

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名：イオン交換法・超高压合成法による新奇遷移金属化合物の探索
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）：

研究代表者

山田幾也（愛媛大学大学院理工学研究科 助教）

3. 研究実施概要

本研究課題は、イオン交換法・超高压合成法を用いて新しい遷移金属化合物の探索を行い、既存物質にはない機能を見出すことを目的とした。イオン交換法を用いることで、結晶構造の異なる複数の物質をトポクティックに組み合わせることができるため、新奇の積層パターンを持つ新物質の合成に適用できると期待した。また、数万気圧程度の圧力を用いることで新しい鉄ニクタイト超伝導体の合成が報告されたことから、新物質探索における高压合成の有効性が再認識された。そこで、物質科学分野ではほとんど適用例のない、超高压合成法（10 万気圧以上の圧力を用いた物質合成法を指す）を、高压地球科学研究グループの協力の下で行うことにより、高压合成におけるブレイクスルーを目指した。その結果、A サイト秩序型ペロブスカイトと呼ばれる酸化物において、超高压合成法を用いて新物質探索を行ったところ、数万気圧の高压条件では得ることのできないいくつかの新物質が得られた。特に、異常高原子価 Fe^{4+} イオンを含む $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ は、巨大な負の熱膨張率を示し、既存物質とは異なる新しいメカニズムによって負の熱膨張が起こることを明らかにした。これは、鉄の化合物が示す特性として、新たに負の熱膨張を加えることに成功したという点でも意義深い成果である。

4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果

本研究課題では次のような成果が得られた。

①巨大な負の熱膨張を示す新物質の発見

線膨張係数が最大で $-2.26 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ という巨大な負の熱膨張を示す新物質 $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ を発見した。サイト間電荷移動がクロスオーバー的に起こることが、この物質における負の熱膨張の原因であることを明らかにし、既存の負の熱膨張物質とは異なる、新しい負の熱膨張のメカニズムを示した。

②白金を含む新規ペロブスカイト酸化物の超高压合成

超高压合成法を用いて、 Pt^{4+} イオンが B サイトを完全占有した新物質 $\text{CaCu}_3\text{Pt}_4\text{O}_{12}$ の合成に成功し、結晶構造・磁気的性質について明らかにした。白金を含むペロブスカイト酸化物として初めての物質であり、超高压合成法の適用によって物質探索の可能性が広がることを示した。

③銀を含む新規ペロブスカイト酸化物の超高压合成

超高压合成法を用いて、Ag を含む新規ペロブスカイト酸化物 $\text{SrAg}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の合成に成功した。この物質中において Ag は形式価数 Ag^{2+} を取ると推測され、異常な原子価状態を持つ新物質の探索においても、超高压合成法が有効であることを示した。

4-2. 総合的評価

新しい鉄系超伝導材料を含む遷移金属化合物の探索のための材料合成に 10 万気圧（10GPa）を越える高压を用いるというアイデアのもとに研究の取り組んだ結果、新しい超伝導材料の発見にはつながらなかったが、200K 前後の温度範囲で熱膨張係数が負である新しい物質 $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ を合成することに成功した。このことは研究者としての着想が正しかったことを証明したものであり、今後この分野での新しい物質の合成に発展していくことを期待したい。この物質に関しては既に $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ のように元素置換を行うこ

とにより、熱膨張係数を広い温度範囲で制御することにも取り組んでおり、物質から材料化への道筋も示しており、研究の方向性を明確に意識していることを高く評価したい。さらに、 $\text{SrAg}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{CaCu}_3\text{Pt}_4\text{O}_{12}$ などの新規ペロブスカイト酸化物も発見しており、新しい物質合成方法の扉が開かれたことを感じさせるものである。なお、初期の目的を実現できなかった研究も、今後の研究には価値があるので、何らかの形でデータベース化することが望ましいと考える。

なお老婆心ながら敢えて付言すると、プロジェクトとは一般には、申請課題に対しての研究を委託されたものであることを銘記して研究を進めて欲しい。