

令和元年6月24日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18986

研究課題名(和文) グラファイト構造マグネシウム合金へのソフト化学的ドーピングとその超伝導体特性

研究課題名(英文) Soft chemical doping to a graphite structure magnesium alloy and its superconducting properties

研究代表者

北田 敦 (Kitada, Atsushi)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：30636254

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)：グラファイト構造をもつマグネシウム合金超伝導体である、2ホウ化マグネシウム(MgB₂)の薄膜に対して、ソフト化学的ドーピングを行った。ドーピングにより、その臨界電流密度(J_c)が向上することを明らかにした。ソフト化学的処理による超伝導転移温度(T_c)の低下は見られず、ピンニングセンターの導入によるJ_c向上が示唆された。

粉末試料については、表面酸化皮膜が多いために、目的の反応が困難であることがわかった。酸化皮膜を抑制した薄膜試料において、Mgイオンの脱離によると思われる酸化電流を確認した。

このほか、ソフト化学的ドーピング手法を探索する中で、新しいエーテル系非水系電解液を見いだすことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

MgB₂は熱力学的にきわめて安定な組成であり、高温固相反応によるドーピングは困難である。これに対して、速度論に立脚した室温付近でのソフト化学的ドーピングを行った。超伝導特性を向上させる上での新しいアプローチを提案した。加えて、新規電解液材料も数多く見出した。

研究成果の概要(英文)：Soft-chemical doping was performed to a graphite-structured magnesium alloy superconductor, magnesium diboride (MgB₂) thin film. It was clarified that its critical current density (J_c) improved by doping. Decrease of critical temperature (T_c) was not observed, suggesting that the increase of J_c was caused by introduction of pinning center.

Whether doping can be done was examined for powder sample and c-axis oriented thin film sample. As for powder samples, we found it difficult to perform the aimed reaction due to large resistivity at the interface because there are thick surface oxide films. As we used thin film samples on which the oxide film formation was suppressed, oxidation currents possibly due to desorption of magnesium ions were observed. In addition, improvement of J_c was observed, especially at high magnetic fields.

Other findings through the survey of soft-chemical doping methods are novel ethereal nonaqueous electrolytes.

研究分野：無機材料科学

キーワード：超伝導 二ホウ化マグネシウム 薄膜試料 臨海電流密度J_c 非水系電解液 ドーピング

1. 研究開始当初の背景

21 世紀の幕開けと共に報告されたのが、マグネシウム-ホウ素合金 MgB_2 の超伝導である。 MgB_2 は、合金系では最高の転移温度 (バルク材 $T_c = 39 K$) をもち、全てを輸入にたよるヘリウム (沸点 4 K) ではなく、安価な液体水素 (沸点 20 K) を用いて超伝導化できる。またレアアースを含む銅酸化物系超伝導体より軽量で、かつ薄膜テープ線材などへの加工も容易な合金系エコマテリアルである。このように MgB_2 超伝導体は、省エネの観点のみならず希少資源代替の面からも魅力的であるが、臨界電流密度 (J_c) が低いという欠点がある。 J_c の向上により、送電線や MRI 用超伝導マグネットへの実用に道が拓ける。

一般的な J_c の改善方法は結晶への欠損導入や元素置換によるドーピングである。しかし、Mg-B 二元系状態図において MgB_2 には固溶領域がない (図 1)。よって、平衡論に立脚した高温固相反応では MgB_2 へのドーピングが困難であり、 J_c 改善が期待できないことが問題点である。

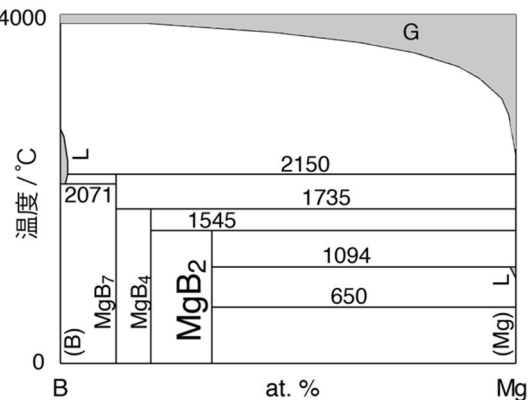


図 1 Mg-B 二元系状態図

2. 研究の目的

速度論に立脚した室温での電気化学的ドーピングに注目した。低温では速度論的な反応が進みやすくなり、準安定相が得られるためである。また、 MgB_2 は図 2 に示すように Li 二次電池のグラファイト負極に類似した構造をとる。

よって、グラファイト負極における層間 Li の脱離反応のように、 MgB_2 も図 2 のような層間 Mg の脱離、つまり正孔のドーピングができると予想した。加えて、このドーピング法によって処理された MgB_2 薄膜試料の超伝導特性 (T_c , J_c) を評価した。

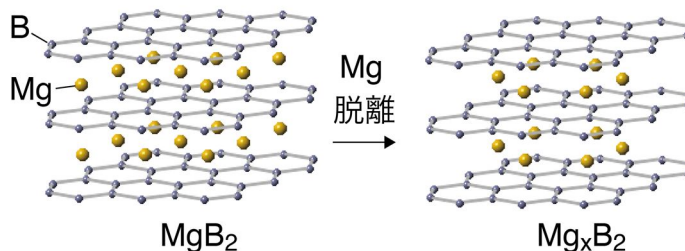


図 2 MgB_2 への電気化学的正孔ドーピングのイメージ

3. 研究の方法

Si 基板上に蒸着された MgB_2 薄膜を電極として用い、湿式処理による正孔ドーピング (Mg 脱離) を試みた。電解液としてエチルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液というグリニャール試薬を用いた。対極および参照極を金属 Mg リボンとした。処理は室温で、アルゴン雰囲気グローブボックス中にて行った。処理前後の試料の超伝導特性 (J_c , T_c) についても Quantum Design 社製 PPMS を用いて評価した。

4. 研究成果

図3に、酸化処理前後の MgB₂ 試料の 20 K における J_c 測定の結果を示す。2 T 以上の磁場領域で J_c が向上し、6 T では $0.8 \times 10^5 \text{ A cm}^{-2}$ から $1.8 \times 10^5 \text{ A cm}^{-2}$ と、約 2.3 倍に向上した。この数字は、実用されている Nb-Ti 合金 ($T_c = 10 \text{ K}$) の 4.2 K、6 T における $J_c = 2 \times 10^5 \text{ A cm}^{-2}$ に比肩する。現行の MgB₂ の課題は高磁場領域の J_c が低い点にあるため、この結果にはきわめて意義がある。

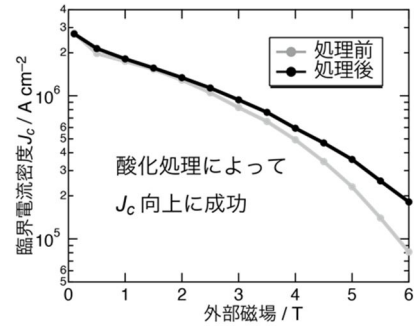


図3 MgB₂ の J_c 測定結果

図4に示す T_c にも、有意な改善が見られた。MgB₂ へのドーピングによるキャリア注入を意味する。しかし X 線回折パターンにおいては c 軸配向した MgB₂ の 001, 002 回折において、処理前後での回折角のシフトはわずかであった。したがってドーピング量もわずかであるが、裏を返せば、ドーピング条件を最適化し、より多くの Mg を脱離することで、さらなる J_c 向上につながるかもしれない。

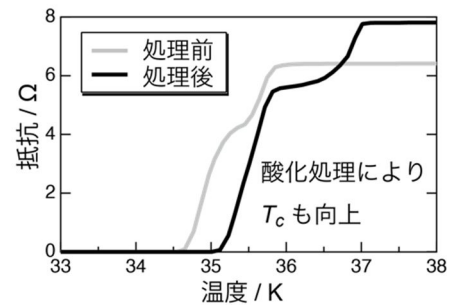


図4 MgB₂ の T_c 測定結果

以上の結果は、表面技術協会 第 140 回講演大会(福岡工大)で発表予定である【発表 14】。このほか、ソフト化学的ドーピング手法を探索する中で、新しいエーテル系非水系電解液を副次的に見いだすことができた。室温での Mg, Al 電析が可能なグライム系電解液の他に、クラウンエーテルを成分とする新規溶媒和イオン液体を見出した。すなわち、プロトン伝導性をもつヒドロニウム溶媒和イオン液体や、超酸化ラジカルを構成イオンとする超酸化物イオン液体を合成し、その基礎物性を明らかにした【論文 1-3; 発表 1-13】。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

【1】[Kitada Atsushi](#), Takeoka Shun, Kintsu Kohei, Fukami Kazuhiro, Saimura Masayuki, Nagata Takashi, Katahira Masato, Murase Kuniaki

A Hydronium Solvate Ionic Liquid: Facile Synthesis of Air-Stable Ionic Liquid with Strong Bronsted Acidity

Journal of The Electrochemical Society

巻 165

発行年 2018 年

最初と最後の頁 H121 ~ H127

掲載論文の DOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.0481803jes

査読 有

オープンアクセスとしている

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

【2】[Kitada Atsushi](#), Kintsu Kohei, Takeoka Shun, Fukami Kazuhiro, Saimura Masayuki, Nagata Takashi, Katahira Masato, Murase Kuniaki

A Hydronium Solvate Ionic Liquid: Ligand Exchange Conduction Driven by Labile Solvation

Journal of The Electrochemical Society

巻 165

発行年 2018年

最初と最後の頁 H496~H499

掲載論文の DOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.0971809jes

査読 有

オープンアクセスとしている

【3】[KITADA Atsushi](#), KANG Yuu, FUKAMI Kazuhiro, MURASE Kuniaki

Aging Variation of Magnesium Redox Properties in Ionic Liquid-Grignard Reagent Mixed

Electrolytes

Journal of The Surface Finishing Society of Japan

巻 70

発行年 2019年

最初と最後の頁 210~214

掲載論文の DOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4139/sfj.70.210

査読 有

オープンアクセスとしている

〔学会発表〕(計 14 件 うち招待講演 2 件 / うち国際学会 6 件)

[1] [A. Kitada](#), D. Ishikawa, K. Fukami, K. Murase

An Ionic Liquid State Composed of Superoxide Radical Anions and Crownether- Coordinated Potassium Cations

GDCh Electrochemistry2018, Ulm, Germany (国際学会)

2018年

[2] [Kitada Atsushi](#), Takeoka Shun, Kintsu Kohei, Fukami Kazuhiro, Saimura Masayuki, Nagata Takashi, Katahira Masato, Murase Kuniaki

A Hydronium Solvate Ionic Liquid: Observation of Strong Bronsted Acidity and Ligand Exchange Conduction

APCIL-6, Yonago, Japan (国際学会)

2018年

[3] [Atsushi Kitada](#)

A Hydronium Solvate Ionic Liquid with Strong Bronsted Acidity and Hopping Conduction

EMN Lyon Meeting 2018, Lyon, France (招待講演)(国際学会)

2018年

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

[4]北田 敦

グライム系電解液からの室温金属電析

電気鍍金研究会 (招待講演)

2018年

[5]○土田直輝、北田 敦、豊田智史、深見 一弘、邑瀬 邦明

濃厚 HTf₂N 水溶液中のイオン性

電気化学会第 86 回大会京都大学吉田キャンパス

2019年

[6]○Naoki Tsuchida, Atsushi Kitada, Satoshi Toyoda, Kazuhiro Fukami, and Kuniaki Murase

Physicochemical Properties and Hydration Structure of Concentrated HTf₂N Aqueous Solution

APCIL-6, Yonago, Japan (国際学会)

2018年

[7]○土田直輝、北田 敦、豊田智史、深見 一弘、邑瀬 邦明

濃厚 HTf₂N 水溶液の物性と水和構造

イオン液体研究会第 9 回イオン液体討論会米子コンベンションセンター

2018年

[8] Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, Masayuki Saimura, Takashi Nagata, Masato Katahira

Hopping Conduction in A Hydronium Solvate Ionic Liquid

The 9th International Symposium of Advanced Energy Science, Uji, Japan (国際学会)

2018年

[9] Yukiya Kato, Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, and Kuniaki Murase

Room Temperature Electrodeposition of Flat and Smooth Aluminum Layers from AlCl₃/diglyme Baths

ISE 69th Annual Meeting of ISE, Bologna, Italy (国際学会)

2018年

[10]北田 敦, 加藤有紀也, 深見一弘, 邑瀬邦明

グライム系電解液からの室温アルミニウム電析における平滑性改善

表面技術協会第 137 回講演大会芝浦工業大学豊洲キャンパス

2018年

[11]○張 澤磊, 北田 敦, 深見一弘, 清水雅裕, 新井 進, 姚 正軍, 邑瀬邦明

Electrodeposition of Al-MWCNTs composites from AlCl₃-Diglyme solution

表面技術協会第 137 回講演大会芝浦工業大学豊洲キャンパス

2018年

[12]北田 敦, 石川大祐, 深見一弘, 邑瀬邦明

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

クラウンエーテル-超酸化カリウム等比混合物における超酸化物イオン液体状態
イオン液体討論会第 8 回イオン液体討論会東京農工大学小金井キャンパス
2018 年

[13]北田 敦、近都康平、竹岡 駿、深見一弘、才村正幸、永田 崇、片平正人、邑瀬邦明
ヒドロニウム溶媒和イオン液体におけるホッピング伝導
イオン液体討論会第 8 回イオン液体討論会東京農工大学小金井キャンパス
2018 年

[14] (発表予定)

○森 崇裕、北田 敦、深見一弘、土井俊哉、邑瀬邦明
MgB₂ 薄膜の湿式処理による超伝導特性改善
表面技術協会第 140 回講演大会福岡工業大学
2019 年

〔その他〕

研究成果公開ホームページ

<https://researchmap.jp/kitada.atsushi1985/>

<http://www.echem.mtl.kyoto-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

森 崇裕, MORI Takahiro

近都康平, KINTSU Kohei

竹岡 駿, TAKEOKA Shun

土田直輝, TSUCHIDA Naoki

張 澤磊, ZHANG Zelei

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。