



負の熱膨張率を有するゼオライトの熱膨張率の見積もりとその収縮メカニズムの解明

磯部敏宏
東京工業大学

キーワード：負熱膨張材料，多孔性物質，リートベルト解析

1. 背景と研究目的

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物質（負熱膨張物質）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、日本や欧州を中心に盛んに研究されている[1]。申請者は、新規な負熱膨張性物質としてフレームワークモデルのゼオライトに着目した。大学で保有している高温 XRD で格子定数を求めて、体積熱膨張率を算出したところ、約 -236 ($303-433$ K) ppm/K と見積もられた。一方、本装置ではリートベルト解析が難しく、その収縮メカニズムは未解明である。そこで、本実験では、精密な高温 XRD 測定を行い、原子座標と温度の関係を調査し、そのメカニズムの解明に取り組む。

2. 実験内容

合成したゼオライトを、 $303-433$ K の各温度で保持し、XRD の測定を行った。得られた XRD パターンをリートベルト解析し、結晶構造の温度依存性を評価した。

3. 結果および考察

リートベルト解析法で、各温度で測定した XRD パターンからゼオライトの単位格子体積、ゼオライトを構成する SiO_4 （もしくは AlO_4 ）四面体の形状を結合角分散（多面体内の結合角におけるばらつきの指標）と二次伸長（多面体における中心-頂点間距離のばらつきの指標）を算出した。その結果を図 1 に示す。なお、 SiO_4 （もしくは AlO_4 ）単位格子内に四面体は site1, 2 の 2 つのサイトが存在する。単位格子体積は、室温から 333 K まで緩やかに減少した後、 393 K まで急激に減少した。また、 393 K で相転移した後、さらに減少した。このとき、結合角分散と二次伸長は、 393 K の相転移までは、値が大きくなり、 SiO_4 （もしくは AlO_4 ）四面体が大きく歪むことがわかった。また、相転移することで歪が一旦解消され、その後、再び、四面体がやや歪むことがわかった。この結果、本材料の熱収縮は、構成する配位多面体の歪みが格子体積に影響する Tent mode と呼ばれるメカニズムであることが示唆された。今後、さらなる解析を進める予定である。

4. 参考文献

1. 日本セラミックス協会，セラミックス，**52**，584 (2017)

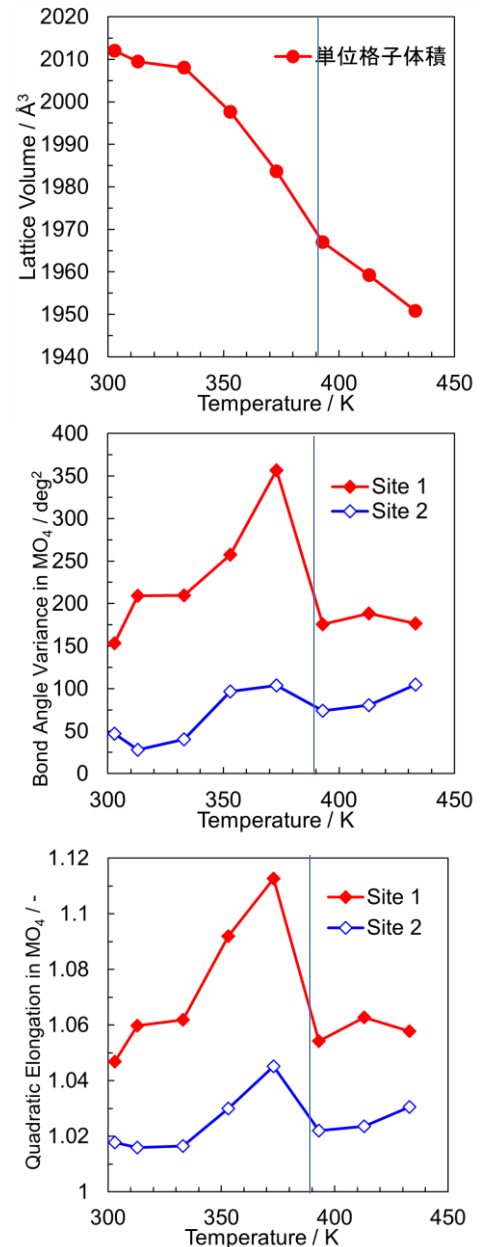


図 1. リートベルト法で見積もった格子体積（上図）、結合角分散（中図）、二次伸長（下図）の温度依存性。