

# Bi 系高温超電導体の製造コスト削減を目指した 酸素フリー作製法の提案

米子工業高等専門学校 飯田 涼太

## 要旨

Bi 系高温超電導体針状単結晶（ウィスカー）は、熱損失ゼロで大電流を流せるため次世代線材への応用が期待されている。しかしながら、Bi 系高温超電導ウィスカーを線材化する際のコストが問題となっており、実用化には至っていない。そこで、本研究では従来法では必須とされていた酸素を無くした新手法（酸素フリー作製法）を用いることにより、作製コストの削減を試みた。

その結果、酸素のコストを 97%削減することに成功した。さらに、この新手法を用いた場合、作製雰囲気温度が安定し Bi 系超電導ウィスカーの結晶サイズが大型化することも明らかとなった。

## 1. 緒言

エネルギー枯渇問題が深刻化する現代において、革新的な省エネルギー技術が必要となっている。そのような中で、高温超電導体は究極の省エネルギー材料として電力ケーブルや電気自動車用のモーターに使える線材への応用が期待されている<sup>[1]</sup>。

また、図 1 に示すように、世界各国の砂漠に大規模な太

本研究では、作製の容易さと資源の豊富さにおいて長所を有する  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  ( $n=1\sim 3$ ) 高温超電導体に着目した。そして、その中でも図 2 に示すような針状単結晶（以後、Bi 系超電導ウィスカー）に着目した。Bi 系超電導ウィスカーはセラミックや単結晶に比べ臨界電流密度( $J_c$ )が 2 桁近く高い。これは、一度により大きな電力を輸送できるこ

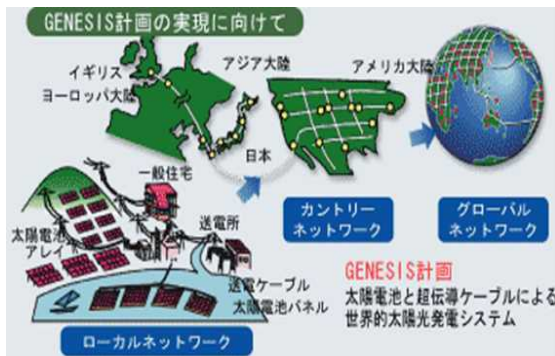


図 1 超電導ケーブルを用いた送電ネットワークシステム (GENESIS 計画) <sup>[2]</sup>

陽光発電システムを設置しそれらを超電導ケーブルでネットワークし、昼の地域で発電した電気を夜の地域にエネルギーを輸送する GENESIS 計画にも超電導体が貢献することが期待されている。GENESIS 計画では、全世界の砂漠面積の約 4%に太陽光発電システムを設置することで世界中の全エネルギーを賄うことを計画している<sup>[2]</sup>。また、火力発電や原子力発電を必要としなくなるため、CO<sub>2</sub> の排出量も削減でき且つ、安全性の高い発電も可能となる。

高温超電導体は、液体窒素温度 (77K) 以上という超電導体の中では比較的高い温度で超電導特性を示す物質である。

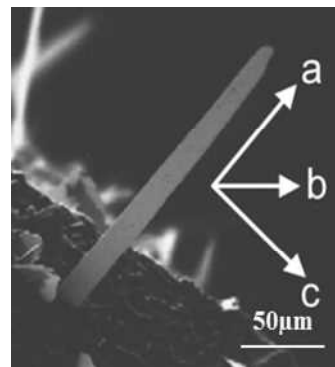


図 2 Bi 系高温超電導ウィスカーの電子顕微鏡 (SEM) 像

とを意味する。

しかしながら、Bi 系超電導ウィスカーは結晶サイズが数 mm 程度と小さく、線材応用に必要な長さや量のウィスカーを製作するには作製コストが多額になる。

実際に、Bi 系超電導ウィスカーと金属導線を複合化した 10m の線材を作製するには、作製時に 1000L 以上の酸素ガス (純度 99.8%) を必要とし、その費用は 100 万円以上に上る。

そこで、本研究では作製時における酸素ガスの使用量削

減を目的として、作製プロセスの改善を試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1 酸素フロー使用時間を制御した Bi 系超電導ウィスカーの作製

まず、Bi 系超電導ウィスカーの母材を ASGQP ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  Seeded Glassy Quenched Platelets) 法を用いて作製する<sup>3)</sup>。原材料の組成比が Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 4 となるように計量し混合する。次に、混合材料を 1200℃ のマッフル炉に 0.5h 投入し熔融する。その後、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末を散布した鉄板で挟み込み急冷することで、母材を作製した。母材作製後、管状炉内で母材を再度加熱処理して Bi 系超電導ウィスカーを作製した。

ここで、従来法では必須であった酸素フロー量を削減する試みを行った。まず、予備実験として図 3 に示すように、作製時間 24h 一定の下、酸素フロー使用時間を 0~24h と様々に変えたときの Bi 系超電導ウィスカーの作製に及ぼす影響を調べた。Bi 系超電導ウィスカーの作製におけるそ

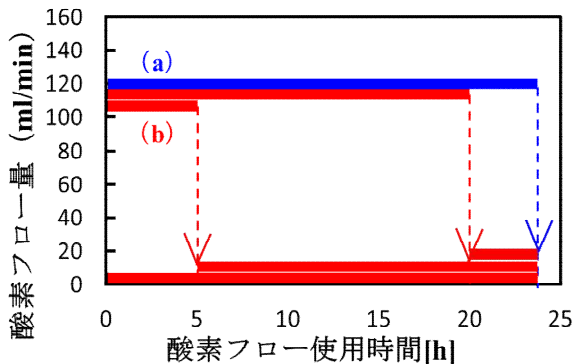


図 3 各作製法における酸素フロー量および使用時間の比較

- [ (a) 従来法 (酸素フロー使用時間 : 24h)
- (b) 酸素フロー使用時間の制御 (0~20h) ]

他の条件は以下の通りである。酸素フロー量 : 120ml/min、炉内温度 : 900~910℃とした。

次に、Bi 系超電導ウィスカー作製時における酸素フロー使用時間を 0h として、作製時間を 24~120h と変えた時の結晶サイズへの影響を調べた。

### 2.2 ポストアニール処理による超電導特性の回復

酸素フロー量を減少させて作製した Bi 系超電導ウィスカーは酸素の供給不足により超電導キャリアが不十分な状態にあると考えられる。そこで、超電導特性を改善することを目的としてポストアニール処理を施した。アニール処理の条件は、処理時間 : 24h、酸素フロー : 20ml/min、加熱温度 : 600℃とした。

このポストアニール処理においては酸素を使用するが、酸素フロー量および、酸素フロー時間が従来法に比べ大幅に少ない。そのため、酸素フロー使用時間を制御した時の酸素使用量の合計で考えれば大幅に少ない酸素ガス量で Bi

系超電導ウィスカーを作製できると考えられる。

### 2.3 評価方法

酸素フロー使用時間を抑制して作られた Bi 系超電導ウィスカーの超電導特性を評価するため、ポストアニール処理前・後の試料を図 4 のような 4 端子通電法を用いて抵抗温度 ( $R-T$ ) 特性の測定を行った。また、ポストアニール処理前・後の試料を比較して、Bi 系超電導ウィスカーの電気

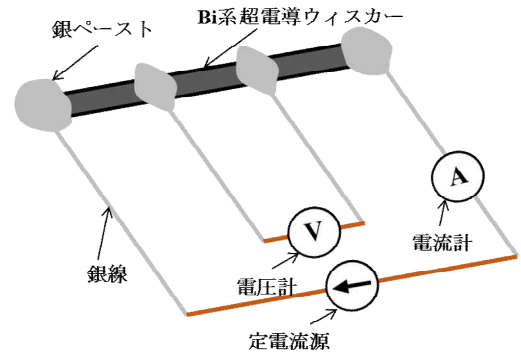


図 4 Bi 系超電導ウィスカーの電気輸送特性測定システムの概要 (4 端子法)

輸送特性がどう変わるのかを検討した。

### 実験結果および考察

図 5 に、作製時間 24h において酸素フロー使用時間 0~24h と様々に変えて作製した Bi 系超電導ウィスカーの光

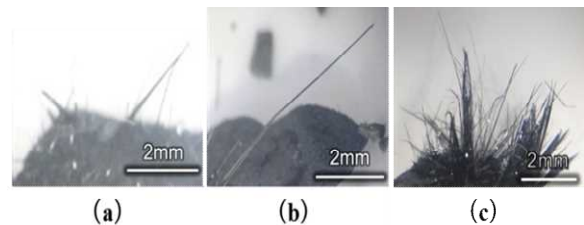


図 5 各酸素フロー使用時間における Bi 系超電導ウィスカーの光学写真

- [ 酸素フロー使用時間: (a) 24h (b) 20h (c) 0h、作製時間: 24h ]

学写真を示す。

また図 6 に、作製時間 24h における酸素フロー使用時間と Bi 系超電導ウィスカーの最大結晶サイズの関係を示す。この図から、酸素フロー使用時間を短くする方が従来法に比べ、Bi 系超電導ウィスカーが大型化していることが分かる。また、酸素フロー使用時間が 0h であっても Bi 系超電導ウィスカーが作製できることから、大幅な酸素コスト削減の可能性が示された。

従って、次に作製時の酸素フロー使用時間を 0h に固定し、作製時間を 24~120h と変えた時の結果とする。以後、酸素フロー使用時間 0h とした作製法を酸素フリー作製法 (新手

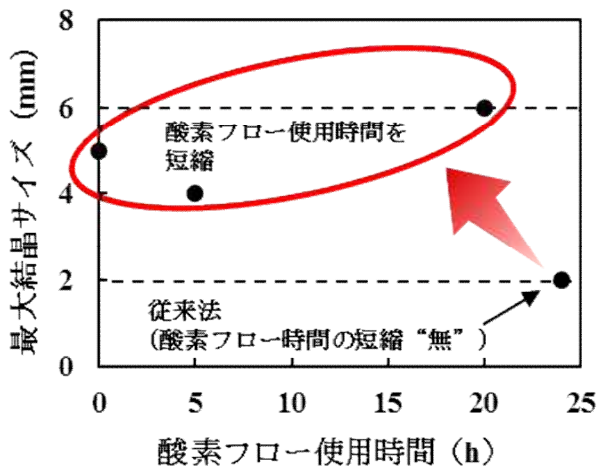


図 6 酸素フロー使用時間を様々に変えて作製した時の Bi 系超電導ウィスカーの最大結晶サイズ (作製時間 : 24h)

法) と呼ぶことにする。

図 7 に、酸素フロー使用時間 0h で作製時間を 24~120h と変えて作製した時の Bi 系超電導ウィスカーの平均結晶サイズを示す。この図 7 から分かるように、酸素フリー作製法で作得られた Bi 系超電導ウィスカーは、従来の作製方法に比べ平均結晶サイズが大型化していることが確認できる。また、各作製時間での平均結晶サイズは、従来法に比べて約 2.5 倍まで増加していることが分かる。図 7 の挿入図に、作製時間 120h における酸素フリー作製法で作製した Bi 系超電導ウィスカーの最大結晶サイズの光学写真を示す。この挿入図から、最大結晶サイズが約 20mm まで大型化して

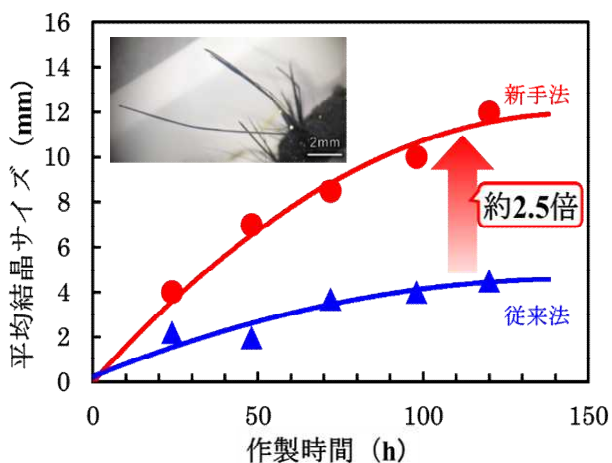


図 7 Bi 系超電導ウィスカーの平均結晶サイズと作製時間の関係 (酸素フロー使用時間: 0h)  
[挿入図は最大結晶サイズ 20mm を有する Bi 系超電導ウィスカーの光学写真]

いることが分かる。

このことから、酸素フロー量を抑制することにより、Bi 系超電導ウィスカーの成長効率が大幅に向上することが判明した。

新手法で結晶サイズが大型化した理由としては、新手法では Bi 系超電導ウィスカー作製時に酸素フローによる温度揺らぎが無いため、結晶成長界面の温度が安定し、Bi 系超電導ウィスカーの結晶サイズが大型化したと考えられる。

図 8 に、(a) 酸素フロー有り (従来法) で作製した Bi

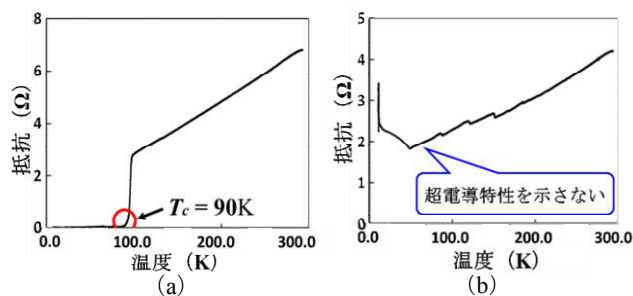


図 8 ASGQP 法で作製した Bi 系超電導ウィスカーの  $R-T$  特性

[ (a) 酸素フロー有り (従来法)、(b) 酸素フリー作製法 (新手法) ]

系超電導ウィスカーの  $R-T$  特性、(b) 酸素フリー作製法 (新手法) で作製した Bi 系超電導ウィスカーの  $R-T$  特性を示す。

図 8 (a) から、従来法で作られる Bi 系超電導ウィスカーの超電導転移温度 ( $T_c$ ) は 90K であった。その一方で、図 8 (b) に示されるように、酸素フリー作製法で作製した Bi 系超電導ウィスカーは、5K まで測定温度を下げて 0Ω にならず超電導特性を示さないことが分かった。このように、本来 Bi 系超電導ウィスカーは作製中に十分な酸素フローがなければ、超電導キャリア導入に必要な酸素が不足し、 $T_c$  が低下する。そこで、本研究では作製後に 24h 程度のポストアニール処理を行うことで超電導特性の改善を図っている。

図 9 に、酸素フリー作製法で作製した Bi 系超電導ウィスカーのポストアニール処理後の  $R-T$  特性を示す。

図から、ポストアニール処理を行った Bi 系超電導ウィスカーは、測定温度を下げると電気抵抗が 0Ω となり超電導特性を示していることが分かる。これは、作製後のポストアニール処理により、酸素不足が改善され、超電導キャリアの量が最適化されたためであると考えられる。

また、従来法に比べ  $T_c$  が 108K と高くなった。これは、従来法で作製される Bi 系超電導ウィスカーの組成比が Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 1 : 2 であるのに対し、低酸素分圧することで、Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 3 の組成比を有する異相が混じり、 $T_c$  の高い電流経路が Bi 系超電導ウィスカー中に形成されたと考えられる<sup>[4]</sup>。

従って、低酸素分圧下での作製とポストアニール処理を組み合わせることで、 $T_c$  の高い相を電流経路として有する

Bi 系超電導ウイスキーを作製できる可能性が示された。ま

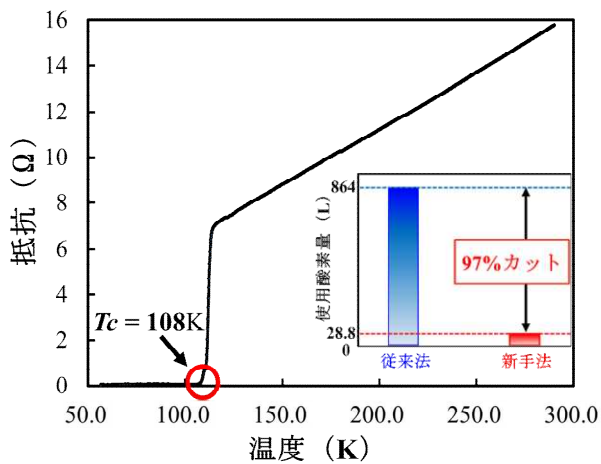


図 9 酸素フリー作製法で作製した Bi 系超電導ウイスキーの  $R$ - $T$  特性 (ポストアニール処理後)

た、酸素フローを行わないことにより従来法に比べて約 97%の酸素を削減でき、作製コストの低減も可能になった。

### 3. 結言

本研究は Bi 系超電導ウイスキー作製時のコストを削減することを目的として、酸素フローを用いない新手法を導入した。その結果、作製時の酸素コストを約 97%削減に成功した。さらに、Bi 系超電導ウイスキーの平均結晶サイズが約 2.5 倍まで大型化した。

#### 参考文献

- [1] [1] 超電導技術の現状と将来展望.  
<https://www.jri.co.jp/page.jsp?id=16456> (2016/10/2)
- [2] YOKOGAWA, [地球に優しい新エネルギー 太陽電池への期待](#) THE T&M LINK Vol.11 (2003/7).  
<https://www.yokogawa.com/jp-yumi/tm/TI/hitech/tde/tden-1.htm> (2016/10/2/)
- [3] H. Uemoto et al., *Physica C*, **392**(2003)512.
- [4] Z. Wen et al., *Journal of Applied Physics* **73** (1993) 8423.