

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

Evaluation of Negative Thermal Expansion Property of $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ by Commercial Production

東 正樹^a, 酒井 雄樹^b, 尾形 昂洋^a, 前林 航紀^a
Masaki Azuma^a, Yuki Sakai^b, Takahiro Ogata^a, Koki Mabayashi^a

^a東工大フロンティア材料研, ^b(地財)神奈川研産業技術総合研究所
^aMSL Tokyo Tech, ^bKISTEC

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した。放射光 X 線回折実験の結果、目的とする物質は得られなかった。しかしながら、その後の試料容器の改良で巨大負熱膨張材料の合成に成功している。

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 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、 $\text{Bi}^{3+}(\text{Ni,Fe})^{3+}\text{O}_3$ 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 $-198 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 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-8NEWS 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、この度ファブレス材料メーカーの日本材料技研を介し、切削工具用ダイヤモンドを生産しているメーカーへの製造委託を検討することとなった。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る。分割した試料片の純度測定と熱膨張率評価を、放射光粉末回折を用いて行う。

実験：

Bi_2O_3 , Ni, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を熱硝酸に融解、スターラーで攪拌しながら蒸発乾固、空气中 700°C で熱処理した前駆体に、 KClO_4 を 20 wt% 混合したものを原料とした。実験室ではこれを内径 3.6 mm、高さ 5 mm の金カプセルに詰め、キュービックアンビル型高圧合成装置を用い、6 Pa 1000°C で 30 分熱処理した。ダイヤモンドメーカーにおいては Nb 製の容器に詰め、バルト型高圧合成装置を用い、同じく 6 Pa 1000°C で 30 分熱処理した。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ブット回折計を用い、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。実験室の試料については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 を用いてリートバルト解析を行い、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 に得られた粉末回折パターンを示す。ダイヤモンドメーカーで得られた試料はいくつかの塊に分解してしまったため、大、中、小の3つの塊を粉砕して測定した。実験室で合成した試料が $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ の低温相と高温相の混合物だったのに対し、ダイヤモンドメーカーで得られた試料は $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ と NiO に分解してしまっていた。これは、試料容器として用いた Nb の還元作用による物と考えられる。

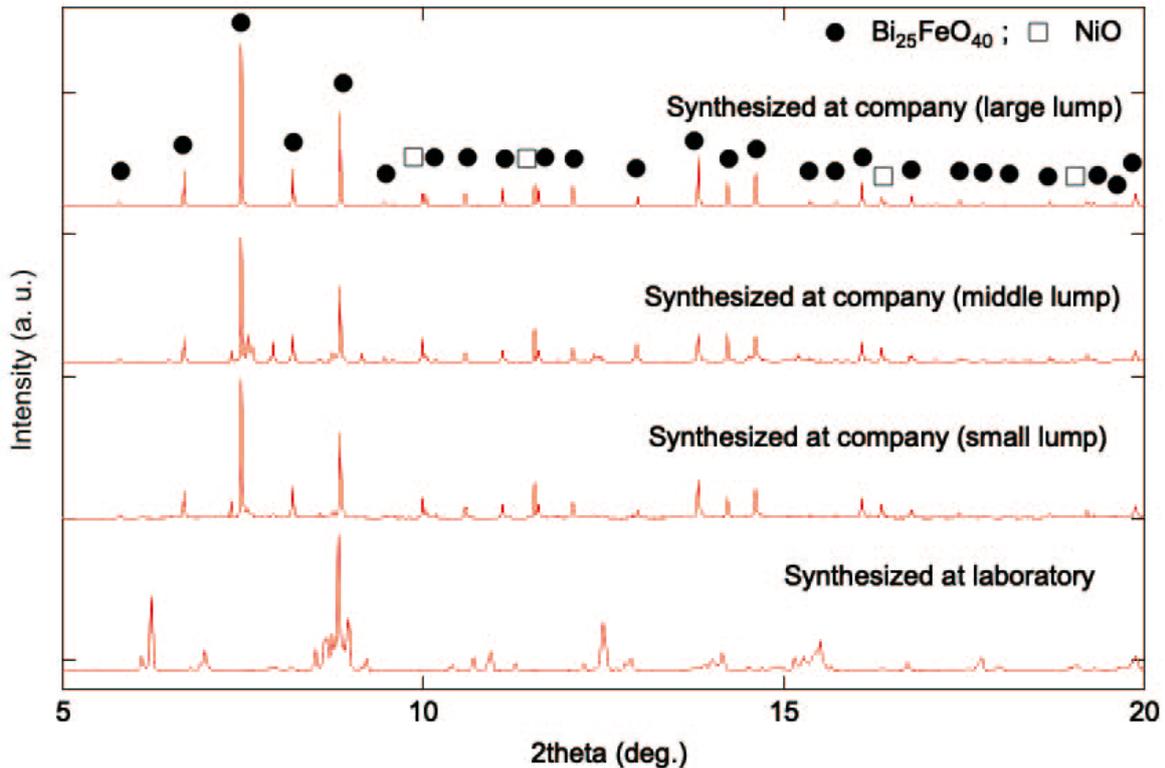


Fig. 1 得られた試料の放射光 X 線粉末回折パターン

一方、実験室で合成した試料では、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観測された。

今後の課題：

第 1 回目のダイヤモンドメーカーでのスケールアップ合成では、負熱膨張を示す試料を得ることは出来なかった。しかしながら、その後の実験により、カプセル材を変更する事で、良好な負熱膨張特性を示す試料を得ることに成功している。今後はこの試料について、放射光粉末回折で精密な熱膨張測定を行い、産業化の可否を検討したい。

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, Y. Muramatsu, K. Oka, K. Nakano, H. Hojo, M. Mizumaki, A. Agui, Y. Higo, N. Hayashi, M. Takano, and M. Azuma, *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, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata and K. Kato, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3733 (2002).
- [6] *SPing-8 NEWS*, **84** 2 (2016).