

2023 年度年次報告書

未踏探索空間における革新的物質の開発

2022 年度採択研究代表者

東 正樹

東京工業大学 科学技術創成研究院
教授

非晶質前駆体を用いた高機能性ペロブスカイト関連化合物の開発

主たる共同研究者:

鎌田 慶吾 (東京工業大学 科学技術創成研究院 教授)

熊谷 悠 (東北大学 金属材料研究所 教授)

酒井 雄樹 (神奈川県立産業技術総合研究所 次世代半導体用エコマテリアルグループ 常勤
研究員)

研究成果の概要

巨大負熱膨張材料と高難度選択酸化触媒の実現を目指してハイスループット合成と機械学習を組み合わせた研究を展開し、以下の成果を得た。

第一原理計算と MD シミュレーションで、 Ca_2RuO_4 の巨大負熱膨張の起源である異方的熱膨張を再現することに成功した。今後の物質探索の指針を与えることができる。

高酸化状態のアモルファス前駆体を短時間熱処理する事で、 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ の微粒子を得た。また、ベイズ最適化を用いて Fe 以外の置換元素を探索し、有毒な V^{5+} を含まず、広い動作範囲を持つ組成を開発した。これらの成果は日本材料技研株式会社に技術移転を行っている。

強誘電-常誘電転移で、非鉛物質としては最大の 4.1% の体積収縮を示す $\text{Bi}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CoO}_3$ を開発した。

放射光 X 線を用いた圧力下の化学反応直接観察の結果に基づき、層状ペロブスカイト酸水素化物の選択的合成に成功した。

$\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ を 30 GPa に加圧すると、 $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$ の長距離秩序が消失し、電荷ガラス相に転移することを見いだした。

チオアニソールの酸化触媒として有望な $4\text{H-SrMn}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ について合成条件の最適化を行った結果、60 °C という温和な条件においても 99% 以上の収率でスルホンが得られ、当初の目標収率 50% を大幅に上回る性能を示した。

Sm-Sr-Fe, Gd-Sr(Ba)-Fe, Dy-Sr-Fe, Nd-Ba-Fe および La-Sr-Co 系が、シクロオクタン-1-オールの酸化反応に有望であることを明らかにした。また、過酸化水素中間体の後処理により正確な生成物組成の算出が可能となり、 $\text{Er}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ と $\text{Y}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ が目標である収率 10% を示すことが判明した。

ベイズ最適化で提案された $\text{Ba}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$ は $\text{BaMn}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$ よりも高いスルフィド酸化収率を示し、機械学習の有用性が示された。

【代表的な原著論文情報】

- 1) J. Suzuki, H. Okochi, N. Matsui, T. Nagase, H. Tochizawa, H. Sahara, T. Nishikubo, Y. Sakai, T. Ohmi, Z. Pan, T. Saito, H. Saitoh, A. Ikezawa, H. Arai, R. Kanno, T. Yamamoto and M. Azuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 16398–16405.
- 2) Q. Liu, H. Das, T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Mibu, T. Onoue, T. Kawakami, T. Watanuki, A. Machida, X. Ye, J. Dai, Z. Pan, L. Hu, S. Nakano, M. Fukuda, S. Kihara, K. Lee, T. Koike, Y.-W. Long and M. Azuma, *Chem. Mater.* **2024**, 36, 1899–1907.
- 3) A. Matsuda, T. Aihara, S. Kiyohara, Y. Kumagai, M. Hara and K. Kamata, *ACS Appl. Nano Mater.* **2024**, 7, 10155–10167.