

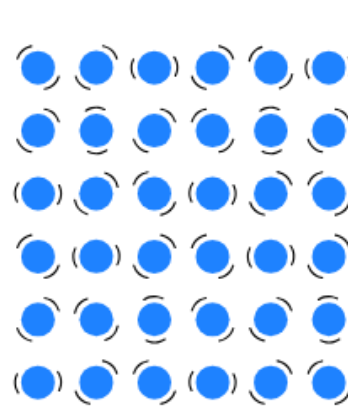
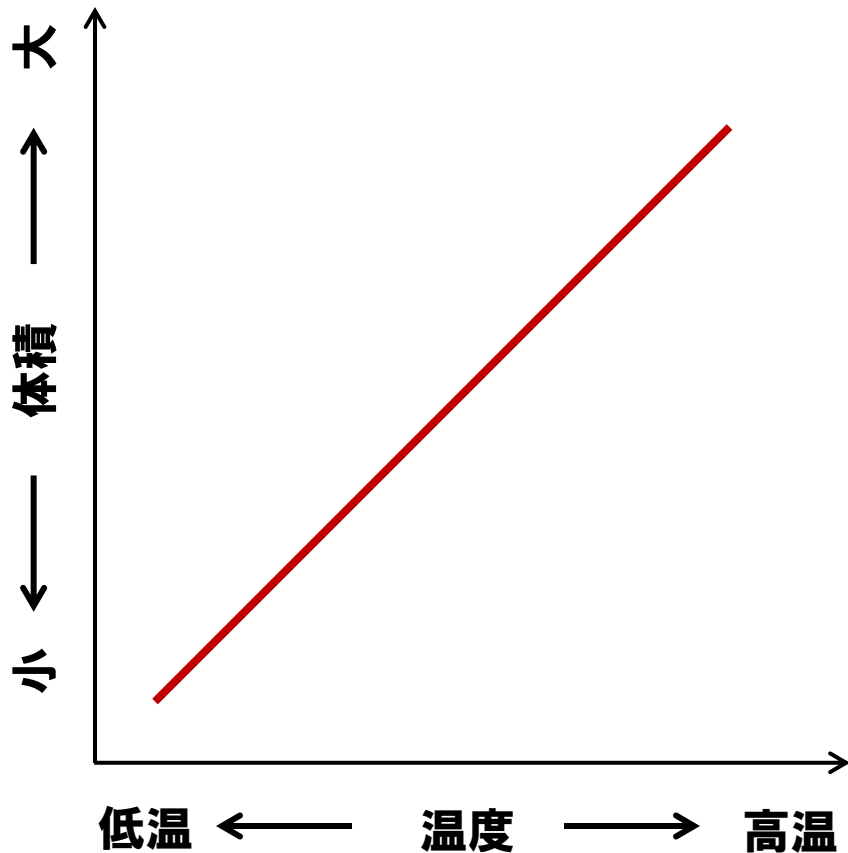
ナノサイズ化で制御する 物質の熱膨張

大阪公立大学 大学院工学研究科
物質化学生命系専攻
准教授 牧浦 理恵

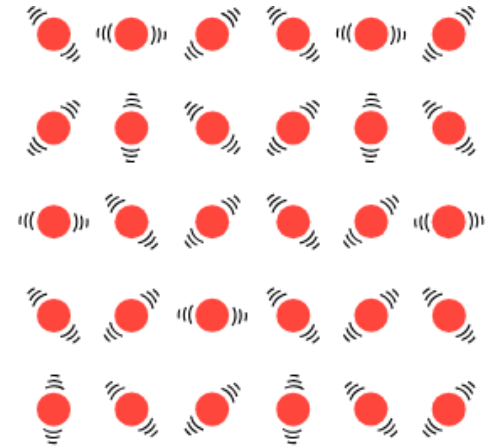
2023年10月31日

物質の熱膨張

通常物質は温度上昇に伴い膨張する



低温



高温

高温になるほど熱揺らぎ
(運動・振動エネルギー)
が大きくなる

代表的な物質の熱膨張係数

表 14.22 各種材料の室温付近での線熱膨張係数

元 素	線熱膨張係数 α_L [10^{-6} K^{-1}]	元 素	線熱膨張係数 α_L [10^{-6} K^{-1}]
Al	23.1	ポリイミド	20
Si	2.6	溶融石英	0.53
C(ダイヤモンド)	1.0	ホウケイ酸塩ガラス(パイレックス)	2.8
Au	14.2	アルミナ	5.4
Pt	8.8	ジルコニア	8.8
Fe	11.8	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (コージェライト)	1.8
Cu	16.5	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (β -スポジューメン)	1.9
Fe-Ni 合金	12~13	LiAlSiO_4 (β -ユークリプタイト)	-1~-6
スーパーインバー	0.12	$\alpha\text{ZrW}_2\text{O}_8$	-9
ポリエチレン	100~200	$\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.53}\text{Ge}_{0.47}\text{N}$	-16
ポリメタクリル酸メチル	80	$\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{N}_{0.85}\text{C}_{0.1}\text{B}_{0.05}$	-30
エポキシ樹脂	60~65		

[表 篤志, 固体物理, 42, 391 (2007); K. Takenaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 13, 013001 (2011) より抜粋]

**強固な共有結合やイオン結合をもつセラミックスの熱膨張係数は、
一般に樹脂や金属のものよりも小さい**

利用分野・従来技術・問題点

【利用分野の例】

- 線路
- 建材
- 半導体パッケージ（異種材料の接合を含む）
- 光通信に用いられる精密光学機器
- 大型天体望遠鏡
- 半導体製造装置

【従来技術】

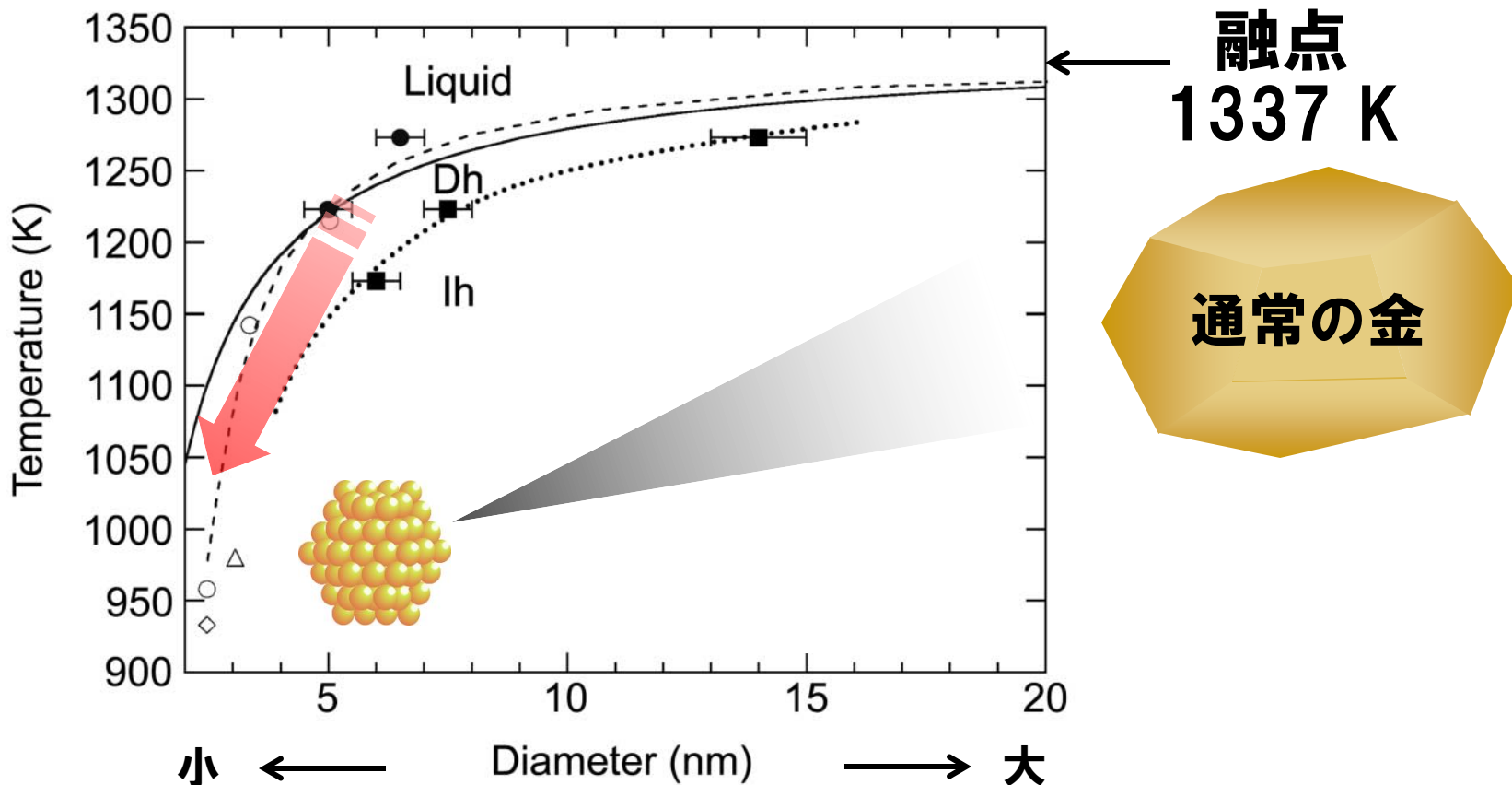
- 熱膨張することを前提に設計
- 熱膨張のすり合わせ（熱膨張係数の近い材料を組み合わせる）
- 低熱膨張物質の使用
- ゼロ熱膨張に調整
（正の熱膨張材料と負の熱膨張材料を組み合わせる）

【問題点】

ゼロ熱膨張材料の使用が理想的だが、物質開発の指針が確立されていない

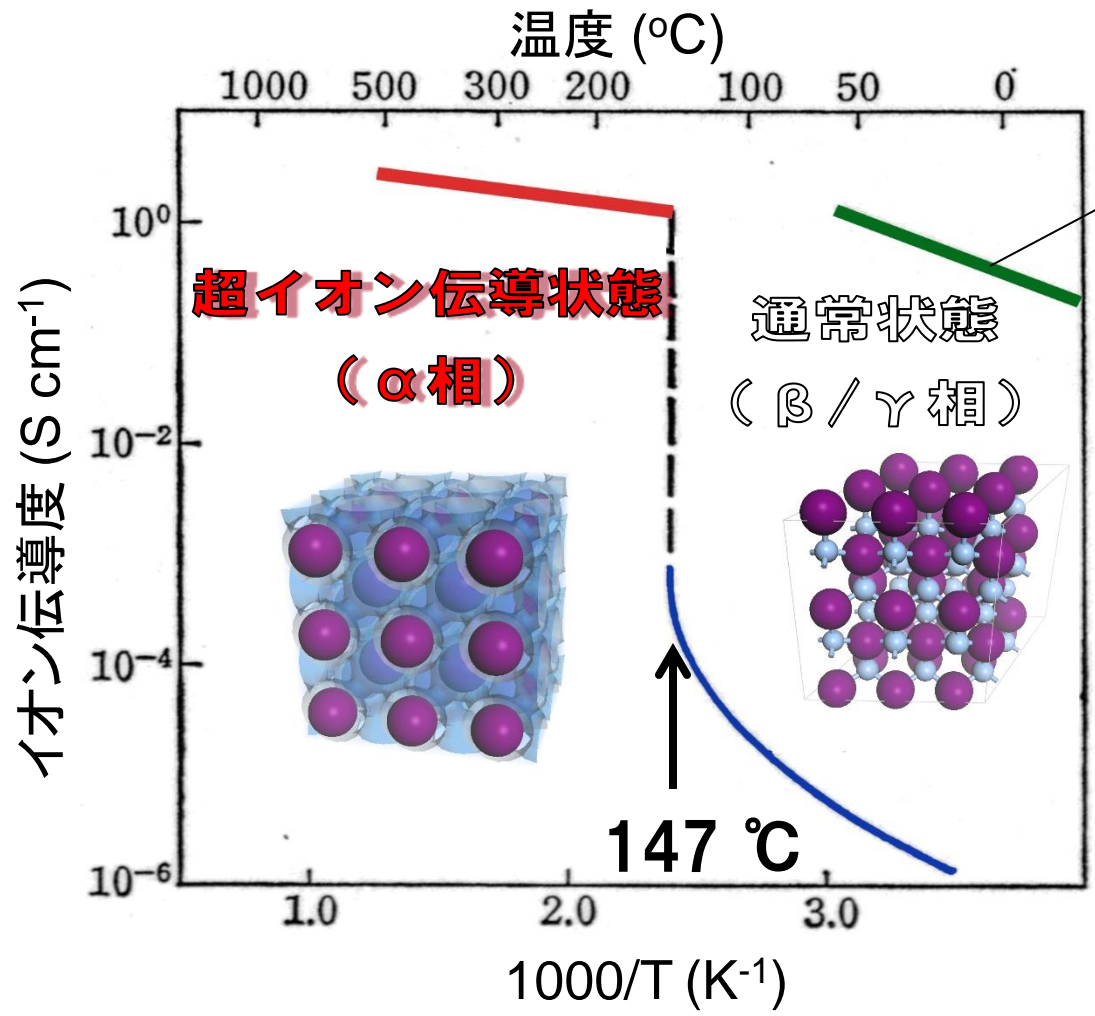
ナノメートルサイズで起こる特異現象

金ナノ粒子の融点降下・相転移温度降下

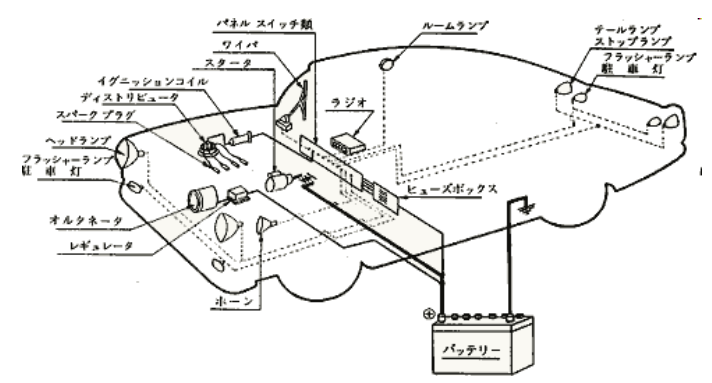
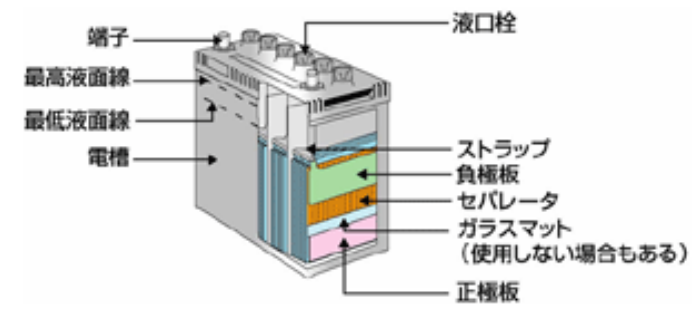


Koga, K. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 115507 (2004).

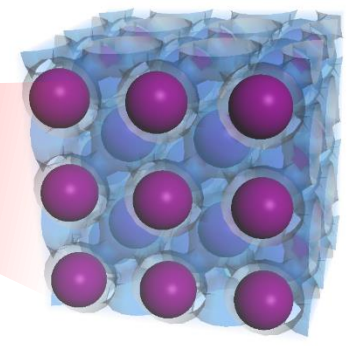
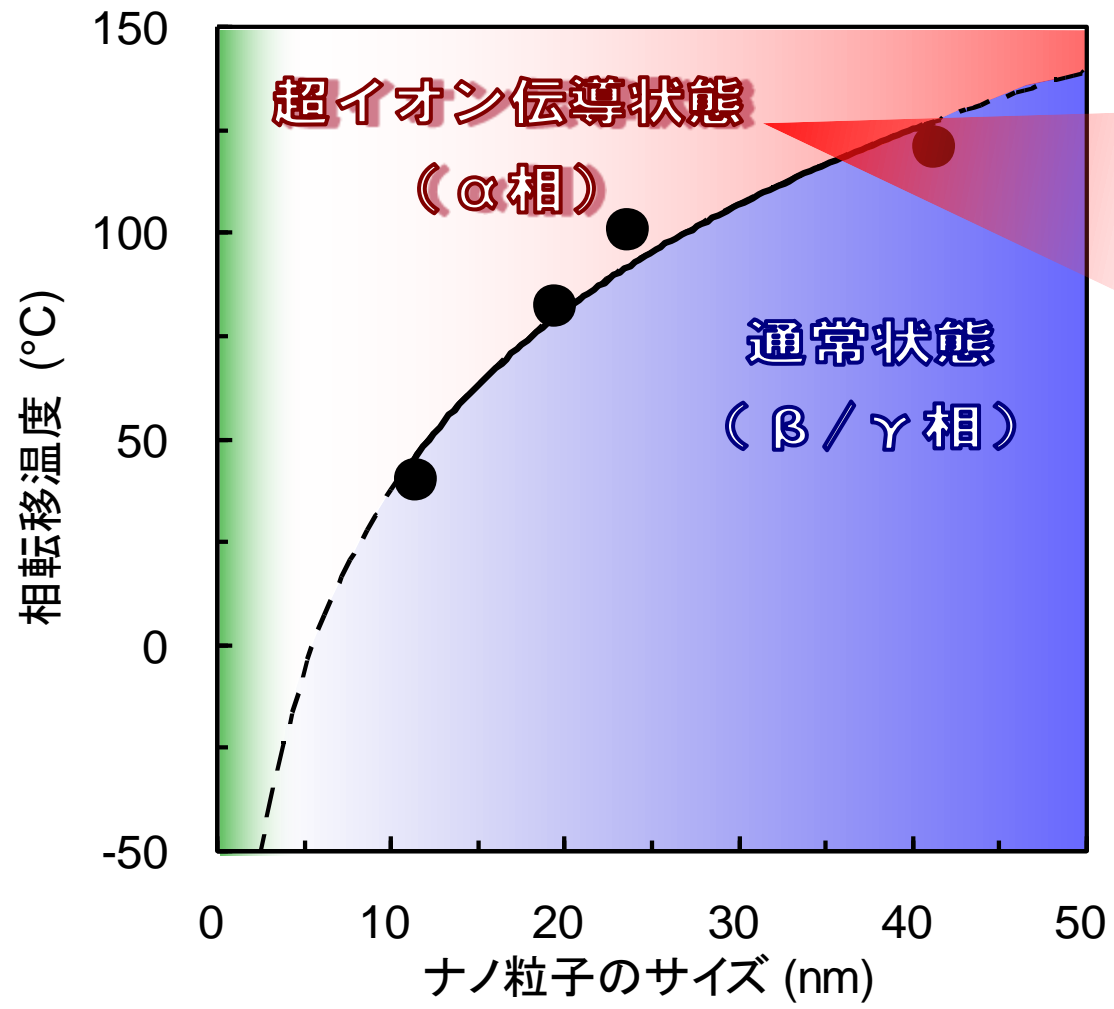
ヨウ化銀 (AgI) 超イオン伝導体



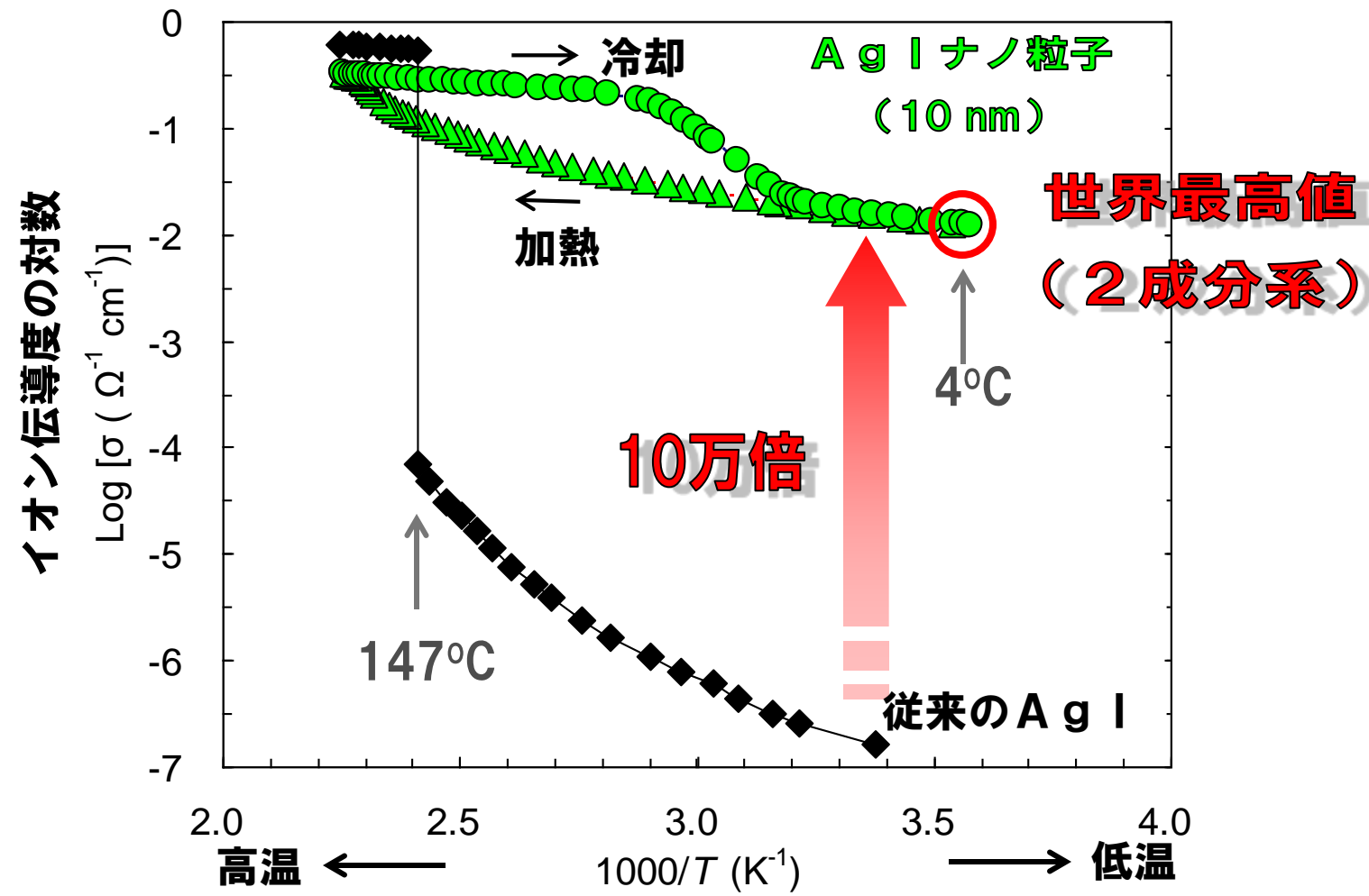
バッテリー液
(硫酸水溶液 37%)



超イオン伝導状態が低温まで保持



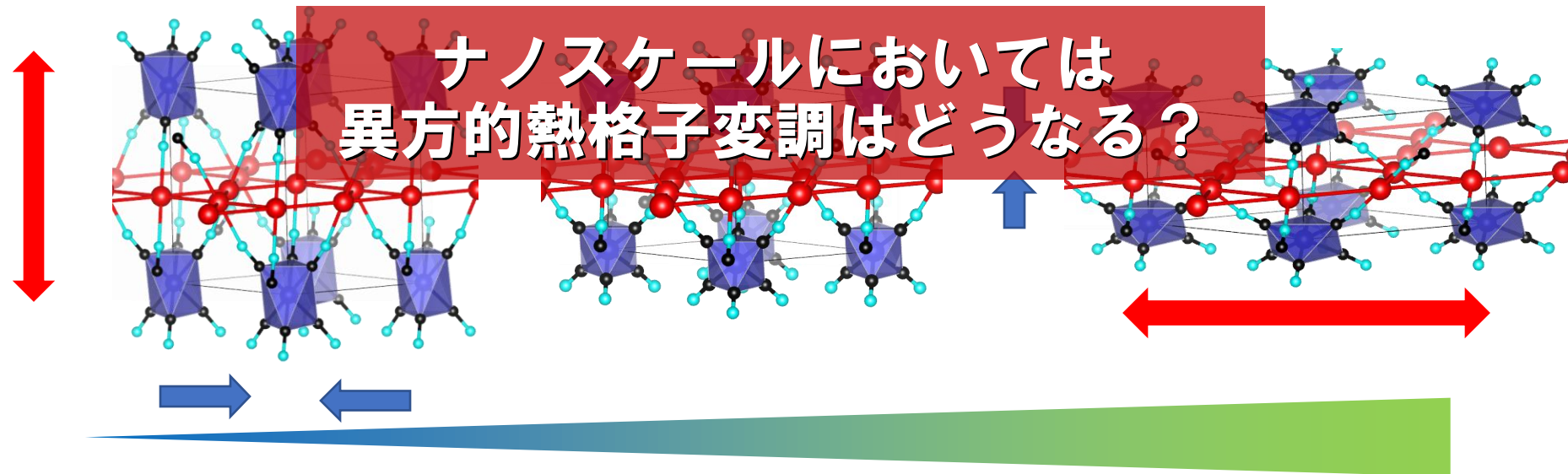
ナノサイズ効果でイオン伝導度が飛躍的に向上



Ag₃[Co(CN)₆]の異方的熱格子変調

Ag₃[Co(CN)₆]

●:Ag ●:Co ●:C ●:N



A.L.Goodwin et al, *Science*, **319**, 794 (2008)

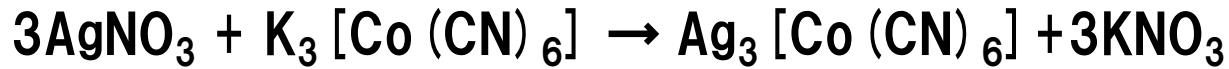
金属錯体 Ag₃[Co(CN)₆]

$$\alpha_a = 140 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

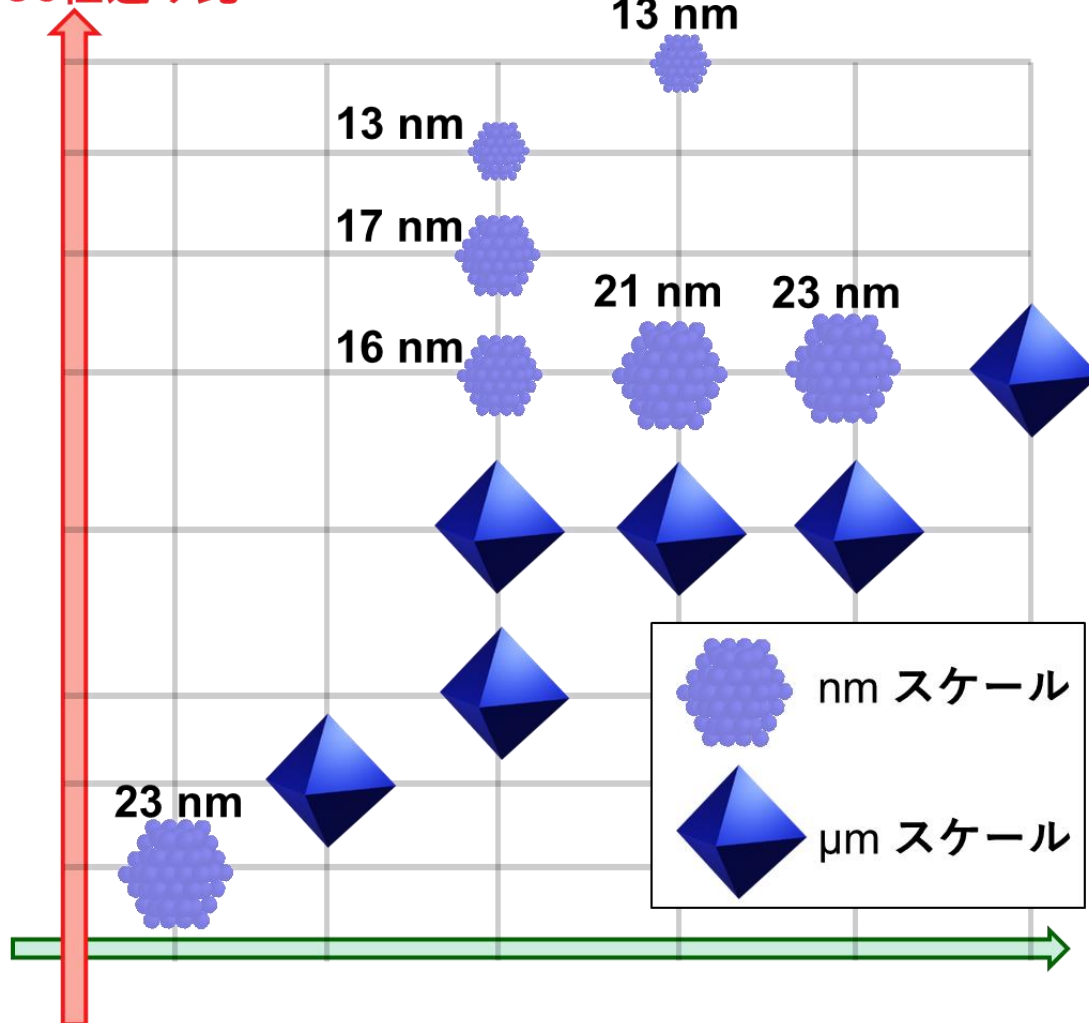
$$\alpha_c = -125 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

熱膨張に対するナノサイズ
効果の研究はほとんど進め
られていない

ナノスケール $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ の合成に成功



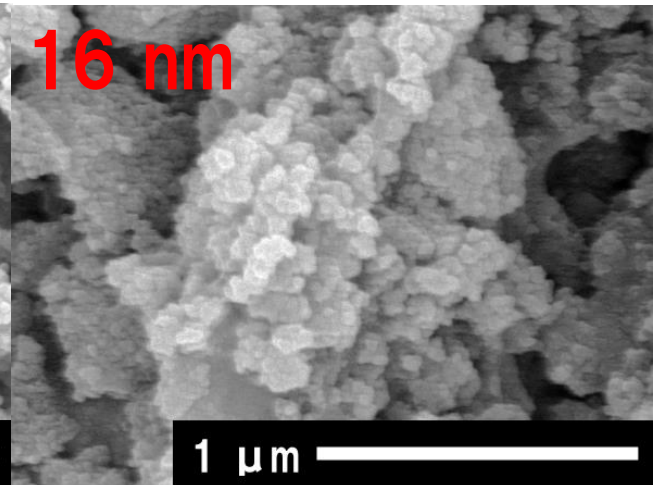
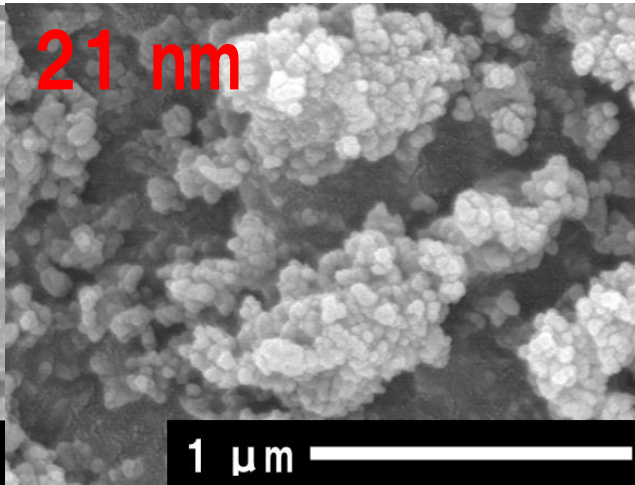
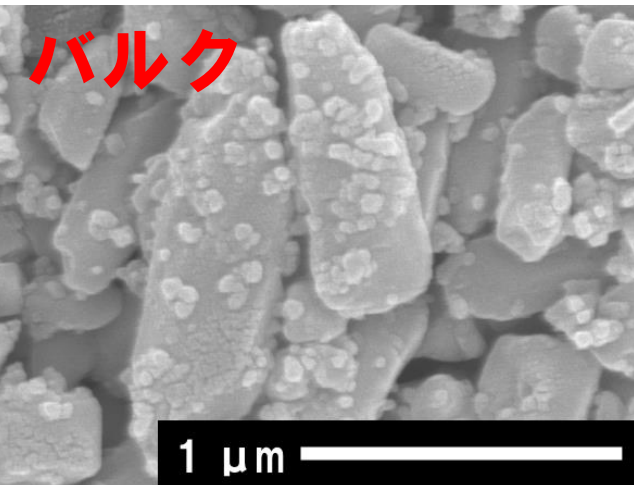
Ag/Co仕込み比



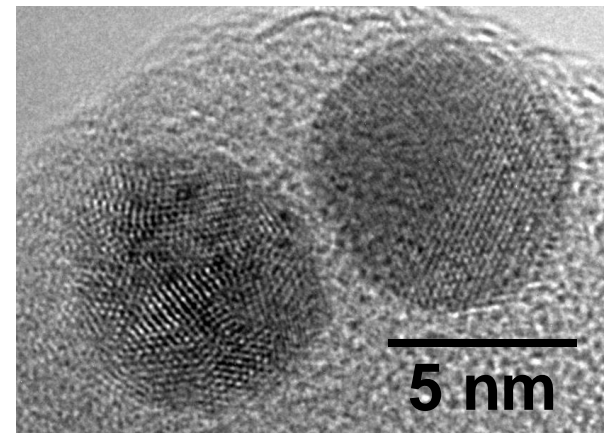
AgNO_3 水溶液の濃度 (相対値)

試料の顕微鏡像 (SEM, TEM)

SEM像

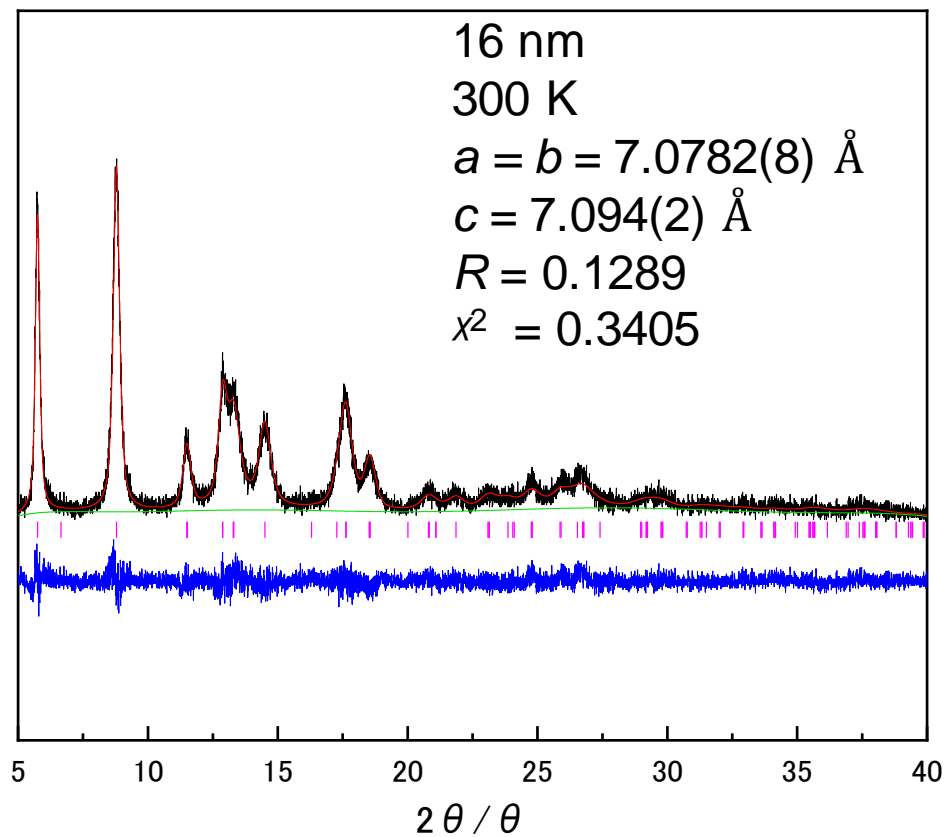
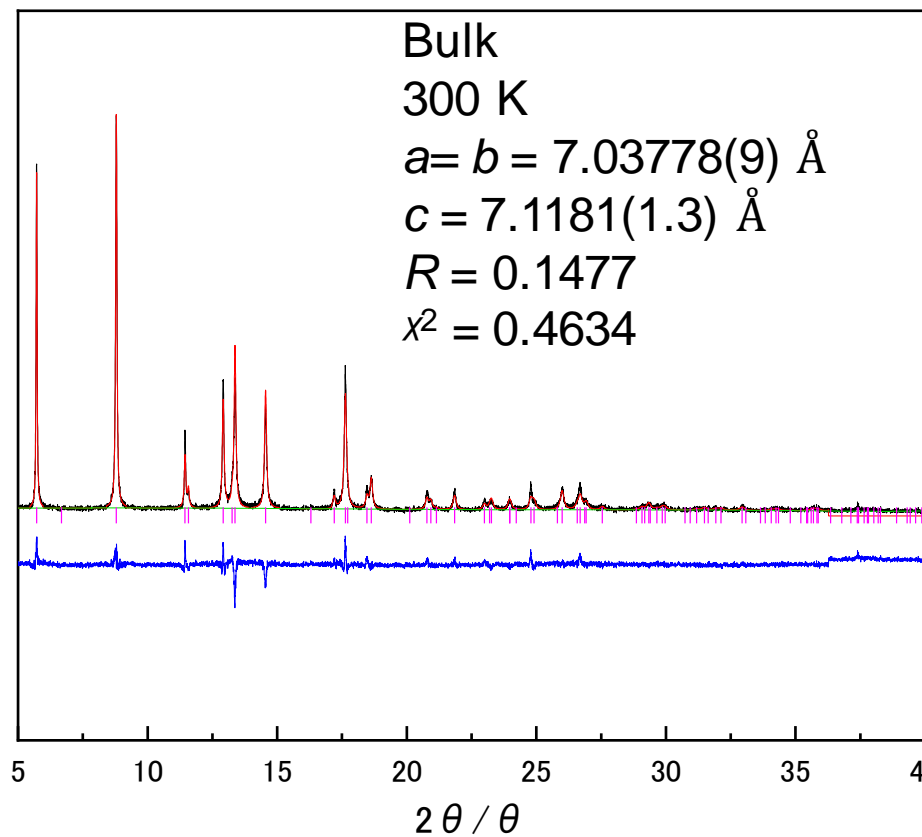


TEM像



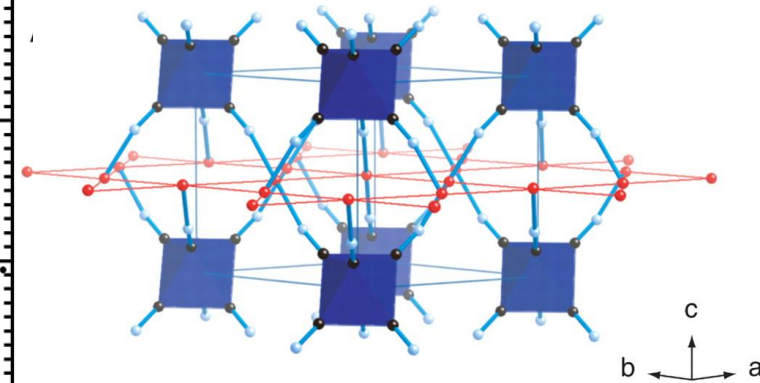
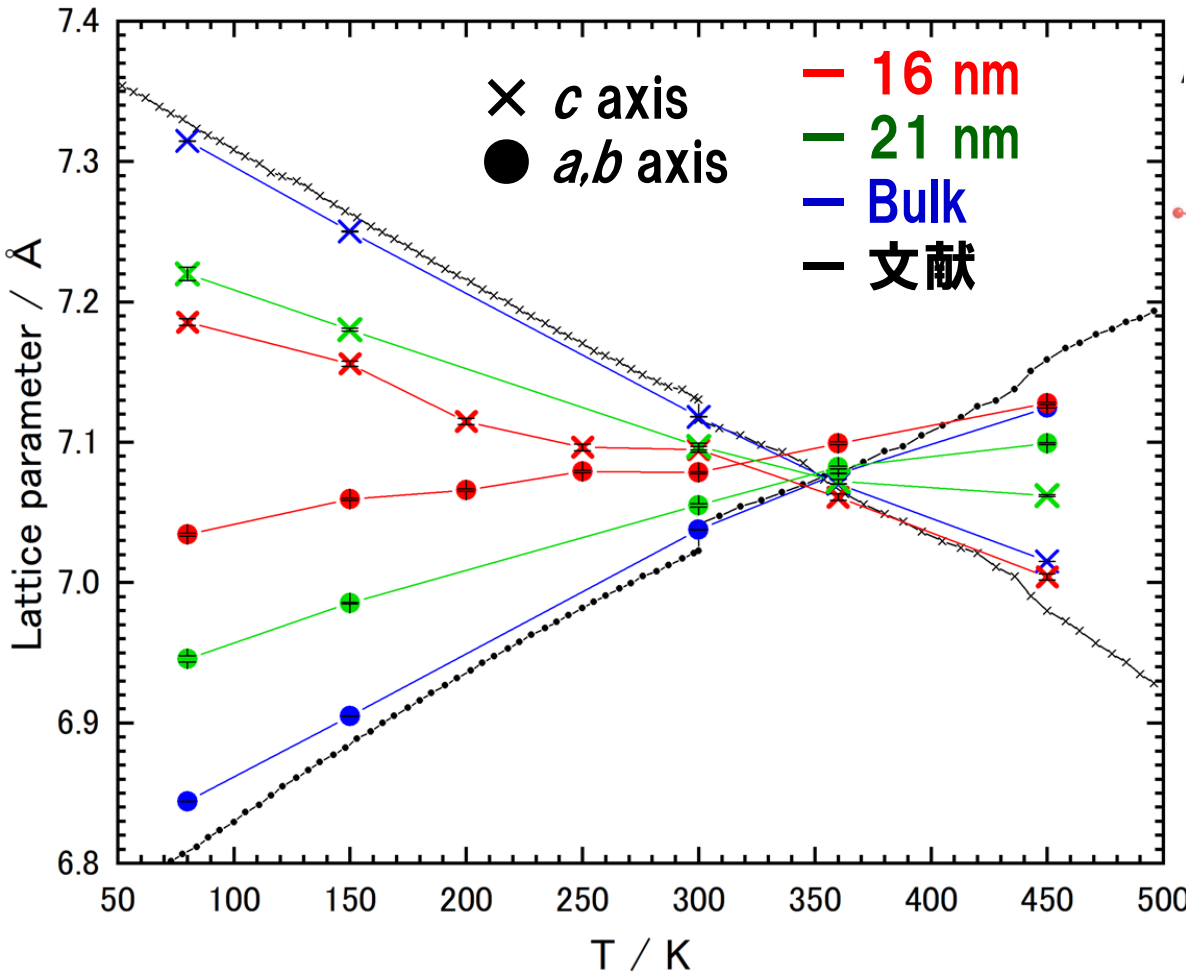
※サイズはXRDの線幅から算出

XRD測定による熱膨張係数の評価



$\lambda = 0.70926 \text{ \AA}, \text{ MoK}\alpha_1$

温度に対する格子定数変化

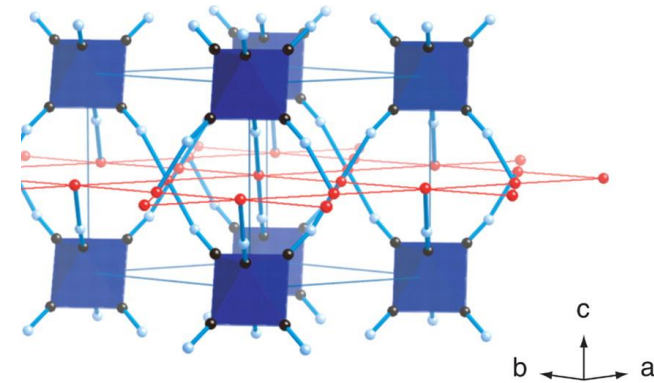
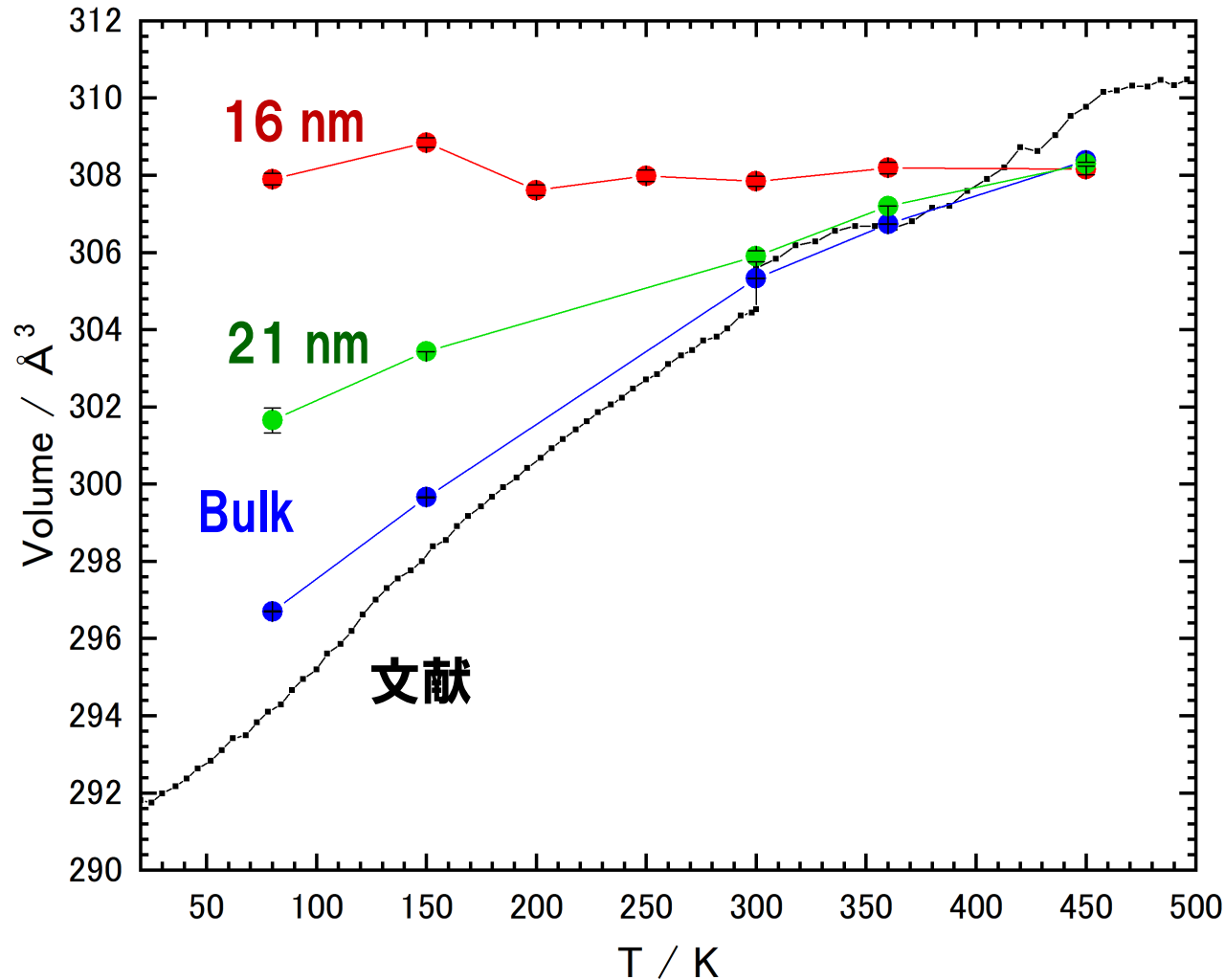


	α_a / 10^{-6} K^{-1}	α_c / 10^{-6} K^{-1}
16 nm	29	-62
21 nm	71	-76
Bulk	130	-120
文献	130~150	-120~-130

A.L. Goodwin et al, *Science*, **319**, 794 (2008)

文献（結晶子サイズの言及なし） 13

温度に対する体積変化



熱膨張係数 $\alpha_v / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
16 nm	~ 0
21 nm	~ 63
Bulk	~ 130
文献	~ 170

A.L. Goodwin et al, *Science*, **319**, 794 (2008)

文献（結晶子サイズの言及なし） 14

新技術の特徴・従来技術に対する優位点

【新技術の特徴】

- ・ 既存物質の組み合わせでなく、ゼロ熱膨張物質の実現を開発指針とする
- ・ 物質のナノスケール化により熱膨張係数を制御
→ゼロ熱膨張達成への新アプローチ

【従来技術に対する優位性】

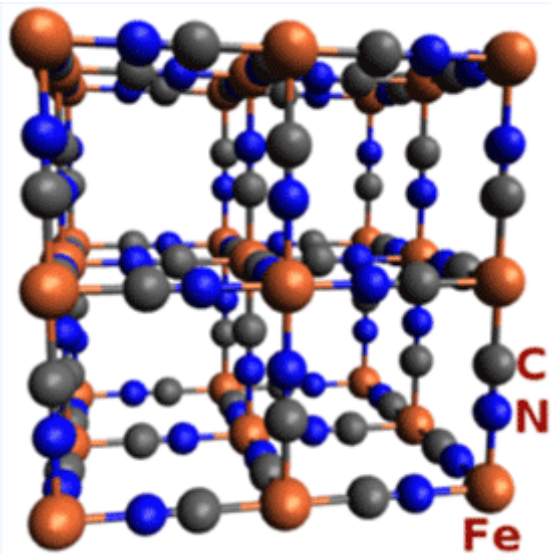
- ・ 異種材料の混合により熱膨張係数のすり合わせが不要
- ・ 異種物質で課題となる相分離を回避

新技術で使用した物質の特徴

プルシアンブルー類似体（シアノ架橋錯体）

- ・ プルシアンブルーは古くから知られるありふれた物質
- ・ 原材料物質は容易に手に入る（市販物質）
- ・ 合成が容易（水溶液合成）

→大量合成が可能



想定される用途

熱膨張が性能に大きく影響する材料

- 半導体パッケージ（異種材料の接合を含む）
- 光通信に用いられる精密光学機器
- 大型天体望遠鏡
- 半導体製造装置

異種材料との混合により機能性を付加できる可能性

開発の経緯と企業への期待

【開発の経緯】

- 2009年 ナノサイズ効果に着目した研究の開始
- 2020年4月 本発明研究を学生の修論テーマとして開始
- 2022年3月 学生による修士論文発表
- 2023年8月 特許出願
- 2023年9月 学会発表

※現時点で共同研究等の産学連携はなし

【企業への期待】

- ・研究者が思いつかないような用途を提案いただくことで、新たな使い道がうまれる可能性
- ・積極的に使用したい物質・もしくは避けたい物質や元素の提案

本技術に対する知的財産権

発明の名称：

**体積変化を制御可能なナノスケール
金属錯体及びその製造方法**

出願番号　　： 特願2023-139202

出願日　　： 2023年8月29日

出願人　　： 公立大学法人大阪

発明者　　： 牧浦理恵　他学生2名

問い合わせ先

大阪公立大学

学術研究推進本部URAセンター 井端雅一

TEL 072-254-9128

FAX 072-254-7475

e-mail gr-knky-uracenter@omu.ac.jp