

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：13501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21234

研究課題名（和文）マテリアルズインフォマティクスと放射光X線回折の協奏による新しい無機材料の開発

研究課題名（英文）Preparation of new inorganic compounds by collaboration of synchrotron X-ray diffraction and materials informatics

研究代表者

熊田 伸弘（Kumada, Nobuhiro）

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：90161702

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：負の熱膨張性を有する無機化合物を見出すことを目的としてマテリアルズインフォマティクスによる材料探索および放射光X線回折を用いたin-situ測定を行った。51種類の化合物を抽出して放射光X線回折測定を行い、ゼオライト系化合物においてその候補を見出すことができた。特にZr₂SP2012のZrを一部置換した固溶系について放射光X線回折を用いたin-situ測定によってその熱膨張特性を評価することで負の熱膨張性に関する元素置換効果を明らかにした。放射光X線回折を用いたin-situ測定が高い精度のデータを短時間で収集できることから、熱膨張特性の評価には極めて有効であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではマテリアルズインフォマティクスの考え方を基に低熱膨張材料の候補を絞り込み、その熱膨張挙動を放射光X線回折によって短時間に選別することができ、新たな低熱膨張物質を提案することができた。材料開発では長時間を要することが多いが、今回の事例のようにマテリアルズインフォマティクスと放射光X線回折を組み合わせることで、効率的に材料開発を進められることを示したのは今後の材料開発に役立つと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In order to discover inorganic compounds with negative thermal expansion properties, we conducted material search by materials informatics and in-situ measurements using synchrotron X-ray diffraction. We extracted 51 kinds of compounds and performed synchrotron radiation X-ray diffraction measurement, and we were able to find the candidates in zeolite and the other compounds. In particular, by evaluating the thermal expansion properties of Zr₂SP2012 partially substituted Zr solid solution systems by in-situ measurement using synchrotron X-ray diffraction, the effect of element substitution on negative thermal expansion was clarified. In-situ measurement using synchrotron radiation X-ray diffraction was shown to be extremely effective for the evaluation of thermal expansion properties because it is possible to collect highly accurate data in a short period of time.

研究分野：無機材料科学

キーワード：マテリアルズインフォマティクス 放射光X線 低熱膨張材料 結晶構造 その場観察

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

データサイエンスを用いたマテリアルズインフォマティクスによる材料開発に関する研究が盛んに行われている。しかし、マテリアルズインフォマティクスから導かれる物質あるいは材料の現実の材料への応用を考えると必ずしも実現が可能であるとは言い切れない。材料開発においてはその可能性の判断のためのデータ収集および解析に多くの時間を割かざるを得ない。そこで本研究ではその時間短縮および精度向上のために放射光 X 線回折を用いることを試みる。例えば低熱膨張性無機材料の開発において有望な物質系をマテリアルズインフォマティクスで探索し、それを放射光 X 線回折を用いた高温でのその場観察を行うことで簡便かつ高精度でその熱膨張特性を判断することができる。また、マテリアルズインフォマティクスでは一般に熱力学や結晶化学の基礎データを用いるが、これに経験的な合成結果のデータを追加することで物質探索の幅を広げることにも試みる。以上のように本研究ではマテリアルズインフォマティクスの精度向上および放射光 X 線回折を組み合わせることで体系的な新しい無機材料創出のプロセスの確立に挑戦する。

2. 研究の目的

データサイエンスの手法を用いたマテリアルズインフォマティクスによる材料開発に関する研究が盛んに行われている。しかし、マテリアルズインフォマティクスから導かれる物質あるいは材料の現実の材料(製品)への応用を考えると必ずしも短時間での実現が可能であるとは言い切れない。材料開発においては製品化への可能性の判断のためのデータ収集および解析に多くの時間を割かざるを得ないからである。そこで本研究ではその時間短縮および精度向上のために放射光 X 線回折を用いることで新しい無機材料の開発に挑戦する。例えば低熱膨張性無機材料の開発において有望な物質系をマテリアルズインフォマティクスで探索し、それを放射光 X 線回折による高温でのその場観察を行うことで簡便かつ高精度でその熱膨張特性を判断することができる。また、水溶液系でしか合成できない化合物についても放射光 X 線回折での *in situ* 観察を行うことで合成の可否を簡便に判断することができる。以上のように本研究ではマテリアルズインフォマティクスと放射光 X 線回折を組み合わせることで体系的に新しい無機材料の創出することに挑戦する。特に本研究では低熱膨張無機材料、光触媒材料、特異吸着性多孔質材料および非鉛圧電材料の4種類の材料に関する探索および実用化への検討を行う。新しい化合物の発見が飛躍的な特性向上や新たな機能の出現をもたらすことには論を待たず、そのためにはマテリアルズインフォマティクスは強力な武器になると言える。一般に無機化合物における新物質探索の指針となるのは熱力学的データおよびそこから導かれる状態図およびイオン半径、化学結合および電子構造を基礎とした結晶化学である。これらの基礎データを基にマテリアルズインフォマティクスによって物質探索が行われるが、研究代表者はこれに合成手法に依存して生成する結晶相などの経験的に見出されているデータも追加することによって探索の精度を上げることを試みる。さらに本研究では放射光 X 線回折を有効に利用することによりマテリアルズインフォマティクスの探索結果を短時間かつ高精度で検証することで、実用材料へのプロセスの確立を目指す。

3. 研究の方法

セラミックスに代表される無機酸化物の一般的な合成法は高温での固相反応であるが、研究代表者はイオン交換反応およびインターカレーションなどのソフト化学的反応や低温水熱反応を用いることで固相反応では合成できない新しい無機化合物の合成に成功している。このような合成手法では、出発物質の選択および温度、濃度などの反応条件の精密制御が重要な因子であることを見出しており、これらは熱力学や結晶化学からは予測が難しい結晶相も含まれている。これらの基礎データもマテリアルズインフォマティクスに加えることによって、より精度の高い物質探索に繋げることができる。本研究では研究代表者がこれまでに取り組んできたニオブ酸、チタン酸およびビスマス酸についてマテリアルズインフォマティクスを用いて低熱膨張無機材料、光触媒材料、特異吸着性多孔質材料および非鉛圧電材料に関して物質探索を試み、その結果を基に放射光 X 線回折を

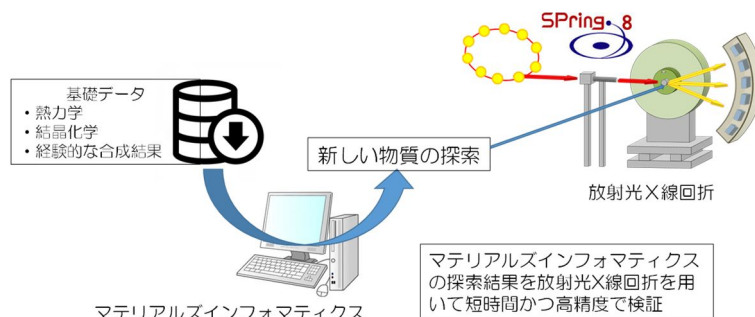


図1 本研究の概要

用いて実現性の可能性を探る。リン酸硫酸ジルコニウム系では新たな低熱膨張材料が見出されているがさらに PO_4 、 SO_4 、 SiO_4 および AlO_4 などの四面体との組み合わせをマテリアルズインフォマティクスで検討し、それを放射光 X 線回折での *in situ* 観察を行う。光触媒材料ではこれまでに 5 価のビスマスを含む酸化物で可視光応答型の光触媒活性を有する化合物を見出しているが、いずれも低温水熱反応で合成されている。優れた光触媒活性を有する電子構造をマテリアルズインフォマティクスで検討するとともに、低温水熱反応の放射光 X 線回折での *in situ* 観察を行うことでその結晶相の成否を確認する。特異吸着性多孔質材料についてはメソポーラスシリカの内壁制御について検討する。非鉛圧電材料についてはこれまでに実現できていないペロブスカイト型 SnTiO_3 の可能性について検討する。本研究の概要を図 1 に模式的に示す。

4. 研究成果

新型コロナウイルスの感染拡大に伴う行動制限により研究計画の見直しを行い、研究計画に掲げた低熱膨張無機材料、光触媒材料、特異吸着性多孔質材料および非鉛圧電材料の中で低熱膨張無機材料に関する研究を優先的に実施することとした。

まず、特許や論文で低熱膨張性が報告されているゼオライトの結晶構造を整理したところ、 SiO_4 または AlO_4 四面体同士が稜共有より頂点共有の数が多い骨格構造のゼオライトが低熱膨張の傾向があることがわかり、これに該当する物質を 51 種類選択した。さらに以下の条件を満たす物質として 10 種類を絞り込んだ。

対称性の高い、立方晶、正方晶、六方晶および三方晶の結晶系を有する化合物

環境負荷の観点から、構造規定材を用いることなく合成できる化合物

低熱膨張である傾向が高い 3 次元に連通している細孔構造を有する化合物

選定した 10 種類を実際に合成し、放射光 X 線回折での *in situ* 観察を行った結果、MER 型ゼオライトおよび GIS 型ゼオライトを新規な負熱膨張材料として見出すことに成功した。MER 型ゼオライトおよび GIS 型ゼオライトの結晶構造およびその放射光 X 線回折による *in situ* 観察結果を図 2 に示す。

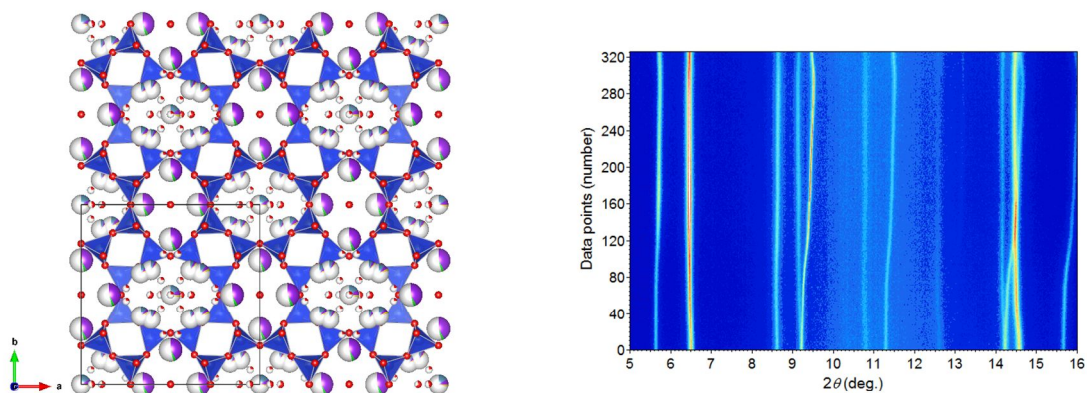


図 2 (a) MER型ゼオライトの結晶構造および放射光X線回折パターン

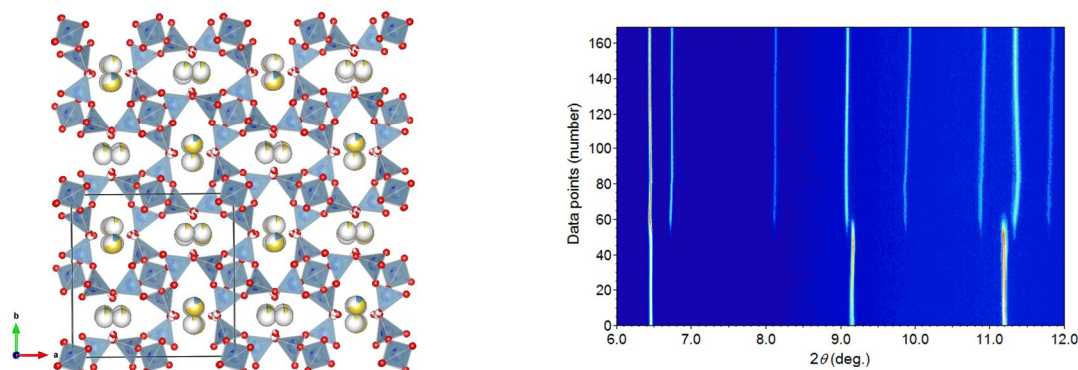


図 2 (b) GIS型ゼオライトの結晶構造および放射光X線回折パターン

また、図 3 に示すようなリン酸硫酸ジルコニウム ($\text{Zr}_2\text{SP}_2\text{O}_{12}$) は負の熱膨張性を示すことが報告されており、この $\text{Zr}_2\text{SP}_2\text{O}_{12}$ の Zr を 3 価金属である Al、Fe、Y、Gd および 5 価金属の Nb で

一部置換した化合物である $Zr_{2-x}M_xS_yP_2O_{12}$ について放射光 X 線回折を用いた *in-situ* 測定によってその熱膨張特性を評価した。その結果、いずれの金属の場合においても $Zr_2SP_2O_{12}$ と同様の負の熱膨張性を示し(図 4)、特に Y に置換した化合物が最も大きな負の熱膨張特性を示した。この結果より金属置換によりその熱膨張性を制御できることを明らかにした。

放射光 X 線回折を用いた *in-situ* 測定が高い精度のデータを短時間で収集できることから、本研究のような熱膨張特性の評価には極めて有効であることが示された。これらのデータを蓄積することにより低熱膨張材料探索のためのマテリアルズインフォマティクスに必要なパラメータを今後確定させることができると期待できる。

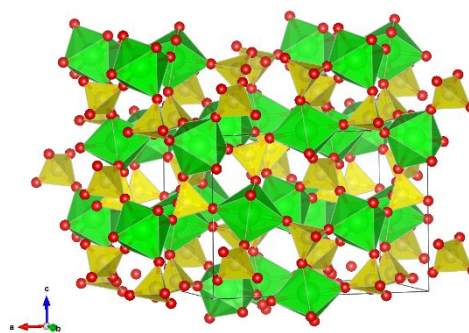


図 3 $Zr_2SP_2O_{12}$ の結晶構造

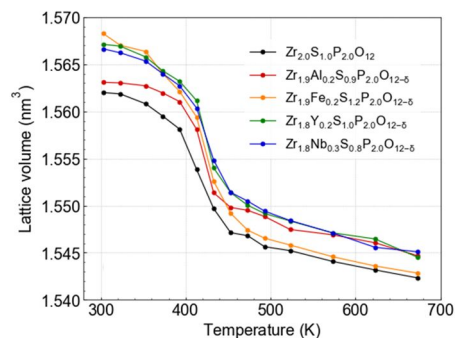


図 4 $Zr_{2-x}M_xS_yP_2O_{12}$ の単位体積の温度依存性

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 1件）

1. 著者名 Uehara Ryosuke, Kaneda Ryo, Takei Takahiro, Kumada Nobuhiro, Matsushita Sachiko, Nakajima Akira, Isobe Toshihiro	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 オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

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 コールドシントリング法による Zr ₂ SP2012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

1. 発表者名 井川遥菜、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 脱水・相転移モデルによる負熱膨張材料の熱的性質
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

〔産業財産権〕

〔その他〕

ソフト化学的手法を用いた結晶構造制御に関する研究
<https://www.inorg.yamanashi.ac.jp/research/17/>

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	磯部 敏宏 (Isobe Toshihiro) (20518287)	東京工業大学・物質理工学院・准教授 (12608)	
研究分担者	武井 貴弘 (Takei Takahiro) (50324182)	山梨大学・大学院総合研究部・教授 (13501)	

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