

## In-situ XAFS によるタングステン酸ジルコニウムの局所構造解析 Local Structural Analysis of Zirconium Tungstate by In-situ XAFS

李 美希<sup>a</sup>, 西堀 麻衣子<sup>b</sup>, 二宮 翔<sup>b</sup>, 大須賀 遼太<sup>b</sup>, 坂本 堯則<sup>a</sup>  
Mihee Lee<sup>a</sup>, Maiko Nishibori<sup>b</sup>, Kakeru Ninomiya<sup>b</sup>, Ryota Osuga<sup>b</sup>, Takanori Sakamoto<sup>a</sup>

<sup>a</sup>JX 金属株式会社, <sup>b</sup>東北大学

<sup>a</sup>JX Nippon Mining & Metals Corporation, <sup>b</sup>Tohoku University

複合酸化物  $ZrW_2O_8$  は、温度上昇により体積収縮する負熱膨張特性を有する。本研究では、 $ZrW_2O_8$  の局所構造の温度変化を詳細に観察するために Zr K 吸収端、 $W L_1$  吸収端のピーク解析を実施した。 $W L_1$  吸収端は、昇温に伴い pre-edge ピーク強度が変化しているが、white-line のピークの顕著な強度変化は見られない。このことから、昇温により対称性が変化するものの、電子状態の変化は小さい可能性が示唆された。一方、Zr K 吸収端ではピーク強度の変化とピークシフトが見られており、昇温に伴い Zr は価数変化していると考えられる。

キーワード： XAFS, 負熱膨張材

### 背景と研究目的：

複合酸化物  $ZrW_2O_8$  は、温度上昇により体積収縮する負熱膨張特性を有する。特定の温度域のみで負熱膨張を示す相転移型と異なり、広範囲な温度域で負熱膨張性を示す。 $ZrW_2O_8$  は比較的疎なフレームワーク構造を有するため、加熱による原子振動(回転)によりカチオン間の原子間距離が縮むことで結晶構造を保ったまま格子が等方的に縮むとされている[1]。高温 XRD 測定や Thermomechanical Analysis (TMA), Thermodilatometry (TDL)測定により負熱膨張特性を示すことは確認されているが、収縮に寄与していると考えられるカチオン間距離の収縮などの局所構造についての研究は少なく、局所構造とその温度変化については明確になっていない。類似の結晶構造や電子構造を有する他組成系において、より軽量・安価な負熱膨張材の可能性を探るうえでも、上記のメカニズムを理解することは重要な課題である。そこで本研究では、高温下での in-situ XAFS 測定により負熱膨張材  $ZrW_2O_8$  の局所構造の温度変化を詳細に観察することで、負熱膨張特性発現のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

### 実験：

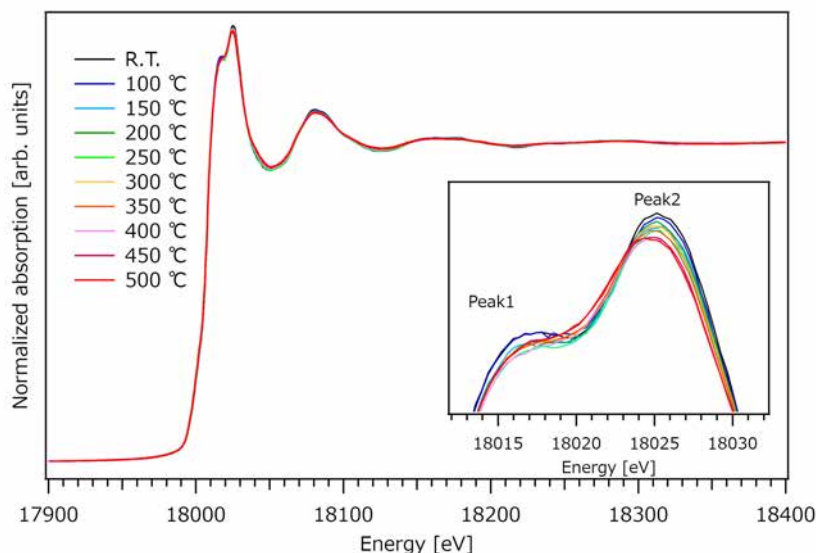
測定サンプルは固相反応により合成した  $ZrW_2O_8$  粉を使用した。サンプルは XRD 測定により合成率 96.9 vol%であることを確認した。また、TMA 測定により負熱膨張特性を示すことを確認した。実験は BL14B2 ビームラインで Si (311)分光結晶面を用い、Zr K、 $W L_1$  吸収端での XAFS 測定を行った。石英製加熱セルを用いて室温から 500 °Cまで 10 °C/min で昇温し、高温下での in-situ 測定を行った。スペクトルは透過法、クイックスキャンにより収集した。

### 結果および考察：

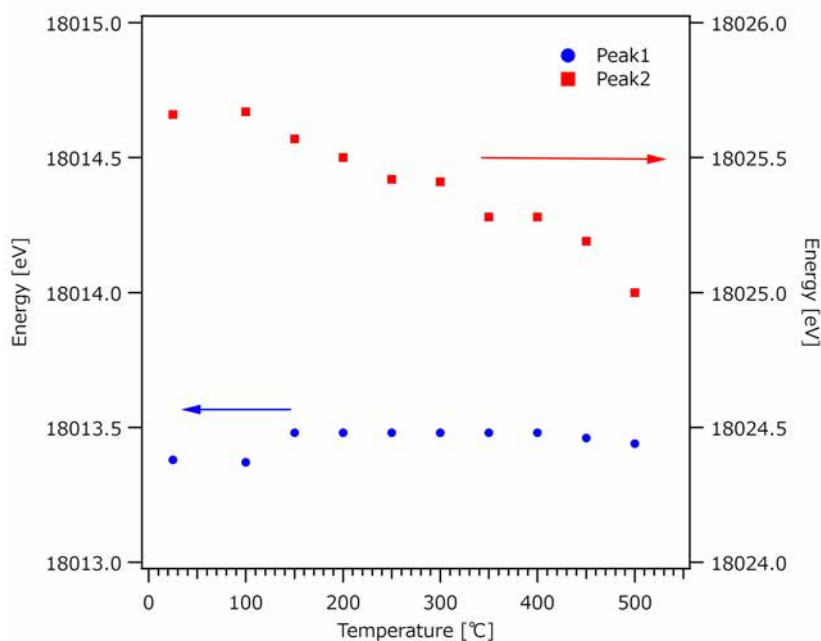
Fig. 1 に Zr K 吸収端 XANES スペクトルの温度変化を示した。white-line は2つのピークに分離しており、温度上昇に伴いピーク強度とピーク分離幅 ( $\Delta E$ ) が変化している。Fig. 2 は white-line の Peak1 と Peak2 のピーク位置の温度依存性である。温度上昇に伴い  $\Delta E$  は小さくなり、この変化は主にメインピーク (Peak2) の低エネルギー側へのシフトによるものであることがわかる。このことから、温度変化により Zr の価数が変化していることが明らかになった。

Fig. 3 に  $W L_1$  吸収端の XANES スペクトルの温度変化を示した。pre-edge ピーク強度は昇温に伴い変化しているが、white-line のピークの顕著な強度変化やピークシフトは見られない。このことから、昇温により対称性が変化するものの、電子状態の変化は小さい可能性が示唆された。Fig. 4 に  $W L_1$  吸収端 pre-edge ピーク強度の温度依存性をプロットした。 $ZrW_2O_8$  は 150 °C付近で  $\alpha$  相から  $\beta$  相への構造相転移により対称性が高くなる。事前の TMA 測定においても 150 °C付近での相転移に伴う収縮を確認している。Fig. 4 では 250 °Cから 300 °Cにかけて pre-edge ピーク強度が

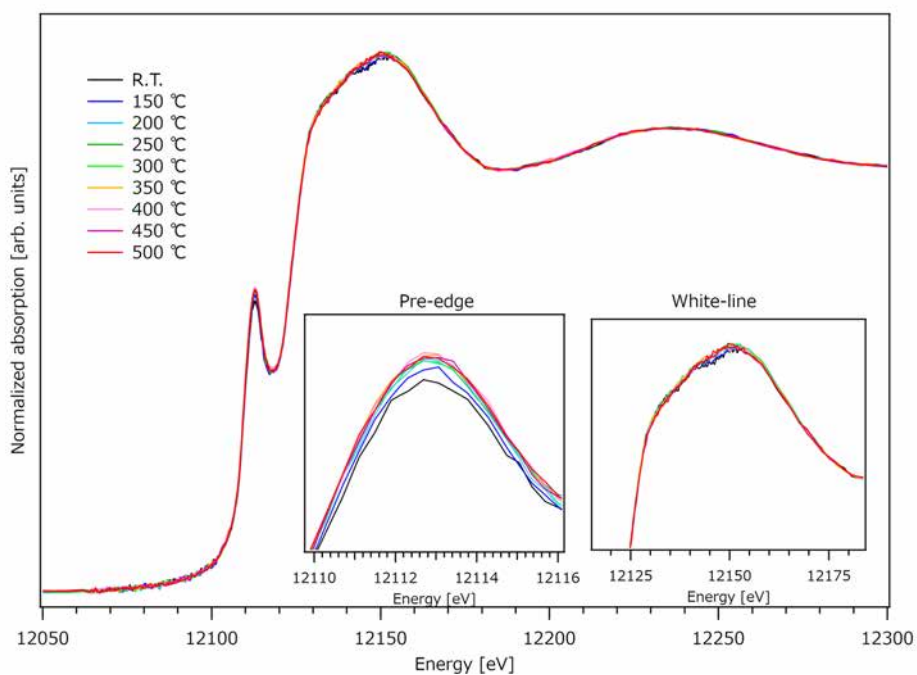
低下していることから、この温度域で対称性が上がっていることを示しており、相転移したものと推定できる。なお、In-situ XAFS 測定での測温は雰囲気温度を測定しており、実際の測定サンプルとの温度差があったこと、雰囲気温度が設定温度に到達してからサンプル温度が目標温度に到達するまでに時間差があったことが、TMA 測定と XAFS 測定で相転移温度に乖離があった要因であると考えられる。構造相転移前の温度では、温度上昇による収縮に伴う対称性の乱れのために pre-edge ピーク強度が大きくなり、相転移温度で対称性向上を示す pre-edge ピーク強度の低下が見られ、それ以上の温度ではさらなる熱収縮により対称性が低くなっていることが確認された。WL<sub>1</sub> 吸収端に比べて Zr K 吸収端でのピークシフトが大きいことから、Zr-O ボンドは W-O ボンドよりソフトな結合であることが示唆された。



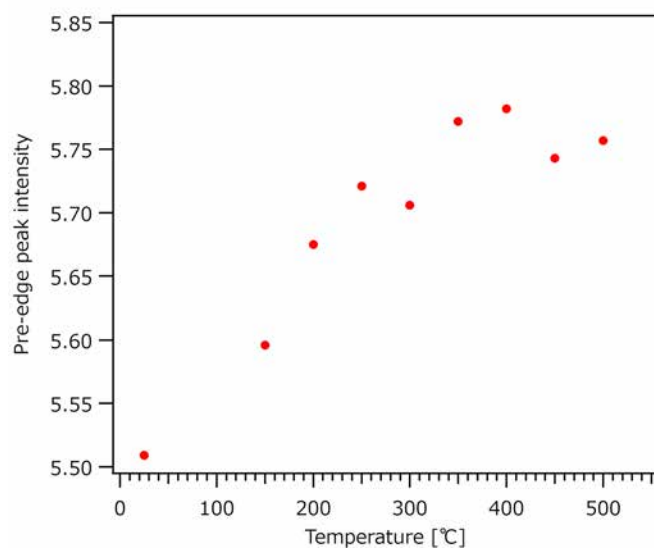
**Fig.1 Zr K edge in-situ XAFS spectra of zirconium tungstate. The insert presents the enlarged plot of white-line peak**



**Fig. 2 Temperature dependence of peak shift in Zr K edge**



**Fig. 3 W L<sub>1</sub> edge in-situ XAFS spectra of zirconium tungstate.**  
**The insert presents the enlarged plot of pre-edge and white-line peaks**



**Fig. 4 Temperature dependence of W L<sub>1</sub> pre-edge peak intensity**

参考文献：

[1] J. S. O. Evans, T. A. Mary, T. Vogt, M. A. Subramanian, A. W. Sleight, *Chem. Mater.* **8**, 2809-2823 (1996).