

セラミック材料の異方性熱膨張の原因を原子・電子レベルで説明

～次世代材料開発の指針に大きく寄与～

【要点】

- 異方性熱膨張*の原因を、原子・電子レベルで説明 (* c 軸長と a 軸長の熱膨張が異なる事)
- 原子間距離の異方性により化学結合が異方性を示し、それが異方性熱膨張を引き起こすことを発見
- より耐久性が高い次世代の構造材料、固体酸化物形燃料電池(SOFC)材料、電子材料などあらゆるセラミックスの開発を促進

【概要】

東京工業大学・大学院理工学研究科・物質科学専攻の八島 正知教授、藤井孝太郎助教ら、オーストラリア原子力科学技術機構(ANSTO)・ブラッグ(Bragg)研究所のヘスター ジェームス(James HESTER)博士、アブディーフ マキシム(Maxim AVDEEF)博士、高エネルギー加速器研究機構(KEK)・物質構造科学研究所の神山崇教授らの研究グループは、 K_2NiF_4 型酸化物^{*1}が示す異方性熱膨張^{*2,*}の原因を、原子・電子レベルで初めて明らかにした。熱膨張は材料の特性と耐久性、特性の劣化に影響する重要な性質の一つであり、その原因を原子・電子レベルで、原子間距離と化学結合の観点から明らかにしたことは、今後の材料開発における重要な指針となる。構造材料、固体酸化物形燃料電池(SOFC)^{*3}材料、電子材料などあらゆるセラミックスの特性および耐久性の向上を可能にすると期待される。本成果は日本セラミックス協会年会(2015年3月18日水曜、於:岡山大学)にて発表予定である。また、米国化学会が出版する無機化学の国際学術誌”Inorganic Chemistry (イノルガニック・ケミストリー)”に近日中に掲載予定である。

* c 軸長の熱膨張係数が a 軸長より高い。

【研究の背景】

熱膨張と異方性熱膨張(図 1)は固体酸化物形燃料電池や材料の熱衝撃による破壊や損傷、熱疲労破壊、結晶成長、膜および材料の残留応力などにとって重要な物性である。特に高温材料など温度が変化する環境で用いられる材料において、熱膨張のミスマッチが原因の熱応力により生じる材料の劣化は、耐久性の低下につながる深刻な問題である。例えば正方晶系^{*4}の材料では c 軸長と a 軸長の熱膨張が異なるため、 c 軸と a 軸が接している界面で温度変化時に熱応力が発生して、材料が破壊することがある(図 1)。 K_2NiF_4 型酸化物 (図 2)は、酸化物イオン伝導性をはじめとする様々な特性から近年注目を集めている材料である。その熱膨張の異方性が組成に依存することが既に知られているが、その原子・電子レベルでの原因は明らかにされていなかった。より戦略的に結晶構造と微細構造を設計し、高い耐久性をもつ材料の開発を進めるためには、原子・電子レベルで、異方性熱膨張の原因を明らかにすることが求められていた。

【研究内容と成果】

温度変化により価数の変化が起こりやすい陽イオン(Coのような遷移金属など)を含む金属酸化物は、価数変化によって起こる陽イオンのサイズ変化および酸素量の変化に伴い膨張や収縮が起こる。このよ

うな変化は、純粋に金属酸化物が示す熱膨張を調べる妨げとなる。そこで同研究グループは、価数変化の無い陽イオンの組み合わせをもつ物質を対象とし、原子・電子レベルで異方性熱膨張の原因を調べた。対象としたのは、これまでに等方性熱膨張(a 軸長(= b 軸長)と c 軸長の熱膨張係数が同程度であること)が報告されている Sr_2TiO_4 と、異方性熱膨張(a 軸長(= b 軸長)の熱膨張係数が c 軸長の熱膨張係数より小さいこと)が報告されている LaSrAlO_4 である。高温中性子回折法により原子間距離の温度変化を精確に調べた。その結果、 LaSrAlO_4 では、 a 軸に平行な Al-O1 原子間距離の熱膨張(図2の $B\text{-O1}$)が、 c 軸に平行な Al-O2 原子間距離の熱膨張(図2の $B\text{-O2}$)と比較して大きいこと、これが異方性熱膨張の原因である事がわかった。一方、 Sr_2TiO_4 では LaSrAlO_4 と比べて、 c 軸に平行な $B\text{-O2}$ ($B = \text{Ti}$)原子間距離の熱膨張が小さいことが等方性熱膨張の原因である事が判明した。放射光 X 線回折実験と第一原理計算により電子密度を解析したところ、 LaSrAlO_4 では Al-O 結合長の異方性 (Al-O2 距離が Al-O1 より長い) に対応して、化学結合の異方性 (Al-O2 結合の電子密度が Al-O1 より低い) が観察され(図3左)、これが異方性熱膨張の原因であることがわかった。 Sr_2TiO_4 では Ti-O 結合長と Ti-O 化学結合が等方 (Ti-O1 と Ti-O2 距離がほぼ等しく、 Ti-O1 結合と Ti-O2 結合の電子密度がほぼ等しい) であり(図3右)、これが等方性熱膨張の原因であることが判明した。これまで注目されていなかった化学結合の異方性と結合長の異方性が異方性熱膨張を支配している事が初めて明らかになった。

【今後の展望】

温度が変化する環境で用いられることが多い高温材料などのセラミックスにおいて、熱膨張は材料の特性劣化などを引き起こす重要な性質である。熱膨張のメカニズムを原子・電子レベルで解明したことで、次世代の材料開発の重要な指針の一つとなりうる。特に K_2NiF_4 型は、酸化物イオン-電子混合伝導体を利用した SOFC の電極材料として注目されている。 K_2NiF_4 型酸化物の異方性熱膨張の原因を明らかにしたことは、耐熱衝撃性が向上した SOFC 材料や高温材料の開発を促進すると期待される。今後は他の K_2NiF_4 型化合物ならびに他の化合物の異方性熱膨張の原因も研究する予定である。

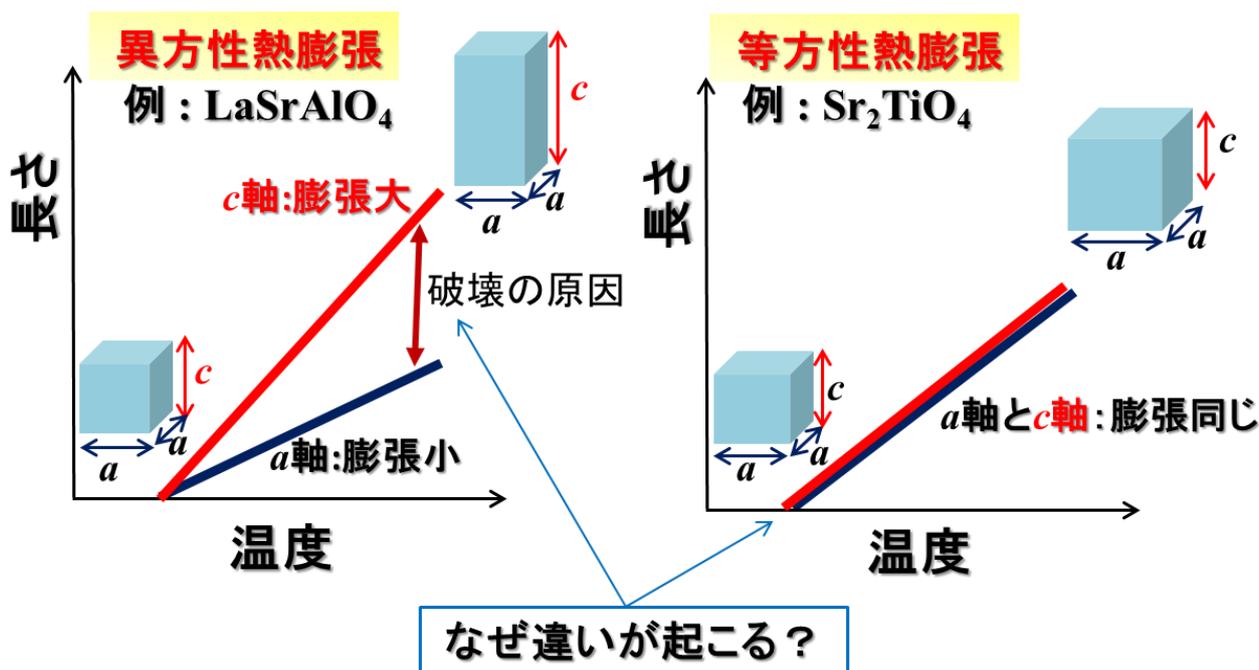


図1：異方性熱膨張（左）と等方性熱膨張（右）の概念図。

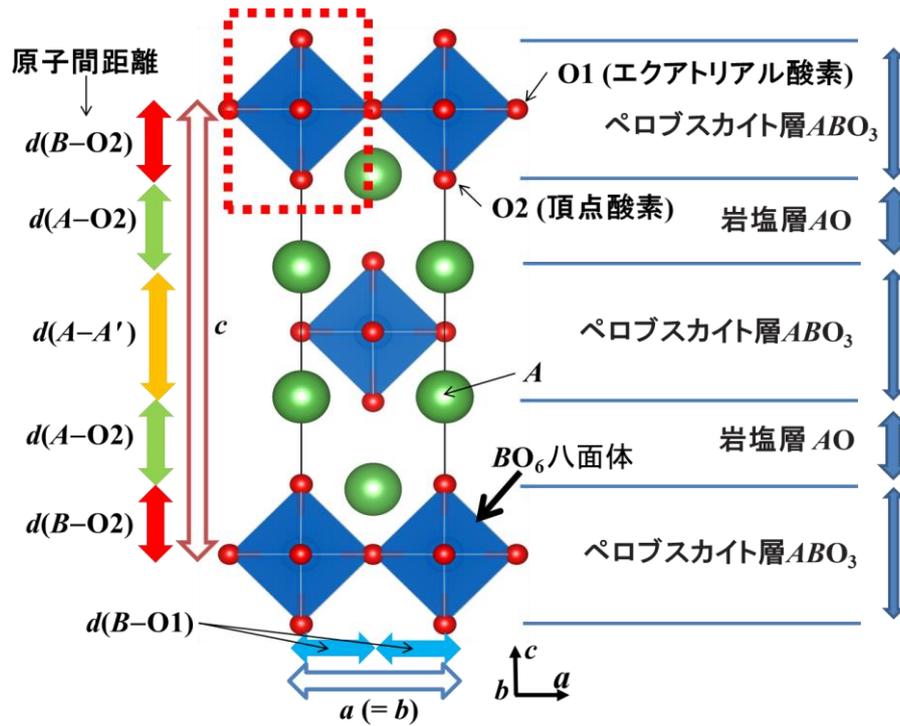


図 2 : K_2NiF_4 型酸化物 A_2BO_4 の結晶構造 : 格子定数と原子間距離 (結合長) の関係。熱膨張は、格子定数 a と c の温度変化で決まり、格子定数 a は $B-O1$ 原子間距離 (結合長、 $d(B-O1)$) の 2 倍の長さである。ここで $O1$ はエクアトリアル (equatorial: BO_6 八面体 (図の青い四角) における赤道面上の) 酸素である。図に示すように、格子定数 c は原子間距離 $d(B-O2)$ などの和で表される。ここで $O2$ は頂点 (apical: BO_6 八面体 (図の青い四角) における頂点) 酸素である。すなわち、熱膨張の異方性の原因を調べるには各原子間距離の熱膨張を調べればよい。本研究では、高温中性子回折法を活用することにより、 K_2NiF_4 型酸化物における酸素の位置を精確に決め、精度の高い原子間距離の温度依存性 (熱膨張) を調べた。赤い破線で囲んだ領域の電子密度分布を図 3 に示す。

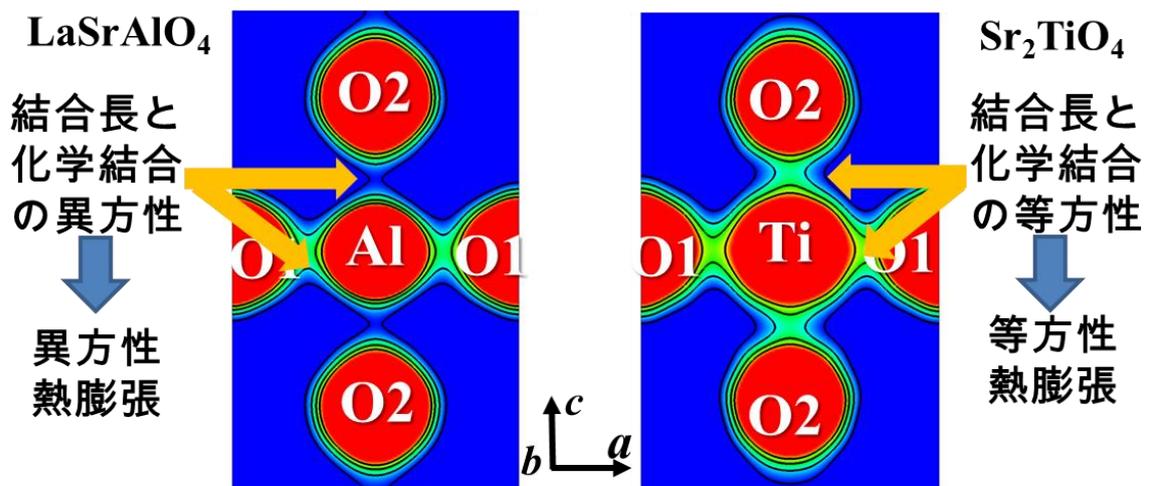


図 3 : $LaSrAlO_4$ における Al 原子周りの実験電子密度分布 (左図)。 Sr_2TiO_4 における Ti 原子周りの実験電子密度分布 (右図)。この図で示した領域は、図 2 の赤い破線で囲んだ領域に対応する。本研究では、信頼性の高い電子密度を決めるために、放射光 X 線回折実験と第一原理計算を行った。

【用語説明】

※ 1 熱膨張

熱膨張は物質が温度変化に伴い長さや体積が膨張する現象である。温度が変化する環境で用いられる材料において、熱膨張を理解することが重要である。また、異なる材料を接合して用いる場合、材料間の熱膨張係数の違いによって材料の物理的破砕や特性の劣化につながることもあるため問題となっている。

※ 2 固体酸化物形燃料電池: Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

電解質に固体酸化物を用いた燃料電池。電池の作動温度が 400～1000℃と高いため、固体高分子形燃料電池 (PEFC) と比べて高い発電効率が期待される。

※ 3 K₂NiF₄型酸化物

K₂NiF₄型酸化物は、一般式 A₂BO₄ または AA'BO₄ で表される金属酸化物であり、**図 2** に示す結晶構造を有する。ここで A および A' は比較的大きい陽イオン、B は比較的小さい陽イオンからなる。超伝導、磁性、電気伝導性など多彩な物性を示すことから、幅広い応用が期待される構造型で、特に近年、酸化物イオン-電子混合伝導体として広く注目を集めている。

※ 4 正方晶系

結晶では単位胞と呼ばれる繰返し単位が周期的に並び、空間を充填している。単位胞の形と大きさを規定するのが格子定数であり、*a*, *b*, *c* の 3 つの軸長と α , β , γ の 3 つの角度で指定される。正方晶系の結晶の格子定数は $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ である。本研究で対象とした物質は、正方晶系の K₂NiF₄ 型酸化物である。

【お問い合わせ】

東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻 教授 八島正知 (やしま・まさとも)

〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-W4-17

Email: yashima@cms.titech.ac.jp TEL: 03-5734-2225, FAX: 03-5734-2225

HP: <http://www.cms.titech.ac.jp/~yashima/>

以上