

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

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

<sup>a</sup>東工大フロンティア材料研, <sup>b</sup>(地財)神奈川研産業技術総合研究所  
<sup>a</sup>MSL Tokyo 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  $\text{BiNiO}_3$  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-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 の高压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。2018A で行った評価の際には、高压処理の際の容器として用いた Nb によって試料が還元されてしまい、負熱膨張が観測されなかった。今回は容器を NaCl に変更した。

#### 実験：

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ , Ni,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}$  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  $700^\circ\text{C}$  で熱処理した前駆体に、 $\text{KClO}_4$  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 Pa  $1000^\circ\text{C}$  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ポット回折計を用い、波長  $0.42 \text{ \AA}$  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、得られた粉末回折パターンの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と、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。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。グラフの傾きから求めた体積熱膨張係数を 1/3 にした線熱膨張係数は、-148 ppm/K に達している。実験室で作製した試料では-186 ppm/K なので、若干低下しているが、これは、爆発を避けるために  $\text{KClO}_4$  の量を減らしたためだと考えられる。

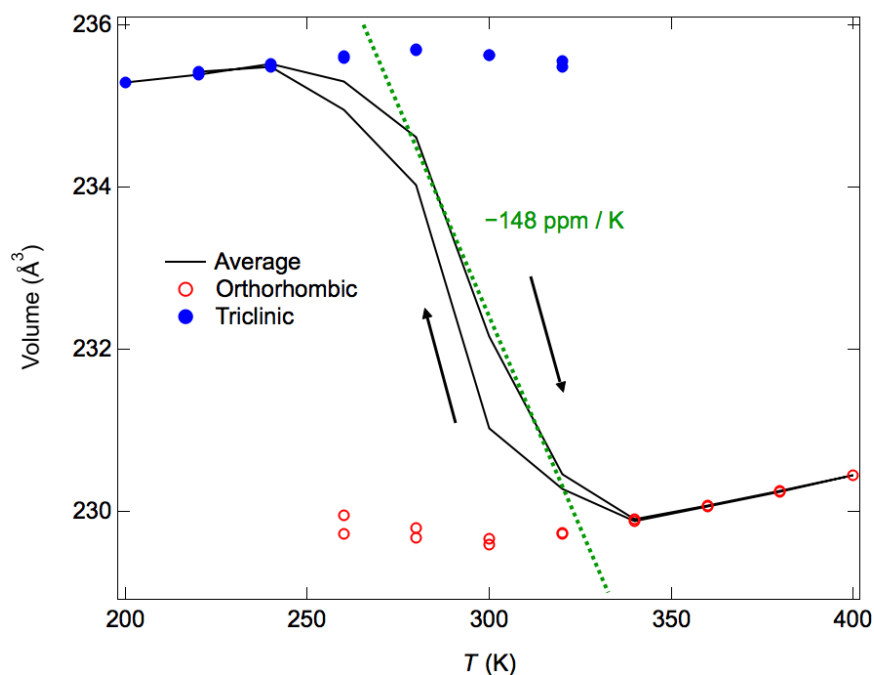


Fig. 1 得られた試料の熱膨張特性

### 今後の課題：

巨大負熱膨張材料として応用が期待される  $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$  を、一度に 300 g というスケールで合成可能な事が確認された。一方で、硝酸に原料を溶解する現状の前駆体調整法は、大量の硝煙が発生するため、外注先が見つからない、という問題がある。今後は外注可能な前駆体の合成方法を開発し、放射光 X 線粉末回折で得られた試料の評価を行う予定である。

### 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, 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 NEW, 84 2 (2016).