

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H00397

研究課題名（和文）新奇遷移金属酸化物の高圧合成と新規物性の探索

研究課題名（英文）High-pressure synthesis of novel transition-metal oxides and exploring their functional properties

研究代表者

島川 祐一（Shimakawa, Yuichi）

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：20372550

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 30,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、特異な合成手法を用いて新奇な遷移金属酸化物を合成し、得られた新物質での新規な機能特性を見出すことを目的とした。その結果、Aサイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物での巨大圧力熱効果やマルチ熱効果を発見した。また、高圧法で合成した異常高原子を含んだ酸化物 $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ では、中低温域と言われる比較的低い温度で構造に心じた特異な酸素イオンの脱離が起こることを確認した。さらに、 $\text{CaCo}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ における直交する3つのスピン副格子からなる複雑で特異な磁気構造を明らかにした。得られた成果は、特異な物質合成手法により新たな機能を有する新物質・材料を開発できることを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、高圧法、エピタキシャル薄膜成長、低温トポクティブ物質変換などの特異な物質合成手法により新たな機能を有する新物質・材料を開発できることを示した点で学術的な意義がある。これらの手法により合成した物質では、熱効果や2次元的なLiイオン伝導、低温での酸素脱離、磁気特性など、資源・エネルギー・環境分野におけるさまざまな課題の解決に資する特性であり、それらの特性を示す新物質・新材料開発は社会からも大きな期待が寄せられているものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to synthesize novel transition-metal oxides using a unique synthetic method and to find novel functional properties in the resulting new materials. We discovered giant barocaloric effects and multicaloric effects in the A-site-ordered perovskite-structure oxides. In $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ with unusually high valence Fe ions synthesized by the high-pressure method, we found that oxygen ions are released from and incorporated into the structure at relatively low temperatures, the so-called mid-low temperature range. In addition, we synthesized $\text{CaCo}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ containing magnetic ions only at the A site in the perovskite structure and revealed a complex antiferromagnetic structure consisting of three orthogonal spin sublattices. The obtained results indicate that new materials with novel functional properties can be developed by using a unique material synthesis method.

研究分野：固体化学、材料科学

キーワード：遷移金属酸化物 機能特性 高圧合成法 エピタキシャル薄膜成長 低温トポクティブ物質変換

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

我々の生活を取り巻く資源・エネルギー・環境においてさまざまな問題が顕在化の中で、持続可能な社会の構築に向けて、それらの課題を可決するための新しい機能特性を示す材料の開発に社会から大きな期待が寄せられている。また、新規な材料における新たな物性の発見は、従来技術の枠組みを超える未来の科学技術を支える可能性を秘めている。新物質合成に目を向けると、高圧法、エピタキシャル薄膜成長、低温トポクティブ物質変換などの特異な物質合成手法が発展してきた。これらの特異な合成手法を駆使することで、新奇な物性を発現し、将来の社会基盤をなす新たな機能を有する新物質・材料を開発する環境が整ってきたと言える。

2. 研究の目的

本研究では、特異な合成手法を用いて新奇な遷移金属酸化物を合成し、得られた新物質での新規な機能特性を見出すことを目的とする。高圧法や低温トポクティブ物質変換を中心とした新物質開発手法を発展させ、準安定・非平衡な領域にまで合成範囲を広げることで新たな機能特性を有する新物質の合成を目指す。特に注目するのは準安定・非平衡な合成条件により安定化された異常原子価状態の遷移金属を含む酸化物である。異常原子価電子状態に起因した巨大熱量効果や高イオン伝導といった新規な物性に注目し、量子ビーム大型実験施設を使った精密な構造解析により、構造変化と物性の相関を解明し、構造物性相関に基づく新物質開発指針の確立も目指す。

3. 研究の方法

高圧法および低温トポクティブ物質変換法で合成した遷移金属酸化物中で安定化される異常高原子価状態のイオンの挙動に注目し、(1) 巨大熱量効果と(2) 高イオン伝導物性を示す2つの材料系を中心に研究を進める。

(1) 巨大熱量効果に関しては、ペロブスカイト構造酸化物での巨大な比熱測定の結果を検証し、その熱量効果を実証する。さらに、関連化合物であるも合成し、一連の測定から異常原子価状態に起因する相転移と熱量効果の相関を明らかにする。物質合成には主に高圧法を用いて、合成した物質の同定および構造解析には実験室 X 線回折に加えて放射光 X 線回折を活用する。熱物性は比熱測定を中心に、特にサイト間電荷移動転移における熱量変化を明らかにする。

(2) 高イオン伝導に関しては、異常原子価 Fe イオンを含んだ酸化物の配位構造変化とイオン伝導度の測定を中心課題として実験を進める。特に、酸素イオンの配位構造変化から結晶格子内での酸素イオンの拡散ダイナミクスを明らかにして、イオン伝導度との相関を明らかにする。また、高圧合成法を駆使して、 Fe^{4+} の他、 Co^{4+} 、 Cr^{4+} などを含んだ酸化物へも対象を広げ、熱重量変化と併せた構造変化から酸素の挿入・脱離過程を明らかにする。

構造物性の解明の中心となる構造解析においては、国内外の量子ビーム大型実験施設で放射光 X 線・中性子回折実験を国際共同研究で進める。

4. 研究成果

高圧法で合成した A サイト秩序型ペロブスカイト構造鉄酸化物 $NdCu_3Fe_4O_{12}$ が、室温近傍でサイト間電荷移動転移による 1 次相転移により大きな磁気エントロピーの変化が起こり、これに伴い巨大な潜熱が発生することを見出した。更に、この巨大な潜熱を圧力により取り出すことができる圧力熱量効果として制御可能なことを実証した。測定した圧力熱量効果は、これまでに無機固体材料で報告されている最高値に匹敵する大きなものである。

一方で、この物質では相転移により反強磁性となるため、この巨大な磁気エントロピー変化を磁場で制御することができない。そこで、電荷転移によりフェリ磁性となる材料に焦点をあて物質探索を行い、その結果、高圧法を用いて A サイト秩序型ペロブスカイト磁性酸化物 $BiCu_3Cr_4O_{12}$ の合成に成功した。この物質は、圧力熱量効果に加えて磁気熱量効果を起こすこと(マルチ熱量効果)を実験的に明らかにした(図 1)。マルチ熱量効果により圧力や磁場といっ

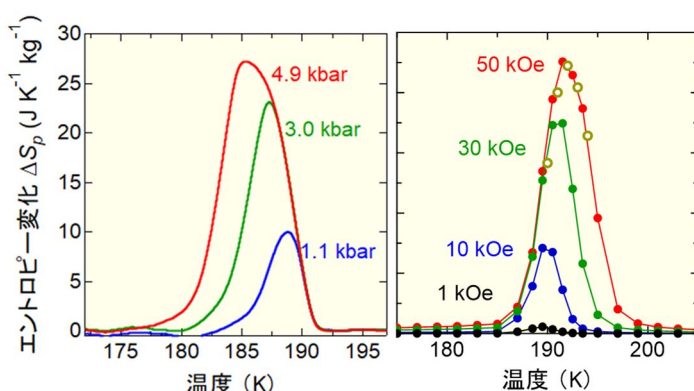


図 1 $BiCu_3Cr_4O_{12}$ での圧力熱量効果(左)と磁気熱量効果(右): マルチ熱量効果

た複数の外場を用いて熱制御が実現できる。

A サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物における大きな熱効果の発現は、電荷-スピン-格子が強く相関した物質系において起こる 1 次の電荷転移による磁気エントロピー変化に起因するものである。特に磁性イオンの磁気モーメントの温度変化をみると、通常の磁気相互作用に基づく 2 次の相転移とは大きく異なる特異な 1 次転移を示していることが明らかとなった。これは、本質的には高い磁気転移温度を内在しているにも関わらず、電荷転移により磁気転移が抑制されており、結果的に電荷転移によって磁気転移が誘起されることを示している。このような電荷転移により誘発される磁気転移はこれまでは観測されていなく特異なものである。熱効果を示す新材料の設計にあたり、この新たなメカニズムはその設計指針ともなるものである。近年、熱に関する諸問題が顕在化する中で、このように従来材料とは異なる新しい機構での熱制御を実証したことは、基礎研究としてのみならず、社会からも強く求められている熱エネルギー問題の解決に資する新材料の開発に繋がるものである。特に新材料によるマルチ熱効果の発現は、多角的で高効率な熱制御は環境・エネルギー問題の解決にも資する重要な成果である。

イオン伝導材料では Li イオン含有逆ペロブスカイト構造物質に着目し、特異な 2 次元層状構造を有する Ruddlesden-Popper 相物質 $\text{LiBr}(\text{Li}_2\text{OHBr})_2$ の合成に成功した。放射光 X 線を用いた詳細な結晶構造解析から、逆ペロブスカイト構造を構成する八面体に Li イオン欠損が生じ、この欠損サイトのホッピングにより Li イオンの 2 次元的な伝導が起こっていることを明らかにした。

高圧合成法を用いた物質開発では異常高原子を含んだ酸化物の合成とその不安定性に起因する酸素イオンの脱離にも注目した。その結果、中低温域と言われる比較的低い温度で構造に応じた特異な酸素イオンの脱離が起こることを確認した。特に、 $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ では、A サイトの La と Ca の秩序/無秩序に応じて、酸素イオンの脱離・挿入過程が大きく異なることが明らかとなった(図 2)。この結果は酸素貯蔵材料などにも有用となる基礎的で重要な結果である。

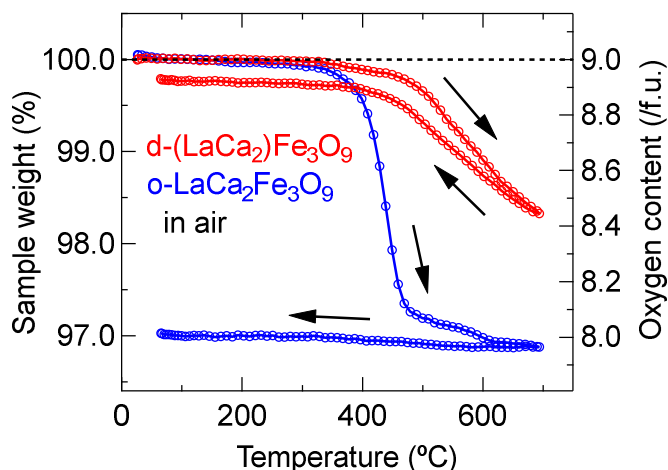


図 2 $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ の酸素イオン脱離・挿入

さらに、高圧合成法を用いた新物質開発ではペロブスカイト構造の A サイトが磁性イオンを含む材料系に注目して合成を行ってきたが、 $\text{CaCo}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ がの合成に成功し、この物質が 9 K 以下で反強磁性を示すことを明らかにした。中性子磁気構造解析から、直交する 3 つのスピ副格子からなる複雑で特異な磁気構造を明らかにした。ここでは、スピン起動相互作用に加え、最近接～第 4 近接までの磁気相互作用が拮抗しており、その結果、図のような磁気構造が安定化されることを見出した。

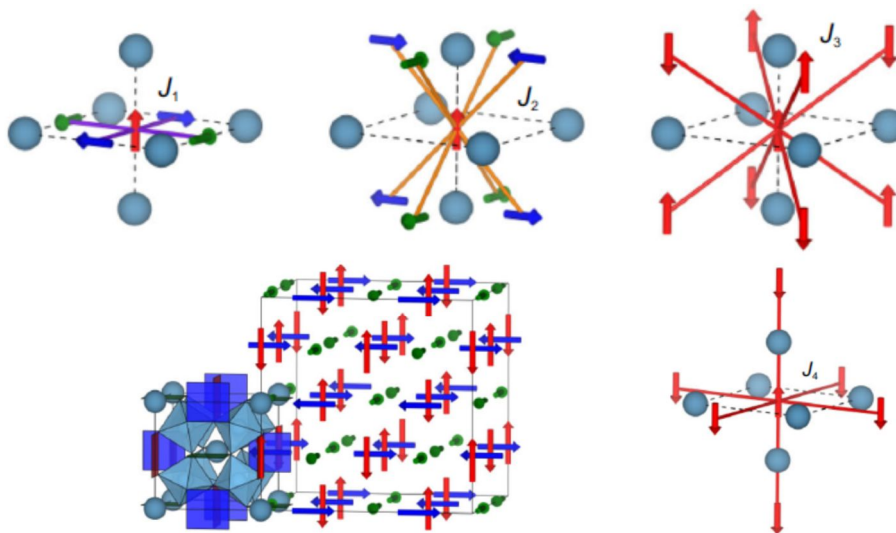


図 3 $\text{CaFe}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の磁気相互作用と反強磁性磁気構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計32件（うち査読付論文 31件／うち国際共著 15件／うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Ji Kunlang, Solana Madrugá Elena, Patino Midori Amano, Shimakawa Yuichi, Attfield J. Paul	4. 巻 61
2. 論文標題 A New Cation Ordered Structure Type with Multiple Thermal Redistributions in Co ₂ InSbO ₆	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202203062
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202203062	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Tan Zhenhong, Lussier Joey A., Yamada Takumi, Xu Yuanhui, Saito Takashi, Goto Masato, Kosugi Yoshihisa, Vrublevskiy Dmitry, Kanemitsu Yoshihiko, Bieringer Mario, Shimakawa Yuichi	4. 巻 61
2. 論文標題 LiNbO ₃ Type Polar Antiferromagnet InVO ₃ Synthesized under High Pressure Conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202203669
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202203669	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kan Daisuke, Shiraki Hiroshi, Horai Shinji, Shimakawa Yuichi	4. 巻 61
2. 論文標題 Film growth mechanism of mist-chemical-vapor-deposited magnetite	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 065505 ~ 065505
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac6aff	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Goto Masato, Okazaki Masato, Shimakawa Yuichi	4. 巻 95
2. 論文標題 Charge Transfer between Fe and Ti Induced by Ln Substitution and Temperature in the B-Site-Disordered Perovskites Ln ₂ (FeTi) ₀₆ (Ln = La, Pr, and Nd)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1011 ~ 1015
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20220100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Amano Patino Midori, Denis Romero Fabio, Koo Hyun-Joo, Avdeev Maxim, Injac Sean D. A., Goto Masato, Whangbo Myung-Hwan, Shimakawa Yuichi	4. 巻 3
2. 論文標題 Orthogonal antiferromagnetism to canted ferromagnetism in CaCo ₃ Ti ₄ O ₁₂ quadruple perovskite driven by underlying kagome lattices	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 51
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43246-022-00274-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Xu Yuanhui, Tan Zhenhong, Chen Wei-Tin, Chang Chung-Kai, Chuang Yu-Chun, Goto Masato, Shimakawa Yuichi	4. 巻 61
2. 論文標題 High-Pressure Synthesized Perovskite CdMnO ₃ with C-Type Antiferromagnetic Spin Configuration	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 21011 ~ 21015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c03497	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Wada T., Namiki W., Tsuchiya T., Kan D., Shimakawa Y., Higuchi T., Terabe K.	4. 巻 61
2. 論文標題 In situ manipulation of perpendicular magnetic anisotropy in half-metallic NiCo ₂ O ₄ thin film by proton insertion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SM1002 ~ SM1002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac594f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Isoda Yosuke, Kan Daisuke, Majima Takuya, Shimakawa Yuichi	4. 巻 16
2. 論文標題 Orientation-dependent electrochemical reduction and proton evolution in the oxygen-deficient perovskite SrFeO _{2.5+y}	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 015506 ~ 015506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/acac60	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimakawa Yuichi, Kosugi Yoshihisa	4. 巻 -
2. 論文標題 Giant caloric effects in charge-spin-lattice coupled transition-metal oxides	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2TA09186K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shimakawa Yuichi, Goto Masato, Amano Patino Midori	4. 巻 11
2. 論文標題 Topotactic Oxygen Release and Incorporation in AFeO ₃ with Fe ⁴⁺ , AFe ₂ O ₅ with Fe ³⁺ , and AFe ₂ O ₄ with Fe ²⁺ (A = Ca and Sr): Dedicated to the Occasion of the 100th Birthday of Prof. John B. Goodenough	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 043004/1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2162-8777/ac62ee	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Guo Haichuan, Patino Midori Amano, Ichikawa Noriya, Saito Takashi, Watanabe Rei, Goto Masato, Yang Minghui, Kan Daisuke, Shimakawa Yuichi	4. 巻 34
2. 論文標題 Oxygen Release and Incorporation Behaviors Influenced by A-Site Cation Order/Disorder in LaCa ₂ Fe ₃ O ₉ with Unusually High Valence Fe ^{3.67+}	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 345 ~ 350
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c03686	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Goto Masato, Oguchi Tamio, Shimakawa Yuichi	4. 巻 143
2. 論文標題 Geometrical Spin Frustration and Monoclinic-Distortion-Induced Spin Canting in the Double Perovskites Ln ₂ LiFeO ₆ (Ln = La, Nd, Sm, and Eu) with Unusually High Valence Fe ⁵⁺	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 19207 ~ 19213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c09838	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 de Irujo-Labalde Xabier Martinez, Amador Ulises, Ritter Clemens, Goto Masato, Patino Midori Amano, Shimakawa Yuichi, Garcia-Martin Susana	4. 巻 60
2. 論文標題 3D to 2D Magnetic Ordering of Fe ³⁺ Oxides Induced by Their Layered Perovskite Structure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 8027 ~ 8034
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c00529	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Amano Patino Midori, Denis Romero Fabio, Goto Masato, Saito Takashi, Orlandi Fabio, Manuel Pascal, Szabo Attila, Kayser Paula, Hong Ka H., Alharbi Khalid N., Attfield J. Paul, Shimakawa Yuichi	4. 巻 3
2. 論文標題 Multi-k spin ordering in CaFe ₃ Ti ₄ O ₁₂ stabilized by spin-orbit coupling and further-neighbor exchange	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 043208/1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.3.043208	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kosugi Yoshihisa, Goto Masato, Tan Zhenhong, Kan Daisuke, Isobe Masahiko, Yoshii Kenji, Mizumaki Masaichiro, Fujita Asaya, Takagi Hidenori, Shimakawa Yuichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Giant multiple caloric effects in charge transition ferrimagnet	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 12682/1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-91888-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Takegami D., Sugano S., Shimakawa Y., et al.	4. 巻 12
2. 論文標題 CaCu ₃ Ru ₄ O ₁₂ : A High-Kondo-Temperature Transition-Metal Oxide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review X	6. 最初と最後の頁 011017/1 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevX.12.011017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 島川 祐一	4. 巻 76
2. 論文標題 熱を操る酸化物新材料	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 化学	6. 最初と最後の頁 23~28
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kosugi Yoshihisa, Goto Masato, Tan Zhenhong, Fujita Asaya, Saito Takashi, Kamiyama Takashi, Chen Wei Tin, Chuang Yu Chun, Sheu Hwo Shuenn, Kan Daisuke, Shimakawa Yuichi	4. 巻 NA
2. 論文標題 Colossal Barocaloric Effect by Large Latent Heat Produced by First Order Intersite Charge Transfer Transition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2009476/~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202009476	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chin Yi-Ying, Hu Zhiwei, Shimakawa Yuichi, Yang Junye, Long Youwen, Tanaka A., Tjeng Liu Hao, Lin Hong-Ji, Chen Chien-Te	4. 巻 103
2. 論文標題 Charge and spin degrees of freedom in A-site ordered YCu ₃ Co ₄ O ₁₂ and CaCu ₃ Co ₄ O ₁₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 115149/1~8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.115149	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Injac Sean D. A., Xu Yuanhui, Denis Romero Fabio, Shimakawa Yuichi	4. 巻 50
2. 論文標題 Pauli-paramagnetic and metallic properties of high pressure polymorphs of BaRhO ₃ oxides containing Rh ₂ O ₉ dimers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 4673~4679
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00502B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tan Zhenhong, Koedtruad Anucha, Goto Masato, Iihoshi Makoto, Shimakawa Yuichi	4. 巻 60
2. 論文標題 Layered Hexagonal Perovskite Oxides 21R Ba7Fe5Ge2O20 and 12H Ba6Fe3Ge3O17	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1257 ~ 1263
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03423	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Koedtruad Anucha, Amano Patino Midori, Chuang Yu-Chun, Chen Wei-tin, Kan Daisuke, Shimakawa Yuichi	4. 巻 10
2. 論文標題 Ruddlesden-Popper phases of lithium-hydroxide-halide antiperovskites: two dimensional Li-ion conductors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 41816 ~ 41820
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0RA07803D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Abe Yoshiyuki, Satoh Iwao, Saito Takashi, Kan Daisuke, Shimakawa Yuichi	4. 巻 32
2. 論文標題 Oxygen Reduction Reaction Catalytic Activities of Pure Ni-Based Perovskite-Related Structure Oxides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 8694 ~ 8699
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.0c03320	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tan Zhenhong, Denis Romero Fabio, Saito Takashi, Goto Masato, Amano Patino Midori, Koedtruad Anucha, Kosugi Yoshihisa, Chen Wei-Tin, Chuang Yu-Chun, Sheu Hwo-Shuenn, Attfield J. Paul, Shimakawa Yuichi	4. 巻 102
2. 論文標題 Charge disproportionation and interchange transitions in twelve-layer BaFeO3	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 054404/1 ~ 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.054404	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kamada Taro, Ueda Taisei, Fukuura Shuta, Yumura Takashi, Hosokawa Saburo, Tanaka Tsunehiro, Kan Daisuke, Shimakawa Yuichi	4. 巻 145
2. 論文標題 Ultralong Distance Hydrogen Spillover Enabled by Valence Changes in a Metal Oxide Surface	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1631 ~ 1637
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c09729	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iihoshi Makoto, Goto Masato, Kosugi Yoshihisa, Shimakawa Yuichi	4. 巻 145
2. 論文標題 Cascade Charge Transitions of Unusually High and Mixed Valence Fe ^{3.5+} in the A-Site Layer-Ordered Double Perovskite SmBaFe ₂ O ₆	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 10756 ~ 10762
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c01654	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chen Chen, Kosugi Yoshihisa, Goto Masato, Shimakawa Yuichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Thermal properties and phase transition behaviors of possible caloric materials Bi _{0.95} Ln _{0.05} NiO ₃	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 15389 ~ 15393
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3TA01259J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Goto Masato, Okazaki Masato, Shimakawa Yuichi	4. 巻 96
2. 論文標題 Structural and Magnetic Properties of the B-Site-Ordered Double Perovskites Ln ₂ NiTiO ₆ (Ln = La, Pr, and Nd)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1269 ~ 1273
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20230154	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimakawa Yuichi	4. 巻 131
2. 論文標題 Novel functional properties of charge-transition oxides synthesized under high pressure	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 771 ~ 776
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.23115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Injac Sean D., Mullens Bryce G., Denis Romero Fabio, Avdeev Maxim, Barnett Christopher, Yuen Alexander K. L., Amano Patino Midori, Mukherjee Supratik, Vaitheeswaran Ganapathy, Singh David J., Kennedy Brendan J., Shimakawa Yuichi	4. 巻 12
2. 論文標題 Characterisation of $Pb_{2-x}Rh_{x-2}O_{7-x}$ and $Y_{2-x}Rh_{x-2}O_{7-x}$: an unusual case of pyrochlore stabilisation under high pressure, high temperature synthesis conditions	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3077 ~ 3089
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3TC04389D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Masuno Atsunobu, Munakata Sae, Okamoto Yoshihiro, Yaji Toyonari, Kosugi Yoshihisa, Shimakawa Yuichi	4. 巻 63
2. 論文標題 Crystal-Like Atomic Arrangement and Optical Properties of $25La_{2-x}O_{3-x}75MoO_3$ Binary Glasses Composed of Isolated	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5701 ~ 5708
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.4c00176	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Rei, Goto Masato, Kosugi Yoshihisa, Kan Daisuke, Shimakawa Yuichi	4. 巻 36
2. 論文標題 Oxygen Release and Incorporation Behaviors in $BaFeO_{3-x}$ Polymorphs with Unusually High-Valence Fe^{4+}	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 2106 ~ 2112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.3c03236	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計34件(うち招待講演 20件/うち国際学会 19件)

1. 発表者名 Yuichi Shimakawa, Y. Kosugi, and M. Goto
2. 発表標題 Giant entropy changes in charge transition oxides
3. 学会等名 e-MRS 2022 Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masato Goto
2. 発表標題 Structure-property relationships in geometrically frustrated magnets $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$ with unusually high valence Fe^{5+} ion
3. 学会等名 18th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuichi Shimakawa
2. 発表標題 Control of Magnetic Structures in Cation-Ordered Perovskite Oxides
3. 学会等名 International school and conference on Evolution of Electronic Structure Theory and Experimental Realization (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuichi Shimakawa, T. Saito, M. Amano Patino, and F. Denis Romero
2. 発表標題 A-site magnetism in quadruple perovskite structure oxides
3. 学会等名 APS March Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuichi Shimakawa
2. 発表標題 Control of Magnetic Structures in Cation-Ordered Perovskite Oxides
3. 学会等名 Reconnecting Oxide Research Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 島川 祐一
2. 発表標題 カーボンニュートラルに向けた基盤研究: 新規熱制御酸化物の探索
3. 学会等名 中性子産業利用報告会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 島川 祐一
2. 発表標題 電荷転移酸化物の熱物性
3. 学会等名 IRCCS キックオフシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤 真人、島川 祐一
2. 発表標題 B サイト秩序型ダブルペロブスカイト Ln ₂ LiFeO ₆ のサイト置換効果
3. 学会等名 本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤 真人、島川 祐一
2. 発表標題 Bサイト秩序型ダブルペロブスカイトLn ₂ LiFeO ₆ の構造物性相関
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuichi Shimakawa
2. 発表標題 Novel materials synthesis under extreme conditions
3. 学会等名 THERMEC' 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Amano Patino and Y. Shimakawa
2. 発表標題 Complex A-site magnetism in quadruple perovskite materials
3. 学会等名 25th Congress of the International Union of Crystallography (IUCr2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Goto, Sean Injac, T. Saito, and Y. Shimakawa
2. 発表標題 Structural and magnetic properties of geometrically frustrated magnets Ln ₂ LiFeO ₆ (Ln: lanthanoids) with unusually high valence Fe ⁵⁺ ion
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Kosugi, M. Goto, A. Fujita, T. Saito, and Y. Shimakawa
2. 発表標題 Large barocaloric effects in charge transfer oxides containing unusual high valence Fe ions
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 島川 祐一
2. 発表標題 新規遷移金属酸化物の電荷転移と熱制御応用
3. 学会等名 分子研研究会「エネルギー科学の最前線：階層横断的な理解に向けて」(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤 真人、Sean Injac、齊藤 高志、島川 祐一
2. 発表標題 Fe ⁵⁺ が面心立方格子を形成するダブルペロブスカイトLn ₂ LiFeO ₆ (Ln: ランタノイド)の構造と磁性
3. 学会等名 日本物理学会 秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 後藤 真人、Injac Sean、齊藤 高志、松尾 晶、金道 浩一、小口 多美夫、島川 祐一
2. 発表標題 異常高価 Fe ⁵⁺ を含むダブルペロブスカイトLn ₂ LiFeO ₆ の構造物性相関
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤 真人、Sean Injac、齊藤 高志、松尾 晶、金道 浩一、小口 多美夫、島川 祐一
2. 発表標題 異常高原子価Fe ⁵⁺ を含む幾何学的フラストレート磁性体Ln ₂ LiFeO ₆ の構造物性相関
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 島川 祐一
2. 発表標題 遷移金属酸化物におけるイオンの配列および価数制御による新奇物性の探索
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Goto
2. 発表標題 Structural and magnetic properties of B-site-ordered double perovskites Ln ₂ LiFeO ₆ (Ln: lanthanoid elements) with unusually high valence Fe ⁵⁺ ion
3. 学会等名 The 4th IRCCS International Symposium（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小杉 佳久、後藤 真人、藤田 麻哉、齊藤 高志、神山 崇、菅 大介、島川 祐一
2. 発表標題 サイト間電荷移動転移に伴う巨大エントロピー変化
3. 学会等名 日本物理学会 第76回 年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小杉 佳久、後藤 真人、藤田 麻哉、齊藤 高志、神山 崇、菅 大介、島川 祐一
2. 発表標題 電荷移動酸化物における巨大圧力熱効果
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小杉 佳久、後藤 真人、藤田 麻哉、齊藤 高志、神山 崇、島川 祐一
2. 発表標題 Aサイト秩序型ペロブスカイト酸化物の電荷転移に伴う巨大潜熱と圧力熱効果
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Shimakawa, Y. Kosugi, and M. Goto
2. 発表標題 Giant Multicaloric Effects in Charge-Transition Oxides
3. 学会等名 MRS Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Shimakawa
2. 発表標題 Functional properties of charge-transition oxides
3. 学会等名 KU-VUW Joint Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Shimakawa
2. 発表標題 Control of magnetic structure by cation order in perovskite structure oxides synthesized under high pressure
3. 学会等名 TERMEC' 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Shimakawa, T. Saito, M. Amano P., and F. D. Romero
2. 発表標題 Nontrivial magnetic structures in cubic quadruple perovskites
3. 学会等名 IUCr 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 M. Goto
2. 発表標題 Structure-property relationships in high-pressure-synthesized novel perovskite-type oxides
3. 学会等名 JSPMIC2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Shimakawa
2. 発表標題 Novel functional properties induced by charge transitions in oxides
3. 学会等名 International Symposium on Solid State Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Shimakawa
2. 発表標題 Novel functional properties in charge transition oxide
3. 学会等名 2023 Taiwan Japan Workshop on Crystals Growth, Analysis & Calculation (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Shimakawa
2. 発表標題 Multiple caloric effects in charge-spin-lattice coupled transition-metal oxides
3. 学会等名 AMF-AMEC 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Shimakawa
2. 発表標題 Multiple caloric effects in charge-spin-lattice coupled transition-metal oxides
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023 Grand Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 島川 祐一
2. 発表標題 電荷転移遷移金属酸化物の新機能開拓
3. 学会等名 日本セラミックス協会 関西支部 第25回若手フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 島川 祐一
2. 発表標題 遷移金属酸化物セラミックスの新物質合成と新機能開拓
3. 学会等名 第170回ニュー - ガラス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 島川 祐一
2. 発表標題 電荷転移遷移金属酸化物の新機能開拓
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>京都大学化学研究所、先端無機固体化学研究室 https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~shimakgr/index.html Advanced Solid State Chemistry, ICR https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~shimakgr/indexE.html</p>

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	後藤 真人	京都大学・化学研究所・助教	
	(Goto Masato) (10813545)	 (14301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	デニスロメロ ファビオ (Denis Romero Fabio) (10813537)	京都大学・白眉センター・特定助教 (14301)	2021年9月30日に京都大学を退職し応募資格喪失（海外研究機関へ移籍のため10月1日以降の経費譲渡は発生しない）

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
英国	エジンバラ大学	ISIS		
その他の国・地域	国立台湾大学	NSRRC		
中国	NIMTEC	中山大学		
ドイツ	マックスプランク固体研究所			
スペイン	マドリード・コンプルテンセ大学			