

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月16日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560665

研究課題名（和文） 潜在的負の熱膨張物質の探索とその特性の顕在化に関する研究

研究課題名（英文） Search and chemical modification of potential negative thermal expansion compounds

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

研究成果の概要（和文）：

温度上昇に伴い体積が収縮する負の熱膨張物質は、熱膨張係数の制御等に役立つためナノテクノロジーへの応用が期待されている。しかし、負の熱膨張を示す物質は限られていることから、新規の負の熱膨張物質の探索が必要である。本研究では、潜在的に負の熱膨張の特徴をもつ物質においてその特性を顕在化させるための指針を検討した。潜在的な負の熱膨張物質と負の熱膨張物質の構造的違いを明らかにし、また、化学修飾や格子欠陥の重要性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Negative thermal expansion (NTE) compounds, which show volumetric contraction with increasing temperature, are important for application to nanotechnology. Then, a new NTE compound has been expected. In order to a guideline to search and develop the new NTE compounds, a method of chemical modification of potential NTE compounds to emerge the potential feature was investigated in the present study. The calorimetric investigation on  $ZrV_2O_7$  and  $HfV_2O_7$ , which are the potential NTE compounds, indicated a structural difference between the NTE and the potential NTE compounds. The solid solution in  $A_2B_3O_{12}$  system exhibited the effects of substitution on the NTE feature. The electron microscopic observation of  $ZrW_2O_8$ , which is a famous NTE compound, and Sc-doped  $ZrW_2O_8$  showed the importance of defects in lattice for the stability of the NTE property.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：負の熱膨張，熱膨張，熱収縮，フレームワーク構造

## 1. 研究開始当初の背景

負の熱膨張物質は、一般に見られる熱膨張とは逆に、温度の上昇に伴い体積が収縮する物質群である。近年、高温領域で使用される材料間の熱膨張の制御や、高度な熱膨張率の制御が必要なナノテクノロジーの分野での熱膨張係数制御のために、負の熱膨張材料の研究が国内外で進められてきた。新たな負の熱膨張物質の探索や開発が期待されているが、負の熱膨張を示す物質は限られていることから、実用化は進んでいない。負の熱膨張物質の実用化を促すためには新たな負の熱膨張物質の創出が求められている。

本研究者は、長年にわたる負の熱膨張物質の研究に基づき、実用化に適する広い温度範囲で負の熱膨張を示す物質には三つの特徴的なフォノン物性（①負のモードグリユナイゼンパラメータを持つ低エネルギーフォノン、②高エネルギーフォノン、③フォノンバンドギャップ）があることを見出した。この3つの特徴は、負の熱膨張物質によく見られるフレーム構造およびその化学的特性と密接に関係している。この構造的・化学的特長を持つ物質群のフォノンを系統的に探索することにより、そのフォノンの特徴を備える物質群（潜在的負の熱膨張特性を有する物質）を見出し、その機能を顕在化させれば新たな負の熱膨張物質を創造することができる。

本研究者は、負の熱膨張物質に共通するフォノン特性の起源となる化学的・構造的特徴を指摘し、その系統的な探索法を提案してきた。この提案に基づけば、この化学的・構造的特徴を有するにもかかわらず、負の熱膨張特性を示していない潜在的負の熱膨張物質の探索を推し進めることができる。しかしながら、潜在的な負の熱膨張物質を見出したとしても、その潜在能力を発揮させることができなければ、負の熱膨張特性を得ることはできない。この潜在的機能を発現させるための指針を見出すことが、解決しなければならない課題であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、負の熱膨張特性を顕在化させ、

負の熱膨張特性を示す相の安定化を促すための指針を得るために、負の熱膨張物質および、潜在的負の熱膨張物質であることがわかっている物質をとりあげ、その相の安定化に寄与する因子を検討することを研究目的とした。

## 3. 研究の方法

負の熱膨張特性および潜在的に負の熱膨張特性を有する物質をいわゆるセラミックス法を用いて合成した。これらを母体とする固溶体についても同様に合成したが、合成の際に合成条件の最適化を図りながら合成を進めた。粉末X線回折法により、これらの試料の評価を行い、また格子定数の組成依存性、温度依存性を得た。熱容量測定は断熱法と緩和法を用いて行った。その他、電子顕微鏡による観察などを行った。

## 4. 研究成果

フレームワーク構造と強固な化学結合を有し、比較的対称性の高い潜在的負の熱膨張物質  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  系化合物を取り上げ、その物性研究を行った。 $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  とその陽イオン  $\text{Zr}^{4+}$  を  $\text{Hf}^{4+}$  に置き換えた化合物について、正の熱膨張を示す温度領域における熱容量、格子定数（熱膨張）を測定し、得られた結果の解析からフォノンの状態密度分布を得た（図1）。その結果、これらの物質のフォノン状態密度分布には、負の熱膨張を示す物質のフォノン状態密度に見られる特徴が見られることが確認できた。また、構成原子の振動が制限され、負の熱膨張が抑制されるというメカニズムがあることも明らかにした。これらの結果は、潜在的に負の熱膨張特性を有する物質の探索をする上で、重要な結果であるといえる。

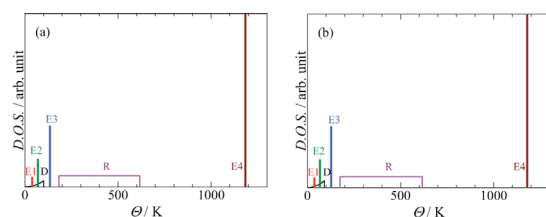


図1. (a)  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  および、(b)  $\text{HfV}_2\text{O}_7$  の有効フォノン状態密度分布。

次に、陽イオンサイトを様々な陽イオンで置換することが可能な $A_2B_3O_{12}$ 系化合物(図2参照)をとりあげた。このBサイト置換体に注目し、 $Sc_2W_3O_{12}$ と $Sc_2Mo_3O_{12}$ の固溶体の研究を行った。さまざまな組成の固溶体を合成し、その試料の評価と、室温以上における熱膨張特性について、粉末X線回折測定を行い、全組成範囲において、高温相では負の熱膨張を示すことを明らかにした。一方、低温では $Sc_2Mo_3O_{12}$ が正の熱膨張を示す結晶構造になる構造相転移が存在することから、これらの固溶体の相転移温度を調べ、相図の作成を試みた。それらの固溶体試料の低温における熱容量測定を行ったところ、広い組成範囲で、 $Sc_2Mo_3O_{12}$ と同様の構造相転移が生じることがわかった。その相転移温度の組成依存を検討した結果、融解温度以下の全温度領域で負の熱膨張を示す $Sc_2W_3O_{12}$ でさえも、正の熱膨張を示す結晶構造を潜在的に有する可能性がわかった。この結果は、結晶の安定性と、負の熱膨張の発現との関係に重要な関係があることを暗示し、重要な意義を持つと考えられる。

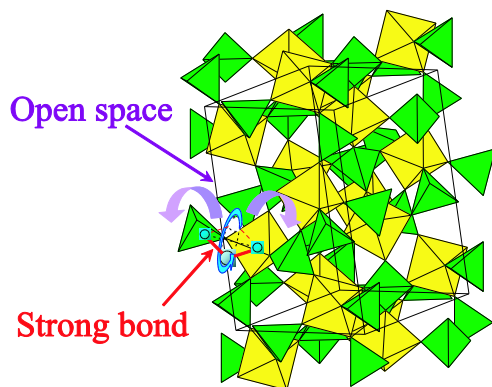


図2.  $A_2B_3O_{12}$  の結晶構造. フレーム構造・強い結合は負の熱膨張物質が共通にもつ構造的特徴であり、潜在的負の熱膨張物質にも共通する。

負の熱膨張を示しフレームワーク構造を持つ  $ZrW_2O_8$  への三価陽イオン置換効果についての検討を行った。三価陽イオン置換により生成する高温相由来の構造を有するナノ領域の観察に成功しただけでなく、このナノ領域が三価陽イオン置換をしなくても  $ZrW_2O_8$  にもともと存在することを明らかに

した。この結果は従来考えられてきた  $ZrW_2O_8$  の負の熱膨張を示す相の安定化の原因を覆す可能性がある。主な原因は格子欠陥によるものと考えられるが、さらなる検証が必要である。この成果は従来進められてきた負の熱膨張発現機構の研究にも影響を与える研究結果であり、今後の進展が期待できる。

以上のように、負の熱膨張特性を示す相の安定化に重要な知見が得られた。これ以外にも、これまで報告されているフレームワーク構造を有する負の熱膨張物質の結晶構造の詳細を精査し、局所的な構造と負の熱膨張の発現との相関についての知見を得た。このようにして得られた知見は、今後の負の熱膨張物質の創出のために重要であり、負の熱膨張物質の研究における本研究の成果が果たす役割は、非常に大きいと言える。

#### 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4件)

1. Yukio Sato, Yasuhisa Yamamura, Kazuya Saito, and Yuichi Ikuhara, “Real-Space Distribution of Local  $WO_4$  Ordering in Negative Thermal Expansive  $ZrW_2O_8$ ”, *Journal of the American Chemistry of Society (Communications)*, **134**, 13942-13945 (2012), DOI: 10.1021/ja305456j, (査読有) .
2. Yasuhisa Yamamura, Aruto Horikoshi, Syuma Yasuzuka, Hideki Saitoh and Kazuya Saito, “Negative Thermal Expansion Emerging upon Structural Phase Transition in  $ZrV_2O_7$  and  $HfV_2O_7$ ”, *Dalton Transactions*, **40**, 2242-2248 (2011), DOI: 10.1039/c0dt01087a, (査読有) .
3. 山村泰久, 齋藤一弥, “広い温度範囲で熱収縮を示す負の熱膨張材料”, セラミックス, **46** (11), 922-926 (2011), (査読有).
4. 齋藤一弥, 山村泰久,

“温度上昇で収縮するセラミックス”, 化学と教育, **59** (2), 86-87 (2011), (査読有) .

[学会発表] (計4件)

1. Saki Inohata, Yasuhisa Yamamura, Mafumi Hishida, Shigenori Nagatomo, Kazuya Saito, “Structural Phase Transition of  $\text{Sc}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)_3\text{O}_{12}$  Showing Negative Thermal Expansion”, 3rd CCFM International Symposium on Center for Creation of Functional Materials (CCFM) - Life Science and Materials-, 2012年12月10日, 筑波大学(つくば市) .
2. Saki Inohata, Yasuhisa Yamamura, Mafumi Hishida, Shigenori Nagatomo, Kazuya Saito, “Negative thermal expansion and phase diagram of  $\text{Sc}_2\text{Mo}_{3(1-x)}\text{W}_{3x}\text{O}_{12}$  solid solutions”, 15th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC-15) & The 48th Japanese Conference of Calorimetry and Thermal Analysis (JCCTA48), 2012年8月22日, 近畿大学(東大阪市) .
3. 山村泰久, “負の熱膨張係数を有する金属酸化物”, 第87回複合材料懇話会, 群馬大学(桐生市) 2010年11月26日.
4. Yasuhisa Yamamura, Kazuya Saito, “Study on Characteristic Phonon Spectrum of Negative Thermal Expansion Materials with Framework Structure for Material Design”, 3rd International Congress on Ceramics 2010年11月15日, 大阪国際会議場(大阪市)

[図書] (計1件)

1. 山村泰久: 熱量測定・熱分析ハンドブック 第2版, 丸善, 日本熱測定学会編, 2010, (分担執筆 5.2.28), p238.

## 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