

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 IX

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

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、アモルファス前駆体を用いる事でユーザーからの要望の高い微粒子の合成に成功したので、熱膨張特性評価を行った。

キーワード： 負熱膨張材料、相転移、電荷移動、粉末X線回折、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、 $\text{Bi}^{3+}(\text{Ni,Fe})^{3+}\text{O}_3$ 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。ユーザーからは微粉末に対する要求が高いが、機械的粉碎を行うと負熱膨張特性が劣化してしまうのが問題であった。この度、金属塩酸性溶液を NaOCl/NaOH 混合水溶液に滴下することで共沈と酸化反応を同時に起こして調整したアモルファス前駆体 (国際特許出願中) を短時間で高温高压処理することで、2 μm 程度の微粒子を得ることに成功したので、熱膨張評価を行った。

実験：

金属塩酸性溶液を NaOCl/NaOH 混合水溶液に滴下することで共沈と酸化反応を同時に起こして調整したアモルファス前駆体を金カプセルに封入し、キュービックアンビル型高压合成装置を用い、6 GPa に加圧後、5 分間で 1000 $^\circ\text{C}$ に昇温、0 分、5 分、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 \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 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、保持時間 0 分（粒径 2 μm ）、5 分（10 μm ）、30 分（20 μm ）の試料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。微粒子化によって転移温度幅が広がっているが、体積減少率自体には変化がなく、良好な負熱膨張特性が保たれていることがわかる。

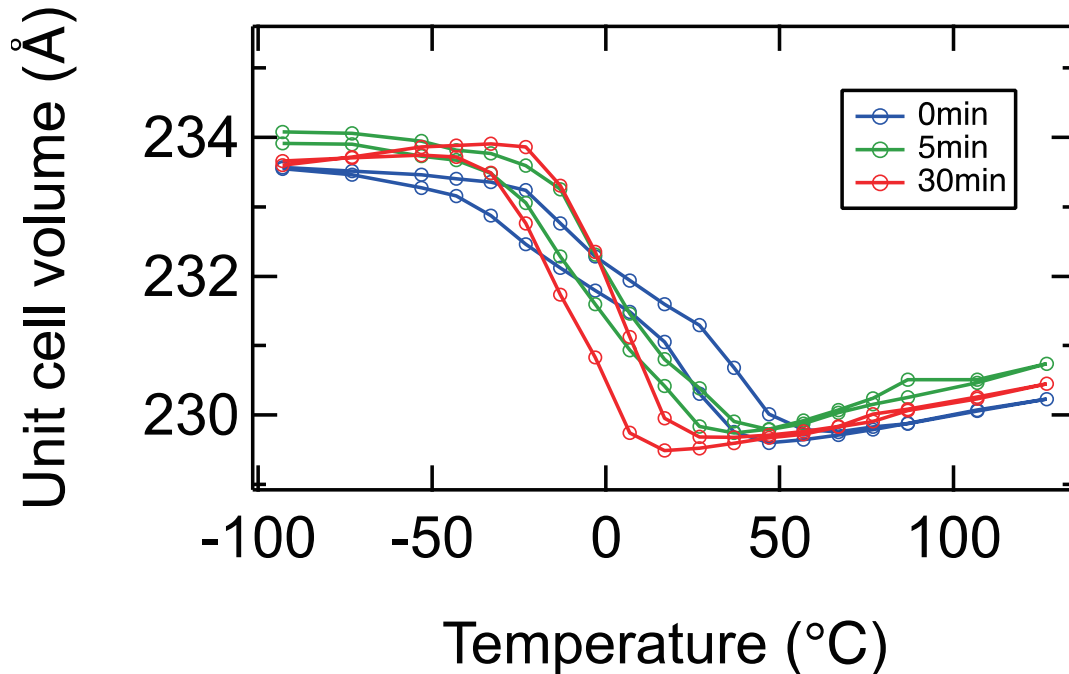


Fig. 1 : リートベルト解析で求めた平均単位格子体積の温度変化

今後の課題：

今回用いたアモルファス前駆体は、硝酸塩の熱分解で調製する従来の前駆体と違い、調整時に硝煙が発生せず、また、前駆体の段階で Bi^{5+} 、 Ni^{3+} の高酸化状態になっているため、高温高圧処理の際に酸化剤の混合が不要である、という特長がある。一方で、共沈溶液から微粉末の前駆体を取り分ける工程は遠心分離でも濾過でも難しく、スケールアップを果たせていない。この問題を解決して、巨大負熱膨張材料微粒子の製品化を急ぎたい。

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, 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).