

令和 6 年 9 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K20547

研究課題名（和文）新規マルチ熱量効果材料の開拓

研究課題名（英文）Development of novel multi-caloric materials

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） 20,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、熱量効果を示す新材料に注目して研究を行ってきた。その結果、Aサイト秩序型ペロブスカイト構造鉄酸化物NdCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>において、室温近傍でサイト間電荷移動に起因する1次相転移により大きな潜熱が発生することを見出した。さらに、この相転移に伴う巨大なエントロピー変化は圧力印加による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。また、フェリ磁性酸化物BiCu<sub>3</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>12</sub>の合成に成功し、この物質ではフェリ磁性転移が電荷不均化転移と同時に起こり、その結果、転移温度付近で、圧力熱量効果と磁気熱量効果を共に起こすマルチ熱量効果を示すことを発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の社会的意義は、近年、熱に関する問題がさまざまな形で顕在化する中で、社会からも強く解決が求められている冷房・冷却技術に対し、熱量効果を示す新材料により熱制御が可能であることを実証したことである。学術的には、電荷・スピン・格子が強く関連した物質系における電荷転移においては、重畳した巨大なエントロピー変化が起こるといった新規なメカニズムを発見した。さらにこのような物質系は、熱を電場、磁場、圧力という複数の外場で制御できるマルチ熱量効果材料として機能させることができることも実証した。得られた一連の成果は大きな熱量効果を示す新材料の開発指針を示すものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on novel materials exhibiting calorimetric effects. We found that the A-site ordered quadruple perovskite NdCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> exhibited a large latent heat near room temperature due to a first-order phase transition caused by an intersite-charge-transfer transition. We further demonstrated that the observed giant entropy change associated with this phase transition can be utilized as a barocaloric effect by applying pressure. We also succeeded in synthesizing the ferrimagnetic oxide, BiCu<sub>3</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, which exhibited both a magnetic transition and a charge disproportionation transition simultaneously. The compound was found to exhibit multiple caloric effects where significant heat can be controlled by applying both pressure and a magnetic field.

研究分野：固体化学、材料科学

キーワード：熱量効果 遷移金属酸化物 1次相転移 熱制御

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年さまざまな形で顕在化してきている熱に関する諸課題への対応が必要となっている。例えば、冷蔵庫やエアコンなどではノンフロンで環境に優しく、かつ高効率なヒートポンプの開発に大きな期待が寄せられている。世界で生産される電力の25~30%が冷却に利用されているという事実からも、従来の冷却技術を超えた新たな技術革新が社会からも強く求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、近年さまざまな形で顕在化してきている熱に関する諸問題の解決に資する新規な熱量効果材料の開拓を目指す。注目点は、複数の外場で熱制御が可能なマルチ熱量効果による冷却である。熱量効果による冷却は、現在広く使われているガス圧縮冷却に比べて効率がよく、環境にも対応した次世代冷却としても大きな注目を集めているが、その材料開発は十分には行われてはいない。まず、特異な電荷点磁気転移を示す遷移金属酸化物が巨大なエントロピー変化による潜熱を示すことにより新規な熱量効果材料となり得ることを実証する。さらに、エントロピー変化による熱量効果を複数の外場により制御する「マルチ熱量効果」となり得る可能性の実証に加えて、従来材料とは異なる巨大なエントロピー変化の本質を解明するための学理の構築とその応用展開へ向けた新材料の開拓を国際共同研究を含めて展開する。

### 3. 研究の方法

本研究は4年間を計画し、 $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ で見出された異常高原子価状態  $\text{Fe}^{3.75+}$  の不安定性解消に起因する電荷転移に伴う巨大な磁気エントロピー変化と潜熱が熱量効果として利用可能であることを実証する。また、異常高原子価状態の遷移金属イオンを含んだ関連酸化物の合成を高压法を中心とする物質開発で展開する。さらに、電荷転移を示す物質では磁気転移のみならず、電気伝導性の変化とさらに結晶格子の変化に伴う体積変化が同時に起こるため、測定された大きな磁気エントロピー変化を電圧印加や体積変形によっても取り出す「マルチ熱量効果材料」となり得ることを実証する。合成した新物質を中心に磁場中での比熱測定による磁気熱量効果に加え、圧力下での比熱測定による体積圧力効果や電場印加下での電気熱量効果を測定する。

物質探索・合成に関しては京都大学・化学研究所において、高压法を含む様々な手法を駆使した合成実験を行う。構造物性の解明の中心となる構造解析においては、放射光X線回折ではSPRING-8の他、台湾・放射光施設NSRRC、中性子回折ではJ-PARCの他、英国・中性子施設ISISなどの量子ビーム大型実験施設での国際共同研究も活用する。

### 4. 研究成果

#### (1) $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ における巨大圧力熱量効果の発見

A サイト秩序型ペロブスカイト構造鉄酸化物  $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  が、室温近傍でサイト間電荷移動転移に起因する1次相転移により大きな潜熱を発生することを見出した。この大きな潜熱を引き起こすエントロピー変化は、中性子磁気構造解析から、電荷転移に伴う磁気エントロピーの寄与が大きいことを明らかにした。図1に示すように、電荷移動転移で誘起される磁気転移の転移温度は、内在する磁気相互作用から期待される転移温度よりもはるかに低温であり、この結果起こる急激な1次的変化が大きな磁気エントロピーの変化を生じさせていると考えられる。

さらに重要な点は、この巨大なエントロピー変化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熱制御に利用可能であることを実証したことである(図2)。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。

また、A サイト秩序型ペロブスカイト構造鉄酸化物  $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  のA サイトイオンを置換することで、室温付近で相転移温度が変化する。この結果は、熱量効果が最大となる温度域を合成する物質の組成を変化させることで精密に制御できる可能性を示すものである。

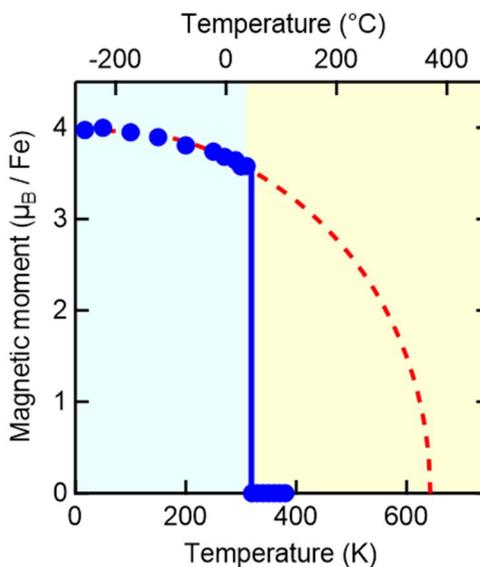


図1  $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  中性子解析から求めた磁気モーメントの温度変化

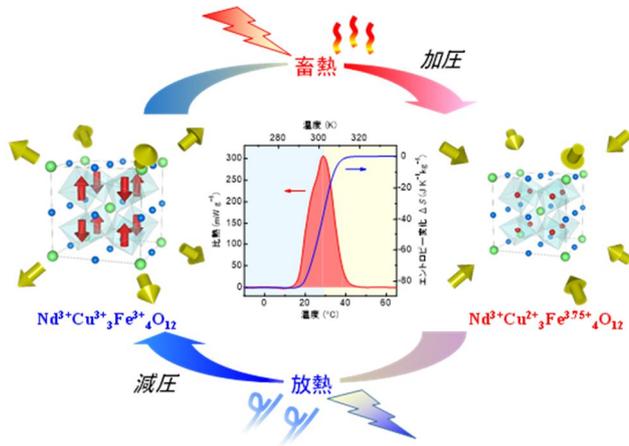


図2  $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ での  
圧力熱効果の概念図

### (2) $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ におけるマルチ圧力熱効果の発見

A サイト秩序型ペロブスカイト構造鉄酸化物  $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  が室温近傍で起こるサイト間電荷移動転移に起因する 1 次相転移による磁気エントロピー変化によって巨大な圧力熱効果を示すことを発見したが、この物質は相転移により反強磁性となるため、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かった。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て物質探索を行い、A サイト秩序型ペロブスカイトフェリ磁性酸化物  $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$  の合成に成功した。この物質は、低温でフェリ磁性を示すこと加えて、電荷転移温度（フェリ磁性転移温度）が圧力印加でも磁場印加でも変化し、 $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  と同様の圧力熱効果に加えて磁気熱効果を示す、つまりマルチ熱効果を示すことを明らかにした（図 3）。電荷転移に伴う磁気エントロピーの変化に起因するマルチ熱効果は、これまでに知られていない新規なメカニズムによるものである。

マルチ熱効果では圧力や磁場といった複数の外場を用いて熱制御が実現できる。これにより多角的な手法で高効率な冷却を実現するエネルギー材料を開発することが可能であり、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。

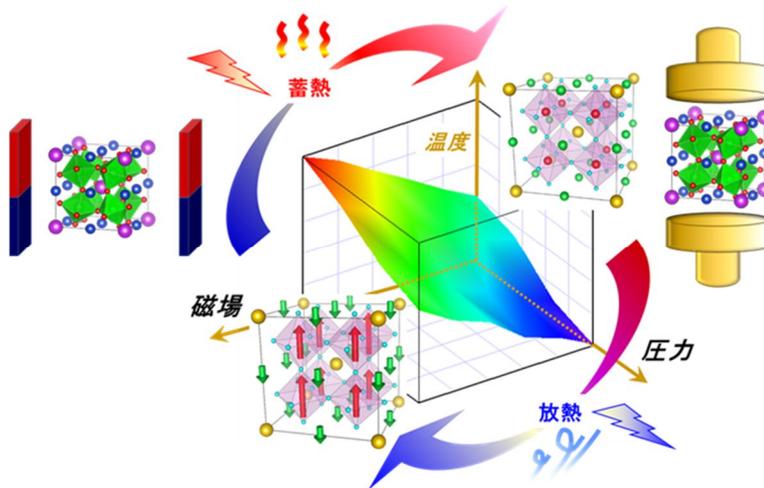


図3  $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ での  
マルチ熱効果

### (3) $(\text{Bi,Ln})\text{NiO}_3$ の熱物性評価

巨大エントロピー変化を示す物質として大きな格子変形（負熱膨張）を示す  $(\text{Bi,Ln})\text{NiO}_3$  に注目した。一連の Ln イオンを含んだ物質群での測定から、Bi-Ni サイト間での電荷移動が起こる転移温度と Ni スピンの磁気転移温度はこの系では一致せず、磁気転移に伴う磁気エントロピーの変化が 2 次的で潜熱にあまり寄与しないことが明らかとなった。つまり、巨大な熱効果を実現するためには、電荷-スピン-格子が強く関連した物質系において、電荷転移・磁気転移・格子変形が同時にかつ 1 次的に起こることが重要であることが示唆される。特に、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、結果的に電荷転移によって特異な 1 次磁気転移が誘起されることが重要であるということを明らかにすることができた。このようなエントロピー増大のメカニズムは新規なものであり、特に大きな熱効果を示す新材料の設計では、新たな開発指針となるものである。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計19件（うち査読付論文 18件／うち国際共著 7件／うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Ji Kunlang, Solana Madruga 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 <sub>2</sub> InSbO <sub>6</sub>	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 202203062/1~6
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 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 <sub>3</sub> Type Polar Antiferromagnet InVO <sub>3</sub> 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 202203669/1~4
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 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 <sub>2</sub> (FeTi) <sub>06</sub> (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 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 <sub>3</sub> 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 Shimakawa Yuichi, Kosugi Yoshihisa	4. 巻 11
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 12695 ~ 12702
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 <sub>3</sub> with Fe <sup>4+</sup> , AFe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> with Fe <sup>3+</sup> , and AFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> with Fe <sup>2+</sup> (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 <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>9</sub> with Unusually High Valence Fe <sup>3.67+</sup>	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 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 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 <sub>2</sub> LiFeO <sub>6</sub> (Ln = La, Nd, Sm, and Eu) with Unusually High Valence Fe <sup>5+</sup>	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 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 31
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 2009476/1 ~ 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 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 <sup>3.5+</sup> in the A-Site Layer-Ordered Double Perovskite SmBaFe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	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 <sub>0.95</sub> Ln <sub>0.05</sub> NiO <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> NiTiO <sub>6</sub> (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 <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>7</sub> and Y <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : 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 25La2O3-75MoO3 Binary Glasses Composed of Isolated MoO4 <sup>2-</sup>	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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	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 BaFeO3 Polymorphs with Unusually High-Valence Fe <sup>4+</sup>	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 -

1. 著者名 SHIMAKAWA Yuichi	4. 巻 70
2. 論文標題 Novel Functional Oxide Materials	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 445 ~ 450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.23-00020	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 -

〔学会発表〕 計30件 (うち招待講演 18件 / うち国際学会 16件)

1. 発表者名 Y. 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 M. Goto
2. 発表標題 Structure-property relationships in geometrically frustrated magnets $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$ with unusually high valence $\text{Fe}^{5+}$ 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 Y. 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 & Experimental Realization (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 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 鳥川 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 小杉 佳久、後藤 真人、肥後 祐司、丹下 慶範、島川 祐一
2. 発表標題 PrCu <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>12</sub> の電荷移動相転移における圧力熱量効果
3. 学会等名 日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 Y. 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 $\text{Ln}_2\text{LiFeO}_6$ (Ln: lanthanoids) with unusually high valence $\text{Fe}^{5+}$ 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 小杉 佳久、後藤 真人、磯部 正彦、吉井 賢資、水牧 仁一朗、藤田 麻哉、高木 英典、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 $\text{BiCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の電荷不均化転移におけるマルチ熱量効果
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 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 小杉 佳久、後藤 真人、藤田 麻哉、磯部 正彦、高木 英典、島川 祐一
2. 発表標題 一次電荷相転移におけるマルチ熱量効果
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 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 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量効果
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量効果
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
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 (ISSSC 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 Novel functional properties in charge transition oxide
3. 学会等名 2023 Taiwan Japan Workshop on Crystals Growth (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 The 13th Asian Meeting on Ferroelectric and The 13th Asian Meeting on Electroceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 C. Chen, Y. Kosugi, M. Goto and Y. Shimakawa
2. 発表標題 Thermal properties by charge and magnetic transitions of $\text{Bi}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}\text{NiO}_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023 Grand Meeting (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 2024年

1. 発表者名 伊藤 真有里、後藤 真人、島川 祐一
2. 発表標題 BaCo <sub>2</sub> O <sub>5.5</sub> の多段階相転移における熱物性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2024年年会
4. 発表年 2024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 2024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  <a href="https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~shimakgr/index.html">https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~shimakgr/index.html</a>  Advanced Solis State Chemistry, ICR, Kyoto Univ.  <a href="https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~shimakgr/indexE.html">https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~shimakgr/indexE.html</a></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  (Goto Masato)  (10813545)	京都大学・化学研究所・助教   (14301)	
研究分担者	市川 能也  (Ichikawa Noriya)  (70365691)	京都大学・化学研究所・技術職員   (14301)	

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			
その他の国・地域（台湾）	国立台湾大学	NSRRC		
ドイツ	マックスプランク固体研究所			