

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月19日現在

機関番号：32629

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18888

研究課題名(和文)有機異相・酸化物超伝導ナノコンポジット線材による縦磁界利用大容量ケーブルの創製

研究課題名(英文) Creation of carbobon nanodefct doped YBCO nanocomposite wire for Large capacity DC cable

研究代表者

三浦 正志 (Miura, Masashi)

成蹊大学・理工学部・教授

研究者番号：10402520

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、縦磁界中臨界電流向上を目的に、これまで報告例のなくかつ磁束サイズと同等の有機物であるフラレンC60やナノグラフェンをY123酸化物超伝導線材に導入し縦磁界利用大容量直流ケーブルの実現に貢献することを目的とした。その結果、フラレンC60を導入したY123酸化物超伝導線材には、C60のC拡散に起因した積層欠陥が高密度に存在することが確認された。その結果、縦磁界において従来のY123線材よりも高い縦磁場中超伝導特性を示すことが確認された。これまでの業績として、査読付き学術論文8報、国際学会19件、国内学会9件で研究成果を発表した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽電池や電気自動車など直流を利用した機器が普及している背景を受け、安価な液体窒素温度で電気抵抗がゼロとなるYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(Y123酸化物)超伝導を用いた大容量直流送電に役立つ、革新的縦磁界利用Y123酸化物超伝導直流ケーブルの開発が求められている。本研究では、Y123酸化物超伝導線材の電流特性を向上させるためにフラレンC60やナノグラフェンを導入することを試み、C60を導入したY123酸化物超伝導線材が従来の線材に比べて高い特性を示すことを確認した。今後、更なる研究を行いケーブル化することで低環境負荷社会に貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this work, in order to investigate the effect of C60 on the longitudinal magnetic field of critical current density ( $J_c$ ), we fabricated (Y,Gd)BCO+C60 film on metallic substrates derived from TFA-MOD. The (Y,Gd)BCO+C60 shows higher  $J_c$  at 77 K, 1T in longitudinal magnetic field ( $B||ab||J$ ), which is 1.2 times higher than that of (Y,Gd)BCO film. Our present results indicate that C60 for TFA-MOD (Y,Gd)BCO CC play an important role in the enhancement of the  $J_c$  in longitudinal magnetic field.

研究分野：電気電子材料、電磁気学、電力

キーワード：超伝導 縦磁界 直流ケーブル フラレン グラフェン

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

応募者は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y123)酸化物超伝導線材の電力貯蔵装置や発電機応用に向け、横磁界(電流と磁場が垂直)中臨界電流向上を目的に、ローレンツ力による磁束の運動を抑制するため、MOD法を用いて独自の酸化物ナノ粒子導入技術を開発し、世界最高の横磁界中臨界電流を得ることに成功してきた[M. Miura et al., *Scientific Reports*(Vol. 6 (2016) pp.20436), *NPG Asia Materials* (Vol. 9(2017)pp.e447)]。この酸化物ナノ粒子導入技術を用いて Y123 酸化物超伝導線材の縦磁界中臨界電流向上に向けた研究を米国ロスアラモス国立研究所 Director's Postdoctoral Fellow の頃から始め、昨年度、Y123 酸化物超伝導線材として世界最高の縦磁界電流を達成した。しかし、酸化物ナノ粒子のサイズは材料を変えることで制御可能である[M. Miura et al., *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 26 (2013) pp.035008]がサイズを 2 nm 程度まで小さくすることは困難である。そこで、2 nm 以下の  $\text{C}_{60}$  やナノグラフェンの有機異相を元々、金属有機酸原料を用いている MOD 法に適用することで、Y123 酸化物超伝導線材の縦磁界中臨界電流を飛躍的に向上させる有機異相制御・導入技術の着想に至った。

### 2. 研究の目的

太陽電池や電気自動車など直流を利用した機器が普及している背景を受け、大容量直流送電に役立つ、液体窒素下革新的縦磁界利用Y123酸化物超伝導直流ケーブルの開発が求められている。九工大の松下照男名誉教授により提案された縦磁界ケーブルは、外側シールド層から内部導体に電流に平行な磁界(縦磁界:ローレンツフォースフリー)を印加することで従来Y系直流ケーブルの2倍以上の電流送電が可能である。しかし、縦磁界ではローレンツフォースフリーにもかかわらず、①磁束線の歪構造を開放しようとするトルクと②熱振動による量子化磁束の運動が臨界電流特性を低下させることが確認されている。そこで、本研究では、縦磁界中臨界電流向上を目的に、磁束運動抑制のために人工ナノ異相として、これまで報告例のない有機物であるフラーレン $\text{C}_{60}$ やナノグラフェンを金属有機酸塗布(MOD)法によりY123酸化物超伝導線材に導入し縦磁界利用大容量直流ケーブルの実現に貢献する。これにより超伝導のみならず、酸化物熱電材料、酸化物圧電素子等への有機ナノ異相導入による電気特性向上に展開するための研究基盤を確立することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、TFA-MOD法によって金属基板の上に(Y,Gd)BCO及び(Y,Gd)BCO+ $\text{C}_{60}$ 線材を作製した。図1に作製した線材の概略図を示す。TFA-MOD法による線材の作製手順は①原料塗布、②仮焼成、③本焼成、④酸素アニールである。本研究では塗布-仮焼成を2回繰り返して最終膜厚が200 nm以上となるようにした。この時の仮焼成温度は350°Cである。その後、本焼成を720°Cで行った。保持時間は2時間であり、酸素分圧 $p\text{O}_2$ を30 Paにて結晶化させた。その後酸素アニールを350°Cで行った。保持時間は3時間であり、酸素雰囲気中で1.1 atmの圧力を加えて行った。また、酸素アニール温度による影響を調べるためにすべての酸素アニールを急冷で行った。作製した線材は、結晶構造をX線回析(XRD)法、表面を高解像度光学顕微鏡、微細構造観察を透過型電子顕微鏡(TEM:Transmission Electron Microscopy)、超伝導特性を物理特性測定装置(PPMS:Physical Property Measurement System)を用いて評価した。

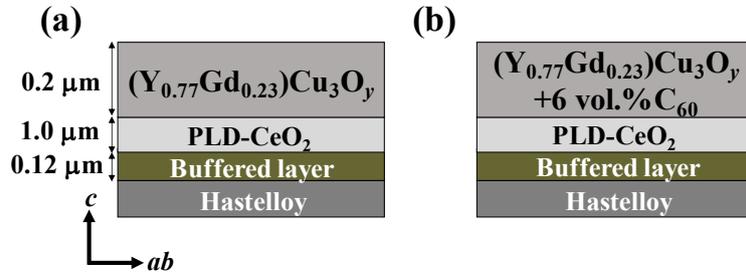


図 1 (a)(Y,Gd)BCO 及び(b)(Y,Gd)BCO+C<sub>60</sub> 線材の概略図

#### 4. 研究成果

##### 4.1 臨界温度( $T_c$ )および自己磁場臨界電流密度( $J_c^{s.f.}$ )特性

図 2(a),(b)に(Y,Gd)BCO 及び(Y,Gd)BCO+C<sub>60</sub> 線材における  $T_c$  と  $J_c^{s.f.}$ (77K)特性を示す。図 2(a) に示すように(Y,Gd)BCO 線材は 90.3 K を示し、(Y,Gd)BCO+C<sub>60</sub> 線材は 90.5 K を示した。一方、(Y,Gd)BCO+C<sub>60</sub> 線材は、C<sub>60</sub> を導入していない(Y,Gd)BCO 線材にくらべて低い値を示した。この理由として、(Y,Gd)BCO+C<sub>60</sub> 線材は C<sub>60</sub> の導入により超伝導体積が減少したことや若干の結晶性低下が考えられる。

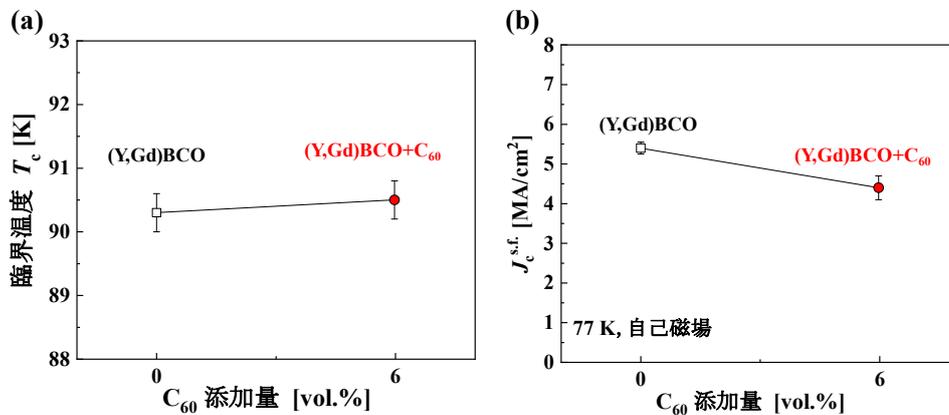


図 2 (Y,Gd)BCO 及び(Y,Gd)BCO+C<sub>60</sub> 線材における(a) $T_c$  及び(b) $J_c^{s.f.}$ 特性

##### 4.2 磁場中 $J_c$ 特性

図 3(a)に(Y,Gd)BCO 及び(Y,Gd)BCO+C<sub>60</sub> 線材の 77 K,  $B||c$  における磁場中  $J_c$  特性を示す。77 K,  $B||c$  では、いずれの線材とも同等の  $J_c$  特性を示し、C<sub>60</sub> を導入したことによる効果が確認されなかった。一方、77 K,  $B||ab$  では、図 3(b)に示すように(Y,Gd)BCO+C<sub>60</sub> 線材は、あらゆる磁場において(Y,Gd)BCO 線材よりも高い磁場中  $J_c$  特性を示すことが確認された。

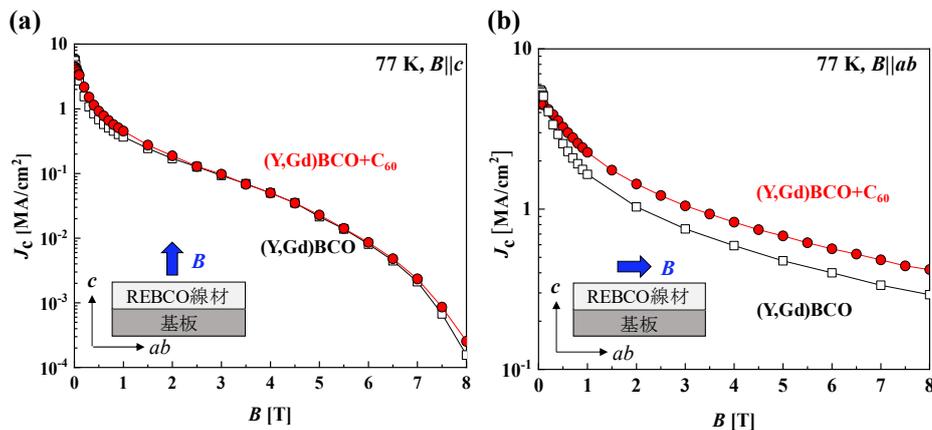


図 3 (Y,Gd)BCO 及び(Y,Gd)BCO+C<sub>60</sub> 線材の(a) $B||c$  及び(b) $B||ab$  の磁場中  $J_c$  特性(77K)

#### 4.3 (Y,Gd)BCO+C<sub>60</sub> 線材の縦磁界中超伝導特性

(Y,Gd)BCO+C<sub>60</sub> 線材におけるそれらの磁束ピンニング点が縦磁界中臨界電流及ぼす影響を調べるため、77Kにおける縦磁界中  $J_c$  特性を評価した(図4)。図より(Y,Gd)BCO+C<sub>60</sub> 線材は、従来の(Y,Gd)BCO+BZO 線材や(Y,Gd)BCO 線材に比べて高い縦磁界中  $J_c$  特性を示すことが確認された。今後は、フラーレン C<sub>60</sub> 導入 Y123 酸化物超伝導線材の長尺化、ケーブル試作し、酸化物ナノ粒子導入 Y123 線材を用いたケーブルとの比較を行い、有機異相・酸化物超伝導ナノコンポジット線材の有効性を確認する。

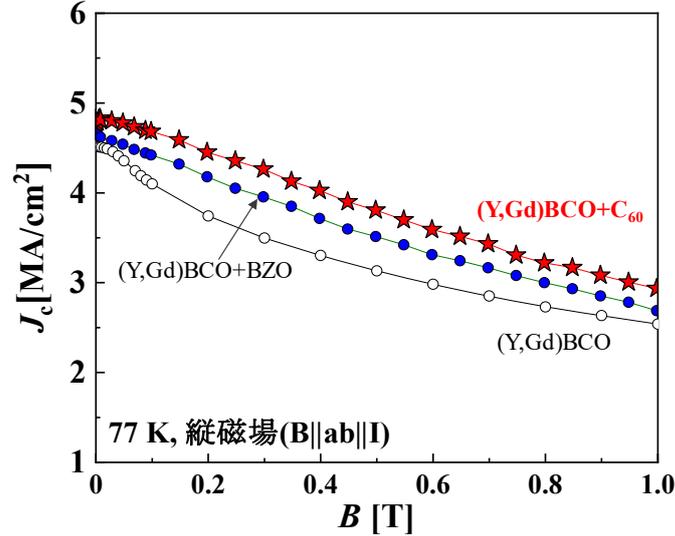


図4 (Y,Gd)BCO+C<sub>60</sub> 線材の縦磁場中磁場中  $J_c$  特性(77K)

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

1. M. Leroux, F. F. Balakirev, **M. Miura**, L. Civale and B. Maiorov “Novel dynamics and critical currents in fast superconducting vortices at high pulsed magnetic fields” **Physical Review Applied** **11** (2019) 054005
2. **M. Miura**, G. Tsuchiya, T. Harada, K. Tanabe, M. Kiuchi and T. Matsushita “Enhanced critical current density in BaFe<sub>2</sub>(As<sub>0.66</sub>P<sub>0.33</sub>)<sub>2</sub> nanocomposite superconducting films” **Supercond. Sci. Technol.** **32** (2019) 064005
3. K. Sakuma, Y. Kamada and **M. Miura** “Enhancement of the in-field critical current density of trifluoroacetate metal organic deposition derived (Y,Gd)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films by annealing of CeO<sub>2</sub> buffered R-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates ” **Jpn. J. Appl. Phys.** **58** (2019) 053001
4. T. Okada, H. Misaizu, S. Awaji, K. Nakaoka, Ta. Machi, T. Izumi, and **M. Miura** “Longitudinal Magnetic Field Effects on (Y,Gd)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> Coated Conductor with BaHfO<sub>3</sub> Nanoparticles Fabricated by UTOC-MOD Method” **IEEE Trans. Appl. Supercond.** **29** (2019) 8002705
5. S. Eley, R. Willa, **M. Miura**, M. Sato, M. D. Henry and L. Civale “Accelerated vortex dynamics across the magnetic 3D-to-2D crossover in disordered superconductors” **npj Quantum Materials** **3** (2018) 37
6. K. Sakuma, M. Sato and **M. Miura** “Trifluoroacetate metal organic deposition derived (Y<sub>0.77</sub>Gd<sub>0.23</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> films on CeO<sub>2</sub> buffered R-plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates” **Jpn. J. Appl. Phys.** **57** (2018) 033102

[学会発表] (計 23 件)

(1)国際学会

1. K. Shimizu, J. Kawanami, M. Sato, **M. Miura**, K. Nakaoka and T. Izumi “The Effect of the Ba/Y ratio on in-field  $J_c$  in TFA-MOD ( $Y_{0.77}Gd_{0.23}$ ) $Ba_2Cu_3O_y$ +BaHfO<sub>3</sub> CCs”, International Symposium on Superconductivity 2018, Dec.12-Dec14, 2018, Tsukuba, Ibaraki
2. K. Sato, J. Nishimura, K. Hirai, K. Sakuma, **M. Miura**, M. Kiuchi, and T. Matsushita “The influence of multilayered structures on the  $J_c$  in longitudinal magnetic field for TFA-MOD ( $Y_{0.77}Gd_{0.23}$ ) $Ba_2Cu_3O_y$  coated conductors”, International Symposium on Superconductivity 2018, Dec.12-Dec14, 2018, Tsukuba, Ibaraki
3. G. Tsuchiya, K. Hirai, **M. Miura**, M.Kiuchi and T. Matsushita “Film thickness dependence of critical current density in (Y,Gd)BaCuO+BaZrO<sub>3</sub> nanoparticle CCs”, International Symposium on Superconductivity 2018, Dec.12-Dec14, 2018, Tsukuba, Ibaraki
4. S. Anno, K. Miyata, **M. Miura**, A. Ibi and T. Izumi “Influence of BaHfO<sub>3</sub> nanorods on in-field  $J_c$  in  $EuBa_2Cu_3O_y$  coated conductors produced by PLD”, International Symposium on Superconductivity 2018, Dec.12-Dec14, 2018, Tsukuba, Ibaraki
5. Y. Kamada, R. Oku, K. Sakuma and **M. Miura** “The effect of BaZrO<sub>3</sub> nanoparticles on critical current density in TFA-MOD ( $Y_{0.77}Gd_{0.23}$ ) $Ba_2Cu_3O_y$  films on CeO<sub>2</sub> buffered R-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates”, International Symposium on Superconductivity 2018, Dec.12-Dec14, 2018, Tsukuba, Ibaraki
6. J. Kawanami, K. Shimizu, M. Sato, **M. Miura**, K. Nakaoka and T. Izumi “The influence of an intermediate heat treatment temperature on the in-field  $J_c$  of BaHfO<sub>3</sub> doped TFA-MOD ( $Y_{0.77}Gd_{0.23}$ ) $Ba_2Cu_3O_y$  wires”, International Symposium on Superconductivity 2018, Dec.12-Dec14, 2018, Tsukuba, Ibaraki
7. K. Miyata, R. Oku, **M. Miura**, M. Kiuchi, and T. Matsushita “Influence of the twin boundaries on the in-field  $J_c$  in BaZrO<sub>3</sub> doped TFA-MOD ( $Y_{0.77}Gd_{0.23}$ ) $Ba_2Cu_3O_y$  CCs”, International Symposium on Superconductivity 2018, Dec.12-Dec14, 2018, Tsukuba, Ibaraki
8. J. Nishimura, K. Miyata, K. Sato, K. Hirai, **M. Miura**, A. Ibi and T. Izumi “The Influence of BaHfO<sub>3</sub> nanorods on  $J_c$  in the longitudinal magnetic field for PLD  $EuBa_2Cu_3O_y$  coated conductors”, International Symposium on Superconductivity 2018, Dec.12-Dec14, 2018, Tsukuba, Ibaraki
9. Y. Kamada, R. Oku, K. Sakuma and **M. Miura** “The influence of BaZrO<sub>3</sub> nanoparticles on the in-field critical current density of TFA-MOD ( $Y_{0.77}Gd_{0.23}$ ) $Ba_2Cu_3O_y$  films/CeO<sub>2</sub> buffered R-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates”, Applied Superconductivity Conference 2018, Oct.28-Nov.2, Washington, USA
10. S. Anno, K. Miyata, M. Sato, K. Agatsuma, **M. Miura**, A. Ibi and T. Izumi “Effect of oxygen annealing treatment on in-field  $J_c$  in PLD-  $EuBa_2Cu_3O_y$  coated conductors with BaHfO<sub>3</sub> nanorods”, Applied Superconductivity Conference 2018, Oct.28-Nov.2, Washington, USA
11. K. Sakuma, Y. Kamada, S. Anno, A. Okubo, and **M. Miura** “Growth of Electron-doped Cuprate Superconductor  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  Films by Trifluoroacetates Metal Organic Deposition”, Applied Superconductivity Conference 2018, Oct.28-Nov.2, Washington, USA
12. K. Shimizu, J. Kawanami, M. Sato, **M. Miura**, K. Nakaoka and T. Izumi “The effect of the Ba/Y ratio on critical current density in TFA-MOD ( $Y_{0.77}Gd_{0.23}$ ) $Ba_2Cu_3O_y$ +BaHfO<sub>3</sub> CCs”, Applied Superconductivity Conference 2018, Oct.28-Nov.2, Washington, USA
13. J. Kawanami, K. Shimizu, M. Sato, **M. Miura**, K. Nakaoka and T. Izumi “The effect of intermediate heating treatment temperature on in-field  $J_c$  for TFA-MOD BaHfO<sub>3</sub> doped ( $Y_{0.77}Gd_{0.23}$ ) $Ba_2Cu_3O_y$  CCs”, Coated Conductors for Applications 2018, Sep.10-Sep.13, 2018, Vienna, Austria
14. J. Nishimura, K. Miyata, K. Sato, K. Hirai, **M. Miura**, A. Ibi and T. Izumi “The effect of BaHfO<sub>3</sub> nanorods on  $J_c$  in the longitudinal magnetic field for  $EuBa_2Cu_3O_y$  coated conductors derived from PLD”, Coated Conductors for Applications 2018, Sep.10-Sep.13, 2018, Vienna, Austria
15. K. Sato, J. Nishimura, K. Hirai, K. Sakuma, **M. Miura** and M. Kiuchi and T. Matsushita “The longitudinal magnetic field dependence of critical current density in multilayered TFA-MOD

## (2)国内学会

1. 安野秀治, 宮田健司, 三浦正志, 衣斐顕, 和泉輝郎 “BaHfO<sub>3</sub> ナノロッドが PLD 法 EuBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 線材の磁場中  $J_c$  特性に及ぼす影響” 2019 年第 66 回応用物理学会 春季学術講演会, 2019 年 3 月 9 日~12 日, 東京工業大学, 東京
2. 西村隼, 宮田健司, 佐藤慶一, 平井康太, 三浦正志, 衣斐顕, 和泉輝郎, 木内勝, 松下照男 “BaHfO<sub>3</sub> ナノロッドが PLD 法 EuBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 線材の縦磁場中超伝導特性に及ぼす影響” 2019 年第 66 回応用物理学会 春季学術講演会, 2019 年 3 月 9 日~12 日, 東京工業大学, 東京
3. 清水一輝, 川浪隼也, 三浦正志, 佐藤迪夫, 中岡晃一, 和泉輝郎 “Ba/Y 組成比が TFA-MOD 法 (Y,Gd)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>+BaHfO<sub>3</sub> 線材の超伝導特性に及ぼす影響” 2019 年第 66 回応用物理学会 春季学術講演会, 2019 年 3 月 9 日~12 日, 東京工業大学, 東京
4. 平井康太, 佐藤慶一, 西村隼, 佐藤迪夫, 三浦正志, 木内勝 “積層構造が TFA-MOD (Y<sub>0.77</sub>Gd<sub>0.23</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 線材の縦磁場中超伝導特性に及ぼす影響” 2018 年第 79 回応用物理学会 秋季学術講演会, 2018 年 9 月 18 日~21 日, 名古屋国際会議場, 愛知
5. 奥亮太, 三浦正志, 衣斐顕, 中岡晃一, 和泉輝郎 “双晶欠陥が TFA-MOD 法 (Y,Gd)BCO+BaZrO<sub>3</sub> 線材の磁場中  $J_c$  特性に及ぼす影響” 2018 年第 79 回応用物理学会 秋季学術講演会, 2018 年 9 月 18 日~21 日, 名古屋国際会議場, 愛知
6. 鎌田哲徳, 奥亮太, 作間啓太, 三浦正志 “TFA-MOD 法 (Y<sub>0.77</sub>Gd<sub>0.23</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>+BaZrO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>/R-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の磁場中超伝導特性” 2018 年第 79 回応用物理学会 秋季学術講演会, 2018 年 9 月 18 日~21 日, 名古屋国際会議場, 愛知
7. 平井康太, 草間祐, 佐藤 迪夫, 三浦正志, 木内 勝 “高密度の BaZrO<sub>3</sub> ナノ粒子が TFA-MOD (Y<sub>0.77</sub>Gd<sub>0.23</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 線材の縦磁場中超伝導特性に及ぼす影響”, 第 65 回応用物理学会 春季学術講演会, 2018 年 3 月 17 日~3 月 20 日, 早稲田大学, 東京
8. 奥亮太, 三浦正志, 衣斐顕, 中岡晃一, 和泉輝郎 “双晶欠陥が TFA-MOD 法 (Y,Gd)BCO 線材の磁場中  $J_c$  特性に及ぼす影響”, 第 65 回応用物理学会 春季学術講演会, 2018 年 3 月 17 日~3 月 20 日, 早稲田大学, 東京

### [産業財産権]

#### ○出願状況 (計 1 件)

名称: 超電導線材及び超電導線材の製造方法

発明者: 和泉輝郎, 衣斐顕, 三浦正志

権利者: 産業技術総合研究所、成蹊学園

種類: 特許

番号: 特願 2018-223804

出願年: 2018

国内外の別: 国内

### [その他]

ホームページ等

<https://researchmap.jp/MasacMiura/>

<http://www.sd.seikei.ac.jp/lab/per/>