



【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, 相見 晃久
東京理科大学

キーワード：多元系，熱電材料，ハイスループット

1. 背景と研究目的

ハイスループット材料探索を進めるうえで、パラメータ増大の要因となる置換元素種を増やした場合の材料合成結果がどのように変化するかを事前に調査しておくことは、ハイスループット研究の事前予測および研究準備における最適化に繋がる。今回は実験課題（実験番号：20214017）に並行し熱電材料としての検討例も多いペロブスカイト型 CaMnO_3 系酸化物についての探索状況について示す。

2. 実験内容

A および B サイト同時置換となる $\text{Ca}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x=0.02, 0.04$) は、溶液プロセスの一つである静電噴霧堆積法 (ESD) を用いた。この ESD 技術はハイスループット技術要素の一つであり、本重点プロジェクトで開発している装置と双壁を成すものであり、ここでの知見がハイスループット合成の条件として生かされることになる。Ca, Bi, Mn については硝酸塩、Nb についてシュウ酸ニオブアンモニウム 9.5 水和物を原料に用い、それぞれを有機溶媒に溶解させた。なお、溶解を促進させるために Nb 源については微量の水を、Bi 源については微量の硝酸を加えている。これらを化学量論比で混合した液体を 8.2 kV の印加電圧で静電噴霧し、450°C に加熱した接地基板上へ粉体として堆積させた。回収粉体は有機物の分解および反応のために 950°C で 9 時間の熱処理操作を粉碎混合を挟み 5 回繰り返した。これにより Bi 成分の完全固溶を目指した。そのうち、1 軸加圧成型させた試料を 1300°C で 12 時間熱処理することで焼結体とし、この物性評価とともに、本課題で XRD 測定、そして「実験番号：202104017」の XAFS 測定を実施した。

3. 結果および考察

これまでに静電噴霧法における Bi を含む当該系の材料探索において、 Bi_2O_3 という形で揮発させない条件下で粉碎混合と熱処理を繰り返すことで Bi がペロブスカイト構造に仕込み通りに取り込まれ、かつリートベルト解析においても酸素欠損がほとんど見られない形で合成が可能となっている。本系における XAFS 解析結果は「実験番号：202104017」で示すとする。

Fig.1 は A サイトに Bi を 2%、B サイトに Nb を 2% および 4% 置換させた粉体のリートベルト解析のフィッティング結果を示す。微量の不純物は無視して単相として解析した。両試料において結合長のほとんどは誤差範囲内であった。格子定数は Nb4% 置換の方が有意に大きかった。すなわち Mn^{4+} よりもイオン半径の大きな Nb^{5+} が仕込み通りに固溶していることが示され、それに伴い電荷補償のため Mn^{3+} が増加していると考えられる。

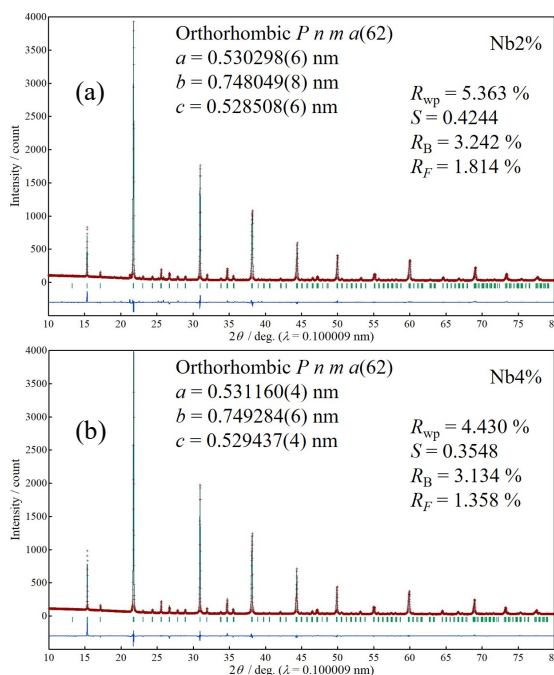


Figure.1 (a)Nb2%, (b)Nb4% を置換した $\text{Ca}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ のリートベルト解析