

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24850009

研究課題名(和文) 新規サーモクロミック無機材料の開発と精密構造解析によるメカニズムの解明

研究課題名(英文) Development of novel thermochromic inorganic materials and understanding of mechanistic aspects of thermochromism by structural analysis

研究代表者

藤井 孝太郎 (FUJII, Kotaro)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：30635123

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、原子サイズに注目した構造設計により新規構造型に属する金属酸化物材料を開発することに成功した。放射光、中性子回折データに基づく結晶構造解析、および密度汎関数理論による電子密度の解析によって、その新しい結晶構造を明らかにした。得られた構造は、ペロブスカイト関連構造であることがわかり、既存のペロブスカイト関連構造とは大きく異なる構造的な特徴を持っていることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Structural design based on the atomic size lead novel structural-typed metal-oxides. Crystal structure analysis based on the synchrotron X-ray and neutron diffraction data revealed their crystal structures and theoretical calculations were carried out by density functional theory to understand their electron density distribution. The obtained novel materials belong to a new perovskite-related structural type which has significantly different structural aspects from the previously known perovskite-related materials.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：金属酸化物 X線回折 中性子回折 結晶構造解析

1. 研究開始当初の背景

サーモクロミズムとは温度に応じて可逆に色の変化を起こす現象で、温度センサー材料や記録媒体などへの応用が期待される現象である。近年、サーモクロミズムは、有機化合物および有機金属錯体化合物について幅広く研究されているが、非分子性の無機材料（金属酸化物や金属塩）に対するサーモクロミズムの研究例は少なく、材料開発や現象の解明などが進んでいない。

物質の色は物質の電子状態によって変化する。物質の電子状態を理解するためには物質の原子配列、すなわち結晶構造を詳細に知ることが重要である。特に、金属酸化物における結合の状態（イオン結合性や共有結合性）は電子状態と大きく関係している。

2. 研究の目的

本研究では、金属酸化物のサーモクロミズムについて、体系的な理解を進め、新材料を開発するため、金属酸化物中における結合状態の理解と新材料設計・開発法を確立することを目的とする。その際、X線および中性子結晶構造解析法を中心的な手法としてメカニズムを明らかにし、新たな材料開発を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

本申請課題では、下記のような手法を活かして研究を進めた。

- ・固相反応法による金属酸化物材料の合成
- ・熱分析による相転移挙動の解明
- ・温度変化-粉末X線および中性子回折測定と結晶構造解析
- ・結晶構造と物性（相転移挙動・色変化・電子状態）に関する考察
- ・量子化学計算による電子状態の解明

4. 研究成果

固体物質の性質は、その結晶構造によって変化するため、結晶構造の設計・制御することは、材料開発において最も重要なことである。金属酸化物の構造を決定する要因として、構成原子のイオンサイズや原子間の共有結合

性などがある。これらの要因を深く理解することで、既存の構造やそれに伴う物性を理解することができ、さらに新規の構造設計を行うことができる。構成原子のイオンサイズと構造の関係については、古くから調べられているものの、未だ明確になっていない部分も多い。本研究では、特に近年注目されている K_2NiF_4 型の構造を有する $AA'BO_4$ の組成に注目し、イオンサイズの違うAとA'金属元素を選択することで、これまでに報告のない新規構造型を有するペロブスカイト関連物質の合成に成功した。放射光X線結晶構造解析と、中性子結晶構造解析を組み合わせることで、未知の結晶構造を正しく解析することに成功している。また、新規合成に成功した物質の中には、可視領域への吸収があるものもあり、相転移などによりサーモクロミック材料への応用も期待される。また、金属酸化物における共有結合の重要性を明らかにするため、変位型強誘電体物質について、放射光X線回折データに基づく電子密度解析から、金属-酸素間の共有結合について実験的に明らかにすることに成功した。このように結晶構造の本質に迫る知見が得られたことは、さらなる材料開発の重要な指針につながる結果である。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計2件)

1. Kotaro Fujii, Yuichi Esaki, Kazuki Omoto, Masatomo Yashima, Akinori Hoshikawa, Toru Ishigaki, James R. Hester
“New Perovskite-Related Structure Family of Oxide-Ion Conducting Materials $NdBaInO_4$ ”
Chem. Mat., 26(8), 2488-2491, 2014. (査読あり)
2. Kotaro Fujii, Hiroki Kato, Kazuki Omoto, Masatomo Yashima, Jun Chen, Xianran Xing
“Experimental visualization of the Bi-O covalency in ferroelectric bismuth ferrite ($BiFeO_3$) by synchrotron X-ray powder diffraction analysis”
Phys. Chem. Chem. Phys., 15(18), 6779-6782, 2013. (査読あり)

〔学会発表〕(計 13 件)

1. **酸化物イオン伝導体の新構造ファミリーの設計(2): 新規構造型 $R\text{BaInO}_4$ (R :希土類)酸化物イオン伝導性材料の発見**
藤井孝太郎, 江崎勇一, 齋藤千紘, 八島正知, 尾本和樹
3E11, 日本セラミックス協会年会, 慶応義塾大学(日吉キャンパス), 2014/3/17~19
2. **新規混合伝導体 $\text{Y}_{0.97}\text{BaInO}_{3.955}$ の結晶構造と電気的特性**
齋藤千紘, 藤井孝太郎, 尾本和樹, 八島正知
1P068, 日本セラミックス協会年会, 慶応義塾大学(日吉キャンパス), 2014/3/17~19
3. **新規混合伝導体 $\text{A}_x\text{Nd}_{1-x}\text{BaInO}_{4.5-x/2}$ ($A=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Pr}$) の結晶構造と電気的特性**
江崎勇一, 藤井孝太郎, 尾本和樹, 八島正知, 石垣徹, 星川晃範, James R. Hester
1P067, 日本セラミックス協会年会, 慶応義塾大学(日吉キャンパス), 2014/3/17~19
4. **新規構造型を有する $R\text{BaInO}_4$ (R =希土類) の結晶構造とイオン伝導**
藤井孝太郎, 江崎勇一, 齋藤千紘, 八島正知, 尾本和樹, 星川晃範, 石垣徹, James Hester
13-OB-02, 平成 25 年度日本結晶学会年会, 熊本大学(熊本), 2013/10/12-13.
5. **新規ペロブスカイト関連構造を有する YBaInO_4 の合成と結晶構造解析**
齋藤千紘, 藤井孝太郎, 尾本和樹, 八島正知, 石垣徹
12-P1A-04, 平成 25 年度日本結晶学会年会, 熊本大学(熊本), 2013/10/12-13.
6. **新規混合伝導体 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4.5-x/2}$ の構造と電気的特性**
江崎勇一, 藤井孝太郎, 尾本和樹, 八島正知, 石垣徹, Su Jae Kim, Seongsu Lee, James Hester
12-P2B-03, 平成 25 年度日本結晶学会年会, 熊本大学(熊本), 2013/10/12-13.
7. **新規混合伝導体 $R\text{BaInO}_4$ (R : 希土類) の結晶構造と電気伝導性**
藤井孝太郎, 江崎勇一, 齋藤千紘, 八島正知, 尾本和樹, 星川晃範, 石垣徹, James Hester
3M03, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 信州大学(長野),

2013/9/6

8. **新物質 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4.5-x/2}$ の結晶構造と電気的特性**
江崎勇一, 藤井孝太郎, 尾本和樹, 八島正知, 石垣徹, Sue Jae Kim, Seongsu Kim, James Hester
3M04, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 信州大学(長野), 2013/9/6
9. **Design Concept of Interstitial Ion Conductors through the Higher-Valence d10 Dopant and Jahn-Teller Effect**
Masatomo Yashima, Hiroki Yamada, Sirikanda Nuansaeng, Tatsumi Ishihara
Tue-B1-08, The 19th International Conference on Solid State Ionics, The Kyoto International Conference Center (Japan), 2013/6/2-7
10. **新規混合伝導体 BaNdInO_4 の粉末未知結晶構造解析**
藤井孝太郎, 江崎勇一, 尾本和樹, 八島正知
3G6-33, 第 93 回日本化学会年会, 立命館大学(滋賀), 2013/3/24
11. **新しいタイプの構造を有する新混合伝導体 BaNdInO_4 の発見**
藤井孝太郎, 江崎勇一, 尾本和樹, 八島正知
2K09, 2013 年日本セラミックス協会年会, 東京工業大学(東京), 2013/3/18
12. **MEM electron density analysis of the ferroelectric BiFeO_3 from synchrotron X-ray powder diffraction data**
Kotaro Fujii
3184, Asian Crystallographic Association Meeting (AsCA12), Adelaide, Australia 2012/12/2 ~ 2012/12/6
13. **粉末 X 線未知結晶構造解析法による有機の転移現象明**
藤井孝太郎
S0086, 日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム, 名古屋大学(愛知), 2012/9/19-21

〔産業財産権〕

○出願状況(計 5 件)

1. 名称: ペロブスカイト関連化合物
発明者: 八島正知, 藤井孝太郎, 尾本和樹, 江崎勇一, 齋藤千紘
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 10-2014-0025923
出願年月日: 平成 26 年 3 月 5 日
国内外の別: 国外(大韓民国)

2. 名称：結晶性無機化合物
発明者：八島正知，藤井孝太郎，尾本和樹，上田孝志朗，山田駿太郎
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2014-028463
出願年月日：平成 26 年 2 月 18 日
国内外の別：国内
3. 名称：ペロブスカイト関連化合物
発明者：八島正知，藤井孝太郎，尾本和樹，江崎勇一，齋藤千紘
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2014-008192
出願年月日：平成 26 年 2 月 18 日
国内外の別：国内
4. 名称：複合酸化物
発明者：八島正知，藤井孝太郎，尾本和樹，江崎勇一，齋藤千紘
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2013-175611
出願年月日：平成 25 年 8 月 27 日
国内外の別：国内
5. 名称：複合酸化物
発明者：八島正知，藤井孝太郎，尾本和樹，上田孝志朗，山田駿太郎
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2013-175610
出願年月日：平成 25 年 8 月 27 日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

藤井 孝太郎(FUJII Kotaro)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：30635123