

材料技術戦略論

本日の内容

- ・超電導材料開発は、これまでどう進んできたか？
- ・超電導材料開発は、これからどう進んでいくのか？

2017



Yoshikazu SUZUKI

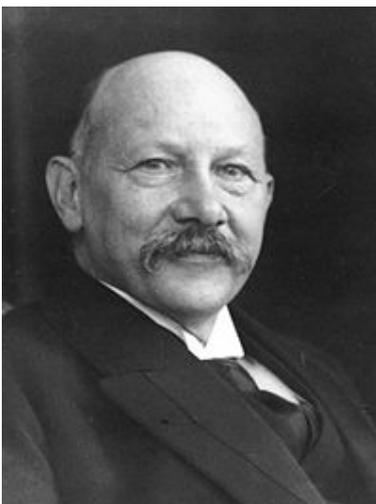
数理物質科学研究科
物性・分子工学専攻
准教授 鈴木 義和

suzuki@ims.tsukuba.ac.jp

1

Heike Kamerlingh Onnes (ヘイケ・カマリン・オンネス)

日本語表記はさまざま



オランダの物理学者(1853-1926)

- ・1894年 ライデン大学に低温物理学研究所を設立
- ・1908年 ヘリウムを0.9Kまで冷却し、液化に初めて成功！

まさに、低温物理学の先駆者

- ・1911年 4.2 Kで水銀の電気抵抗が0になることを発見。
超伝導現象の発見！
- ・1913年 ノーベル物理学賞 (低温物理学への貢献)

…また、「エンタルピー」の名づけ親でもある。

<https://www.youtube.com/watch?v=JjO48b210KU>

この発見以降、世界で
⇒元素単体の超伝導体
⇒ニオブ・チタンのような合金系超伝導体
⇒ニオブ・スズのような金属間化合物系超伝導体
⇒酸化物超伝導体、硫化物超伝導体
⇒有機物超伝導体
といったように、発見、開発の歴史が続いていく。

以後は、応用中心の
話になりますので、主に
「超電導」の用語を使用します。

超電導応用における工学的な立場からの要請

- (1) 用途に応じて任意の形状に加工できる物質であること
- (2) 大気圧で合成でき、かつ安定な物質であること
- (3) 実用的な大気圧の冷媒中で超電導であること
- (4) 任意の磁場中で銅、アルミニウムなどの常電導体よりも高い電流密度であること

特に、(1)と(3)の要件は、超電導物質の本質的な物性値と関連しており、多くの超電導物質が利用できないことが多い。



超電導体は、容易に線状体や薄膜に加工でき、臨界温度が実用的な冷媒の1気圧における沸点以上であることが望ましい。

(4.2 Kの液体ヘリウム、20.1 Kの液体水素、77.3 Kの液体窒素)

* 最近では、冷凍機技術の発達によりこの制約は緩くなっているが、やはりエネルギー効率の観点上から重要である

1990年代は、ニオブ、ニオブ・チタン合金、ニオブ・スズ化合物に実質上限定されていた。

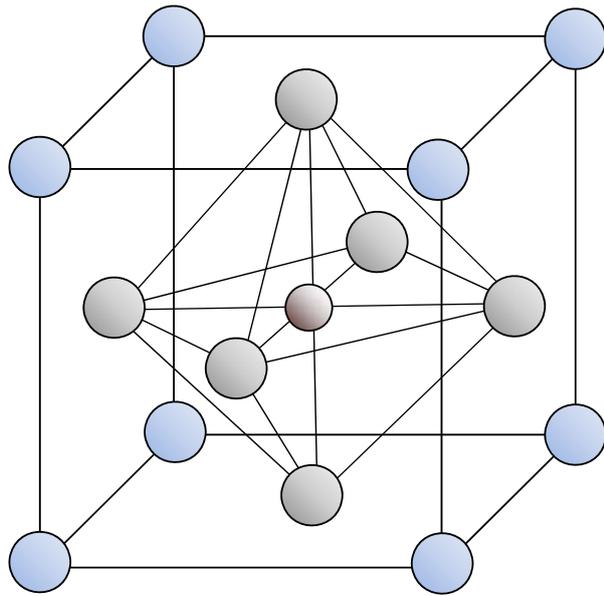
超電導フィーバー以前の酸化物超電導体

物質系	臨界温度	構造	発見年
$\text{SrTiO}_{3-\delta}$	0.2~0.4	ペロブスカイト	1964
TiO	2.3	NaCl	1964
NbO	1.25	NaCl	1964
M_xWO_3	6.7	ブロンズ	1964
$\text{Ag}_7\text{O}_6^+\text{X}^-$ (X= NO_3^- , F^- , BF_4^-)	1.04	クラスレート	1966
$\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$	13.7	スピネル	1973
$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (BPBO)	13	ペロブスカイト	1975
Nbドーピング $\text{SrTiO}_{3-\delta}$	0.7	ペロブスカイト	1980

当時、金属系の最高温度は、ニオブ・ゲルマニウム系の23 K
酸化物系の最高温度は、バリウム・鉛・ビスマス系の13 Kだった。

それでも、ペロブスカイト構造には、何かありそうだ！

ペロブスカイト構造には、何かありそうだ！



- Aサイト
- Bサイト
- Xサイト(OやFなど)

機能性の宝庫 ペロブスカイト構造
(固体物理の人はペロブスカイトと書く人が多い)

色々な表記法がありますが、左の図では、Bサイトを中心に酸素イオンが正八面体を、その周囲にAサイト元素が立方体をつくるように配置した、B-タイプ単位格子で表記しています。

(A-サイトを中心に描くA-タイプ単位格子もあります)

実際の物質では、この理想的な構造から歪むことも多く、様々な機能が発現します。

B-タイプ単位格子の方が多少描きやすく、また、**Bサイトの変位を表現しやすい**、というメリットもあります。

Yoshikazu SUZUKI

5

BPBO ($\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$) からつながる **新高温超電導体の発見**

- ・ BPBO: 立方晶ペロブスカイト構造
- ・ 中心部の原子がすべて鉛の場合は超電導を示さず、鉛原子をビスマス原子に25%ほど置換すると最高の臨界温度を示す。
- ・ 35%付近から再び絶縁体へと転移する。
- ・ 従来の超電導体に比べて、キャリア濃度が2, 3桁低い。

⇒ 後の酸化物高温超電導体発見への大きな手がかりとなる。

ベドノルツとミュラー (IBMチューリッヒ研究所) による新超電導物質の発見へ

ミュラー: 1980年代より、探索開始。1983年に、**「超電導物質探索指針」**を打ち立てる

- (1) ペロブスカイト型酸化物内での探索
- (2) ヤンテラーおよび非ヤンテラー効果元素混在化によるポーラロン形成 (電子と格子の相互作用に着目)
- (3) 金属-絶縁体転移近傍物質の探索

1986年1月

⇒ $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (臨界温度35K) の発見 ⇒ 超電導フィーバーへ



(なお、発見当初は別の組成式が考えられていた)

1986年1月に35KのLBCO発見、翌年ノーベル賞受賞！



Johannes Georg **Bednorz**
(born May 16, 1950)

共沈法で、ガンガン粉末合成。
ガンガン電気抵抗を測定

http://en.wikipedia.org/wiki/Georg_Bednorz



Karl Alexander **Müller** (born April 20, 1927)

理論が得意！ 実験家のベドノルツを
リクルート。

In 1987, Bednorz and Müller were jointly awarded the Nobel Prize in Physics "for their important break-through in the discovery of superconductivity in ceramic materials"

Yoshikazu SUZUKI

7

「酸化物超伝導体の先駆的研究」 田中昭二先生

応用物理学会 2002年業績賞 <http://www.jsap.or.jp/activities/award/outstanding/prizewinner2002.html>



1927年 神奈川県生まれ
1959～61年 文部省在外研究員として米国パ
テュー大学留学
1961年 東京大学より工学博士学位授与
1968年 東京大学工学部教授(1988年退官)
1988年 東海大学理学部物理学科教授
(1993年退職)
1988年～ (財)国際超伝導産業技術研究セン
ター副理事長
超電導工学研究所所長
1988年～ 東京大学名誉教授
1988年 超伝導世界会議における技術成果
賞
日本セラミックス大賞受賞
1990年 紫綬褒章受章
1999年 勲三等旭日中綬章受章
1999年 パデュー大名誉理学博士学位授与
(2011年11月11日没)

20世紀初頭に発見された超伝導現象は、エネルギー革命につながるさまざまな応用の可能性を秘めているが、1970年代までは絶対温度20数K以下の極低温の世界でしか起こらない現象であった。**田中昭二氏は、1975年より、それまでの金属系超伝導体の臨界温度の限界を超え得る物質として、世界でも研究例があまりないBa-Pb-Bi-Oなど酸化物超伝導体にいち早く注目し、その研究に取り組んだ。**酸化物超伝導体には、絶縁体の母物質にキャリアをドーピングすることにより超伝導現象が発現するなど、氏がそれ以前に長年取り組んできた半導体材料とある意味で類似の性質があることなどを明らかにすると共に、国内で酸化物超伝導材料研究の新領域を築き、その後の高温超伝導体研究で日本が世界をリードする基盤を作った。

1986年にBednorzとMullerが、LaBaCuO系酸化物において低温での電気抵抗の異常な低下を観察し、超伝導体としての可能性を指摘した直後には、この酸化物が真に電気抵抗のゼロとマイスナー効果を示すことを見出すとともに、その組成や結晶構造を解明し、 $(\text{LaBa})_2\text{CuO}_4$ が真の高温超伝導体であることを、JJAPを通して世界に広く発信した。この研究は、BednorzとMullerの観測が、重要な発見であることを確定したものであり、その後の高温超伝導体の発展に極めて重要な役割を果たした。当時、氏の研究グループによる論文を発端として刊行されたJJAP高温超伝導特集号は、世界から大きな注目を集めることになった。またこの時、氏が提唱した**新規物質の超伝導性に関する厳格な判断基準は、「田中クライテリオン」として、世界の基準になっている。**その後、酸化物系物質は、超伝導性に留まらず強誘電体や磁性材料など多様な展開を示しているが、氏の先駆的な研究は、これらの発展の基礎を築く上でも大きな貢献をなした。また、田中氏は高温超伝導体の社会での活用を目指した実用化研究でも先見的な指導力を発揮し、国内の産・官・学の多くのプロジェクトや委員会を通し、研究者・技術者の育成と超伝導産業の新領域の開拓に大きく寄与してきており、最近の超伝導バルク磁石を用いた水浄化装置、高温超伝導線材を用いた結晶引き上げ装置およびリニア用のマグネットの開発などにすでに一部結実しつつある。さらに、バルク磁石、線材、電子デバイスなどの超伝導応用分野における国際的な指導者としても卓越した貢献をなしている。これらの業績は、応用物理学会業績賞にまことにふさわしい。

8

田中クライテリア

超電導フィーバーで生まれた数多くの研究報告の中には、再現性に乏しく(正直なところ怪しい)報告があったのも残念ながら事実

…USO(未確認超電導物体)と呼ばれるものも現れる

この憂慮すべき状況を受け、当時、東京大学教授であった、田中昭二氏は、「新超電導物質は次の基準を同時に満たすものとする」、と定義した。(田中クライテリア)

- (1) 電気抵抗が十分小さいこと
- (2) マイスナー効果(完全反磁性)を示すこと
 - …超電導材料中の磁束が排除される
- (3) 物質が同定され、その結晶構造が明らかにされていること
- (4) 再現性が良く、第三者が確認できること

出典: 田中靖三「酸化物超電導体とその応用」(産業図書1993) Yoshikazu SUZUKI

9

現在も続く物質探索

酸化物高温超電導体の臨界温度については、飽和状態か？

- ・1993年の $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ の135 Kで頭打ち
 - ⇒ 31万気圧をかけることで、164 K (高圧下の最高記録)
 - フッ素ドーピングで138 K (常圧下の最高記録)
- ・イットリウム系ではすでに数百メートルの線材が製造可能となり、HTSのTc改善よりも、コストダウンを目指した実用化導体の製造法開発にフェーズが移行

液体窒素温度までは至らないものの、線材化しやすい金属系の発見が続く

MgB₂系の発見 39 K (青山学院大 秋光ら、2000年)

- ⇒ ・冷凍機で実現できる20Kで使用可能
- ・銀シースが必要なHTSに比べて安価、高強度
- ・臨界電流密度が高い



鉄系超電導体 (東工大 細野ら、2008年)



AFe₂As₂ (A: アルカリ金属・アルカリ土類金属)

AFeAs など

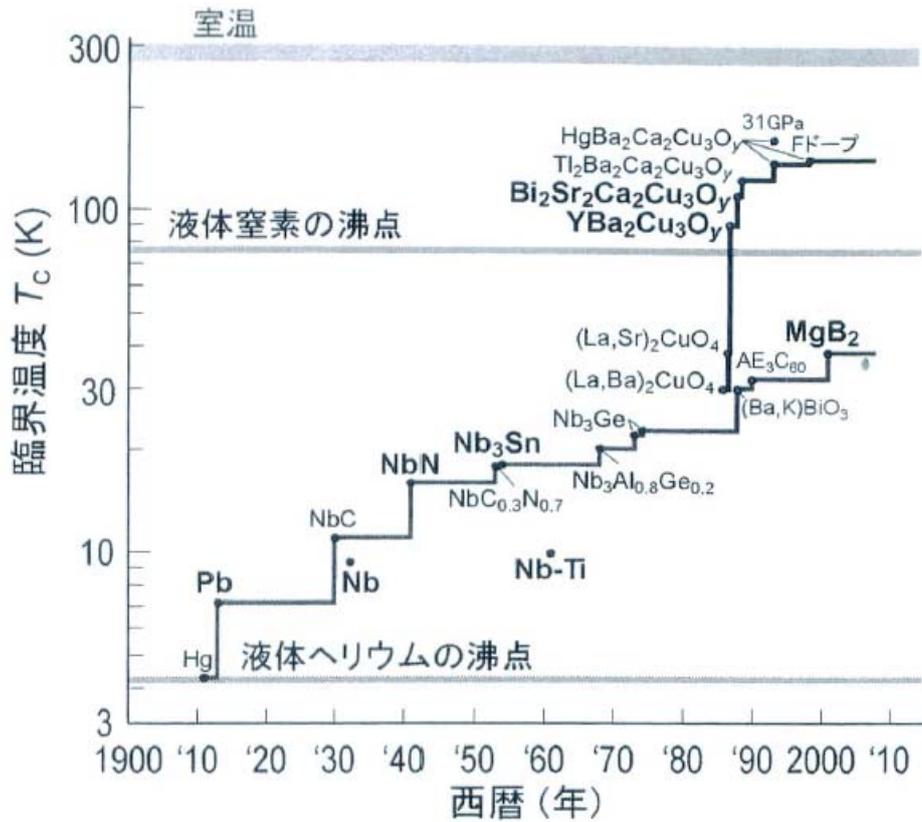
従来、超電導体には成り得ないと考えられていた鉄系での超電導の発見

鉄ニクタイト系高温超伝導体

参考: 超電導の応用最新技術(シーエムシー出版、2008年) Yoshikazu SUZUKI

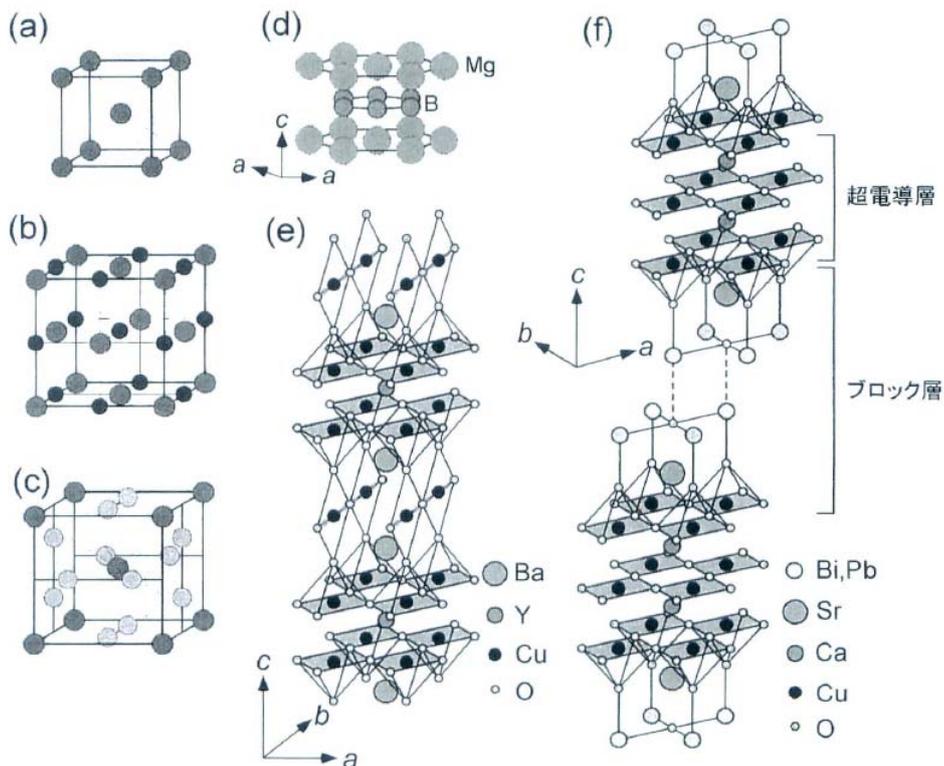
10

超電導臨界温度の最高記録の変遷



出典：超電導の応用最新技術(シーエムシー出版、2008年) Yoshikazu SUZUKI

代表的な超電導物質の結晶構造

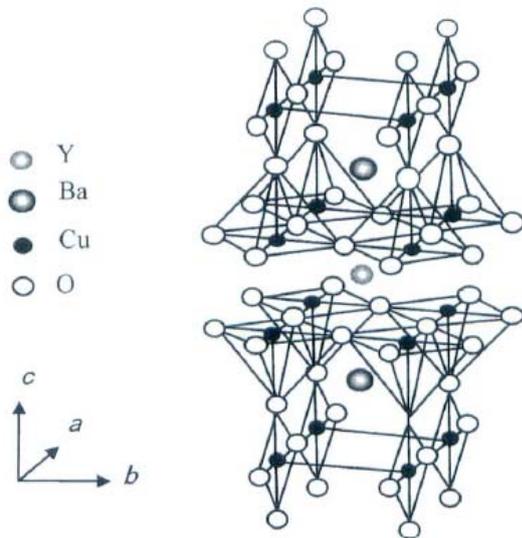


(a) 体心立方構造[Nb, Nb-Ti], (b) Bi型(岩塩型)構造[NbN], (c) A15型構造[Nb₃Sn], (d) MgB₂, (e) YBa₂Cu₃O₇(Y123系超電導体), (f) (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀(Bi系2223超電導体)

出典：超電導の応用最新技術(シーエムシー出版、2008年) Yoshikazu SUZUKI

Y系超伝導体

La-Ba-Cu-O系で始まった高温超伝導開発競争(フィーバー)で、最初に臨界温度が液体窒素温度(77 K)を超えたのがY-Ba-Cu-O(YBCO)系であり、1987年にChuraにより発見されている。Tcは93 Kである。(← 物理学実験で測定しましたね)



基本的にはペロブスカイト型銅系酸化物であり、中心にY原子があり、その上下面にCu₂O面がある。その外側には、Ba原子とCu-Oチェーンと呼ばれるCuとO原子のつながりがある。

化学式は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ で表される

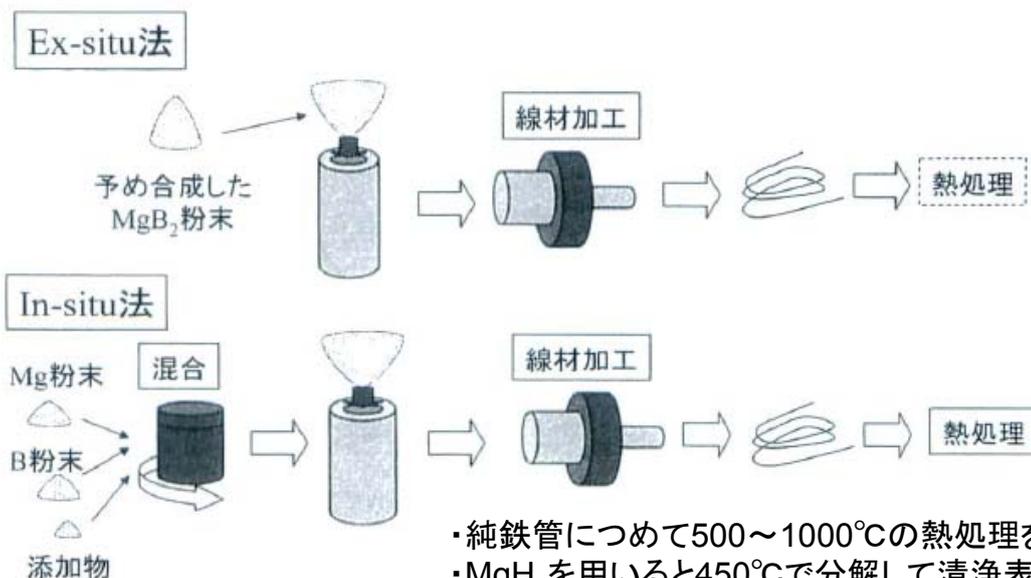
Baはペロブスカイト構造におけるA位置を占めて12個の酸素原子に囲まれているが、そのうちの2個はほとんど欠けているので、**実質的には10配位**となる。
Yは8個の酸素原子によって、立方体的に囲まれている。

出典: 超電導の応用最新技術(シーエムシー出版、2008年)
ファインセラミックスの結晶化学 第3版(アグネ、2010) Yoshikazu SUZUKI

線材応用: MgB₂系

PIT(Powder-in-tube)法によるMgB₂の線材化

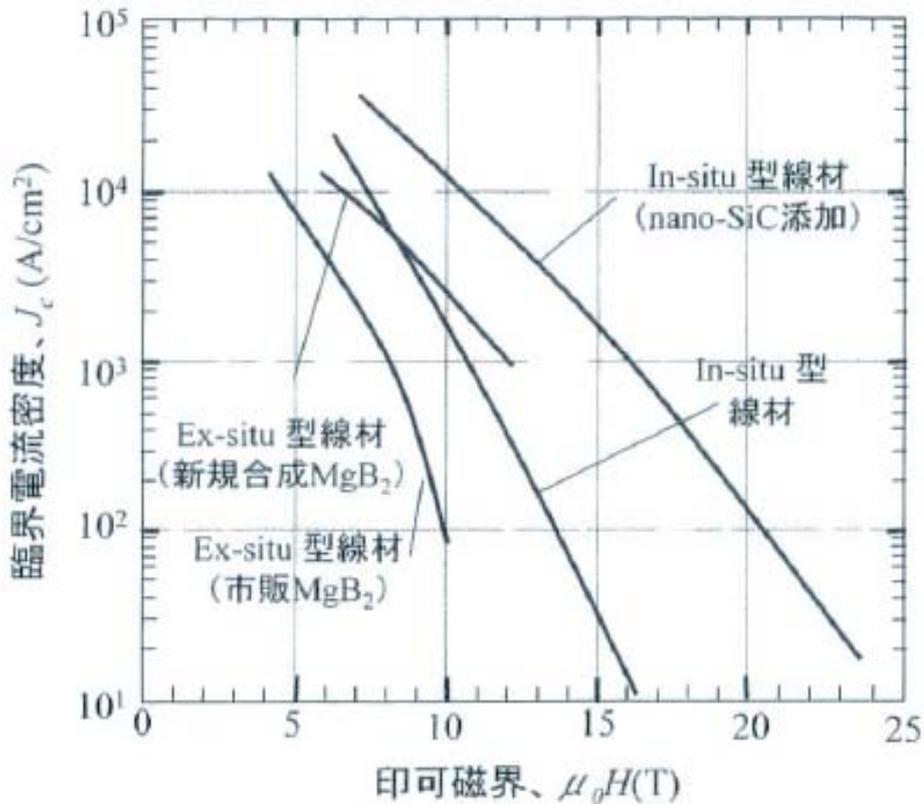
現在、最も多く研究されており、粉末を金属管に詰めて加工する。



- ・純鉄管につめて500~1000°Cの熱処理を行う
- ・MgH₂を用いると450°Cで分解して清浄表面を有するMgになるため反応性が向上し、緻密体が得やすくなり、性能が改善される。

出典: 超電導の応用最新技術(シーエムシー出版、2008年) Yoshikazu SUZUKI

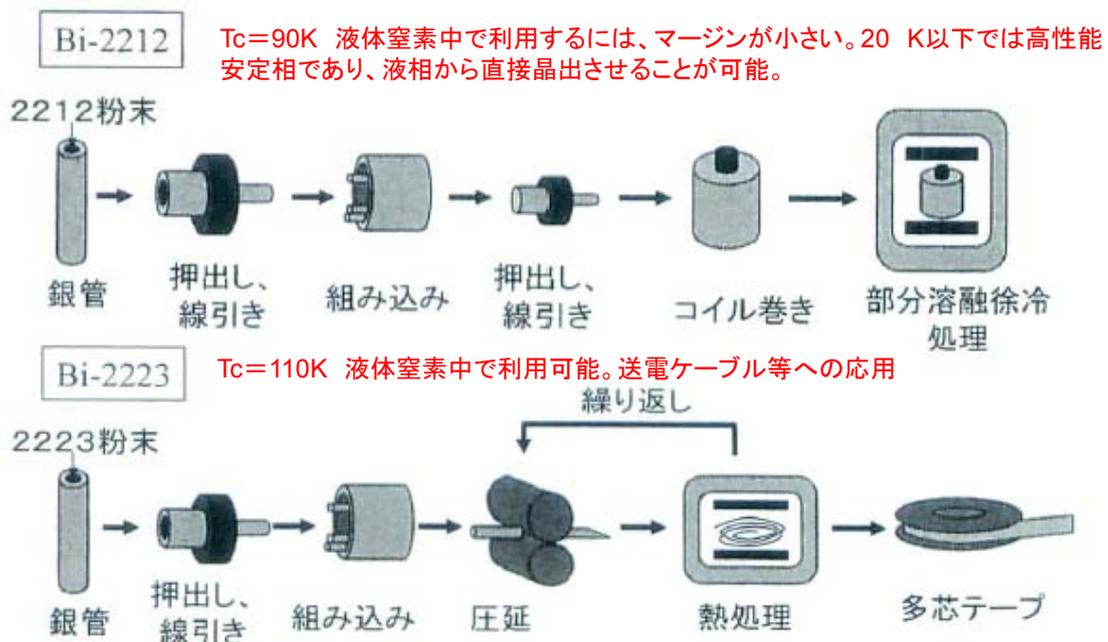
線材応用: MgB₂系



出典: 超電導の応用最新技術(シーエムシー出版、2008年) Yoshikazu SUZUKI

15

線材応用: ビスマス系



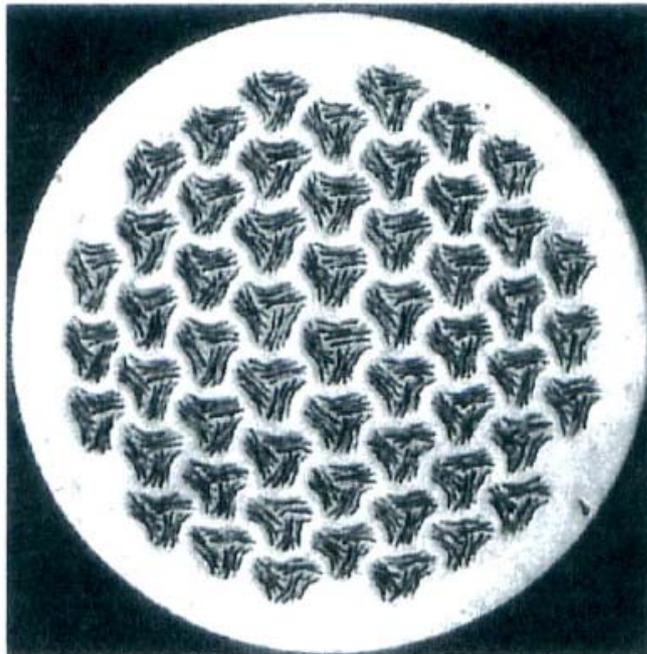
ビスマス系酸化物高温超電導体でも、PIT法が用いられる。銀管を用いて、線引・圧延処理を行うことで板状結晶の結晶粒が配向し、特性が改善される。

出典: 超電導の応用最新技術(シーエムシー出版、2008年) Yoshikazu SUZUKI

16

実用化される線材

テープを丸線に組み込んで、実用性を改善。写真は、Rotation-Symmetric Arranged Tape



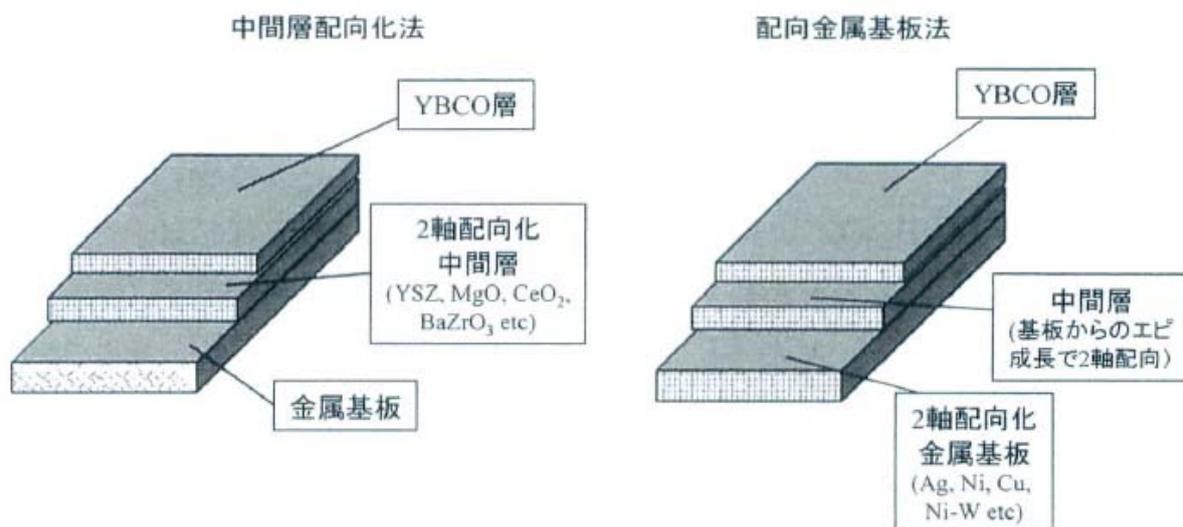
ROSAT 法によって作製した Bi-2212 線材の断面写真(日立製作所)

出典： 超電導の応用最新技術(シーエムシー出版、2008年) Yoshikazu SUZUKI

17

線材応用： イットリウム系

粒子間結合が弱いため、面内(2軸)配向させたテープ材を用いる。現在、キロメートル級のテープが開発されている。



出典： 超電導の応用最新技術(シーエムシー出版、2008年) Yoshikazu SUZUKI

18

高温超電導 電力ケーブルプロジェクト

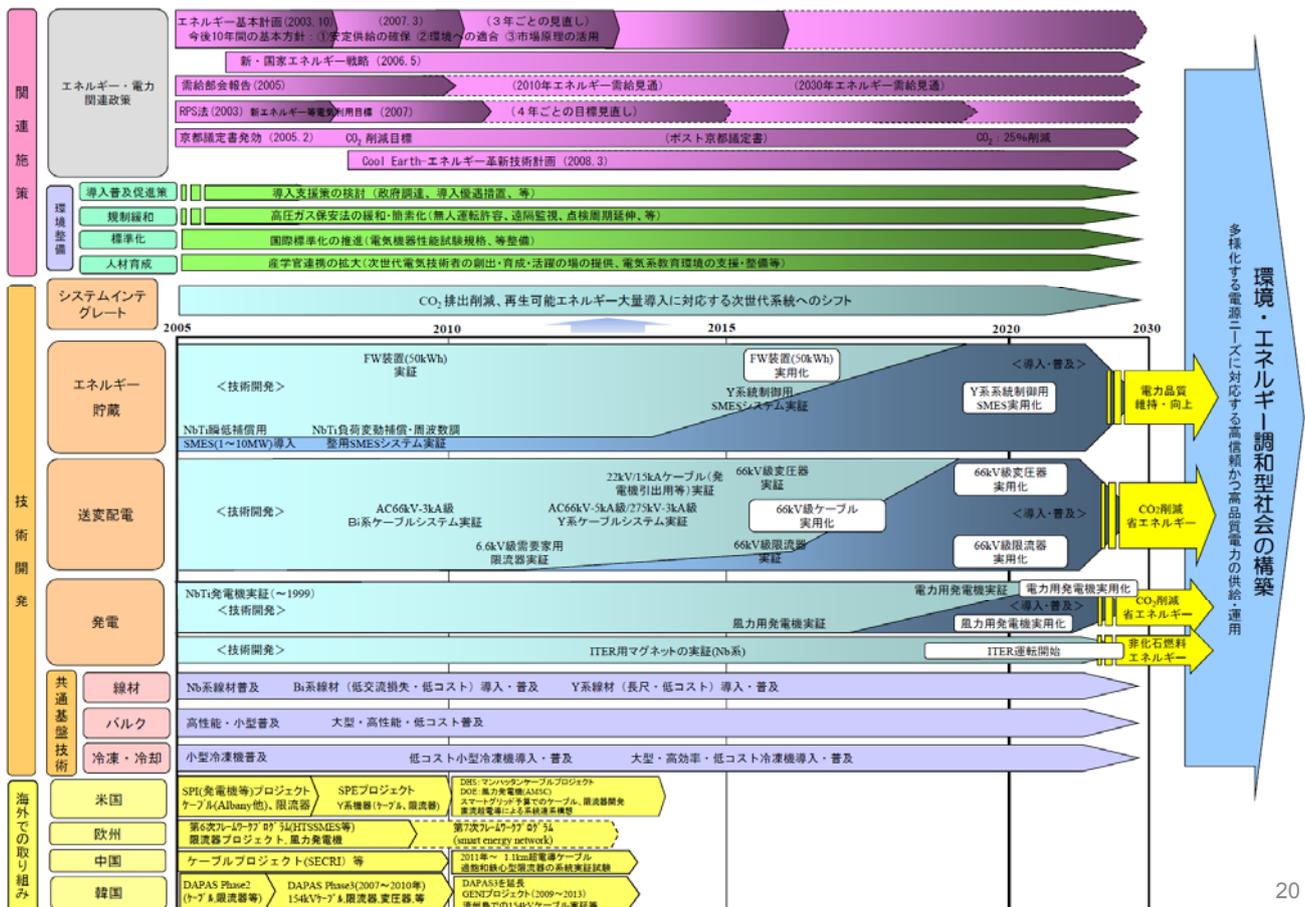
プロジェクト	メンバー	電力会社	ファンド	予算	ケーブル	端末	超電導線	期間	備考
東電	SEI	東電	Private	18M\$	66kV-1000A-100m	CD 3-in-One	Fixed Bi2223 SEI	2001-2002	
コペンハーゲン	NKT		Denmark DOE		30kV-2000A-30m	WD Single × 3	Bi2223 NST	2001-2003	
サウスワイヤ	Southwire		DOE		12.5kV-1250A-30m	CD Single × 3	Bi2223 IGC	2000-	
デトロイト	Pirelli	Detroit Edison	DOE		24kV-2400A-120m	WD Single × 3	Bi2223 AMSC	2001.10-	失敗
交流基盤	Super-GM (Furukawa,CEPRI)		METI/NEDO		77kV-1000A-500m	CD Single × 1	Bi2223	2004-2005	ヒートサイクルなし
雲南	Innopower, InnoST, Shanghai Cable	Yunnan Electric Power	China S&T, Beijing City, Yunnan Pro.	4.3M\$	35kV-2000A-33.5m	WD Single × 3	Bi2223 InnoST	2004.4-	
ダバス	LS cable, KERI, KIMM	韓国電力	Korean Minist. of S&T		22.9kV-1250A-30m	CD 3-in-One	Bi2223 AMSC	2004.5-12	
蘭州	IEE/CAS, Changtong Power Cable Company		China S&T	1.2M\$	10.5kV-1500A-75m	WD Single × 3	Bi2223 AMSC	2005-	
韓国電力	KEPRI, SEI, KERI, KBSI, etc.	韓国電力	KEPCO, Korea Gov.	2.3M\$	22.9kV-1250A-100m	CD 3-in-One	Fixed Bi2223 SEI	2006-	長期評価試験中
ダバス	LS Cable		Korea Gov.		22.9kV-1250A-100m	CD 3-in-One	Bi2223 AMSC	2007-	
オルバニー	SuperPower, SEI, BOC	National Grid	DOE, NYSERDA	26M\$	34.5kV-800A-350m	CD 3-in-One	Fixed Bi2223 YBCO* (SP*)	2006-	系統連系
オハイオ	Ultera, ORNL	American Electric Power	DOE	9M\$	13.2kV-3000A-200m	CD Triaxial	Bi2223 AMSC	2006-	系統連系
ライブ1	AMSC, Nexans, AirLiquide	Long Island Power Authority	DOE	46.9M\$	138kV-2400A-600m	CD Single × 3	Bi2223 AMSC	2007	工事中
ケーブル実証	SEI	東電	METI/NEDO	22.5M\$	66kV-200MVA-~300m	CD 3-in-One	Fixed Bi2223 SEI	2007-2011	07開始
ハイドラ	AMSC, Southwire	Con-Edison	DHS	39.3M\$	13.8kV	CD Triaxial	YBCO AMSC	2007-2011	07開始
エンタジー	Southwire, NKT	Entergy	DOE	26.6M\$	13.8kV-60MVA-1,760m	CD Triaxial	TBD TBD	2007-2010	計画中
ライブ2A	AMSC, Nexans, AirLiquide	LIPA	DOE	18M\$	138kV-2.4kA	CD Single × 3	YBCO AMSC	2007-2013	計画中
アムステルダム	NKT, Plaxair	Nuon	TBD	TBD	50kV-250MVA-6,000m	CD Triaxial	TBD TBD	2008-2011	計画中

出典：超電導の応用最新技術(シーエムシー出版、2008年) Yoshikazu SUZUKI

19

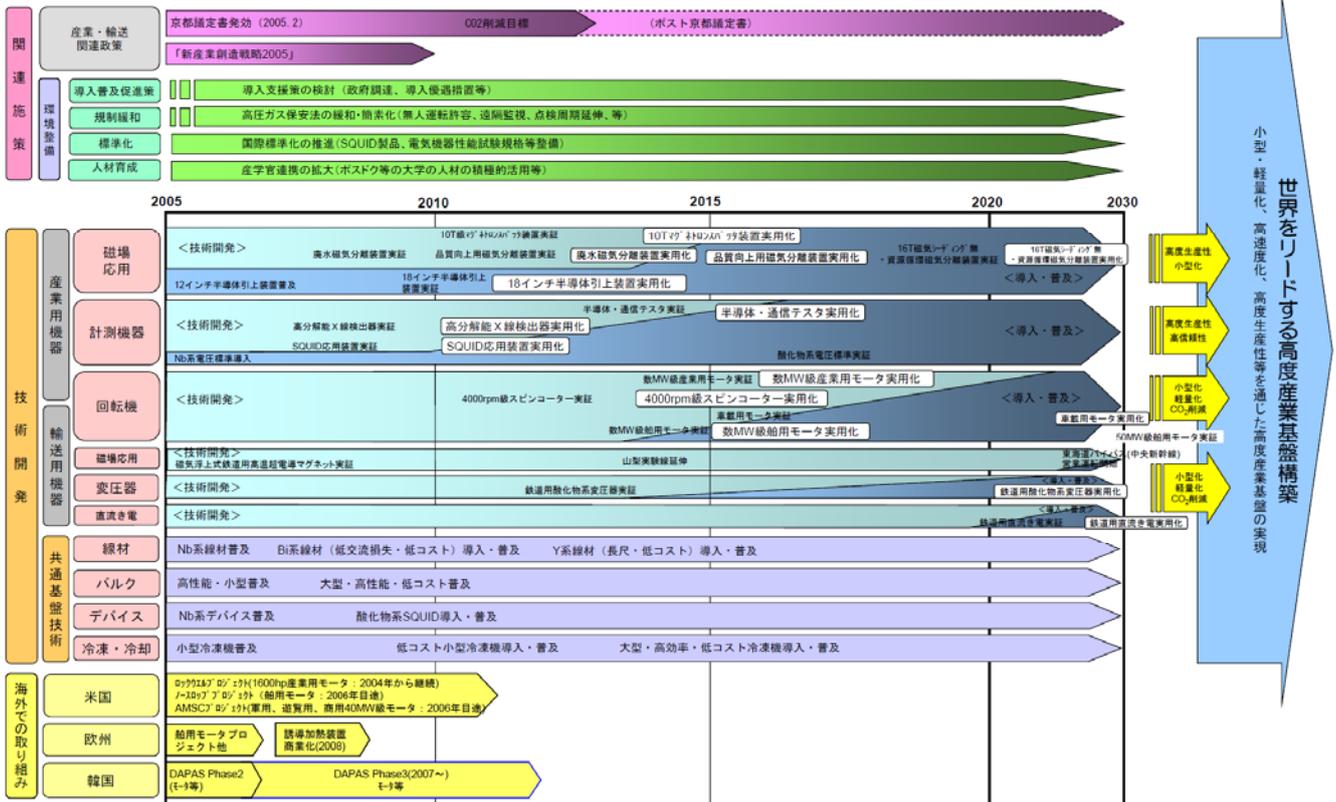
技術戦略マップ2010

超電導技術分野の導入シナリオ (エネルギー・電力分野) (1/4)

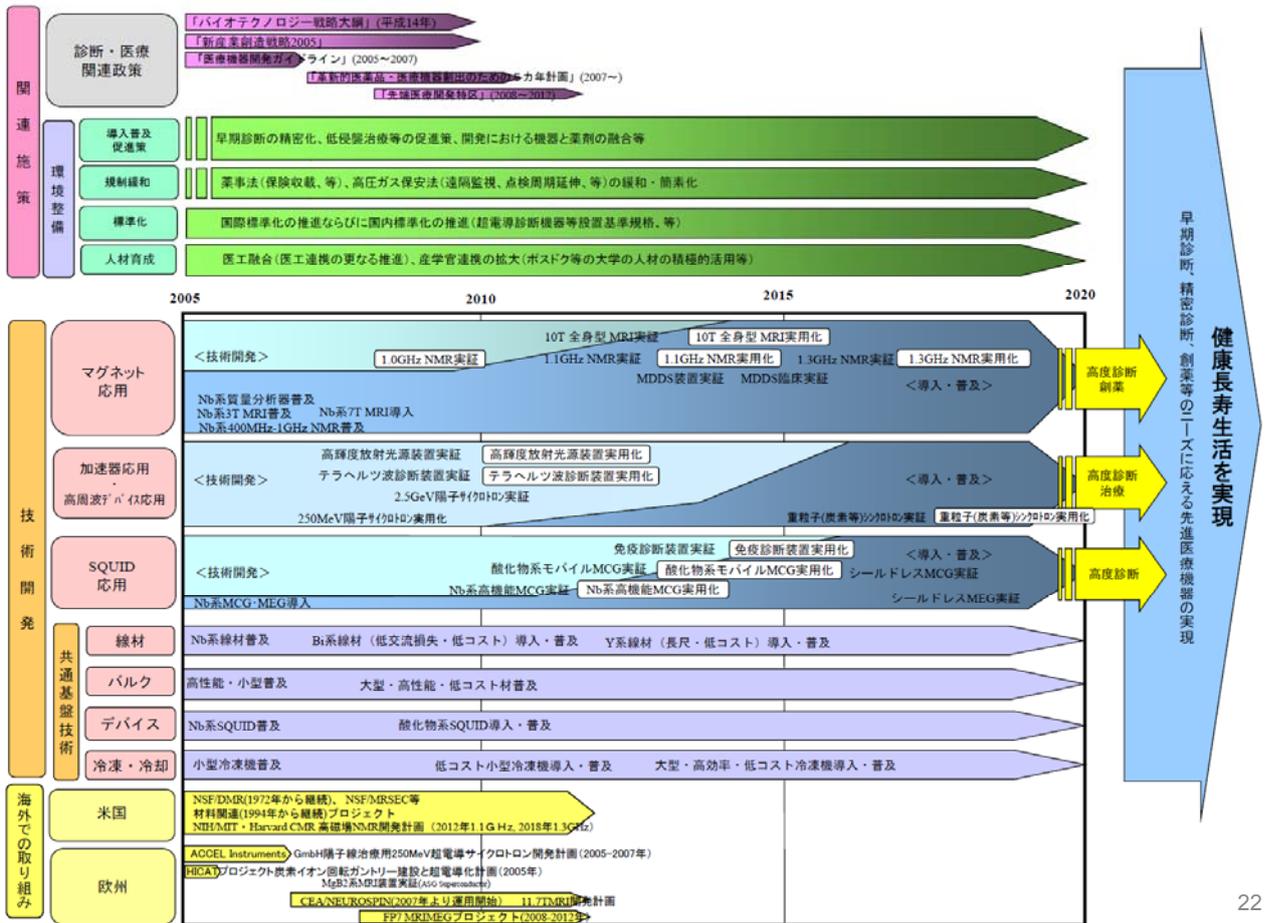


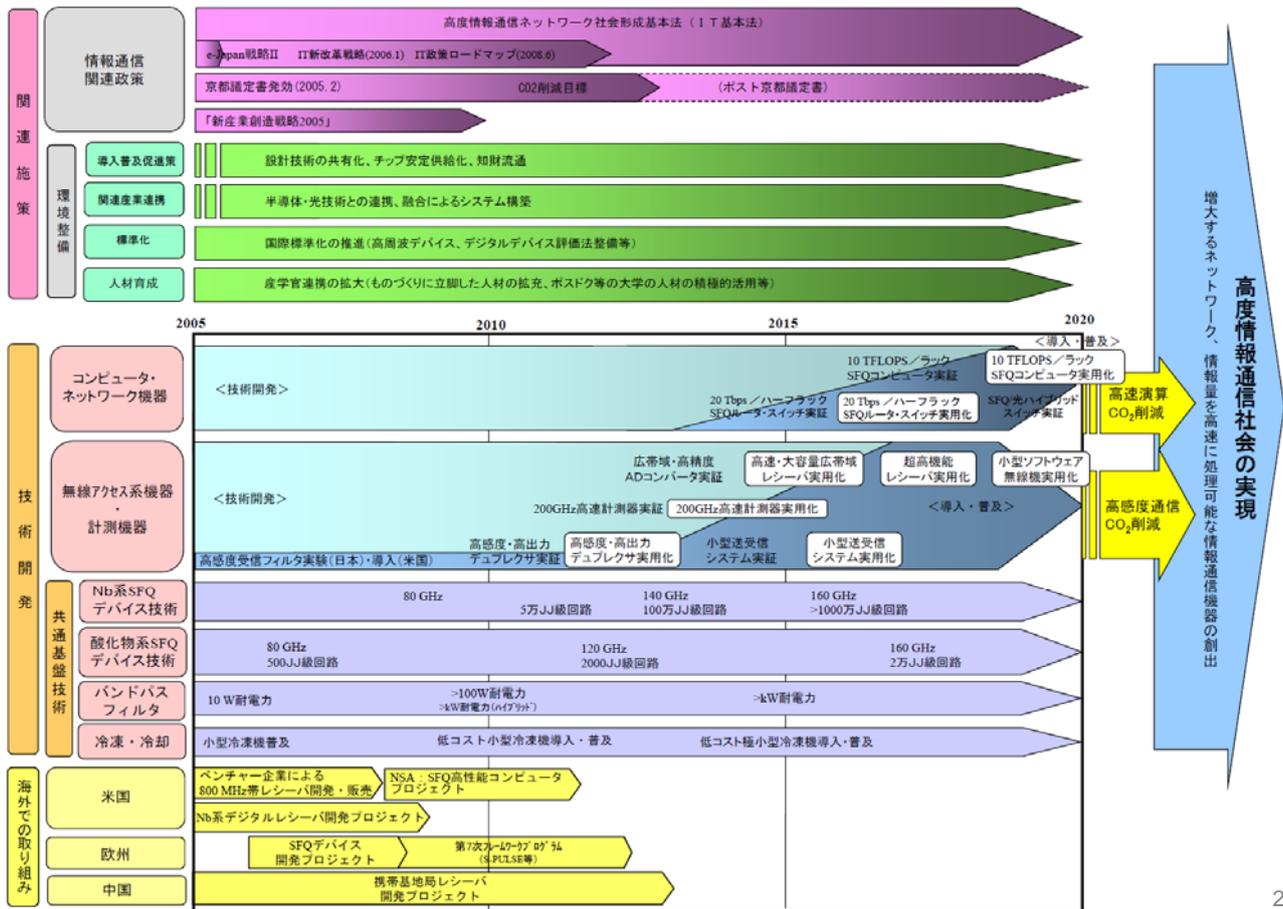
20

超電導技術分野の導入シナリオ（産業・輸送分野）（2/4）



超電導技術分野の導入シナリオ（診断・医療分野）（3/4）





演習： 新しい「超〇〇」コンセプトを考案せよ！

これまで、超高温材料、超伝導材料など、色々な「超〇〇」を見てきました。

新しいものを生み出すには、

「従来とは異なる物性・デザイン・大きさ・形・・・」
 といった切り口で考えてみると良いはず。そこで、今回は・・・

(ステップ1)

- ・まず、これまでに使われていない(と思われる)「超〇〇」というコンセプトを**思いつくままに**、挙げてください。
- ・一人、必ず最低1個は、「超〇〇」を提案してください。
- ・〇〇の部分は、短い方がベターですが、最大10文字までとします。
 物性値でも、形容詞でも一般名詞でも構いませんが、固有名詞はボツとします。
 (もちろん、材料やデバイス関係がベターですが、どうしても思いつかないときはその他のものでも構いません)
- ・グループで、「これは新しい！」と思う、「超〇〇」を一つ絞りこんでください。