2026 年 6 月 1 日
NIMS

硬い酸化物が大きく膨張する新現象を発見

～結晶の基本骨格と化学組成を保ったまま、原子の並び方が変わることで「戻らない巨大膨張」を実現～

NIMS（物質・材料研究機構）は、高圧合成で作られた硬い無機酸化物 $Ba_4Ru_3O_{12}$ を加熱すると、体積が約 4.4%増加し、その膨張が冷却後も元に戻らない熱応答現象を発見しました。通常、このような大きな体積変化は、結晶構造の大きな変化や化学反応を伴い、材料の性質を変化させます。しかし本研究では、結晶の基本骨格、すなわち結晶構造の対称性と化学組成を保ったまま、結晶内部の原子配置が変わることで、「戻らない巨大膨張」が起こることを明らかにしました。本成果は、酸化物材料における新しい熱応答メカニズムを示すものであり、高温環境で使われるセラミックス材料や、熱による変形・応力を制御する材料の新たな設計指針につながることが期待されます。

研究成果の概要

■従来の課題：硬く安定な酸化物では、大きな熱応答を起こしにくかった

複数の材料を組み合わせた部品では、材料ごとの熱膨張の違いから内部に熱応力が生じ、これがひび割れや接合不良、性能劣化の原因となります。そのため、性能の変化を伴わずに、材料の体積変化を自在に制御・固定化し、内部応力を用途に応じて制御することが重要です。しかし、無機酸化物やセラミックスは、熱による体積変化が小さく、通常は冷却すると元に戻ってしまいます。また、大きな体積変化が起こる場合、多くは結晶構造の大きな変化や化学反応を伴い、材料の性質が変化します。そのため、結晶構造の基本骨格や化学組成を保ったまま、大きな不可逆熱応答を示す無機材料の実現が求められていました。

■成果のポイント：内部の原子配置の変化で、酸化物が大きく膨張することを発見

NIMS は、高圧合成によって得られたルテニウム酸バリウム（$Ba_4Ru_3O_{12}$）が、加熱によって体積を約 4.4%増加させ、冷却後も膨張した状態を保つことを発見しました。これは、通常の熱膨張とは異なる「戻らない膨張」現象です（図 1）。

放射光 X 線回折による精密構造解析などの結果、この膨張は、分解や酸化還元反応、電子状態・磁気状態の変化ではなく、結晶内部にあるルテニウム原子の配置変化によって起こることが分かりました。結晶構造の対称性と化学組成を保ったまま、大きな不可逆膨張が生じる点が本成果の特徴です。

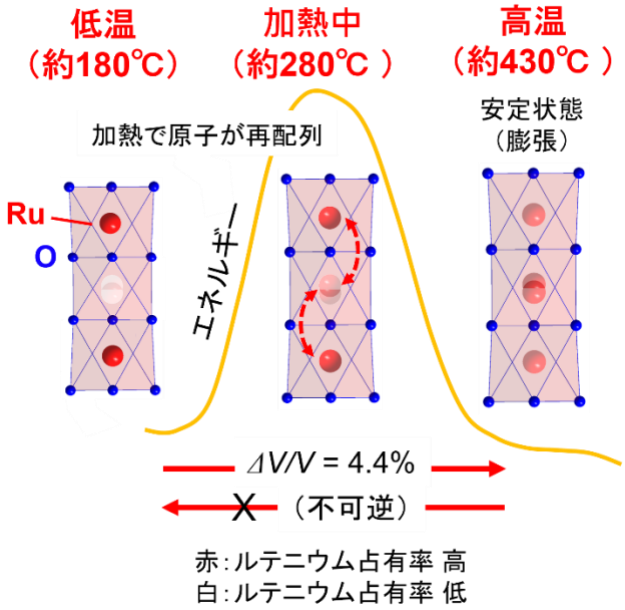

図 1 ：加熱によりルテニウム原子の配置が変わり、結晶の基本骨格を保ったまま体積が増加する模式図。左から右へ、加熱に伴う変化を示す。赤いほど、ルテニウム原子がその位置を占める割合が高いことを示す。冷却後も体積は元に戻らず、膨張した状態が保たれる。なお、格子サイズの変化は視認性のため実際より強調して示している。

■将来展望

今後は、この現象が起こる条件を明らかにし、膨張の大きさや発生温度を制御する方法を探ります。さらに、同じ考え方をさまざまな酸化

物材料に広げることで、温度変化に応じた体積変化を設計できる材料の開発を目指します。

将来的には、電子デバイスやパワーデバイスで問題となる熱応力を抑え、部品の信頼性や寿命を高める材料への応用が期待されます。

■その他

- 本研究は、NIMS ナノアーキテクトニクス材料研究センター 量子物質創製グループのリ・ズジュン大学院生、ユアン・ホンボ大学院生、アレクセイ・A・ベリク主席研究員、辻本吉廣主幹研究員、山浦一成グループリーダー、および NIMS 磁性・スピントロニクス材料研究センター 磁性理論グループの只野央将グループリーダーによる研究チームによって行われました。
- 本研究は、日本学術振興会 科学研究費助成事業（課題番号：JP25K01657、JP25K01507）の支援を受けて実施されました。
- 本研究成果は、2026 年 5 月 20 日に米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society 」オンライン版に掲載されました。

研究の背景

電子機器やパワーデバイスでは、動作中に発生する熱や周囲の温度変化によって、材料が膨張・収縮します。異なる材料を組み合わせた部品では、材料ごとの膨張のしやすさが違うため、内部に応力（熱応力[1]）が生じます。これが、ひび割れや接合不良、性能劣化、寿命低下の原因になります。そのため、温度変化に対する材料の応答を制御することは、デバイスの信頼性を高めるうえで重要です。

ここで重要なのは、単に材料を「膨張しにくくする」ことだけではありません。用途によっては、あらかじめ材料の体積や内部応力を調整しておくことで、使用中に生じる熱応力を打ち消したり、異なる材料どうしの膨張差を補償したりできる可能性があります。つまり、温度変化による体積変化を設計どおりに起こし、その状態を必要に応じて保持できる材料があれば、熱応力を制御する新しい方法につながります。

有機材料やポリマーは柔らかく、大きく変形できますが、高温では軟化や劣化が起こりやすく、高温環境で熱膨張や内部応力を安定に制御する材料としては使える範囲が限られます。一方、無機酸化物[2]やセラミックス[3]は高温でも安定で、機械的にも強い材料です。しかし、熱による体積変化は小さく、冷却すると元に戻るのが一般的です。そのため、熱処理によって材料の体積や内部応力を意図的に変え、その状態を冷却後も保持することは困難でした。

また、酸化物で大きな体積変化が起こる場合、多くは結晶構造そのものが変わる相転移や、酸素の出入りなどを伴う化学反応によって起こります。このような場合、材料の性質や組成も大きく変わるため、体積や内部応力を精密に制御することは容易ではありません。これに対して、結晶構造の基本骨格や対称性、化学組成を保ったまま、熱処理で体積を変え、その状態を冷却後も保持できれば、材料の形状や内部応力を後から調整する新しい方法につながります。こうした理由から、結晶構造の基本骨格や化学組成を大きく変えずに、大きな体積変化を起こし、その状態を冷却後も保持できる無機材料の開発が求められてきました。

研究内容と成果

NIMS は、高圧合成[4]で得られた無機酸化物 $Ba_4Ru_3O_{12}$ において、加熱により体積が約 4.4%増加し、冷却後も元に戻らない不可逆膨張[5]を発見しました。この体積変化は約 180℃から 380℃の温度範囲で起こり、通常の無機酸化物の熱膨張と比べて非常に大きいものです（図２）。

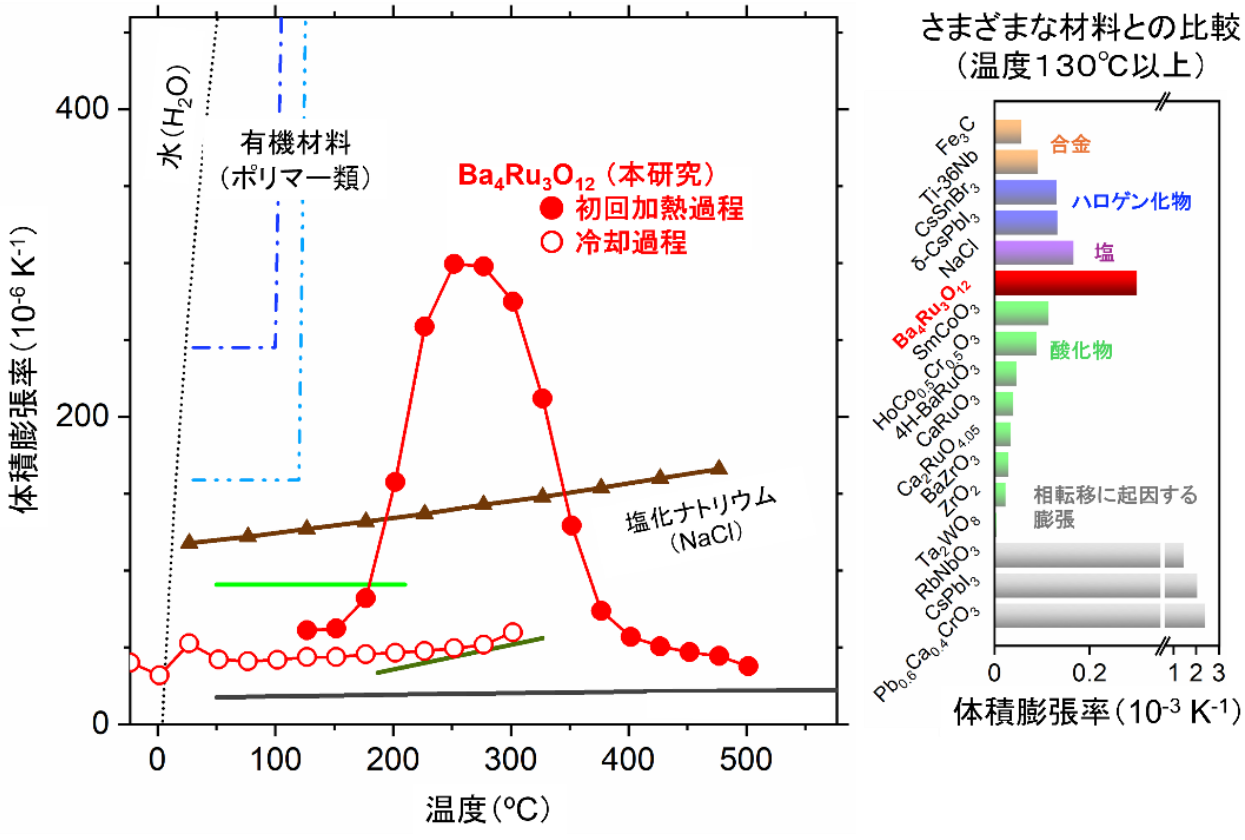

図 2：$Ba_4Ru_3O_{12}$ の体積膨張率と代表的な材料との比較。$Ba_4Ru_3O_{12}$ は加熱時に約 180～380℃で従来の酸化物を大きく上回る体積膨張率を示し、冷却後も膨張した状態を保持する。

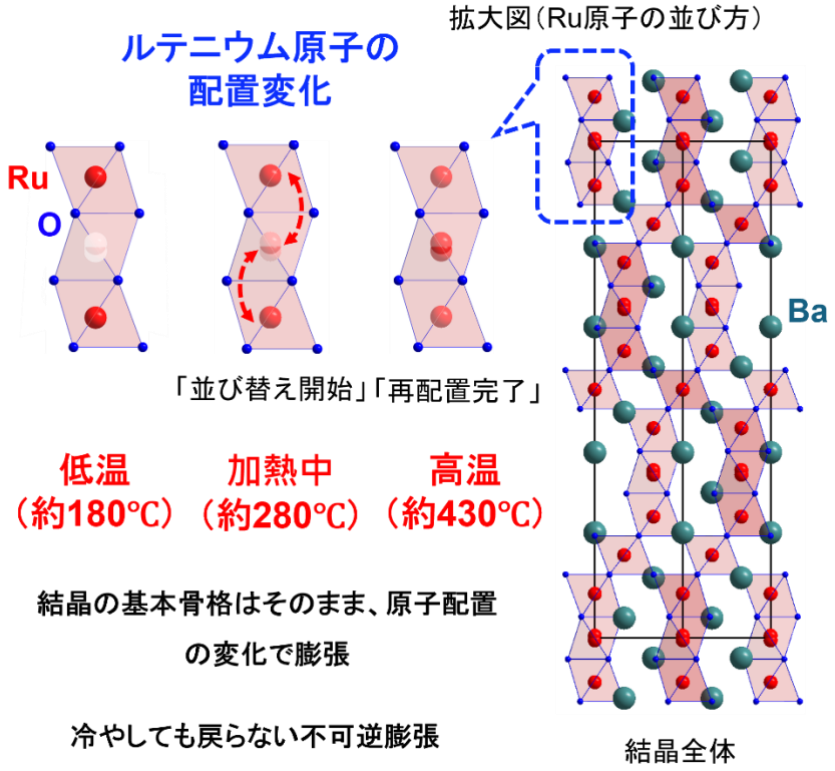

図 3：加熱によりルテニウム（Ru）原子（図中の赤丸）の配置が変化し、不可逆膨張が生じる様子を示した模式図。高圧下で閉じ込められた原子配置が、加熱によってより安定な配置へ変化し、結晶の基本骨格を保ったまま体積が増加する。結晶全体図の色の濃淡は模式的な表現であり、結晶学的な違いを示すものではありません。

研究チームは、この現象の起源を明らかにするため、放射光 [6] を用いた精密 X 線回折、熱分析、電気抵抗測定、磁化測定、第一原理計算 [7] を含む理論計算を組み合わせて調べました。その結果、この膨張は、結晶構造の大きな変化や化学反応によるものではなく、結晶内部にあるルテニウム原子の配置変化によって生じることが分かりました（図 3）。

$Ba_4Ru_3O_{12}$ の結晶中では、ルテニウム原子が酸素に囲まれた八面体構造をつくり、それらが 3 つ連なった構造単位を形成しています。高圧合成によって得られた試料では、ルテニウム原子の配置が高圧下で安定な状態として閉じ込められており、常圧ではこの状態が準安定状態 [8] として残っていると考えられます。この状態を加熱すると、ルテニウム原子が結晶内部でより安定な配置へと移り変わり、その過程で結晶全体の体積が増加します。一度この配置変化が起こると、冷却しても元の配置には戻りにくいため、膨張した状態が保持されます。

放射光 X 線回折による解析では、加熱前後で結晶構造の対称性は保たれており、膨張に伴う新しい結晶相の出現や明確な相分離は確認されませんでした。また、熱重量測定では大きな質量変化は見られず、酸素の出入りや分解が主な原因ではないことが示されました。さらに、電気抵抗や磁化の測定でも、膨張が起こる温度範囲で電子状態や磁気状態の急激な変化は確認されませんでした。これらの結果から、今回の不可逆膨張は、化学反応や電子・磁気相転移ではなく、結晶内部の原子配置の再配列によるものと考えられます。

第一原理計算からも、ルテニウム原子の配置と格子体積が強く結びついていることが分かりました。高圧下では小さな体積をもつ配置が安定化されますが、常圧では複数の配置が近いエネルギーで存在し、加熱によってより安定な配置へ移ることができます。この計算結果は、高圧合成によって閉じ込められた原子配置が、加熱によって解放されることで大きな膨張が起こる、という実験結果を支持しています。

本研究で見つかった現象は、従来の熱膨張とは異なり、単なる温度上昇に伴う可逆的な膨張ではありません。また、一般的な大きな体積変化のように、結晶構造の大きな変化や化学反応を伴うものでもありません。結晶構造の対称性と化学組成を保ったまま、内部の原子配置が変わることで大きな不可逆膨張が生じる点に、本研究の新しさがあります。

これまで、硬く安定な酸化物では、原子配置が大きく変化しにくく、このような大きな熱応答を引き出すことは難しいと考えられてきました。本研究は、高圧合成によって準安定な原子配置を作り出し、その配置変化を利用することで、硬い無機酸化物でも大きな体積変化を実現できることを示しました。これは、結晶構造の大きな変化や化学反応に頼らず、原子配置を制御して熱応答を設計する新しい材料設計の指針となる成果です。

今後の展開

今後は、この現象がどのような条件で起こるのかを明らかにし、膨張の大きさや発生温度を制御する方法を探ります。さらに、同じ考え方をさまざまな酸化物材料に広げることで、温度変化に応じて体積変化を設計できる材料の開発を目指します。

将来的には、電子デバイスやパワーデバイスで問題となる熱応力を抑え、部品の信頼性や寿命を高める材料への応用が期待されます。また、高温環境で使われるセラミックス材料において、熱変形や熱応力を制御する新しい材料設計への展開も期待されます。

■掲載論文

題目	Giant Lattice Expansion through Structural Frustration Release in a Dense Oxide
著者	Zhijun Li, Hongbo Yuan, Alexei A. Belik, Terumasa Tadano, Yoshihiro Tsujimoto, Kazunari Yamaura
雑誌	Journal of the American Chemical Society
DOI	https://doi.org/10.1021/jacs.6c07579
掲載日	2026 年 5 月 20 日

■用語解説

[1] 熱応力：温度変化によって材料が膨張・収縮するときに生じる力。異なる材料を組み合わせた部品では、ひび割れや接合不良の原因になる。
[2] 無機酸化物：酸素と金属元素などからなる無機材料。セラミックスの一種で、高温でも安定な材料が多い。
[3] セラミックス：金属や有機物とは異なる無機固体材料の総称。耐熱性や耐食性、絶縁性などに優れるものが多い。
[4] 高圧合成：高い圧力をかけて物質を作る方法。通常の条件では得られにくい構造や原子配置を持つ材料を作れる場合がある。
[5] 不可逆膨張：一度膨張すると、温度を下げても元の大きさに戻らない膨張。本研究では、加熱後も体積が大きい状態を保つ。
[6] 放射光：大型実験施設で発生させる非常に強い光。物質内部の原子の並び方を詳しく調べるために使われる。
[7] 第一原理計算：原子や電子の性質をもとに、物質の構造や安定性、性質を計算によって調べる方法。
[8] 準安定状態：最も安定ではないが、一定の条件では保たれる状態。加熱などをきっかけに、より安定な状態へ変化することがある。

本件に関するお問い合わせ先

研究内容について	**NIMS　ナノアーキテクトニクス材料研究センター　グループリーダー** **山浦 一成** E-mail: YAMAURA.Kazunari@nims.go.jp TEL: 029-860-4658 URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/yamaura_kazunari
報道・広報について	**NIMS　国際・広報部門　広報室** 〒305-0047　茨城県つくば市千現 1-2-1 E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

NIMS とは？

NIMS（ニムス）は、物質・材料科学の研究に特化した国立研究開発法人です。
エネルギー、環境、医療、インフラ、モビリティ――私たちの暮らしを支えるあらゆる技術は「物質」と「材料」で成り立っています。
NIMS はそれらの基礎・基盤研究だけでなく、成果の普及とその活用の促進まで総合的に行っています。
社会の発展は常に物質・材料科学の進歩とともにあり、いま、地球規模の環境・資源問題の解決に向けたカギとして、その重要性はいっそう高まっています。
NIMS は「材料で、世界を変える」というビジョンのもと、持続可能で豊かな社会の実現を目指して、世界最先端の研究を続けています。

【NIMS を掴む参考ページ】

NIMS はこんな研究所！　https://www.nims.go.jp/nims/introduction.html
NIMS ビジョン　https://www.nims.go.jp/nims/profile.html#vision