

戦略的創造研究推進事業(ALCA)  
技術領域(プロジェクト名)「高効率エネルギー機器  
システム実現のための先進的産業用電気機器の開  
発」  
課題名「低コスト高温超伝導線材」

## 終了報告書

研究開発期間 平成23年10月～令和3年9月

研究開発代表者：土井俊哉  
((大)京都大学大学院エネルギー科  
学研究科、教授)

## ○報告書要約 (和文)

研究開発代表研究者 : 京都大学 教授 土井 俊哉

研究開発課題名 : 低コスト高温超伝導線材

### 1. 研究開発の目的

最終エネルギー消費量に占める電力消費量の割合は 40% に達しており、発電、送配変電の過程での高効率化、電気エネルギー利用分野での低損失化は、低炭素化を推進する上で重要である。電力機器の高効率化を図るために、銅線の代わりに電気抵抗ゼロである超伝導線材を使用することが効果的であることは良く知られている。そこで、本研究では液体窒素冷却で使用可能な  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (RE は Y もしくは希土類元素) 高温超伝導体を用いた低コスト線材を作製する技術の開発を目的に研究を実施した。

### 2. 研究開発の概要

(1) 内容: 本研究開発では、高温超伝導線材のコストを大きく低減するために、貴金属である Ag を使用せずに、全製造工程を常圧で実施できる新規な線材構造を考案し、それを実現するために ①新規金属基材、②新規な導電性中間層物質、③常圧・短時間で  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  厚膜を製造する新規作製技術の開発を行った。

(2) 成果: 本研究開発では、2 軸配向させた Cu テープ上に導電性中間層として Ni と  $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  をエピタキシャル成長し、その上に高い特性を持つ  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  超伝導体層を形成することで、貴金属を一切使わない高温超伝導線材が作製できることを示した。

新規金属基材としては冷間圧延と熱処理のみで結晶を 2 軸配向させた純銅を用いることが可能であることを実証した。また更なるコスト低減のために、純鉄を 2 軸配向させる方法を開発した。

新規な導電性中間層物質としては Cu の拡散防止層として Ni が有効であることを発見した。Cu 拡散防止を達成するための導電性物質としては他にも色々な物質が考えられるが、Ni は工業技術として確立しているめっき法により配向 Cu テープ上にエピタキシャル成長させることができるため、低コスト化に最も好ましいと考えられる。更に Ni 上に  $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  を導電性中間層としてエピタキシャル成長させることで、その上に  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  をエピタキシャル成長させることが可能であることを発見した。この  $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  は導電性を有しながら、酸素拡散を防止し、更に Ni が  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  層に拡散することを防止し、同時に RE、Ba、Cu が Ni めっき層や Cu テープに拡散することを防止する良質な導電性中間層となることを示した。

またこのような新規材料を用いた新規な構造の線材を製造する際に、全製造工程が常圧であることが望まれる。本研究開発では、2 軸配向 Cu テープは冷間圧延と熱処理のみで作製可能であり、Ni 層はめっき法、 $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  は金属有機化合物分解法 (MOD 法)、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  層は新たに開発したフッ素フリー MOD 法で作製可能であることを示した。

更に、導電性中間層である Ni および  $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  層を連続的に製造できることを実証し、200 mm 長のバッファ層上に 2 軸配向した高い臨界電流密度を有する  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  層が作製できることを実証した。

また、有限要素法を用いて新規構造の高温超伝導線材内部の微小部分で常伝導核が発生した場合にどのような電流回避挙動が生じるか、および線材内部の温度の時間変化を数値解析することで、導電性中間層に求められる抵抗の上限値を決定するとともに、本研究開発による新規構造の高温超伝導線材は従来線材と同様にクエンチ回避が可能であることを確認した。

(3) 今後の展開:  $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  は Cu を拡散させると同時に、酸素も少し拡散させてしまう。その為、現状では Ni も導電性中間層として挿入する必要があるとともに、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  層の成膜にかかる時間を短時間に抑える必要がある。今後、製造時のロバスト性を確保するために、Cu および酸素の拡散も完全にブロックできる新規な導電性中間層物質の開発を進める。また、線材メーカーの協力を得て本開発技術の実用展開を進める。

## ○Report summary (English)

Principal investigator: Kyoto University professor Toshiya Doi

R & D title: Study of low-cost high temperature superconducting wire

### 1. Purpose of R & D

The ratio of electricity consumption to total final energy consumption has reached 40%. Therefore, it is important to improve the efficiency of the power generation, power transmission and substation systems, etc. and to reduce the loss of electrical energy utilization. It is well known that it is effective to use a superconducting wire, which electric resistance is zero, instead of copper wire in order to improve the efficiency of electric power equipment. In this study, we tried to develop a low cost high-temperature superconducting (HTS) wire using  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (RE is Y or rare earth element) operable in liquid nitrogen cooling.

### 2. Outline of R & D

(1) Contents: In this research and development, in order to greatly reduce the cost of HTS wire, we devised a new wire structure and new fabrication methods that enable the new wire to fabricate not only under atmospheric pressure not also without using expensive Ag. And to realize them, we developed ①new metal tapes as the substrate, ②new conductive buffer layer materials, and ③new fabrication method for preparing thick  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  film under ambient pressure.

(2) Achievements: In this research and development, we showed that we were able to fabricate a noble-metal-free HTS wire by preparing high performance  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  layer on Ni and  $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  layers as the conductive buffer, which epitaxially grown on a biaxially crystal aligned pure Cu tape.

We demonstrated that it is possible to use pure copper tape as the new metal tape, in which crystals are biaxially oriented, fabricated only by cold rolling and heat treatment. In addition, in order to further reduce the wire costs, we developed a new method for fabricating a biaxially oriented pure iron tape.

We discovered that Ni is effective as a diffusion prevention layer for Cu as a new conductive buffer layer material. Various other conductive materials can be considered as the conductive buffer materials, that can block the Cu diffusion, however, Ni can be epitaxially grown on the oriented Cu tape by an electro plating technique established as an industrial technology, which process cost, is low enough. Thus, Ni is considered to be preferable for a conductive buffer layer material for the low-cost HTS wires.

Furthermore, we successfully demonstrated that the high performance  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  can be epitaxially grown on a  $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  conductive thin film epitaxially grown on the Ni layer. This  $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  conductive buffer layer can prevent oxygen-diffusion from the  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  layer to the Ni layer, Ni-diffusion to the  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  layer, and RE-, Ba-, and Cu-diffusions from the  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  layer to the Ni layer and the Cu tape. We showed that the combination of the Ni and  $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  layers give is a very high-quality conductive buffer for the new low-cost HTS wires.

In addition, when manufacturing the new low-cost HTS wires, it is desirable that the entire manufacturing process is carried out under an ambient pressure. In this research and development, we showed that the biaxially oriented Cu tape can be produced by cold rolling and heat treatment, the Ni layer can be electroplated, the  $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  layer can be prepared by a metal organic decomposition (MOD) method, and the  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  can be deposited by our newly developed fluorine-free MOD method.

(3) Future developments: The  $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  allows both Cu and oxygen to diffuse a little. Therefore, presently Ni has to be deposited additionally, and the deposition time for the  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  layer has to be within a few minutes. In the future, Development of a new conductive buffer layer material that completely blocks the diffusion of Cu and oxygen is desirable. In addition, we will develop our new R&D results to practical phase with cooperation of manufacturers.