

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420703

研究課題名(和文) フレームワーク構造を利用した等方性負の熱膨張物質への多様な伝導性の付与

研究課題名(英文) Addition of conductivity to isotropic negative thermal expansion compounds with framework structure

研究代表者

山村 泰久 (YAMAMURA, Yasuhisa)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：80303337

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：温度上昇に伴い体積が収縮する性質を持つ負の熱膨張物質は、様々な応用が期待されている。しかし、負の熱膨張を示す物質はそれ以外に機能をもたないため、負の熱膨張以外の機能を有する負の熱膨張物質の開発が必要である。本研究では、等方的負の熱膨張物質の一つであるタングステン酸ジルコニウムに伝導性を付加する研究を行った。価数の小さい陽イオンを添加することにより、酸素イオンが結晶中を動くイオン伝導性を付加することに成功し、その伝導機構を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Negative thermal expansion (NTE) compounds show volumetric contraction with increasing temperature. It has been expected to apply the NTE compounds for a variety of applications. However, a function of the NTE compounds reported previously has been limited to just NTE property. In this investigation, a development of functional NTE compounds has been carried out. Zirconium tungstate, ZrW₂O₈, is one of the NTE compounds. In order to add conductivity to ZrW₂O₈, Zr_{1-x}Sc_xW₂O_{8-y} solid solutions were synthesized. It is successful that the solid solutions have ionic conductivity of oxygen atom via defect generated by the doping of trivalent cations. The mechanism of the ionic conductivity is clarified.

研究分野：材料化学

キーワード：負の熱膨張 イオン伝導 フレームワーク構造 酸化物

1. 研究開始当初の背景

一般に、温度の上昇とともに物質の体積は膨張する。この体積膨張のために温度変化による材料やシステムの寸法の変化に起因する問題が生じる。たとえば、光学系のひずみや、接合界面における機械的破壊などが問題となっている。これらを防ぐためには、使用する材料の熱膨張率の制御を行うことを必要とする。この材料の熱膨張率の制御への応用を目指し、温度上昇とともに体積収縮する「負の熱膨張物質」の研究が国内外で精力的に進められてきた。特に、高温で使用する材料の熱膨張率の制御や、高度な熱膨張率の制御を必要とするナノテクノロジーの分野での実用化が期待されてきた。

このような熱膨張の制御のためには広い温度範囲で負の熱膨張を示すことが望まれる。しかし、負の熱膨張を広い温度範囲で示す物質は限られているため、いかに限られた物質を利用するかが鍵となる。

負の熱膨張物質のなかでも、1000 K にわたり等方的に熱収縮するタングステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8) は、異方性を持たないために他の材料との複合材料化に優れ、適用範囲の広い熱膨張率制御材料の最善の候補として実用化に向けた研究が進められてきた。しかし、この物質は、負の熱膨張以外に特徴的な機能を有していないため、応用範囲が限られるという欠点を有する。これに電気伝導等の機能を付与できれば、燃料電池等の重要な課題である伝導材料間界面における熱膨張率不整合の解消が実現可能となり、飛躍的に ZrW_2O_8 の実用化が大きく促されると期待されていた。

この ZrW_2O_8 を始めとする負の熱膨張物質は、「フレームワーク構造」と「隙間構造」という二つの構造的特徴をあわせもつ。本研究代表者は、この二つの特徴が負の熱膨張の重要な役割を担っていることを明らかにしてきた。加えて、この物質の固溶体の研究により、このフレームワーク構造が原子置換に対して高い安定性を有し、3 価の陽イオンで 4 価のジルコニウムイオンを置換することにより、 ZrW_2O_8 のナノ領域 (図 1 参照) が安定に生み出されることを発見した。この陽イオンの価数の違いは、その系全体の中性条件により、酸素欠陥を生成することにつながる。その生成した酸素欠陥の存在も含めて、 ZrW_2O_8 のフレームワーク構造がとても安定であることを、本研究代表者は明らかにしてきた。

このような背景を基に、本研究代表者が見出してきた ZrW_2O_8 の原子置換に対する安定性と隙間構造を活用することによって、本研究の主題である ZrW_2O_8 に対するイオン伝導等の「機能性の付与」が実現できるとの着想

に至った。

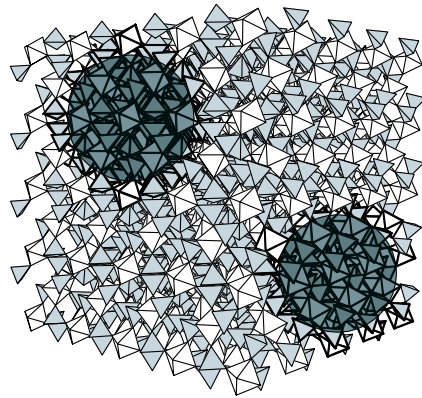


図 1 . フレームワーク構造を有するタングステン酸ジルコニウム (ZrW_2O_8) の結晶構造と 3 価の陽イオン置換により生じたナノ領域。

2. 研究の目的

ZrW_2O_8 の固溶体でみられたナノ領域は、置換した陽イオンがもたらす格子歪と酸素欠陥の絶妙なバランスによって生み出される。酸素欠陥が生成しているにもかかわらず、負の熱膨張が広い温度範囲で維持されることから、 ZrW_2O_8 のフレームワーク構造は、陽イオンの置換や酸素欠陥の生成に寛容であるといえる。この酸素欠陥の濃度は 3 価陽イオンの置換量で制御できることから、外部電場下では酸化物イオン伝導が期待できる。そこで本研究では、 ZrW_2O_8 の強固なフレームワーク構造の特性を利用し、新たな伝導性の機能を付加した等方性負の熱膨張物質の開発を研究目的とした。

3. 研究の方法

ZrW_2O_8 の 4 価のジルコニウムサイトを 3 価の陽イオンで置換した固溶体を合成し、その酸素イオン伝導度、相転移現象、熱膨張率に対する置換効果を以下のように調べた。

酸化ジルコニウム、酸化タングステン、および、3 価の陽イオン (M^{3+}) の酸化物を出発原料とし、 $Zr_{1-x}M_xW_2O_{8-y}$ ($M = Sc, Y, Lu$) 固溶体を合成した。出発物質をメノウ乳鉢内で粉碎・混合し、ペレット成形後、1200 で焼成し液体窒素中に投入することにより急冷し、合成を行った。比較対象として、同じ結晶構造を有するタングステン酸ハフニウム (HfW_2O_8) も同様に合成した。合成した試料の評価、格子定数の決定、およびその温度依存性を粉末 X 線回折測定により調べた。電子プローブ・マイクロアナライザ (EPMA) を用いた元素分析により、試料中の陽イオンの分布を調べた。試料の相挙動について、温度変調示差走査熱量 (DSC) 測定を用いて調べた。多結晶体の各試料の交流インピーダンス

ス測定を、高精度の測定ができる測定装置を自作し、20 mHz ~ 1 MHzで行った。このインピーダンス測定には、スパッタ法により成膜した白金電極を用いた。自作の交流インピーダンス装置の評価については、YSZ単結晶を用いた伝導度測定を行い、その性能を確認した。

4. 研究成果

X線回折測定の結果から、合成した試料が全て ZrW_2O_8 の結晶構造を有し、未反応の物質を含まないことがわかった。EPMAによる元素分析から、固溶体における3価陽イオンが試料中に均一に分布していることを確認した。固溶体において、置換量の増加とともに転移温度が低下することを温度変調DSC測定により確認し、期待した試料が合成できたことを確認した。高温領域における格子定数を測定し、その解析から、この固溶体における負の熱膨張率の置換イオン種および組成依存性を明らかにした。

室温より高い温度領域において、 ZrW_2O_8 の複素インピーダンス測定を行った。その結果、得られたナイキストプロットが四つの半円で構成されていることが明らかとなった。これは測定周波数帯(20 mHz ~ 1 MHz)において四つの抵抗成分が存在することを意味する。等価回路を仮定し、各抵抗成分の抵抗値と静電容量を求め、経験則にしたがって静電容量の大きさから抵抗成分を検討した。その結果、粒界と電極界面に起因する成分の他にバルクに起因する2つの成分(バルク1, バルク2)が存在すると示唆される結果が得られた(図2参照)。

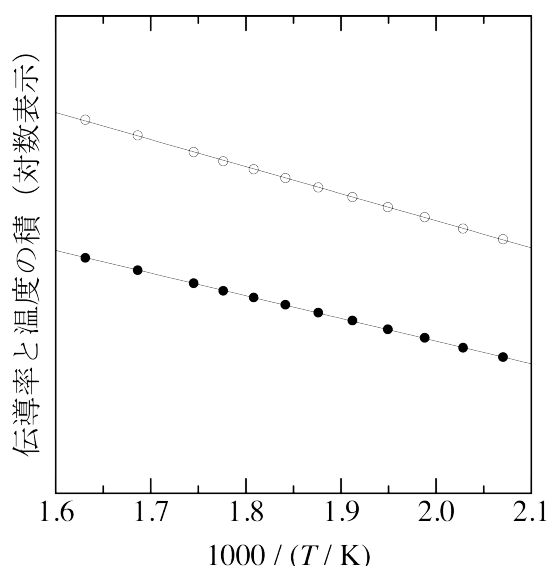


図2. タングステン酸ジルコニウム(ZrW_2O_8)の伝導度における二つの成分の温度依存性。

同じ結晶系である HfW_2O_8 、および $Zr_{1-x}M_xW_2O_{8-y}$ 固溶体においても同様の結果が得られたことから、この系では二種類のバルク成分が存在すると結論できた。この結果は、非常に興味深い発見である。

2種類のバルク成分の伝導度は、いずれの試料においても温度の上昇とともに増加した。しかし、伝導度の組成依存性のあらわれ方に違いが見られた。バルク1の伝導度では組成依存性はほとんど見られなかった。それに対して、バルク2の伝導度は組成に依存して大きく変化し、固溶体によっては母体の約100倍の伝導度を示した。酸素欠陥の導入によりバルク2の伝導度が大きく変化したと考えられることから、バルク2は酸素欠陥を介した酸素イオン伝導であると考えられる。伝導度の温度依存性は熱活性化型を示し、活性化エンタルピーはバルク1とバルク2でほぼ同じ値であった。このことから、バルク1も酸素イオン伝導であることが示唆される。これは、得られた活性化エンタルピーがYSZの酸素イオン伝導における活性化エンタルピーと同程度であることから支持される。

したがって、 ZrW_2O_8 系化合物の結晶中では、酸素イオンの移動が2種類存在すると言える。これは、これまでの ZrW_2O_8 の研究で明らかになっていなかった重要な成果である。この2種類の移動の存在は、その経路が二つあることを示唆する。実際に、 ZrW_2O_8 の結晶中には環境の異なる、2種類の酸素原子が存在する。置換陽イオンの組成依存性を考慮することによって、バルク1とバルク2の伝導機構を推定することができた。この結果は、酸素イオン伝導の観点だけでなく、 ZrW_2O_8 の酸素原子の動きを伴う構造相転移と強く関係することを意味し、 ZrW_2O_8 の物性研究においても重要な成果であるといえる。

バルク2の固溶体の伝導度には、置換量の増加に伴い増大がみられた。これは、電荷担体である酸素欠陥の増加に起因する伝導度の増大と考えられる。しかし、ある濃度で伝導度が極大を示し、それ以上の濃度では伝導度は低下した。これは、酸素イオン伝導にはよく見られる酸素欠陥同士の会合による電荷担体数の減少に起因するものであり、この結果も酸素欠陥を経由した酸素イオン伝導を支持する。この極大の濃度は置換イオン種に依存し、置換イオン種のイオン半径との関係を明らかとなった。このイオン伝導に対する置換陽イオン種および組成の関係は、 ZrW_2O_8 系のイオン伝導の制御を行う上で重要な知見であるといえる。

本研究では、 ZrW_2O_8 の酸素イオンの動き、および相転移との関係を明らかにしただけではなく、 ZrW_2O_8 にイオン伝導性という機

能を付加するという当初の目的を達成することができた。さらに、陽イオンがキャリアとなる負の熱膨張物質についても、その相転移現象を含めた置換効果についても検討した。以上により、負の熱膨張物質におけるイオン伝導およびその機構と、相転移現象や負の熱膨張機構との関係の解明が進んだことから、本研究によって、今後の負の熱膨張物質の機能性材料の設計指針につながる研究成果が得られたと言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

1. 佐藤幸生, 山村泰久, 幾原雄一,
“負の熱膨張材料 ZrW_2O_8 の微構造解析”,
顕微鏡, 50(3), 197-200(2015)(査読有)。

2. Yasuhisa Yamamura,

“Thermodynamic Approach to Materials Showing Negative Thermal Expansion”,
Current Inorganic Chemistry, Vol. 4, No. 1,
31-39 (2014),
DOI:10.2174/187794410466614082519583
3, (査読有)

[学会発表](計 5 件)

1. 堀江克人, 山村泰久, 菱田真史,
長友重紀, 齋藤一弥,
“負の熱膨張物質 ZrW_2O_8 の 3 価陽イオン置換体におけるイオン伝導”, 第 51 回熱測定討論会, 2015 年 10 月 9 日. 東京電機大学 埼玉鳩山キャンパス, 埼玉県比企郡鳩山町。

2. 猪端沙希, 山村泰久, 菱田真史,
長友重紀, 齋藤一弥,
“負の熱膨張物質 $Sc_2(Mo_{1-x}W_x)_3O_{12}$ の構造相転移(II)”, 第 50 回記念熱測定討論会,
2014 年 9 月 28 日, 大阪大学 豊中キャンパス, 大阪府豊中市。

3. 猪端沙希, 山村泰久, 菱田真史,
長友重紀, 齋藤一弥,
“負の熱膨張物質 $Sc_2(Mo_{1-x}W_x)_3O_{12}$ の構造相転移”, 第 49 回熱測定討論会, 2013 年 10 月 31 日, 千葉工業大学津田沼キャンパス, 千葉県習志野市。

4. Saki INOHATA,

Yasuhisa YAMAMURA, Mafumi HISHIDA,
Shigenori NAGATOMO, and Kazuya SAITO,
“COMPOSITION DEPENDENCE OF STRUCTURAL PHASE TRANSITION IN

NTE CERAMICS $Sc_2(Mo_{1-x}W_x)_3O_{12}$ ”,
The Fifth International Symposium on New Frontiers of Thermal Studies of Materials, 2013 年 10 月 29 日, 横浜情報文化センター, 神奈川県横浜市。

5. 山村泰久,

“広い温度範囲にわたる負の熱膨張の発現機構”, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 09 月 25 日, 徳島大学 常三島キャンパス, 徳島市。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山村 泰久 (YAMAMURA Yasuhisa)
筑波大学・数理物質系・准教授
研究者番号: 80303337