

二国間交流事業 共同研究報告書

平成23年4月11日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

共同研究代表者所属・部局 京都大学・化学研究所

職・氏名 (ふりがな) 教授・島川 祐一 しまかわ ゆういち

1. 事業名 相手国（フランス）との共同研究 振興会対応機関（ CNRS ）

2. 研究課題名 遷移金属酸化物の構造・酸素量・イオン状態の制御とその機能探求

3. 全採用期間

平成21年4月1日～平成23年3月31日（2年 ヶ月）

4. 研究経費総額

(1) 本事業により交付された研究経費総額 5,000千円

初年度経費2,500千円、 2年度経費2,500千円、 3年度経費0千円

(2) 本事業による経費以外の国内研究経費総額 0千円

5. 研究組織

(1) 日本側参加者

| 氏名 (ふりがな) | 所属・職名 | 研究協力テーマ |
|--------------------|---------------------------|--------------------|
| しまかわ ゆういち 島川 祐一 | 京都大学・化学研究所・教授 | 研究総括・物質合成・物性評価 |
| あずま まさき 東 正樹 | 京都大学・化学研究所・准教授 | 高圧物質合成 |
| さいとう たかし 齋藤 高志 | 京都大学・化学研究所・助教 | 高圧物質合成・物性評価 |
| いちかわ のりや 市川 能也 | 京都大学・化学研究所・助教 | エピタキシャル薄膜物質合成・物性評価 |
| Wei-tin Chen | 京都大学・化学研究所・博士研究員 | 高圧物質合成・物性評価 |
| かわい まさのり 河合 正徳 | 京都大学・化学研究所（大学院理学研究科）・大学院生 | エピタキシャル薄膜物質合成・物性評価 |
| なかむら よしたか 中村 嘉孝 | 京都大学・化学研究所（大学院理学研究科）・大学院生 | 薄膜物質合成・物性評価 |
| まつもと かずや 松本 和也 | 京都大学・化学研究所（大学院理学研究科）・大学院生 | エピタキシャル薄膜物質合成・物性評価 |
| とおやま たけのり 遠山 武範 | 京都大学・化学研究所（大学院理学研究科）・大学院生 | 高圧物質合成・物性評価 |
| よしむら かずよし 吉村 一良 | 京都大学・大学院理学研究科・教授 | 物性評価 |
| かげやま ひろし 陰山 洋 | 京都大学・大学院工学研究科・教授 | 低温イオン交換物質合成・物性評価 |
| つじもと よしひろ 辻本 吉廣 | 京都大学・大学院理学研究科・博士研究員 | 低温イオン交換物質合成 |
| Cedric Tessel | 京都大学・大学院工学研究科・大学院生 | 低温イオン交換物質合成・物性評価 |
| きただ あつし 北田 敦 | 京都大学・大学院工学研究科・大学院生 | 低温イオン交換物質合成・物性評価 |
| やまもと たかふみ 山本 隆文 | 京都大学・大学院工学研究科・大学院生 | 低温イオン交換物質合成 |

(2) 相手国側研究代表者

所属・職名・氏名 レンヌ第一大学・教授・Werner Paulus

(3) 相手国参加者（代表者の氏名の前に○印を付すこと）

| 氏名 | 所属・職名（国名） | 研究協力テーマ |
|---------------|--------------------------------|--------------------|
| ○ W. Paulus | University of Rennes 1・教授（仏） | 研究総括・結晶構造解析・電気化学評価 |
| M. Ceretti | University of Rennes 1・研究技官（仏） | 結晶成長・電気化学評価 |
| L. Le Dreau | University of Rennes 1・大学院生（仏） | 結晶成長・結晶構造解析 |
| O. Hernandez | University of Rennes 1・助教授（仏） | 結晶構造解析・電気化学評価 |
| O. Wahyudi | University of Rennes 1・大学院生（仏） | 結晶構造解析・電気化学評価 |
| S. Paofai | University of Rennes 1・研究技官（仏） | 結晶構造解析・電気化学評価 |
| C. Deruet | University of Rennes 1・大学院生（仏） | 結晶構造解析・電気化学評価 |
| C. Calers | University of Rennes 1・大学院生（仏） | 物質合成・電気化学評価 |
| A. Faramus | University of Rennes 1・大学院生（仏） | 物質合成・電気化学評価 |
| C. Prestipino | University of Rennes 1・研究員（仏） | 結晶構造解析・電気化学評価 |
| G. Bouilly | University of Rennes 1・大学院生（仏） | 物質合成・電気化学評価 |
| M. Czapski | University of Rennes 1・大学院生（仏） | 物質合成・電気化学評価 |
| H. Schober | Institut Laue-Langevin・研究員（仏） | 結晶構造解析・放射光実験 |
| M. Johnson | Institut Laue-Langevin・研究員（仏） | 結晶構造解析・放射光実験 |

6. 研究概要（研究の目的・内容・成果等の概要を簡潔に記載してください。）

本共同研究では、酸素イオン伝導体の物質開発と機構解明を中心に遷移金属のイオン状態の制御までを含めた新しい機能物質・材料の探索を目的に研究を進めてきた。特に、前身である日仏共同研究 SAKURA において得られた、 SrFeO_2 や CaFeO_2 などの新しい平面 4 配位を持つ鉄の化合物の低温還元法による作製という萌芽的研究成果を継続し、さらに発展させる方向で研究を展開してきた。

本共同研究の初年度には、低温還元手法をさらに幾つかの新しい化合物の合成に展開し、本手法の有用性を確立した。また、無限層構造酸化物の単結晶薄膜を用いて、その構造・酸素量・イオン状態の制御にも成功した。特に、 CaFeO_2 無限層構造薄膜では、基板の格子サイズを選択することにより、成長させる前駆体ブラウンミレライトの成長方位が制御出来ることを見出した。さらに重要な点は、ブラウンミレライト構造における低温での酸素イオンの拡散が異なる活性化エネルギーで 2 方向に起こることが示されたことである。この結果は、低温動作可能な酸化物燃料電池などの固体電解質の開発に繋がる重要な成果として高く評価され、実験結果をまとめた論文は英科学誌 *Nature Chemistry* に掲載された。また、関連記事は産経新聞や京都新聞などにも掲載された他、インターネットの Yahoo ニュースのトピックスなどにも取り上げられた。

2 年目には発展的な研究課題として、人工超格子薄膜の酸化・還元反応に注目し、ブラウンミレライト構造の $[\text{SrFeO}_{2.5}]/[\text{CaFeO}_{2.5}]$ 人工超格子薄膜が $[\text{SrFeO}_2]/[\text{CaFeO}_2]$ 無限層構造薄膜へと還元できることを実験的に示した。これは、特異な人工界面を通した酸素イオン拡散として重要であるばかりでなく、通常では合成不可能な特異な界面を有する新しい物質を作製する方法としても興味を持たれている。

上記の中、特に単結晶薄膜における異方的な酸素イオン拡散に関する成果は、薄膜成長を京都大学化学研究所、島川グループが主に担当し、京都大学（工）陰山グループの低温還元の手法を応用したものである。さらに、イオン伝導については、フランス、レンヌ第一大学の Paulus グループのこれまでの高温でのイオン伝導に関する技術と知識を加えて議論を重ねたものであり、本共同研究の総合力により達成されたものである。

本共同研究のもう一つの重要な側面は、技術交流と若手人材育成である。

フランスチームが有する電気化学評価技術の習得を兼ねて、若手助教と博士後期課程学生を京都大学 G-COE プログラムと連携してレンヌ第一大学へ派遣し、技術交流を進めた。これは、電気化学酸化・還元その場観察を含め、酸化物におけるイオン伝導機構の解明に向けた重要な実験である。この連携による実験は来年度以降も継続して発展させていく予定である。一方、日本側の研究グループが有する物質合成技術に関する技術交流として、フランスからポスドク研究員と博士後期課程の学生を短期交流滞在として受け入れ、酸化物単結晶薄膜の作製を試みた。これらの双方の短期滞在型研究交流派遣は、若手の人材育成の観点からも極めて重要で有意義なものであった。

さらに、フランス、レンヌ第一大学は EU 統合連携教育プロジェクト Erasmus Mundus の物質・材料研究プロジェクトである MaMaSELF を統括している。このプログラムと連携して、フランスから修士課程学生を各年 2 名ずつ（約 6 カ月間）受け入れた。また、フランス側の学生に向けた研究紹介や技術説明を、島川教授と陰山教授がレンヌ大学でセミナーとして行った他、本共同研究の成果発表を兼ねた報告会（スイス、リギルムで開催）にも参加した。

また、フランス側の研究代表である Paulus 教授を、日本学術振興会の「先端学術人材養成事業」著名研究者招待プログラムを利用して、約 1 カ月間招へいし、京都大学を中心に技術交流を展開した。特に、共同研究で使用する薄膜試料の作製に関して議論を深めた他、日本側の若手研究者の短期派遣に関する十分な打ち合わせをすることができた。

以上のように、2 年間にわたる本共同研究は科学的な成果に加えて、技術交流や若手人材育成の面でも多大な成果を挙げるにいたった。