

ダイヤモンドメーカーに製造委託した  
巨大負熱膨張材料  $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  の熱膨張特性評価 VII  
Evaluation of Negative Thermal Expansion Property of  $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  by  
Commercial Production VII

東 正樹<sup>a</sup>, 酒井 雄樹<sup>b</sup>, 西久保 匠<sup>b</sup>,  
Masaki Azuma<sup>a</sup>, Yuki Sakai<sup>b</sup>, Takumi Nishikubo<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 東工大フロンティア材料研, <sup>b</sup> (地独)神奈川県産業技術総合研究所  
<sup>a</sup>MSL, Tokyo Inst. Tech, <sup>b</sup>KISTEC

サイト間電荷移動によって既存材料の 6 倍もの負の線熱膨張係数を持つ事から、構造材料の熱膨張抑制に用いる事が出来ると期待される  $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$  を、ダイヤモンドメーカーに委託することで大量合成を開始した。今回はユーザーからの要望で動作温度範囲の高い  $\text{BiNi}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_3$  を生産し、放射光粉末回折で負熱膨張特性の評価を行った。

キーワード： 負熱膨張材料、相転移、電荷移動、粉末X線回折

#### 背景と研究目的：

温めると縮む負熱膨張材料は、構造材の熱膨張を相殺できるため、精密な位置決めが要求される半導体製造や光通信の場面での応用が期待されている[1,2]。我々が発見した  $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  は、室温近傍で従来材料の 6 倍もの負の線熱膨張を示す[3,4]。この物質の母物質であるペロブスカイト  $\text{BiNiO}_3$  は、Bi が 3 価と 5 価に不均化した、 $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$  という特徴的な価数状態を持つ[5]。 $\text{Ni}^{2+}$  を  $\text{Fe}^{3+}$  で一部置換すると、昇温によって  $\text{Bi}^{5+}$  と  $\text{Ni}^{2+}$  の間で電荷移動がおこり、 $\text{Bi}^{3+}(\text{Ni,Fe})^{3+}\text{O}_3$  の高温相に転移するようになる。 $\text{Ni}^{2+}$  から  $\text{Ni}^{3+}$  の酸化に伴って、ペロブスカイト構造の骨格を造る Ni-O 結合が収縮するため、単位格子体積が約 3% 収縮する。この転移は一次だが、体積の大きい低温相と体積の小さい高温相が、温度に対して分率を変化しながら共存するため、重みをつけた平均単位格子体積が線型に減少する、負の熱膨張が起きる。 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$  では熱膨張係数が  $-198 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  にも達する。この化合物をビスフェノール型のエポキシ樹脂に分散、わずか 18% のフィラー添加で  $80 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  というエポキシの熱膨張をゼロに抑制することができることを示した。これらの成果について JASRI から 2 回のプレスリリースを行い、新聞報道されたほか、2016 年 1 月号の SPring-8 NEWS でも紹介された[6]。正に SPring-8 発の材料である。

合成に人造ダイヤモンドと同等の 6 GPa の高压が必要な事が問題だったが、ファブレス材料メーカーの日本材料技研を介し、高压合成が可能なメーカーへの製造委託を開始した。これまでの実験室での 1 回 150 mg の合成から 200 倍以上のスケールアップとなるため、均質な生産を行えるかを確認する必要があり、分割した試料片の純度測定と熱膨張率評価を、2019A から放射光粉末回折を用いて行っている。この取り組みによって品質管理が可能となり、試薬としての外販も開始、好評を博している。この度ユーザーからの要望で、動作温度範囲の高い  $\text{BiNi}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_3$  の生産を行った。この製品の熱膨張特性を評価するのが今回の目的である。

#### 実験：

外注先で調整した前駆体に、 $\text{KClO}_4$  を 5 wt% 混合したものを原料とした。これを NaCl 製の容器に詰め、ベルト型高压合成装置を用い、6 GPa、1000°C で 30 min 熱処理した。得られた試料は水洗いで KCl を取り除いた後、内径 0.1 mm のリンデマンガラス製キャピラリーに詰め、BL19B2 の多目的ハイスルーポット回折計を用い、波長 0.42 Å の透過配置で粉末回折データを収集した。検出器は MYTHEN である。窒素吹きつけ装置を用い、温度変化も測定した。得られたデータは Rietan FP を用いてリートベルト解析を行い、三斜晶の低温相、斜方晶の高温相の格子定数と、それぞれの相分率を精密化し、重みをつけた平均単位格子体積を算出した。

### 結果および考察：

Fig. 1 に、リートベルト解析で求めた低温三斜相相、高温斜方晶相の単位格子体積にそれぞれの相分率で重みをつけた、平均単位格子体積の温度変化を示す。今回の  $\text{BiNi}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_3$  (BNFO10) では、従来品である  $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$  (BNFO15) よりも高温で昇温に伴って体積の小さな高温斜方晶相の分率が増大し、平均単位格子体積が減少する負熱膨張が起きている事がわかる。狙い通り、動作温度範囲の高い製品を安定して生産できることが確認された。

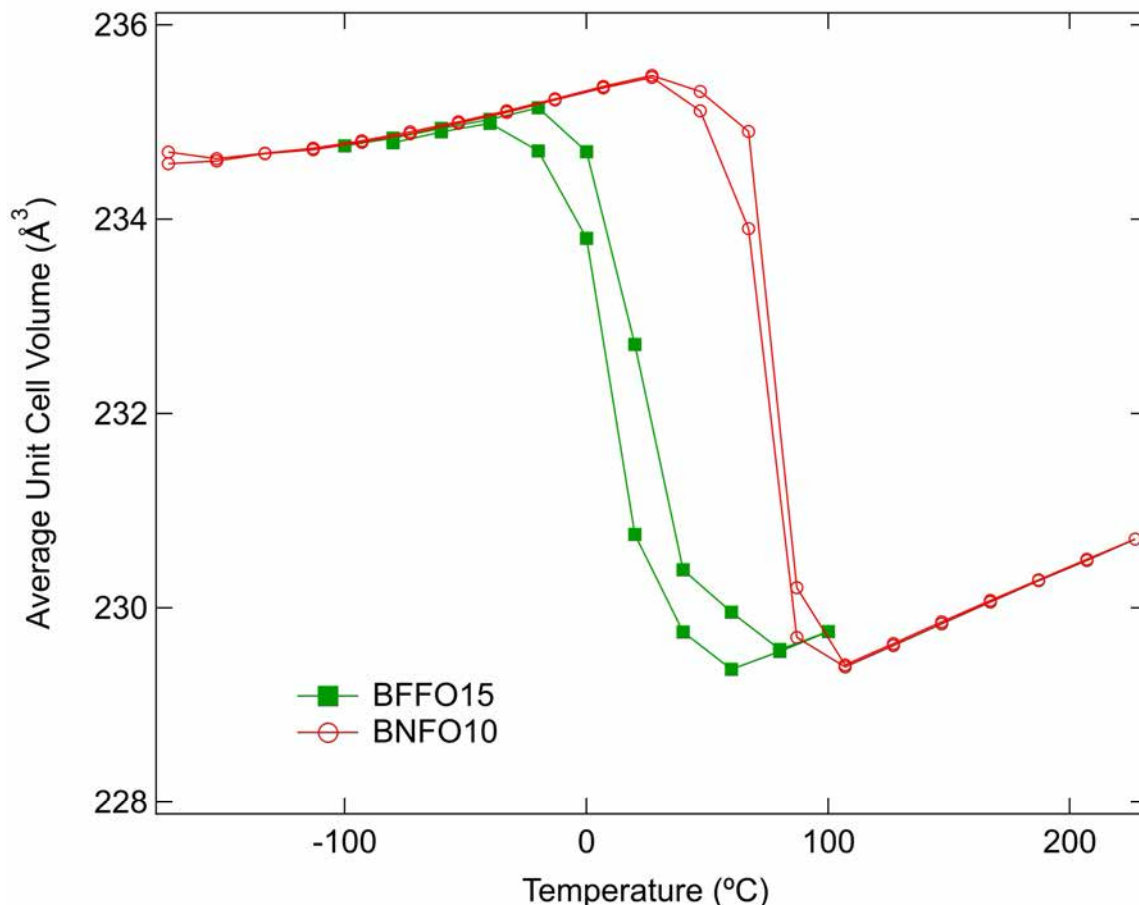


Fig. 1 : リートベルト解析で求めた平均単位格子体積の温度変化

### 今後の課題：

現状は前駆体に酸化剤である  $\text{KClO}_4$  を混合する必要があるため、得られた製品から残留  $\text{KCl}$  を取り除く水洗プロセスが必須である。また、そのために粉末しか得られず、通常の熱機械分析による熱膨張評価を行うことができず、放射光 X 線回折を用いた間接的、かつ大がかりな品質管理になってしまっている。直接焼結体を得る合成プロセスの開発が望まれる。

### 参考文献：

- [1] K. Takenaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **13**, 013001 (2012).
- [2] J. Chen, L. Hu, J. Deng and X. Xing, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 3522 (2015).
- [3] K. Nabetani, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 061912 (2015).
- [4] 東 正樹, 岡 研吾, 山本 孟, 酒井 雄樹, *応用物理*, **88**, 185 (2019).
- [5] S. Ishiwata, et al., *J. Mater. Chem.*, **12**, 3733 (2002).
- [6] SPing-8 NEW, **84**, 2 (2016).