



鉄系高温超伝導に共通の仕組み

東北大学大学院理学研究科の中山耕輔助教と同原子分子材料科学高等研究機構の高橋 隆教授らの研究グループは、鉄を含む新型高温超伝導体の超伝導機構が、物質の種類によらず統一的理解できることを明らかにした。

2008年に東京工業大学の細野秀雄教授らの研究グループによって鉄を含む化合物 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ における超伝導が発見されて以来、新型鉄系超伝導体の研究が世界的規模で爆発的に進められている。これまでに、結晶構造や結晶を構成する元素が異なる数多くの鉄系超伝導体が発見され、当初 32K であった超伝導転移温度は、現在 55K を超えるまで上昇しており、超伝導線材や超伝導デバイスなどへの応用の観点からも大きな注目を集めている。一方で、「なぜ鉄化合物で高温超伝導が起こるのか?」や「多くの鉄系超伝導体の間で超伝導機構は同じなのか?」という重要な問題については論争が続いている。これらは、さらに高い超伝導転移温度を持つ新物質を開発する指針に直結しており、現在解決が急がれている。

今回、東北大学のグループは、外部光電効果を利用した角度分解光電子分光という実験手法を用いて、多くの鉄系超伝導体の中でも最も単純な結晶構造を持つ Fe (Te, Se) 超伝導体において、超伝導を担っている電子の運動を直接観測することに世界で初めて成功した。その結果、鉄電子の持つ磁気的性質が超伝導発現に重要であることを突き止めた。また、この実験結果を他の鉄系超伝導体の結果と比較することで、超伝導機構が鉄系超伝導体で共通していることを見いだした。本研究によって鉄電子の持つ磁気的性質の重要性が明らかになったことで、超伝導を説明するモデルの選別が進むと考えられる。また、物質の種類によらず同じ超伝導機構が共通であるという結果は、鉄を含むさまざまな物質が高温超伝導体になる可能性を持っていることを示しており、今後、周辺物質の探索を進めることで新たな高温超伝導体の発見が期待される。(東北大学 中山耕輔, 高橋 隆 連絡先: 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-3, E-mail: k.nakayama@arpes.phys.tohoku.ac.jp, t.takahashi@arpes.phys.tohoku.ac.jp) URL: <http://arpes.phys.tohoku.ac.jp/>

[2011年1月18日原稿受付]

絶縁体から高熱電性能

名古屋大学の太田裕道准教授 (JST さきがけ研究者併任) は、東京大学の幾原雄一教授らおよび東京工業大学の細野秀雄教授らの研究グループと共同で、「水」の電気分解を利用して、安くてありふれた絶縁体酸化物の表面を大きな熱電効果を示す金属へ変えることに成功した。

熱電材料は廃熱を電気に変換することができることから、エンジンの排熱を利用して発電するハイブリッド自動車などへの応用が期待されているが、既存の熱電材料は、希少・毒性金属を含むため大規模の実用化に適さないという問題があった。こうした背景から、研究グループは、資源が豊富な酸化物である SrTiO_3 を使った熱電材料の研究に取り組み、2007年には厚さ 0.4 nm の極薄金属 SrTiO_3 層を含む人工超格子が従来材料 Bi_2Te_3 を凌駕する性能を示すことを発見したが、製造コストが極めて高く、実用化には適さないという問題があった。

この問題に対し、今回、研究グループは水の電気分解を利用して、低コストで大きな熱電効果を示す極薄金属 SrTiO_3 の作製に成功した。大量に「水」を含む多孔質 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C12A7})$ ガラスを新規に開発し、金属 Ti と SrTiO_3 に挟んで電圧を印加した。まず、小さな電圧で絶縁体 SrTiO_3 表面がわずかに電気を通すようになり (電界効果による電荷蓄積)、さらに大きな電圧を加えると多孔質 C12A7 ガラス内の「水」の電気分解が起こり、生成した H^+ イオンが SrTiO_3 表面を電気化学的に還元する。このとき、金属 Ti- SrTiO_3 間の電圧の増加に伴って、 SrTiO_3 表面に電子が溜まるため、熱電能 (= Seebeck 係数) の絶対値はいったん減少するが、さらに大きな電圧を加えることで V 字回復し、最終的にはバルク金属 SrTiO_3 に対して 4~5 倍大きな熱電能を示すことがわかった。この熱電能の V 字回復の起源は現在のところ明確ではないが、厚さ 0.4nm の極薄金属 SrTiO_3 人工超格子の大きな熱電効果と同様に、 H^+ 還元によって生成する極薄 (厚さ 3nm 以下) 金属層が鍵であることは間違いない。この極薄金属 SrTiO_3 の熱電性能 (注: 極薄金属層のみ、室温の性能指数として) は、 Bi_2Te_3 などの従来の熱電材料の約 2 倍と見積もられる (図)。

本手法は、室温で「水」の電気分解を行うだけという極めて簡便かつ安価なプロセスであり、材料である SrTiO_3 は環境に優しい安全な酸化物であることから、粉末プロセスに適用することで真に実用可能な熱電材料の創製手法として期待できる。また、電子材料における「水」を利用する本手法は、新たな電子デバイス創製の道を開くものと期待される。なお、本研究成果は昨年 11 月に英科学誌 Nature Communications (オンライン) に掲載された。

(名古屋大学大学院工学研究科 太田裕道 連絡先: 〒464-8603 愛知県名古屋市中千種区不老町, E-mail: h-ohta@apchem.nagoya-u.ac.jp)

	従来の重金屬熱電材料	従来の絶縁体金属シート	今回の絶縁体金属シート
構造			
熱電特性	ペルチェ素子などとして既に実用化されている	絶縁体金属層は、その絶縁体の熱電電力重金屬の2倍の性能指数	← (同程度)
資源	× 希少金属が極めて少なく、高価	豊富で安価	←
毒性	× 毒性(難点が低(酸化しやすいため)で高温では使用不可)	熱的・化学的に安定	←
作製手法	簡便な粉末冶金	× 800度で人工的に原子を積み重ねる(高コスト)	多孔質ガラスを室温で形成し、僅かな電圧で電気分解(安価)

URL: <http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/koumotoken/hiromichiohta/>

[2011年1月28日原稿受付]

複合金属酸化物を開発 青色光でピンク色に

(独)産業技術総合研究所の秋山守人研究チーム長らの研究グループ (山田浩志主任研究員, 坂井一文招聘研究員) は、青色の光や日光を当てるとピンク色に変わり、緑色光を当てると無色に変化する無機フォトリソミック材料を開発した。

無機フォトリソミック材料は、耐久性や化学的な安定性からさまざまな光学材料として期待されており、酸化タングステンや酸化モリブデン、酸化チタンなどがよく研究されている。しかし、これまでの無機フォトリソミック材料は、光の照射で色が変わっても長時間色を保持することができず、長くて半日程度で脱色してしまう欠点があった。また、酸化バナジウムを除くほとんどの無機フォトリソミック材料は可視光に反応することができず、励起光として紫外線が必要であり、応答速度が低く、耐久性などにも問題があった。

これまで同研究グループでは複合酸化物を中心にさまざまな無機フォトリソミック材料の開発を行っていたが、ほとんどの酸化物のバンドギャップが広いために可視光を吸収できずに、可視光に反応する無機フォトリソミック材料を開発することは難しかった。

今回開発した新材料は、鉄またはユロピウムを添加し、還元雰囲気下 (アルゴン 95% + 水素 5%) で焼成して得られたバリウムマグネシウムケイ酸塩である。この複合酸化物に波長 405nm の青色レーザー光を照射すると、ピンク色に変わり、波長 532nm の緑色レーザー光を照射すると透明に戻る。365nm の紫外光を照射すると濃いピンク色に変わり、色の濃さが波長によって変化する。また、100 日以上色が保持され、高い保持力も示す。さらに、10 回以上着脱色を繰り返しても色の変化はなく耐久性にも優れていることが確認されている。

このような無機系フォトリソミック材料で可視光に反応するものは、これまでほとんど報告例が無く、高い応答速度や耐久性、安価で小型の青色と緑色レーザーで色を変化させ、情報を記録できることなどから、超高密度光メモリーや書き換え可能なコピー用紙などへの応用が期待される。

(産業技術総合研究所生産計測技術研究センター 秋山守人 連絡先: 〒841-0036 佐賀県鳥栖市宿町, E-mail: m.akiyama@aist.go.jp)

URL: <http://unit.aist.go.jp/kyushu/ci/index.html>

[2011年2月2日原稿受付]

コインセルサイズでリチウムイオン電池用正極材料の充放電過程の中性子回折測定に成功

東京理科大学の井手本 康教授らの研究グループは、これまで困難とされていた、コインセルサイズにおける正極を用いて正極活物質の充放電過程の結晶構造解析を行ない、世界で初めて中性子回折により充放電過程の結晶構造の変化を捉えることに成功した。今回の研究成果は、今までは原因がわからずリチウムイオン電池の長寿命化の妨げとなっていた、電極特性の充放電過程の劣化要因の解明に高い期待が持てることを示唆している。

リチウムイオン電池は、繰り返し充放電が可能な二次電池の一つで、携帯、PC、自動車の電源として広く使用され、注目されている。このリチウムイオン電池の更なる高性能化を実現するためには、結晶構造の観点からの材料設計を行うことが必要不可欠である。特に、リチウ

ムイオン等の軽元素が電荷担体であること、酸素量により電池特性が影響を受けることから、中性子線を用いての結晶構造解析に高い期待が寄せられていた。このような背景から、本研究では、コインセルサイズのリチウムイオン電池用正極についてJ-PARCの「iMATERIA」による中性子回折測定を行なった。

リチウムイオン電池用正極材料としては、層状岩塩型構造を持つLiMO₂系材料（M：遷移金属）に着目し、従来の中性子回折法では困難であった電気化学的な充放電プロセスにおける構造変化の検討を試みた。充電後の電池の正極合材に含まれる約8mgの正極活物質についてリートベルト法を用いて結晶構造を解析した結果、リチウム組成、カチオンミキシング、MO₆八面体の歪み、Bond Valence Sumの変化を捉えることに成功した。このように、コインタイプセルの正極自体で解析を行なえた成果は世界でも初めてである。通常、中性子回折には多くの試料（1g以上）を要するため、コインタイ

プセルのような小型セル用の電極を用いて解析を行うのは非常に困難であり、本成果は非常に有意義な結果である。

今回、直径1cmのコインタイプセルで正極合材を含む正極自体を用いて正極活物質の中性子回折の測定に成功したことで、少量（8mg）でも充電過程のリチウム組成は構造解析で決められており（分析組成に一致）、遷移金属層の遷移金属と置換したリチウムは、充放電中に係わらないことがわかった。つまり、これまで不明だった充放電過程に電極特性のさまざまな劣化の要因がin situで解明される可能性が示唆され、リチウムイオン電池の高性能化を目指す研究展開が期待される。

（東京理科大学理工学部 教授 井手本 康
連絡先：〒278-8510 野田市山崎2641）

URL：<http://www.rs.noda.tus.ac.jp/idemotol/index.html>

[2011年2月3日原稿受付]