



2021 功績賞 (2016-2018年度一般研究助成)

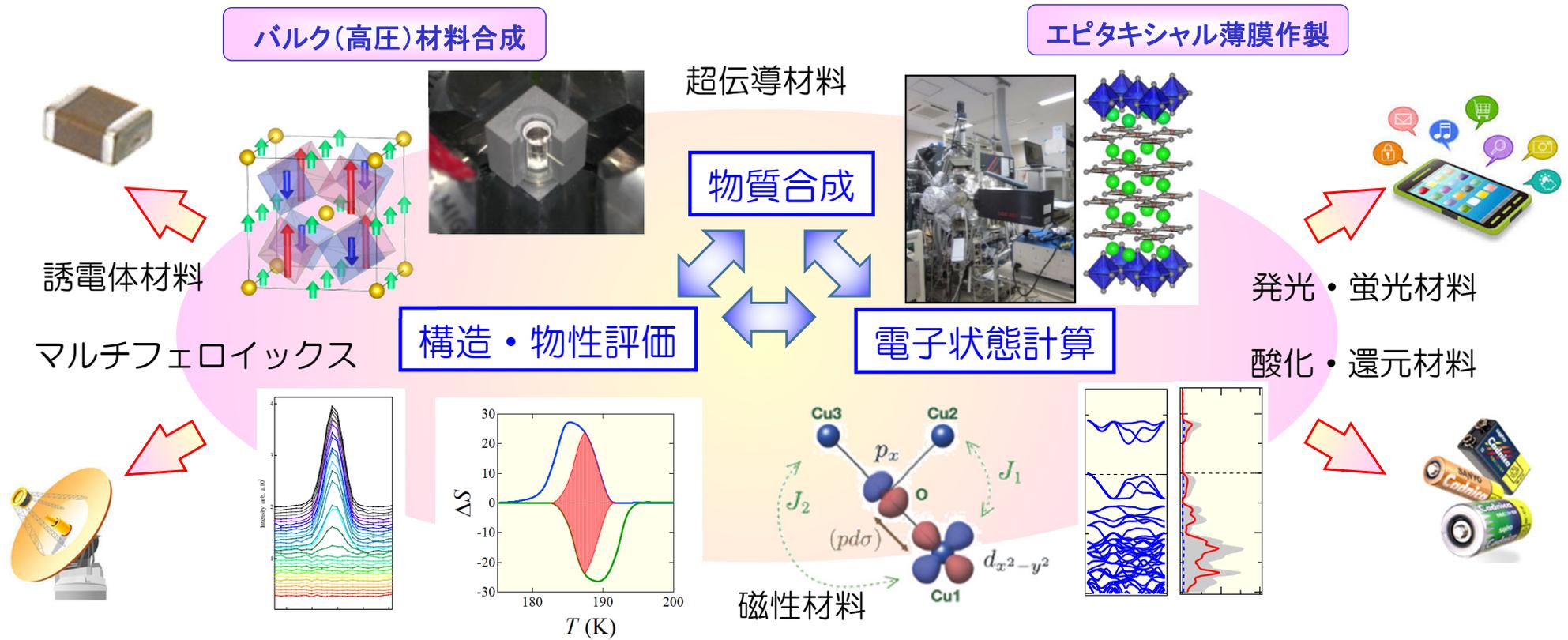
# カチオン秩序配列制御による 新規遷移金属酸化物の合成とその機能探求

島川 祐一

京都大学 化学研究所

# 研究視点

## 遷移金属酸化物を中心とした固体化学 (Solid State Chemistry)



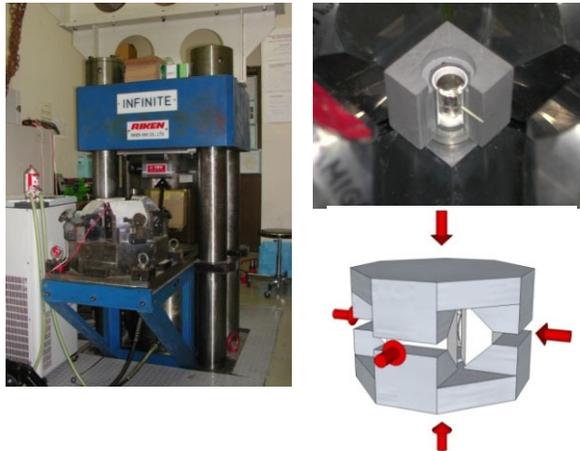
将来の社会基盤構築のための物質・材料研究

「ものづくり」という化学の原点に、ナノスケールレベルの戦略的視点を加えて発展させる物質創製研究

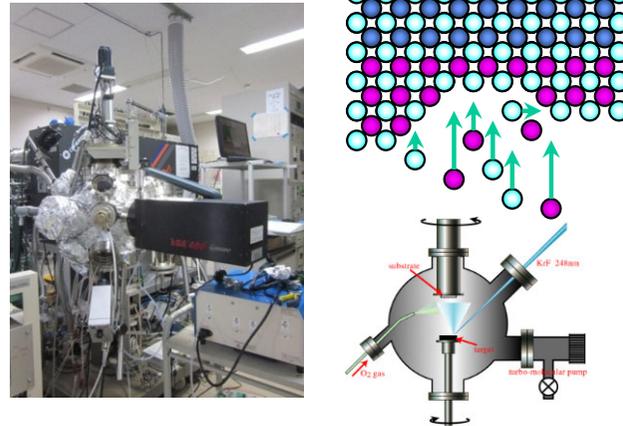
# 多彩な合成手法による「マテリアルサイエンス」

バルク物質(高圧)合成、エピタキシャル薄膜作成、トポタクティック物質変換、を特色とする**多彩な手法を駆使した物質・材料合成**

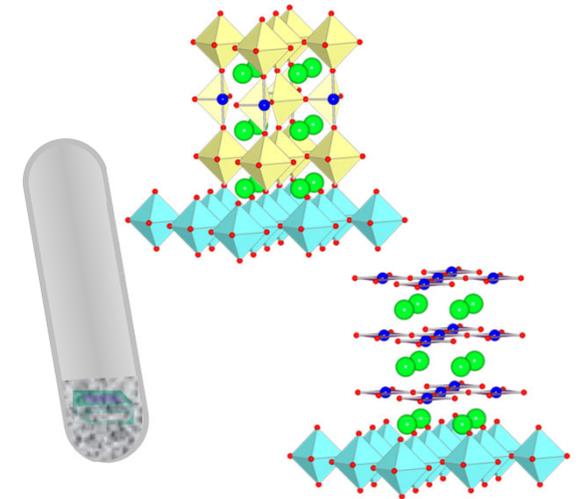
バルク(高圧)材料合成



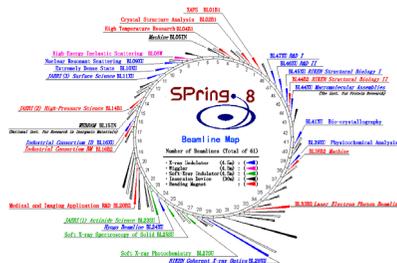
エピタキシャル薄膜作製



トポタクティック物質変換



ナノ構造評価・電子状態解析との強い連携



放射光回折・分光



中性子回折・磁気構造



電子顕微鏡・分析

**新物質・材料の合成と構造物性相関に注目**

# 遷移金属酸化物の電子配置、イオン価数

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----

## 電子配置

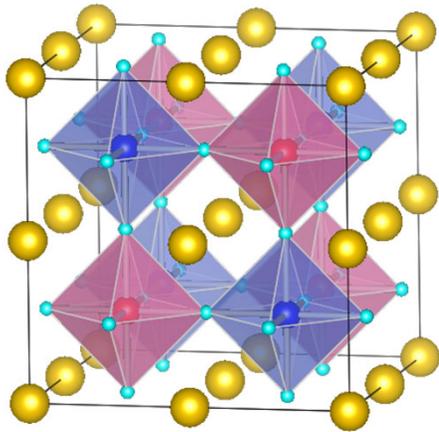
[Ar]	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	---------------	---------------

## イオン価数

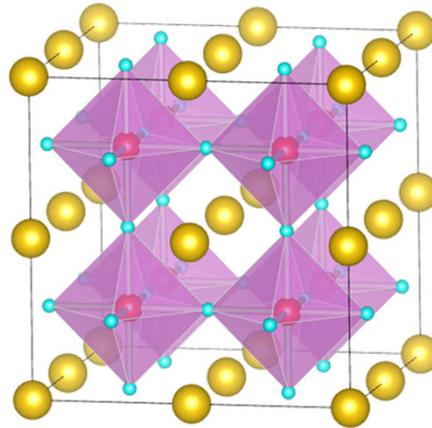
							1+	1+	
	2+	2+		2+	2+	2+	2+	2+	2+
3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+
	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+		
		5+	5+	5+	5+				
			6+	6+	6+				
				7+					

遷移金属イオンは酸化物中で様々な価数を取り得るので、物性(=機能性)発現を決める大きな要因となる

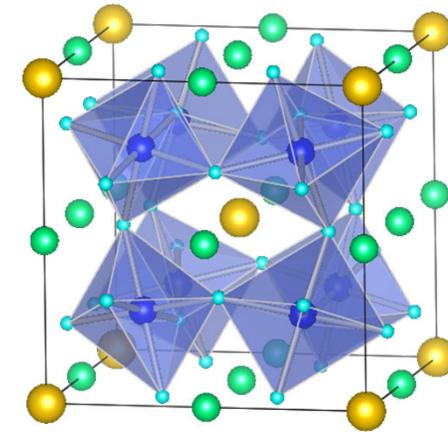
# 秩序型ペロブスカイト構造酸化物



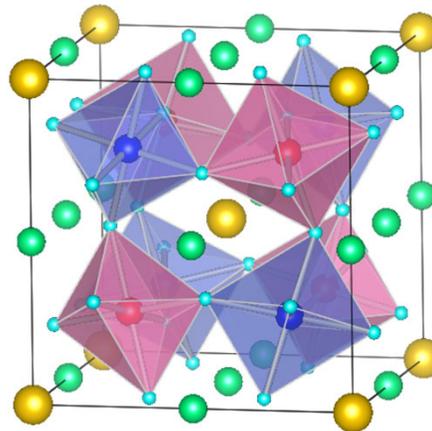
Bサイト秩序型ペロブスカイト



単純ペロブスカイト



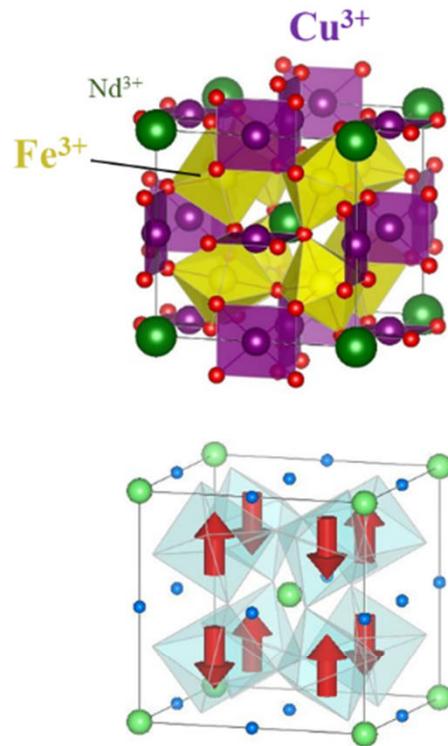
Aサイト秩序型ペロブスカイト



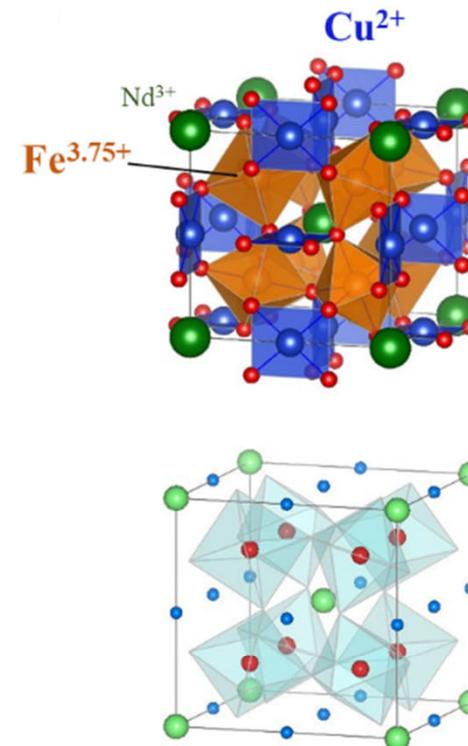
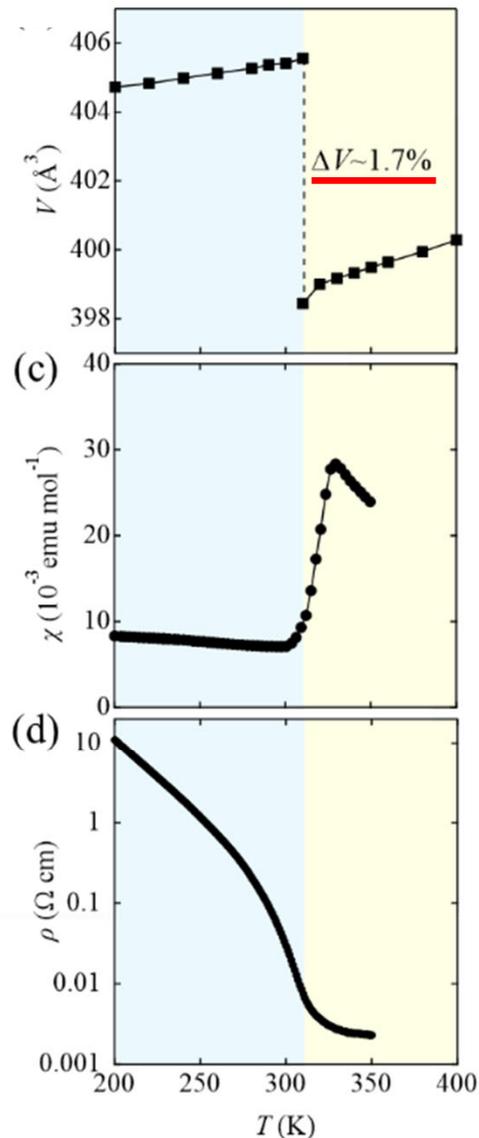
A-Bサイト秩序型ペロブスカイト



# NdCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: サイト間電荷移動相転移



Nd<sup>3+</sup>Cu<sup>3+</sup><sub>3</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>4</sub>O<sup>2-</sup><sub>12</sub>  
反強磁性・半導体



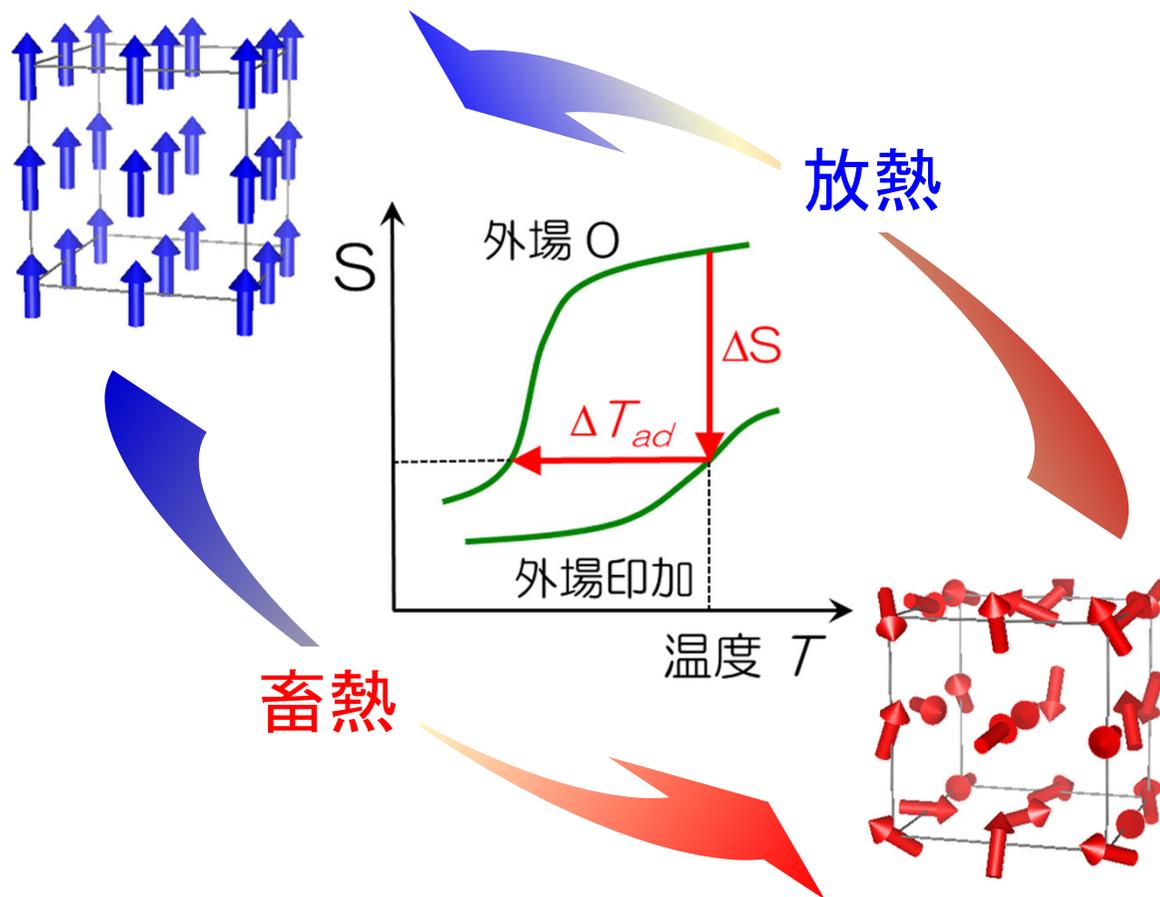
Nd<sup>3+</sup>Cu<sup>2+</sup><sub>3</sub>Fe<sup>3.75+</sup><sub>4</sub>O<sup>2-</sup><sub>12</sub>  
常磁性・金属

参考: サイト間電荷移動と不熱膨張の発見: Y. W. Long, YS, *et al.*, *Nature* (2009).

電荷ーสปิน(磁性)ー格子が強く関連した転移

# 熱量効果: Caloric effects

外場による系のエントロピー( $S$ )変化を利用した熱制御  
エントロピーを減らすと放熱し、エントロピーを増加させる蓄熱する。



<外場> <熱量効果>  
圧力  $\Rightarrow$  圧力熱量効果  
Barocaloric effect (BCE)

磁場  $\Rightarrow$  磁気熱量効果  
Magnetocaloric effect (MCE)

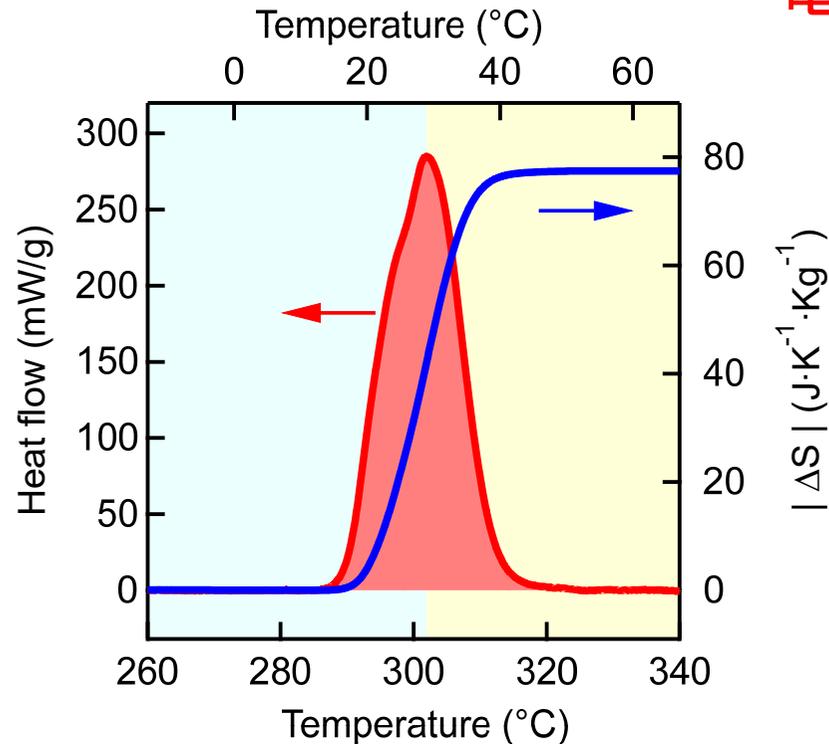
電場  $\Rightarrow$  電気熱量効果  
Electrocaloric effect (ECE)

## 固体の熱量効果による冷却の利点

- ・ ガス圧縮冷却に比べ効率が高い
- ・ 冷媒であるフロンが不要
- ・ コンプレッサーが不要で機器の小型化が可能

# NdCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: 巨大潜熱

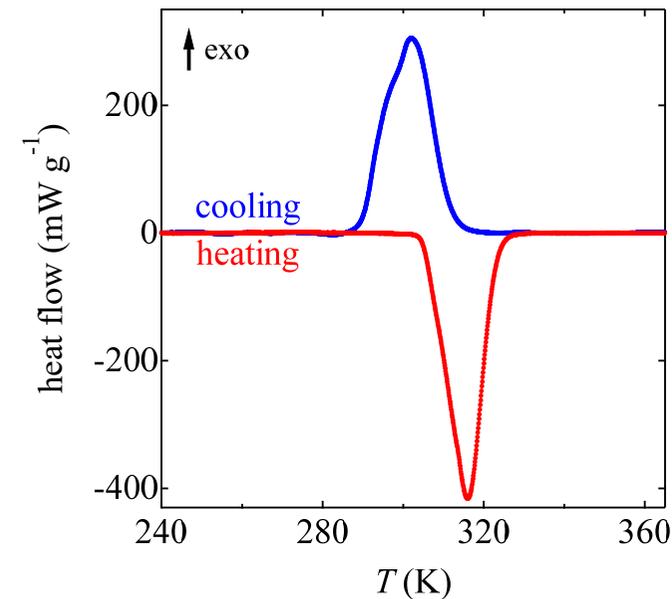
DSC



(K)

電荷転移(磁気転移)温度での巨大潜熱:

25.5 kJ kg<sup>-1</sup> (157 J cc<sup>-1</sup>)

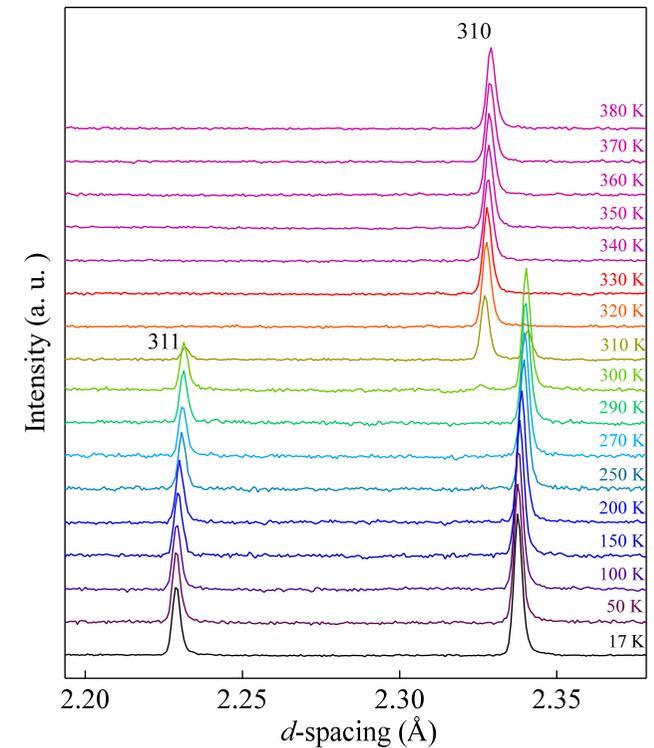
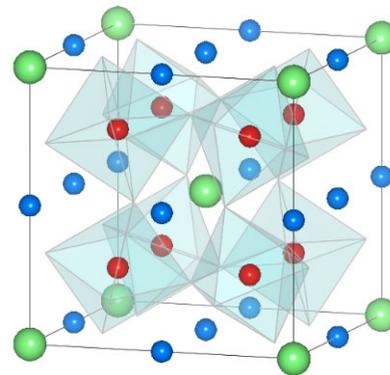
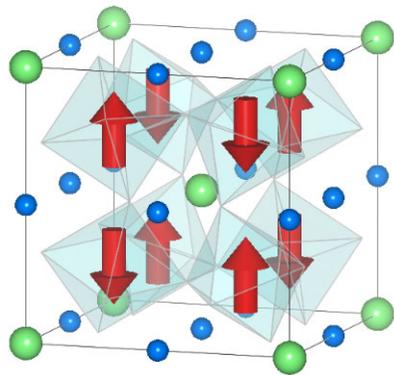
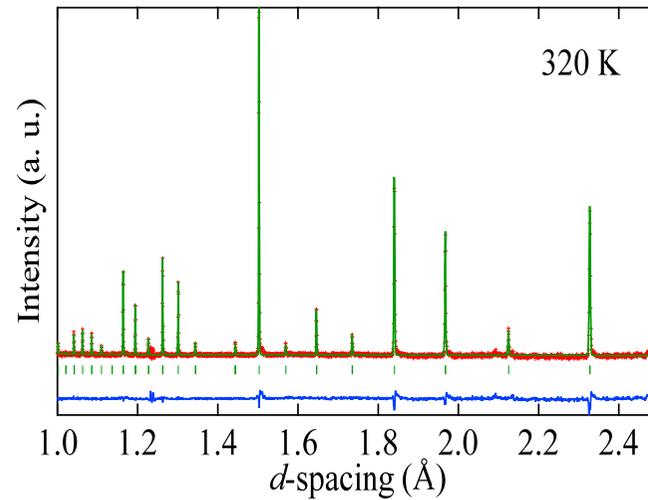
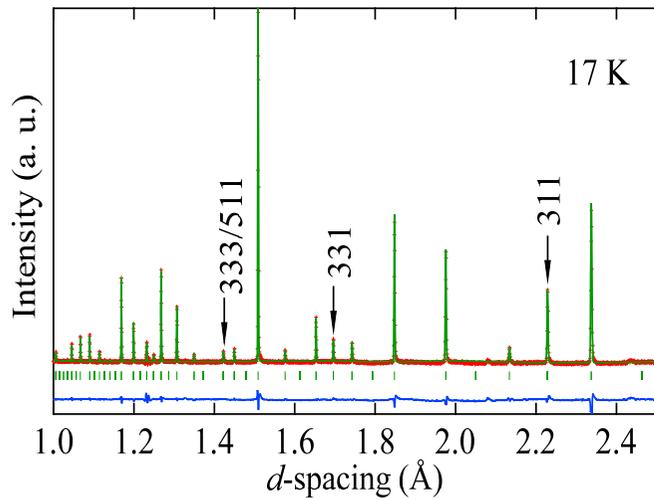


転移エントロピー変化 ( $\Delta S$ ): 84.2 J K<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>

無機固体材料が室温付近で示す潜熱(エントロピー変化)としては、  
これまでに報告されているものの最大値に匹敵

# NdCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: 電荷移動転移に伴う磁気転移

## 中性子磁気構造解析 (J-PARC MLF, BL09 SPICA)

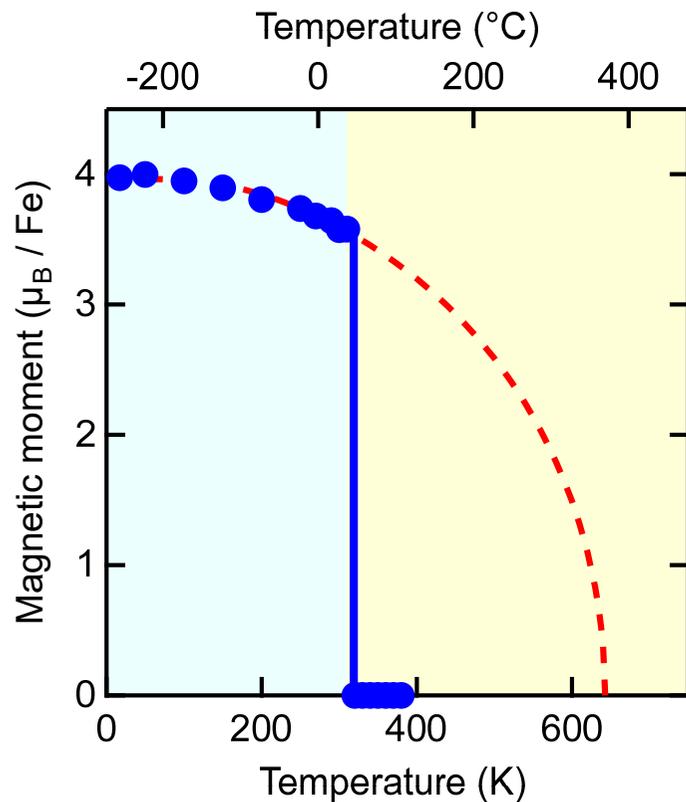


Fe<sup>3+</sup>スピンG型反強磁性

# NdCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: 磁気転移

サイト間電荷移動 ( $3\text{Cu}^{2+} + 4\text{Fe}^{3.75+} \rightarrow 3\text{Cu}^{3+} + 4\text{Fe}^{3+}$ ) による磁気転移

磁気モーメント ( $\text{Fe}^{3+}$ ) の温度変化



$S = 5/2$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) Brillouin関数による  
フィッティング

外挿磁気転移温度  $T_N \sim 643 \text{ K}$

$\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ )スピンの秩序-無秩序転移  
によるエントロピー変化の理論値

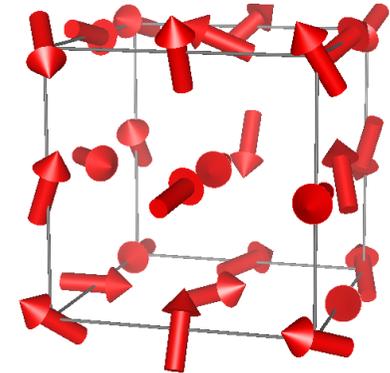
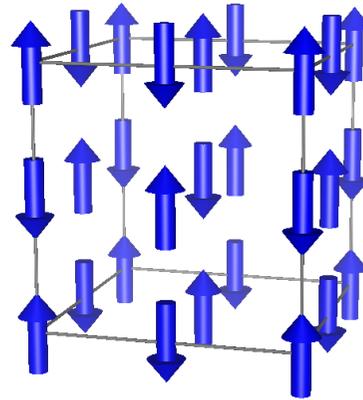
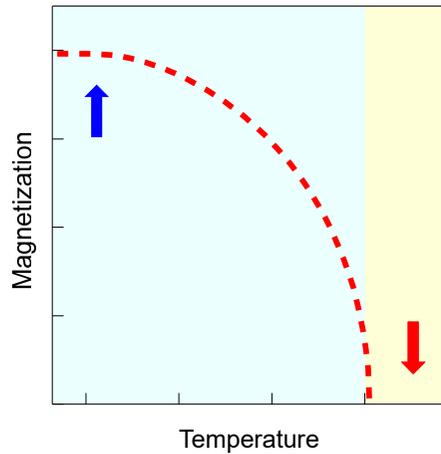
$$\Delta S_M = R \ln(2S+1) = 79 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

$$(\Delta S_{\text{DSC}} = 84.2 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1})$$

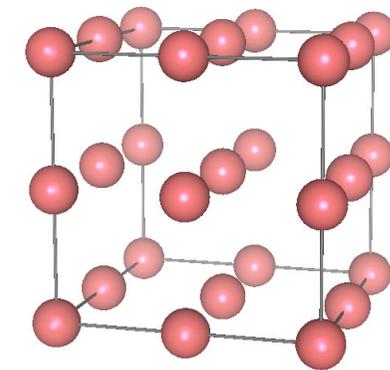
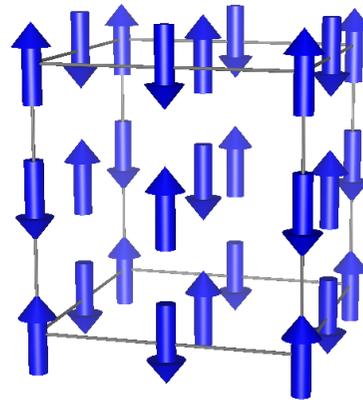
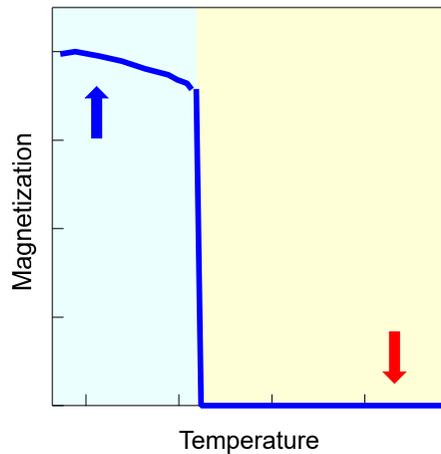
比熱測定での巨大エントロピー変化は主として磁気エントロピー変化による

# NdCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: 磁気転移

## 秩序-無秩序磁気転移



## サイト間電荷移動 ( $3\text{Cu}^{2+} + 4\text{Fe}^{3.75+} \rightarrow 3\text{Cu}^{3+} + 4\text{Fe}^{3+}$ ) に誘起された磁気転移



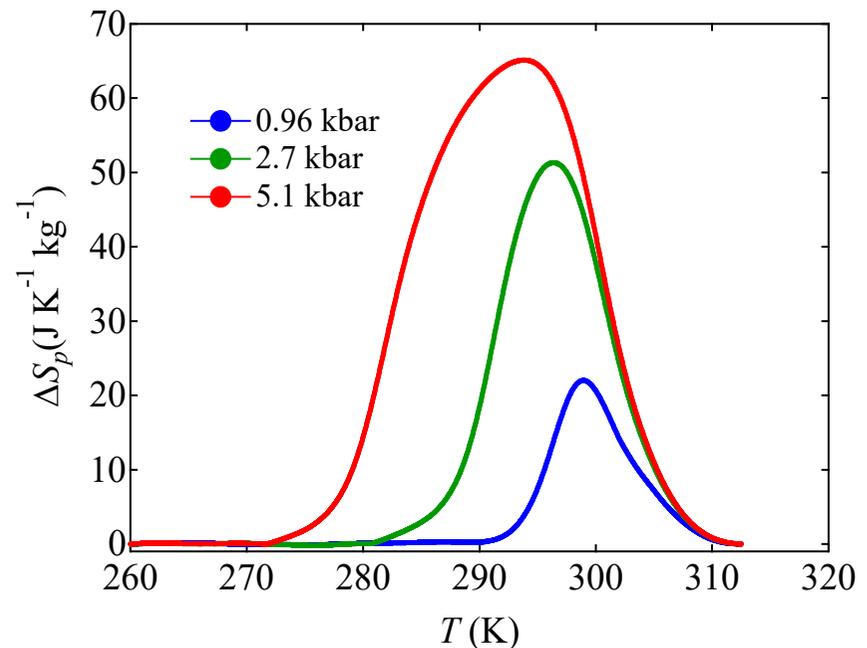
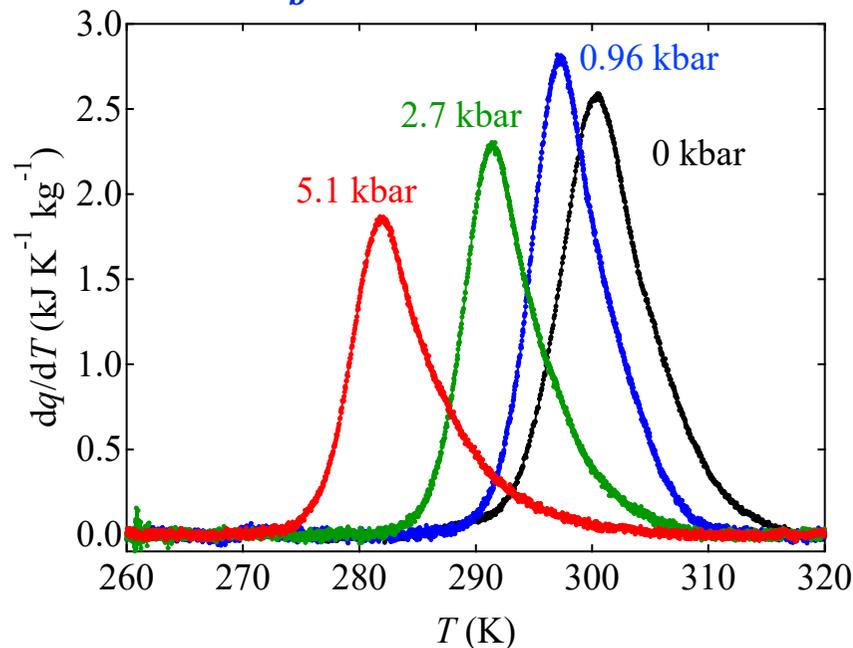
巨大潜熱はFe<sup>3+</sup>磁気モーメントの生成・配列によるエントロピー変化が主要因

# NdCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: 圧力熱量効果

巨大なエントロピー変化を圧力で制御可能

$$S(T, p) = \int_{T_b}^{T_a} \{(-A\delta T(p)/\dot{T})/T\} dT$$

$$\Delta S_p = S(T, p) - S(T, 0)$$



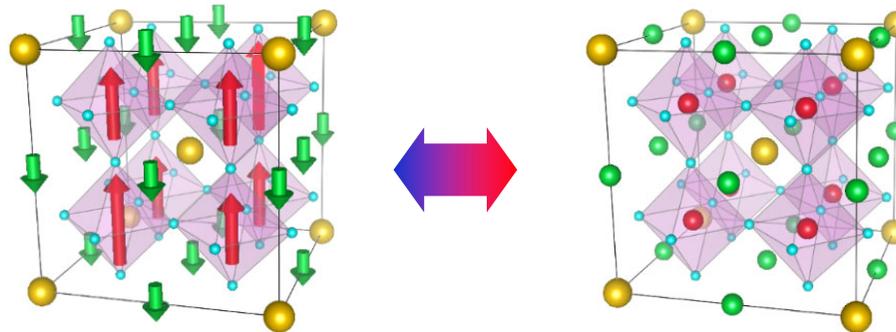
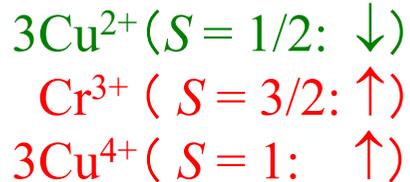
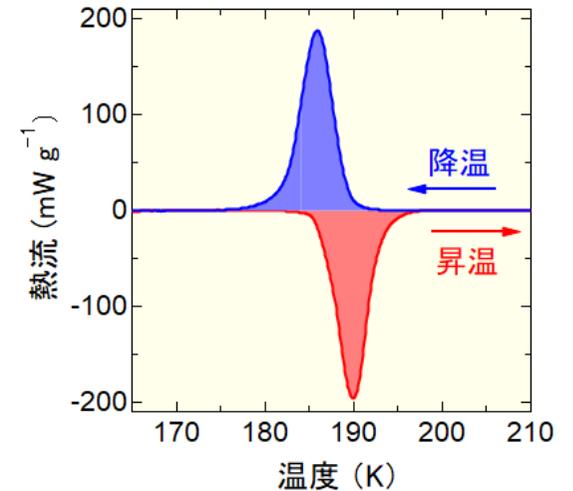
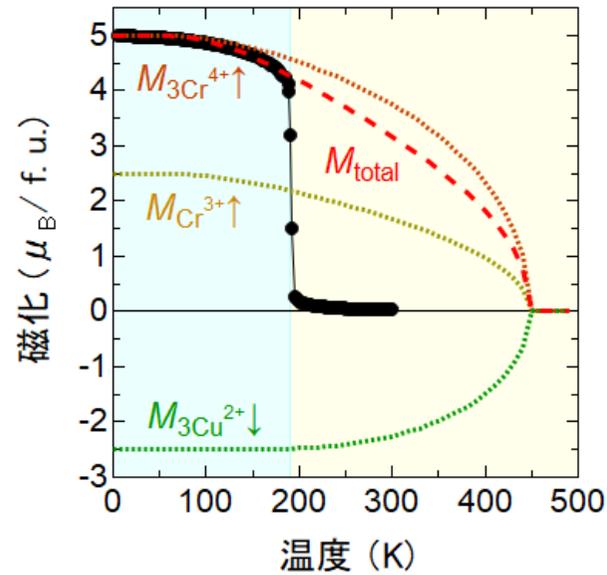
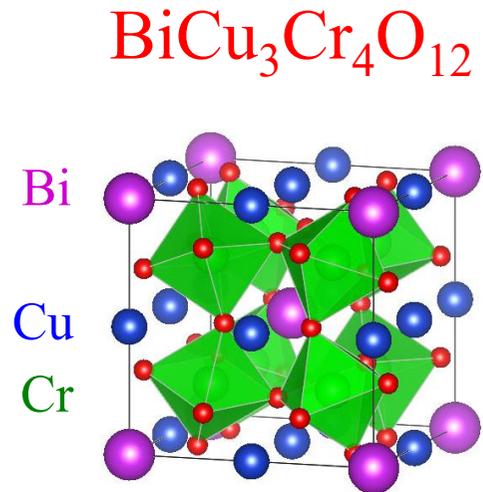
5.1 kbarの圧力印加により最大65.1 J K<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>のエントロピー変化  
(体積熱量効果(BCE)としても最高レベル)

断熱温度変化は13.7 K

高効率な冷却などの熱制御が可能

# BiCu<sub>3</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: 電荷転移に伴う磁気転移

## Aサイト秩序型ペロブスカイト構造クロム酸化物

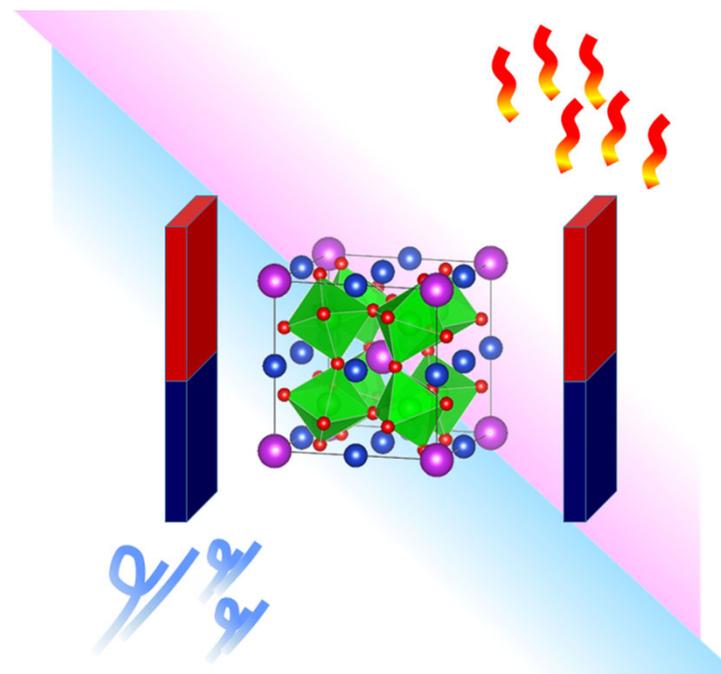
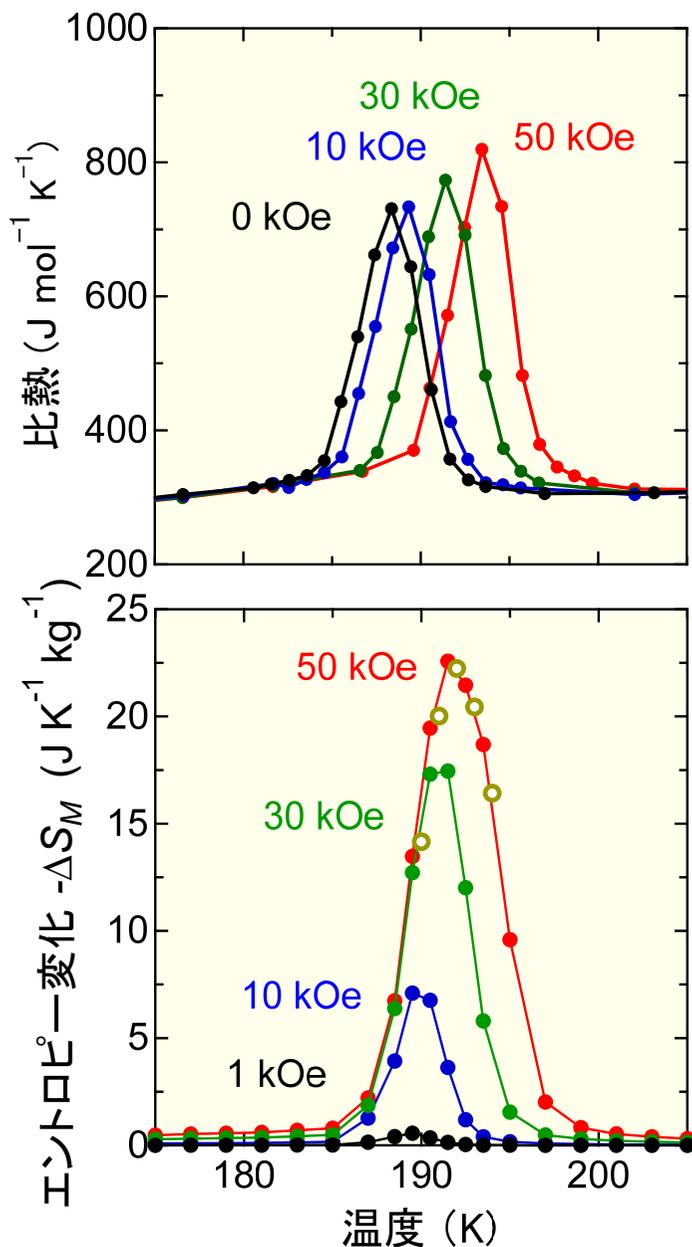


電荷転移温度 (190 K) で大きな潜熱 ( $5.23 \text{ kJ kg}^{-1}$ )

転移エントロピー変化 ( $\Delta S$ ):  $28.2 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$

# BiCu<sub>3</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: 磁気熱量効果

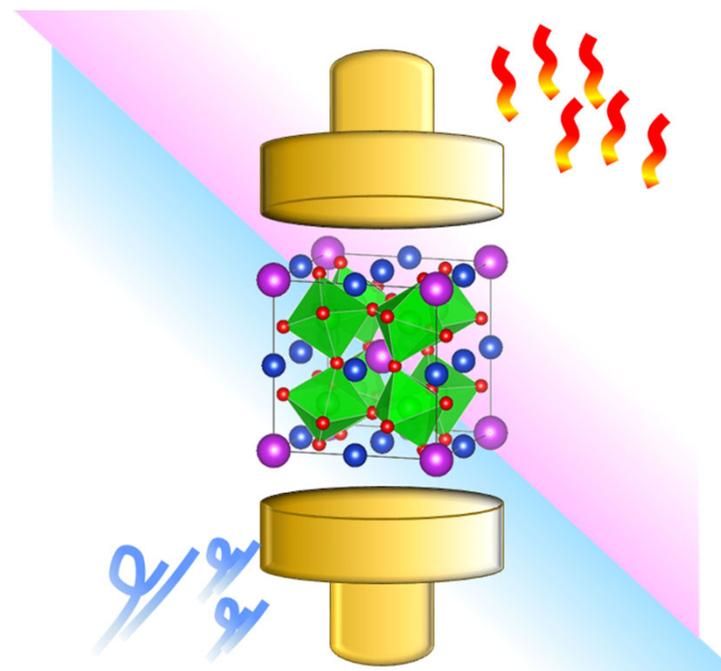
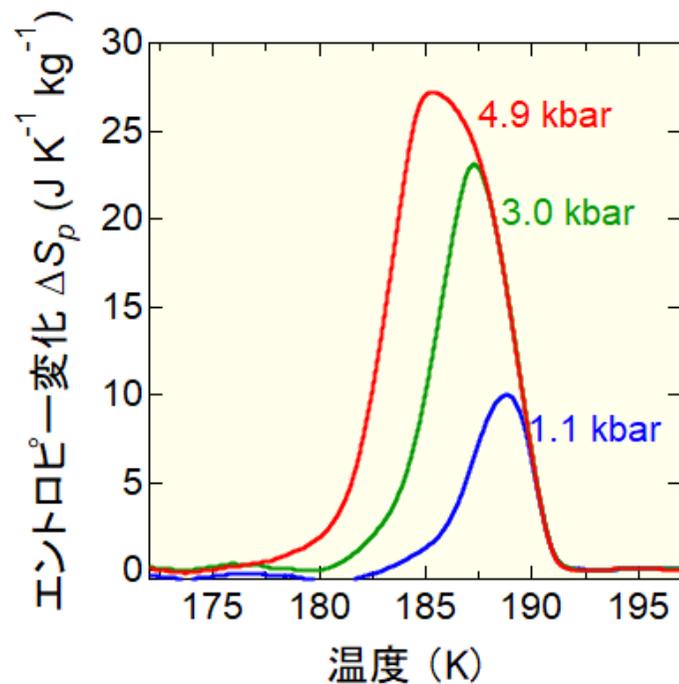
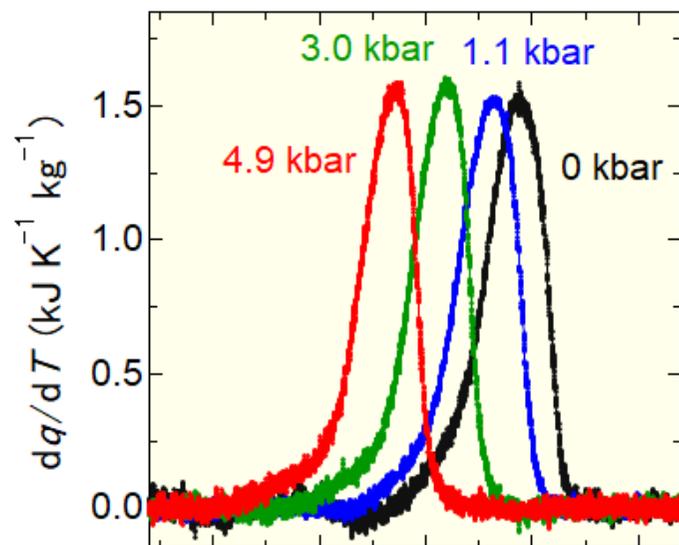
磁気熱量効果: エントロピー変化を磁場で制御可能  
(磁場を加えて蓄熱/放熱)



50 kOeの磁場で $22.6 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ の  
エントロピー変化  
(断熱温度変化は $3.9 \text{ K}@189 \text{ K}$ )

# BiCu<sub>3</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: 圧力熱量効果

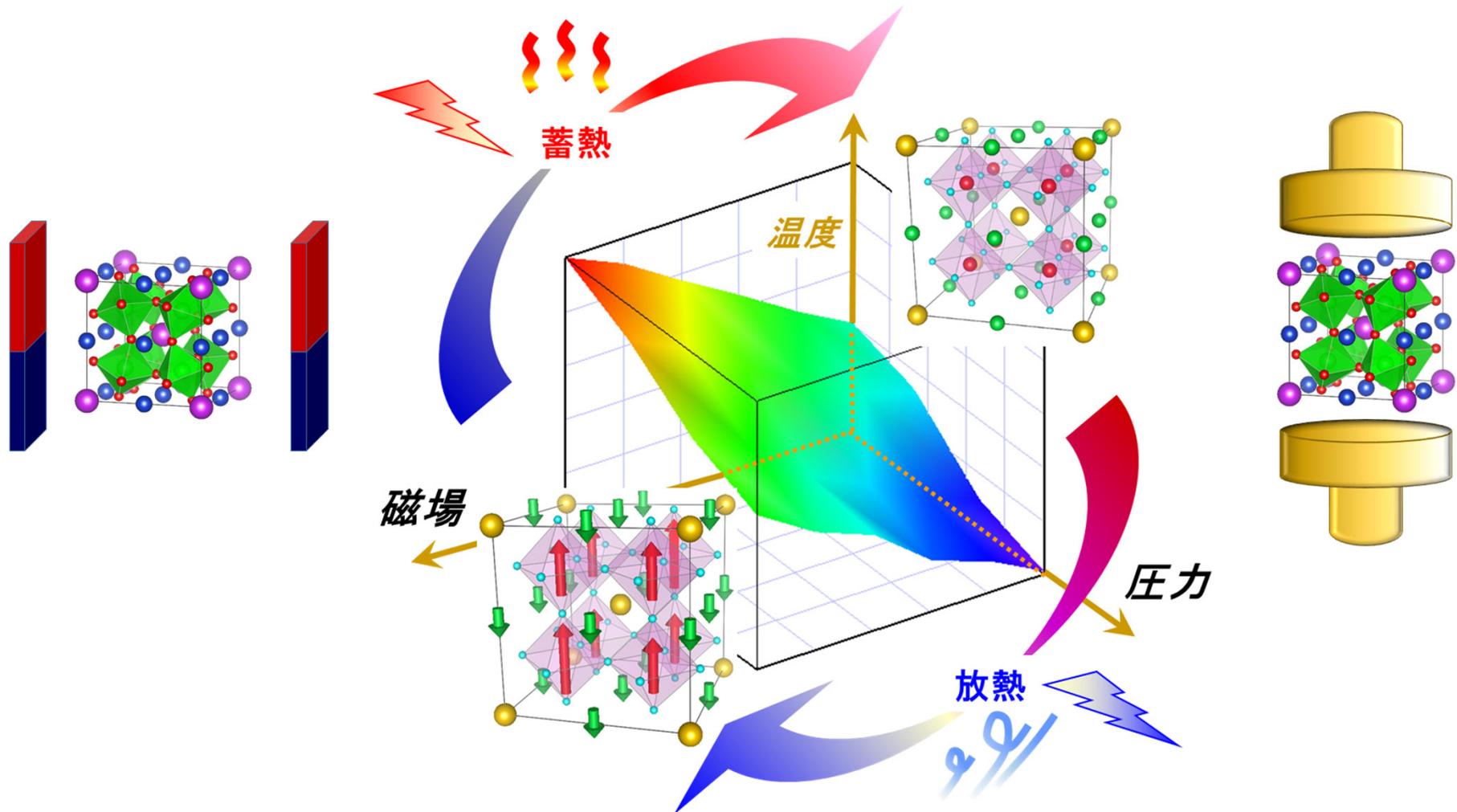
圧力熱量効果: エントロピー変化を圧力で制御可能  
(圧力を加えて蓄熱/放熱)



4.9 kbarの圧力で27.2 J K<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>の  
エントロピー変化  
(断熱温度変化は4.8 K@189 K)

# BiCu<sub>3</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: まとめ

- ・ Aサイト秩序型ペロブスカイト構造フェリ磁性酸化物BiCu<sub>3</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>12</sub>において磁気熱量効果と圧力熱量効果(マルチ熱量効果)を実証



# 熱制御新酸化物材料

- (1)「環境に優しい高効率冷却システムを実現する  
新酸化物エネルギー材料の発見  
—巨大圧力熱量効果による熱制御の実証—」



2021年3月24日 プレスリリース

日刊工業新聞、科学新聞、セラミックス、  
電子情報学会誌に関連記事掲載

- (2)「磁場と圧力でマルチに冷却可能な酸化物新材料  
—フェリ磁性電荷転移酸化物におけるマルチ  
熱量効果の実証—」



2021年6月21日 プレスリリース

朝日新聞(紙面、デジタル)、日刊工業新聞、  
電気新聞、科学新聞に関連記事