

フラーレンナノウイスカーの超伝導化に成功

～軽量でフレキシブルな超伝導素材の誕生に大きく前進～

平成23年12月27日

独立行政法人 物質・材料研究機構

概要

1. 独立行政法人 物質・材料研究機構（理事長：潮田資勝、以下 NIMS）は、フラーレンナノウイスカーの超伝導化に成功した。フラーレンナノウイスカーは、ナノサイズのカーボン素材で、軽くて細長いファイバー形状をしている。従来の超伝導物質は、超伝導転移温度の比較的高いものは主として金属間化合物やセラミックスであり、それらは重量が大きく硬い材料が多かった。今回の研究により、糸状や布状の『しなやかで軽い超伝導体』という、超伝導の新たな素材開発が可能になる。
本研究成果は、ナノフロンティア材料グループの高野義彦グループリーダー、竹屋浩幸主席研究員、フラーレン工学グループの宮澤薫グループリーダーらの共同研究によって得られた。
2. 超伝導は、電気のエネルギーをロス無く輸送できるため、環境エネルギー問題解決の切り札として期待されているが、これを軽量な炭素で実現させようと注目されているのがフラーレンである。フラーレン C_{60} とは、炭素原子がサッカーボール状に配列した炭素素材で 1985 年に発見された。カリウムを少量添加すると超伝導になることが発見され、炭素が材料であることから、『軽い超伝導体』として大いに期待されていた。しかし、これまで一般に用いられている反応法では、フラーレン原料のうち超伝導になる割合が 1 日の処理で 1% 以下ときわめて低いため、良質な超伝導体を得ることが難しかった。
3. 今回の研究では、フラーレンから合成できるナノサイズの糸状物質であるフラーレンナノウイスカーにカリウムを添加し、熱処理を施すことにより、超伝導を発現させることに世界で初めて成功した。超伝導化しても、細長いファイバー状の構造を保っている。しかも、1 日の熱処理で試料のほぼ 100% が超伝導になっていることが分かった。磁化測定結果より、超伝導転移温度は約 17K であり、さらに、臨界電流密度は磁場中においても 10^5A/cm^2 以上と非常に高く、磁場の増加に伴い臨界電流密度の減少が少ない、優れた超伝導素材であることが明らかになった。
4. 高温超伝導体を始め MgB_2 など、超伝導転移温度の高い材料は硬くもろいものが多く、電線など線状に加工するためには高度な技術が必要だったが、今回得られたフラーレンナノウイスカー超伝導体は、最初から軽く細長いファイバー形状をしており、超伝導化した後も細長いファイバー形状を保っているため、束ねて糸状、さらには布状など、今後、多彩な形態の超伝導材料が生み出せるものと考えられ、軽くてフレキシブルな超伝導体の実現に大きく前進した。
5. 本研究成果は、文部科学省の科研費・特定領域研究（研究総括：谷垣勝己・東北大学教授）の研究課題「炭素系化合物の物質探索」（研究代表者：高野 義彦）及び「ノベルナノカーボンの開発と機能化」（サブテマリーダー：宮澤 薫一）の一環として得られた。2012 年 1 月 5 日から物質・材料研究機構で行われる、特定領域研究会議で発表する予定である。

研究の背景

フラーレン C_{60} は、1970年に大澤映二が存在の可能性を理論的に予言し、1985年ハロルド・クロトー、リチャード・スモーリー、ロバート・カールらによって発見された物質である。この発見により、3人は1996年度のノーベル化学賞を受賞した。1990年にクレッチマー、ハフマンが抵抗加熱法による大量合成法の開発と単離同定に成功して以降、炭素のみからなるサッカーボール状の面白い構造もあって化学的性質・物理的性質が盛んに研究されるようになった。

1991年にベル研究所の研究者らによって、カリウムなどの元素を少量添加することによって超伝導になることが発見され、超伝導体としての研究がはじまった。超伝導転移温度(T_c)は添加元素や量によって変化し、カリウム(K)添加フラーレン K_3C_{60} ($T_c = 19.0$ K)、ルビジウム(Rb)セシウム(Cs)添加フラーレン $RbCs_2C_{60}$ ($T_c = 33$ K)、セシウム(Cs)添加フラーレン Cs_3C_{60} ($T_c = 38$ K・高圧力下) など一連のアルカリ金属添加フラーレン超伝導体が存在し、分子性結晶の T_c としては最も高い。また、炭素という軽元素物質であることから、新しい応用が可能な『軽い超伝導材料』が誕生するとして期待されてきた。

ところが、これまで一般に用いられているアルカリ金属の直接反応法では、フラーレン原料のうち超伝導になる体積分率が1日の熱処理で1%以下、3週間でも35%と超伝導相の収量が低く、その応用には至っていなかった。

成果の内容

フラーレンナノウィスカーは、フラーレンを原料にした糸状の結晶で、さまざまな長さのものが作製できる。(図1)



図1 糸状になったフラーレンナノウィスカーの光学顕微鏡像

今回使用した C_{60} 物質は、宮澤グループリーダーらが、フラーレンの良溶媒飽和溶液にフラーレンの貧溶媒を重層する液-液界面析出法 (LLIP法) により作成した糸状の結晶で、フラーレンナノウィスカーと呼ばれている[平均長さ 4.4 ミクロン、平均直径 0.5 ミクロン]。

まず、フラーレンナノウィスカーの C_{60} 1 当量に対して約 3 当量のカリウムを石英管に真空封入し、カリウムの蒸気を利用した添加実験を 200°C で行った結果、約 24 時間の熱処理で、超伝導相の収量がほぼ 100% になる試料が得られた。こうして作ったフラーレンナノウィスカー超伝導体の走査電子顕微鏡像を図 2 に示す。カリウムを添加しても結晶が崩れることは無く、細長いファイバー状の構造を保っている。磁化測定より求めた臨界電流密度は、5 T の磁場中においても $10^5 \text{A}/\text{cm}^2$ 以上と非常に高く、磁場の増加に伴い減少が少ないことが明らかになった (図 3 参照)。

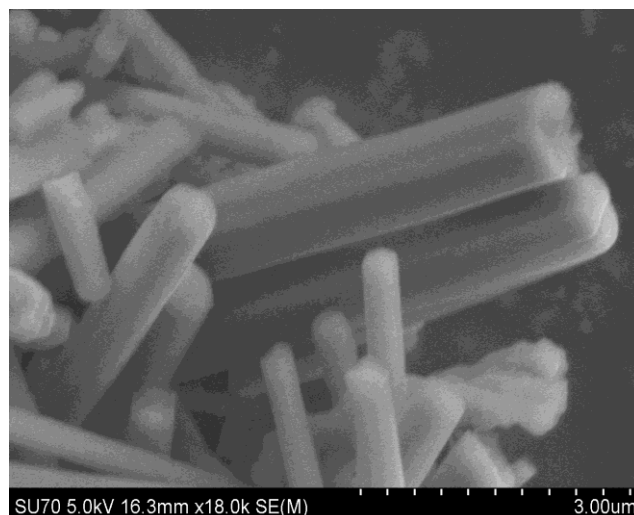


図2 フラーレンナノウィスカーの走査電子顕微鏡像 (写真横幅で約 6 ミクロン)

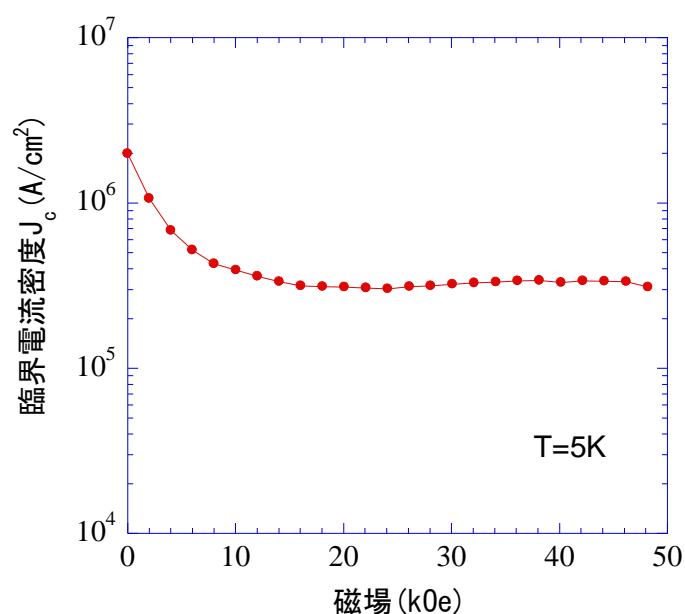


図3 フラーレンナノウィスカー超伝導体の臨界電流密度 (5K)

磁場の強さが変化しても臨界電流密度は一定を保つ範囲が広く、優れた超伝導特性を有する

本研究により、フラーレンナノウィスカーが超伝導になることが世界で初めて明らかになり、その超伝導転移温度は $T_c = 17 \text{ K}$ であった。同時に同温度・同時間の実験を行った従来のフラーレンを用いたカリウム添加での超伝導相収量は1%に満たなかった。今回用いたフラーレンナノウィスカーによる超伝導相収量が格段に高い理由は、LLIP法による生成過程で内部に生じたナノサイズの空隙が、カリウムの拡散を促進し短時間で超伝導相が形成されたものと考えられる。また、ルビジウムやセシウムなどのアルカリ金属を用いることで、さらに超伝導転移温度の上昇が期待される。

波及効果と今後の展開

これまで、フラーレンは全体を超伝導体にすることが極めて難しく、バルク体超伝導材料としての応用が考えられていなかった。今回用いたLLIP法では、フラーレンナノウィスカーのみならず、それを束ねた糸状、布状など多様な形状の素材・材料が得られることが知られている。

高温超伝導体を始め MgB_2 など、超伝導転移温度の高い材料は硬くもろいものが多いため、電線など線状に加工するためには高度な技術が必要だったが、今回得られたフラーレンナノウィスカー超伝導体は、最初から軽く細長いファイバー形状をしており、超伝導化した後も細長いファイバー形状を失っていない。超伝導の研究において、細長いファイバー状の原料を超伝導化できたことは世界でも初めての成果であり、しかも、ありふれた元素でできた軽くてしなやかな炭素材料が主原料である。このことは、今後、この超伝導体を束ねて糸状、さらには布状など、多様な形状に容易に加工することができることを意味している。

今回の研究により、従来の超伝導体の概念とは大きく異なる『軽くてフレキシブルな超伝導材料』という新たな超伝導素材の誕生に大きく前進した。今後、多彩な形態の超伝導材料が生み出せるものと考えられ、ファイバー状の軽い超伝導体の特徴を生かした応用研究に弾みがつくものと期待される。

本件に関するお問い合わせ先：

(研究内容に関すること)

独立行政法人 物質・材料研究機構

超伝導線材ユニット

ナノフロンティア材料グループ

高野 義彦 (たかの よしひこ)

TEL: 029-859-2842

E-mail: TAKANO.yoshihiko@nims.go.jp

独立行政法人 物質・材料研究機構

超伝導線材ユニット

ナノフロンティア材料グループ

竹屋 浩幸 (たけや ひろゆき)

TEL: 029-859-2318

E-mail: TAKEYA.hiroyuki@nims.go.jp

独立行政法人 物質・材料研究機構

先端材料プロセスユニット

フラーレン工学グループ

宮澤 薫一 (みやざわ くんいち)

TEL: 029-860-4528

E-mail: MIYAZAWA.Kunichi@nims.go.jp

(報道担当)

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

独立行政法人物質・材料研究機構

企画部門 広報室 TEL:029-859-2026 FAX:029-859-2017

【用語解説】

1) 超伝導転移温度 T_c

超伝導体を超伝導転移温度 T_c 以下に冷却すると、ゼロ抵抗状態が出現する。ゼロ抵抗状態では、まったくロスなく電流を流し続けることが可能で、将来の環境エネルギー材料として注目されている。その他、将来の超伝導コンピューターに応用可能なジョセフソン効果やマイスナー効果なども、超伝導にのみ現れる特別な現象である。なお、臨界電流密度とは、ゼロ抵抗状態で流す事ができる最大の電流密度である。

2) K (ケルビン)

絶対零度 (-273.15°C) をゼロ度と定義した温度の単位。絶対零度より低い温度は存在しない。参考として、液体ヘリウム温度は約 4.2K、液体窒素温度は約 77K、室温は約 300K である。