

受賞研究の紹介文

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

京都大学 化学研究所 教授 島川 祐一

新物質における新現象の発見は、化学や物理を含む物質・材料科学を大きく進展させる。さらに持続可能な社会の構築と将来の産業発展を目指す上で、新しい機能特性を示す材料の開発は社会的にも強く望まれている。本研究では、このような科学的・社会的な要請に応える新物質・新材料の探索と新しい機能特性の探求を、遷移金属酸化物に注目して行ってきた。

新規遷移金属酸化物の合成においては、高圧法を活用した。高圧法を用いると非平衡準安定な領域までの広い物質空間での新物質探索が可能となる。また、高圧下での物質合成ではカチオンが秩序配列した構造がしばしば安定化されることも知られている。本研究で高圧法により合成したのはAサイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物である。これはペロブスカイト構造(ABO_3)のAサイトカチオンが1:3に秩序配列し、組成式 $AA'_3B_4O_{12}$ で表される物質群である。この中でBサイトのカチオンとしてFeを含んだ酸化物では、異常高原子価と呼ばれる高い価数状態が得られることがあり、この異常高原子価状態にあるFeイオンの電子的な不安定性に起因して磁性や電気伝導性などの物性に劇的な変化が現れる。 $NdCu_3Fe_4O_{12}$ ではBサイトの異常高原子価 $Fe^{3.75+}$ の電子的不安定性がA-Bサイト間の電荷移動相転移($3Cu^{2+} + 4Fe^{3.75+} \rightarrow 3Cu^{3+} + 4Fe^{3+}$)を起こし、金属-絶縁体転移に加え、反強磁性転移と負の熱膨張的な格子変形を含む構造相転移が観測される。本研究では、この相転移において巨大な潜熱が生じることを見出した [1,3]。磁気構造解析を含む中性子回折実験から、この巨大な潜熱は相転移に伴う磁気エントロピーの変化に起因するものであることを明らかにした。さらに、圧力を加えると電荷転移温度が低下することから、この潜熱を圧力熱量効果として熱制御に利用できることを実証した(図1参照)。実験で得られた潜熱および圧力熱量効果は、無機固体材料において室温付近でこれまでに報告されているものの最高値に匹敵する巨大なものであり、また電荷移動による磁気エントロピー変化に起因する熱量効果は全く新規なメカニズムである。

さらに同じAサイト秩序型ペロブスカイト構造を有するフェリ磁性酸化物 $BiCu_3Cr_4O_{12}$ では磁場でも圧力でも熱制御可能なマルチ熱量効果が起こることを発見した(論文[2,3])。この物質では、混合高原子価イオン $Cr^{3.75+}$ が電荷不均化転移($4Cr^{3.75+} \rightarrow 2Cr^{3.5+} + 2Cr^{4+}$)を起こし大きな潜熱が生じる。圧力を加えると、この電荷不均化転移温度が低下し、 $NdCu_3Fe_4O_{12}$ と同様の圧力熱量効果が観測される。一方、 $NdCu_3Fe_4O_{12}$ との重要な違いは、電荷不均化により生じたBサイトの Cr^{3+} と Cr^{4+} のスピンがAサイトの Cu^{2+} スピンと反強磁性相互作用をすることによりフェリ磁性が現れることである。そのため、この物質の磁性は外部磁場で制御することが可能であり、実際に磁場を加えると磁気転移温度が高くなる。つまり、外部磁場によっても潜熱を制御することができる磁気熱量効果を示すことになる。このようにAサイト秩序型酸化物 $BiCu_3Cr_4O_{12}$ では、その電荷不均化相転移に伴う潜熱を圧力と磁場という異なる複数の外場で制御できること(マルチ熱量効果)が実証された(図2参照)。

遷移金属酸化物はこれまでその電子物性やスピン物性に着目して、主としてエレクトロニクスやスピントロニクスへの応用を想定した機能開拓が進んできたが、新たに特異な電荷転移に起因するエントロピー変化による熱物性の変化から、熱量効果などのエネルギー・環境問題の解決に資する材料として展開できることを示したものである。

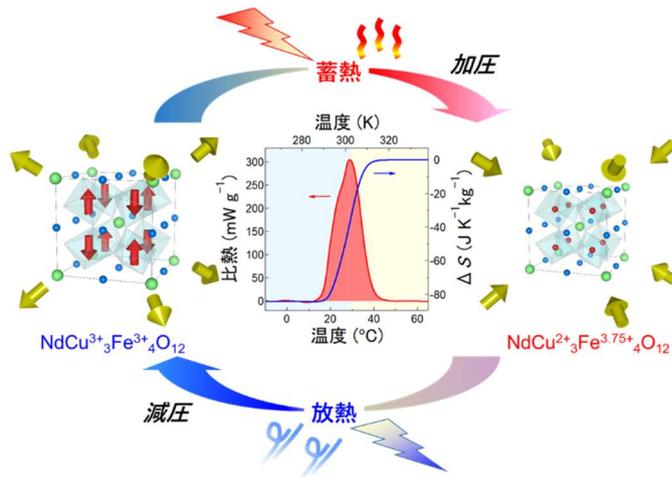


図 1. $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の巨大圧力熱量効果

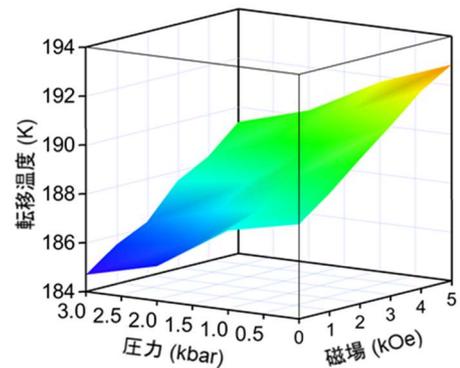


図 2. $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の電荷転移のマルチ制御

【実用化が期待される分野】

熱量効果は、圧力や磁場といった外場で相転移を誘起し、温度変化を生じる現象である。この熱量効果はヒートポンプとして利用できるため、次世代の高効率な冷却技術として注目を浴びている。現在、世界の電力消費の 25～30%が冷却・冷房に使われていると言われていたほど熱に関する諸問題がさまざまところで顕在化してきており、その解決は社会からも切望されている。また近い将来の水素利用社会を見据えると、水素を液化し利用するために新規な冷却技術の開発は必須である。そのような中で、本研究で見出した巨大圧力熱量効果やマルチ熱量効果は、次世代の高効率冷却技術の一つとなり得るものである。特に固体材料での巨大な熱量効果は高効率かつ環境負荷の少ない冷却が実現できるうえに、機器の小型化も可能となる。また、 $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ でのマルチ熱量効果は、単に熱制御可能な温度範囲を広げるだけでなく、複数の外場によるさまざまな環境下での熱制御を可能にするものである。さらに、熱量効果を使うことで、外場の印加により熱を蓄えたり、取り出したりすることが制御できるため、蓄熱や熱搬送などの応用へも展開できる。

参考文献

- [1] Y. Kosugi, Y. Shimakawa, *et al.*, “Colossal barocaloric effect by large latent heat produced by first-order intersite-charge-transfer transition”, *Adv. Func. Mater.* **31**, 2009476/1–7 (2021).
- [2] Y. Kosugi, Y. Shimakawa, *et al.*, “Giant multiple caloric effects in charge transition ferrimagnet”, *Sci. Rep.* **11**, 12682/1–8 (2021).
- [3] 島川 祐一 「熱を操る酸化物新材料」, *化学* **10**, 23–28 (2021).