



Tokyo Tech

2020年12月18日

報道機関各位

東京工業大学

「温めると縮む」新たな負熱膨張材料を発見

—2つの収縮メカニズムを併せ持ち、室温から500°Cの範囲で機能—

【要点】

- 新規な負熱膨張材料（リン酸硫酸ジルコニウム、 $Zr_2SP_2O_{12}$ ）の単相合成に成功
- 相転移とフレームワークの2つの収縮メカニズムを併せ持つ世界初の材料
- 光通信や半導体分野で利用される熱膨張抑制材としての活用に期待

【概要】

東京工業大学 物質理工学院 材料系の早川裕子大学院生（当時）、磯部敏宏准教授、中島章教授らの研究グループは、リン酸硫酸ジルコニウム（ $Zr_2SP_2O_{12}$ ）の単相合成に成功し、これが2種類の収縮メカニズムを併せ持つ新規な“温めると縮む”負熱膨張材料（用語1）であることを発見した。

負熱膨張材料は、光通信や半導体製造装置の構造材など、精密な位置決めが求められる局面で熱膨張を抑制する効果がある。しかし従来の負熱膨張材料には、広い作業温度域と大きな負熱膨張性の両立が困難という問題があった。

本研究で単相合成に成功した $Zr_2SP_2O_{12}$ は、フレームワークメカニズムと相転移メカニズムという異なる収縮メカニズムを併せ持つ、世界初の材料であることが明らかになった。さらに熱処理による高機能化により、室温から500°Cまで広い温度範囲で大きな負熱膨張性を示し、最大で-108ppm/K（ $Zr_2S_{0.9}P_2O_{12-\delta}$ の120°Cから180°Cの体積膨張率）であることが確かめられた。

本成果は、2020年12月18日にNature Publishing Group (NPG) 発行の「*NPG Asia Materials*」に公開された。

●背景と研究の経緯

多くの材料は、温度が上昇することで体積が膨張する傾向を示す。光通信や半導体製造などの精密な位置決めが要求されるデバイスでは、このわずかな熱膨張が問題になる。負熱膨張材料には、これらのデバイスを構成する材料に配合したり、デバイスに組み込んだりすることで、熱膨張を抑制する効果がある。このため、日本や欧州を中心に新たな負熱膨張材料が開発されている。

負熱膨張材料の収縮メカニズムは、フレームワークメカニズムと相転移メカニズムに大別される。フレームワークメカニズム（用語 2）を有する材料が広い温度域で穏やかな負熱膨張性を示すのに対し、相転移メカニズム（用語 3）の負熱膨張材料は狭い温度域で巨大な負熱膨張性を示すため、この 2 つのメカニズムはトレード・オフの関係にあるといえる。そのため従来の材料はいずれも、作動温度域と巨大な負熱膨張性の両立が困難であり、さらに構成元素の毒性、合成の特殊性などの問題を抱えている。このような背景から、広い温度域で巨大な負熱膨張性を示し、安価で大量合成可能な負熱膨張材料の開発が求められてきた。本研究チームでもこれまで、フレームワークメカニズムを有する材料に巨大な負熱膨張性を付与する研究に取り組んできた。

●研究成果

リン酸硫酸ジルコニウム ($Zr_2SP_2O_{12}$) はこれまで、Zr と P を含む硫酸吸収用ゲルに硫酸を吸収させた際に生成することは知られていたが、材料として研究された例はなく、その性質は不明だった。今回の研究では、リン酸タングステン酸ジルコニウム ($Zr_2WP_2O_{12}$) の合成法のひとつである水熱合成法を応用して、 $Zr_2SP_2O_{12}$ の単相合成に成功した。その熱的性質を調べたところ、室温から約 120°C と約 180°C 以上ではフレームワークメカニズム、約 120°C から約 180°C の範囲では相転移メカニズムによって収縮する材料であることが明らかになった（図 1）。フレームワークメカニズムと相転移メカニズムの 2 つのメカニズムを併せ持つ材料はこれまで発見されておらず、今回合成された $Zr_2SP_2O_{12}$ はその 2 つのメカニズムを併せ持つ世界初の材料となる。

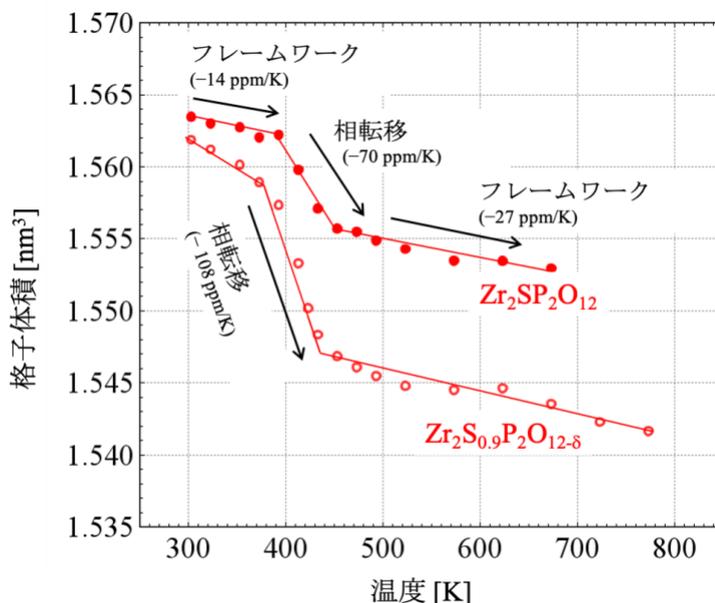


図 1. 材料の格子体積の温度依存性。今回発見した負熱膨張材料 $Zr_2SP_2O_{12}$ と、熱処理により高機能化した $Zr_2S_{0.9}P_2O_{12-\delta}$ との比較。

さらに $Zr_2SP_2O_{12}$ について、X線回折（用語 4）で調べた格子定数（用語 5）の変化から熱膨張率を算出し、広い温度域で負熱膨張性を示すことを明らかにした。また、リートベルト法（用語 6）によってその収縮メカニズムを解析したところ、フレームワークメカニズムによる収縮は、結晶を構成する ZrO_6 八面体と SO_4 、 PO_4 四面体の結合角の変化が主な原因であること、相転移メカニズムによる収縮は、 ZrO_6 八面体が大きく歪むことが原因であることがわかった（図 2）。さらに本材料は、相転移前後で空間群（用語 7）が変わらないアイソシンメトリック相転移を示す、珍しい物質であることもわかった。

また $Zr_2SP_2O_{12}$ の合成時の熱処理温度を変えることで、結晶内の SO_4 を任意に欠損させることが可能である。 SO_4 を約 10% 欠損させた $Zr_2S_{0.9}P_2O_{12-\delta}$ の場合には、室温から 500°C までというより広い温度範囲で巨大な負熱膨張性を示すことが明らかになった（図 1）。

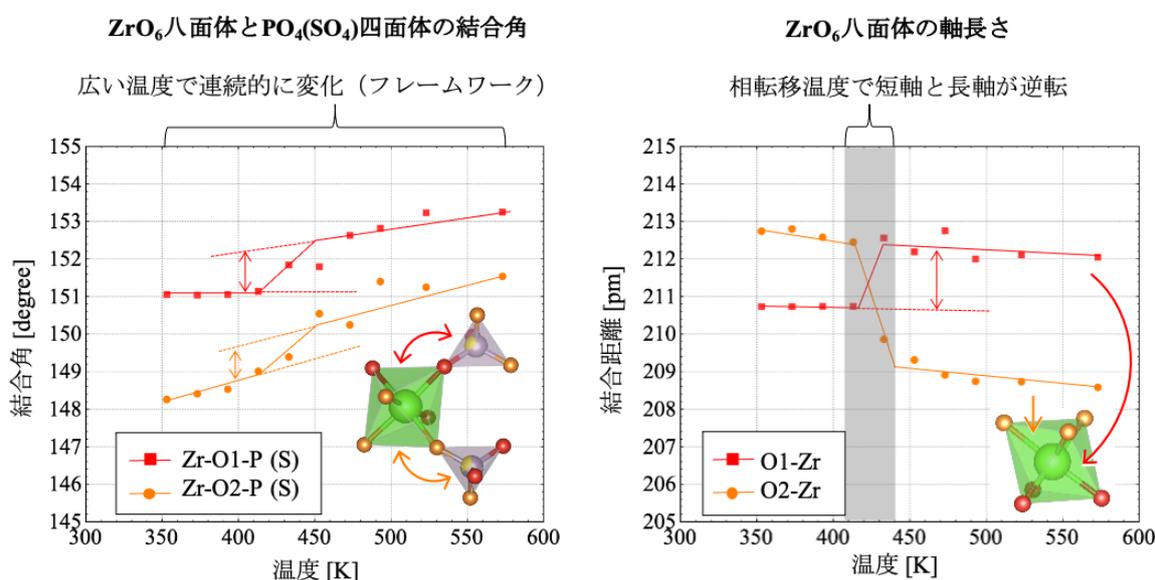


図 2. $Zr_2SP_2O_{12}$ の結晶構造解析結果。広い温度範囲で連続的に ZrO_6 八面体と $PO_4(SO_4)$ 四面体の結合角が変化することがフレームワークメカニズムの一因である（左図）。一方、結晶構造内の ZrO_6 八面体の短軸と長軸が逆転する大きな変化が、相転移メカニズムの一因である（右図）。

●今後の展開

これまで、室温付近での負熱膨張性の硫酸塩は発見されておらず、 $Zr_2SP_2O_{12}$ は負熱膨張物質における新しい物質群になる。今後、元素置換等により組成を変化させることで、さらに大きな負熱膨張率を有する材料の開発が期待される。また、5G や IoT デバイスへの応用を念頭に、ポリマー材料との複合化に取り組む予定である。

【用語説明】

- (1) **負熱膨張材料**：負の熱膨張率を有する材料。温めると縮む材料を指す。
- (2) **フレームワークメカニズム**：材料が熱収縮するメカニズムのひとつ。原子の結合角が変化することで、結晶構造内の僅かな空間を埋めるように原子団が折りたたまれ、結晶が小さくなる。天然では、ユークリプタイトなどの結晶でも見られる。
- (3) **相転移メカニズム**：材料が熱収縮するメカニズムのひとつ。通常、一次相転移による体積減少は1つの温度で起こるが、元素置換などの方法を用いて、特定の温度域で連続的に相転移させることで体積減少を実現している。
- (4) **X線回折**：物質の結晶構造を調べる方法。試料にX線を照射し、回折強度を調べることで結晶構造（原子の並び方や原子間の距離）を決定する。
- (5) **格子定数**：結晶構造中の原子の繰り返し周期の長さ。
- (6) **リートベルト法**：X線回折で得られた回折パターンから、結晶構造内の原子座標を精密化する方法。温度毎の原子座標を分析することで、負熱膨張材料の収縮メカニズムを解明できる。
- (7) **空間群**：結晶内の原子配列の対称性を分類したもの。すべての結晶は230種類の空間群のいずれかに属する。結晶が相転移するとその前後で空間群が変化することが多い。

【論文情報】

掲載誌：*NPG Asia Materials*

論文タイトル：Negative thermal expansion in α -Zr₂SP₂O₁₂ based on phase transition- and framework-type mechanisms

著者：Toshihiro Isobe, Yuko Hayakawa, Yuri Adachi, Ryosuke Uehara, Sachiko Matsushita, Akira Nakajima

DOI：10.1038/s41427-020-00266-9

【問い合わせ先】

東京工業大学 物質理工学院 材料系 准教授
磯部敏宏

Email: isobe.t.ad@m.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-3960 FAX: 03-5734-2525

【取材申し込み先】

東京工業大学 総務部 広報課

Email: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661