

# 研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

## 1. 研究課題名

新規低温酸素イオン伝導酸化物の探索とイオン伝導機構の解明

## 2. 研究代表者

島川 祐一（京都大学・化学研究所・教授）

## 3. 研究シーズ探索成果の概要

エネルギー、環境問題への関心の高まりとともに、新しいエネルギー源として燃料電池が注目を集めている。本研究では、ペロブスカイト構造酸化物に注目し、その酸素イオン伝導機構の解明を通して、中低温で動作可能な燃料電池への応用展開を含めた新規な酸素イオン伝導酸化物の探索を行うこととした。研究の結果、アルカリハライドなどの還元剤を用いると、ペロブスカイト構造などの遷移金属酸化物の結晶格子の枠組みを保ったまま、300 °C以下の低温で可逆的に酸素が出入りできることが明らかとなった。特に、配向方位を制御して成長させたペロブスカイト構造  $\text{CaFeO}_{2.5}$  では、無限層構造  $\text{CaFeO}_2$  への還元に伴う酸素の拡散には大きな異方性があることが明らかとなった。これらの成果は、単結晶薄膜を用いることにより、原子レベルの酸素イオンの拡散を示唆するものであり、新規な固体イオン伝導体を開発する材料設計指針となるものである。

## 4. 研究シーズ探索のねらい

エネルギー、環境問題は近年社会的に大きな問題となっており、科学技術において克服すべき最優先課題の一つである。燃料電池は様々な分野で研究開発が進められているが、特に固体燃料電池に関しては、700 °C以上の高温が必要であり、広範な利用には大きな妨げとなっている。本研究では、これらの問題に対して、単結晶薄膜を用いた固体化学的アプローチにより、原子レベルでの低温酸素イオン伝導の解明と新規な固体酸素イオン伝導体の探索を目的とした。

## 5. 研究シーズ探索の方法と成果

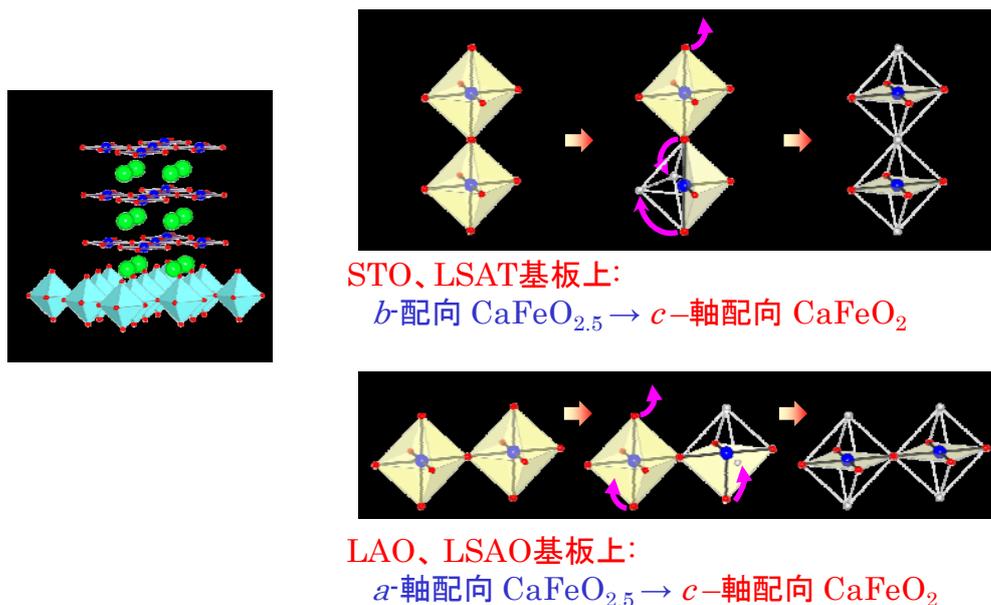
### 5.1 方法

ペロブスカイト型結晶構造に着目し、Fe、Co、Ni、Mn、Vなどの3d遷移金属イオンの取り得るイオン価数と配位環境を単結晶薄膜において検証した。パルスレーザー蒸着法を用いて、はじめに安定な酸化状態を有する酸化物をエピタキシャル成長させ、単結晶薄膜を得る。この薄膜に  $\text{CaH}_2$  などの低温還元剤を用いて、酸素イオンが脱離する還元過程を主に結晶構造の変化から検討した。特に、還元反応の条件、さらには基板との格子ミスマッチを制御し、還元構造に及ぼす影響を明らかにした。さらに、新規材料開発の方向性を検討する目的で、人工格子薄膜を作製し、人工格子の低温還元で新材料開発に着手した。

### 5.2 成果

$\text{CaFeO}_{2.5}$  ブラウンミレライト構造酸化物は八面体配位と四面体配位の  $\text{Fe}^{3+}$  からなる安定な化合物である。この結晶構造は異方性があり、基板の格子サイズを選ぶことで、成長方位を制御することができる。例えば、格子サイズの比較的大きな  $\text{SrTiO}_3$  や LSAT を基板として用いると *b* 軸

配向(八面体層と四面体層が薄膜面垂直方向に積層)となるが、 $\text{LaAlO}_3$  や  $\text{LSAO}$  基板では  $a$  軸配向(八面体層と四面体層が薄膜面内方向に積層)の単結晶薄膜が得られる。非常に面白いことに、この異なる配向膜は  $\text{CaH}_2$  による低温還元で共に  $c$  軸配向の無限層構造酸化物  $\text{CaFeO}_2$  へと変化するのである。これは、ブラウンミレライト構造から無限層構造へと変化する過程で酸素が抜ける時の拡散が 2 方向存在することを示している。還元にかかる時間を比較した結果、配向方向の違いにより、還元時間は大きく異なっており、2 方向の酸素拡散は大きな異方性を有していることも明らかとなった。これらの結果は、当初の目論見通り、固体科学的なアプローチによる原子レベルの材料研究の有用性が示されたものである。この成果は *Nature Chemistry* 誌 3 月号に掲載され、また産経新聞、京都新聞などの新聞で紹介された他、Yahoo ニュースのトピックスにも取り上げられた。

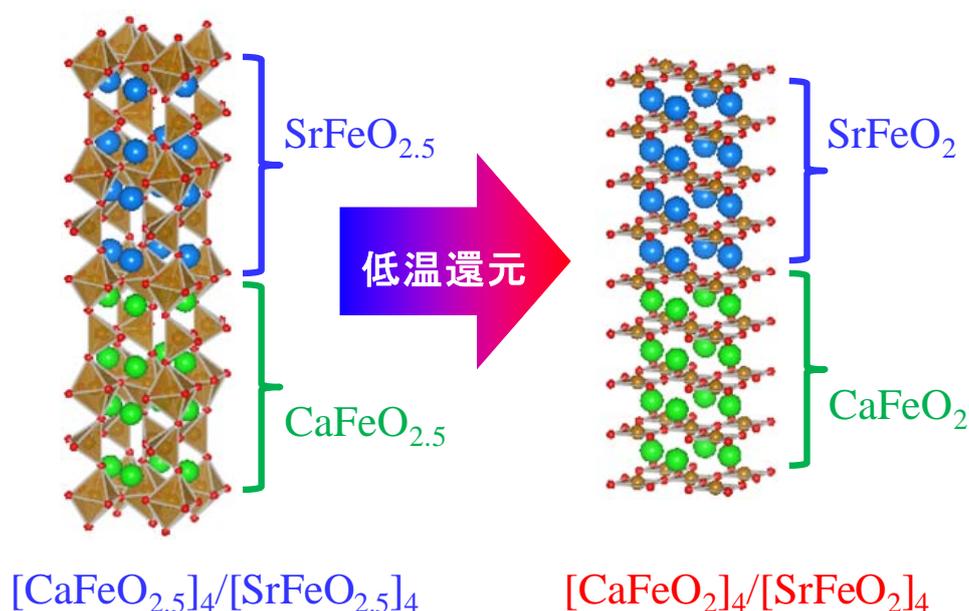


図：無限層構造  $\text{CaFeO}_2$  の薄膜結晶構造と異なる配向方向のブラウンミレライト構造酸化物薄膜における酸素脱離過程の様子

酸化物薄膜における酸化・還元に伴う遷移金属イオンの配位構造の変化を、Ni および Co 酸化物においても詳細に検討した。ペロブスカイト構造  $\text{LaNiO}_3$  薄膜は低温還元において  $\text{LaNiO}_{2.5}$  を経て無限層構造  $\text{LaNiO}_2$  へと還元される。さらに、酸化条件下では可逆的に  $\text{LaNiO}_3$  へ戻ることも確認された。 $\text{LaNiO}_2$  では Ni は 1 価まで還元されていることになる。 $\text{Ni}^{1+}$  は  $d^9$  電子配置を有しており、無限層構造では酸素が平面 4 配位された  $d^9$  電子構造となっている。これは、高温酸化物超伝導の  $\text{Cu}^{2+}$  と等電子構造が実現していることになる。電子状態の変化に伴い、電気的な特性も大きく変化し、 $\text{LaNiO}_3$  は金属的な電気伝導を示すが、 $\text{LaNiO}_{2.5}$  は絶縁体である。無限層構造  $\text{LaNiO}_2$  の電気抵抗は  $\text{LaNiO}_{2.5}$  より、その絶対値は低くなっているが、温度依存性は半導体的であり、今のところ超伝導の兆候は見られていない。

新物質探索の一環として、パルスレーザー蒸着法で原子層単位で成長過程をモニターすることにより人工格子を作製して、その薄膜の低温還元を試みた。 $[\text{SrFeO}_{2.5}]/[\text{CaFeO}_{2.5}]$  人工格子を作製して、 $\text{CaH}_2$  で低温還元を行ったところ、無限層構造  $[\text{SrFeO}_2]/[\text{CaFeO}_2]$  へと還元されることが明らかとなった。この低温還元した人工格子薄膜では、平面 4 配位の  $\text{FeO}_2$  が Sr イオンと Ca イオンに挟まれている特異な界面構造が出来ていることになる。このような界面構造は通常の薄膜作成では得ることができないものであり、薄膜成長と低温還元を組み合わせることにより初めて実現したものである。また、人工格子の界面を通して、酸素が拡散することも明らかとな

った。これらの結果は、当初の目論見通り、低温で酸素イオン伝導を示す材料開発の指針を示すものであり、固体科学的なアプローチによる材料研究の有用性を実証するものである。



図：  $[\text{SrFeO}_{2.5}]/[\text{CaFeO}_{2.5}]$ 人工格子薄膜の低温還元による無限層構造  $[\text{SrFeO}_2]/[\text{CaFeO}_2]$ への変化

## 6. 自己評価

遷移金属酸化物を用いた薄膜研究は、興味深い新しい機能・特性の発現の期待から非常に注目を集めている。それらの研究の主眼は「物性」であり、物理的な特性の制御が中心であった。このような中で、本研究は「薄膜を用いた化学特性」に注目し、興味深い成果が得られたことは重要だと考えている。論文掲載を含め、各種報道でも取り上げられたことは、固体化学的なアプローチによる材料研究の重要性がインパクトを持って受け入れられたことと受け止めている。一方、この成果で得られた酸素イオンの拡散は、実用的な燃料電池の特性としてのイオン伝導性を評価するには至っていない。材料開発と実デバイスとしての特性評価には未だに大きなギャップが存在しており、今後はこれをいかに埋めていくかが課題であると考えている。

## 7. PO の見解

比較的低温(600K 程度)で、特定酸化物中で異方的な酸素イオン拡散が異なる活性で起こる現象の発見は、SOFC(固体酸化物燃料電池)の動作温度提言に期待がもてる発見である。現在のところ、薄膜でのデータのみであるが、今後厚膜またはバルクでの同様の性能がであることを期待する。さらに、イオン伝導度の測定をどうするかは課題として残っている。幸い、本プログラムの結果を一部として、島川教授は、JST CREST 玉尾皓平総括の領域「元素戦略」H22 年度に採択されたので、発展展開を期待する。

## 8. 研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

- [1] “Anisotropic oxygen diffusion at low temperature in perovskite-structure iron oxides”, S. Inoue, M. Kawai, N. Ichikawa, H. Kageyama, W. Paulus, and Y.

- Shimakawa, *Nature Chem.*, **2**, 213 (2010).
- [2] “Orientation change of an infinite-layer structure LaNiO<sub>2</sub> epitaxial thin film by annealing with CaH<sub>2</sub>”, M. Kawai, K. Matsumoto, N. Ichikawa, M. Mizumaki, O. Sakata, N. Kawamura, S. Kimura, and Y. Shimakawa, *Crystal Growth & Design (Communication)*, **10**, 2044 (2010).
- [3] “Artificial superlattice thin film of infinite-layer structure [CaFeO<sub>2</sub>]/[SrFeO<sub>2</sub>]”, K. Matsumoto, M. Haruta, M. Kawai, A. Sakaiguchi, N. Ichikawa, H. Kurata, and Y. Shimakawa, *Appl. Phys. Exp.*, **3**, 10561 (2010).
- [4] “Topotactic changes in thin films of Brownmillerite SrFeO<sub>2.5</sub> grown on SrTiO<sub>3</sub> substrates to infinite-layer structure SrFeO<sub>2</sub>”, Y. Shimakawa, S. Inoue, M. Haruta, M. Kawai, K. Matsumoto, A. Sakaiguchi, N. Ichikawa, S. Isoda, and H. Kurata, *Crystal Growth & Design (Communication)*, **10**, 4713 (2010).

## (2)特許出願

研究期間累積件数： 0 件

## (3)口頭発表

### ①学会

国内 6 件, 海外 4 件

- [1] 「CaFeO<sub>2.5</sub> 薄膜の還元・再酸化による配向の変化」、境口 綾、松本 和也、河合 正徳、市川 能也、島川 祐一、*応用物理学春季大会*、平塚市、3 月 18 日 (2010).
- [2] 「LaSrNiO<sub>4</sub> の低温還元による構造変化」、市川 能也、境口 綾、松本 和也、河合 正徳、島川 祐一、*応用物理学春季大会*、平塚市、3 月 19 日 (2010).
- [3] 「低温還元法による無限層構造遷移金属酸化物単結晶薄膜」、島川 祐一、井上 暁、河合 正徳、松本 和也、境口 綾、市川 能也、*日本化学会年会*、東大阪市、3 月 26 日 (2010).
- [4] 「低温還元法による人工超格子薄膜の作成」、松本 和也、境口 綾、市川 能也、島川 祐一、*応用物理学学会学術講演会*、長崎市、9 月 15 日 (2010).
- [5] 「CaFeO<sub>2.5</sub> 薄膜の酸化・還元による配向の変化」、境口 綾、松本 和也、河合 正徳、市川 能也、島川 祐一、*応用物理学学会学術講演会*、長崎市、9 月 15 日 (2010).
- [6] 「Dion-Jacobson 型層状酸化物薄膜の合成と化学置換効果」、市川 能也、島川 祐一、*応用物理学学会学術講演会*、長崎市、9 月 14 日 (2010).
- [7] “Low-temperature Reduction and Oxidation of SrCoO<sub>2.5</sub> Thin Films”, N. Ichikawa, K. Matsumoto, C. Calers, M. Iwanowska, and Y. Shimakawa, *MRS Spring meeting*, San Francisco, USA, Apr. 8 (2010).
- [8] “Artificial Superlattices of FeO<sub>2</sub> Infinite-layer Structures”, K. Matsumoto, M. Kawai, N. Ichikawa, and Y. Shimakawa, *MRS Spring meeting*, San Francisco, USA, Apr. 6 (2010).
- [9] “Low temperature reduction of trivalent nickel oxides: perovskite LaNiO<sub>3</sub> and layered-perovskite LaSrNiO<sub>4</sub>”, N. Ichikawa, *17th International Workshop on Oxide Electronics*, Awaji, Japan, Sep. 21 (2010).
- [10] “Oxygen diffusion in transition metal oxide artificial superlattices”, K. Matsumoto, *17th International Workshop on Oxide Electronics*, Awaji, Japan, Sep. 20 (2010).

### ②その他

国内 0 件, 海外 0 件

#### (4)その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)

##### 受賞

*MRS Spring meeting*, San Francisco, USA, Apr. 8 (2010), **Symposium (N: Functional Oxide Nanostructures and Heterostructures) 1st Prize 受賞**

“Low-temperature Reduction and Oxidation of SrCoO<sub>2.5</sub> Thin Films”, N. Ichikawa, K. Matsumoto, C. Calers, M. Iwanowska, and Y. Shimakawa, *MRS Spring meeting*, San Francisco, USA, Apr. 8 (2010).

##### 依頼解説執筆

- [1] 「銅と鉄に見る新物質探索の鍵」、島川 祐一(依頼解説執筆)、*化学*, **65-4**, 45 (2010).
- [2] 「300 度以下の低温での酸素イオン拡散機構を解明」、市川 能也、島川 祐一(依頼執筆)、*セラミックス(トピックス)*, **45-5**, 414 (2010).
- [3] 「ペロブスカイト構造鉄酸化物薄膜における低温還元過程での酸素イオン拡散」、島川 祐一(依頼解説執筆)、*燃料電池*, **10-1**, 135 (2010).

##### 招待講演

- [1] “Infinite-layer Structure Oxide Thin Films”, Y. Shimakawa (**invited**), *2010 Villa Conference on Complex Oxide Heterostructures*, Santorini, Greece, Jun. 16 (2010).
- [2] “New functional oxide materials”, Y. Shimakawa (**invited**), *Japan-Taiwan Joint Symposium on Innovative Synthesis for New Materials Chemistry*, Kyoto, Japan, Oct. 4 (2010).
- [3] “Advanced solid state chemistry of oxide materials for nano technologies”, Y. Shimakawa (**invited**), *13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress*, Taipei, Taiwan, Oct. 6 (2010).
- [4] “Advanced solid state chemistry for new functional oxide materials”, Y. Shimakawa (**invited**), *Chiang Mai-Kyoto Symposium on Materials Science and Technology*, Chiang Mai, Thai, Dec. 3. (2010).
- [5] “Oxidation and reduction of oxide thin films”, Y. Shimakawa (**invited**), *PacifiChem 2010*, Hawaii, USA, Dec. 18 (2010).