(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年7月20日(20.07.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/136116 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 25/45 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/047939

(22) 国際出願日： 2022年12月26日(26.12.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-004850 2022年1月17日(17.01.2022) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社 (**MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD.**) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎１丁目１１－１ Tokyo (JP). 国立大学法人東京工業大学(**TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY**) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 磯部 敏宏(**ISOBE Toshihiro**); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 上原 綾介(**UEHARA Ryosuke**); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 金田 涼(**KANEDA Ryo**); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).

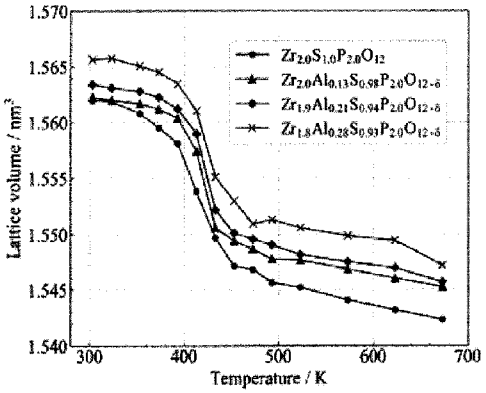
(74) 代理人: 弁理士法人市澤・川田国際特許事務所(**ICHIZAWA, KAWADA & ASSOCIATES**); 〒1070052 東京都港区赤坂２丁目１９番８号 赤坂２丁目アネックス６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,

(54) **Title:** COMPOUND, PRODUCTION METHOD THEREOF, AND COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称： 化合物及びその製造方法、並びに、複合材料

［図1］



(57) **Abstract:** Provided is a novel compound that has a composition different from conventional compounds and exhibits a negative thermal expansion coefficient, preferably, a compound that exhibits an excellent negative thermal expansion coefficient especially in the temperature range of 200-400° C. A compound represented by composition formula (1): $Zr_wM_xS_zP_2O_{12+\delta}$ [wherein: M represents one or more elements selected from Al, Fe, Ga, Y, In, Nb, Bi, Si, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Ge and Lu; $0<w\leq 4$; x is the total amount (atomic ratio) of elements constituting M; $0<x<3$; $0<z\leq 2$; and δ is a value that is determined to satisfy the charge neutrality condition].

WO 2023/136116 A1

［続葉有］

PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：従来とは異なる組成からなる、負の熱膨張率を示す化合物であって、好ましくは、特に２００℃～４００℃の温度領域において優れた負の熱膨張率を示す新たな化合物を提供する。 組成式（１）$ZrwMxSzP2O12+\delta$（式中、Ｍは、Ａｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｇｅ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。０＜ｗ≦４、ｘはＭを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ＜３、０＜ｚ≦２、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物である。

明　細　書

発明の名称 ： 化合物及びその製造方法、並びに、複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、温度が上昇すると体積が小さくなる負の熱膨張率を示す新規化合物及びその製造方法、並びに、該新規化合物を用いた複合材料に関する。

背景技術

[0002] 電子機器や光学機器、燃料電池やセンサなどの精密さが要求される技術分野では、例えば複数の素材を組み合せてデバイスを構成する際、各素材間の熱膨張率差によって、位置ずれ、界面剥離、断線などが生じると、深刻な問題となる場合がある。そのため、熱膨張の制御技術が要求されている。熱膨張制御技術の一つとして、負の熱膨張率を有する材料（「負熱膨張材料」とも称する）を組み合わせて、全体の熱膨張率を制御する技術が注目されている。

[0003] 多くの物質は温度が上昇すると、熱膨張によって体積が増大する。これに対して、温めると逆に体積が小さくなる特性を備えた負熱膨張材料が希に存在する。

但し、負熱膨張材料と言っても、一般的には、ある特定の温度域でのみ負熱膨張を示し、それ以外の温度領域では、正の熱膨張を示す材料がほとんどである。

[0004] 負熱膨張材料としては、例えばβ－ユークリプタイト、タングステン酸ジルコニウム（ZrW_2O_8）、リン酸タングステン酸ジルコニウム（$Zr_2WO_4(PO_4)_2$）、$Zn_xCd_{1-x}(CN)_2$、マンガン窒化物、ビスマス・ニッケル・鉄酸化物等が知られている。

[0005] また、特許文献１には、新たな負熱膨張材料として、$Bi_{1-x}Sb_xNiO_3$（ただし、ｘは０．０２≦ｘ≦０．２０である）が開示されている。

[0006] 特許文献２には、新たな負熱膨張材料として、$Zr_{2-a}M_aS_xP_2O_{12+\delta}$（Ｍは、Ｔｉ、Ｃｅ、Ｓｎ、Ｍｎ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｐｂ、Ｐｄ、Ｃｒから選択さ

れる少なくとも１種であり、ａは０≦ａ＜２であり、ｘは０．４≦ｘ≦１であり、δは電荷中性条件を満たすように定まる値である。）で表されることを特徴とする化合物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１７－４８０７１号公報

特許文献2：ＷＯ２０１９／１６７９２４　Ａ１

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 前記特許文献２に開示された負熱膨張材料は、室温から５００℃の範囲で負の熱膨張率を示し、硫黄の含有量（ｘ）が大きいほど、特に１００～１８０℃において負の熱膨張率を示し、低密度化をも実現できる材料であるため、有用な材料として注目されている。

他方、特定の用途では、特に２００℃～４００℃の温度領域において負の熱膨張率を示す材料が求められている。例えば、電気又は電子部品を接合するのに用いられる半田の融点は１７０～３００℃付近であるため、特に２００℃～４００℃の温度領域において熱膨張率を制御する必要があり、負の熱膨張率を示す材料が求められている。

[0009] そこで本発明は、従来とは異なる組成からなる、負の熱膨張率を示す化合物であって、好ましくは、特に２００℃～４００℃の温度領域において優れた負の熱膨張率を示す新たな化合物を提供せんとするものである。

課題を解決するための手段

[0010] かかる課題解決のため、本発明は、組成式（１）$Zr_wM_xS_zP_2O_{12+\delta}$（式中、Ｍは、Ａｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｇｅ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。０＜ｗ≦４、ｘはＭを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ＜３、０＜ｚ

≦２、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物を提案する。

[0011] 本発明はまた、組成式（２）$Zr_{2-x-y}M_xS_zP_2O_{12+\delta}$（式中、ＭはＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。ｘはＭを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ＜３、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値であり、－２≦ｙ≦１、０＜ｚ≦２、０＜２－ｘ－ｙ＜４、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物を提案する。

[0012] 本発明はまた、組成式（３）$Zr_{2-x-y}M_xS_zP_{2-a}Q_aO_{12+\delta}$（式中、ＭはＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上の元素であり、ＱはＳｉ及びＧｅのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。ｘはＭを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ＜３、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値であり、－２≦ｙ≦１、０＜ｚ≦２、０＜２－ｘ－ｙ＜４、ａはＱを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ａ＜２、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物を提案する。

[0013] 本発明はまた、組成式（４）$Zr_{2-x1-x2-y}M1_{x1}M2_{x2}S_zP_2O_{12+\delta}$（式中、Ｍ１はＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上であり、Ｍ２はＡｌ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｔｉ、Ｃｅ、Ｓｎ、Ｍｎ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｐｂ及びＰｄのうちから選択される１種又は２種以上であって、前記Ｍ１とは異なる元素である。ｘ１はＭ１を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、ｘ２はＭ２を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ１＋ｘ２＜３、０＜ｘ１＜２、０＜ｘ２＜２、ｙ

はＺｒの欠陥量によって決まる値であり、－２≦ｙ≦１、０＜ｚ≦２、０＜２－ｘ１－ｘ２－ｙ＜４、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物を提案する。

[0014] 本発明はまた、組成式（５）$Zr_{2-x1-x2-y}M1_{x1}M2_{x2}S_zP_{2-a}Q_aO_{12+\delta}$（式中、Ｍ１はＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上であり、Ｍ２はＡｌ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｔｉ、Ｃｅ、Ｓｎ、Ｍｎ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｐｂ、Ｐｄ、W及びＭｏのうちから選択される１種又は２種以上であって、前記Ｍ１とは異なる元素であり、Ｑは、Ｓｉ及びＧｅのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。ｘ１はＭ１を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、ｘ２はＭ２を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ１＋ｘ２＜３、０＜ｘ１＜２、０＜ｘ２＜２、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値であり、－２≦ｙ≦１、０＜ｚ≦２、０＜２－ｘ１－ｘ２－ｙ＜４、ａはＱを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ａ＜２、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物を提案する。

発明の効果

[0015] 本発明が提案する化合物、すなわち、上記組成式（１）～（５）で表される化合物はいずれも、負の熱膨張率を示す。よって、正の熱膨張率を示す材料（「正熱膨張材料」と称する）と混合して混合物である複合材料の熱膨張率の制御を行うことができる。

本発明が提案する化合物、すなわち、上記組成式（１）～（５）で表される化合物はいずれも、特に２００℃～４００℃の温度領域において優れた負の熱膨張率を示すことができる。よって、２００℃～４００℃の温度領域における熱膨張率の制御に好適に用いることができる。例えば、正熱膨張材料と混合して得られる複合材料の２００℃～４００℃の温度領域での熱膨張率

の制御を実施することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例１－１～１－３で作製した$Zr_{2-x-y}Al_xS_zP_2O_{12+\delta}$についての、温度と格子定数の関係を示したグラフである。

[図2]実施例２－１～２－３で作製した$Zr_{2-x-y}Y_xS_zP_2O_{12+\delta}$についての、温度と格子定数の関係を示したグラフである。

[図3]実施例３－１で作製した$Zr_{2-x-y}Fe_xS_zP_2O_{12+\delta}$についての、温度と格子定数の関係を示したグラフである。

[図4]実施例４－１～４－２で作製した$Zr_{2-x-y}La_xS_zP_2O_{12+\delta}$についての、温度と格子定数の関係を示したグラフである。

[図5]実施例５－１で作製した$Zr_{2-x-y}Gd_xS_zP_2O_{12+\delta}$についての、温度と格子定数の関係を示したグラフである。

[図6]実施例６－１～６－３で作製した$Zr_{2-x-y}In_xS_zP_2O_{12+\delta}$についての、温度と格子定数の関係を示したグラフである。

[図7]実施例７－１～７－２で作製した$Zr_{2-x-y}Nb_xS_zP_2O_{12+\delta}$についての、温度と格子定数の関係を示したグラフである。

[図8]実施例８－１～８－２で作製した$Zr_{2-x-y}Fe_{x1}Nb_{x2}S_zP_2O_{12+\delta}$についての、温度と格子定数の関係を示したグラフである。

[図9]実施例９－１～９－２で作製した$Zr_{2-x-y}Y_{x1}Nb_{x2}S_zP_2O_{12+\delta}$についての、温度と格子定数の関係を示したグラフである。

[図10]実施例１０－１で作製した$Zr_{2-x-y}Gd_{x1}Nb_{x2}S_zP_2O_{12+\delta}$についての、温度と格子定数の関係を示したグラフである。

[図11]実施例１１－１で作製した$Zr_{2-x-y}Si_xS_zP_2O_{12+\delta}$についての、温度と格子定数の関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 次に、実施の形態例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明が次に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0018] ＜本化合物１＞

本発明の実施形態の一例に係る化合物（「本化合物１」と称する）は、組成式（１）$Zr_wM_xS_zP_2O_{12+\delta}$（式中、Mは、Ａｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｇｅ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。$0<w\leqq4$、ｘはMを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、$0<x<3$、$0<z\leqq2$、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物である。

[0019] 組成式（１）は、本化合物１が、Ｚｒ、M元素、Ｓ、Ｐ及びＯからなる化合物であり、Ｐ（リン）の原子比を「２」で規格化した場合の各元素の原子比が、Ｚｒ：M元素：Ｓ：Ｐ：Ｏ＝ｗ：ｘ：ｚ：２：１２+δであることを示している。

[0020] 組成式（１）におけるMを構成し得る元素としては、Ａｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｇｅ及びＬｕを挙げることができ、これらは、１種又は２種以上の組み合わせとして、組成式（１）のMを構成することができる。

[0021] 本化合物１の組成式（１）において、Ｚｒの量（原子比）を示す「ｗ」は、結晶構造の維持の観点から、$0<w\leqq4$であればよく、中でも１以上或いは３以下、その中でも１．５以上或いは２．２以下であることが可能である。

[0022] 本化合物１の組成式（１）において、M元素の量（原子比）を示す「ｘ」は、Mを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、結晶構造の維持の観点から、$0<x<3$であればよく、中でも０．１以上或いは２以下、その中でも０．２以上或いは０．７以下であることが可能である。

[0023] 本化合物１の組成式（１）において、Ｓ（硫黄）の量（原子比）を示す「ｚ」は、結晶構造の維持の観点から、$0<z\leqq2$であればよく、中でも０．２以上或いは１．５以下、その中でも０．３以上或いは１以下であることが可能である。

[0024] 本化合物１の組成式（１）中において、Ｏ（酸素）の量（原子比）を示す「δ」は、電荷中性条件を満たすように定まる値であり、通常は－２．５０以上１．００以下である。中でも－２．００以上或いは０．５０以下、その中でも－１．５０以上或いは０．００以下、その中でも－１．００以上或いは－０．５０以下、その中でも－１．３３以上或いは－０．８０以下である場合がある。

なお、「電荷中性条件」は完全に中性でなくてもよく、化合物として許容される範囲での酸素欠損や酸素過剰の組成は許容するものとする。

[0025] ＜本化合物２＞

本発明の実施形態の一例に係る化合物（「本化合物２」と称する）は、組成式（２）$Zr_{2-x-y}M_xS_zP_2O_{12+\delta}$（式中、ＭはＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。ｘはＭを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ＜３、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値であり、－２≦ｙ≦１、０＜ｚ≦２、０＜２－ｘ－ｙ＜４、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物である。

[0026] 組成式（２）は、組成式（１）で示される本化合物１に関し、「$Zr_2S_zP_2O_{12+\delta}$」のジルコニウムのサイトの一部をＭ元素が置換していると推定される組成を示しており、Ｐ（リン）の原子比を「２」で規格化した場合の各元素の原子比を示した組成式である。

Ｍの量が増加するとＺｒの値が減少する傾向がみられる点から、ジルコニウムのサイトの一部をＭ元素が置換していると推定することができる。この点は、本化合物２及び３のＭ元素、並びに、本化合物３及び４のＭ１元素及びＭ２元素についても同様である。

[0027] 組成式（２）におけるＭを構成し得る元素としては、３価のＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ，Ｌａ、Ｇｄ、その他の希土類元素を挙げることができる。その他の希土類元素としては、Ｐｒ，Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｔｂ，Ｄｙ，Ｈｏ

，Ｅｒ，Ｔｍ，Ｙｂ及びＬｕを挙げることができる。

Ｍを構成し得る元素としては、そのほかに、４価のＳｉ、Ｇｅ、５価のＮｂ、Ｂｉを挙げることができる。

これらは、１種又は２種以上の組み合わせとして、組成式（２）のＭを構成することができる。

[0028] なお、Ｍ元素として各種元素について試験した結果、例えばＣｅについては、ジルコニウムのサイトの一部を置換させることができないことを確認している。

[0029] 本化合物２の組成式（２）において、Ｚｒの量（原子比）を示す「２－ｘ－ｙ」は、結晶構造の維持の観点から、０＜２－ｘ－ｙ＜４であればよく、中でも１以上或いは３以下、その中でも１．５以上或いは２．２以下であることができる。

[0030] 本化合物２の化学量論組成は、Ｚｒ：Ｓ：Ｐ＝２：１：２であるが、実際にＩＣＰなどで組成分析してみると、当該組成比から組成がズレるため、Ｐのモル比を２で規格化した場合の組成ズレをｙで補償した。すなわち、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値である。例えば、Ｚｒが過剰又はＰが欠損している場合、ｙはマイナスとなり、Ｚｒが欠損又はＰが過剰な場合、ｙはプラスの値となる。

「ｙ」は、－２≦ｙ≦１であるのが好ましく、中でも－１以上、その中でも－０．５以上或いは０．５以下、その中でも－０．３以上或いは０．３以下、その中でも－０．１以上或いは０．１以下であるのがさらに好ましい。

[0031] 本化合物２の組成式（２）中、「ｘ」は、Ｍを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ＜３であることが好ましく、中でも０．１以上或いは２以下、その中でも０．２以上或いは１以下、その中でも０．３以上或いは０．７以下であるのがさらに好ましい。

[0032] 本化合物２の組成式（２）中、Ｓ（硫黄）の量（原子比）を示す「ｚ」は、０＜ｚ≦２であるのが好ましく、中でも０．１以上或いは１．５以下、中でも０．２以上或いは１．２以下、その中でも０．３以上或いは１以下であ

るのがさらに好ましい。

[0033] 本化合物２の組成式（２）中の「δ」の意味及び取りうる範囲は、上記組成式（１）と同様である。

[0034] ＜本化合物３＞

本発明の実施形態の他の一例に係る化合物（「本化合物３」と称する）は、組成式（３）$Zr_{2-x-y}M_xS_zP_{2-a}Q_aO_{12+\delta}$（式中、ＭはＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上の元素であり、ＱはＳｉ及びＧｅのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。ｘはＭを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ＜３、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値であり、－２≦ｙ≦１、０＜ｚ≦２、０＜２－ｘ－ｙ＜４、ａはＱを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ａ＜２、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物である。

[0035] 組成式（３）は、組成式（１）で示される本化合物１に関し、「$Zr_2S_zP_2O_{12+\delta}$」のジルコニウムのサイトの一部をＭ元素が置換し、リンのサイトの一部をＱ元素が置換していると推定される組成を示しており、Ｐ（リン）の原子比を「２」で規格化した場合の各元素の原子比を示した組成式である。

[0036] 組成式（３）におけるＭは、上述のように、ジルコニウムのサイトの一部を置換していると推定される元素Ｍであり、Ｍを構成し得る元素は、上記組成式（２）のＭを構成し得る元素と同様である。

[0037] 組成式（３）において、Ｑを構成し得る元素は、Ｓｉ及びＧｅのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。これら、Ｓｉ及びＧｅは、ジルコニウムのサイトの一部を置換するとともに、リンのサイトの一部を置換する場合も想定することができる。

Ｐを２で規格化した場合、Ｚｒが２より大きくなることから、Ｐが欠損していると考えられる点から、リンのサイトの一部を、ＳｉやＧｅが置換して

いると推定することができる。この点は、本化合物５についても同様である。

[0038] 本化合物３の組成式（３）における、「ｘ」、「ｙ」、「２－ｘ－ｙ」、「ｚ」及び「δ」それぞれの意味及び数値範囲は、上記組成式（２）と同様である。

[0039] 組成式（３）において、Ｑの量（原子比）を示す「ａ」は、Ｑを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ａ＜２であることが好ましく、中でも０．１以上或いは１以下、その中でも０．２以上或いは０．５以下、その中でも０．３以下であるのがさらに好ましい。

[0040] ＜本化合物４＞

本発明の実施形態のさらに他の一例に係る化合物（「本化合物４」と称する）は、組成式（４）$Zr_{2-x1-x2-y}M1_{x1}M2_{x2}S_zP_2O_{12+\delta}$（式中、Ｍ１はＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上であり、Ｍ２はＡｌ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｔｉ、Ｃｅ、Ｓｎ、Ｍｎ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｐｂ及びＰｄのうちから選択される１種又は２種以上であって、前記Ｍ１とは異なる元素である。ｘ１はＭ１を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、ｘ２はＭ２を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ１＋ｘ２＜３、０＜ｘ１＜２、０＜ｘ２＜２、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値であり、－２≦ｙ≦１、０＜ｚ≦２、０＜２－ｘ１－ｘ２－ｙ＜４、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物である。

[0041] 組成式（４）は、組成式（１）で示される本化合物１に関し、「$Zr_2S_zP_2O_{12+\delta}$」のジルコニウムのサイトの一部をＭ１元素及びＭ２元素が置換していると推定される組成を示しており、Ｐ（リン）の原子比を「２」で規格化した場合の各元素の原子比を示した組成式である。

[0042] 組成式（４）において、Ｍ１を構成し得る元素は、上記組成式（２）のＭを構成し得る元素と同様である。

組成式（４）において、Ｍ２を構成し得る元素としては、Ａｌ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｔｉ、Ｃｅ、Ｓｎ、Ｍｎ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｐｂ及びＰｄのうちから選択される１種又は２種以上であって、前記Ｍ１とは異なる元素を挙げることができる。

[0043] 本化合物４の組成式（４）において、Ｚｒの量（原子比）を示す「２－ｘ１－ｘ２－ｙ」は、結晶構造の維持の観点から、０＜２－ｘ１－ｘ２－ｙ＜４であればよく、中でも３以下、その中でも０．１以上或いは２以下、その中でも０．２以上或いは１以下、その中でも０．３以上或いは０．７以下であることができる。

[0044] 本化合物４の組成式（４）中、「ｘ１」は、Ｍ１を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、「ｘ２」は、Ｍ２を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ１＋ｘ２＜３において、０＜ｘ１＜２であることが好ましく、中でも０．１以上或いは１以下、その中でも０．２以上或いは０．７５以下、その中でも０．３以上或いは０．５以下であるのがさらに好ましい。また、０＜ｘ２＜２であることが好ましく、中でも０．１以上或いは１以下、その中でも０．２以上或いは０．８以下、その中でも０．３以上或いは０．７以下であるのがさらに好ましい。

[0045] なお、Ｍ１とＭ２の量は、同量すなわちｘ１＝ｘ２であっても、異なっていてもよい。

但し、電気的中性の維持の観点から、｜ｘ１－ｘ２｜≦０．３であるのが好ましい。

[0046] 組成式（４）における、「ｙ」、「ｚ」及び「δ」それぞれの意味及び数値範囲は、上記組成式（２）と同様である。

[0047] ＜本化合物５＞

本発明の実施形態のさらに他の一例に係る化合物（「本化合物５」と称す

る）は、組成式（５）$Zr_{2-x1-x2-y}M1_{x1}M2_{x2}S_zP_{2-a}Q_aO_{12+\delta}$（式中、Ｍ１はＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上であり、Ｍ２はＡｌ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｔｉ、Ｃｅ、Ｓｎ、Ｍｎ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｐｂ、Ｐｄ、Ｗ及びＭｏのうちから選択される１種又は２種以上であって、前記Ｍ１とは異なる元素であり、Ｑは、Ｓｉ及びＧｅのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。ｘ１はＭ１を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、ｘ２はＭ２を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ１＋ｘ２＜３、０＜ｘ１＜２、０＜ｘ２＜２、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値であり、－２≦ｙ≦１、０＜ｚ≦２、０＜２－ｘ１－ｘ２－ｙ＜４、ａはＱを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ａ＜２、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物である。

[0048] 組成式（５）は、組成式（１）で示される本化合物１に関し、「$Zr_2S_zP_2O_{12+\delta}$」のジルコニウムのサイトの一部をＭ１元素及びＭ２元素が置換しており、リンのサイトの一部をＱ元素が置換していると推定される組成を示しており、Ｐ（リン）の原子比を「２」で規格化した場合の各元素の原子比を示した組成式である。

[0049] 組成式（５）における、Ｍ１を構成し得る元素、Ｍ２を構成し得る元素は、上記組成式（４）における、Ｍ１を構成し得る元素、Ｍ２を構成し得る元素と同様である。

組成式（５）における、Ｑを構成し得る元素は、上記組成式（３）における、Ｑを構成し得る元素と同様である。

[0050] 組成式（５）における、「ｘ１」、「ｘ２」、「ｘ１＋ｘ２」及び「２－ｘ１－ｘ２－ｙ」の意味及び数値範囲は、組成式（４）と同様である。

[0051] 組成式（５）における、「ａ」の意味及び数値範囲は、組成式（３）と同

様である。

[0052] 組成式（５）における、「ｙ」、「ｚ」及び「δ」それぞれの意味及び数値範囲は、上記組成式（２）と同様である。

[0053] なお、本化合物１～５において、酸素を除く各元素量、すなわち、Ｚｒ、Ｍ、Ｓ、Ｐ及びＱの量は、全量溶解してＩＣＰ－ＯＥＳにより測定することができる。

酸素量の厳密な測定は困難であることから、酸素を除く元素の化学比から電気的中性として推定される組成比を用いるものとする。

[0054] ＜結晶相＞

本化合物１、２、３、４及び５に存在する結晶相としては、α－$Zr_2SP_2O_{12}$相（ＩＣＤＤカード番号：０４－０１７－０９３７又は／及びＩＣＤＤカード番号：００－０３８－０４８９）を挙げることができ、この結晶が主相であること、すなわち、本化合物１、２、３、４及び５をＸ線回折法(ＸＲＤ、Ｃｕ線源)で分析して得られるＸ線回折パターンにおいて、この結晶に由来するピーク強度が最も高いことが好ましい。つまり、一部に他の結晶相が含まれていてもよい。例えば、α相（α－$Zr_2SP_2O_{12}$）以外に、β相（β－$Zr_2SP_2O_{12}$（ＩＣＤＤカード：０４－００７－８０１９））が一部に含まれていてもよい。

[0055] なお、下記実施例では、格子定数を求めるため、単相のものを作製した。しかし、本化合物１、２、３、４及び５は、工業的に利用するものであるから、その目的に応じて、多相であっても、不純物を含んでいてもよい。

[0056] ＜負の熱膨張率＞

本化合物１、２、３、４及び５は、負の熱膨張率を示す。例えば室温（３０℃）～１００℃の温度領域、室温（３０℃）～２００℃の温度領域、室温（３０℃）～３００℃の温度領域、室温（３０℃）～４００℃の温度領域などにおいて負の熱膨張率を示す。

[0057] 中でも、本化合物１、２、３、４及び５は、２００℃～４００℃の温度領域において、顕著に優れた負の熱膨張率を示すことが特徴である。具体的に

は、２００℃～４００℃に加熱した際、４００℃の体積は、２００℃の体積に対して０．１％～０．５％収縮することができる。

中でも、本化合物１、２、３、４及び５においてＭ（Ｍ１及びＭ２を包含する）がＹである場合、その中でも好ましくは、本化合物１、２、３においてｘが０．０５以上１以下である場合には、２００℃～４００℃に加熱した際、４００℃の体積は、２００℃の体積に対して０．１％～０．３％収縮することができる。

また、本化合物１、２、３、４及び５においてＭ（Ｍ１及びＭ２を包含する）がＧｄである場合、その中でも好ましくは、本化合物１、２、３においてｘが０．０５以上０．５以下である場合には、２００℃～４００℃に加熱した際、４００℃の体積は、２００℃の体積に対して０．３％～０．５％収縮することができる。

また、本化合物１、２、３、４及び５においてＭ（Ｍ１及びＭ２を包含する）がＮｂである場合、その中でも好ましくは、本化合物１、２、３においてｘが０．１以上０．５以下である場合には、２００℃～４００℃に加熱した際、４００℃の体積は、２００℃の体積に対して０．２％～０．５％収縮することができる。

[0058] また、本化合物１、２、３、４及び５は、１００℃～２００℃の温度領域においても、顕著に優れた負の熱膨張率を示すことも特徴である。具体的には、１００℃～２００℃に加熱した際、２００℃の体積は、１００℃の体積に対して０．５％～１．５％収縮することができる。

中でも、本化合物１、２、３、４及び５においてＭ（Ｍ１及びＭ２を包含する）がＦｅ及びＮｂである場合、その中でも好ましくは、本化合物４及び５において、Ｍ１及びＭ２がＦｅ及びＮｂであって、ａ１及びａ２が０．２以上０．５以下である場合には、１００℃～２００℃に加熱した際、２００℃の体積は、１００℃の体積に対して１．１％～１．３％収縮することができる。

また、本化合物１、２、３、４及び５においてＭ（Ｍ１及びＭ２を包含す

る）がＬａである場合、その中でも好ましくは、本化合物１、２、３においてｘが０．０５以上０．１以下である場合には、１００℃～２００℃に加熱した際、２００℃の体積は、１００℃の体積に対して０．９％～１．１％収縮することができる。

また、本化合物１、２、３、４及び５においてＭ（Ｍ１及びＭ２を包含する）がＦｅ及びＮｂである場合、その中でも好ましくは、本化合物４及び５において、Ｍ１及びＭ２がＦｅ及びＮｂであって、ａ１及びａ２が０．０５以上０．２以下である場合には、１００℃～２００℃に加熱した際、２００℃の体積は、１００℃の体積に対して１．０％～１．２％収縮することができる。

[0059] 実施例で作成したサンプルの温度と格子定数との関係を示したグラフなどから、本化合物１、２、３、４及び５は、「組成式$Zr_2SP_2O_{12.00+\delta}$で示されるリン酸硫酸ジルコニウム」と同様に、フレームワークメカニズムと相転移メカニズムという異なる収縮メカニズムにより、負の熱膨張率を示すと考えられる。概略的に言えば、室温（３０℃）～１００℃の温度領域では、主にフレームワークメカニズムにより収縮し、１００℃～２００℃の温度領域では、主に相転移メカニズムにより収縮し、２００℃～４００℃の温度領域では、主にフレームワークメカニズムにより収縮するものと考えられる。

[0060] なお、フレームワークメカニズムとは、材料が熱収縮するメカニズムの一つであり、原子の結合角が変化することで、結晶構造内の僅かな空間を埋めるように原子団が折りたたまれて結晶が小さくなるメカニズムである。

他方、相転移メカニズムとは、材料が熱収縮するメカニズムの一つであり、元素置換などの方法を用いて、特定の温度域で連続的に相転移することで体積減少を実現するメカニズムである。

[0061] ＜製造方法＞

次に、本化合物１、２、３、４及び５の製造方法について説明する。但し、本化合物１、２、３、４及び５の製造方法が次に説明する製造方法に限定される訳ではない。

[0062] まず、原料として、Ｚｒ原料と、リン原料と、硫酸と、上記組成式のＭの原料（「Ｍ原料」と称する）若しくは、Ｍ１の原料（「Ｍ１原料」と称する）及びＭ２の原料（「Ｍ２原料」と称する）と、必要に応じて上記組成式のＱの原料（「Ｑ原料」と称する）と、水とを混合する（ステップ１）。次に、得られた混合物を水熱処理して水熱処理後混合物を得る（ステップ２）。次に、得られた水熱処理後混合物を乾燥し（ステップＳ３）、必要に応じて、さらに２回目の乾燥を実施し（ステップＳ４）、得られた乾燥後混合物を焼成することで本化合物１、２、３、４又は５を得ることができる（ステップＳ５）。

以下、この製造方法について順次説明する。

[0063] （原料）

Ｚｒ原料としては、例えばオキシ塩化ジルコニウム乃至その水和物、塩化ジルコニウム乃至その水和物、オキシ酢酸ジルコニウム乃至その水和物、酢酸ジルコニウム乃至その水和物、硫酸ジルコニウム乃至その水和物、オキシ硝酸ジルコニウム乃至その水和物、硝酸ジルコニウム乃至その水和物、炭酸ジルコニウム乃至その水和物、炭酸ジルコニウムアンモニウム乃至その水和物、炭酸ジルコニウムナトリウム乃至その水和物、炭酸ジルコニウムカリウム乃至その水和物などを用いることができる。但し、これらに限定するものではない。

[0064] リン原料としては、リン酸（H_3PO_4）やリン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）、リン酸二水素アンモニウム（$NH_4H_2PO_4$）、リン酸アンモニウム（$NH_4(PO_4)_3$）、ピロリン酸、ポリリン酸などを用いることができる。但し、これらに限定するものではない。

[0065] Ｍ原料、Ｍ１原料、Ｍ２原料、Ｑ原料としては、元素Ｍを含む化合物、元素Ｍ１を含む化合物、元素Ｍ２を含む化合物、元素Ｑを含む化合物、例えば各元素の硫酸塩乃至その溶液、塩化物塩乃至その溶液、硝酸塩、酢酸塩、酸化物、ポリ酸乃至その塩、また、これらの水和物などを挙げることができる。但し、これらに限定するものではない。

[0066] 必要に応じてＳ（硫黄）原料として、例えば硫酸アンモニウム、硫黄粉末などを配合することもできる。

[0067] （ステップ１）

原料の混合については、Ｚｒ原料と、リン原料と、硫酸と、Ｍ原料若しくは、Ｍ１原料及びＭ２原料と、必要に応じてＱ原料と、水とを一度に混合してもよいし、また、Ｚｒ原料と、リン原料と、Ｍ原料若しくは、Ｍ１原料及びＭ２原料と、必要に応じてＱ原料とを蒸留水に溶解させた後、これらの水溶液に硫酸を混合してもよい。

[0068] （ステップ２）

次に、得られた混合物（水溶液）を水熱処理して水熱処理後混合物を得る。

水熱処理の方法としては、混合物（水溶液）を密閉可能な容器に入れて、１００～２３０℃、好ましくは１３０℃以上、より好ましくは１８０℃以上の温度に加熱して、圧力が掛かった状態で０．５～４日間、中でも３時間以上静置するようにすればよい。

[0069] 水熱処理して得られた水熱処理後混合物は、必要に応じて、固液分離及び洗浄すればよい。例えば、固液分離後、さらに水を加えて固液分離する方法または通水洗浄などの方法により洗浄すればよい。この際、必要に応じて洗浄を繰り返してもよい。

この洗浄によって、余分なＳ成分を洗浄することができる。但し、洗浄せずに、焼成によって、余分なＳ成分を焼き飛ばすようにしてもよい。

[0070] （ステップ３）

次に、水熱処理して得られた水熱処理後混合物を乾燥する。

水熱処理後混合物の乾燥は、この際、例えば、水熱処理後混合物を、その品温が６０～１５０℃となるように加熱して乾燥させればよい。

具体的には、水熱処理後の容器には白い沈殿物が生成されているので、この白い沈殿物を含む溶液（混合物）を蒸発皿に流し込み、約１００℃のヒータで加熱して余分な水分を蒸発させればよい。但し、乾燥方法は適宜採用す

ればよい。

[0071] （ステップ４）

次に、必要に応じて、さらに２回目の乾燥を実施する。

１回目の乾燥後の混合物に過剰な硫酸が含まれていると、完全に乾燥することができないため、２回目の乾燥を実施する。具体的には、例えば前記蒸発皿を３００℃の電気炉に入れて２回目の乾燥を実施すればよい。但し、乾燥方法は適宜採用すればよい。

[0072] （ステップ５）

次に、得られた乾燥後混合物を３００～１０００℃の温度で焼成することで化合物１、２、３、４又は５を得ることができる。

この際、乾燥後混合物の焼成は、その品温が３００～１０００℃、中でも４００℃以上或いは１０００℃以下、その中でも４５０℃以上或いは９００℃以下を１～２４時間保持するように焼成すればよい。

なお、例えば光洋サーモシステム製KBF1150℃シリーズの電気炉などのボックス型電気炉を使用した場合、焼成装置の設定温度すなわち炉内温度と品温はほぼ同じ温度になることを確認している。

[0073] 焼成温度を調整することで、上記一般式中のｘの値を調整することができる。具体的には、焼成温度を高くするほど、上記一般式中の硫黄Ｓが抜けやすくなるため硫黄Ｓの量が減少する。また、このとき、焼成時間を調整することで、上記一般式中のｘの値（つまり、Ｓの量）を調整してもよい。

[0074] ＜用途＞

本化合物１、２、３、４及び５はいずれも、負熱膨張材料として、正の熱膨張率を有する材料（正熱膨張材料）と混合した複合材料とすることができる。さらに、負熱膨張材料および正熱膨張材料のいずれか一方が、他方中に分散状態で存在させることで、熱膨張率が所定範囲に制御された複合材料とすることができる。より好ましくは、正熱膨張材料中に負熱膨張材料を分散させることで、高度に熱膨張率が制御された複合材料を形成することができる。

[0075] 当該正熱膨張材料としては、例えば樹脂材料、金属材料、セラミックス材料を挙げることができる。

[0076] ＜語句の説明＞

本明細書において「α～β」（α，βは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「α以上β以下」の意と共に、「好ましくはαより大きい」或いは「好ましくはβより小さい」の意も包含する。

また、「α以上」（αは任意の数字）或いは「β以下」（βは任意の数字）と表現した場合、「αより大きいことが好ましい」或いは「β未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

また、「α≦」（αは任意の数字）或いは「≦β」（βは任意の数字）と表現した場合、「α＜」或いは「＜β」の意図も包含する。

実施例

[0077] 本発明は、以下の実施例により更に説明する。但し、以下の実施例はいかなる方法でも本発明を限定することを意図するものではない。

[0078] ＜実施例・比較例＞

原料として、$ZrCl_2O \cdot 8H_2O$（和光特級、和光純薬工業(株)）、$(NH_4)_2HPO_4$（試薬特級、関東化学(株)）、H_2SO_4（試薬特級、和光純薬(株)）、及び、表１に示す置換元素の原料を準備した。

そして、$ZrCl_2O \cdot 8H_2O$と$(NH_4)_2HPO_4$とを、それぞれ０．８Ｍになるように蒸留水に溶解させた。続いて、これらの水溶液各２０ｍｌと、表２に示す原料組成となるように置換元素の原料を混合し、９０分間スターラーを用いて攪拌した（ステップ１）。その後、攪拌した後の水溶液（混合物）をテフロン（登録商標）製の容器（ＨＵＴ－１００、三愛科学（株））に注ぎ、耐圧ステンレス製外筒（ＨＵＳ－１００、三愛科学（株））にセットした。そして、この容器を熱風循環オーブン（ＫＬＯ－４５Ｍ、光洋サーモシステム（株））に入れて加熱して水熱処理を行った（ステップ２）。水熱処理の温度は１８０℃、水熱処理の時間は１２時間とした。

水熱処理後、取り出したテフロン容器内には白い沈殿物が生成されていた

。この沈殿物を含んだ溶液を蒸発皿に流し込み、約１００℃のヒータ上で５時間加熱して余分な水分を蒸発させた（ステップ３：１回目の乾燥）。このとき、サンプルは過剰なH_2SO_4含んでいるため完全には乾燥されずに水分が残っている状態となっていた。このため、蒸発皿ごと３００℃の電気炉（ＫＤＦ－Ｓ８０、デンケン・ハイデンタル（株））で１２時間更に乾燥させた（ステップ４：２回目の乾燥）。

その後、３００℃で乾燥したサンプルを電気炉（ＫＤＦ－Ｓ８０、デンケン・ハイデンタル（株））を用いて ５００℃で４時間焼成して白色粉末状の化合物（サンプル）を得た。

得られた化合物（サンプル）を、Ｘ線回折したところ、表２に示す組成の単相であった。

[0079] （組成分析）

作製した化合物（サンプル）の組成（原子比）を、ＩＣＰ－ＯＥＳ（Inductivity Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry）を用いて分析し、表２に示した。

[0080] ＝ＩＣＰ－ＯＥＳ＝

・使用したＩＣＰ－ＯＥＳ装置：７００シリーズ、ＩＣＰ－ＯＥＳ（アジレント・テクノロジー株式会社）

[0081] （熱膨張率）

作製した化合物（サンプル）の格子体積の膨張率を次の方法を用いて測定した。

下記の粉末Ｘ線回折装置に多目的試料高温装置ユニットを取り付けて高温ＸＲＤとし、室温（３０℃）、１００℃、２００℃、４００℃においてＸ線回折パターンを測定した。測定は目標温度に到達後１０分間静置後に開始した。

得られたＸ線回折パターンと解析ソフトウェア（ＰＤＸＬ２）を用いて結晶構造を精密化し、各温度における格子定数を算出した。格子定数から格子体積を算出した。

表２には、室温（３０℃）～１００℃の格子体積膨張率、すなわち、３０℃時の格子体積（「３０℃体積」と称する）を基準として、１００℃時の格子体積（「１００℃体積」と称する）の変化した割合、すなわち（（３０℃体積－１００℃体積）／３０℃体積）×１００を体積膨張率（％）として算出して、表２及び図に示した。

同様に、１００℃～２００℃の格子体積膨張率及び４００℃の格子体積膨張率を算出して表２及び図１～図１１に示した。

[0082] ［高温ＸＲＤ］

・使用装置：Ｕｌｔｉｍａ　IV（（株）リガク）

・雰囲気：Ａｉｒ

・管電流／管電圧：４０ｋＶ／４０ｍＡ

・ターゲット：Ｃｕ

・ステップ幅：０．０２°

・測定範囲（走査速度）：１０～８０°（４°／ｍｉｎ）

・測定温度：室温（３０℃）、１００℃、２００℃、４００℃

[0083] [表1]

出発原料	
Ａｌ	$Al_2(SO_4)_3$
Ｙ	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
Ｌａ	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$
Ｎｂ	Nb_2O_3
Ｉｎ	In_2O_3
Ｇｄ	Gd_2O_3
Ｓｉ	SiO_2

[0084]

[表2]

	原料組成に基づく組成式	ICPに基づく組成式	体積膨張率[ppm/K]		
			室温-100℃	100-200℃	200-400℃
参照例		$Zr_2S_{0.9}P_{2.0}O_{12+\delta}$	-26	-108	-9
実施例1－1	$Zr_{1.9}Al_{0.1}S_{1.0}P_{2.0}O_{12+\delta}$	$Zr_{2.0}Al_{0.13}S_{0.98}P_{2.0}O_{12+\delta}$	-10.0	-94.1	-14.8
実施例1－2	$Zr_{1.8}Al_{0.2}S_{1.0}P_{2.0}O_{12+\delta}$	$Zr_{1.9}Al_{0.21}S_{0.94}P_{2.0}O_{12+\delta}$	-10.3	-97.3	-15.0
実施例1－3	$Zr_{1.7}Al_{0.3}S_{1.0}P_{2.0}O_{12+\delta}$	$Zr_{1.8}Al_{0.28}S_{0.93}P_{2.0}O_{12+\delta}$	-16.4	-95.8	-17.7
実施例2－1	$Zr_{1.9}Y_{0.1}S_{1.0}P_{2.0}O_{12+\delta}$	$Zr_{1.9}Y_{0.08}S_{1.0}P_{2.0}O_{12+\delta}$	-22.0	-101	-15.0
実施例2－2	$Zr_{1.8}Y_{0.2}S_{1.0}P_{2.0}O_{12+\delta}$	$Zr_{1.8}Y_{0.17}S_{1.0}P_{2.0}O_{12+\delta}$	-25.6	-103	-20.1
実施例2－3	$Zr_{1.7}Y_{0.3}S_{1.0}P_{2.0}O_{12+\delta}$	$Zr_{1.7}Y_{0.25}S_{1.0}P_{2.0}O_{12+\delta}$	-27.2	-117	-16.2
実施例3－1	$Zr_{1.8}Fe_{0.2}S_{1.0}P_{2.0}O_{12+\delta}$	$Zr_{2.0}Fe_{0.17}S_{1.2}P_{2.0}O_{12+\delta}$	-34.9	-125.3	-16.9
実施例4－1	$Zr_{1.9}La_{0.1}S_{1.0}P_{2.0}O_{12-\delta}$	$Zr_{1.9}La_{0.02}S_{1.1}P_{2.0}O_{12-\delta}$	-22.7	-118.5	-10.4
実施例4－2	$Zr_{1.8}La_{0.2}S_{1.0}P_{2.0}O_{12-\delta}$	$Zr_{1.8}La_{0.01}S_{1.0}P_{2.0}O_{12-\delta}$	-33.4	-129.2	-15.9
実施例5－1	$Zr_{1.9}Gd_{0.1}S_{1.0}P_{2.0}O_{12-\delta}$	$Zr_{2.0}Gd_{0.10}S_{1.1}P_{2.0}O_{12-\delta}$	-34.1	-111.0	-19.8
実施例6－1	$Zr_{1.9}In_{0.1}S_{1.0}P_{2.0}O_{12-\delta}$	$Zr_{2.1}In_{0.17}S_{0.99}P_{2.0}O_{12-\delta}$	-26.9	-101.7	-14.7
実施例6－2	$Zr_{1.8}In_{0.2}S_{1.0}P_{2.0}O_{12-\delta}$	$Zr_{2.0}In_{0.32}S_{1.12}P_{2.0}O_{12-\delta}$	-37.0	-96.8	-17.7
実施例6－3	$Zr_{1.7}In_{0.3}S_{1.0}P_{2.0}O_{12-\delta}$	$Zr_{1.9}In_{0.48}S_{1.21}P_{2.0}O_{12-\delta}$	-26.1	-97.8	-22.3
実施例7－1	$Zr_{1.8}Nb_{0.2}S_{0.1}P_{2.0}O_{12+\delta}$	$Zr_{1.8}Nb_{0.27}S_{0.81}P_{2.0}O_{12+\delta}$	-24.0	-101	-18.5
実施例7－2	$Zr_{1.6}Nb_{0.4}S_{1.0}P_{2.0}O_{12+\delta}$	$Zr_{1.6}Nb_{0.55}S_{0.74}P_{2.0}O_{12+\delta}$	-23.6	-75.4	-23.3
実施例8－1	$Zr_{1.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}S_{1.0}P_{2.0}O_{12-\delta}$	$Zr_{1.8}Fe_{0.11}Nb_{0.11}S_{0.9}P_{2.0}O_{12-\delta}$	-36.3	-134.34(393-473K) -126.00(373-453K)	-18.4
実施例8－2	$Zr_{1.6}Fe_{0.2}Nb_{0.2}S_{1.0}P_{2.0}O_{12-\delta}$	$Zr_{1.6}Fe_{0.22}Nb_{0.22}S_{0.84}P_{2.0}O_{12-\delta}$	-15.6	-154.15(393-473K) -147.51(373-453K)	-16.7
実施例9－1	$Zr_{1.8}Y_{0.1}Nb_{0.1}S_{1.0}P_{2.0}O_{12+\delta}$	$Zr_{1.8}Y_{0.08}Nb_{0.14}S_{0.93}P_{2.0}O_{12+\delta}$	-18.2	-109.7	-12.2
実施例9－2	$Zr_{1.6}Y_{0.2}Nb_{0.2}S_{1.0}P_{2.0}O_{12+\delta}$	$Zr_{1.6}Y_{0.15}Nb_{0.27}S_{0.85}P_{2.0}O_{12-\delta}$	-17.8	-97.7	-14.5
実施例10－1	$Zr_{1.8}Gd_{0.1}Nb_{0.1}S_{1.0}P_{2.0}O_{12+\delta}$	$Zr_{1.9}Gd_{0.09}Nb_{0.13}S_{0.97}P_{2.0}O_{12-\delta}$	7.9	-85.6	-10.6
実施例11－1	$Zr_{1.8}Si_{0.2}S_{1.0}P_{2.0}O_{12+\delta}$	$Zr_{2.1}Si_{0.02}S_{1.4}P_{2.0}O_{12-\delta}$	-14.7	-91.7	-13.0
実施例11－2	$Zr_{2.0}S_{1.0}P_{1.95}Si_{0.05}O_{12+\delta}$	$Zr_{1.9}S_{1.0}Si_{0.05}P_{1.95}O_{12-\delta}$	-20.6	-107.4	-13.2

[0085] 上記実施例及びこれまで本発明者が行ってきた試験結果から、組成式（２）$Zr_{2-x-y}M_xS_zP_2O_{12+\delta}$（式中、ＭはＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。ｘはＭを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ＜３、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値であり、－２≦ｙ≦１、０＜ｚ≦２、０＜２－ｘ－ｙ＜４、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物１、

組成式（３）$Zr_{2-x-y}M_xS_zP_{2-a}Q_aO_{12+\delta}$（式中、ＭはＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上の元素であり、ＱはＳｉ及びＧｅのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。ｘはＭを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ＜３、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値であり、－２≦ｙ≦１、０＜ｚ≦２、０＜２－ｘ－ｙ＜４、ａはＱを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ａ＜２、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物２、

組成式（４）$Zr_{2-x1-x2-y}M1_{x1}M2_{x2}S_zP_2O_{12+\delta}$（式中、Ｍ１はＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上であり、Ｍ２はＡｌ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｔｉ、Ｃｅ、Ｓｎ、Ｍｎ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｐｂ及びＰｄのうちから選択される１種又は２種以上であって、前記Ｍ１とは異なる元素である。ｘ１はＭ１を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、ｘ２はＭ２を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ１＋ｘ２＜３、０＜ｘ１＜２、０＜ｘ２＜２、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値であり、－２≦ｙ≦１、０＜ｚ≦２、０＜２－ｘ１－ｘ２－ｙ＜４、δ

は電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物３、

組成式（５）$Zr_{2-x1-x2-y}M1_{x1}M2_{x2}S_zP_{2-a}Q_aO_{12+\delta}$（式中、Ｍ１はＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上であり、Ｍ２はＡｌ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｔｉ、Ｃｅ、Ｓｎ、Ｍｎ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｐｂ、Ｐｄ、W及びＭｏのうちから選択される１種又は２種以上であって、前記Ｍ１とは異なる元素であり、Ｑは、Ｓｉ及びＧｅのうちから選択される１種又は２種以上の元素であって、前記Ｍ１及びＭ２とは異なる元素である。ｘ１はＭ１を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、ｘ２はＭ２を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ１＋ｘ２＜３、０＜ｘ１＜２、０＜ｘ２＜２、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値であり、－２≦ｙ≦１、０＜ｚ≦２、０＜２－ｘ１－ｘ２－ｙ＜４、ａはＱを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ａ＜２、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物４のいずれも、負の熱膨張率を示し、特に２００℃～４００℃の温度領域において、組成式$Zr_2SP_2O_{12.00+\delta}$で示された化合物よりも優れた負の熱膨張率を示すと考えることができる。

請求の範囲

[請求項1] 組成式（１）$Zr_wM_xS_zP_2O_{12+\delta}$（式中、Mは、Ａｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｇｅ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。$0<w\leqq4$、ｘはＭを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、$0<x<3$、$0<z\leqq2$、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される化合物。

[請求項2] 組成式（２）$Zr_{2-x-y}M_xS_zP_2O_{12+\delta}$（式中、ＭはＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。ｘはＭを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、$0<x<3$、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値であり、$-2\leqq y\leqq1$、$0<z\leqq2$、$0<2-x-y<4$、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される請求項１に記載の化合物。

[請求項3] 組成式（３）$Zr_{2-x-y}M_xS_zP_{2-a}Q_aO_{12+\delta}$（式中、ＭはＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上の元素であり、ＱはＳｉ及びＧｅのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。ｘはＭを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、$0<x<3$、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値であり、$-2\leqq y\leqq1$、$0<z\leqq2$、$0<2-x-y<4$、ａはＱを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、$0<a<2$、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される請求項１に記載の化合物。

[請求項4] 組成式（４）$Zr_{2-x1-x2-y}M1_{x1}M2_{x2}S_zP_2O_{12+\delta}$（式中、Ｍ１はＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ

、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上であり、Ｍ２はＡｌ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｔｉ、Ｃｅ、Ｓｎ、Ｍｎ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｐｂ及びＰｄのうちから選択される１種又は２種以上であって、前記Ｍ１とは異なる元素である。ｘ１はＭ１を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、ｘ２はＭ２を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ１＋ｘ２＜３、０＜ｘ１＜２、０＜ｘ２＜２、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値であり、－２≦ｙ≦１、０＜ｚ≦２、０＜２－ｘ１－ｘ２－ｙ＜４、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される請求項１に記載の化合物。

[請求項5] 組成式（５）$Zr_{2-x1-x2-y}M1_{x1}M2_{x2}S_zP_{2-a}Q_aO_{12+\delta}$（式中、Ｍ１はＡｌ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ及びＬｕのうちから選択される１種又は２種以上であり、Ｍ２はＡｌ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｙ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｂｉ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｔｉ、Ｃｅ、Ｓｎ、Ｍｎ、Ｈｆ、Ｉｒ、Ｐｂ、Ｐｄ、Ｗ及びＭｏのうちから選択される１種又は２種以上であって、前記Ｍ１とは異なる元素であり、Ｑは、Ｓｉ及びＧｅのうちから選択される１種又は２種以上の元素である。ｘ１はＭ１を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、ｘ２はＭ２を構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ｘ１＋ｘ２＜３、０＜ｘ１＜２、０＜ｘ２＜２、ｙはＺｒの欠陥量によって決まる値であり、－２≦ｙ≦１、０＜ｚ≦２、０＜２－ｘ１－ｘ２－ｙ＜４、ａはＱを構成する元素の量（原子比）の合計値であり、０＜ａ＜２、δは電荷中性条件を満たすように決まる値）で表される請求項１に記載の化合物。

[請求項6] 前記組成式（４）及び（５）において、｜ｘ１－ｘ２｜≦０．３である、請求項４又は５に記載の化合物。

[請求項7] 負の熱膨張率を示すことを特徴とする請求項１に記載の化合物。

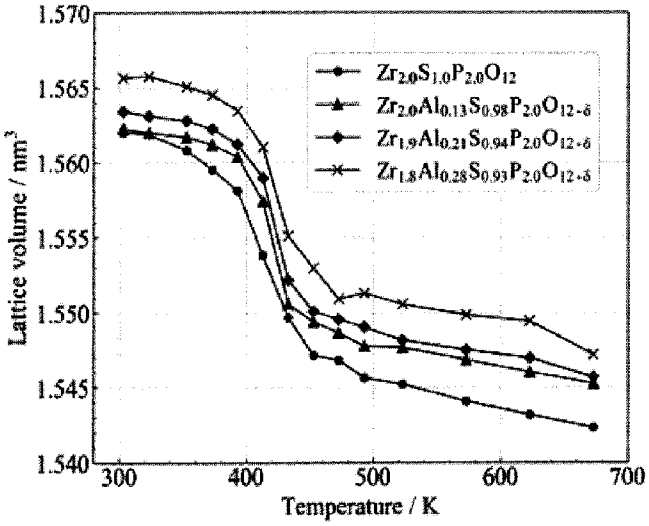
[請求項8] ２００℃以上４００℃以下に加熱した際、４００℃の体積は、２００℃の体積に対して０．１％以上０．５％以下収縮することを特徴とする請求項１に記載の化合物。

[請求項9] １００℃以上２００℃以下に加熱した際、２００℃の体積は、１００℃の体積に対して０．５％以上１．５％以下収縮することを特徴とする請求項８に記載の化合物。

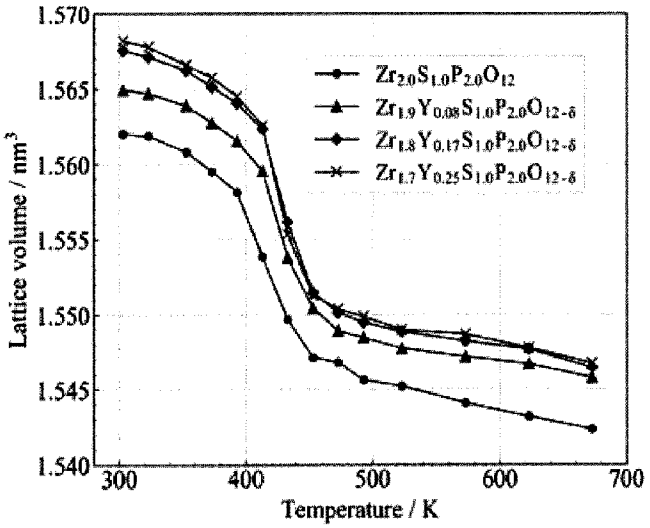
[請求項10] 請求項１～５の何れか１項に記載の化合物と、正熱膨張材料との混合物である複合材料。

[請求項11] 正熱膨張材料、及び、請求項１～５の何れか１項に記載の化合物のいずれか一方が、他方中に分散状態で存在してなる構成を備えた複合材料。

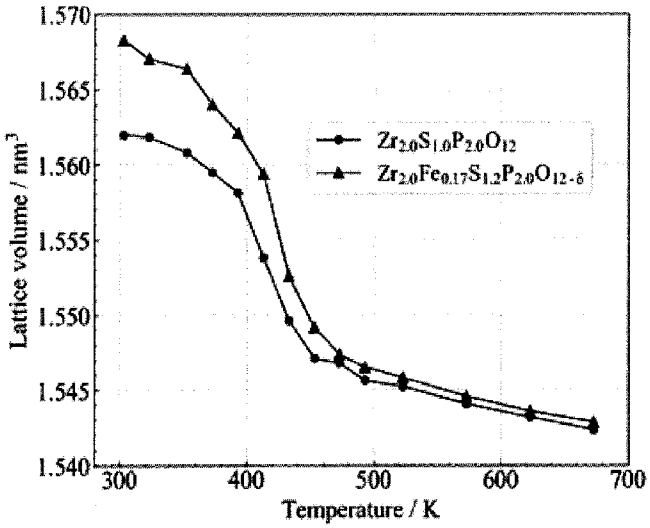
[図1]


1.570
1.565
1.560
1.555
1.550
1.545
1.540
Lattice volume / nm³
300
400
500
600
700
Temperature / K
Zr2.0S1.0P2.0O12
Zr2.0Al0.13S0.98P2.0O12-δ
Zr1.9Al0.21S0.94P2.0O12-δ
Zr1.8Al0.28S0.93P2.0O12-δ

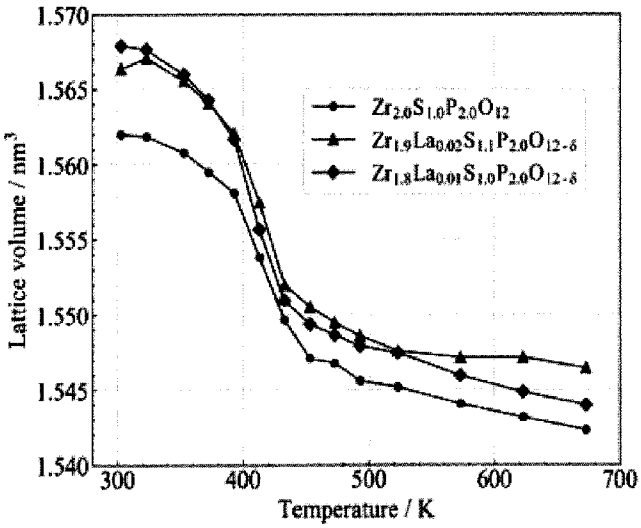
[図2]


1.570
1.565
1.560
1.555
1.550
1.545
1.540
Lattice volume / nm³
300
400
500
600
700
Temperature / K
Zr2.0S1.0P2.0O12
Zr1.9Y0.08S1.0P2.0O12-δ
Zr1.8Y0.17S1.0P2.0O12-δ
Zr1.7Y0.25S1.0P2.0O12-δ

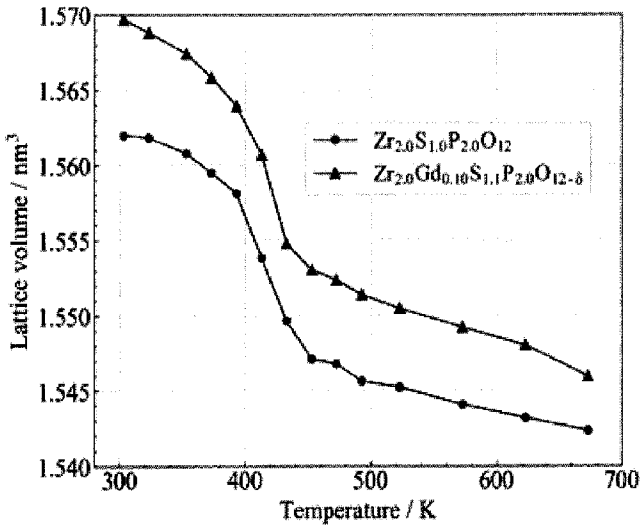
[図3]


1.570
1.565
1.560
1.555
1.550
1.545
1.540
Lattice volume / nm³
300
400
500
600
700
Temperature / K
Zr2.0S1.0P2.0O12
Zr2.0Fe0.17S1.2P2.0O12-δ

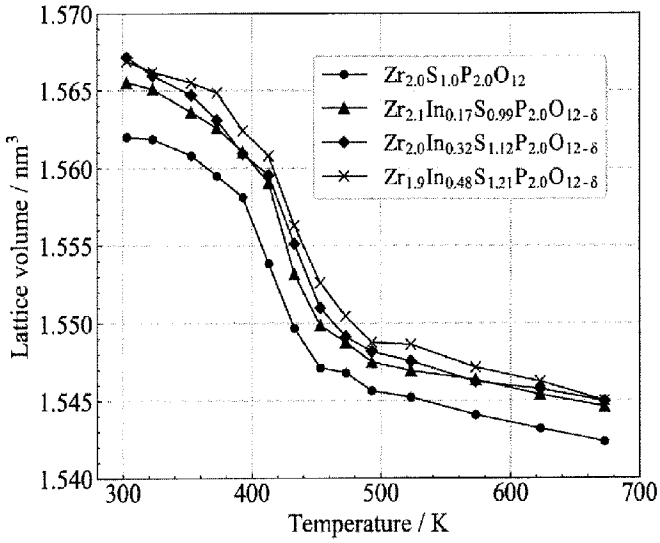
[図4]


1.570
1.565
1.560
1.555
1.550
1.545
1.540
Lattice volume / nm3
300
400
500
600
700
Temperature / K
Zr2.0S1.0P2.0O12
Zr1.9La0.02S1.1P2.0O12-δ
Zr1.8La0.01S1.0P2.0O12-δ

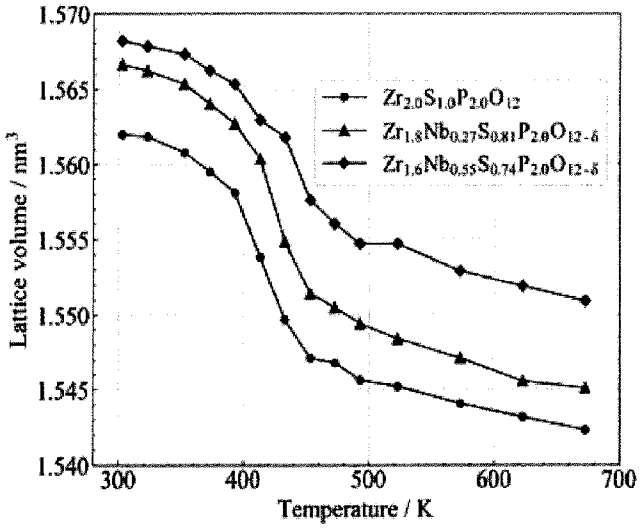
[図5]


1.570
1.565
1.560
1.555
1.550
1.545
1.540
Lattice volume / nm3
300
400
500
600
700
Temperature / K
Zr2.0S1.0P2.0O12
Zr2.0Gd0.10S1.1P2.0O12-δ

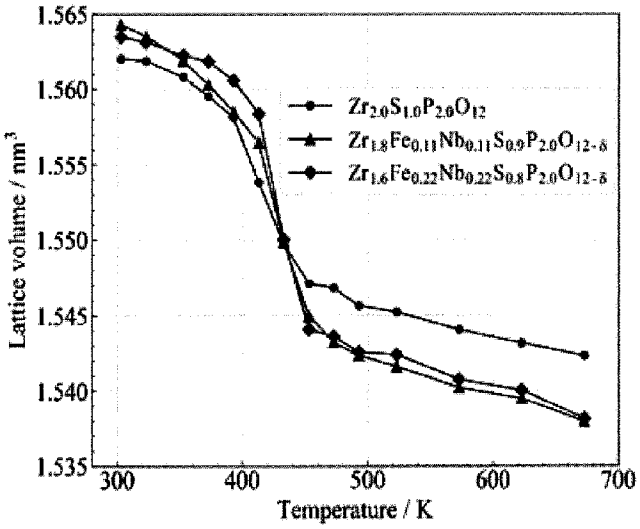
[図6]


1.570
1.565
1.560
1.555
1.550
1.545
1.540
Lattice volume / nm3
300
400
500
600
700
Temperature / K
Zr2.0S1.0P2.0O12
Zr2.1In0.17S0.99P2.0O12-δ
Zr2.0In0.32S1.12P2.0O12-δ
Zr1.9In0.48S1.21P2.0O12-δ

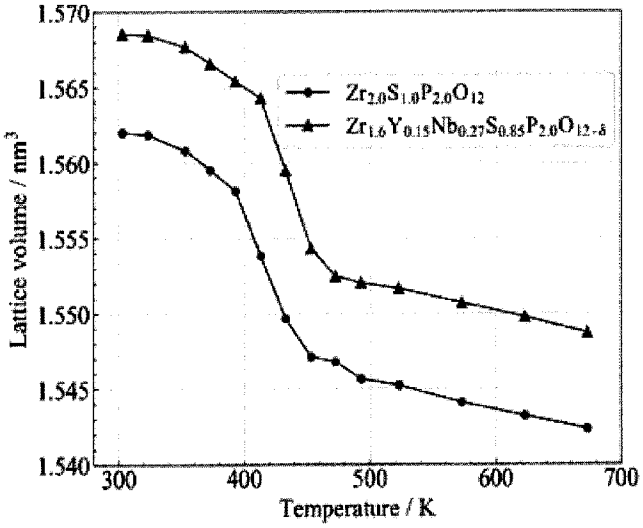
[図7]


1.570
1.565
1.560
1.555
1.550
1.545
1.540
Lattice volume / nm3
300
400
500
600
700
Temperature / K
Zr2.0S1.0P2.0O12
Zr1.8Nb0.27S0.81P2.0O12-δ
Zr1.6Nb0.55S0.74P2.0O12-δ

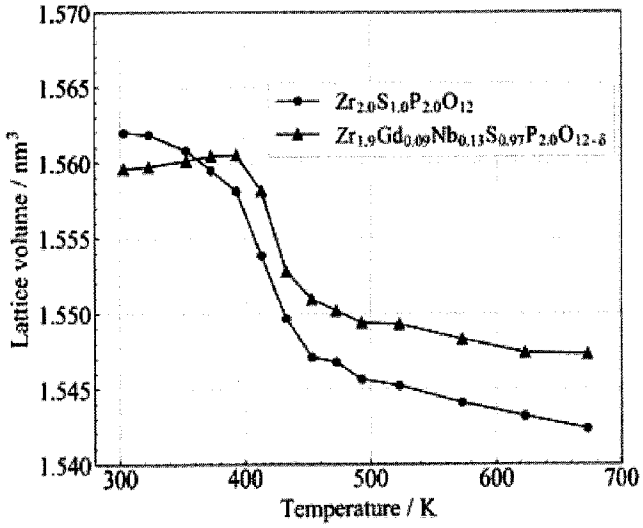
[図8]


1.565
1.560
1.555
1.550
1.545
1.540
1.535
Lattice volume / nm3
300
400
500
600
700
Temperature / K
Zr2.0S1.0P2.0O12
Zr1.8Fe0.11Nb0.11S0.9P2.0O12-δ
Zr1.6Fe0.22Nb0.22S0.8P2.0O12-δ

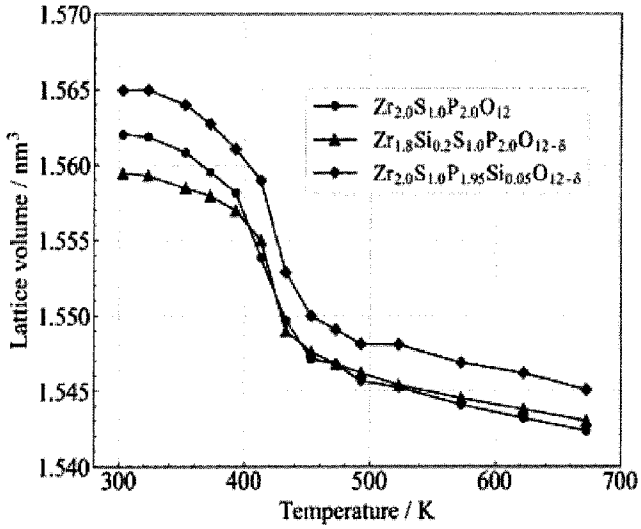
[図9]


1.570
1.565
1.560
1.555
1.550
1.545
1.540
Lattice volume / nm3
300
400
500
600
700
Temperature / K
Zr2.0S1.0P2.0O12
Zr1.6Y0.15Nb0.27S0.85P2.0O12-δ

[図10]


1.570
1.565
1.560
1.555
1.550
1.545
1.540
Lattice volume / nm3
300
400
500
600
700
Temperature / K
Zr2.0S1.0P2.0O12
Zr1.9Gd0.09Nb0.13S0.97P2.0O12-δ

[図11]


1.570
1.565
1.560
1.555
1.550
1.545
1.540
Lattice volume / nm3
300
400
500
600
700
Temperature / K
Zr2.0S1.0P2.0O12
Zr1.8Si0.2S1.0P2.0O12-δ
Zr2.0S1.0P1.95Si0.05O12-δ

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/047939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 25/45(2006.01)i
FI: C01B25/45 H; C01B25/45 T; C01B25/45 M

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B25/45

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN); JSTPlus/JMEDPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	THOMA, S. G. et al., "Mixed Metal Phospho-Sulfates for Acid Catalysis", Materials Research Society Symposium Proceedings, 1998, vol. 497, no. 7, pp. 191-199, DOI:10.1557/PROC-497-191 p. 193, "Characterization Results"	1-2, 7-9
A		3-6, 10-11
A	WO 2021/261049 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 30 December 2021 (2021-12-30) entire text	1-11
A	ISOBE, T. et al., "Negative thermal expansion in α-Zr2SP2O12 based on phase transition- and framework-type mechanisms", NPG Asia Materials, 2020, vol. 12, 80, DOI:10.1038/s41427-020-00266-9 entire text	1-11
A	WO 2020/004072 A1 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 02 January 2020 (2020-01-02) entire text	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 February 2023	**14 March 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/047939

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/261049 A1	30 December 2021	CN 115667150 A	
		JP 7029576 B1	
		TW 202200504 A	
WO 2020/004072 A1	02 January 2020	US 2021/0246073 A1 entire text	
		CN 112384471 A	
		JP 2020-2000 A	
		KR 10-2021-0021574 A	
		TW 202000587 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/047939

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B 25/45(2006.01)i
FI: C01B25/45 H; C01B25/45 T; C01B25/45 M

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B25/45

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN); JSTPlus/JMEDPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	THOMA S. G. et al., "Mixed Metal Phospho-Sulfates for Acid Catalysis", Materials Research Society Symposium Proceedings, 1998, Vol.497, No.7, PP.191-199, DOI:10.1557/PROC-497-191 P.193 "Characterization Results"	1-2,7-9
A		3-6,10-11
A	WO 2021/261049 A1 (三井金属鉱業株式会社) 30.12.2021 (2021-12-30) 全文	1-11
A	ISOBE T. et al., "Negative thermal expansion in α-Zr2SP2O12 based on phase transition- and framework-type mechanisms", NPG Asia Materials, 2020, Vol.12, 80, DOI:10.1038/s41427-020-00266-9 全文	1-11
A	WO 2020/004072 A1 (日本化学工業株式会社) 02.01.2020 (2020-01-02) 全文	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
27.02.2023	14.03.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
田口　裕健 4G 4663

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/047939

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/261049 A1	30.12.2021	CN 115667150 A	
		JP 7029576 B1	
		TW 202200504 A	
WO 2020/004072 A1	02.01.2020	US 2021/0246073 A1 全文	
		CN 112384471 A	
		JP 2020-2000 A	
		KR 10-2021-0021574 A	
		TW 202000587 A	