

課題番号	GR032
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成 24 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	ビスマスの特性を活かした環境調和機能性酸化物の開発
研究機関・ 部局・職名	東京工業大学・応用セラミックス研究所・教授
氏名	東 正樹

1. 当該年度の研究目的

本研究は正電荷と負電荷の重心をずらして強誘電体・圧電体を生み出す、 Bi^{4+} は不安定で Bi^{3+} と Bi^{5+} に不均化する、というビスマスの特性を活かして、環境調和型機能性酸化物を開発することを目的とする。当該年度は以下を明らかにする。

非鉛圧電体： $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の粒子について、AFM を用いた圧電測定を行い、構造解析で示された単斜晶相での分極回転が圧電性に及ぼす影響を調べる。また、巨大正方晶薄膜の作製を行う。

負の熱膨張物質：これまで行ってきた Bi サイトの希土類置換に加え、Ni サイトを 3 価が安定な希土類で置換すること転移のリラクサー化を行い、問題となっている温度履歴の解消を図る。

2. 研究の実施状況

非鉛圧電体：レーザーアブレーション法で SrTiO_3 上に成膜した $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 薄膜について研究を行い、圧電定数が BiFeO_3 の 80PM/V から $\text{BiFe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ では 140pm/V に増大することを見いだした。Co 置換量をさらに増大すると巨大正方晶相の出現と共に圧電定数は低下する。

負の熱膨張物質： $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ 粉末をエポキシ樹脂に分散させた複合体を作成、エポキシの大きな熱膨張がフィラーの負の熱膨張によって抑制される事を確認した。懸案であった界面の接合状態は良好で、熱膨張係数の大きな差からくる剥離などは認められなかった。また、 $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ として、 $\text{M}=\text{Al, Ga, V, Cr, Mn, Fe, Co}$ が、 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ と同様、負の熱膨張を示す事を確かめた。現在特許申請中である。特に $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ については、問題となっていた温度履歴が抑制される。相転移近傍の温度域で、低温相、高温相の格子定数が温度の関数として変化していることから、狙い通り、温度履歴の原因であった一次転移が、リラクサー的な二次的転移に近づいていると考えられる。複合材料の作成が可能となり、懸案だった温度履歴解消にも目処がついたため、実用化を睨み、合成コストを下げる試みを始めている。圧力下の加熱時に、試料を還元から守るため、金のカプセルを使用していたが、本物質の合成に用いる 1000°C 以下であれば、金に比べて遙かに安価な NaCl のカプセルを用いることができる事が分かった。圧力媒体として用いていた窒化ホウ素も不要となるため、一回の合成実験に要する消耗品費を約 2500 円から 500 円へ、劇的に低下できる。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 10 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 8 件</p> <p>Polarization Rotation in the Monoclinic Perovskite $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, Kengo Oka, Tsukasa Koyama, Tomoatsu Ozaki, Yuichi Shimakawa, Masaki Azuma, Shigeo Mori, <i>Angewandte Chemie-International Edition</i>.Vol. 51, No. 32, pp. 7977-7980 (2012).</p> <p>Magnetic ground state of the frustrated honeycomb lattice antiferromagnet $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$, N. Onishi, K. Oka, M. Azuma, Y. Shimakawa, Yukitoshi Motome, Toshifumi Taniguchi, M. Hiraishi, M. Miyazaki, Tetsuya Masuda, A. Koda, R. Kadono, Kenji Kojima, <i>PHYSICAL REVIEW B</i>.Vol. 85, pp. 184412 1-6 (2012).</p> <p>Impact of Mn-O-O-Mn superexchange pathways in a honeycomb lattice Mn oxide with small charge-transfer energy, H. Wadati, . Wakisaka, T. Sudo, D.G. Hawthorn, T.Z. Regier, N. Onishi, M. Azuma, Y. Shimakawa, T. Mizokawa, A. Tanaka, G.A. Sawatzky, <i>Solid State Communications</i>.Vol. 162, pp. 18-22 (2013).</p> <p>Dzyaloshinsky-Moriya interaction and field-induced magnetic order in an antiferromagnetic honeycomb lattice compound $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$ studied by high-field electron spin resonance, S. Okubo, Tomonari Ueda, H. Ohta, Weimin Zhang, T. Sakurai, Nozomi Onishi, Masaki Azuma, Yuichi Shimakawa, Hiroki Nakano, T. Sakai, <i>PHYSICAL REVIEW B</i>.Vol. 86, No. 140401, pp. 1-4 (2012).</p> <p>Sm 置換 BiFeO_3 の相転移挙動, 久保田 純, 岡 研吾, 中村 嘉孝, 藪田 久人, 三浦 薫, 島川 祐一, 東正樹, <i>粉体および粉末冶金</i>.Vol. 59, No. 5, pp. 239-245 (2012)</p> <p>負の熱膨張物質, 東正樹, <i>パリティ</i>.Vol. 28, No. 1, pp. 27-29 (2013).</p> <p>温めると縮む新材料, 東 正樹, <i>パリティ</i>.Vol. 27, No. 9, pp. 37-40 (2012)</p> <p>ペロブスカイト BiNiO_3 におけるサイト間電荷移動と巨大負の熱膨張, 東 正樹, 岡 研吾, <i>日本結晶学会誌</i>.Vol. 54, No. 6, pp. 325-331 (2012).</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計 2 件</p> <p>Colossal negative thermal expansion in BiNiO_3 induced by intermetallic charge transfer, Masaki Azuma, Masaichiro Mizumaki, Toru Watanuki, <i>SPRING-8 Research Frontiers</i> 2011,pp. 52-53 (2012).</p> <p>ビスマスの特性を活かした環境調和機能性酸化物の開発, 東 正樹, <i>未来材料</i>.Vol. 12, No. 12, pp. 58-62 (2012)</p> <p>(未掲載) 計 0 件</p>
<p>会議発表 計 24 件</p>	<p>専門家向け 計 23 件</p> <p>久保田 純, 藪田 久人, 三浦 薫, 岡 研吾, 東 正樹 高圧合成法で作製した Sm 置換 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の組成および温度相転移 京都 2012/5/23-26 第 29 回強誘電体応用会議</p> <p>岡 研吾・東 正樹 小山 司・森 茂生 単斜晶 $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ における分極の回転 京都 2012/5/23-26 第 29 回強誘電体応用会議</p> <p>Hajime Hojo, Kengo Oka, Chika Sakaguchi, Yuichi Ikuhara, and Masaki Azuma Domain Structure of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ with Colossal Negative Thermal Expansion 横浜 2012/6/26-28 The 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-6)</p> <p>Kengo Oka (1,*), Tsukasa Koyama (2), Shigeo Mori (2), Yuichi Shimakawa (3), and Masaki Azuma (1) Polarization rotation in a monoclinic perovskite $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 横浜 2012/6/26-28 The 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-6)</p>

	<p>東 正樹 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{NiO}_3$ (Ln:希土類元素)における巨大負の熱膨張 大阪 2012/8/3-4 日本学術振興会「産業応用をめざした新物質機能の設計と実証」に関する研究開発専門委員会</p> <p>東 正樹 Giant negative thermal expansion in $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ 北京 2012/8/9-11 The 6th Asian Conference on High Pressure Research (ACHPR 6)</p> <p>東 正樹 Giant Negative Thermal Expansion Driven by Intermetallic Charge Transfer in BiNiO_3 北京 2012/9/9-13 14th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry</p> <p>北條 元、大沼 航、東 正樹 PLD 堆積法により作製した$(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiCoO}_3$ 薄膜の結晶構造および電気的特性 松山 2012/9/11-14 第 73 回応用物理学会学術講演会</p> <p>岡研吾、奈部谷光一郎、坂口智可、東正樹 $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M:3 価の金属元素)の巨大負の熱膨張 横浜 2012/9/20 日本物理学会2012秋季大会</p> <p>岡研吾・奈部谷光一郎・坂口智可・東 正樹 $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M:3 価の金属元素)の巨大負の熱膨張 名古屋 2012/9/20 日本セラミックス協会第 25 回秋期シンポジウム</p> <p>東 正樹 Tunable giant negative thermal expansion induced by intermetallic charge transfer in A- or B-site substituted BiNiO_3 バンガロール インド 2012/10/18-20 Indo - Japan Conference "New functionalities in electronic and magnetic materials"</p> <p>K. Oka¹, H. Hojo¹, T. Koyama², T. Ozaki², S. Mori², Y. Shimakawa³, and Masaki Azuma¹ Polarization rotation in a monoclinic perovskite $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 豊橋 2012/11/6 ISAEM2012 and AMDI-3</p> <p>岡研吾、奈部谷光一郎、坂口智可、東正樹 $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M:3 価の金属元素)の巨大負の熱膨張 大阪 2012/11/8 第 53 回高圧討論会</p> <p>東 正樹 Negative Thermal Expansion in $(\text{Bi},\text{La})\text{NiO}_3$ ナタル、ブラジル 2012/12/3-12/12 Novel Materials: Adding Material-Specific Reality in Physicists' Models</p> <p>奈部谷 光一郎、東 正樹、岡 研吾 $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ の巨大負の熱膨張現象の組成依存性 仙台 2013/1/9-10 第 51 回セラミックス基礎科学討論会</p> <p>大沼 航・北條 元・東 正樹 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiCoO}_3$ 薄膜の結晶構造および電気特性の組成依存性 仙台 2013/1/9-10 第 51 回セラミックス基礎科学討論会</p> <p>村松裕也、奈部谷光一郎、坂口、智可、岡研吾、東正樹 巨大負の熱膨張を示すペロブスカイト BiNiO_3 を使ったゼロ熱膨張コンポジット 仙台 2013/1/9-10 第 51 回セラミックス基礎科学討論会</p> <p>東 正樹 ペロブスカイト BiNiO_3 における巨大負の熱膨張 東京 2013/2/19 粉体粉末冶金協会電子部品材料委員会</p> <p>岡研吾・東正樹、小山司・尾崎友厚・森茂生、島川祐一 単斜晶 $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ における分極の回転 東京 2013/3/17 日本セラミックス協会 2013 年年会</p> <p>渡邊拓海, 石松直樹, 圓山裕, 岡研吾 A, 東正樹 A, 水牧仁一郎 B, 河村直己 B X 線吸収分光法による $\text{Bi}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ の Co と Fe の原子変位の決定 広島 2013/3/26-29 日本物理学会第 68 回年次大会</p> <p>水牧仁一郎, 綿貫徹 A, 岡研吾 B, Yu RunzeB, 町田晃彦 A, 東正樹 B 圧力誘起金属絶縁体転移を起こす Perovskite 酸化物 PbCrO_3 の構造物性 広島 2013/3/26-29 日本物理学会第 68 回年次大会</p> <p>于潤澤, 岡研吾, 北條元, 東正樹, 水牧仁一郎 A, 稲熊宜之 B, 森大輔 Unusual volume change in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 広島 2013/3/26-29 日本物理学会第 68 回年次大会</p> <p>大沼 航・北條 元・東 正樹 $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BiCoO}_3$ エピタキシャル薄膜の結晶構造および電気特性の組成依</p>
--	---

様式19 別紙1

	<p>存性 横浜 2013/3/27-30 第60回応用物理学会春季講演会</p> <p>一般向け 計1件 高校生・一般向け公開講演会「温めると縮むセラミックス」 2012年8月30日東京工業大学大岡山キャンパス</p>
<p>図書</p> <p>計0件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得状 況</p> <p>計1件</p>	<p>(取得済み) 計0件</p> <p>(出願中) 計1件 負熱膨張性材料, 東 正樹, 岡 研吾, 坂口 智可, 奈部谷 光一郎, 国立大学法人東京工業大学. 特願 2012-182477 国内 出願日: 2012年8月21日</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>http://www.msl.titech.ac.jp/pasr_press_main/past_pr_2012/pr2012_july5_2.html</p> <p>http://www.hyoka.koho.titech.ac.jp/eprd/recently/research/research.php?id=293</p>
<p>国民との科 学・技術対話 の実施状況</p>	<p>「温めると縮むセラミックス」 2012年8月30日</p> <p>東京工業大学大岡山キャンパス(東工大蔵前会館 ロイヤルブルーホール) 高校生・一般向け公開講演会 参加者 37名</p>
<p>新聞・一般雑 誌等掲載</p> <p>計2件</p>	<p>「分極の回転を観察 鉛フリーの圧電材に道」 日刊工業新聞 2012年7月5日</p> <p>「圧電材内部、分極が回転 東工大など 酸化物結晶を観察」 日経産業新聞 2012年7月6日朝刊</p>
<p>その他</p>	

4. その他特記事項

実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	125,000,000	81,100,000	22,700,000	21,200,000	0
間接経費	37,500,000	24,330,000	6,810,000	6,360,000	0
合計	162,500,000	105,430,000	29,510,000	27,560,000	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を 除く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	29,685	22,700,000	0	22,729,685	22,671,846	57,839	0
間接経費	0	6,810,000	0	6,810,000	6,810,000	0	0
合計	29,685	29,510,000	0	29,539,685	29,481,846	57,839	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	9,912,653	ラピッド・プレス 外
旅費	2,731,640	研究打合せ旅費 外
謝金・人件費等	8,581,883	先端研究助成基金助成金非常勤人件費
その他	1,445,670	学会参加費、近距離交通費 外
直接経費計	22,671,846	
間接経費計	6,810,000	
合計	29,481,846	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
ラピッド・プレス	リファインテック社 製 MPB-323型	1	669,375	669,375	2012/5/29	東京工業大学
マイクロプロパー	共和理研社製 K157MP	1	664,335	664,335	2012/8/2	東京工業大学
				0		