日、大阪大学(大阪)
- [2] 春田正和、"電気化学への応用物理学的アプローチ 全固体電池における電極/電解質界面制御とイオン伝導特性評価", 2015 年度第 3 回関西電気化学研究会、2015 年 12 月 12 日、同志社大学、(京都)
- [3] 森安貴士、益尾雄大、春田正和、富田明、榊原千裕、亀井明果、廣田真人、竹中利夫、土井貴之、稲葉稔、"鱗片状 Si 負極の表面被膜が溶媒和イオン液体中の充放電サイクル特性に与える影響", 2015 年度第 3 回関西電気化学研究会、2015 年 12 月 12 日、同志社大学(京都)
- [4] 白木将、春田正和、河底秀幸、鈴木竜、清水亮太、一杉太郎、"全固体薄膜電池における電極/電解質界面におけるイオン伝導特性", *表面界面スペクトロスコピー* 2015, 2015 年 11 月 27-28 日、国立女性教育会館(埼玉)
- [5] 白木将、春田正和、鈴木竜、清水亮太、河底秀幸、一杉太郎、"全固体リチウムイオン電池の酸化電解質/電極界面におけるイオン伝導特性", 第 56 回電池討論会、2015 年 11 月 11-13 日、愛知県産

- 業労働センター（愛知）
- [6] 森安貴士、益尾雄太、春田正和、富田明、榊原千裕、亀井明果、廣田真人、竹中利夫、土井貴之、稲葉稔、“溶媒和イオン液体中における鱗片状 Si 負極の表面被膜とサイクル特性の関係”、第 56 回電池討論会、2015 年 11 月 11-13 日、愛知県産業労働センター（愛知）
- [7] 春田正和、森安貴士、益尾雄太、富田明、榊原千裕、亀井明果、廣田真人、竹中利夫、土井貴之、稲葉稔、“鱗片状シリコン負極におけるサイクル特性への添加剤効果とインピーダンス解析”、第 56 回電池討論会、2015 年 11 月 11-13 日、愛知県産業労働センター（愛知）
- [8] S. Shiraki, M. Haruta, T. Suzuki, R. Shimizu, H. Kawasoko, T. Hitosugi, “Ion conductivity at solid-electrolyte/ electrode interface in all-solid-state batteries”, 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, Oct. 25-30, 2015, Shimane (Japan)
- [9] M. Haruta, T. Moriyasu, Y. Masuo, A. Tomita, C. Sakakibara, A. Kamei, M. Hitota, T. Takenaka, T. Doi, M. Inaba, “Effects of additives on cycle performances of silicon-flake-powder anodes in glyme/lithium complex electrolytes”, 7th Lithium Battery Discussions -Electrode Materials, June 21-26, 2015, Archachon (France)
- [10] T. Hitosugi, M. Haruta, R. Shimizu, S. Shiraki, “Negligible “negative space-charge layer effects” at LiPON/LiCoO₂ interfaces of thin-film batteries”, 20th International Conference on Solid State Ionics, June 14-19, 2015, Keystone (USA)
- [11] 白木将、春田正和、鈴木竜、清水亮太、河底秀幸、一杉太郎、“全固体リチウムイオン電池の酸化物電解質/電極界面におけるイオン伝導特性”、九州表面・真空研究会、2015 年 6 月 13 日、九州工業大学（福岡）
- [12] 春田正和、益尾雄太、森安貴士、富田明、榊原千裕、亀井明果、廣田真人、竹中利夫、土井貴之、稲葉稔、“グライム系電解液における鱗片状 Si 負極のサイクル特性とインピーダンス評価”、電気化学会第 82 回大会、2015 年 3 月 15 日-17 日、横浜国立大学（神奈川）
- [13] 白木将、春田正和、鈴木竜、高木由貴、清水亮太、一杉太郎、“全固体リチウム電池の酸化物電解質/電極界面におけるイオン伝導特性”、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 11-14 日、2015 年 3 月 11-14 日、東海大学（神奈川）
- [14] 白木将、春田正和、一杉太郎、“全固体リチウム電池の酸化物電解質/電極界面におけるイオン伝導特性”、学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 159 回研究会、2015 年 2 月 19-20 日、成蹊大学（東京）
- [15] 春田正和、益尾雄太、富田明、榊原千裕、亀井明果、廣田真人、竹中利夫、土井貴之、稲葉稔、“Glyme-Li 錯体電解液を用いた鱗片状シリコン負極のサイクル特性”、第 55 回電池討論会、2014 年 11 月 19-21 日、京都国際会館（京都）
- [16] 白木将、高木由貴、春田正和、清水亮太、鈴木竜、佐藤幸生、幾原雄一、一杉太郎、“LiCoO₂ エピタキシャル薄膜の配向制御と電気化学評価”、2014 年電気化学秋季大会・第 57 回化学センサ研究発表会、2014 年 9 月 27-28 日、北海道大学（札幌）
- [17] 春田正和、鈴木竜、高木由貴、清水亮太、白木将、一杉太郎、“全固体リチウムイオン電池の酸化物電解質/電極界面におけるイオン伝導特性”、2014 年電気化学秋季大会・第 57 回化学センサ研究発表会、2014 年 9 月 27-28 日、北海道大学（札幌）
- [18] 堀井滋、一瀬中、春田正和、土井俊哉、“ナノロッドを導入した PLD-REBa₂Cu₃O_y 薄膜における臨界電流特性のナノロッド材料・RE 種に対する影響”、平成 26 年度秋季応用物理学会、平成 26 年 9 月 19 日、北海道大学（札幌）
- [19] 白木将、高木由貴、春田正和、清水亮太、鈴木竜、佐藤幸生、幾原雄一、一杉太郎、“金属単結晶基板上に成膜した LiCoO₂ エピタキシャル薄膜の配向制御”、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 17-20 日、北海道大学（札幌）
- [20] T. Hitosugi, M. Haruta, S. Shiraki, “Electrolyte/cathode interface properties of Li-ion battery with defined Li-ion pathways”, Tohoku Univ. and GREEN Joint Symposium, June 2-3, 2014, Tsukuba (Japan)
- [21] 白木将、高木由貴、春田正和、清水亮太、鈴木竜、佐藤幸生、幾原雄一、一杉太郎、“金属単結晶基板上に成膜した LiCoO₂ 薄膜の構造と電気化学評価”、九州表面・真空研究会 2014、2014 年 6 月 7 日、福岡教育大学（福岡）
- [22] 春田正和、鈴木竜、高木由貴、清水亮太、白木将、一杉太郎、“清浄な電解質/電極界面を有する薄膜型全固体電池における Li イオン電導特性”、電気化学会 81 回大会、2014 年 3 月 29-31 日、関西大学（大阪）
- [23] 春田正和、鈴木竜、高木由貴、清水亮太、白木将、一杉太郎、“全真空プロセスにより作製した薄膜型全固体リチウムイオン電池の電池特性”、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 17-20 日、青山学院大学（神奈川）
- [24] M. Haruta, T. Suzuki, T. Takagi, R. Shimizu, S. Shiraki, T. Hitosugi, “Battery properties

of thin-film-type lithium-ion battery with clean electrolyte/electrode interface”, The AIMR International Symposium 2014, 2014年2月17-19日、仙台国際センター（宮城）

- [25] 春田正和、鈴木竜、熊谷明哉、高木由貴、清水亮太、白木将、一杉太郎、“全真空プロセスにより作製した薄膜型全固体リチウムイオン電池の電池特性”、第38回固体イオニクス討論会、2013年11月20-22日、くまもと県民交流館パレア(熊本)
- [26] 春田正和、鈴木竜、熊谷明哉、高木由貴、清水亮太、白木将、一杉太郎、“全真空プロセスによる薄膜型Liイオン電池の作製と特性評価”、2013年電気化学秋季大会、2013年9月27-28日、東京工業大学(東京)
- [27] 春田正和、鈴木竜、熊谷明哉、高木由貴、清水亮太、白木将、一杉太郎、“全真空プロセスによる全固体薄膜Liイオン電池の作製”、第74回応用物理学会秋季学術講演会、2013年9月16-20、同志社大学(京都)
- [28] 春田正和、藤田夏斗、小椋裕太、一瀬中、前田敏彦、堀井滋、“ナノロード導入REBa₂Cu₃O_y臨界電流特性”、第74回応用物理学会秋季学術講演会、2013年9月16-20、同志社大学(京都)

〔図書〕(計 1件)

- [1] 白木将、春田正和、一杉太郎、技術情報協会出版、LiBの高容量・高耐久化のための電極・電解液(質)の界面制御技術と解析・評価方法“イオン伝導経路を規定した電解質・電極界面尾イオン伝導性定量評価”、2015年、280-284頁

〔その他〕

ホームページ等

- [1] 東北大学プレスリリース
http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2015/20150303_000542.html
- [2] サイエンスポータル
http://scienceportal.jst.go.jp/news/newsflash_review/newsflash/2015/03/20150304_03.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

春田 正和 (HARUTA, Masakazu)
同志社大学・研究開発推進機構・准教授
研究者番号：90580605