



【重点M3】湿式ハイスループットプロセスによる 多元系酸化物機能材の探索

藤本 憲次郎
東京理科大学理工学部

キーワード：XRD・ハイスループット・インフォマティクス

1. 背景と研究目的

知の拠点あいち重点研究プロジェクト「地域先端計測基盤と AI の統合による機能材料探索の新展開」に貢献するハイスループット材料合成装置（コンビナトリアル合成装置）として Fig.1 の装置を構築してきた。当該装置は 8 時間で 100 種類以上の無機材料焼成前粉体の作製が可能であり、別途、開発した放射光 XRD/XAFS 高速測定治具（ACS Comb. Sci. **22**(12) (2020) 734-737, AichiSR-2 シフト内で 120~160 試料の測定可能）および自動リートベルト解析プログラム（ACS Comb. Sci. **22**(1) (2020) 35-41）を連携させることで、無機粉体合成のための熱処理時間を加えても数日以内に 100 試料以上の結晶学的情報を含めたデータセットの構築が可能になると期待している。

使う側からすると、実験装置で得られる粉体と従来の手作業で得られる粉体との結果の差がどうか、気になるはずであり、今回はコンビナトリアル合成装置と同プロセスを手作業で忠実に再現して得られた粉体について評価した。

2. 実験内容

熱電変換材料の n 型酸化物半導体として知られているペロブスカイト型 CaMnO_3 の A サイトおよび B サイトへ多元素置換する試料群を共沈法により作製した。原料には硝酸塩を用い、濃度調整した水溶液を化学量論に基づいて混合したのち、炭酸水素アンモニウムを加えることで生じた沈殿物を 80 °C に加熱した反応容器（部分安定化ジルコニア製）へ移し、そこで乾燥させた。この反応容器は前述のコンビナトリアル合成装置で用いる反応容器と同じものである、35×35×5 mm 厚の板材に 4 mm φ×深さ 0.3 mm の窪みを 36 箇所持つものであり、各窪みには数 mg (2~5 mg) 程度の粉体を堆積させることができる。堆積および乾燥させた粉体は大気雰囲気中、900 °C で 3 時間の熱処理を行い、熱処理後の粉体は 0.2 mm 径のリンデマンチューブへ封入し、これを X 線回折測定した。

3. 結果および考察

Figure 2 に合成した CaMnO_3 の XRD パターンを示す。本実験と同じ原料を用い、静電噴霧堆積法により作製した粉体（熱処理条件も同じ）ではペロブスカイト相単相を示した^[1]が、本実験ではペロブスカイト構造を主相、副相として Ca_2MnO_4 等が含まれていた。合成方法によって粉体の粒子サイズや凝集度合い、それによる熱処理時の原料成分の揮散などに相違が生じ、合成手法が異なると原料が同じでも結果が同じにならない典型的な例となったが、データセットとして手法を含めた結果を蓄積することが材料としてだけでなくプロセスとしてのインフォマティクスの精度を向上させる教訓となった。



Fig.1 重点M3において構築したコンビナトリアル合成装置

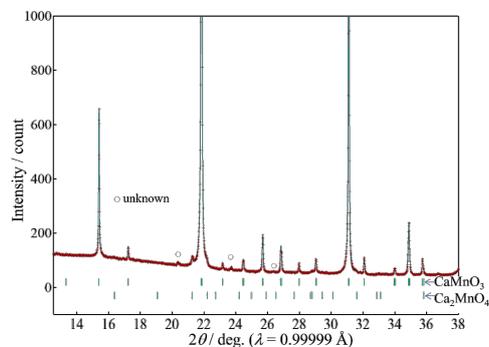


Fig.2 共沈法 (900 °C, 3h, Air 熱処理) により得られた CaMnO_3 を主とする粉体の XRD パターン