

身の周りにはあふれる多様な電子機器によって、私たちは〈便利で快適な暮らし〉を実現している。それでもまだ、エレクトロニクスをはじめとする多くの分野では、さらに便利で安心・安全な新しい機能が求められている。島川教授が率いる研究チームは、実現すれば社会が大きく発展するような新機能を求めて、〈物質探索〉の立場からアプローチしている。未踏の領域に挑む材料研究は、物質の結晶構造に〈美〉を見出し、多彩な特性をみせる自然科学の〈不思議〉に驚嘆し、新物質をこの手で生み出す〈喜び〉を堪能できる研究でもある

化学研究所

新しい機能性酸化物材料の探索

島川 祐一

教授



◎しまかわ・ゆういち

1962年、神奈川県に生まれる。1985年に京都大学理学部を卒業。1987年に京都大学大学院理学研究科修士課程を修了して、NEC基礎研究所に勤務。1993年に京都大学より博士(理学)を授与。1993～1994年には米国アルゴンヌ国立研究所客員研究員。2003年から現職。専門は固体化学、無機材料科学。

鉄酸化物の特性を見出し、巧みに利用した先人たち

例えは、鉄は、地表近くでは、酸素(O)、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)に

例えは、鉄は、地表近くでは、酸素(O)、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)に

例えは、鉄は、地表近くでは、酸素(O)、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)に

これまででない「新しい機能性材料」を作り出す。これが私たちの研究テーマである。新物質を探索・設計し、さまざまな手法を駆使して合成し、その物質の示す興味深い特性を見出す。なかでもとくに世の中に役立ち、人びとの生活に便利にする「機能特性」を重視し、そのような機能特性を示すものとして、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)などの遷移金属元素を含んだ酸化物材料に注目している。

次いで多く存在する元素であり、その酸化物も数多く知られている。鉄酸化物は容易に入手可能なことに加え、比較的「安定」かつ「安全」であるので、人類は長年にわたり、その多様な特性を使い、鉄酸化物を機能性実用材料として発展させてきた。

古来、日本でも弁柄(ベンガラ)として知られている耐候性赤色顔料は、酸化鉄の一つ、ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)である。ラスコーの壁画の赤色も高松塚古墳に魔よけとして塗られている赤色も酸化鉄ヘマタイトである。この物質では、鉄は三価のイオン(Fe^{3+})となっており、周りに六つの酸素イオン(O^{2-})が結合(配位)した八面体を基本とするコランダム型の結晶構造を作っている。

一方、酸化鉄でも、マグネタイト(Fe_3O_4)はその和名「磁鉄鉱」が示すとおり、人類が発見した最も古い磁石である。マグネタイトはスピネル型と呼

図1 遷移金属酸化物における典型的な酸素イオンの配位構造

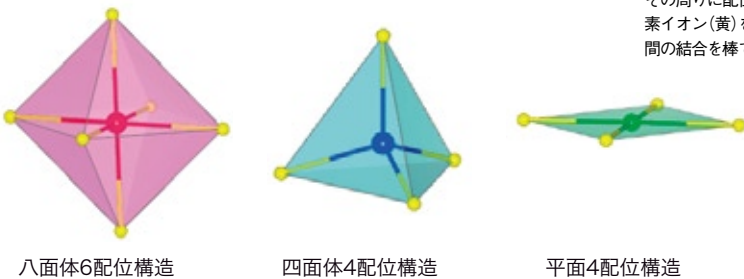
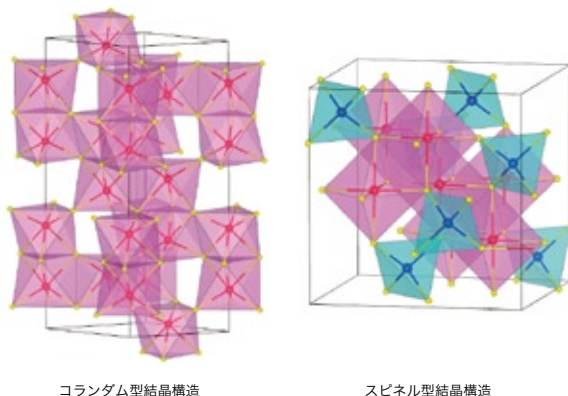


図2 遷移金属酸化物の代表的な結晶構造とその物質例

コランダム型結晶構造は、酸素イオンが6配位した遷移金属イオンが作る八面体構造からなる。この構造をとる代表的な物質のひとつは、酸化鉄ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)で、中心の赤い球が Fe^{3+} イオン、黄色い球が O^{2-} イオンとなる

スピネル型結晶構造は、八面体6配位構造と四面体4配位構造からなる。酸化鉄マグネタイト(Fe_3O_4)では、赤い球の位置に Fe^{2+} と Fe^{3+} イオン、青い球の位置に Fe^{3+} イオンを含んでいる(逆スピネル構造)



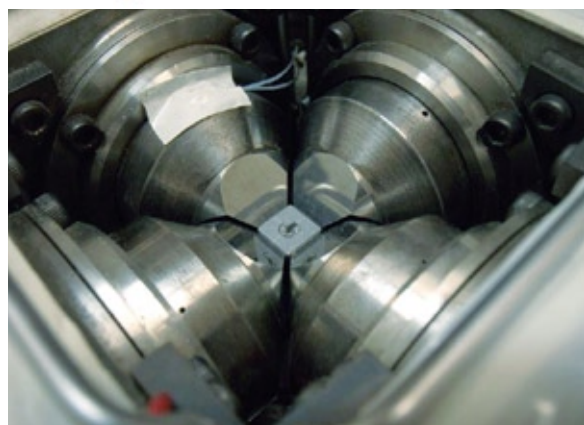
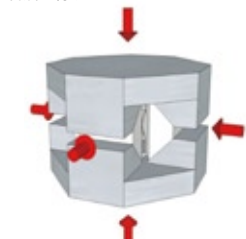
ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)



マグネタイト(Fe_3O_4)

図3 高圧合成装置

化学研究所で稼働している「キュービックアンビル型高圧合成装置」。超合金でできたアンビルを押し、中心にある試料セルに上下前後左右の6方向から高い圧力を加えることができ、高温高圧力の環境下での物質合成を行うことができる



ばれる結晶構造をとり、酸素イオンが四面体構造に配位した Fe^{2+} イオンと、八面体構造に配位した Fe^{3+} と Fe^{2+} イオンを含んでいる(マグネタイトでは酸素イオンが八面体構造に配位した位置に価数の異なる鉄イオンが入っているの、より正確には「逆スピネル型」の結晶構造である)。

同じ酸化鉄でありながら、ヘマタイトは赤色で磁石にはつかないし、電気も流れない。一方のマグネタイトは、黒色であり、磁石にもつき、電気も流れる(図1・2)。

酸化鉄へマタイトの結晶構造である「コランダム」は、アルミニウム酸化物(Al_2O_3)であり、透明な宝石としても知られている鉱物である。これは、 Fe_2O_3 の鉄イオンの代わりにアルミニウムイオン(Al^{3+})が入ったものである。同じ結晶構造でも、鉄酸化物では

赤色であったものが、アルミニウム酸化物では無色透明(多結晶である粉末では、光が散乱されて白色)となる。

さらに、このアルミニウムイオンのごく一部がクロムイオン(Cr^{3+})になると真っ赤なルビーとなり、鉄イオン(Fe^{2+})やチタンイオン(Ti^{4+})などと置き換わったときには、鮮やかな青いサファイアとなる。いずれも遠い昔から人類を魅了してきた宝石である。

イオンの価数と配位構造は新機能性を発見する手がかり

このように、遷移金属酸化物は、その結晶構造や遷移金属イオンの価数、酸素イオンとの配位構造が変化することで、じつに多彩な色や特性を示す。古くから化粧品などの顔料や宝石として用いられてきたほか、現在では、その電気的な特性や磁気的な特

性を制御して、エレクトロニクス部品としても身の周りで広く使われているのである。

では、このように多彩で有用な特性を示す遷移金属酸化物は、自然界でしか作りだせず、しかも長年にわたる研究で調べ尽くされて、新しい物質を作り出すことなど、もはや不可能なのであろうか？

答えは、もちろん「否」である。私たちは、遷移金属酸化物が機能性材料としてまだまだ多くの可能性をもっており、その機能を使うことで人類の文明や生活を豊かにすると信じて研究を続けている。遷移金属イオンでも、これまでに確認されたことのない珍しいイオン状態や新しい酸素イオンの配位構造を見つければ、新しい機能特性を見出せるかもしれない。

例えば、高校の化学の教科書にも出てくるが、鉄イオンとしてよく知られているのは Fe^{2+} と Fe^{3+} である。このイオンの周りの酸素の配位は、八面体6配位構造か四面体4配位構造が一般的である。では、これらとは異なるイオン状態や酸素の配位構造はどのようなにして得ることができるのか。

高圧合成による新物質の探索

その一つが、高圧法による新物質合成である。よく知られているように、黒鉛(グラファイト)として鉛筆の芯などに使われている炭素(C)は、地中奥深い高圧力の環境下では結晶構造の異なるダイヤモンドとなる。同じよ

うに遷移金属酸化物も、高圧力の環境で合成されると、通常の合成方法では得ることができない特殊な結晶構造やイオン状態が安定化されることがある(図3)。

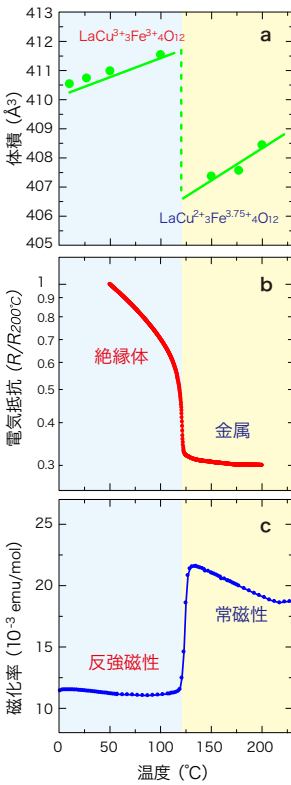
この高圧法を使って、最近私たちが合成に成功した新物質が、鉄と銅を含んだ「Aサイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物($\text{LaCu}_2\text{FeO}_6$)」である。原料となる物質を金や白金(プラチナ)などの小さなカプセルに詰めて、約二〇ギガパスカル(およそ二〇万気圧、地球内部数百キロメートルの圧力に相当)の高圧力を加えながら、一二〇〇度という高温の環境下で合成したのである。

得られた新物質は、図4に示すような結晶構造をとっており、銅は酸素イオンが平面4配位した Cu^{2+} というイオン状態になっている。これまでに知られている多くの銅酸化物でのイオン状態は Cu^{2+} か Cu^{+} であるので、この新物質では Cu^{3+} という異常に高いイオン価数状態が実現していることになる。

新物質の温度を上げていくと、二二〇度付近で、この異常高イオン価数の状態にある銅イオンから電荷が鉄イオンへと移動する「温度誘起サイト間電荷移動」という新現象を示し、ここでは鉄のイオン状態が Fe^{3+} から異常高イオン価数状態の Fe^{4+} へと変化する。さらに面白いことに、このサイト間電荷移動による相転移では、材料の体積が大きく減少し、約一パーセントの体積収縮を示すことを見出した(図5a)。

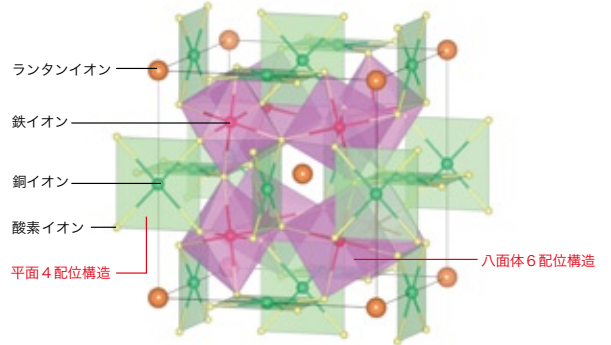
図5 LaCu₃Fe₄O₁₂の示す「負の熱膨張」と特性変化

新物質LaCu₃Fe₄O₁₂は、温度を上げていくと120度付近で、「温度誘起サイト間電荷移動」を示す。この時、材料の体積が約1%小さくなる「負の熱膨張」を示す(a)と同時に、絶縁体から金属への電気特性の変化(b)と反強磁性から常磁性への磁気特性の変化(c)も起こる



島川教授の研究グループが発見した新規Aサイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物(LaCu₃Fe₄O₁₂)の結晶構造。銅イオンには酸素イオンは平面を作るように4配位しており、鉄イオンは八面体6配位構造になっている

図4 Aサイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物の結晶構造



「サイト間電荷移動」による「負の熱膨張」特性の発見

一般に物質は、温度を上げると熱膨張により体積が大きくなる。ところがこの新物質では、温度が上がると体積が小さくなっている、つまり「負の熱膨張」を示すのである。

じつは現在、多くの電子機器において熱膨張を制御する必要性が急激に高まっている。身の周りのスマートフォンやモバイルパソコンを見るとわかるように、驚くほどの高機能がとてつもなくコンパクトな機器で実現されている。つまり、小さな機器で多くの電力が消費されるという状況が発生し、これによる発熱が構成部品の熱膨張を引き起こし、もはや機器の動作にかなり深刻な影響を与えるレベルになってきているのである。

温度が上がっても熱膨張をしない「ゼロ熱膨張」という特性があれば、発熱によって生じる位置誤差を無くすことや、熱履歴に対する部品の變形に伴う破壊を防ぐことができる。そこで、通常の正の熱膨張を示す材料に負の熱膨張を示す材料を組み合わせた

複合材料を使えば、低熱膨張、理想的には実質ゼロ熱膨張を実現することが可能となるのである。

負の熱膨張を示す材料は、これまでもいくつか見つかっている。しかしながら、私たちが発見した新物質での負の熱膨張は、「サイト間電荷移動」というこれまでとはまったく異なるメカニズムによるものである。しかも、図5b・5cに示すように、負の熱膨張が起こる温度で同時に材料の電気的な特性や磁気的な特性も大きく変化する。つまり、この新物質では、電流を流したり、磁場をかけたたりすることで、負の熱膨張が起こる温度や体積変化の大きさを制御できるのである。この特性を活かすと、これまでの材料とは異なる新しい応用展開の可能性もひらけてくる。

パルスレーザー蒸着法を駆使した人工超格子薄膜の合成

鉄が、Fe²⁺やFe³⁺のイオン状態をとる場合が多いのも、周りに八面体や四面体構造に酸素イオンを配位させるのも、自然界ではその状態が安定だからである。これと同様に、異常高イオン価数状態にあるCu⁺やFe²⁺を高圧合成法で作りたいとしても、高圧力環境下ではその「異常」な状態がエネルギー的に低く安定だからである。

では、自然に逆らって、私たちが望む物質を人工的に設計・作成することはできないのであろうか。そんな試みの一つ



が「人工超格子」である。「パルスレーザー蒸着法」という手法を用いると、原子一層一層を積み重ねるようにして人工的に原子の並びを制御した物質を作成することができる。

パルスレーザー蒸着法は、セラミックスのターゲット物質に強力なレーザーを短い時間(パルス状)で繰り返し照射して、昇華した物質を基板の表面に堆積させる手法である。高真空な条件で物質を昇華するので、一回のレーザー照射で堆積できる物質の量はそれほど多くはない。

そこで、基板上に原子が堆積するようすをモニターしながら実験を行うと、まさに原子一層一層を積層するように、酸化材料を堆積させることができる。このとき二種類のターゲットを用意して、交互に薄膜を積層させれば、自然の状態では存在しえない、まったく新しいサンドイッチ構造の物質を作り出すことも可能となる(図6)。

このような人工超格子の手法で作成した新材料の一つが、ブラウンミレイライト構造カルシウム鉄酸化物(CaFeO₃)とペロブスカイト構造チタン酸ストロロンチウム(OLLS)からなる薄膜である。

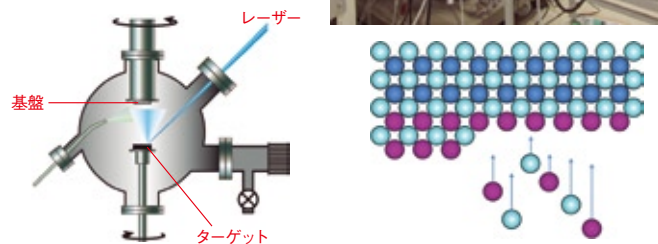


図6 薄膜作成装置

パルスレーザー蒸着薄膜作成装置。セラミックスのターゲット物質に強力なレーザーをパルス状に照射して昇華した物質を基板の表面に堆積させることで、原子レベルで成長を制御して薄膜材料を作成することができる

図7 人工超格子薄膜での酸化・還元反応

ブラウンミレライト構造カルシウム鉄酸化物(CaFeO_{2.5})とペロブスカイト構造チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)からなる人工超格子薄膜(a)を還元すると、ブラウンミレライト構造層のみから酸素イオン(O²⁻)が抜けて、無限層構造鉄酸化物(CaFeO₂)の人工超格子薄膜(b)になる。還元された人工超格子薄膜では、酸化雰囲気下で再び酸素イオンを取り込む酸化反応が可逆的に起こる

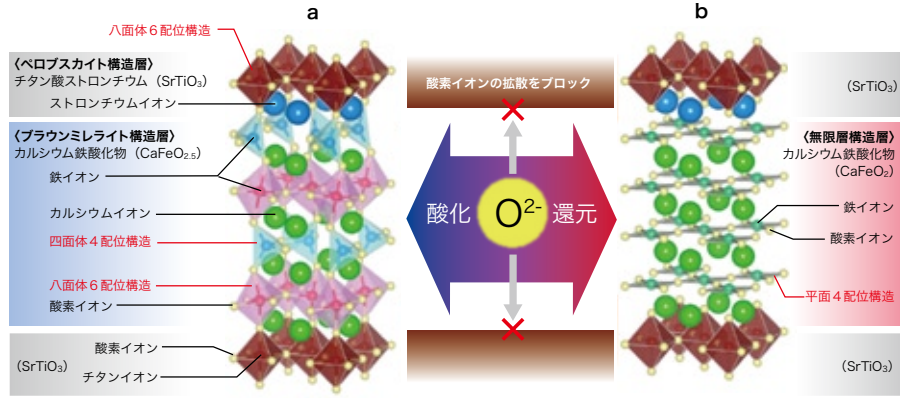


図7aは、ブラウンミレライト構造鉄酸化物4層、ペロブスカイト構造1層を、交互に積層した人工超格子のモデルである。各層は原子数層からなっており、その厚みはわずか数ナノメートルである。

ブラウンミレライト構造カルシウム鉄酸化物に含まれている鉄イオンは²⁺の状態、酸素イオンが八面体構造および四面体構造に配位している。このイオン価数と配位状態は比較的安定した状態にある。同様にペロブスカイト構造チタン酸ストロンチウムでも、チタンイオンは酸素イオンに八面体6配位構造で囲まれており、これも安定した構造となっている。

精密な薄膜作成技術と低温還元で特殊な鉄イオン状態を創出

原子レベルの制御技術で人工的に作りだされたこの新物質は、どのような機能特性を秘めているのだろうか。この人工超格子をアルカリハイドライド還元剤(CaH₂)と一緒に熱処理してみると、面白いことに、ブラウンミレライト構造鉄酸化物は還元されて、無限層構造と呼ばれる鉄酸化物(CaFeO₂)に変化するのに対して、ペロブスカイト構造チタン酸ストロンチウムにはまったく変化が見られなかったのである。

しかも、無限層構造鉄酸化物薄膜では、鉄イオンは還元されてFe²⁺となっているが、酸素イオンとの結合は平面4配位となっているのである(図7b)。これは工学研究科の陰山洋教授のグループで最初に見出されたもので、²⁺の酸素イオンの配位構造としてはとても珍しいものである。原子レベルで制御された薄膜作成とアルカリハイドライドによる低温還元という特殊な合成手法を使ったことで、このような珍

しい鉄イオンの状態を作り出すことができたのである。

酸素イオンの動きを制御できれば「燃料電池」開発が加速する

ところで、このようなサンドイッチ構造の酸化物人工超格子のなかで、ブラウンミレライト構造鉄酸化物のみから酸素イオンが抜けるというのは、原子レベルで見ると、どのようなことが起こっているのだろうか。鉄酸化物を挟んでいるチタン酸ストロンチウムは、還元前からまったく変化していないのだから、酸素イオンが抜け出したということは、鉄酸化物の層内だけで酸素イオンが動いていることになる。つまり、チタン酸ストロンチウム層は酸素イオンの縦方向への拡散をいわばブロックするように働いており、酸素イオンの移動は、厚さわずか数ナノメートルの鉄酸化物薄膜の二次元的な面内に限られることになる。人工超格子を用いたこの研究によって、酸素イオンの動く方向を制御できる可能性が示されたのである。

さらに注目すべきことは、この還元反応によって酸素イオンが動く温度が二八〇度であるということだ。これは、近年とくに注目を集めている燃料電池での酸素イオンの移動する温度とくらべれば、かなりの「低温」である。燃料電池は将来のエネルギー・環境問題を解決する重要な技術であると考

えられているが、とくに固体酸化物型燃料電池では、その動作温度が七〇〇度以上の高温になることが、技術を広

く普及させる妨げとなっていた。より低い温度で酸素イオンが動き、さらに人工超格子を使ってその移動方向を制御できるようにすれば、これまでとは異なる、新しい固体酸化物型燃料電池の開発も期待できる。

最先端を走りつづける化学研究所に受け継がれる精神

私たちはつねに、「これまででない新しい物質を見つけたい」と思っている。そして、その新物質の示す特性が新しい「機能」として将来の社会の発展に役だってくれることを願っている。ふり返ってみると、化学研究所「固体化学研究室」は、故高田利夫先生を中心にして、酸化鉄や水酸化鉄の微粒子を作成し、コピー機のトナー材料や重金属除去剤としての利用を見出した研究から始まった。当時の研究室名は「新機能材料部門」であり、ナノサイ

ズの粒子の作成とその機能応用を探る研究は、現在の「ナノテクノロジー」そのものであり、その先見の明には頭が下がる思いである。研究室を引き継がれた坂東尚周先生は、酸化物の人工超格子薄膜を世界で初めて作成することに成功し、高野幹夫先生は、酸化物新物質合成に高圧法を取り入れた。私たちはこの伝統の流れを汲みながら、新物質探索・新機能探求を指向する固体化学研究をさらに発展させたいと思っている。新しい材料の開発と新機能の発見は、将来の科学技術を大きく飛躍させる可能性を秘めていると信じている。



→高田研究室のあった吉田キャンパス



←島川研究室のある宇治キャンパス(化学研究所共同研究棟)

ここで紹介した研究内容に関する論文は、「ネイチャー」や「ネイチャー・ケミストリー」、「サイエンティフィック・リポート」などの学術誌に掲載された。詳細はホームページでも公開している。<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~shimakgr/index.html>