

訪問日 2016年8月3日

京都大学 化学研究所 科学域 島川 祐一 教授

研究題名：カチオン秩序配列制御による新規遷移金属酸化物の合成とその機能探求

京都大学・島川祐一先生を訪ねて

先生の研究室は遷移金属酸化物の「固体化学研究」をやっています。附置研究所ですが基本的には理学研究科化学専攻に属していることから、役に立つもの、アウトプットは常に意識しながら、基本的な所は抑えたいというスタンスで臨んでいるとのこと。そこで基本的には新しい結晶構造、新しいイオン価数のものを作り、その特性をアウトプットにつなげたいとの考えです。自分達で作って自分達で結晶構造をきちんと明らかにし、磁性とか伝導性とかの基本的な測定はまずは自分達でやり、特殊な測定法とかは共同研究をしています。特に構造との関係を重視していますので、結晶格子の広げる、縮めるなどの物質設計は、電子状態まで考慮する必要があるため、基本的な電子状態計算も自分達でできるようにしています。作って測って、その結果をもとに物質を設計するというサイクルを繰り返すことで、新しい物質を探しています。他と違った作り方をすれば、対象としている遷移金属酸化物もまだまだ新しいものがあるようです。助成研究はその一つの高圧法を使っており、もう一つは薄膜法です。この2つをメインの合成手法として研究を行っています。高圧というのは特殊な環境なので、普通にはできないものを安定化させる役割があります。薄膜法も、エピタキシャル薄膜では基板上に原子を薄く並べていくと、基板に引きずられてひずみが入ることで、普通ではできないものができます。高圧でできるものと薄膜でできるものは、普通にはできないものができるという意味で相補的な手法です。更に最近トポクティブ物質変換も研究の柱にしています。遷移金属酸化物には金属のフレームワークがあり、この金属の位置、結晶構造の枠組みを維持しながら酸素の出し入れを行うのがトポクティブ反応です。酸化還元反応です。リチウムイオン二次電池で、正極活物質、負極活物質の層間にLi⁺が出入りするような例は多いですが、酸素のようなアニオンが出入りする反応です。普通遷移金属は6つ酸素を周りにとりたがりますが（八面体6配位構造）、4つの酸素を配位するような状態（4配位構造）になれば、酸素の出入りによる遷移金属の価数も変わることも起こります。先生の研究は、たとえば、6配位構造をを高圧法で作って、これにトポクティブな変換を試みることも含まれています。将来は同じものを薄膜で作る物質変換したいとのこと。最後に実験室で使われている高圧実験装置を見学させていただきました。700、800、1500トンの3つの高圧プレス機で等方的に圧縮でき、2000℃まで加熱できます。1cm角の試料に700トンで10GPaになり、2段圧縮で15GPaになるそうです。人工ダイヤモンドも可能です。ここでは、先生の研究の一例をご紹介いただきましたが、理解不足のため不十分な記述になっていることをお許しください。

例えば先生は、AサイトにCaとCuが1：3できちんと並んだAサイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物（AA'3B4O3）を高圧法で合成することに成功、高い磁気転移温度を示しスピントロニクス分野への応用が期待されている新物質も見つけています。カチオンを秩序配列させることで、新しい物質群が色々出てきており、是非ともその研究を進展させたいとのこと助成研究を提案したとのこと。また、例えばFeを考えると、2価、3価イオンが一般的ですが、実はFeの電子状態は3dが6個、4sが2個あって全部で8個まで電子が外にでることができるので、4、5、6価という状態にもなりえます。こういう状態は不安定ですが、高圧合成などで無理矢理こういう状態を安定化することができます。不安定な状態なため、少し外から刺激を与えると、安定な2、3価の状態に戻ろうとします。このとき、磁気的変化、電気的変化が非常に敏感に起こります。二つの転移の例を示します。一つは電荷不均化転移

です。先程と同じ A サイトの秩序型の例で、 $\text{Ca}^{2+}\text{Cu}^{2+}3\text{Fe}^{4+}4\text{O}^{2-}12$ ですが、Fe だけが 4 価と高い価数状態で不安定なので、温度を下げると 210K 位で電荷不均化転位が起こり、電気が流れる状態から流れなくなり、磁性も非常に大きく変わります。この転移により 4 価の Fe は 3 価と 5 価に分かれます。Fe⁴⁺は室温では金属的な電気伝導を示します。不均化反応により生成した Fe³⁺と Fe⁵⁺は交互に綺麗に 3 次元的に配列した岩塩型構造であることが確認されており、これが電気伝導を阻止しています。また磁性ですが、4 価ではスピンの自由な状態ですが、Fe³⁺と Fe⁵⁺が交互に並んだ時スピンは凍結され、両イオンの磁気モーメントの差が磁気の強さになります。これは Fe だけの電子的な価数の変化ですが、二つ目はサイト間電荷移動転移です。La₃+Cu²⁺+3Fe^{3.75+}+4O²⁻12 は、393K で Cu²⁺+Fe^{3.75+}から Cu³⁺+Fe³⁺に転移し、Cu の価数を上げることで、Fe の価数を下げることが起こります。Ca を La に単に変えるだけですが、Ca²⁺の所に La³⁺が入りましたので、1 個分の電子を 4 個の Fe に割り振って 0.25 個になります。4 価に近い Fe が 3.75 という中途半端な数になります。この 3.75 の価数を解消するために、前述のような電荷不均化とは異なり、Cu まで巻き込んだ電子のやり取りが起こります。この方が安定な構造になるからです。このとき、格子定数が急激に増加、1%という大きな体積膨張が生じます。すなわち温度を上げると収縮するという負の熱膨張率を示す稀有な特性を示し、産業界から非常に注目されたようです。イオンの大きさが変わるため結晶構造の大きさが変わるためです。高い価数状態の Fe が転移したという意味では先程の Ca の系と似ていますが、出現するアウトプットが大分異なります。電気的な変化は電荷の不均化と同じですが、磁気的な変化は Fe の 3 価が反対向きに揃うことで磁気モーメントが相殺され反強磁性になります。一番大きな違いは熱膨張の違いです。また、転移温度は変えられ、La³⁺を Bi³⁺にするともう少し高い転移温度になります。ただ、なかなか望みの転移温度で望みの変化というわけにはいかないようです。A サイト秩序型ペロブスカイト構造以外の酸化物でも、最近では Ni の 4 価など異常高原子価と呼ぶ元素を含んだ材料を特に高圧で作成し、それをきちんとカチオン秩序配列することによって、従来できなかった Fe イオン、Ni イオン、Fe イオンと繋がった配列を持つ化合物を作ると面白い物性、今までにない磁気相互作用が生じると考えています。

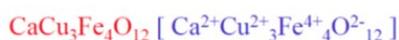
もう少し助成研究のベースとなったトポクティックの反応の話をしてみたい。これは、酸素の量を変えることです。例えば今まで 4、5 価で不安定な金属イオンの価数を 3 価や 2 価にする還元反応です。それにより酸素が抜けます。酸化還元により酸素が出入りします。これはイオン伝導とか酸化還元の電池反応として興味を持っています。例えば Fe の 4 価の SrFe⁴⁺O₃ ですが、この場合には Sr は +2 価となり、O²⁻が 3 つで 6 個の電子を組み合わせるため、Fe は +4 価という異常高原子価になり、これは普通では作れなく高圧で作ります。普通に作ると SrFeO_{2.5} となります。この両者の間では酸素が 0.5 個分出入りしています。SrFeO_{2.5} を還元すると SrFeO₂ になり平面の 4 配位になります。酸素が平面の 4 配位になるのは珍しいので、これがトポクティック反応でできることが分かっています。高圧とかで作ると、方向性をみることができないのですが、薄膜を作ると一方向に揃ったものを作ることができます。SrFeO_{2.5} を作ると、真ん中の層が四面体、縦に八面体、四面体、八面体とスタックしたようなものを作ることができます。これを還元すると、縦に平面 4 配位なのか横に平面 4 配位なのかを調べることができて、必ず横方向に平面 4 配位になり、酸素の動きの方向が、どの方向でも八面体の内の 2 つ抜けて平面 4 配位になるのではなく、必ずある特定の方向だけが平面 4 配位になることを示しています。酸素の抜けていく方向が特別な方向だけであることが分かってきました。SrFeO_{2.5} を別のチタンの酸化物 SrTiO₃ で挟んだ人工超格子薄膜を作り、低温トポクティックな反応をさせると 2 つ興味深い点が見出せます。一つは、チタン酸化物はかなり安定なので CaH₂ を使っても還元できませんが、Fe は容易に還元され Fe²⁺になり、Fe の周りからだけ酸素が抜け平面 4 配位になります。選択的に酸素が抜ける層と、全く安定で動かない層が作れます。しかも層の方向も前述のように必ずなり、酸素が抜けた所が全部平面 4 配位になり

ます。これは酸素イオンの拡散を制御していることになるので、基本的なイオンのホッピング、イオンの伝導になると考えています。今は全部 Fe ですが、Fe、Ni、Fe というようにカチオンが秩序配列したときはどうか、など多くの注目点があるようです。CaH2 を使うのが味噌のようですが、200℃位の低温で酸素が出入りし、カチオンが動きません。それはまさに燃料電池で要求されている温度のようです。

ある意味では極限状態で通常作製できない新しい物質を作り、新しい機能を見出すことの大変さと、物質探索の底の深さを認識した訪問でした。(2016年8月3日訪問、技術参与・飯塚)

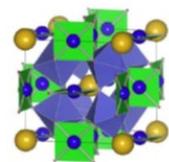


左端が島川先生
(高压合成装置の前で)

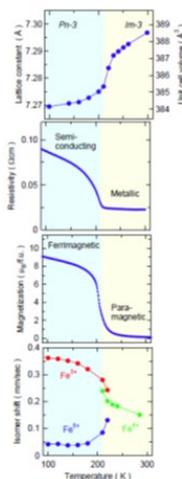
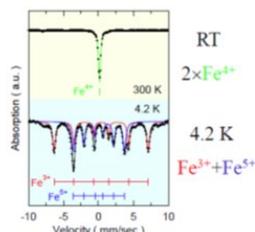


I. Yamada, K. Takata, YS, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* (2008)

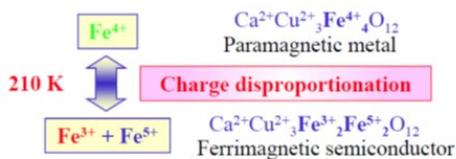
Aサイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物



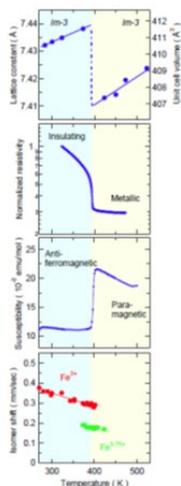
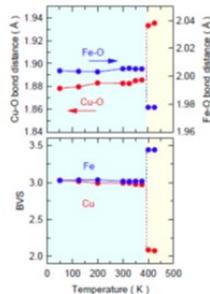
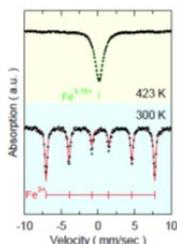
高温高压合成(10-15 GPa)



電荷不均化転移



Y. W. Long, YS, et al., *Nature* (2009)



サイト間電荷移動転移

