

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01618

研究課題名（和文）2つの収縮メカニズムを併せ持つ負熱膨張材料の創製と熱収縮機構の解明

研究課題名（英文）Preparation of negative thermal expansion materials having two shrinkage mechanisms and evaluation of that heat shrinkage mechanism

研究代表者

磯部 敏宏 (Isobe, Toshihiro)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：20518287

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,500,000円

研究成果の概要（和文）：Zr₂SP2012の収縮メカニズムを高温XRDによる結晶構造解析で分析したところ、フレームワークモデルによる熱収縮はZrO₆とPO₄（またはSO₄）の結合角の変化によるものであり、相転移モデルによる熱収縮はZrO₆八面体の歪みと関係していると考えられた。これらの結果から、P(S)サイトの元素置換より、Zrサイトの元素置換が有効と考え、Zr₂-xMxSP2012で記述される物質を複数合成に取り組んだ。その結果、複数の物質が単相で得られることを確認し、最大で約1.5倍大きな負の熱膨張を示す負熱膨張材料の合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

負熱膨張材料は、IoTや5Gなどに用いられるスマートデバイスに必要な材料である。代表者等が発見したZr₂SP2012は、負熱膨張材料の2大収縮メカニズムであるフレームワークモデル（広い温度域が特長）と相転移モデル（巨大な熱収縮が特長）を併せ持つ世界初の物質であり、その収縮メカニズムの解明は学術的に意義深い。また、メカニズムの解明に基づき、Zr₂SP2012を高性能化できれば、産業的にも重要な材料となる。実際に、本研究成果を元にした特許の出願や、本科研費に関連する研究で、民間企業への技術移転に成功したことから、社会への波及効果の高い研究といえる。

研究成果の概要（英文）：In this study, the thermal shrinkage mechanism of Zr₂SP2012 was evaluated. And the thermal expansion performance of Zr₂SP2012 was enhanced. The shrinkage mechanism of Zr₂SP2012 was analyzed by crystal structure analysis using high temperature XRD. Thermal shrinkage according to the framework model was attributed to changes in the bond angle between ZrO₆ and PO₄ (or SO₄), and thermal shrinkage according to the phase transition model was related to the distortion of the ZrO₆ octahedron. These results suggested that element substitution at the Zr site is more effective than element substitution at the P(S) site. Based on the obtained knowledge, the several materials described by Zr₂-xMxSP2012 were synthesized. The maximum negative thermal expansion coefficient of the sample with the deformed MO₆ octahedron was 1.5 times higher than that of the original Zr₂SP2012.

研究分野：無機材料工学

キーワード：熱膨張 相転移 結晶構造解析 元素置換 フィラー コールドシンタリング

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

パワー半導体や3次元集積回路素子といった先端電子デバイスや、熱電変換、燃料電池などのエネルギー・環境技術において、熱膨張による位置ずれや異種接合界面の剥離の問題から、熱膨張制御は喫緊の課題と認識されている。負の熱膨張率を有する材料(負熱膨張材料)は、これら分野において熱膨張制御技術のキーマテリアルになることから、盛んに研究されている。負熱膨張材料は、その収縮メカニズムによって、相転移モデルとフレームワークモデルに大別される。相転移モデルは特定の温度域で巨大な収縮を示すのに対し、フレームワークモデルは広い温度域で穏やかな収縮を示すという、トレードオフの位置づけにある。また、負熱膨張材料のほとんどは、(i)貴金属や重金属で構成されている、(ii)高真空中高圧下や超高压高温下でしか合成できない、(iii)熱膨張率が不十分、(iv)熱に弱いなどの問題を抱えている。このような背景から、軽元素で構成され、広い温度域と巨大な熱収縮を両立した新規材料が求められている。このような材料の探索は、国内外の研究機関や産業界で試みられているが、未だ有力な材料の報告はない。最近、応募者は、リン酸硫酸複合酸化物の1つである $Zr_2SP_2O_{12}$ がフレームワークモデルでありながら、相転移モデルも発現する材料であることを見出した(図1)。本材料は、既往の負熱膨張材料と比較して、安価かつ安全で元素戦略的にも優れた組成である。また、応募者が測定したすべての温度域で熱膨張率が負であり、その値は実用的であった。また、 $Zr_2SP_2O_{12}$ の S サイトを一部欠損させること($Zr_2S_xP_2O_{12-δ}$ ($x = 0.5 - 0.9$))で、収縮挙動が変化するとわかった。さらに、本応募にあたり、フィラー材として試用したところ、温度域ごとの熱膨張率の違いはあまり問題にならず、効果的に母材の熱膨張を抑制できることがわかった。このように、これまでの負熱膨張材料とは一線を画する優れた特徴があり、今後、本材料の性能を向上させることで、広い温度域と巨大な熱収縮の両立という本分野の最終目標に到達できる可能性が示唆された。また、すでに示差走査熱量計や結晶構造解析で $Zr_2SP_2O_{12}$ の収縮メカニズムの解明に取り組み始め、フレームワークは結晶を構成する ZrO_6 と PO_4 (または SO_4)の結合角の変化と、相転移は ZrO_6 八面体の歪みと密接な関係がある示唆されたものの、そのメカニズムは完全に解明されていない。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究の目的は、リン酸硫酸複合酸化物群が2つの収縮モデルを併せ持つ原因と性能向上に可能にする因子は何か?を問いながら、特性を極限まで高めることで、広い温度域と巨大な熱収縮を両立した材料を創製することである。具体的には、収縮メカニズムを解明するとともに、熱的性質をはじめとする各種の特性に及ぼす化学組成の影響の検討と最適化を行う。この研究により次世代スマートデバイスの熱害対策技術が向上することが期待される。

3. 研究の方法

$(NH_4)_2HPO_4$ (富士フイルム和光純薬株式会社、日本)、 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (富士フイルム和光純薬株式会社、日本) および H_2SO_4 (95%、富士フイルム和光純薬株式会社、日本) を出発物質に使用した。 $Fe(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (富士フイルム和光純薬、日本) および Nb_2O_5 (富士フイルム和光純薬、日本) は、それぞれ Fe^{3+} および Nb^{5+} の代用として使用した。出発材料を脱イオン水中で混合した。混合物を90分間攪拌した。攪拌後、上記の混合物を453 Kで12時間水熱処理した。得られ

た共沈物を 373K で 4 時間乾燥し、773K で 6 時間焼成した。

化学組成は、誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-OES; 5100 VDV, Agilent Technologies, 米国) により推定した。ジルコニウム、鉄、ニオブ、リンの標準溶液 (100 mg/L) (富士フイルム和光純薬、日本) を ICP-OES 検量線の標準液として用いた。得られた粉末を 0.5% の HF と 5% の HNO₃ を含む酸混合物に溶解した。粒子形態を FE-SEM (JSM-7500F、日本電子) で観察した。X 線回折パターン of the temperature dependence is, Spring-8 BL02B2 を用いて 173 – 673 K で 20 K/分で調べた。X 線照射時間は 6 秒である。入射 X 線のエネルギーは 15 eV (0.8Å) とした。得られた試料の格子定数は、YANA2006 プログラム [参考文献] を用いて Le Bail 法により見積もった。結晶構造パラメータは、RIETAN-FP プログラムと VESTA3 を用いたリートベルト解析によっても精密化した。

4. 研究成果

図 1 に、得られた粉末の 303 K における XRD パターンを示す。Zr₂SP₂O₁₂、Zr_{1.8}Fe_{0.2}SP₂O₁₂、Zr_{1.8}Nb_{0.2}SP₂O₁₂、Zr_{1.6}(Fe,Nb)_{0.4}SP₂O₁₂ が同定され、それ以外の相は観察されなかった。

図 2 に、得られた試料の XRD パターンを示す。

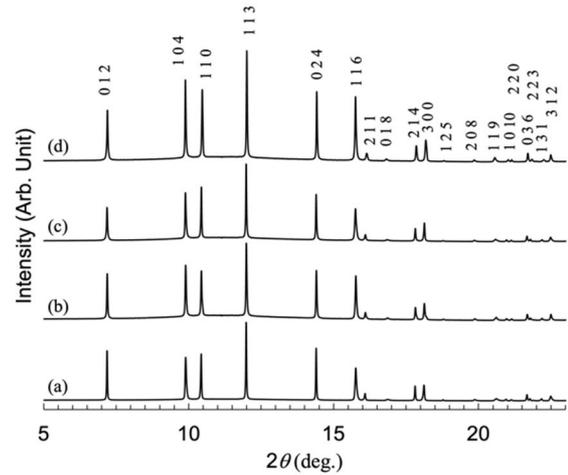


図 1. 303 K で測定した合成したサンプルの XRD パターン。(a) Zr₂SP₂O₁₂, (b) Zr_{1.8}Fe_{0.2}SP₂O₁₂, (c) Zr_{1.8}Nb_{0.2}SP₂O₁₂, (d) Zr_{1.6}Fe_{0.2}Nb_{0.2}SP₂O₁₂ at 303 K.

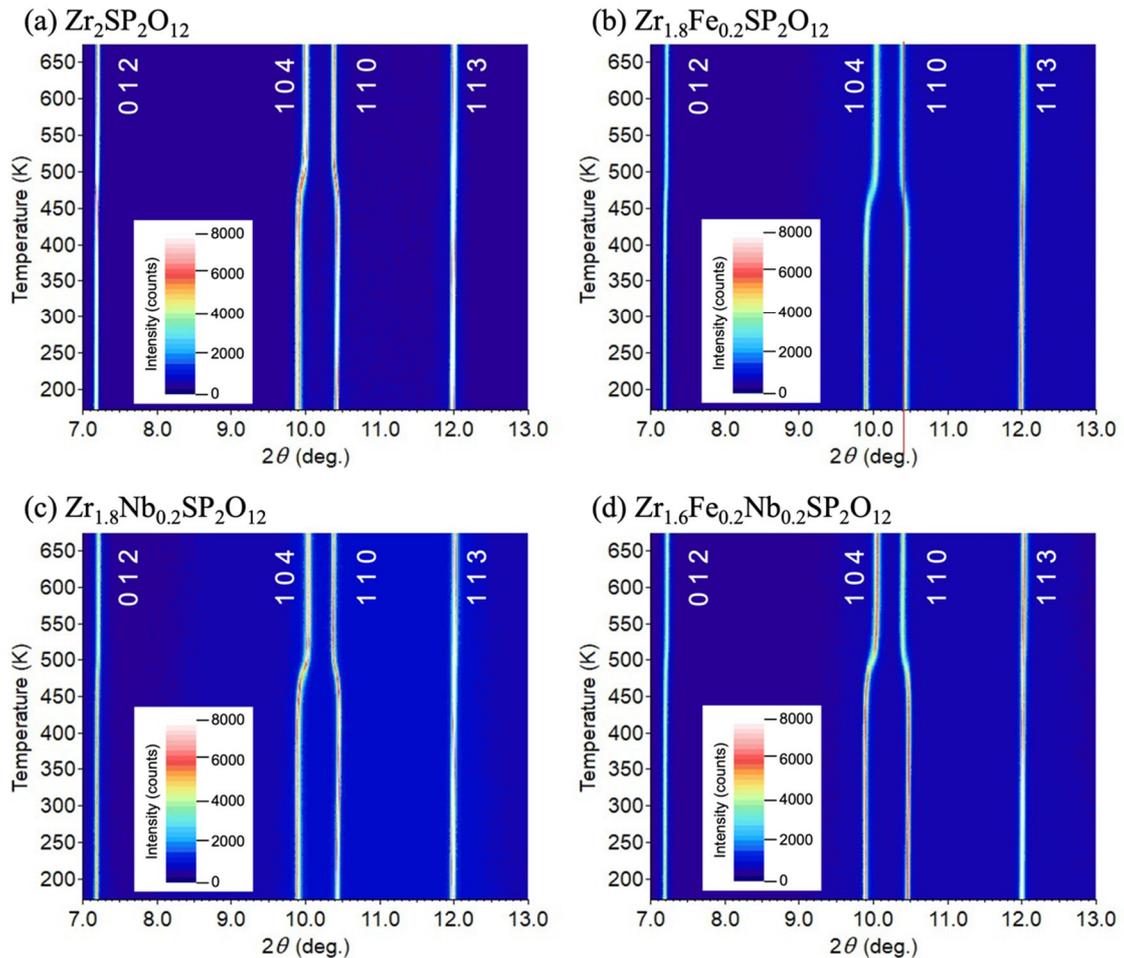


図 2. 173 – 673K における (a) Zr₂SP₂O₁₂, (b) Zr_{1.8}Fe_{0.2}SP₂O₁₂, (c) Zr_{1.8}Nb_{0.2}SP₂O₁₂, (d) Zr_{1.6}Fe_{0.2}Nb_{0.2}SP₂O₁₂ の 102、104、110、113 回折ピークの温度依存性。

なお、温度変化に伴って最も顕著な変化を示す 104 回折ピークと 110 回折ピークに注目し、 2θ の範囲を選択した。どの化学組成の試料でも、173 K から約 440 K の温度範囲では、104 回折ピークに顕著なピークシフトは観察されなかった。約 440 K から約 520 K の温度範囲では、ピークは広角側に急激にシフトし、その後 550K まで徐々に広角側にシフトした。さらに高温になると、550 – 673 K では再びピークのシフトはほとんど観察されなくなった。440 – 520 K での大きなピークシフトは、 α - $Zr_2SP_2O_{12}$ の等軸相転移によるものである。逆に、110 の回折ピークは 173 から約 440K の温度範囲でわずかに広い角度にシフトし、相転移温度範囲で急激に低い角度にシフトした。より高い温度では、ピークは徐々に広角側にシフトした。 α - $Zr_2SP_2O_{12}$ は三方晶であるため、110 のピークシフトは、非相転移温度領域では a 軸が収縮し、相転移では a 軸が拡大することを示している。また、得られた X 線回折パターンから Le Beil 法で求めた格子体積を図 3 に示す。 $Zr_2SP_2O_{12}$ は既報の体積収縮カーブとよく一致した。 $Zr_{1.8}Fe_{0.2}SP_2O_{12}$ は、 $Zr_2SP_2O_{12}$ より測定した全温度域で体積が小さかった。 $Zr_{1.8}Nb_{0.2}SP_2O_{12}$ は、約 450 K までは $Zr_2SP_2O_{12}$ とほとんど体積が変わらないが、相転移で体積が急激に低下した。450 K 以下において、 $Zr_{1.6}(Fe,Nb)_{0.4}SP_2O_{12}$ の体積は、 $Zr_{1.8}Fe_{0.2}SP_2O_{12}$ より小さかった。相転移温度以上では、4 つのサンプルの中で最も体積が小さくなった。本グラフをから各温度域における熱膨張率を求めた。その結果を表 1 にまとめる。すべてのサンプルについて、173 K 以上で熱膨張率が負であった。173 – 293 K の温度域における熱膨張率が負であることは、本研究で新しく明らかになった知見である。また、173 K と 673 K の体積を比較すると、 $Zr_2SP_2O_{12}$ 、 $Zr_{1.8}Fe_{0.2}SP_2O_{12}$ 、 $Zr_{1.8}Nb_{0.2}SP_2O_{12}$ 、 $Zr_{1.6}(Fe,Nb)_{0.4}SP_2O_{12}$ で、それぞれ、-1.23 %、-1.56 %、-1.49 %、-1.61 % 収縮した。このため、Fe、Nb、(Fe、Nb)いずれの元素置換も $Zr_2SP_2O_{12}$ の熱収縮能を改善できたと考えられた。一方、組成と、低温における格子体積の大きさ、変形量、高温における格子体積の大きさに関係が見られなかった。このため、格子体積だけでは体系的な整理ができないとわかった。そこで、代表的な温度の XRD パターン用い、リートベルト法で結晶構造の精密化を行った。その結果を図 4 に示す。

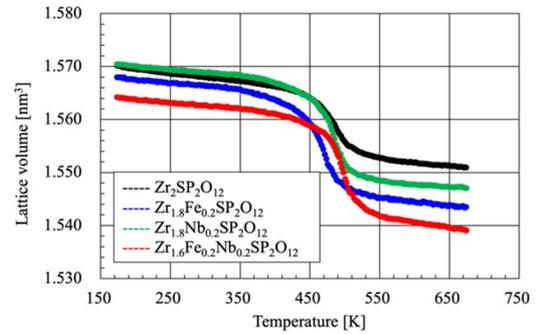


図 3. 得られた X 線回折パターンから Le Beil 法により推定した格子体積と温度の関係。

表 1. 合成したサンプルの体積熱膨張率

組成	負熱膨張モデル			
	フレームワーク	相転移	フレームワーク	
$Zr_2SP_2O_{12}$	温度域 [K]	173.05 – 331.07	469.83 – 489.14	550.87 – 673.53
	体積熱膨張率 [ppm/K]	-10.5	-129.6	-9.4
$Zr_{1.8}Fe_{0.2}SP_2O_{12}$	温度域 [K]	173.04 – 319.81	446.99 – 481.67	563.69 – 632.51
	体積熱膨張率 [ppm/K]	-7.9	-173.4	-7.8
$Zr_{1.8}Nb_{0.2}SP_2O_{12}$	温度域 [K]	173.04 – 318.84	476.60 – 491.50	551.61 – 630.43
	体積熱膨張率 [ppm/K]	-7.8	-258.6	-7.6
$Zr_{1.6}(Fe,Nb)_{0.4}SP_2O_{12}$	温度域 [K]	172.99 – 359.82	493.35 – 506.29	571.35 – 636.24
	体積熱膨張率 [ppm/K]	-7.7	-272.5	-13.4

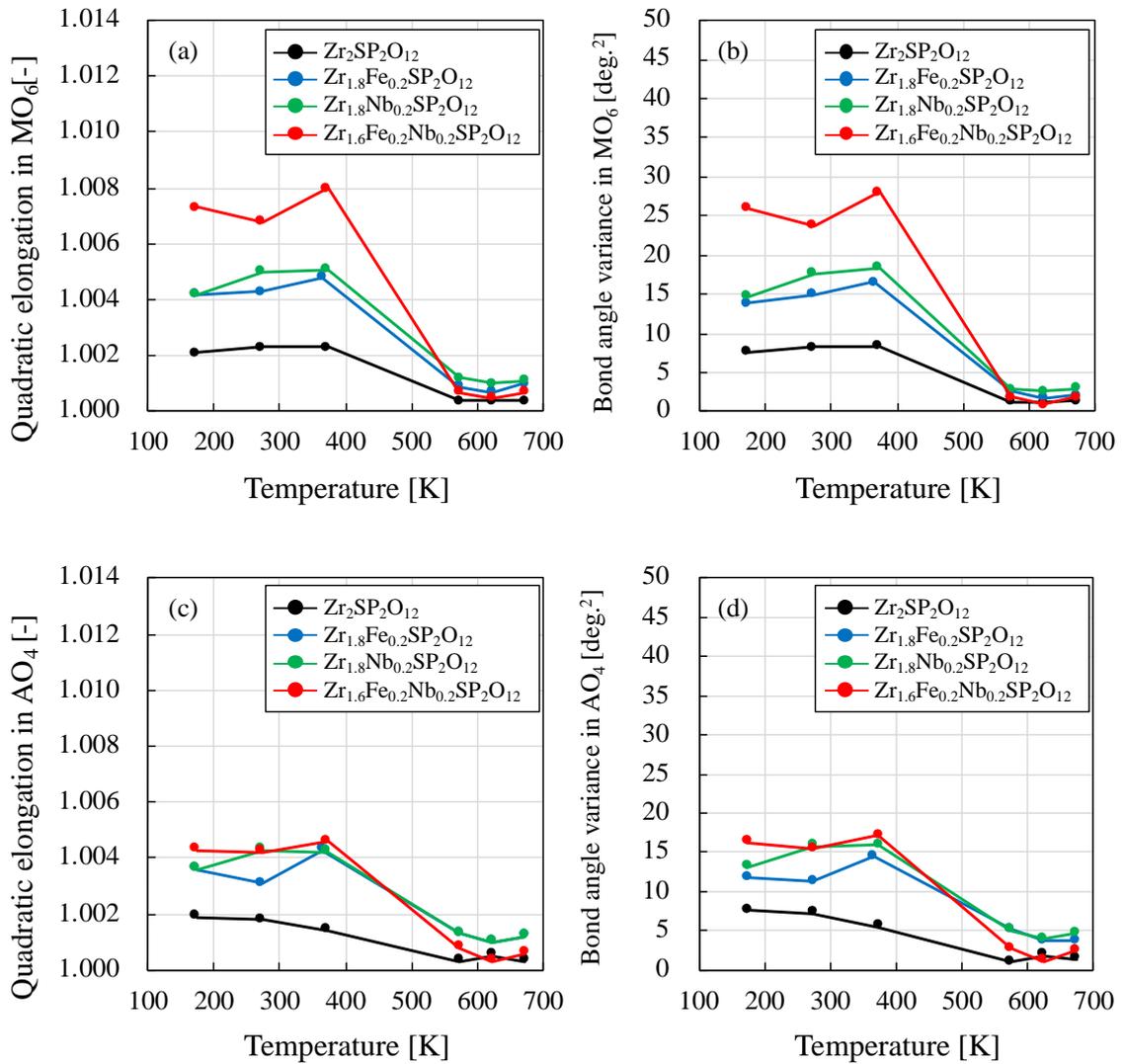


図4. リートベルト解析によって求めた MO_6 八面体の二次伸長と(b) 結合角分散、および AO_4 四面体の(c) 二次伸長と(d) 結合角の分散。

二次伸長、結合角分散ともに、0に近いほど正八面体もしくは正四面体に近い形状となる。つまり、いずれのサンプルも相転移温度以上で正八面体または正四面体になると考えられる。一方、相転移温度以下では、歪んだ八面体または四面体として、結晶を構成していると言える。 AO_4 四面体の二次伸長、結合角分散の値は MO_6 のそれよりも小さい。また、Fe, Nb, (Fe, Nb)で優位な差が見られないことから、格子体積の値に直接的に影響する可能性が低いと考えられる。 MO_6 八面体の二次伸長、結合角分散の値はともに、 AO_4 四面体のそれより高い。また、サンプル間を比較してみると $Zr_{1.6}(Fe,Nb)_{0.4}SP_2O_{12}$ の値が $Zr_2SP_2O_{12}$, $Zr_{1.8}Fe_{0.2}SP_2O_{12}$, $Zr_{1.8}Nb_{0.2}SP_2O_{12}$ と比較して高いことがわかった。これは、格子体積の変化とよく一致していた。以上のことから、相転移温度以下において、 MO_6 八面体を大きく歪ませることが、 $Zr_2SP_2O_{12}$ の熱膨張率を小さくする方法とされた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ryosuke Uehara, Ryo Kaneda, Takahiro Takei, Nobuhiro Kumada, Sachiko Matsushita, Akira Nakajima, Toshihiro Isobe	4. 巻 -
2. 論文標題 Effect of aliovalent substitution on the crystal distortion and negative thermal expansion properties of Zr ₂ SP2012	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Ceramics International	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） 10.1016/j.ceramint.2023.04.048	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6件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 望月 泰英, 金田 涼, 斐 星旻, 磯部 敏宏, 松下 祥子, 中島 章
2. 発表標題 計算・実験を通じたNASICON型構造における負熱膨張性の機構解析
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 磯部敏宏
2. 発表標題 2つの収縮メカニズムを有する -Zr ₂ SP2012の合成とその熱膨張挙動
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2022年度秋季大会（第130回講演大会）（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Toshihiro Isobe
2. 発表標題 Negative thermal expansion in -Zr ₂ SP2012
3. 学会等名 The 95th JSCM Anniversary Conference（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 油野 剛志, 望月 泰英, 有光 直樹, 松下 祥子, 中島 章, 磯部 敏宏
2. 発表標題 Zr2SP2012焼成体の作製に向けたコールドシンタリング装置の作製
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2022年度秋季大会 (第130回講演大会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 望月 泰英, 金田 涼, 斐 星旻, 永井 隆之, 磯部 敏宏, 松下 祥子, 中島 章
2. 発表標題 第一原理格子動力学に基づくNASICON型構造における負熱膨張性の機構解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 油野剛志, 有光直樹, 望月泰英, 松下祥子, 中島章, 森吉千佳子, 武井貴弘, 熊田伸弘, 磯部敏宏
2. 発表標題 コールドシンタリング法によるZr2SP2012焼成体の作製とその性質
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 化合物及びその製造方法、並びに、複合材料	発明者 磯部敏宏、上原綾 介、金田涼	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2022-004850	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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
---------	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------