

平成 27 年 2 月 23 日

東京工業大学  
中央大学  
高輝度光科学研究センター  
京都大学

## 『温めると縮む』新材料を発見

ー既存材料の 2 倍の収縮、少量でエポキシ樹脂の熱膨張を相殺ー

### 【概要】

東京工業大学応用セラミックス研究所の東正樹教授らは、中央大学、高輝度光科学研究センター、京都大学との共同研究により、室温付近で既存材料の 2 倍以上の大きさの「負の熱膨張」（用語 1）を示す酸化物材料「 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ （ビスマス・ニッケル・鉄酸化物）」を発見した。添加元素の量を変化させることで負の熱膨張が現れる温度域を制御できるほか、これまでの材料の問題点だった温度履歴（用語 2）を抑制することもできる。

負の熱膨張材料は光通信や半導体製造装置など、精密な位置決めが求められる局面で、構造材の熱膨張を打ち消（キャンセル）したゼロ熱膨張物質（用語 3）を作製するのに使われる。今回の新材料をエポキシ樹脂中に少量分散させることにより、熱膨張をゼロにできることも確認した。

共同研究グループは東工大の東教授のほか奈部谷光一郎、村松裕也、中野紀穂の各大学院生、北條元助教と中央大の岡研吾助教、高輝度光センターの水牧仁一朗副主幹研究員、肥後祐司研究員、原子力機構の安居院あかね研究主幹、京大の林直顕研究員、高野幹夫名誉教授（現一般財団法人 生産開発科学研究所 機能性酸化物研究室室長）。研究成果は、2 月 12 日発行の米国科学誌「アプライド・フィジックス・レター（Applied Physics Letter）」オンライン版に掲載された。

### ● 研究の背景

ほとんどの物質は温度が上昇すると、熱膨張によって長さや体積が増大する。光通信や半導体製造などの精密な位置決めが要求される局面では、このわずかな熱膨張が問題になる。そこで、昇温に伴って収縮する「負の熱膨張」を持つ物質によって、構造材の熱膨張を打ち消す（キャンセルする）ことが行われている。

だが、現状では負の熱膨張を持つ物質の種類が少なく、市販品では最高でも温度上昇 1 度当たり 100 万分の 40 ( $-40 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) の負の線熱膨張係数（収縮）と、小さいことが問題だった。東教授が 2011 年に報告した  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ （ビ

スマス・ランタン・ニッケル酸化物)は温度上昇1度当たり100万分の82 ( $-82 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ )という巨大な負の熱膨張を示すが、温度履歴が大きいことが問題だった。また、熱膨張抑制材としての実証もなされていなかった。

## ● 研究成果

今回の研究では、図1に示す「ペロブスカイト(用語4)」という構造を持つ酸化物  $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  (ビスマス・ニッケル・鉄酸化物)が、室温近傍の温度域で、温度上昇1度当たり100万分の187 ( $-187 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ )という、 $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ の2倍以上の負の線熱膨張係数(用語5)を持つことを発見した。これにより、熱膨張抑制材として用いる量を半分に減らすことが出来る。

大型放射光施設 SPring-8(用語6)のビームライン BL02B2での放射光X線回折(用語7)による精密構造解析と、BL27XUでの放射光X線吸収実験(用語8)から、低温ではビスマス(Bi)の半分が3価、残りの半分が5価という、特異な酸化状態を持っているが、昇温すると、ニッケル(Ni)の電子が一つ5価のビスマスに移り、ニッケルの価数が2価から3価に変化し、酸素をより強く引きつけるようになることが分かった。

この際、ペロブスカイト構造の骨格をつくるニッケル(Ni)－酸素(O)の結合が縮むため、約3%の体積収縮が起こる。この変化は徐々に起こるので、広い温度範囲にわたって連続的に長さが収縮する、負の熱膨張が観測される。図2のように、X線回折実験で求めた微視的な格子定数(用語9)変化と、熱機械分析装置(用語10)を用いた巨視的な試料長さの変化の両方で、負の熱膨張を確認した。また負の熱膨張が起こる温度域を、ニッケル(Ni)を置換する鉄(Fe)の量を変化させることによってコントロールできることを突き止めた。 $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ (ビスマス・ランタン・ニッケル酸化物)ではLa濃度を増やした場合に70°C以上にもなってしまっていた温度履歴幅を、 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (ビスマス・ニッケル・鉄酸化物)では組成によらず15°C以下に抑制できた。

さらに、 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ の粉末をビスフェノール型のエポキシ樹脂に、体積にして18%分散させた図3のコンポジット(複合)材料を作成、温度上昇1度当たり100万分の80 ( $80 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ )というエポキシ樹脂の熱膨張を相殺し、27°Cから57°Cの範囲でゼロ熱膨張を実現できることも示した。

## ● 今後の展開

今回、新たに発見された負の熱膨張材料は、精密光学部品や精密機械部品など、既存の負の熱膨張材料が担っていた様々な分野での利用が期待される。それに加えて、絶縁体－金属転移を伴うことから、長さの変化を電気抵抗の巨大な変化に変換する、高精度のセンサー材料への応用へつながることも考えられる。

## ● 付記

本研究の一部は、文部科学省・科学研究費補助金・新学術領域研究「ナノ構造情報のフロンティア開拓－材料科学の新展開」(代表・田中功京都大学教授)、

日本学術振興会・科学研究費補助金・若手研究 B「巨大な正方晶歪みのもたらす特異的な物性の探索」(代表・岡研吾中央大学助教)、「電界誘起の構造相転移を用いた巨大な圧電応答の実現」(北條元東京工業大学助教)、日本板硝子材料工学助成会、ホソカワ粉体工学振興財団の援助を受けて行った。また、エポキシ樹脂はナミックス株式会社から提供を受けた。

### 【用語説明】

- (用語 1) 負の熱膨張：通常物質は温めると体積や長さが増大する、正の熱膨張を示す。しかし、一部の物質は温めることで可逆的に収縮する。こうした性質を負の熱膨張と呼び、ゼロ熱膨張材料を開発する上で重要である。
- (用語 2) 温度履歴：昇温時と降温時で試料長さに差が出ること。
- (用語 3) ゼロ熱膨張材料：温度を変化させても伸び縮みしない材料。ナノテクノロジーを支える精密な位置決めのために重要。正の熱膨張を持つ物質と負の熱膨張を持つ物質を組み合わせることで実現する。
- (用語 4) ペロブスカイト：一般式  $ABO_3$  で表される元素組成を持つ、金属酸化物の代表的な結晶構造。
- (用語 5) 線熱膨張係数：温度を  $1^\circ\text{C}$  変化させたときの、長さの相対的な変化量。
- (用語 6) 大型放射光施設 SPring-8：兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、その運転管理と利用者支援等は高輝度光科学研究センター(JASRI)が行っている。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV (ギガ電子ボルト) に由来。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波のこと。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。
- (用語 7) 放射光 X 線回折実験：物質の構造を調べる方法。放射光 X 線を試料に照射し、回折強度を調べることで結晶構造(原子の並び方や原子間の距離)を決定する。
- (用語 8) X 線吸収実験：連続的なスペクトルを持つ放射光 X 線を、エネルギーを変化させながら試料に照射し、透過してきた X 線の強度を分析することで原子の価数や電子状態についての知見を得る。
- (用語 9) 格子定数：結晶構造中の原子の繰り返し周期の長さ。この変化が、物質の巨視的な長さの変化につながる。
- (用語 10) 熱機械分析装置：試料長さの温度変化を測定する装置。

### 発表論文

#### **Suppression of Temperature Hysteresis in Negative Thermal Expansion Compound $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and Zero-Thermal Expansion Composite**

K. Nabetani, Y. Muramatsu, K. Oka, K. Nakano, H. Hojo, M. Mizumaki, A. Agui, Y.

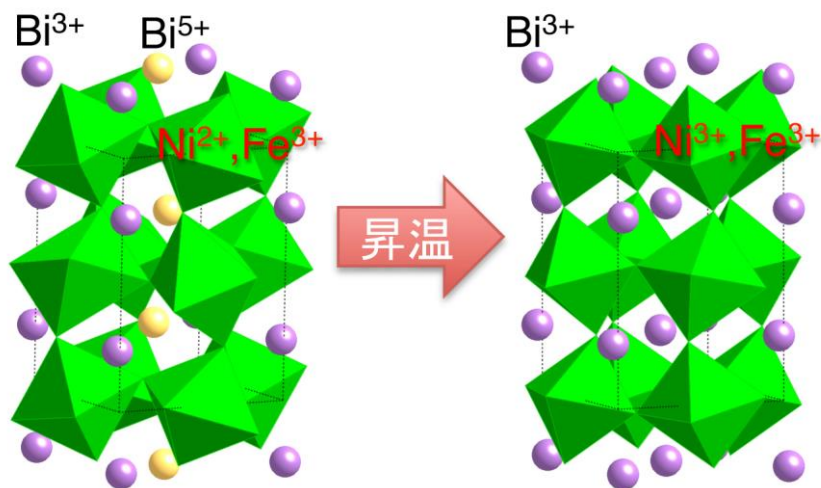


図1  $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  の低温 (左) と、高温 (右) の結晶構造。

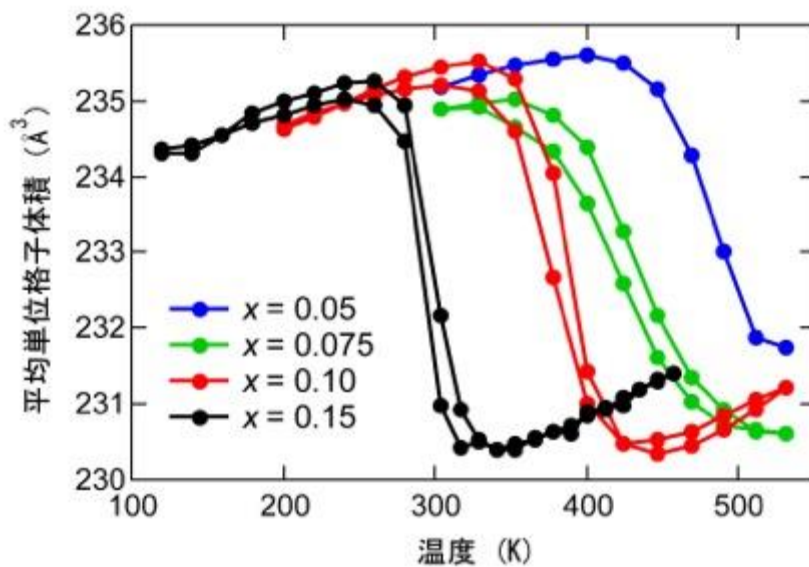


図2 X線回折実験で求めた  $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  の体積の温度変化。

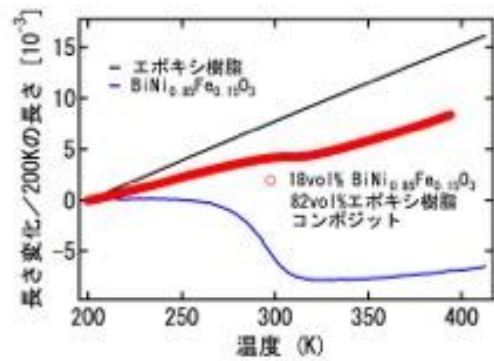
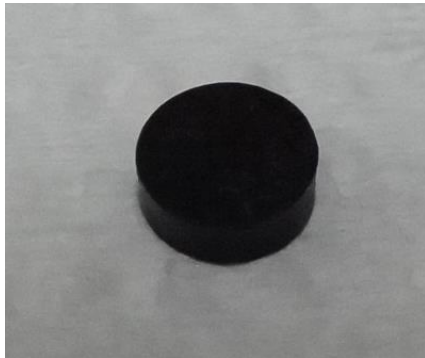


図3 18体積%  $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ /エポキシ樹脂コンポジットの写真と、熱機械分析装置で測定した、エポキシ樹脂、 $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ 、コンポジットの試料長さ温度変化。エポキシ樹脂の大きな熱膨張が  $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$  の添加によって押さえられ、300-320K (27°C-57°C) の範囲で、ゼロ熱膨張が実現していることが分かる。