

研究成果報告書

研 究 題 目		省エネルギーかつ高効率な小型発電機への応用を 目指した高性能高温超電導材料の開発	実 施 年 度 平成 29 年度
代 表 研 究 者	所 属	米子工業高等専門学校 電気情報工学科	
	氏 名	田 中 博 美 印	

1. 研究の目的・背景

【研究の学術的背景・特色】

近年、環境対策の一環としてマイクロ風力発電をはじめとする小型発電機に注目が集まっている。しかしながら、これらは発電効率が極端に悪く、また小型が故に安定性も低い。そのため、発電機側の省エネルギー化および高効率化が必要となっている。

このような背景の下、超省エネルギーかつ高効率な小型発電機の実現に向けて高温超電導体の応用に期待が集まっている。高温超電導体は、エネルギー損失無しで大電流を流せるため、超省エネルギーで且つ高効率な電機子を作製できる。

高温超電導体としては、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (Bi 系)が実用上のメリットを多く有している。例えば「レアアースが不要」「化学的安定性が高い」などである。しかしながら、Bi 系高温超電導体は流せる電流の上限である臨界電流密度(J_c)が外場印加角度に対して高い異方性(γ)を有することが問題になっている。そこで、Bi 系高温超電導体の J_c 異方性(γ)を改善するための研究を行う。

【研究の目的】

本研究では特に、Bi 系高温超電導体が“本来持つ J_c ”の向上を目的とする。“本来持つ J_c ”とは、結晶粒界を含まない領域での J_c 特性であり、いわゆる“粒内 J_c ”のことである。この粒内 J_c についての厳密な知見を得るためには、単結晶を用いた実験が必要である。そこで、我々はウィスカーに着目した。

ウィスカーは完全結晶として知られており、 J_c 特性が粒界の影響を受けない。そのため粒内 J_c に関する研究対象としては最適である。粒内 J_c の増大は、高温超電導線材の最小構成単位である単結晶粒の J_c 増大とイコールであり線材 J_c の改善に大きく寄与できる。従って、本研究で得られた知見を Bi 系超電導線材作製に応用することで、高温超電導体の実用化を一層促進できる。

粒内 J_c の異方性パラメータ(γ)を改善する手法としては、Bi 系超電導体において、磁束の捕捉力が弱い c 軸平行方向に構造歪を導入する。具体的にはイオン半径が大きく異なる Mg を添加して構造歪を誘起する。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

《研究成果》

本研究で、Mg 添加法を用いて Bi 系高温超電導ウィスカー（以後、Mg 添加ウィスカーと呼ぶ）中の構造歪の量を制御し、 J_c 異方性(γ)の改善を試みた。

図 1 に Mg 添加ウィスカー（ab 面）の EDX マッピング結果を示す。なお、図中の黒点は添加された Mg 粒子の位置を示している。図より、Mg 添加ウィスカー（図 1(b)、(c)）には実際に Mg が添加されていることが分かる。また、Mg 添加量の定量的な評価を行った結果、アニール温度 400℃、800℃それぞれの時に 4.3at%、9.2at%であった。

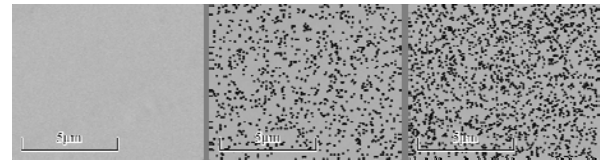
図 2 に Mg 添加ウィスカーにおける J_c - θ 特性を示す(外部磁場: $H = 0.5T$)。図より、アニール温度を 400℃とした Mg 添加ウィスカーでは as-grown ウィスカーに比べ $H//c$ ($\theta = 0, 180^\circ$) における J_c が増大している。特に、アニール温度を 400℃とした Mg 添加ウィスカーにおいて J_c 異方性が顕著に改善されている。この時、異方性パラメータは $\gamma = 1.89$ と as-grown の約 85%改善されていることが明らかとなった。

《考察》

Mg 不純物の添加量が 4.3at%の時、 J_c 異方性 γ が最も改善される。一方で、添加量を 9.4 at%まで増加させると、得られる Bi 系超電導ウィスカーの γ が劣化することが明らかとなった。これは、Mg 添加量 9.4 at%の処理では Mg を熱拡散させる加熱温度が 800℃と高く、Bi 系高温超電導ウィスカーの一部が熱分解してしまったためであると考えられる。従って、 γ を改善した Bi 系高温超電導ウィスカーを作製するために最適な加熱処理温度は現状では 400℃であり、その時の Mg 添加量は 4.3at%である。

《目標達成度》

申請時の計画に対する達成度は 70%程度である。これは、計画していた Mg 添加による J_c 異方性の改善を概ね実現できたためである。また、 J_c 値の改善にも成功した。一方で、Mg 添加時における加熱処理温度の一層の低減等、未解決の問題があり、今後も引き続き検討が必要である。以上のことから、達成度は 70%程度であると考えられる。



(a) as-grown (b) 400℃ (c) 800℃

図 1 Mg 超伝導添加ウィスカー(ab 面)の EDX マッピング結果（黒点：Mg 粒子）

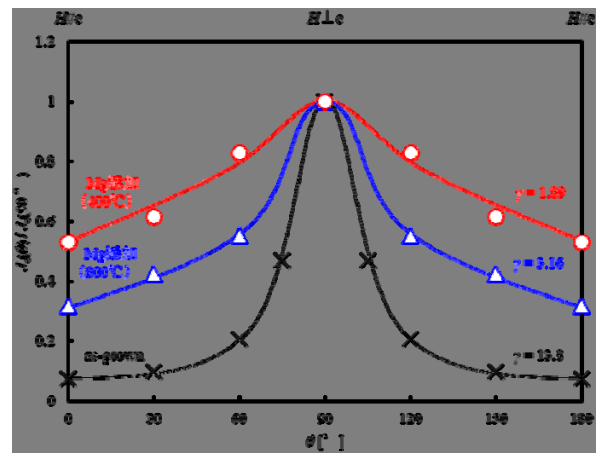


図 2 Mg 添加した Bi 系高温超伝導ウィスカーの J_c - θ 特性 ($H = 0.5T$)

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

	計画	実績	(単位：千円)
設備備品費	100	27	
消耗品費	150	293	
・ 試薬	70	36	
・ 試薬以外	80	272	
旅 費	100	31	
その他	50	49	
計	400	400	

(※) 研究を進める過程で、試料の電極形成時における接触抵抗を一層低減する必要ができた。そこで、金属蒸着装置内の真空度を改善するための消耗部品を、設備備品費および旅費の一部を充てることで導入した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では Bi 系高温超電導体の粒内 J_c の異方性(γ)を改善する方法について検討した。その結果、Mg 添加量を ~ 9.4 at%の範囲において制御することで γ を自由に変更可能になった。また、本手法の確立に伴い、 γ を従来比で約 85%改善することに成功した。

また、作製した Bi 系高温超電導体の高 J_c 化も実現できたことから、超電導小型発電機および限流器等への応用が可能となった。

今後は、開発した高 J_c -高温超電導材料と金属導線とを複合化や、高温超電導線材間の接合部分への利用を試みる。これにより、マイクロ風力発電をはじめとする小型発電機・限流器および送電線の省エネルギー化に貢献でき、エネルギー分野において幅広い実用化が見込める。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

<原著論文>（査読有）

1. Dai Oikawa, **Hiromi Tanaka**, K. Tsuzuki, H. Andoh, T. Sugiura and T. Tsukamoto;
“Experimental Evaluation of Self-heating Effect in Intrinsic Josephson Junctions using Pulse Current Measurement” : IEEE Trans. Appl. Supercond., (accepted).
2. Masashi Tanaka, Masanori Nagao, Ryo Matsumoto, Noriyuki Kataoka, Ikuo Ueta, **Hiromi Tanaka**, Satoshi Watauchi, Isao Tanaka, and Yoshihiko Takano
“Superconductivity and its Enhancement under High Pressure in “F-free” Single Crystals of CeOBiS₂” : Journal of Alloys and Compounds, **722** (2017) 467–473.
3. Yoshihiro Irie, Yujiro Maruo, Noriyuki Kataoka, **Hiromi Tanaka**, Kentaro Kinoshita, and Satoru Kishida;
“AFM and XPS study from surfaces of native oxide/Al-metal” : Procedia Engineering, (accepted).
4. Tuguhiro Tago, Noriyuki Kataoka, **Hiromi Tanaka**, Kunio Ichino, Kentaro Kinoshita, and Satoru Kishida;
“XPS Study from a Clean Surface of Al₂O₃ Single Crystals” : Procedia Engineering, (accepted).
5. Aichi Yamashita, Osamu Ogiso, Ryo Matsumoto, Masashi Tanaka, Hiroshi Hara, **Hiromi Tanaka**, Hiroyuki Takeya, Chul-Ho Lee, Yoshihiko Takano; “Influence of Oxidation in Starting Material Sn on Electric Transport Properties of SnSe Single Crystals”: Journal of the Physical Society of Japan, Short Note (accepted).

<学会発表>

1. Masashi Seki, Noriyuki Kataoka, **Hiromi Tanaka**;
“Scratching Effects on Chemical Bond Nature and Molar Structure of oil repellent fluorine-based film Estimated by XPS and THz Spectroscopy” : The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), (2017) .
Oct.22-26, 2017, Tsukuba International Congress Center (Tsukuba, Japan)
2. Satoru Kishida, **Hiromi Tanaka**, and Kentarou Kinoshita;
“Surface Analysis of Metals/Superconducting Oxides for Electronic Devices”: 4th Annual World Congress of Smart Materials-2018 (WCSM-2018), (Osaka, Japan);
3. **Hiromi Tanaka**, Kenta Tanaka, Hideki Yoshikawa, and Satoru Kishida;
“Novel Method to Fabricate Intrinsic Josephson Junction Using Water-treatment Process” :
International Conference on Materials for Advanced Technologies, Symposium 2017, Suntec city, Singapore, Jun. 18-24, 2017.

4. **Hiromi Tanaka**, Seiya Tanaka, Noriyuki Kataoka, Ryo Matsumoto, and Satoru Kishida;
“Simple Method to Fabricate Ultra-high Sensitive Magnetic Sensor by Using Water-treatment Process” : International Union of Materials Research Society-International Conference on Advanced Materials 2017 (IUMRS-ICAM2017), Abstracts, (2017).Aug. 27-Sept.1, 2017, Kyoto Univ. (Kyoto, Japan)

5. **Hiromi Tanaka**, K. Tanaka, R. Matsumoto, and S. Kishida;
“Simple Method to Fabricate Intrinsic Josephson Junction Device by Using Water-treatment Process” : 13th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS2017), Abstracts, (2017). Sep. 16-21, 2017, the International Conference Centre of Geneva (Geneva, Switzerland)

6. **Hiromi Tanaka**, Kenta Tanaka, Hideki Yoshikawa, and Satoru Kishida;
“Novel Method to Fabricate Intrinsic Josephson Junction Using Water-treatment Process” : International Union of Materials Research Society-International Conference in Asia 2017 (IUMRS-ICA2017), Abstracts, (2017).Nov. 4-10, 2017, Taipei World Trade Center Nangang (Taipei, Taiwan)

7. Ryo Matsumoto, Aichi Yamashita, Hiroshi Hara, Tetsuo Irifune, **Hiromi Tanaka**, Hiroyuki Takeya, Yoshihiko Takano;
“Diamond Anvil Cell with Boron-doped Diamond Electrodes and Undoped Diamond Insulating Layer” : 30th International Symposium on Superconductivity, Abstracts, 30 (2017) PCP2-8. Dec.13-15, 2017, Iino Hall and Conference Center, Tokyo, Japan

8. Ryo Matsumoto, Hirotugu Iwata, Aichi Yamashita, Hiroshi Hara, Gen Nishijima, **Hiromi Tanaka**, Masashi Tanaka, Hiroyuki Takeya, Yoshihiko Takano;
“Superconducting Joints Using Bi-added PbSn Solders”: 30th International Symposium on Superconductivity, Abstracts, 30 (2017) WBP5-4. Dec.13-15, 2017, Iino Hall and Conference Center, Tokyo, Japan

9. Ryo Matsumoto, Aichi Yamashita, Hiroshi Hara, **Hiromi Tanaka**, Hiroyuki Takeya, Yoshihiko Takano;
“Diamond anvil cell with B-doped diamond electrodes” : Tsukuba Global Science Week 2017 (TGSW2017), (2017). Sept.20-22, 2017, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, Japan

＜受賞＞

1. 平成 29 年度 応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会発表奨励賞
2. 平成 29 年度 応用物理学会講演奨励賞 (2017 年秋季 第 78 回応用物理学会学術講演会)
3. 平成 29 年度 Best Poster Award (第 65 回応用物理学関係連合講演会)
4. 平成 29 年度 第 7 回サイエンス・インカレ サイエンスインカレ奨励賞
5. 平成 29 年度 第 7 回サイエンス・インカレ 審査員特別賞
6. 平成 29 年度 第 7 回サイエンス・インカレ エア・リキッド賞