

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 23 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600007

研究課題名(和文) 軽くてしなやかで強い超伝導フラレンナノウィスカーの開発

研究課題名(英文) Fabrication of the lightweight, flexible and strong superconducting fullerene nanowhiskers

研究代表者

宮澤 薫一 (Miyazawa, Kun'ichi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・グループリーダー

研究者番号：60182010

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、フラレンナノウィスカー(FNW)にアルカリ元素を添加して超伝導化させること、液-液界面析出法(LLIP法)によるFNWの成長機構を明かにすること、FNWの機械的強度の向上を目的とした。その結果、カリウム、ルビジウム、セシウム添加によるC60FNWの超伝導化とパウダー・イン・チューブ法によるカリウム添加C60超伝導細線の作製に成功した。C60FNWの合成に用いた手振り強制混合LLIP法においては、C60FNWの大きさが溶液体積に依存して変化することを見出し、その機構を明かにした。また、C60FNWのレーザー光重合の研究とC70添加によるC60FNWの機械的性質の向上を行った。

研究成果の概要(英文)：The current research was performed for the following three objectives, i.e., to realize superconductivity of fullerene nanowhiskers (FNWs) by doping alkali metals, to clarify the growth mechanism of FNWs in the liquid-liquid interfacial precipitation method (LLIP method), and to improve the mechanical strength of FNWs. The superconducting C60FNWs were successfully obtained by doping potassium, rubidium and cesium. Further, superconducting wires of C60 were also successfully realized by the powder-in-tube method. The size of C60FNWs was found to depend on the solution volume in the LLIP method combined with the manual shaking method and this mechanism was revealed. In addition, the laser polymerization of C60FNW and the improvement of the mechanical strengthening of C60FNWs by adding C70 were conducted.

研究分野：炭素材料

キーワード：フラレンナノウィスカー フラレン 超伝導 アルカリ元素

1. 研究開始当初の背景

フラーレンナノウィスカー(FNW)とは、 C_{60} 、 C_{70} 、元素内包フラーレン、フラーレンの誘導体など、フラーレン分子から構成される1000nm未満の直径を持つ針状結晶のことである[3]。実用されている Nb-Ti 合金超伝導体の超伝導転移温度 T_c は 9K であり、アルカリ金属添加フラーレン超伝導体も実用レベルで十分に高い T_c (>19K) を持ち、担当者らは 2011 年に初めて超伝導化に成功した (H. Takeya et al., *Molecules* 17(2012) 4851)。この際、長さが約 5~10 μm の多孔質 C_{60} FNW を金属 K とともに石英管に真空封入し、200°C で加熱することによって約 80% の高い体積分率で超伝導化することを見出した。

超伝導線材として FNW が実用的なものとなるためには、FNW の長繊維化が必要であるが、長繊維化を達成するための成長機構は十分に明かではなかった。また、FNW 中のフラーレン分子は、ファン・デル・ワールス力によって緩く結合しているため、強度を高めるために重合化させる方法を開発する必要があった。

2. 研究の目的

以上の背景により、本研究では、①FNW 成長機構の解明、②FNW の高強度化、③アルカリ元素添加 FNW の超伝導特性の解明を主な目的とした。

3. 研究の方法

(1) FNW の成長機構

本提案以前の研究で、液-液界面析出法 (liquid-liquid interfacial precipitation method、LLIP 法) による C_{60} FNW の合成において、フラーレンの良溶媒溶液と貧溶媒の液-液界面形成後、手振り混合を行うと、 C_{60} FNW の長さが、用いた溶液の体積に依存して変化し、しかも、溶液単位体積当たりの C_{60} FNW の結晶核の数 (数密度 ρ) が、溶液体積 (V) の平方根に反比例して変化するという実験結果を得ていた (K. Miyazawa, et al., *J. Cryst. Growth* 405(2014) 68)。この現象を解明するため、フラーレンの良溶媒溶液と貧溶媒の拡散プロセスにおける反応界面の円筒近似による説明を試みた。

(2) FNW の高強度化

FNW を高強度なものとするため、ラマン分光装置のレーザー光 (波長 532 nm) 照射による C_{60} 分子どうしの重合を試みた。重合度の指標として、 C_{60} ラマンスペクトルの $A_g(2)$ ピーク位置の変化を用いることができるが、 $A_g(2)$ ピーク位置の変化を正確に評価することができるためには、光照射の影響がない状態での $A_g(2)$ ピーク位置を正確に測定することが必要である。そこで、石英ガラス基板上に C_{60} 薄膜を真空蒸着によって作製したものを比較のための試料として用い、重合していない

状態における C_{60} FNW の $A_g(2)$ ピーク位置の測定を行った。

また、 C_{60} 母相に、 C_{60} よりも少し大きい C_{70} を固溶させることによる強化機構の発現を期待して、 C_{60} - C_{70} 2 成分系 FNW を合成した。これを、集束イオンビーム加工観察装置 (FIB-SEM、日立 NB5000) を用いて、金基板に一端を固定して、透過電子顕微鏡内における曲げ変形を施して力学測定を行って、ヤング率の組成依存性を調べた。

(3) 超伝導測定

石英ガラス管中に C_{60} FNW とアルカリ金属を封入し、加熱することによって、アルカリ元素添加 FNW を作製した。また、長尺の超伝導フラーレン線材作製の基礎実験として、金属パイプ中にフラーレン粉末を充填し、延伸加工を行って、超伝導測定を行った。

また、アンモニア溶媒にカリウム (K) と C_{60} を溶解し、毛細管現象により真鍮パイプ内に詰め、プレスによる延伸後、200°C で加熱して超伝導化を行った。

4. 研究成果

① FNW の成長機構

図 1 (a) に示すように、液-液界面析出法における FNW 形成の原理は、フラーレンの良溶媒飽和溶液 (例えば C_{60} 飽和トルエン溶液) にフラーレンの貧溶媒 (例えばイソプロピルアルコール (IPA)) を重層することによる液-液界面形成時の FNW 結晶核の生成、及び、その後の自然拡散の過程において維持されるフラーレン過飽和状態によりもたらされる FNW 結晶核の成長である。

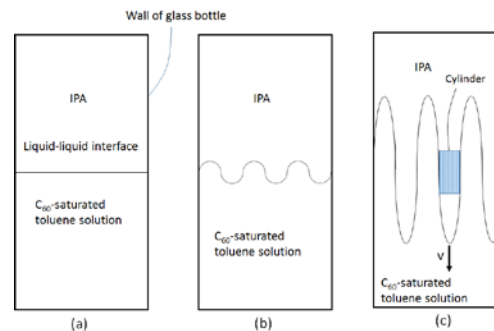


図 1 液-液界面析出法 (LLIP 法) における界面形成と手振り混合プロセスによる波面の形成と拡散の模式図 (雑誌論文[3]より転載)

ここで、液-液界面形成後に、手振り混合で強制的に貧溶媒と良溶媒溶液を混合する場合を考えると、図 1 (b) に示すよう界面は乱れを生じるが、この乱れの振幅は手振り混合によって図 1 (c) に示すように大きくなるため、良溶媒と貧溶媒が作る液-液界面は、円筒で近似することができる。図 2 (b) に示すように、液-液界面が円筒領域 (面積 S) の上方から下方に向かって移動すると、その間に

拡散領域が形成され、その体積を ΔV と記すことにする。

強い過飽和状態が形成される ΔV において、FNWの核形成が生じる。拡散領域 ΔV の形成時間は、円筒の高さを h 、図1(c)に示す波面の移動速度を v とすると、 h/v で与えられる。詳しい計算によって、手振り混合によって形成されるFNW核の数密度 ρ は、反応溶液体積 V の平方根に反比例することが求められた(雑誌論文[2])。以上の考察は、金属パイプ中にFNWを充填させ延伸することによって、超伝導細線を得る技術において必要な微細なFNWの作製を行うための有用な方法を提案している。

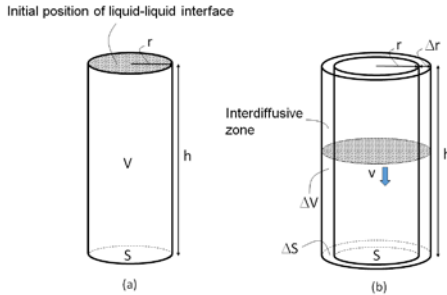


図2 図1(c)の円筒部分の拡大図(a)と液-液界面の円筒方向への移動に伴う拡散領域 ΔV の形成を示す模式図(雑誌論文[3]より転載)

② FNWの高強度化

(1) 石英ガラス基板上 C_{60} 薄膜のラマン測定

図3の石英ガラス基板上 C_{60} 薄膜へのラマンレーザービームの測定結果に示すように、強い照射エネルギー密度では、 $A_g(2)$ ピークが 1469 cm^{-1} よりも低波数側にシフトすることがわかる。そこで、 $5.7 \times 10^3\text{ mW/mm}^2$ の照射エネルギー密度において、 $A_g(2)$ ピーク位置の正確な測定を行った。その結果、単量体 C_{60} の $A_g(2)$ ピークのラマンシフトとして、 $1468.99 \pm 0.98\text{ cm}^{-1}$ を得た(学会発表[10])。

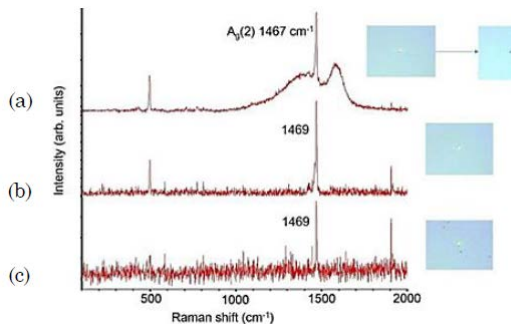


図3 (a) $5.7 \times 10^5\text{ mW/mm}^2$ 、(b) $5.7 \times 10^4\text{ mW/mm}^2$ 、(c) $5.7 \times 10^3\text{ mW/mm}^2$ の試料表面への照射エネルギー密度における C_{60} 薄膜のラマンスペクトル(学会発表[7]より転載)

(2) C_{60} - C_{70} 2成分FNWの機械的性質

原子間力顕微鏡の機能を備えた透過電子顕微鏡(TEM、筑波大学木塚研究室)の試料ステージにFNWのカンチレバービームを装着するために、FNWをFIB-SEMによるタンダス

テン蒸着により金薄膜基盤に固定した。

仕込み組成の C_{60} - $(0, 5, 10, 15)\text{mass}\%C_{70}$ のFNWのヤング率は、 C_{70} の組成の増加とともに概ね線形に増加して、ヤング率は、純 C_{60} FNWの約 20 GPa から、 C_{60} - $15\text{mass}\%C_{70}$ 組成のFNWの約 90 GPa まで到達した。ヤング率の増加は、 C_{70} のわずかな添加に対して約5倍も増加しており、単純な複合則で説明することができない異常な現象を発見した。

(3) C_{60} FNWの超伝導

図4に示すように、K、Rb、Csを添加した C_{60} FNWの超伝導臨界電流密度を、M-H曲線からBeanモデルを用いて求めた。Kの添加が最も高い値を示したが、RbやCsの添加による C_{60} FNWの臨界電流密度は高い値を示している。

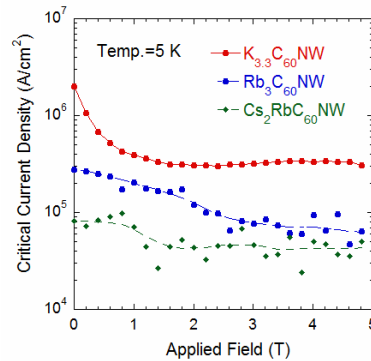


図4 各種アルカリ元素添加 C_{60} FNWの超伝導臨界電流密度(学会発表[17]より転載)

真鍮パイプに充填後延伸したK添加 C_{60} 線材の電気抵抗測定の温度依存性を調べた。その結果、図6に示すように、世界で初めてフラーレン線材の超伝導化を示す成果を得た。

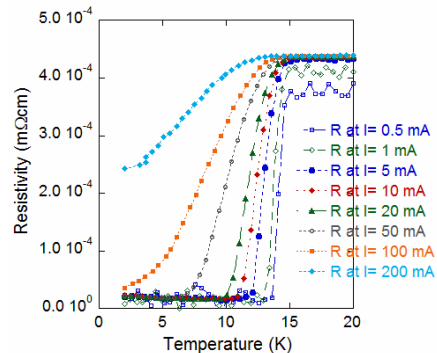


図5 真鍮シースを用いたK添加 C_{60} の電気抵抗の電流依存性(学会発表[1]より転載)

図6と図7に、鉄系(FeSC)、酸化物系、金属、FNW超伝導体の転移温度と臨界電流密度を示す。FNW超伝導体は、Rbを添加すると液体水素の沸点よりも高い転移温度となる。また、臨界電流密度は、 MgB_2 超伝導体が最も高い値を示しているが、FNW超伝導体の臨界電流密度は実用されているNbTi合金超伝導体と同程度以上である。

一方、図8に示すようにFNW超伝導体は、密度が約 2 g/cm^3 であり圧倒的に軽いという長所がある。以上の点と、各種超伝導体を構成する元素の毒性及び豊富度を考慮して、3段階評価による合計点を図9に示した。FNW

超伝導体は、総合評価で最高得点を示している。

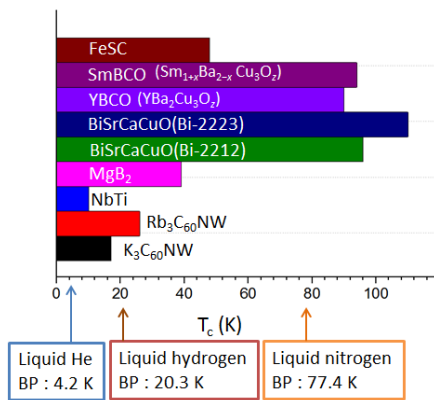


図6 各種超伝導体の超伝導転移温度(雑誌論文[4])

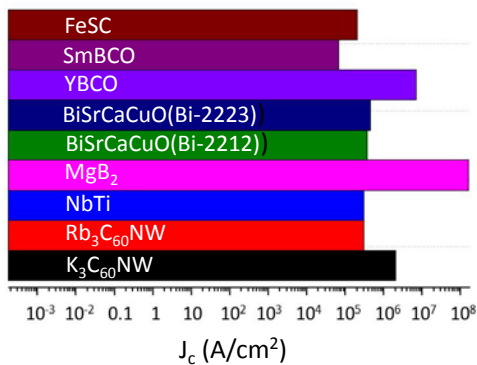


図7 各種超伝導体の臨界電流密度(雑誌論文[4])

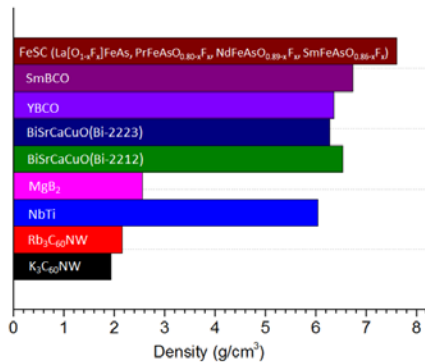


図8 各種超伝導体の密度(雑誌論文[4])

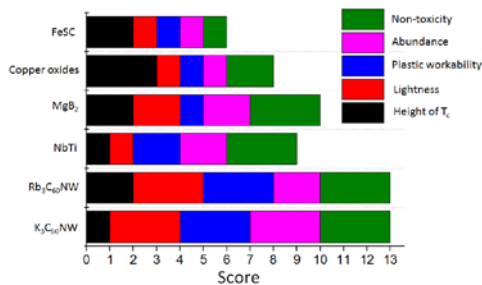


図9 各種超伝導体の評価(雑誌論文[4])

以上のように、FNW 超伝導体は、軽量で環境に優しい超伝導体として大変高いポテンシャルを有しており、希少資源のヘリウムに代わって水素寒剤が安全に利用できる時代が来れば、一層広く使われるようになるに違いない。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- [1] K. Miyazawa, Shuichi Shimomura, Takatsugu Wakahara, Masaru Tachibana, Transmission electron microscopy analysis of vertically grown C₆₀ fullerene microtube-AAO membrane joint interfaces, Diamond and Related Materials, 査読有, 65 巻, 2016, 204-208 <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2015.10.027>
- [2] T. Konno, T. Wakahara, K. Miyazawa, Synthesis and structural analysis of C₆₀-C₇₀ two-component fullerene nanowhiskers”, J. Cryst. Growth, 査読有, 416 巻, 2015, 41-46 DOI:10.1016/j.jcrysgro.2014.12.016
- [3] K. Miyazawa, Synthesis of fullerene nanowhiskers using the liquid-liquid interfacial precipitation method and their mechanical, electrical and superconducting properties”, Sci. Technol. Adv. Mater., 査読有, 16 巻, 2015, 013502-1 - 013502-10 doi:10.1088/1468-6996/16/1/013502
- [4] 宮澤薫一, 竹屋浩幸, 軽量超伝導線材のための微細フラーレンナノワイスカー粉末の合成, 工業材料, 査読無, 63 巻, 2015, 65-67

[学会発表] (計20件)

- [1] 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, “アンモニアを用いたカリウム添加フラーレン超伝導体合成と金属シース内電導”, 日本物理学会 第71回年次大会(2016年) 概要集, P. 1816, 東北学院大学(2016年3月19日)
- [2] 宮澤薫一, 根本善弘, 今野俊生, 平田千佳, 若原孝次, “フラーレンナノワイスカーの TEM-EELS 測定”, 日本物理学会 第71回年次大会(2016年) 概要集, P. 1817, 東北学院大学(2016年3月19日)
- [3] K. Miyazawa, “Synthesis of nanowhiskers, nanotubes and nanosheets of fullerenes by LLIP method and their electronic, catalytic, biomedical and superconductive applications”, BIT's 2nd Annual World Congress of Smart Materials-2016, March 4-6, 2016, Singapore

- [4] K. Miyazawa, “Synthesis, properties and application of fullerene nanowhiskers”, Abstracts of “World Congress and Expo on Materials Science & Polymer Engineering”, P.28, November 26-28, 2015, Crowne Plaza Dubai, Dubai, UAE
- [5] K. Miyazawa, “Synthesis and photopolymerization of C₆₀ fullerene nanowhiskers”, 5th International Conference on Nanotek & Expo, Hilton San Antonio airport, San Antonio, USA, November 16-18, 2015. J Nanomed Nanotechnol 6[6] (2015) 29
- [6] K. Miyazawa, “Synthesis of Fullerene Nanowhiskers and Their Electrical and Superconducting Properties”, Proceedings of the International Conference Nanomaterials : Applications and Properties Vol. 4 No 2, 02CBNM02 (2015), Lviv, Ukraine, September 16-19, 2015.
- [7] T. Konno, L. Ren, E. H. M. Ferreira, G. Piao, J. M. J. Garcia, F. Martínez S. S. J. Jimenez-Sandoval, T. Wakahara and K. Miyazawa, “Raman spectroscopic measurement of a vacuum-deposited C₆₀ thin film”, Proceedings of the International Conference Nanomaterials : Applications and Properties Vol. 4 No 1, 01MAN02 (2015). Lviv, Ukraine, September 16-19, 2015.
- [8] H. Takeya, T. Konno, C. Hirata, T. Wakahara, K. Miyazawa, M. Tanaka, T. Yamaguchi, Y. Takano, “Alkali-metal-doped fullerene for application to superconducting wires”, 第49回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 講演要旨, P. 21, 2015年9月7-9日, 北九州国際会議場
- [9] K. Miyazawa, S. Shimomura, T. Wakahara, M. Tachibana, “Transmission electron microscopy analysis of the vertically grown C₆₀ fullerene microtube - AAO membrane joint interfaces”, Abstract No. 08B.2, International Conference on Diamond and Carbon Materials, 6-10 September 2015, Bad Homburg, Germany
- [10] K. Miyazawa, “Growth control of fullerene nanowhiskers by liquid-liquid interfacial precipitation method”, Abstracts of the 4th MOVE Symposium, The Materials of Value and Essence (MOVE) Symposium, July 29th - 31st, 2015, The Institute of Environmental Science and Meteorology Building at the University of the Philippines - Diliman (UP-IESM), Philippines
- [11] 竹屋浩幸, 今野俊生, 平田千佳, 若原孝次, 宮澤薫一, 藤岡正弥, 田中将嗣, 山口尚秀, 高野義彦, “アルカリ金属拡散によるフラーレンウィスカーの超伝導化”, 日本物理学会講演概要集第70巻第1号, P.1897, 早稲田大学, 2015年3月21日 - 24日
- [12] H. Takeya, T. Konno, C. Hirata, T. Wakahara, K. Miyazawa, M. Fujioka, M. Tanaka, T. Yamaguchi, Y. Takano, “Superconducting Properties of Alkali Metal-doped C₆₀ and C₆₀/C₇₀ Nanowhiskers”, Abstracts of 24th Annual Meeting of MRS-Japan 2014, P. D-011-011, December 10th - 12th, 2014, 横浜情報文化センター
- [13] C. Hirata, K. Miyazawa and T. Wakahara, “Synthesis of long C₆₀ fullerene whiskers by LLIP method”, Abstracts of 24th Annual Meeting of MRS-Japan 2014, P.D-P11-001, December 10th - 12th, 2014, 横浜情報文化センター
- [14] K. Miyazawa, “Growth of fullerene nanowhiskers by LLIP method”, Program & Abstract, P. 73, Collaborative Conference on Crystal Growth 3CG 2014, Holiday Inn Resort Phuket, Thailand, November 4-7, 2014
- [15] 竹屋浩幸, 今野俊生, 平田千佳, 若原孝次, 宮澤薫一, 藤岡正弥, 田中将嗣, 山口尚秀, 高野義彦, “アルカリ金属拡散によるフラーレンナノウィスカーの超伝導化”, 日本応用物理学会 2014年秋季大会, 講演番号 19a-A21-4 (2014年9月19日北海道大学).
- [16] 松浦大輔, 今野俊生, 若原孝次, 宮澤薫一, 木塚徳志, “その場電子顕微鏡法による C₆₀/C₇₀ ナノウィスカーのヤング率測定”, 日本物理学会講演概要集, 第69巻第2号第4分冊, 2014年秋季大会, (2014年9月7-10日, 中部大学)
- [17] H. Takeya, T. Wakahara, K. Miyazawa, T. Yamaguchi, M. Fujioka, H. Okazaki and Y. Takano, “Synthesis and superconducting properties of alkali-doped fullerene nanowhiskers”, Abstracts of The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 24th - 30th August, 2014, Fukuoka University, Fukuoka, 講演番号 A2-I25-011
- [18] D. Matsuura, T. Konno, T. Wakahara, K. Miyazawa, T. Kizuka, “Young’s modulus of C₆₀/C₇₀ alloy nanowhiskers”, 2014 Tsukuba Nanotechnology Symposium (TNS’14), July 25-26, 2014, University of Tsukuba
- [19] 宮澤薫一, “フラーレンナノファイバーの合成・性質・応用”, ナノファイバー学会第5回年次大会講演予稿集, pp. 2-8, 信州大学, 2014年7月8日

[20] K. Miyazawa, “Synthesis, structure, properties and application of fullerene nanowhiskers”, Carbon 2014, World Conference on Carbon, Carbon Materials for Ubiquitous and Sustainable Life, June 29 - July 4), 2014, International Convention Center Jeju (ICC Jeju), Jeju, Korea, Extended abstracts, No. ILT6-07_3

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：フラー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：特願 2015-138090

出願年月日：2015 年 7 月 9 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/MIYAZAWA_Kunichi-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮澤 薫一 (MIYAZAWA, Kun' ichi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・

先端材料プロセスユニット・フラーレン工

学グループ・グループリーダー

研究者番号：60182010

(2) 研究分担者

木塚 徳志 (KIZUKA, Tokushi)

筑波大学・数理物質科学研究科 (系)・教授

研究者番号：10234303

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

若原 孝次 (WAKAHARA, Takatsugu)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・

機能性材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：40303177