

2024 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

東京科学大学 総合研究院

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 (東京科学大学 総合研究院 教授)

熊谷 悠 (東北大学 金属材料研究所 教授)

西久保 匠 (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。

組成が連続的に変わる系を対象としたベイズ最適化を効率的に行うために、ガウス過程回帰とニューラルネットワークを統合した Deep Kernel Learning (DKL) 手法を材料系へと展開した。922 種類の酸化物計算データおよび有機無機ハイブリッドペロブスカイトのバンドギャップの実験データなどを対象に、その有効性を確認した。

ベイズ最適化を活用した Ni への多元素置換により、負熱膨張材料 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (BNFO) の動作温度範囲を 50 K から 170 K にまで拡大することに成功した。

BNFO の母物質である BiNiO_3 において、圧力誘起電荷ガラス転移を発見した。一方、常圧下で電荷ガラス状態を持つ PbCrO_3 の Pb を一部 Ca 置換した $\text{Pb}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$ では 11.9% もの巨大な熱膨張を見いだした。

BiCoO_3 の Bi を一部希土類元素で置換する事で、強誘電-常誘電転移による非鉛物質としては世界最大 6.1% もの負熱膨張を実現した。同じく強誘電体の BiFeO_3 の Bi を Ca で、Fe を Ru, Ir または Zn で置換する事でも負熱膨張を実現した。

イソブタン酸化に高い活性を示す La-Sr-Fe 系の機能向上を目指して多元素化を検討し、Gd-Sr-Fe-Cu 系で最も効率的にシクロオクタン酸化が進行することを明らかにした。

六方晶ペロブスカイト SrMnO_3 に Ru を少量置換した触媒が、室温に近い 30°C でスルフィドを選択的にスルホンへと変換できることを見出し、Ru が Mn を架橋する面共有酸素の反応性を増大させるメカニズムを明らかにした。また、トンネル構造をもつマンガン酸化物 (OMS-1) に Cu イオンを導入した貴金属フリー触媒で、スルフィドからスルホキシドへの高い選択酸化活性を実現した。

【代表的な原著論文情報】

- 1) W-T. Chen, T. Nishikubo, M. Azuma *et al.* “Pressure-induced charge amorphisation in BiNiO_3 ”, Nat. Commun., 2025, **16**, 2128.
- 2) Q. Liu, T. Nishikubo, M. Azuma *et al.*, “Colossal Thermal Expansion in Ca-Substituted PbCrO_3 ”, Chem. Mater., 2025, **37**, 3305-3310.
- 3) M. Yamamoto, T. Aihara, K. Wachi, M. Hara and K. Kamata, “ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Perovskite Oxide Nanoparticles for Low-Temperature Aerobic Oxidation of Isobutane to tert-Butyl Alcohol”, ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, **16**, 62244–62253.
- 4) K. Wachi, M. Makizawa, T. Aihara, S. Kiyohara, Y. Kumagai and K. Kamata, “Oxygen Defect Engineering of Hexagonal Perovskite Oxides to Boost Catalytic Performance for Aerobic Oxidation of Sulfides to Sulfones”, Adv. Funct. Mater. 2025, 2425452.
- 5) S. Kiyohara and Y. Kumagai, “Bayesian Optimization with Gaussian Processes Assisted by Deep Learning for Material Designs”, J. Phys. Chem. Lett., 2025, **16**, 5244–5251.