

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

2022 年度
年次報告書

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 准教授)

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 次世代機能性酸化物材料プロジェクト 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。

巨大な PbTiO_3 型の正方晶歪みを持つ PbVO_3 は、元素置換で歪みを調整すると、体積の大きい低温相と小さい立方晶の高温相が分率を変えながら 2 相共存する負熱膨張を示す。ギブスの相律に反するこの振る舞いは、相境界において 0.2GPa の実効的な圧力が働いているためである事を解明した。こうした知見を活かし、 $\text{Pb}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$ で負熱膨張物質としては最大の 9.3% の体積収縮を実現した。

PbCrO_3 は、 Pb^{2+} と Pb^{4+} がランダムに配列した $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ の電荷分布を持つ。この PbCrO_3 と PbTiO_3 の固溶体は、 $x = 0.6$ と 0.7 の間で立方晶から正方晶に結晶構造が変化し、前者では $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$ の再配列、後者では極性-非極性転移という 2 つのメカニズムで負熱膨張を生じる事を明らかにした。

$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ の酸素脱離反応で起こる結晶構造変化を、SPring-8 での時分割 X 線回折測定によって観察し、ある条件では酸素欠陥が無秩序に分布する動的な中間状態が存在することを、世界で初めて確認した。さらに、試料表面への微量金属修飾の有無によって、酸素脱離反応の経路が操作できることも明らかにした。

アミノ酸法では適用困難であった Ti や Zr などの溶存種制御を行い、これら前周期金属種を含むペロブスカイト酸化物のナノ粒子合成法を開発した。前駆体焼成時の雰囲気を変えて空気へと連続的に変更することで、 SrTiO_3 ナノ粒子の表面積とカルボニル化合物のシアノシリル化反応に対する触媒性能が飛躍的に向上した。

Fe^{4+} を含む $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ がインプロタン酸化への高い反応性と触媒安定性を併せもつ優れた選択酸化触媒として機能することを見いだした。

【代表的な原著論文情報】

- 1) T. Nishikubo, T. Imai, Y. Sakai, M. Mizumaki, S. Kawaguchi, N. Oshime, A. Shimada, K. Sugawara, K. Ohwada, A. Machida, T. Watanuki, K. Kurushima, S. Mori, T. Mizokawa, and M. Azuma, “Polar–Nonpolar Transition-Type Negative Thermal Expansion with 11.1% Volume Shrinkage by Design” *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 870–878.
- 2) T. Aihara, W. Aoki, S. Kiyohara, Y. Kumagai, K. Kamata, M. Hara, “Nanosized Ti-Based Perovskite Oxides as Acid–Base Bifunctional Catalysts for Cyanosilylation of Carbonyl Compounds” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 17957–17968.
- 3) Y. Sakai, K. Matsuno, T. Nishikubo, M. Fukuda, S. Wakazaki, M. Ikeda, K. Takahashi, Z. Pan, L. Hu, M. Azuma, “Two Types of Negative Thermal Expansion Observed in $\text{PbCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ” *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 1008–1015.
- 4) T. Yamamoto, S. Kawaguchi, T. Kosuge, A. Sugai, N. Tsunoda, Y. Kumagai, K. Beppu, T. Ohmi, T. Nagase, K. Higashi, K. Kato, K. Nitta, T. Uruga, S. Yamazoe, F. Oba, T. Tanaka, M. Azuma, S. Hosokawa, “Emergence of Dynamically-Disordered Phases During Fast Oxygen Deintercalation Reaction of Layered Perovskite” *Adv. Sci.* **2023**, 2301876.

