

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

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

^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。さらに、前駆体の調整も外注するために、硝酸の使用を廃したプロセスを開発、良好な負熱膨張特性を示す材料が得られることを確認した。

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 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]。Ni²⁺を Fe³⁺で一部置換すると、昇温によって Bi⁵⁺と Ni²⁺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。Ni²⁺から Ni³⁺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。2019A の実験で、スケールアップ品も実験室で作製したのと同様の良好な負熱膨張を示す事を確認し、試験的な外販も開始した。しかしながら、高圧処理の前駆体を、硝酸に溶かした酸化物原料の蒸発乾固によって作製しているため、多量の硝煙の発生が問題となり、外注先を見つける事が出来ていない。検討の結果、原料を工夫する事で、硝酸の代わりにクエン酸を用いて前駆体を調整する方法を開発する事に成功した。今回は、この前駆体を用いてトーメイダイヤで合成した $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ の負熱膨張特性を評価する。本格的な工業生産への一里塚である。

実験：

実験室で調整した前駆体に、 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、ベルト型高圧合成装置を用い、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プト回折計を用い、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。窒素吹付試料温度制御装置を用い、温度変化も測定した。得られたデータは Rietan FP を用いてリ

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(a)に、得られた粉末回折パターンを示す。低温での三斜晶から、昇温によって斜方晶への転移が起きていることがわかる。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 Fig. 1(b)に示す。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 KClO_4 の量を減らしたためだと考えられる。

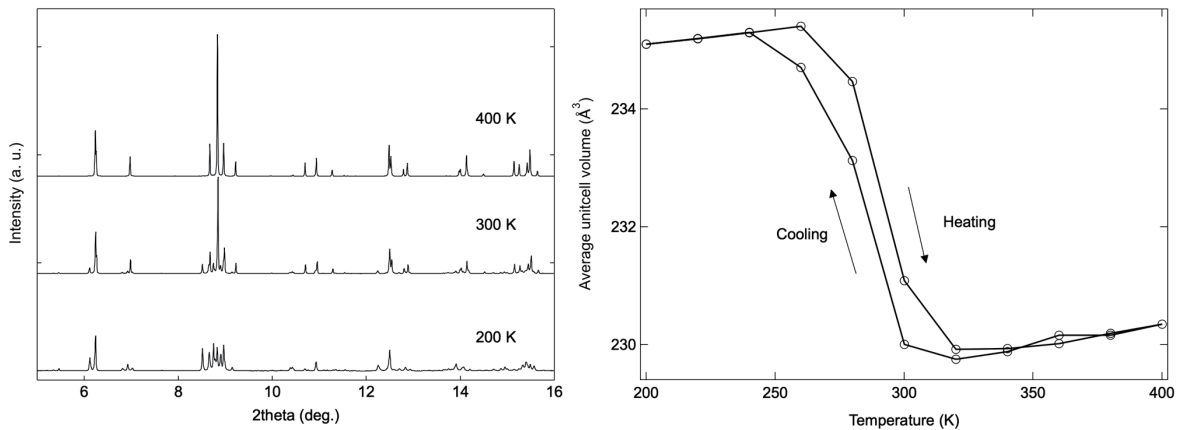


Fig. 1 (a) : 得られた資料の放射光X粉末回折データ、(b) : リートベルト解析で求めた平均単位格子体積の温度変化

今後の課題：

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、硝酸を用いずに調整した前駆体から、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。今後は外注した前駆体から合成した試料について負熱膨張特性の確認を行う予定である。

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).