

広動作温度域巨大負熱膨張材料 $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Nb}$)の熱膨張特性評価

Evaluation of Thermal Expansion Property of Wide-Temperature Range Operation Giant Negative Thermal Expansion Material $\text{BiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Nb}$)

東 正樹^{a,b}, 酒井 雄樹^b, 西久保 匠^b
Masaki Azuma^{a,b}, Yuki Sakai^b, Takumi Nishikubo^b

^a 東工大フロンティア材料研, ^b(地独)神奈川県産業技術総合研究所
^aMSL, Tokyo Inst. Tech, ^bKISTEC

サイト間電荷移動によって既存材料の 5 倍もの負の線熱膨張係数を持つことから、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、ベイズ最適化の支援を受けながら、動作温度範囲を広げる組成探索を行った。

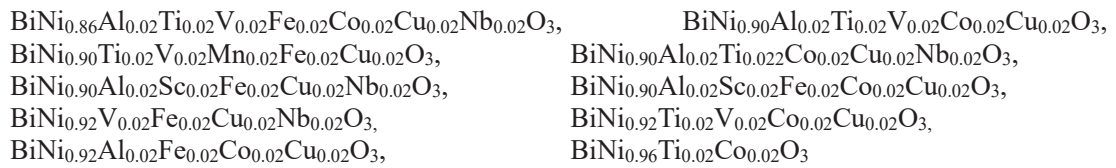
キーワード： 負熱膨張材料、相転移、電荷移動、粉末X線回折、リートベルト解析

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 5 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 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]。 Ni^{2+} を Fe^{3+} で一部置換すると、昇温によって Bi^{5+} と Ni^{2+} の間で電荷移動がおこり、 $\text{Bi}^{3+}(\text{Ni},\text{Fe})^{3+}\text{O}_3$ の高温相に転移するようになる。 Ni^{2+} から 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 $-178 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 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 の高圧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、高圧合成が可能なメーカーへの製造委託を開始した。また、動作温度が高い $\text{BiNi}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_3$ の製造にも成功している。

上記の様に既に実用化が始まりつつある BNFO だが、動作温度幅が 50K 程度と狭く、動作温度範囲を広げてほしい、とのユーザーからの要求がある。我々は組成開発を進め、Fe のサイトを Al, V, Mn, Fe, Co, Cu の 6 元素で置換する高エントロピー効果によって、転移温度幅を 270 - 400 K の 130 K に広げる事に成功した。動作温度範囲を自在に設計するためには、個々の元素の寄与を明らかにする必要がある。しかしながら、考えられる全ての元素の組み合わせを試すのは現実的ではない。そこで、選抜した 14 組成 (置換量は各元素 0.02) について 2023A-II での測定を行い、まずはこれらの組成の動作温度範囲を明らかにした。この結果を元に機械学習を行い、動作温度範囲の拡大が期待される 10 組成の提案を受けた。今回はこれらの試料の熱膨張評価を行った。

実験：



の 10 組成について、原料の金属塩を硝酸に溶解、蒸発乾固した後、空气中で焼成して微粒子の前駆体を得た。酸化剤である KClO₄ を 20 wt% 混合して金カプセルに封入し、キュービックアンビル型高圧合成装置を用い、6 GPa に加圧後、5 分間で 1000 °C に昇温、30 分保持した後に急冷、減圧した。こうして用意した試料を内径 0.1 mm のリンデマンガラス製キャピラリーに詰め、BL02B2 の自動その場粉末回折装置を用い、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 TOPAS 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。いずれの組成も、50K 以上の転移温度幅を持っていることが確認された。特に BiNi_{0.90}Al_{0.02}Sc_{0.02}Fe_{0.02}Cu_{0.02}Nb_{0.02}O₃ は、工業的に使いくいバナジウムを含まず、かつ転移温度幅が 120 K と有望である。

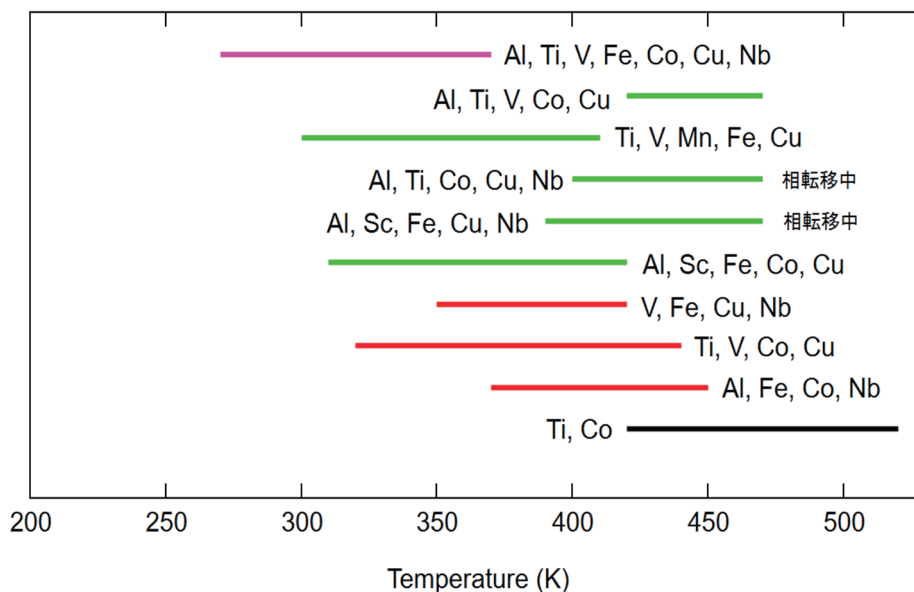


Fig. 1 BiNi_{1-0.02x}M1_{0.02}M2_{0.02}...Mx_{0.02}O₃ (M = Al, Sc, Ti, V, Fe, Co, Cu, Nb)の負熱膨張温度範囲

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).