



Title	機械的手法による複合酸化物粒子の合成とその特性評価に関する研究
Author(s)	細川, 晃平
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34472
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

機械的手法による複合酸化物粒子の合成と
その特性評価に関する研究

細川 晃平

2014 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻

目次

第 1 章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 粉砕と粒子複合化	1
1.1.2 粒子複合化技術	3
1.1.3 粒子複合化に及ぼす諸因子の影響	5
1.1.4 機械的手法による粒子合成技術	8
1.1.5 SOFC の電極に必要とされる複合粒子構造	9
1.2 本研究の目的と論文の構成	13
参考文献	15
第 2 章 機械的手法による LaMnO_3 粉体の合成	17
2.1 緒言	17
2.2 実験方法	18
2.2.1 原料粉体特性	18
2.2.2 摩砕式ミル	18
2.2.3 粉体処理条件	18
2.2.4 処理粉体の特性評価	21
2.3 実験結果及び考察	21
2.4 結言	30
参考文献	31
第 3 章 機械的手法による LaMnO_3 粉体合成に及ぼす処理条件の影響	32
3.1 緒言	32
3.2 実験方法	33

3.2.1	原料粉体及び摩砕式ミルによる粉体処理	33
3.2.2	処理粉体の特性評価	33
3.3	実験結果及び考察	34
3.3.1	処理粉体の粒子径測定および粒子形態観察結果	34
3.3.2	処理粉体の結晶相の変化	40
3.3.3	動力条件が合成に及ぼす影響	44
3.4	結言	45
	参考文献	47
第4章 機械的手法による SOFC 空気極用複合酸化物粉体の合成		48
4.1	緒言	48
4.2	実験方法	49
4.2.1	原料粉体及び摩砕式ミルによる粉体処理	49
4.2.2	処理粉体の特性評価	52
4.3	実験結果及び考察	52
4.3.1	処理粉体の粒子径および粒子形態	52
4.3.2	粉体処理の結晶相の変化	57
4.3.3	動力条件が粒子合成に及ぼす影響	59
4.3.4	原料の化学種が合成に及ぼす影響	59
4.4	結言	65
	参考文献	66
第5章 機械的手法による粒子合成と複合化を用いた		
	SOFC 空気極の作製とその特性評価	67
5.1	緒言	67

5.2 実験方法	68
5.2.1 摩砕式ミルおよび粉体試料	68
5.2.2 複合粒子作製方法	68
5.2.3 評価用セルの作製と電気化学特性の測定	70
5.3 実験結果及び考察	71
5.4 結言	80
参考文献	81
第6章 総括	82
謝辞	85
本研究に関わる学術掲載論文	86

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 粉砕と粒子複合化

古来より人類が用いてきた粉砕という単位操作は、塊状固体に外力を加えて砕いたり、その粉をさらに細かくするために用いられる。つまり、原料を破壊するのに十分な強い力を与えることにより、微粒子を得る方法である。その粉砕品を評価するためには、原料と粉砕産物の粒子径や粒子径分布、粒子形状、比表面積などの基礎的な特性の測定が必要となる。しかし、粉体や微粒子の特性は液体、気体の物性と異なり、一次物性と呼ばれる個々の構成粒子の特性だけでなく、二次物性と呼ばれる粒子が集合した粉粒体層としての特性も考えねばならない。したがって粉砕を理解するためには、個々の粒子とその集合体両方の特性を考慮する必要がある。この関係を分かりやすく表現すると、Fig. 1.1 のようになる¹⁾。すなわち、粉体・微粒子の特性と粉砕操作との関係を基礎的に検討するには、構成粒子の一次特性と粉粒体の二次特性との相互関係、さらにはこれら 2 つの特性と粉砕現象との関係を実験結果、理論、あるいはシミュレーション等を用いて明らかにする必要がある。その中で、個々の粒子間で起きているミクロな現象を把握することが必要であると思われる。しかしながら、これまでの研究では、以上の関係が十分に解明されているとは言い難い。つまり、古くから人類が利用してきた粉砕という手法のメカニズムは、いまだに解明されていないのである。

ところが、異なる視点に立ってみると、粉砕という単位操作は、微粒子の表面に効果的に力を作用させることができるという便利な方法であるとも考えられる。事実、この作用を利用して、粒子の複合化技術に応用された例がいくつかある。たとえば、粉砕の速度すなわち粉砕効率を改善する目的で、いわゆる「粉砕助剤」が利用される。粉砕助剤とは、粉砕性能を向上させるために添加する助剤のことであり、固体のみならず、液体や気体も用いられている²⁾。固体助剤においては、粉砕原料に極微量の微粒子を添加することにより、その流動性が改善され、粉砕の速度向上に寄与することが知られている²⁾。これは、添加した微粒子が、粒子表面に付着して微小凹凸を形成し、Van der Waals 力などの粒子間の相互作用を低下させ

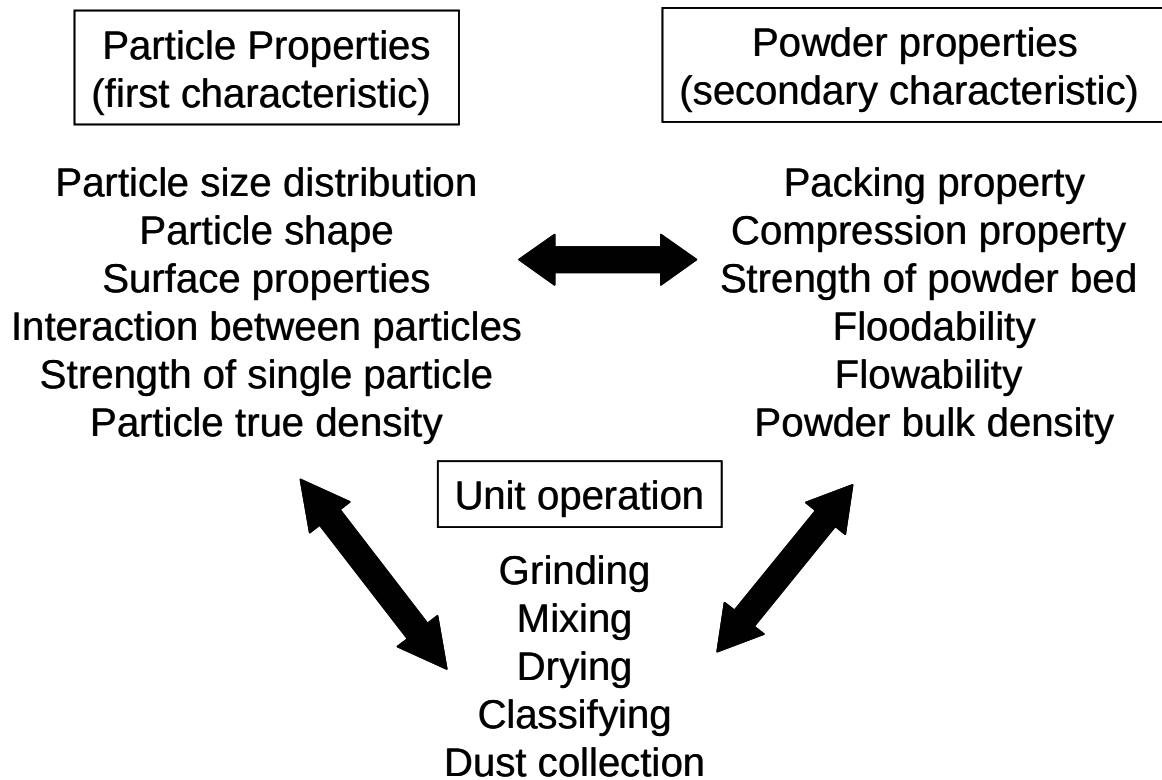


Fig. 1.1 Physical properties of particle, powder beds and unit operations.

ることにより生じるものと考えられる³⁾。

また、この現象を利用して、粉砕機を利用した粒子の複合化技術の開発が行われている。Table 1.1 には、粒子複合化に使用されたことのある主な粉砕機、さらには混合機の種類を示す⁴⁾。これらの多くの装置が 1990 年代から粒子表面に微粒子を複合化する粒子の作製技術として、積極的に利用され始めた。また、粉砕機の原理を応用した新しい複合化装置も、我が国で開発され、既に実用化されている。それとともに、機械的手法による複合化技術の基礎研究も活発に展開されるようになった。

1.1.2 粒子複合化技術

粉砕機を応用した機械的手法による粒子の複合化技術として、最初に着目されたのがコアとなる粒子表面に微粒子を被覆させる被覆型複合粒子作製技術である。この手法には、小石らによる衝撃式粉砕機を用いた方法⁵⁾や、摩砕式ミルを用いた手法などが知られている。その一例として摩砕式ミルを基礎とした微粒子のコア粒子表面への複合化モデルを、Fig. 1.2 に示す⁶⁾。これによると、粒子の複合化は、以下の二つのステップにより進行することが説明されている。

ステップ 1: 微粒子とコア粒子の表面が機械的作用により活性化し、コア粒子の表面に微粒子が付着する。

ステップ 2: コア粒子表面に付着した微粒子の表面に、順次他の微粒子が付着して微粒子同士が層を形成する。それとともに、微粒子層の緻密化が、処理時間とともに進行する。

以上のモデルにより、コア粒子表面に付着させる微粒子の種類を順次変えることで、比較的容易に多層複合粒子を作製することができる。この粒子複合化プロセスに影響を与える因子は非常に多く、また複合化された粒子の粉体特性もコア/微粒子の組み合わせに依存する。

実験的には乾式、湿式のどちらのプロセスでも取り扱うことができるが、工業的な規模で考えると、湿式よりも乾式の方がシンプルであり、溶媒の残留などといった問題もない。なお、

Table 1.1 Milling machines and mixers used for particle composite process.

Milling machine	Mixer
Impact-type Pin mill, Disc mill Centrifugal classifying type	Rotating casing Vibration casing
Attrition-type	Rotating Screw
Ball mill Rotation Vibration Planetary Centrifugal fluidizing	Agitated rotor High speed type
Agitated ball mill Vessel type	
Jet mill	

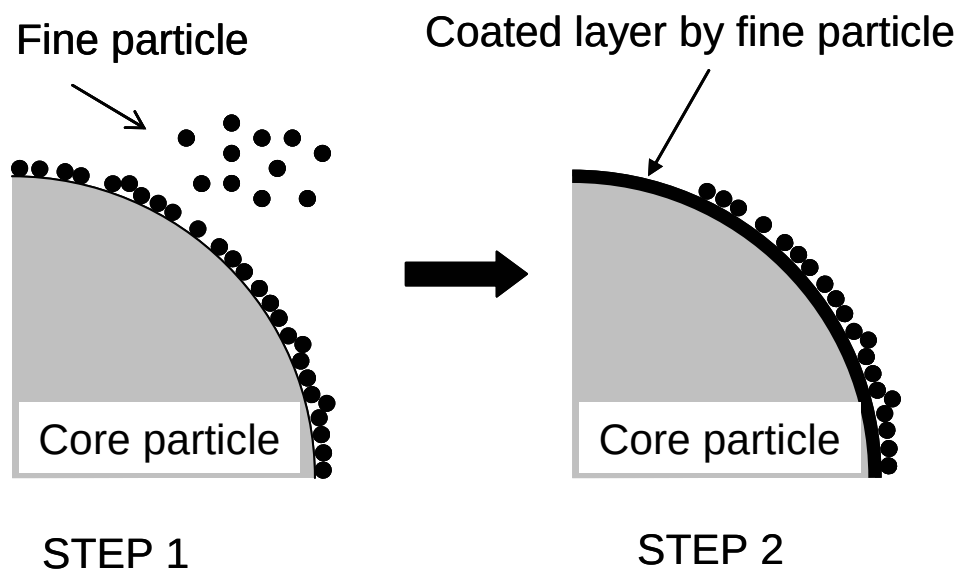


Fig. 1.2 Particle composite processed by mechanochemical methods.

Table 1.1 に示す粉砕機・混合機は、全て乾式での処理が可能である。

1.1.3 粒子複合化に及ぼす諸因子の影響

機械的手法による粒子複合化に及ぼす因子は、極めて多く存在するものと思われる。しかし、大別すると原料となる粉体特性と、それらから複合粒子を作製するための機械的処理条件の二つに分類される。

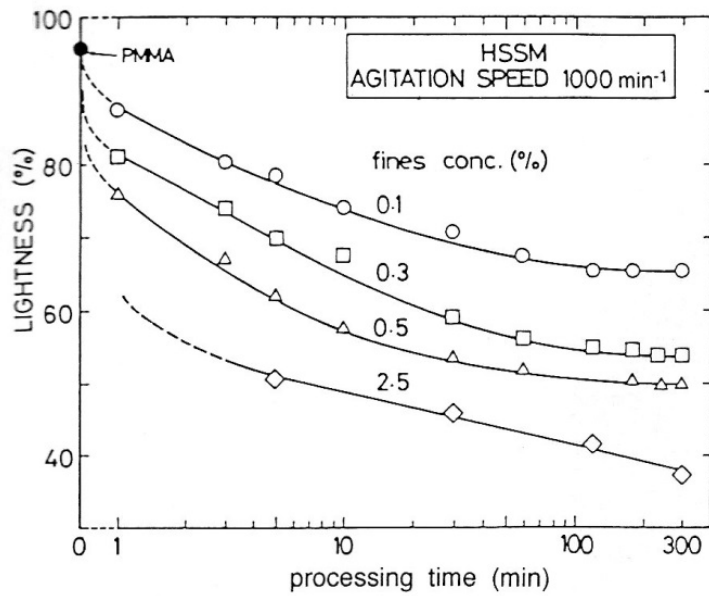
まず、原料となる粉体特性が与える影響について述べる。原料となる粉体の粒子径は、コア粒子の粒子径 (D_c) と微粒子の粒子径 (D_f) のサイズ比が $D_c / D_f > 100$ であることが望ましい。原料種の組み合わせによっては、最小で $D_c / D_f = 10$ 程度まで被覆が確認されている⁴⁾。その際、サイズ比が大きくなればコア粒子上を単層被覆させる為に必要な微粒子の重量は相対的に減少する。ここで、微粒子を単層被覆させるのに必要な重量よりも十分な量をコア粒子に添加すると、コア粒子を被覆している微粒子上にさらに微粒子が被覆していき、多層膜を形成する。そのため、得られる複合粒子の特性も変化していく⁴⁾。また、コア粒子が微粒子と比べて変形しやすい場合、微粒子がコア粒子中に埋め込まれていく⁴⁾。このとき、コア粒子表面が変形することで微粒子を定着させるため、コア-微粒子間に化学的な相互作用を必要としない。一方、樹脂などを原料に用いる場合は、その樹脂の軟化点以下で処理する必要がある⁴⁾。

次に、機械的処理条件について説明する。回転体(ロータ)を有する摩砕式ミルを用いる場合、ロータ回転速度の増加に伴い、粉体層に作用する力は一般的に増加していくため、粒子表面に作用する応力は回転速度に応じて増加する。回転速度を上げていくと被覆した微粒子がコア粒子表面に密着していく。さらに回転速度を上げていくと、粒子を破壊するために十分な応力を与えるため、粒子の粉砕が起きる。そのため、コアシェル型の複合粒子を作製する場合には、コア粒子となる原料粉体を破壊しない回転速度にて処理を行う必要がある。なお、低回転速度、低応力での処理でも、処理時間によって微粒子の圧密状態が変化することが知られている⁴⁾。

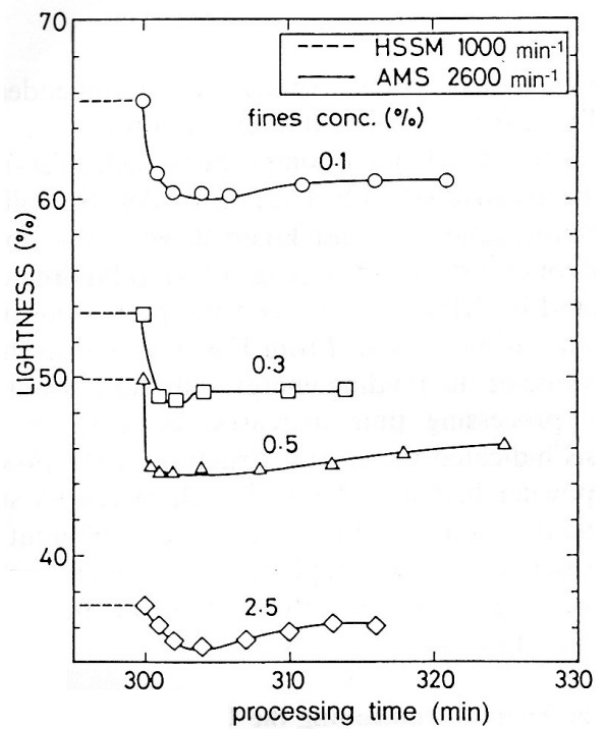
機械的手法による粒子複合化においては、微量な粒子を均一に分散させ、さらに複合化することが必要である。例えば Fig. 1.3(a)は、PMMA(ポリメチルメタクリレート)粒子(平均径 $50\mu\text{m}$)に一次粒子径が $0.17\mu\text{m}$ のマグネタイトブラック微粒子を混合した場合の処理時間と処理粉体の白度について実験的に検討した結果を示す⁷⁾。ここで高速攪拌羽回転型の混合機(図中に HSSM と記載)において両者を混合すると、混合時間の増大とともに、処理粉体の白度は低下し、微粒子の持つ色に近づくことが分る。さらに、微粒子の添加率を増加させるほど、白度は低下する。しかし、処理時間を増加させても白度はあまり低下せず、ほぼ一定の値に収束することが分る。そこで、300 分処理後の粉体をさらに摩砕式ミル(図中に AMS と記載)により処理すると、Fig. 1.3(b)に示すように、処理時間直後から白度が急激に低下することが分る。このことは、機械的手法による複合化装置は、微量な粒子を均一に分散処理する機能が高いことを示している。また、さらに興味深いことは、摩砕式ミルによる処理時間 10 分後になると、白度が徐々に向上することである。このことは、均一混合により PMMA 粒子表面に複合化したマグネタイト微粒子の一部が、処理時間とともに PMMA 粒子内部に埋め込まれていくことを示唆している⁷⁾。

次に、粒子表面に生じる局所的な温度も、粒子間の複合化メカニズムを理解する上で重要な因子であると思われる。粒子表面温度を測定する方法には、いくつかの方法がある。粒子表面温度の測定方法の一つの試みとして、温度に応じて変色する原料を用いて処理した結果では、機械を構成する容器内の雰囲気温度と比較して、粒子表面の温度はワンオーダーほど高くなった^{4,8)}。

複合化プロセスでの温度の効果については、丹野らにより実験的な検討が行われている。この報告では $5\mu\text{m}$ の金属粒子に $0.3\mu\text{m}$ のセラミックス粒子を被覆する際の温度による影響を調査している。その結果、処理温度が高いほど、複合化処理が早く進行することが示されている⁸⁾。しかし、実用的観点から見ると、粒子複合化に投入される機械的エネルギーのほとんどは熱エネルギーとして消費されるため、機械的な処理条件のみで雰囲気温度を制御することは大変困難である。そこで処理装置内部の雰囲気温度を観測、制御し、安定した処理を



(a) Mixing process with high stirred shearing mixer (HMMS).



(b) Mixing process during the treatment by attrition - type mill (AMS) of the powder treated 300min with HSSM.

Fig. 1.3 Change of degree of mixing with HSSM and AMS.

行うため、これらの複合化処理装置には加熱、冷却の操作を追加できるように改良が加えられている^{9~12)}。

空気中で酸化されてしまう原料種を用いる場合、不活性ガスあるいは真空条件下で処理する必要がある。しかし、真空条件下での処理は酸化を防止する以外にも、様々な影響を複合粒子に与える。加賀らの実験では 30 μm の銅をコア粒子に用い、0.5 μm のアルミナを微粒子として被覆させた場合の雰囲気圧力の影響を調査したところ、容器内の圧力が減少するに従い、得られた複合粒子の比表面積が減少した。これは容器内の圧力の減少により、コア粒子に被覆した微粒子層が密に圧縮されていることを示している¹³⁾。

1.1.4 機械的手法による粒子合成技術

粉砕の過程では粒子はミルから繰り返し力を受け、活性になる。この活性は粒子を取り巻く周辺の物質と相互作用を呈して種々の反応が起こる。この現象はメカノケミストリーとして知られ、多くの反応事例が報告されている^{14~16)}。具体的には、ナノオーダーの異なる原料種を粒子複合化装置に投入し、一定時間以上処理を行うと、これまで紹介した被覆や混合とは異なり、反応を起こして粒子を合成できることが分かってきた¹⁷⁾。これはセラミックスなどに代表される固相反応法を用いて高温、長時間の熱処理を必要とする材料の場合と比較してシンプルなプロセスであり、かつ合成に必要とするエネルギーも低いという優位性があり、近年活発に研究されている^{17~19)}。

粉砕は固体を細かくする操作であるため、処理前後で比表面積が増加する。その過程では粒子内外の結合が切断され、新しい表面が出現する。この出現した表面とはミクロ的には結晶構造が破壊されたサイトであり、物理化学的には表面エネルギーの増大であり、それは化学ポテンシャルの増大と同様であると思われる。増大した化学ポテンシャルは安定を求め、粒子を取り巻く環境へ余剰なエネルギーを放出する必要性が生じる。一つの粒子単位で見ると、同じ組成の粒子が表面エネルギーを打ち消しあうように働けば凝集を促進し、相手が異なる粒子ならば固相反応や被覆に寄与する。また、単独の粒子だけでそのエネルギーを

消費しようとするれば、アモルファス化や相転移などを生じられる。Table 1.2 には、その一例として粉碎過程における単独粒子によるメカノケミカル相転移の例を示す²⁰⁾。

次に 2 種類以上の粒子を機械的に処理し、合成したという報告例を紹介する。例えば BaCO_3 (平均径 50nm) と TiO_2 (平均径 7nm) から、短時間で外部加熱なしに BaTiO_3 ナノ粒子を合成できることが報告されている。1400°C にて長時間の熱処理を必要とする従来の固相法と比較し、シンプルなプロセスでの合成を可能にしている¹⁴⁾。

したがって、この方法は、今後様々な粒子合成に展開できるものと期待される。しかし従来の研究においては、粒子合成に及ぼす諸因子の影響に関する研究は、ほとんど見当たらないようである。そこで本論文では、複合酸化物粒子の機械的合成を研究の対象とし、その合成に及ぼす諸因子の影響について系統的に検討した。さらに 1.1.5 で説明するように、固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell ; 以下 SOFC と記す)の空気極をモデル事例として選定し、空気極構造制御の前駆体となる複合酸化物と固体電解質から構成される複合粒子の作製を行った。さらに、SOFC の単セルを実際に作製し、基礎的特性の評価を行った。次に、SOFC 空気極作製に必要な複合粒子の構造について説明する。

1.1.5 SOFC の電極に必要とされる複合粒子構造

燃料電池による発電は、火力発電のような内燃機関のカルノーサイクルによる制限を受けることがなく、燃料と酸化剤の全反応を利用して化学エネルギーから直接電気エネルギーを取り出すことができる。また、その反応による副産物も水だけであり、非常にクリーンな発電方法のため、21 世紀のエネルギー源の担い手として非常に有力である。中でも SOFC は、高温で作動させるため、他の燃料電池と比べて最も効率が高い。近年の研究開発においては、製造コストの削減と、エネルギー密度を低下させることなく、従来よりもやや低い中温域で作動させることに注力がなされている²¹⁾。

酸素イオン伝導体を電解質とする SOFC は、酸素分子を吸着し、イオン化するための電子を供給する空気極、イオン伝導性の電解質層、水素分子を吸着し、酸素イオンとの反応から

Table 1.2 Phase transition by mechanochemical processing.

$\text{C-Y}_2\text{O}_3$ cubic	$\rightarrow$	$\text{C-Y}_2\text{O}_3$ monoclinic
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ monoclinic	$\rightarrow$	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ hexagonal
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cubic	$\rightarrow$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hexagonal

発生する電子を取り出す燃料極の要素から構成される。それぞれの構成材料で役割が分かれているので、隣接する材料との反応は好ましくない。空気極と燃料極の組織構造はそれぞれのガスの吸着面積を広げて反応場をより多く形成させる為に多孔体とし、一方電解質は、イオンのみを伝導することが役割なので、燃料ガスと酸化剤ガスが透過しないような緻密体である必要がある²²⁾。

その中でも空気極の特性は、材料作製方法と電極微構造によって大きく影響を受ける。なお、Fig. 1.4(a)には、空気極材料として $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (以下 LSM と記す)を、電解質材料として $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{CeO}_2)_{0.01}(\text{ZrO}_2)_{0.89}$ (スカンジウム安定化ジルコニア ; 以下 ScSZ と記す)を用いた場合の例を示した。酸化還元による電気化学反応は ScSZ, LSM, 酸素(気相)の三相界面にて起こる。また、その反応速度は、空気極材料の触媒活性や三相界面の長さにより決まる。触媒の活性については、材料の特性および作動温度により支配される。一方、三相界面については、電極の微構造制御により拡大が可能である。ただし、三相界面の領域をできるだけ限り広げる一方で、ガス拡散に十分な空隙を維持することが求められる。この課題は、燃料極の微構造制御においても同様である。つまり、性能向上、すなわち反応抵抗の低減には、Fig. 1.4(b)に示すような構造が効果的であると考えられる。そこで三相界面をできるだけ多くする為には、LSM と ScSZ のサイズと配列を精度良く制御し、理想的な微細構造を形成させる必要がある。

ここで、理想的な空気極の微細構造は、以下の特徴を有することが必要であると思われる。

- ① 反応に必要なガスの流通経路を有する
 - ② 電解質材料と空気極材料とがナノレベルの微細な複合構造を形成する
 - ③ 電解質材料は電解質材料同士のネットワーク構造を形成し、電解質層まで繋がっている。
 - ④ 空気極材料は空気極材料同士のネットワーク構造を形成し、集電体まで繋がっている。
- すなわち、ScSZ 粒子が LSM 粒子に複合した状態でそれぞれ良好なネットワーク構造を作る

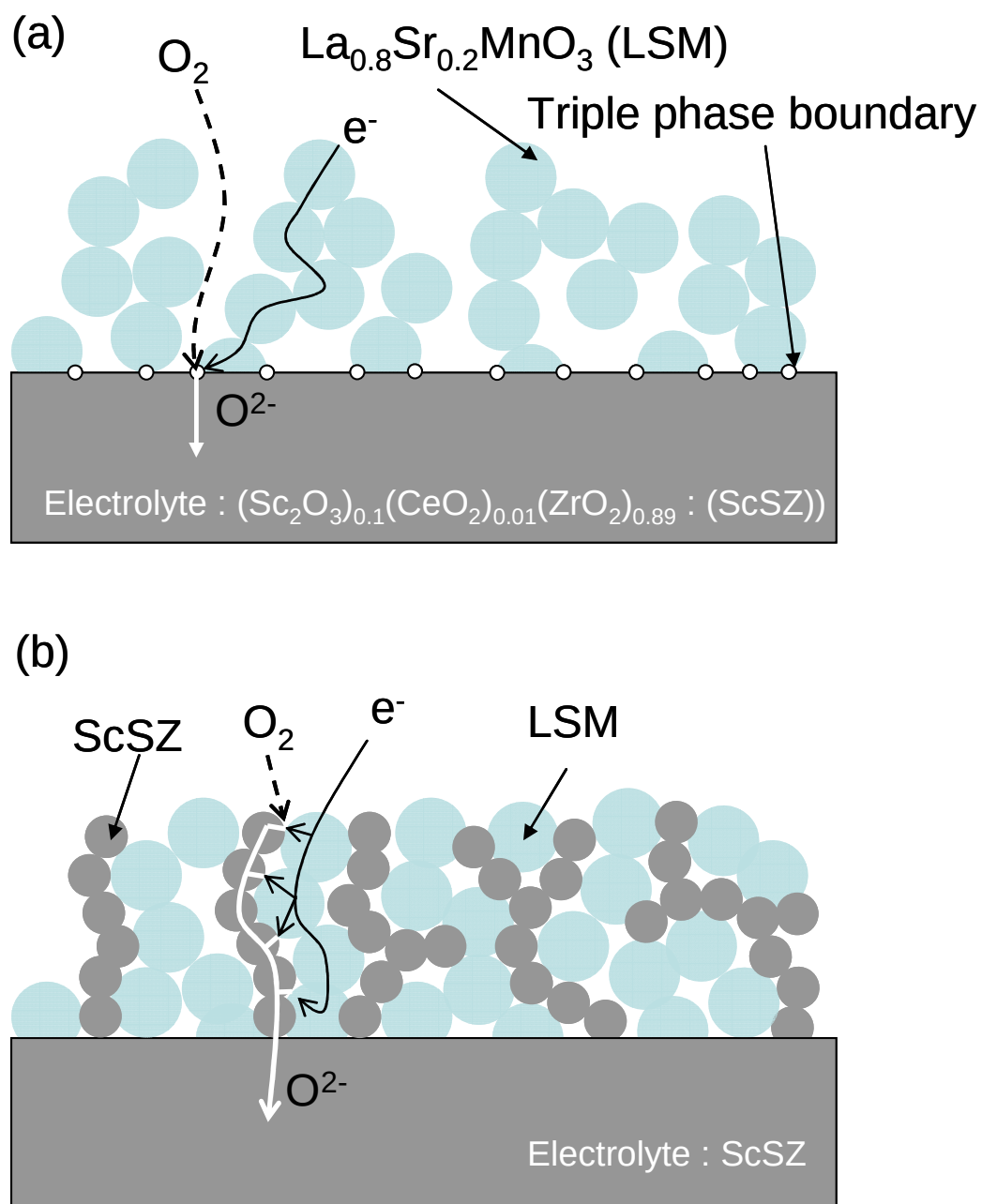


Fig. 1.4 Microstructure models for SOFC cathodes;

(a) 2D Structure.

(b) 3D Structure.

ことができれば、三相界面は 3 次元的に広がり、高出力化を期待できる。

以上の要件を踏まえて、本研究では、機械的手法による粒子合成方法を用いて、理想的な SOFC の空気極の作製に適した複合粒子の作製を検討した。本研究では、まず出発原料の粒子径や、出発原料種、機械的处理等の条件が複合酸化物粒子の合成に及ぼす影響を検討した。さらに、その知見をもとに LSM と ScSZ から構成される複合粒子を作製し、これを空気極に適用することにより、SOFC の単セルを作製し、特性を評価した。

1.2 本研究の目的と論文の構成

本研究では、機械的手法による粒子合成プロセスの確立を目指して複合酸化物粒子をモデル事例として取り上げ、その合成に及ぼす諸因子の影響について検討を行った。具体的には、出発粉体原料の粒子径や原料種、および機械的处理条件が合成後の粉体特性に及ぼす影響について実験的に検討した。得られた粒子の特性評価を行うことにより、粒子合成メカニズムの検討を行った。以上の結果を基に、エネルギー関連材料として注目される SOFC の性能向上を目指して、空気極の構造制御に寄与する複合粒子の合成を試みた。そして、得られた複合粒子を用いて SOFC の単セルを作製し、その電気化学特性評価を行い、機械的手法により合成された複合粒子の特性について評価を行った。

本論文は全 6 章から構成されている。

第 1 章では、機械的手法による粒子複合化技術について、既往の研究事例を説明するとともに、この技術が複合酸化物粒子の合成にも有望な技術として期待できることを明らかにした。それを踏まえ、本研究の目的、並びに本論文の構成について述べた。

第 2 章では、機械的手法の代表的事例である摩砕式ミルによる複合酸化物粒子合成プロセスの検討を目的として、酸化ランタン(La_2O_3)粉体と酸化マンガ(Mn_3O_4)粉体による LaMnO_3 (以下 LM とする)粉体の合成を試みた。ここでは、粒子合成に大きく影響すると思われる出発原料の粒子径に着目し、出発原料粉体の粒子径を小さくすることで、粉碎の影響

を排除し、LM 粉体の粒子合成に及ぼす影響を調査した。

第 3 章では、機械的处理条件が、LM 粉体の合成に及ぼす影響を実験的に検討した。ここでは、粉体合成に大きく影響すると思われる粒子層への負荷動力条件が粉体合成の可否、合成物の結晶性、さらには合成粒子の構造などの粉体特性に及ぼす影響について検討した。

第 4 章では、機械的手法による SOFC の空気極材料として用いられる LSM 粉体の合成を目的として、粒子合成に及ぼす出発原料種の影響、並びに粒子層への負荷動力の影響を検討した。また、出発原料種として、Sr 源となる二種類の粉体原料が合成に及ぼす影響を調べた。

第 5 章では 2, 3, 4 章で得られた知見をもとに、SOFC の空気極に理想的と考えられる ScSZ 粒子と LSM 粒子の複合粒子を機械的にワンポットで合成する方法を提案するとともに、LSM/ScSZ 複合粒子の合成を行った。さらに、得られた複合粒子から空気極を作製するとともに、実際に SOFC の単セルを作製し、その基礎的特性の評価、並びに本法で合成された複合粒子の評価を行った。

第 6 章では、本研究を要約し、今後の展望について述べた。

参考文献

- [1] M. Suzuki *et al.*, Funtai biryuushi no size reduction (funsai bunkyu) gijyutu , Science and technology, Tokyo, 2011 P. P. 3 - 14.
- [2] M. Naito, G. Jimbo, The Micromeritics 29 (1985) 104 - 114.
- [3] J. Czarnecki, T. Dabros, J. Colloid Interface Sci. 78 (1980) 25 - 30.
- [4] M. Naito, A. Kondo, T. Yokoyama, ISIJ International 33 (1993) 915 - 924.
- [5] M. Koishi, Biryushi Sekkei, Kogyo Chousakai , Tokyo, 1987 P. P. 253 - 268.
- [6] M. Naito, H. Abe, A. Kondo, KONA Powder and Particle Journal 27 (2009) 130 - 143.
- [7] M. Alonso, M. Satoh, K. Miyanami, Powder Technology 59 (1989) 45 - 52.
- [8] K. Tanno, T. Yokoyama, K. Urayama, J. Soc. Powder Technol., Japan 27 (1990) 153 - 158.
- [9] K. Ono, Funtai to Kogyo (Powder Sci. and Eng.) 21(9) (1989) 83 - 87.
- [10] F. Nomiyama, T. Sakakibara, H. Ozaki, T. Katahara, Funtai to Kogyo (Powder Sci. and Eng.) 21 (9) (1989) 88 - 92.
- [11] M. Naito, Funtai to Kogyo (Powder Sci. and Eng.) 21(9) (1989) 76 - 82.
- [12] K. Okada, K. Okada, Funtai to Kogyo (Powder Sci. and Eng.) 21 (9) (1989) 72 - 75.
- [13] H. Kaga, Y. Taya , H. Katayama, Proc. of Spring Meeting of Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy, Tokyo, (1992) 66.
- [14] A. Kondo, K. Sato, H. Abe, M. Naito, H. Shimoda, Ceramic Transactions 198 (2007) 375 - 380.
- [15] Q. Zhang, J. Kano, F. Saito, Ceramics 44 (2009) 782 - 790.
- [16] M. Tatsumisago, A. Hayashi, Ceramics 44 (2009) 808 - 812.
- [17] K. Sato, J. Chaichanawong, H. Abe, M. Naito , Material Letters 60 (2006) 1399 - 1402.
- [18] S. Ohara, A. Kondo, H. Shimoda, K. Sato, H. Abe, M.Naito , Material Letters 62 (2008)

2957 - 2959.

[19] S. Ohara, H. Abe, K. Sato, A. Kondo, M. Naito , *Jornal of the European Ceramic Society*
28 (2008) 1815 - 1819.

[20] F. Saito , *Funsai*, 51 (2008) 24 - 29.

[21] M. Naito, H. Abe, A. Kondo, T. Yokoyama, C. C. Huang , *KONA Powder and Particle*
Journal 27 (2009) 130 - 143.

[22] T. Kenjo, M. Nishiyama, *Solid State Ionics* 57 (1992) 295 - 302.

第2章 機械的手法による LaMnO_3 粉体の合成

2.1 緒言

ランタンマンガナイト系の複合酸化物はその電気化学特性により、還元触媒などの多くの用途に利用されている。例えば、ストロンチウムをドーピングした複合酸化物は、SOFC の代表的な空気極材料として知られている。

従来のランタンマンガナイト系の複合酸化物の製法では、固相反応法による合成が一般的である。固相反応法では、原料混合粉を 1000°C 以上の高温で焼成するため、合成粒子の粒子径が粒成長により増大することが懸念される。また、製造プロセスの面からみても、原料の粉碎、混合、焼成、そして焼成物の解砕などの多段プロセスが必要となる。

このような背景から、粉碎機を用いた手法により、焼成工程なしに、 LaMnO_3 を合成する研究が、遊星ボールミルを用いて行われている¹⁾。また、媒体ボールを用いた処理や、その長時間処理によって、メカノケミカル的手法による各種粒子の合成が試みられている¹⁻⁶⁾。

一方、機械的処理に伴うコンタミネーション防止等の観点から、媒体ボールを用いずに、原料粉体に摩擦的作用を付与することにより、複合酸化物粉体を合成する手法が検討されている。最近の報告では摩砕式ミルを用い、 La_2O_3 粉体(BET 比表面積径 500nm)と Mn_3O_4 粉体(同 70nm)から、 LaMnO_3 粉体が合成できることが明らかにされている⁷⁻⁹⁾。さらに、その反応プロセスは、粉体の比表面積が増加する過程と、 LaMnO_3 の合成が進行する過程の二つから成ることが、実験的に示されている。

そこで本研究では、出発原料として、これまでの報告⁷⁾よりさらに比表面積径の小さい La_2O_3 粉体(300nm)と Mn_3O_4 粉体(35nm)を用いることにより、処理時の初期段階で発生する比表面積が増加する過程を短縮化し、より短時間での LaMnO_3 粉体の合成を実現することを目的とした。また、摩砕式ミル処理時間に伴う処理粉体の粒子構造変化を、SEM, 並びに TEM-EDX により詳細に観察した。以上の実験的検討により、摩砕式ミルによる LaMnO_3 粉体合成プロセスの解明を試みた。

2.2 実験方法

2.2.1 原料粉体特性

Table 2.1 に出発原料として用いた粉体試料の特性を示す。また Fig. 2.1 に各原料粉体の SEM 写真を示した。La₂O₃ には、市販の粉体試料(BET 比表面積換算径、 $D_{\text{BET}} = 500\text{nm}$)をあらかじめ解砕処理したものを用いた。解砕は、エタノール中でジルコニアボール(直径 10mm)を用いて 18h ボールミル処理し、乾燥後、大気中 700°C で 2h 熱処理した。処理後の La₂O₃ 粉体の BET 比表面積換算径は、300nm であった。一方、Mn₃O₄ の出発原料には市販粉体試料($D_{\text{BET}} = 35\text{nm}$)(共立マテリアル製 SGMNO001)を用いた。

2.2.2 摩砕式ミル

Fig. 2.2 に、粒子合成実験に用いた摩砕式ミルの概略図を示す。本装置では、容器内部の、ある曲率を持った先端部を持つローターが回転し、容器内壁とローターとの間で、試料粉体に強力な圧縮力とせん断力を高速で繰り返し与えることができる。図示した装置の容器内径は 80mm であり、容器、ローターの材質はともに SUS304 である。本実験では、ローターと容器内壁との間隙を 1mm とした。ローターは電動モーターにより駆動し、回転数はインバータ制御により調節できるようになっている。また図には示していないが、容器側壁の周りには水冷ジャケットが設けられており、冷却水による冷却が可能である。

2.2.3 粉体処理条件

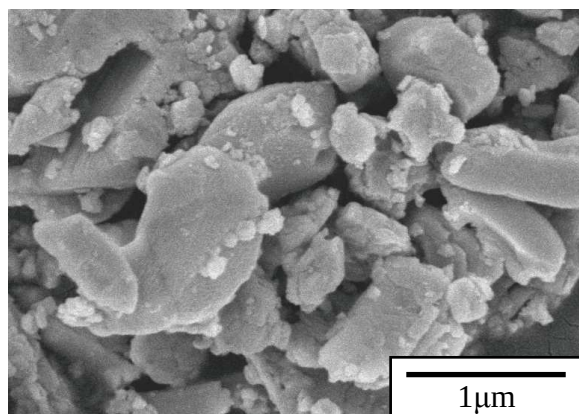
出発原料の La₂O₃ と Mn₃O₄ 粉体を原子比で [La] : [Mn] = 1:1 となるように合計で 70g 秤量し、Fig. 2.2 に示した摩砕式ミルに投入した。摩砕式ミルによる粉体処理は大気中(気温 20°C、湿度 50%)で行い、負荷動力が 2kW となるように回転数を調節して行った。実際の回転数は初期には約 1700rpm であったが、処理時間が進むにつれて動力が低下したため、回転数を次第に増加させ、1700~4500rpm の間で調整した。実験中は、容器の水冷ジャケットに冷却水を流して冷却した。容器の外表面の最高到達温度は処理時間 120min の実験において

Table 2.1 Starting powder materials for mechanical synthesis.

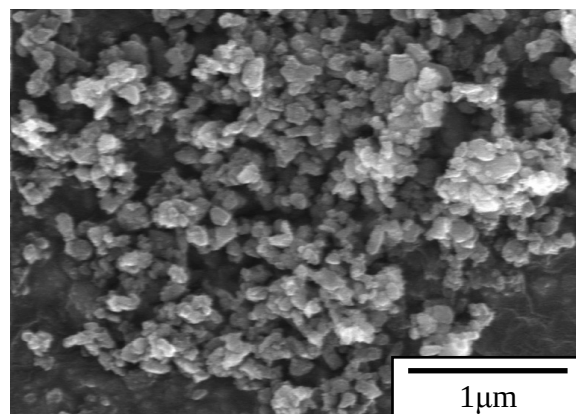
	Supplier	Preparation	D _{BET} *
La ₂ O ₃	Kishida Kagaku	ground with ball mill in ethanol for 18h and heated	300nm**
Mn ₃ O ₄	Kyouritsu Material	as received	35nm

* D_{BET} : BET equivalent diameter.

** before grinding (as received) : D_{BET} = 500nm.



(a) La₂O₃



(b) Mn₃O₄

Fig. 2.1 SEM images of the starting powders for mechanical synthesis.

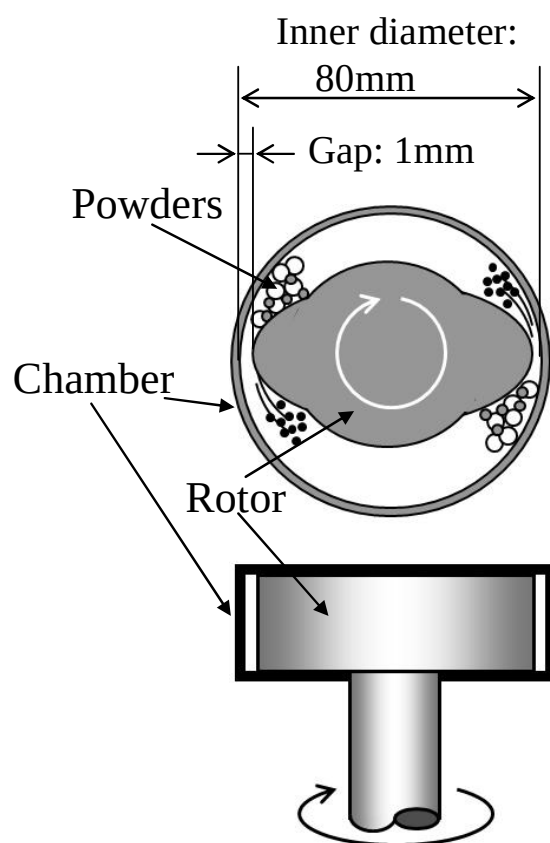


Fig. 2.2 Schematic illustration of the attrition-type apparatus.

140°C であった。

2.2.4 処理粉体の特性評価

摩砕式ミル処理によって得られた粉体サンプルの比表面積を、ガス吸着法である BET 法 (5 点法)により、吸着ガスに窒素を用いて測定した。測定装置としては、島津製作所製 Micromeritics ASAP2010 を用いた。また、サンプルの結晶構造を X 線回折 (X-ray diffraction :XRD)により分析した。分析装置としてブルカーエイエックス製 D2Phaser を用い、Cu-K α 線により、出力電圧 30kV、電流値 10mA の条件で測定した。さらに粒子の形態を SEM(Scanning electron microscope)(エリオニクス製 ERA8800FE)および TEM(Transmission electron microscope)- EDX (Energy dispersive X-ray spectrometry)により観察した。ここで、TEM-EDX 観察用装置としては、日本電子製 JEM-2100F および同社製 EX-24063JGT を用いた。

2.3 実験結果及び考察

Fig. 2.3 に、摩砕式ミルにより処理された粉体サンプルの BET 比表面積の変化を示す。ここで、処理時間 0min における出発原料の混合粉の比表面積は、2 種の出発原料のそれぞれの比表面積と配合比より計算して求めた。図より、比表面積は処理時間 10min まで急激に減少し、10min 以降では緩やかな減少を示した。佐藤らの報告⁷⁾では、処理時間 10min まで BET 比表面積は処理時間とともに増加し、10min 以降ではほぼ一定値となり、その後僅かに減少する傾向が見られた。したがって、出発原料を微細化することによって、佐藤らの報告⁷⁾で見られた比表面積の増加過程は見られなくなることが分かった。その反面、処理時間に対する比表面積の減少傾向は、佐藤らの報告⁷⁾の結果よりも顕著であった。

次に、Fig. 2.4 に出発原料の混合粉、および摩砕式ミルにより処理された粉体サンプルの処理時間毎の XRD パターンを示す。図に示したように処理時間 2.5min で既に LaMnO₃ のピーク(主なピーク:2 θ = 32.4°付近)が現われている。この時点では出発原料の La₂O₃ のピーク

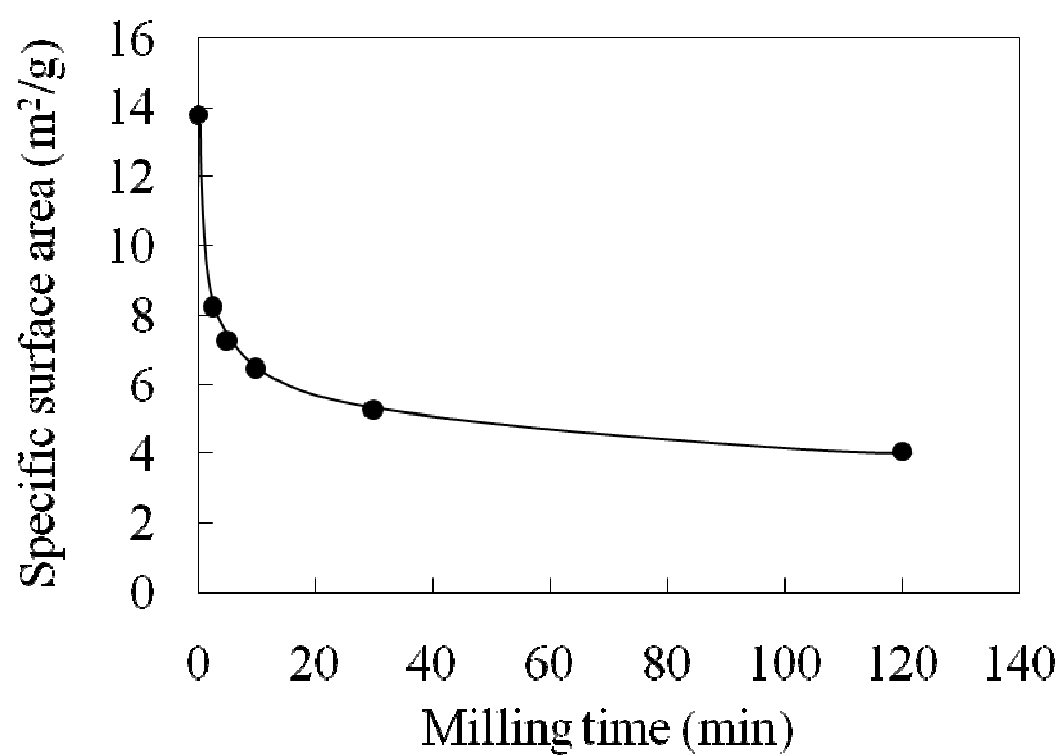


Fig. 2.3 Specific surface area of the milled powders.

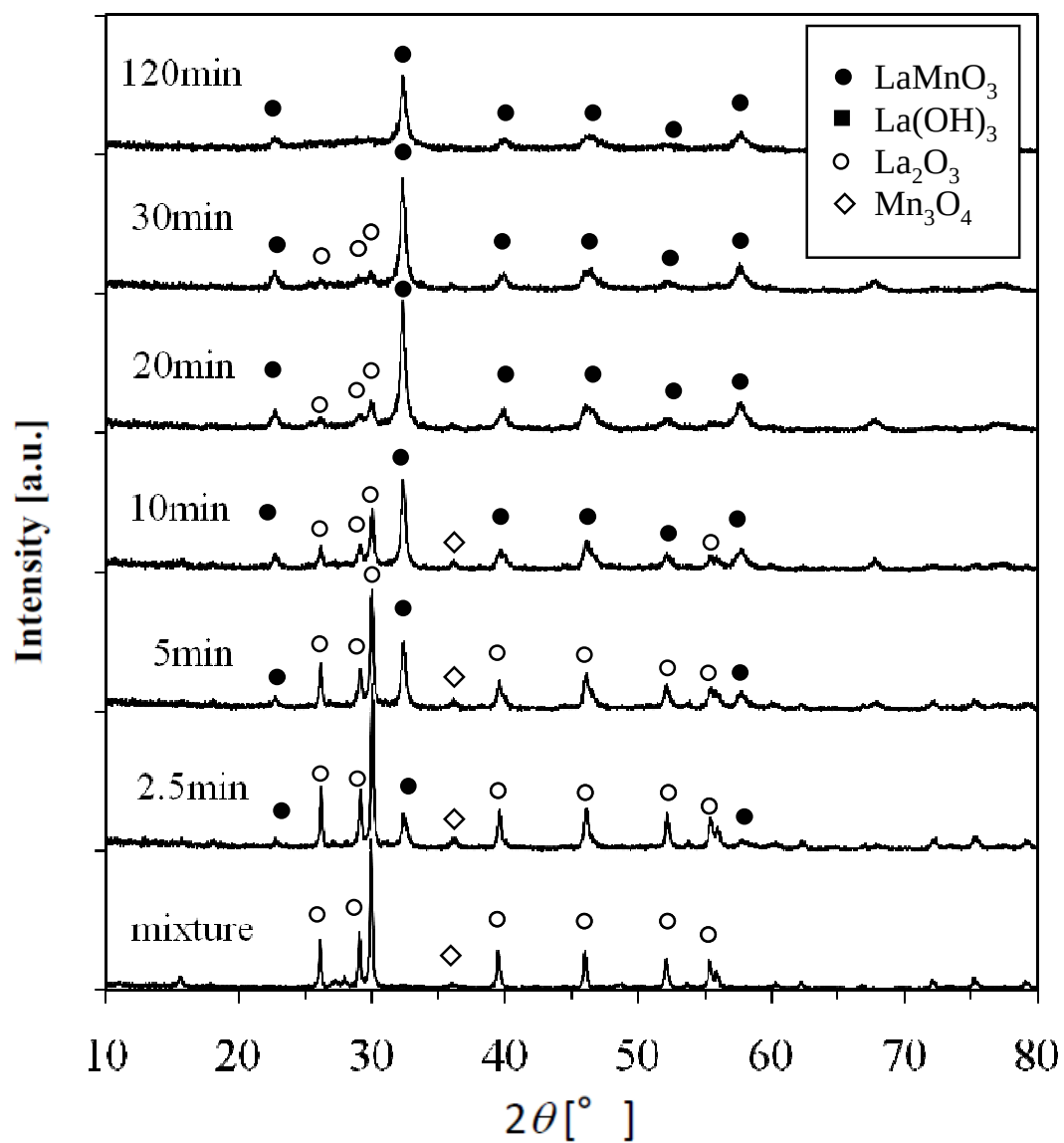


Fig. 2.4 XRD patterns of the starting mixture and the powders.

ク(主なピーク: $2\theta = 29.9^\circ$ 付近)が大きく、 LaMnO_3 のピークはまだ小さいが、その後処理時間の増加に伴い、 LaMnO_3 のピークが増大し、出発原料の La_2O_3 および Mn_3O_4 のピークは減少している。処理時間 5min と 10min の間で La_2O_3 のピークの大きさと LaMnO_3 のピークの大きさが逆転し、30min では La_2O_3 のピークは微小となり、試料の大半の部分が LaMnO_3 になったことが示されている。

Fig. 2.5 に、処理時間 2.5, 5, 30 および 120min の粉体サンプルの SEM 写真を示す。処理時間 2.5min と 5min のサンプルでは、数百 nm の粒子の近傍もしくは表面に、10nm よりも小さいナノ粒子が存在している様子が観察される。30min 処理のサンプルでは、数百 nm の粒子サイズが少し大きくなり、その粒子表面は滑らかになって、ナノ粒子が見られなくなった。この変化は、Fig. 2.3 で示した処理時間 10min 付近までの BET 比表面積の急激な減少傾向に対応している。120min 処理後のサンプルでは、数百 nm の粒子が凝集したと見られる数 μm の粗大粒子が生成していた。このように 30min から 120min の間では粒子の粗大化が進んでおり、それに対応して、BET 比表面積は緩やかな減少を示している。

摩砕式ミルによる粒子の構造変化を TEM-EDX 観察した結果を Figs. 2.6-8 に示す。Fig. 2.6 には、ミル処理時間 2.5min 後の代表的な 2 つの例を示した。図の左側に示した粒子では、La と Mn が存在する領域が明らかに偏っている。La では、出発原料のサイズに対応した粒子の像が表れている。Mn は La の粒子像の片面に沿って分布しており、 La_2O_3 粒子を Mn_3O_4 の粒子が覆う過程であったことを示唆している。一方同じ処理時間 2.5min の粒子の中でも、Fig. 2.6 の右側に示すように、La と Mn はほぼ同じ領域に存在している様子が観察された。この写真だけでは、 La_2O_3 と Mn_3O_4 が均質に複合化されているところまでの状態であるか、粒子全体あるいは部分的に LaMnO_3 の合成ができているのかを見極めることはできない。しかし、XRD では LaMnO_3 のピークが既にわずかながら存在していることから、部分的に合成物ができている可能性がある。Fig. 2.7 に、処理時間 5min 後の粒子の TEM-EDX 観察結果を示す。ここでも、代表的な 2 例を示した。図の左側に示した粒子は、La の像を覆うように Mn の像が示されている。しかし、Mn の像は La の像よりも広い範囲に存在しており、濃淡の

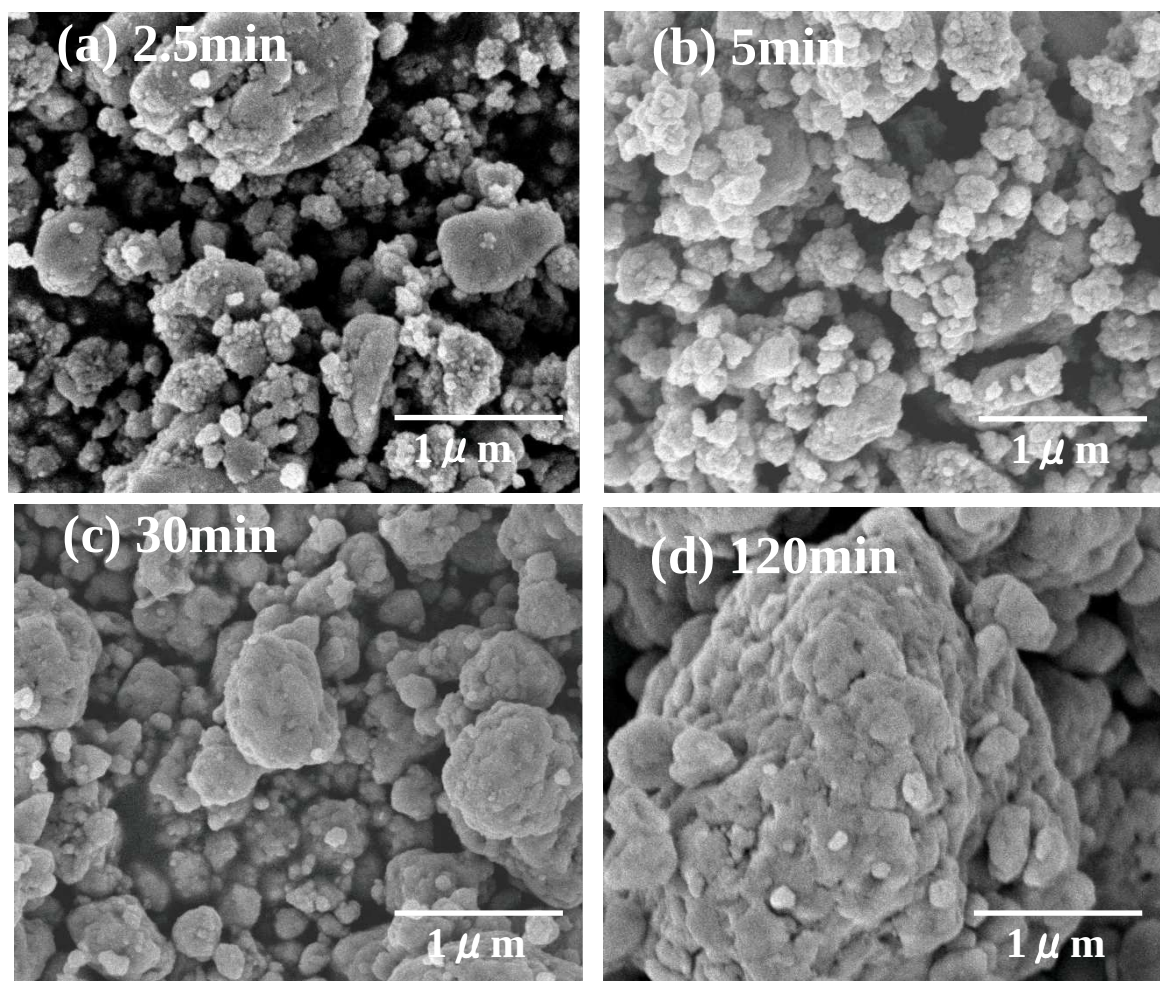


Fig. 2.5 SEM images of the milled powders.

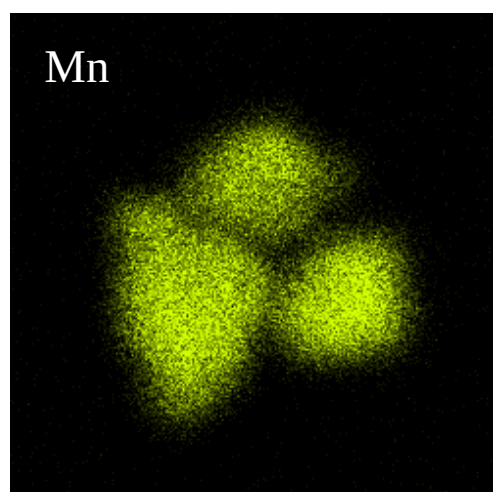
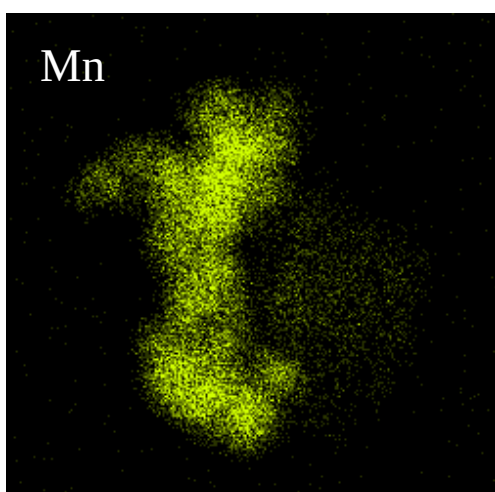
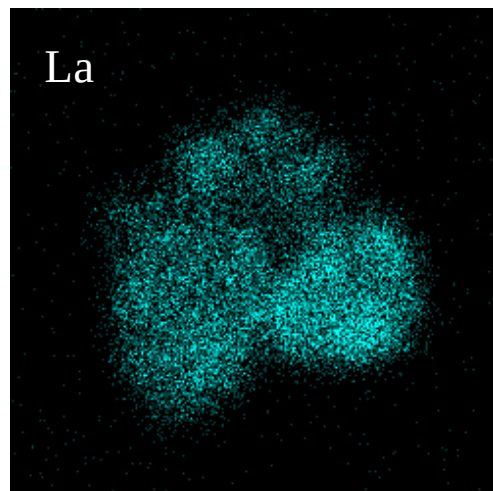
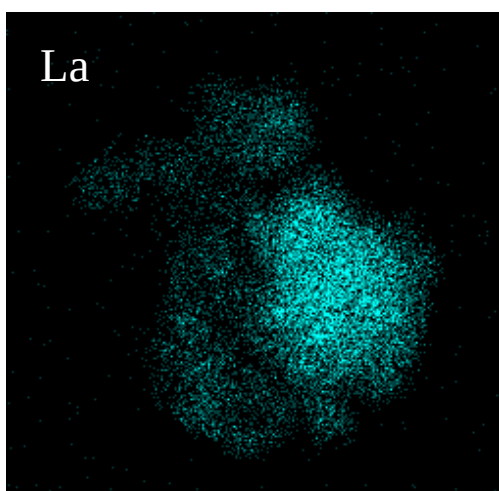
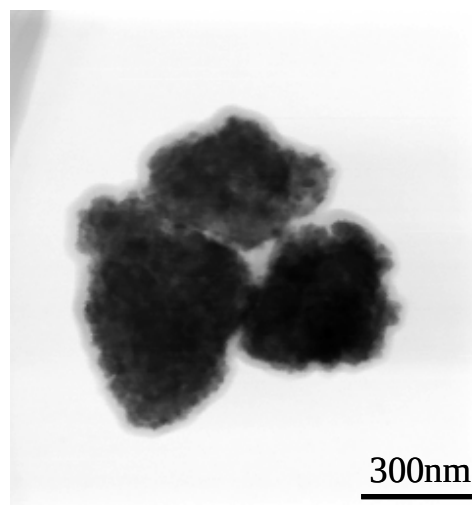
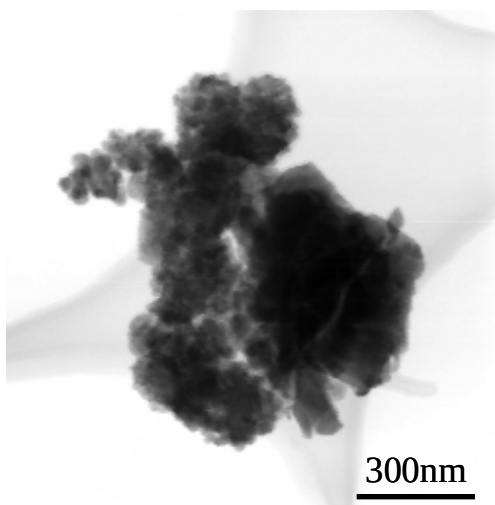
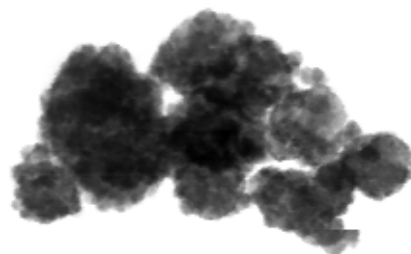


Fig. 2.6 TEM - EDX mapping of the milled powders (2.5min).



500nm



500nm

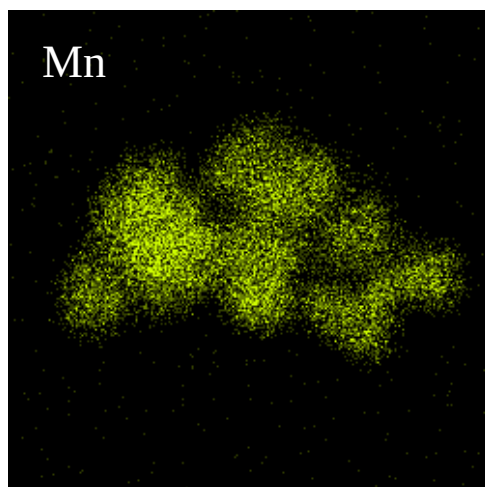
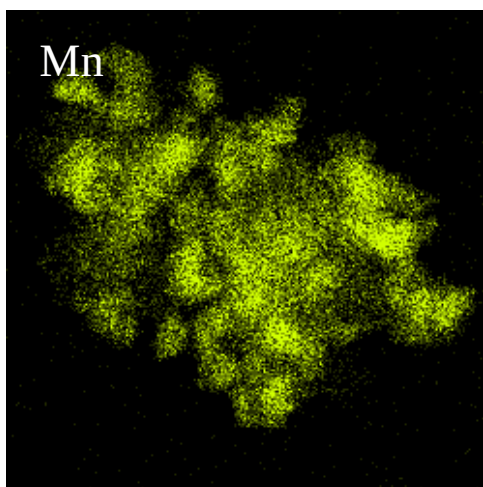
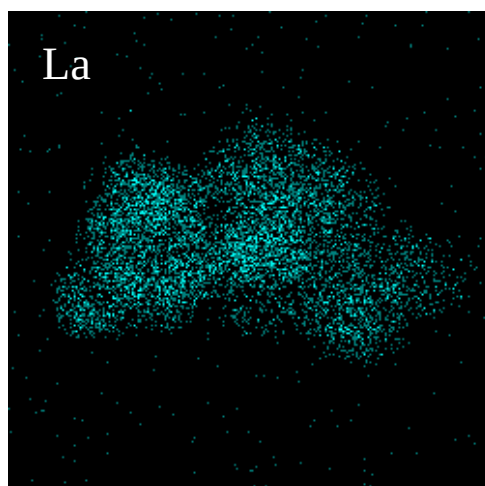
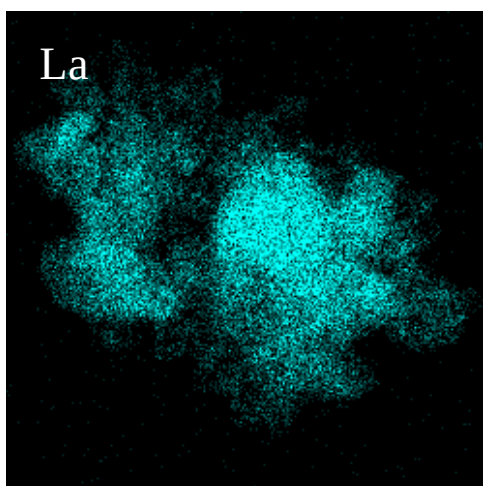


Fig. 2.7 TEM - EDX mapping of the milled powders (5min).

模様からも Mn と La とは別々に存在していると観察される。この観察像からは La_2O_3 粒子を Mn_3O_4 の粒子が覆うように被覆型の複合粒子が形成されていると考えられる。一方図の右側に示す粒子は、La の像と Mn の像がほぼ同じ様に均質に現われている。合成物が生成しているかどうかは、写真のみでは断定できないが、XRD の結果では処理時間 5min の段階で LaMnO_3 のピークが確実に現われており、この粒子全体あるいは一部で LaMnO_3 が生成している可能性は高いと考えられる。

Fig. 2.8 に、処理時間 30min 後の粒子の TEM-EDX 観察結果を示す。ここでは一例のみを示すが、観察された粒子はいずれも同様であり、La の像と Mn の像が同じ領域に均質に現われていた。XRD の結果では、処理時間 30min の時点では、 LaMnO_3 は確実に主成分になっており、観察された粒子の大半は LaMnO_3 であると考えられる。

上述の実験および分析結果より、本法の摩砕式ミルによる LaMnO_3 の合成は、初期の比表面積増加過程を経ることなく、2.5min で開始することが見出された。また、粒子合成には、 La_2O_3 をコア粒子として、その表面に Mn_3O_4 のナノ粒子が複合化した形態に見られるように、粒子間の接触が不可欠であることが示唆された。

また、粒子界面の反応を実現するためには、界面で 1000°C を超える高温場が必要となる。摩砕式ミルで粒子に機械的エネルギーを作用させた際の粒子表面温度を推定した研究では、容器温度と粒子表面の温度に良い相関関係があることが示されており、クロムを用いた実験では容器温度が 150°C 程度の場合でも、粒子の表面の最高温度は少なくとも 1000°C 以上に到達していることが示されている¹⁰⁾。したがって、十分な機械的エネルギーを受けた粒子の表面とその近傍は、La および Mn の固相拡散、さらには合成に十分な高温場になり、合成反応が進行すると考えられる。以上、粒子複合化に伴う異種粒子界面の接触頻度の増大と、界面での温度上昇により、外部加熱なしでも、 LaMnO_3 粒子が合成できたものと推定される。

本実験にて、出発原料粉体を小さくした結果、短時間で LaMnO_3 粒子が合成できたものの、処理時間に伴う粒子の BET 比表面積の急激な減少により、処理時間 10min 以降、

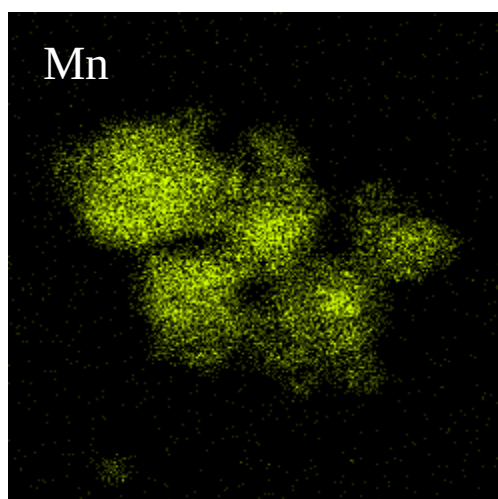
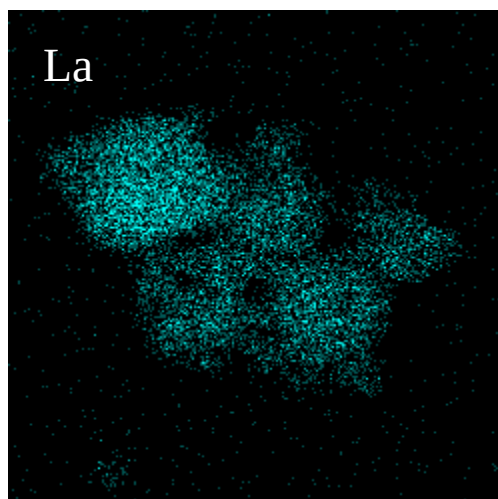
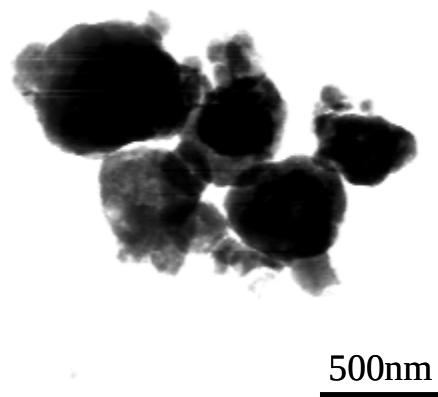


Fig. 2.8 TEM - EDX mapping of the milled powders (30min).

La_2O_3 が残留し反応の進行が抑制された。今後は、粒子の凝集を抑制した反応プロセスについても、さらに検討する必要がある。

2.4 結 言

- (1) 粒子径 300nm の La_2O_3 と 35nm の Mn_3O_4 を出発原料粉体として、摩砕式ミルで処理することにより、比表面積の増加過程を経ることなく、短時間で LaMnO_3 粉体の合成が開始されることを示した。
- (2) 摩砕式ミル処理では、 La_2O_3 をコア粒子として Mn_3O_4 のナノ粒子がその表面に複合化し、その界面に強力な機械的作用が与えられることにより、界面に局所的に高温場が発生し、 LaMnO_3 の合成に寄与したものと考察された。

参考文献

- [1] Q. Zhang, H. Saito, J. Alloys Comp. 297 (2000) 99 - 103.
- [2] J. Xue, D. Wan, S.-E. Lee, J. Wang, J. Ame Ceram. Soc. 82 (1999) 1687 - 1692.
- [3] M. Alguero, J. Ricote, A. Castro, J. Ame. Ceram. Soc. 87 (2004) 772 - 778.
- [4] T. Ito, Q. Zhang, F. Saito, Powder Technol. 143-144 (2004) 170 - 173.
- [5] Y. Shi, J. Ding, H. Yin, J. Alloys Comp. 308 (2000) 290 - 295.
- [6] G. Garcia-Martinez, L. G. Martinez-Gonzaerz, J. I. Escalante-Galcia, A. F. Fuentes, Powder Technol. 152 (2005) 72 - 78.
- [7] K. Sato, J. Chaichanawong, H. Abe, M. Naito, Material letters 60 (2006) 1399 - 1402.
- [8] S. Ohara, H. Abe, K. Sato, A. Kondo, M. Naito, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 1815 - 1819.
- [9] M. Naito, A. Kondo, T. Yokoyama, ISIJ International 33 (1993) 915 - 924.
- [10] K. Nogi, M. Naito, A. Kondo, A. Nakahira, K. Niihara, T. Yokoyama, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy 43 (1996) 396 - 401.

第 3 章 機械的手法による LaMnO_3 粉体合成に及ぼす処理条件の影響

3.1 緒言

磁性材料、誘電体材料および電極材料などの機能性セラミックス材料として用いられる各種の複合酸化物において、固相反応法による合成が工業的製法として、一般に用いられている。近年、各種の機能性材料の性能の向上のために、構成される粒子の微細化が求められているが、固相反応法では、原料混合粉を高温で焼成するため、合成粒子の粒子径が粒成長により増大することが懸念される。また、製造プロセスの面からみても、従来の固相反応法では、原料の粉碎、混合、焼成、そして焼成物の解砕などの多段プロセスが必要となる。このような背景から、粉碎機を用いた機械的手法により、焼成工程なしに、複合酸化物粒子を合成する研究が、遊星ボールミルを用いて行われている¹⁾。また、媒体ボールを用いた処理や、その長時間処理によって、メカノケミカル的手法による各種粒子の合成が試みられている^{1~6)}。

一方、シンプルな機械的処理を目指して、摩砕式ミルで媒体ボールを用いずに、原料粉体に摩擦的作用を付与することにより、複合酸化物粉体を合成する手法の開発が検討されてきた^{7~10)}。既に過去の報告では^{7~9)}、 LaMnO_3 を合成対象とした研究において、 La_2O_3 粉体(BET 比表面積換算径、 D_{BET} :500nm)と Mn_3O_4 粉体(同 70nm)から、 LaMnO_3 粉体が外部加熱を施さずに機械的処理のみで合成できることが明らかにされた。さらに、その反応プロセスは、粉体の比表面積が増加する過程と、 LaMnO_3 の合成が進行する過程の二つから成ることが実験的に明らかにされている。

これらの成果を踏まえ、第 2 章においては、出発原料粉体の粒子径を La_2O_3 (D_{BET} :300nm)と Mn_3O_4 (同 35nm)に見るようにさらに小さくすることにより、比表面積の増加過程を経ることなく、短時間で LaMnO_3 の合成が開始されることを明らかにした。第 2 章における結果を踏まえ、今後、本法における粒子合成プロセスを確立するためには、機械的処理における操作条件が反応過程並びに合成された粒子の特性に及ぼす影響を検討することが不可欠である。そこで本研究では、まず装置の負荷動力条件に着目し、装置回転数を制御すること

により、その影響を実験的に検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 原料粉体及び摩砕式ミルによる粉体処理

出発原料として用いた粉体試料、並びに実験に用いた摩砕式ミルは前章¹⁰⁾と同じものを用いた。 La_2O_3 は市販の粉体試料(D_{BET} : 500nm)を前章¹⁰⁾と同様に、あらかじめ解砕および熱処理したものを用いた。前章と同様に、出発原料の La_2O_3 と Mn_3O_4 粒子を原子比で $[\text{La}]:[\text{Mn}]=1:1$ となるように合計で 70g 秤量し、摩砕式ミルに投入した。摩砕式ミルによる粉体処理は大気中で行い、所定の負荷動力となるように回転数を調節して行った。負荷動力は前章では 2kW に調整したが、さらに 1kW および 3kW の 2 条件の実験を行った。前章の 2kW の場合と同様に、処理時間が進むにつれて動力が低下したため、回転数を次第に増加させることにより、所定の動力に調整した。実際の回転数は、1kW の場合、約 1200~1700rpm、3kW の場合は、約 2000rpm~4000rpm の範囲で調節したので、装置動力と装置回転数は良い対応関係にあった。前章と同様に、実験中は容器の水冷ジャケットに冷却水を流して冷却した。容器の外表面の最高到達温度は動力 3kW、処理時間 30min の実験において 150°C であった。

3.2.2 処理粉体の特性評価

摩砕式ミルによる機械的処理によって得られた粉体サンプルについて、各種の特性評価を行った。まず粒子径分布について、レーザー回折散乱法により測定した。測定装置には日機装製マイクロトラック MT3300EX-IIを用いた。分散媒には 0.05%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、定格電力 150W の超音波ホモジナイザーで 2min 分散処理をした後に測定を行った。また、前章と同様の方法により、処理粉体の BET 比表面積測定と X 線回折 (X-ray diffraction:XRD)による結晶構造評価を行った。さらに、粒子の形態を SEM(Scanning electron microscope)(日本電子製 JSM-6010LA)により観察した。なお、負荷動力 2kW の条

件で処理した粉体の特性は、前章の結果を引用したが、レーザー回折散乱法による粒子径分布並びに SEM による観察結果については、前章の実験で作製した試料を用いて新たにデータを取得した。

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 処理粉体の粒子径測定および粒子形態観察結果

Figs. 3.1-3 に、ミル処理された粉体試料の粒子径分布の処理時間による変化を示す。ここで、処理時間 0min は出発原料の混合粉の測定結果であり、50%径(D_{50})は $1.0\mu\text{m}$ であった。また、Fig. 3.4 に、Figs. 3.1-3 から得られた各処理粉体の D_{50} の処理時間による変化を示した。Figs. 3.1, 4 より動力 1kW では、処理後の粒子径分布は、出発原料よりも少し細かい側に変化している。10min 以降は収束し、 D_{50} は $0.4\mu\text{m}$ 付近ではほぼ一定となっている。出発原料の混合粉中の La_2O_3 は、仮焼されているために、凝集体を形成している。機械的処理により、その凝集体が解砕されることが、粒子径分布が細かい側に変化する主要因と考えられる。Figs. 3.2, 4 より動力 2kW では、10min までは粒子径はわずかに小さくなっているが、その後は処理時間とともに粒子径が増大する傾向に転じ、粒子の粗大化が進んでいることが示されている。120min では D_{50} は $17\mu\text{m}$ まで、また最大径は $100\mu\text{m}$ 以上に達している。一方 Figs. 3.3, 4 より動力 3kW では、粒子径分布は 5min にかけて細かい側に若干変化し、それから 10min までは逆に粗い側に変化している。しかし、粗大化はそれ以上進まず、10min 以降は再び細かい側に粒子径分布は変化した。

次に Fig. 3.5 に、ミル処理された粉体試料の BET 比表面積(S_w)の処理時間による変化を示す。ここで、2kW のデータは前章を引用した。また、処理時間 0min における出発原料の混合粉の比表面積は、2 種類の出発原料のそれぞれの比表面積と配合比より計算した結果、 $14\text{m}^2/\text{g}$ であった。図よりどの動力条件でも処理時間の増大とともに、粉体の比表面積は減少する傾向が示されている。処理時間 30min の比表面積では、3kW の約 $4.4\text{m}^2/\text{g}$ が最も小さ

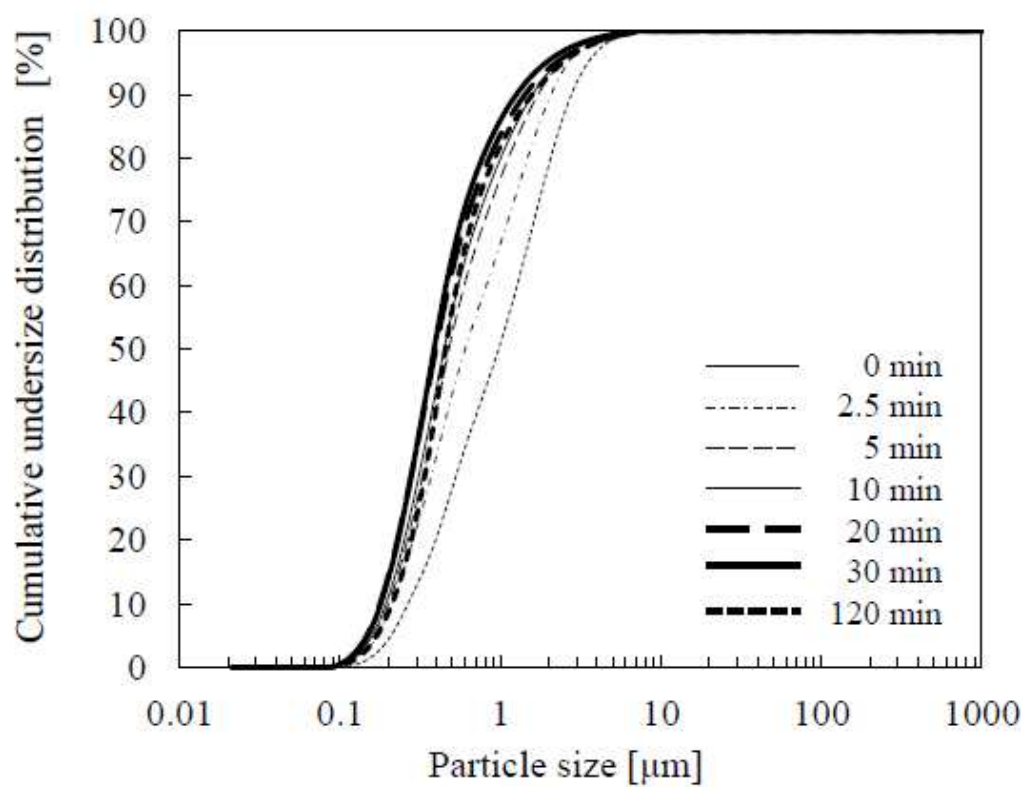


Fig. 3.1 Particle size distributions of the starting mixture and the mechanically processed powders (Electric load 1kW).

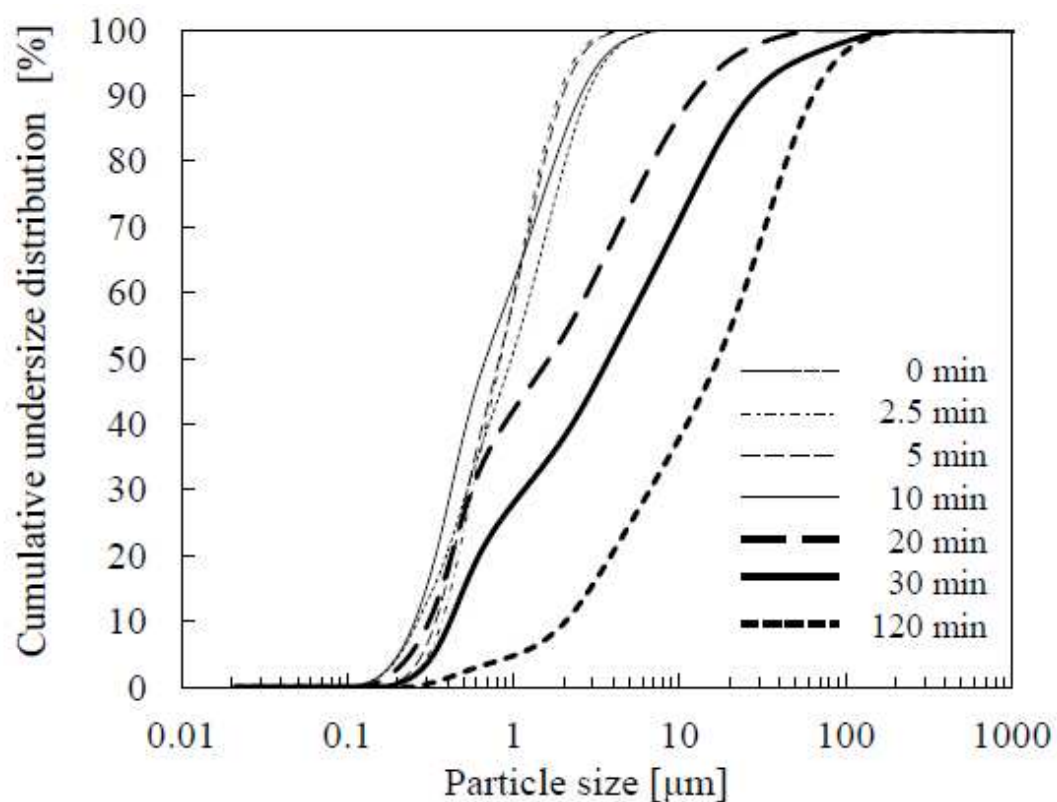


Fig. 3.2 Particle size distributions of the mixture and the mechanically processed powders (Electric load 2kW).

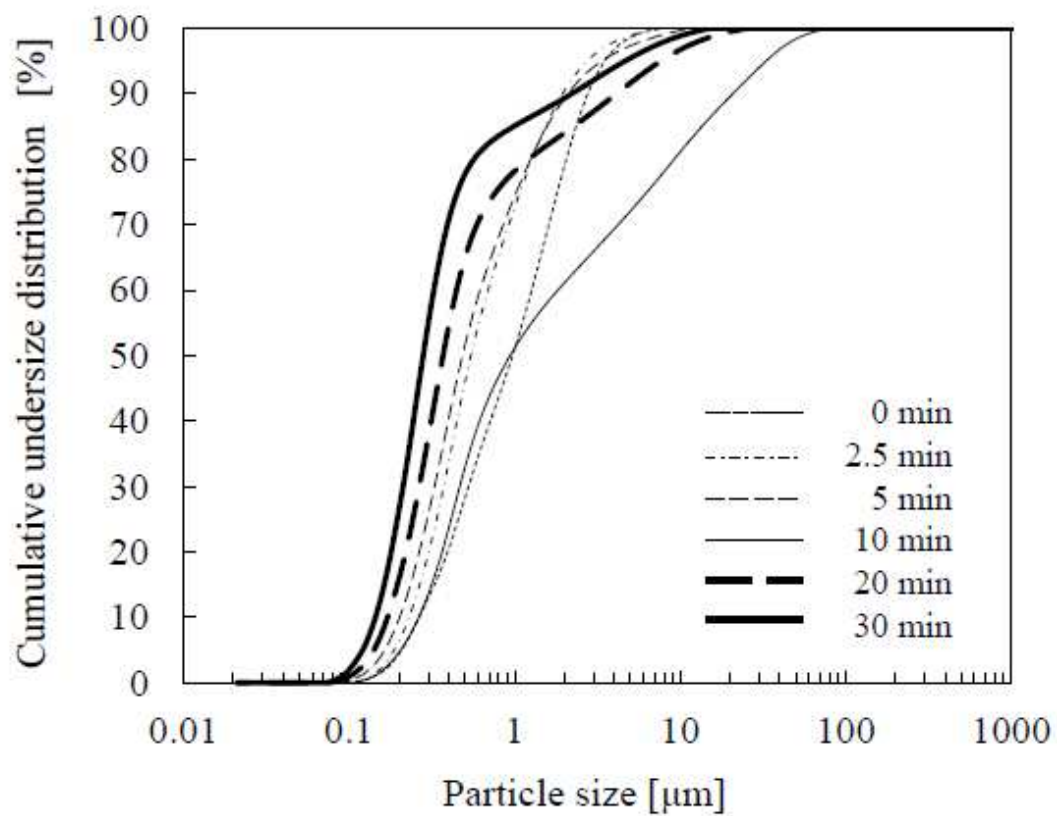


Fig. 3.3 Particle size distributions of the starting mixture and the mechanically processed powders (Electric load 3kW).

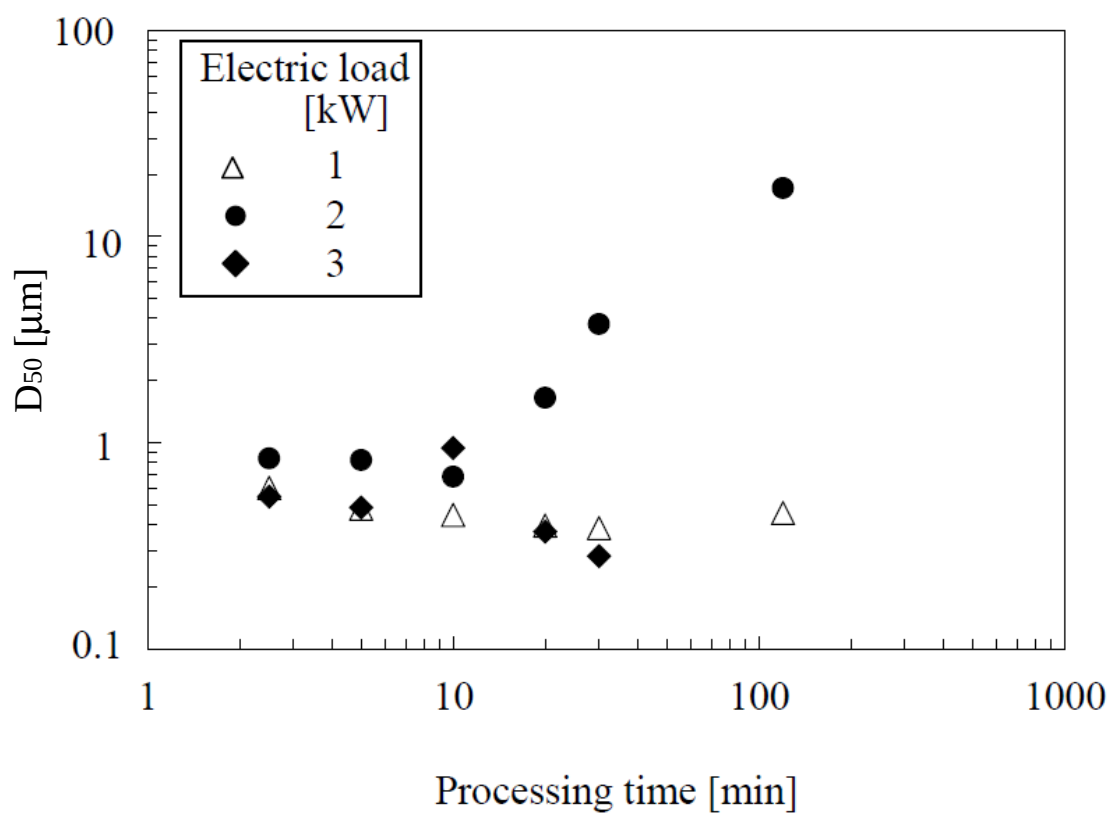


Fig. 3.4 Relationship between processing time and the mean diameter (D_{50}) of the mechanically processed powders.

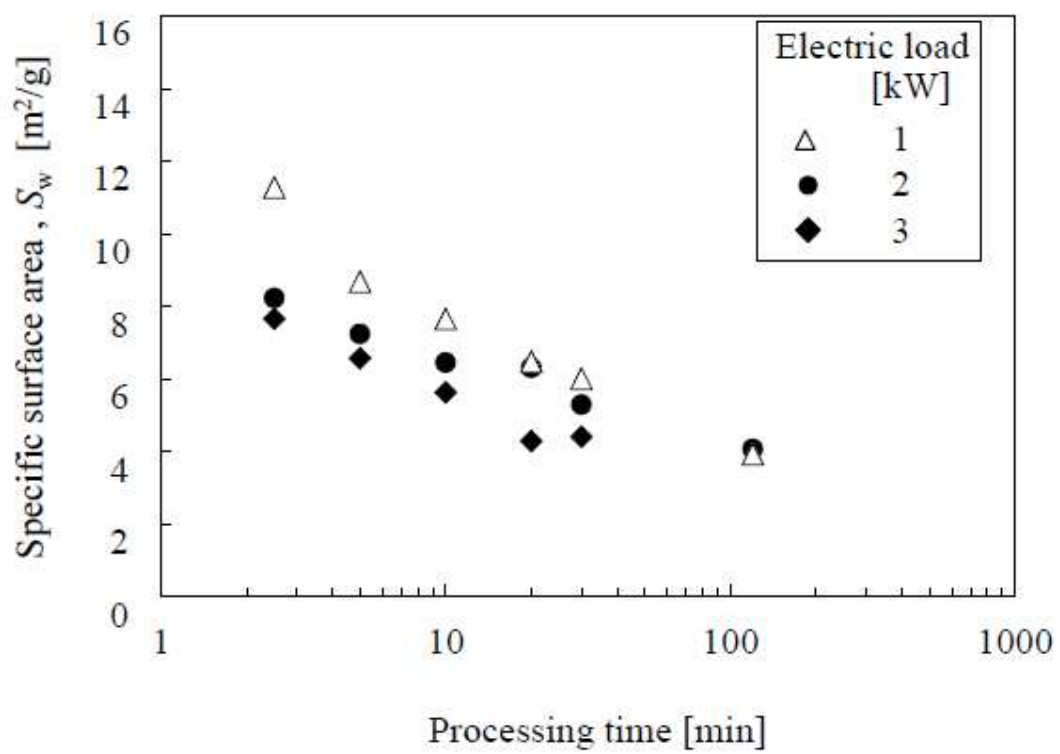


Fig. 3.5 Relationship between processing time and the specific surface area of the mechanically processed powders.

いが、1kW および 2kW においても 120min まで処理すると同程度の $4\text{m}^2/\text{g}$ 付近まで比表面積が減少している。

Fig. 3.6 に、動力 1kW および 2kW の条件における、それぞれ処理時間 120min のサンプルの SEM 写真を示す。(a)の 1kW、120min 処理後のサンプルでは、ほとんどの粒子が $5\mu\text{m}$ 以下の微粒子であることが観察される。一方、(b)の 2kW、120min 処理後のサンプルでは、粒子の大きさは数 μm から $10\mu\text{m}$ 以上になっている。この観察結果は前述のレーザー回折散乱法での測定の結果、 D_{50} が前者は $0.6\mu\text{m}$ 、後者は $17\mu\text{m}$ であったこととほぼ対応している。両者は BET 比表面積では約 $4\text{m}^2/\text{g}$ で同等であり、原料混合粉の平均密度 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ あるいは LaMnO_3 の理論密度 $6.6\text{g}/\text{cm}^3$ を当てはめて、 D_{BET} を計算すると、前者で 220nm 、後者で 250nm となる。Fig.3.6(b)より、2kW、120min の粉体サンプルは、比表面積が示す粒子サイズに比べて著しく大きな凝集粒子を形成していることが示されている。

3.3.2 処理粉体の結晶相の変化

Figs. 3.7, 8 に動力条件 1kW および 3kW のそれぞれについて、出発原料の混合粉、および摩砕式ミルにより処理された粉体サンプルの処理時間毎の XRD パターンを示す。動力 1kW では、120min まで処理しても LaMnO_3 の生成は認められなかった。一方動力 3kW では、処理時間 2.5min から既に LaMnO_3 のピーク(主ピーク: $2\theta = 32.4^\circ$ 付近)が現われている。その後、処理時間の増加に伴い、 LaMnO_3 のピーク高さが増大し、出発原料の La_2O_3 および Mn_3O_4 のピークは微小化している。10min で LaMnO_3 の主ピークの高さが La_2O_3 の主ピーク ($2\theta = 29.9^\circ$ 付近)に比べて大幅に高くなり、30min では La_2O_3 のピークはほとんど見られなくなった。前章を参照すると、2kW の処理結果では、処理時間 2.5min で既に LaMnO_3 のピークの生成が見られるところは、3kW と同様であったが、処理時間 30min では La_2O_3 の主ピークの残留が、まだはっきりと見られ、 La_2O_3 のピークがほとんど見られなくなるまでに、処理時間 120min を要していた。これらの結果を比較すると、負荷動力 3kW の方が、より短時間で、明らかに結晶性の良い LaMnO_3 が合成されていることが分かった。

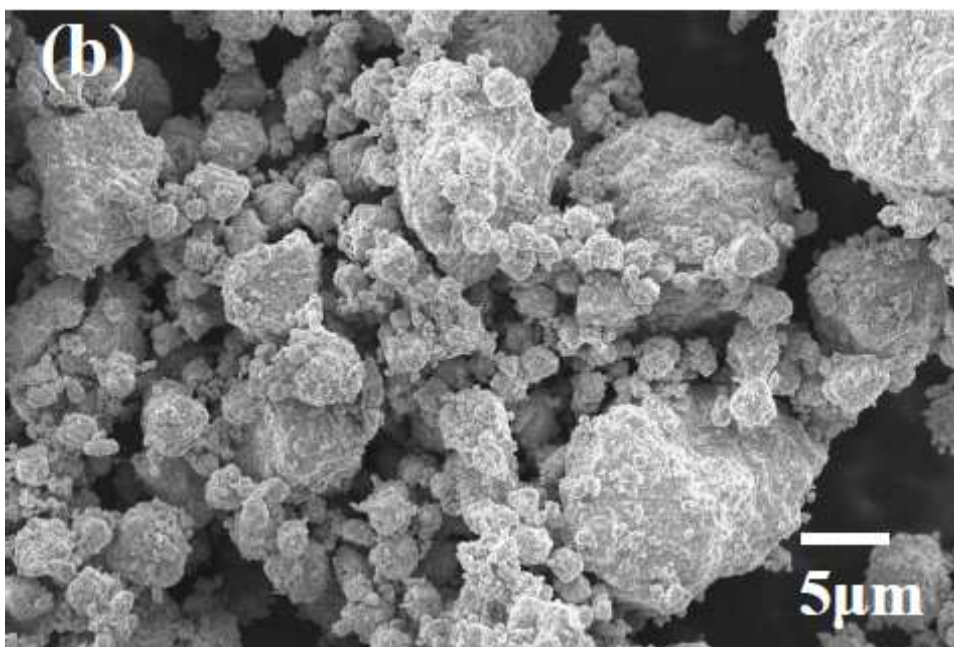
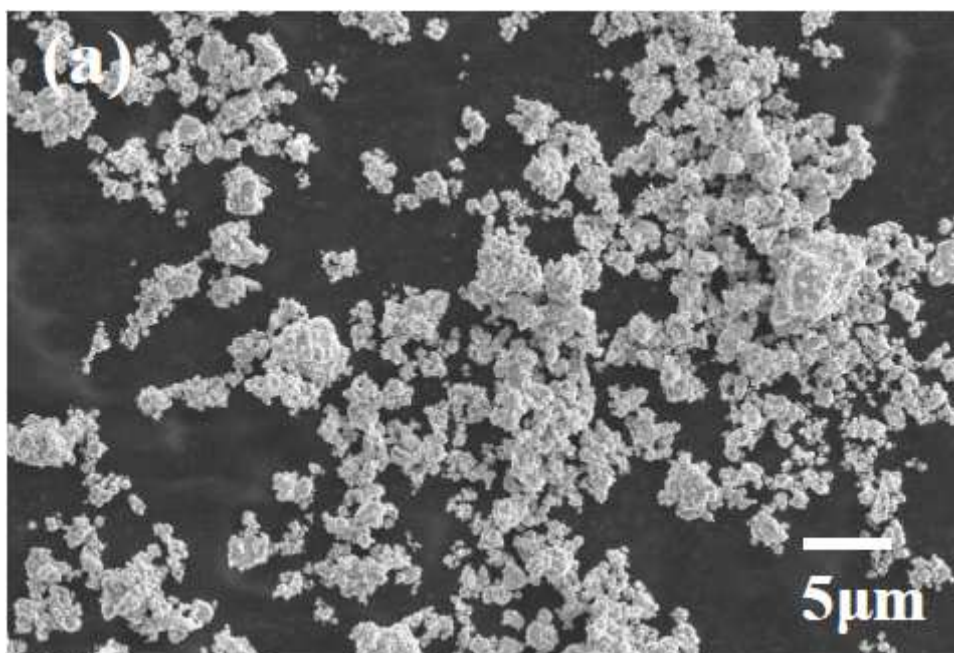


Fig. 3.6 SEM images of the mechanically processed powders;
(a) Electric load 1kW, 120min. (b) Electric load 2kW, 120min.

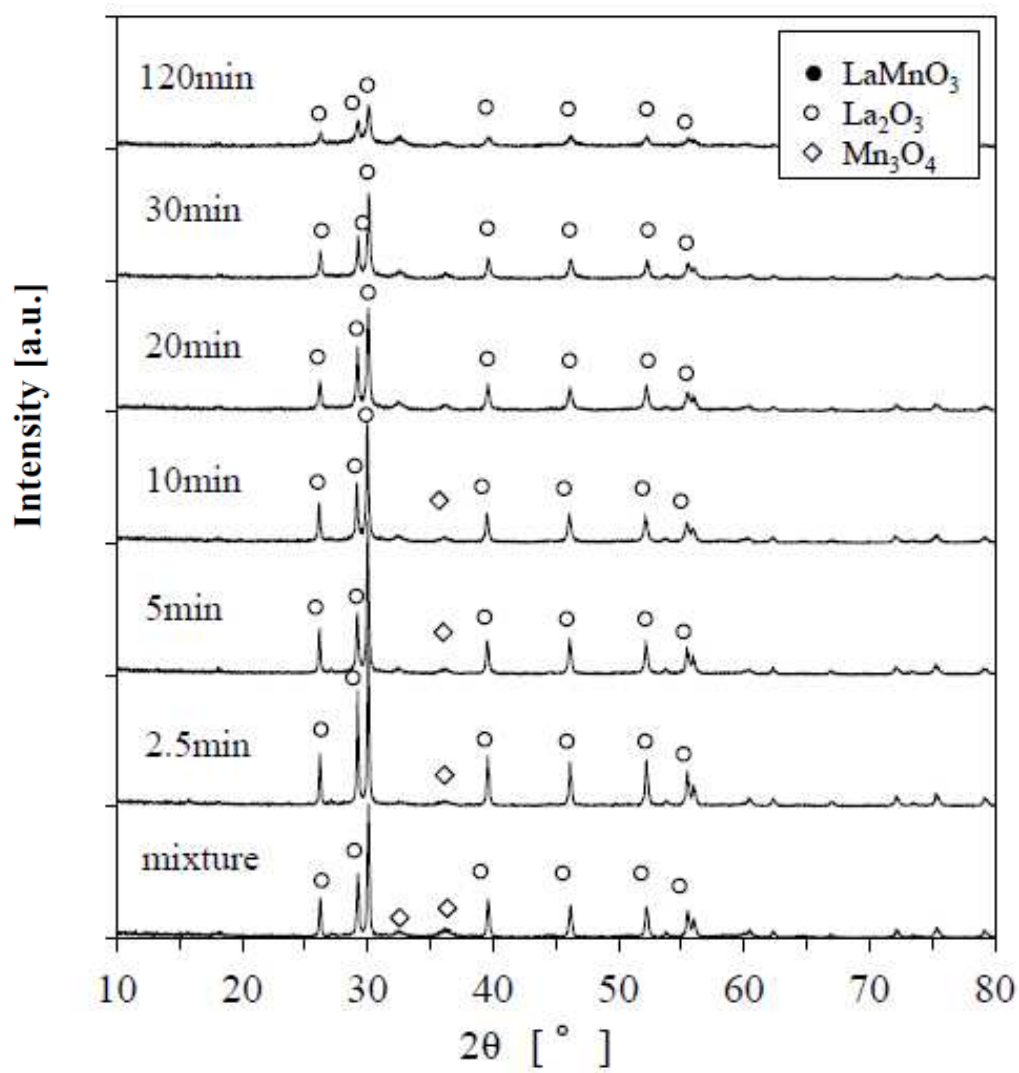


Fig. 3.7 XRD patterns of the starting mixture and the mechanically processed powders (Electric load 1kW).

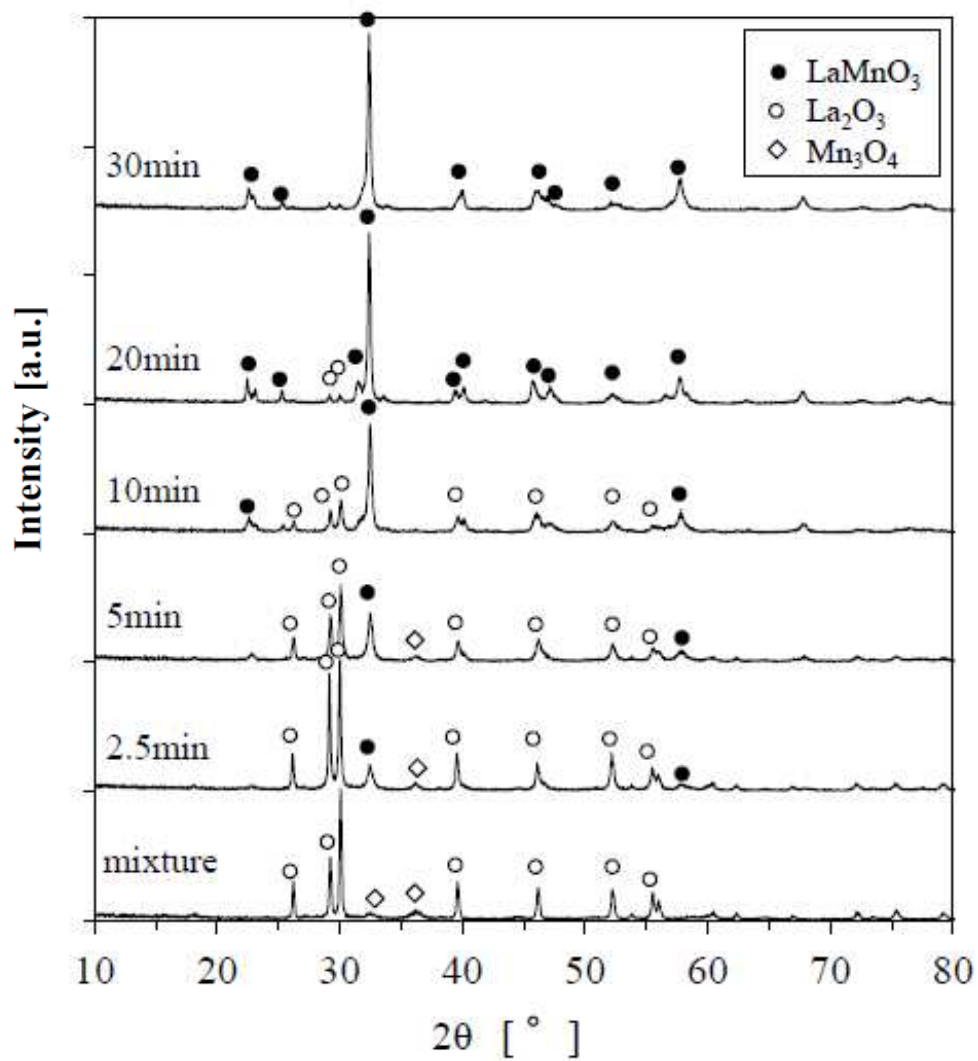


Fig. 3.8 XRD patterns of the starting mixture and the mechanically processed powders (Electric load 3kW).

3.3.3 動力条件が合成に及ぼす影響

動力を 1kW から 3kW に増大させることにより、単位時間当たりの所要エネルギーは 3 倍となる。しかし Fig. 3.8 に示すように、動力 3kW の場合には、処理時間 30min で LaMnO_3 の合成がほぼ完了しているのに対して、Fig. 3.7 に示す動力 1kW の場合には、120min 処理しても、反応は開始していない。このことは、粒子の反応開始には、容器回転数に対応する、ある値以上の機械的応力が個々の粒子に作用する必要があることを示唆している。本実験では、負荷動力と装置回転数とは良い対応を示しているので、装置回転数が少なくともおよそ 1700rpm 以上でないと反応は開始しないものと推察される。この点は、機械的手法による粒子反応過程の解明に重要な示唆を与えており、今後さらに検討する必要がある。

また、動力 2kW と比較し、動力 3kW では容器温度が 40°C 程度高くなっていた。前章でも述べたように、粒子界面の温度は、容器温度と良い相関関係があると報告されているため¹¹⁾、粒子界面の温度は 3kW の方が高く、合成を促進させたと推察される。

次に、反応が開始した後に、負荷動力が粒子合成に及ぼす影響について考察してみる。前章の XRD 結果をみると、結晶相のピークの高さは 20min 以降では、処理時間とともに低下していた。このことから、2kW の場合、処理時間とともに合成反応の進行と並行して、既に合成された結晶の一部が崩れる非晶質化現象も進んでいるのではないかと考えられる。さらに、Fig. 3.4 より、2kW による処理では、処理時間とともに、3kW による場合と比べて、凝集体に対応する粒子径は明らかに増大する傾向がみられる。このことは、粉体に与えた機械的エネルギーの一部が、粒子の非晶質化、並びに一次粒子の凝集性増大に消費されていることを示唆している。

Table 3.1 は、2kW と 3kW の条件で生成した LaMnO_3 合成粒子の特性を処理時間 30min の場合に比較した結果である。ここで、2kW の BET 比表面積、並びに換算径は前章を引用した。表中の D_c は XRD 測定結果に対して、下記のシェラーの式(3.1)を用いて算出した結晶子径であり、2kW の場合には、前章の XRD 結果から計算して求めた。

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

式(3.1)中で λ は X 線の波長(0.15418nm)、 θ はピーク中央の回折角、 K は形状係数($K=0.9$)、 β は回折線幅の広がり(半値幅)を表す。Table 3.1 より、 D_{BET} では 2kW の 170nm に対し、3kW では 210nm と 2 割程度大きくなり、動力増大の影響により、粒成長が若干進行したことが示唆される。両者の粒成長の違いは、結晶子径の変化傾向とも対応している。したがって、動力負荷が増大すると、若干の粒成長が見られるものの、粒子合成は短時間で終了することが分かる。一方、 D_{50} でみると、2kW で $3.8\mu\text{m}$ と、 D_{BET} の 20 倍以上となるのに対し、3kW では $0.21\mu\text{m}$ と D_{BET} に近いサイズとなる。このことから、合成後の粒子の凝集体サイズは、3kW の処理の場合の方が明らかに小さいことが分かる。

3.4 結言

摩砕式ミルを用いた機械的手法による LaMnO_3 粉体の合成において、動力条件が合成に及ぼす影響を調べた結果、以下の知見を得た。

- (1) 動力 2kW および 3kW で LaMnO_3 の合成が可能であるが、3kW では 2kW の場合よりも大幅に合成が促進され、短時間で合成物を得ることができた。一方、動力 1kW では、長時間処理しても、合成物は生成しなかった。
- (2) 動力 3kW では、若干粒成長は進むものの、凝集体サイズの小さい合成粉体を得ることができた。
- (3) 機械的手法により粒子反応を開始するためには、粉体への所要動力だけでなく、個々の粒子に作用する機械的応力条件を考慮する必要があることを示唆した。

Table 3.1 Comparison of the powers processed at 2kW and 3kW.

Electric load [kW]	Processing time [min]	D ₅₀ [μm]	S _w [m ² /g]	D _{BET} [μm]	D ₅₀ /D _{BET} [-]	D _c [μm]
2	30	3.8	5.3	0.17	22	0.019
3	30	0.28	4.4	0.21	1.3	0.026

D₅₀ : mean diameter measured by laser diffraction and scattering method,

D_{BET} : BET equivalent diameter, S_w : BET specific surface area,

D_c : crystallite size calculating using Scherrer equation.

参考文献

- [1] Q. Zhang, F. Saito, J. Alloys Comp. 297 (2000) 99 - 103.
- [2] J. Xue, D. Wan, S. -E. Lee, J. Wang, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 1687 - 1692.
- [3] M. Alguero, J. Ricote, A. Castro, J. Am. Cream. Soc. 87 (2004) 772 - 778.
- [4] T. Ito, Q. Zhang, F. Saito, Powder Technol. 143 - 144 (2004) 170 - 173.
- [5] Y. Shi, J. Ding, H. Yin, J. Alloys Comp. 308 (2000) 290 - 295.
- [6] G. Garcia - Martinez, L.G.Martinez - Gonzalerz, J. I. Escalante - Galcia, A. F. Fuentes,
Powder Technol. 152 (2005) 72 - 78.
- [7] K. Sato, J. Chaichanawong, H. Abe, M. Naito, Material Letters 60 (2006) 1399 - 1402.
- [8] S. Ohara, H. Abe, K. Saito, A. Kondo, M. Naito, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 1815 -
1819.
- [9] M. Naito, A. Kondo, T. Yokoyama, ISIJ International 33 (1993) 915 - 924.
- [10] A. Kondo, K. Hosokawa, E. Nakamura, M. Okumiya, H. Abe, M. Naito, J. Soc. Powder
Technol. Japan 49 (2012) 745 - 749.
- [11] K. Nogi, M. Naito, A. Kondo, A. Nakahira, K. Niihara, T. Yokoyama, J. Jpn. Soc.
Powder Powder Metallurgy 43 (1996) 396 - 401.

第4章 機械的手法による SOFC 空気極用複合酸化物粉体の合成

4.1 緒言

ランタンとマンガンの複合酸化物にストロンチウムをドーブした $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (以下、LSM と略す)は固体酸化物形燃料電池(SOFC)の空気極材料として、SOFC の発電性能向上に関する研究が活発に行われている^{1~3)}。SOFC における空気極での反応は、LSM とイットリア安定化ジルコニアなどの固体電解質、および気相が接触する 3 相界面で行われる。近年、発電性能向上のため、空気極中に LSM 粒子と電解質粒子の 3 次元複合構造を形成させて 3 相界面を拡大する試みが検討されている^{1~3)}。この方法により 3 相界面の増大を図るためには、LSM 並びに電解質粒子のサイズを従来のものより更に微細化する必要がある。電解質用のジルコニア粒子は、主にオキシ塩化ジルコニウム溶液の加水分解による製法⁴⁾で工業的に生産され、一次粒子径が 100nm 前後の微粒子も市販されている。一方 LSM は、工業的には、固相反応法で製造されるのが一般的である。LSM を固相反応法で製造する場合、原料を混合後、1000°C 以上の高温に保つため、粒成長が起こり、粒子が粗大化する。そのため、LSM の微粒子を得るには、合成後更に微粉碎するなどの工程を追加する必要がある。その結果、固相反応法による LSM 微粒子の製造には、多段階の工程とそれに伴う多大なエネルギーと時間を要する。

一方、摩砕式ミルを用いて原料粉体に圧縮・摩擦作用を付与するだけの非加熱処理法によって、従来の固相反応法に比べて格段にシンプルに複合酸化物粉体を合成する研究が進められてきた^{3~8)}。その結果、 La_2O_3 粉体と Mn_3O_4 粉体から、 LaMnO_3 粉体を、本法により合成できることが明らかになった^{5, 8~10)}。さらに、前章にて粉体処理条件に関して検討した結果、装置に負荷される動力を 2kW から 3kW に増大させることにより、合成時間を大幅に短縮できることを明らかにした^{9, 10)}。

一方、本法により LSM 粉体が合成できることも、既に明らかにされている^{6, 7)}。ただし、これらの論文では、処理時間の影響のみに着目したため、LSM 単相を得るには 120min の処理時間を要することを示すに留まった。そこで本報では、SOFC のカソード材料として用いる

LSM 粉体の量産化を図るために、まず、粒子合成に大きく影響する動力条件が粒子合成に及ぼす影響について実験的検討を行った。さらに、用いる原料の化学種が、LSM の粒子反応に及ぼす影響についても検討を行った。ここでは、ストロンチウムの供給源となる原料種として、過去に報告^{6, 7)}のある炭酸ストロンチウム(SrCO_3)だけでなく、水酸化ストロンチウム($\text{Sr}(\text{OH})_2$)も使用した。

4.2 実験方法

4.2.1 原料粉体及び摩砕式ミルによる粉体処理

実験には、第2章の Fig. 2.2 に示す摩砕式ミルを用いた。出発原料として用いた粉体試料を、Table 4.1 に示す。また、Fig. 4.1 に原料粒子の SEM 写真を示す。 La_2O_3 は市販の粉体試料 ($D_{\text{BET}}: 500\text{nm}$) を前章までと同様に、あらかじめ解砕および熱処理したものを用いた。 Mn_3O_4 粒子には、粒子径が $D_{\text{BET}} = 70\text{nm}$ のものを用いた。 SrCO_3 は La_2O_3 と同程度の粒子径にするため、 La_2O_3 の解砕と同様に、エタノール中でボールミル処理を行い、その後 60°C で 2h、 120°C で 10h 乾燥させた。一方 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ は、 D_{BET} では 750nm と他の原料よりもやや粒子径が大きい、Fig. 4.1 の SEM 像より、微細な粒子からなる凝集粒子であることが観察されたため、解砕処理は行わずに使用した。出発原料の La_2O_3 と Mn_3O_4 および SrCO_3 (または $\text{Sr}(\text{OH})_2$) 粒子を原子比で $[\text{La}]:[\text{Sr}]:[\text{Mn}] = 0.8:0.2:1$ となるように合計で 68g 秤量し、摩砕式ミルに投入した。摩砕式ミルによる粉体処理は大気中で行い、所定の負荷動力となるように回転数を調節した。負荷動力は SrCO_3 を用いる実験では 2kW、および 3kW の2条件とした。前章までの場合と同様に、処理時間が進むにつれて動力が低下したため、回転数を 2,000~4,300rpm の範囲で調節することにより、所定の動力とした。一方、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ を用いる実験は、動力条件 3kW のみ実施した。ここで、処理回転数は、2,800~4,000rpm の範囲で調節した。それぞれの実験における処理時間は、後述する X 線回折の結果を参照し、原料中の La_2O_3 のピークがほぼ消失する時間まで、適宜延長した。前章までと同様に、実験中は容器を水冷ジャケットに冷却水を流して冷却した。

Table 4.1 Starting powder materials for mechanical synthesis.

	Supplier	Preparation	D _{BET} *
La ₂ O ₃	Kishida Kagaku	ground with ball mill in ethanol for 18h and heated	300nm**
Mn ₃ O ₄	ABCR GmbH & Co. KG	as received	70nm
SrCO ₃	Kishida Kagaku	ground with ball mill in ethanol for 18h and dried at 120°C for 10h in air	240nm***
Sr(OH) ₂	Siguma-Aldrich	as received	750nm

* D_{BET} : BET equivalent diameter.

** before grinding (as received) : D_{BET} = 500nm.

*** before grinding (as received) : D_{BET} = 430nm.

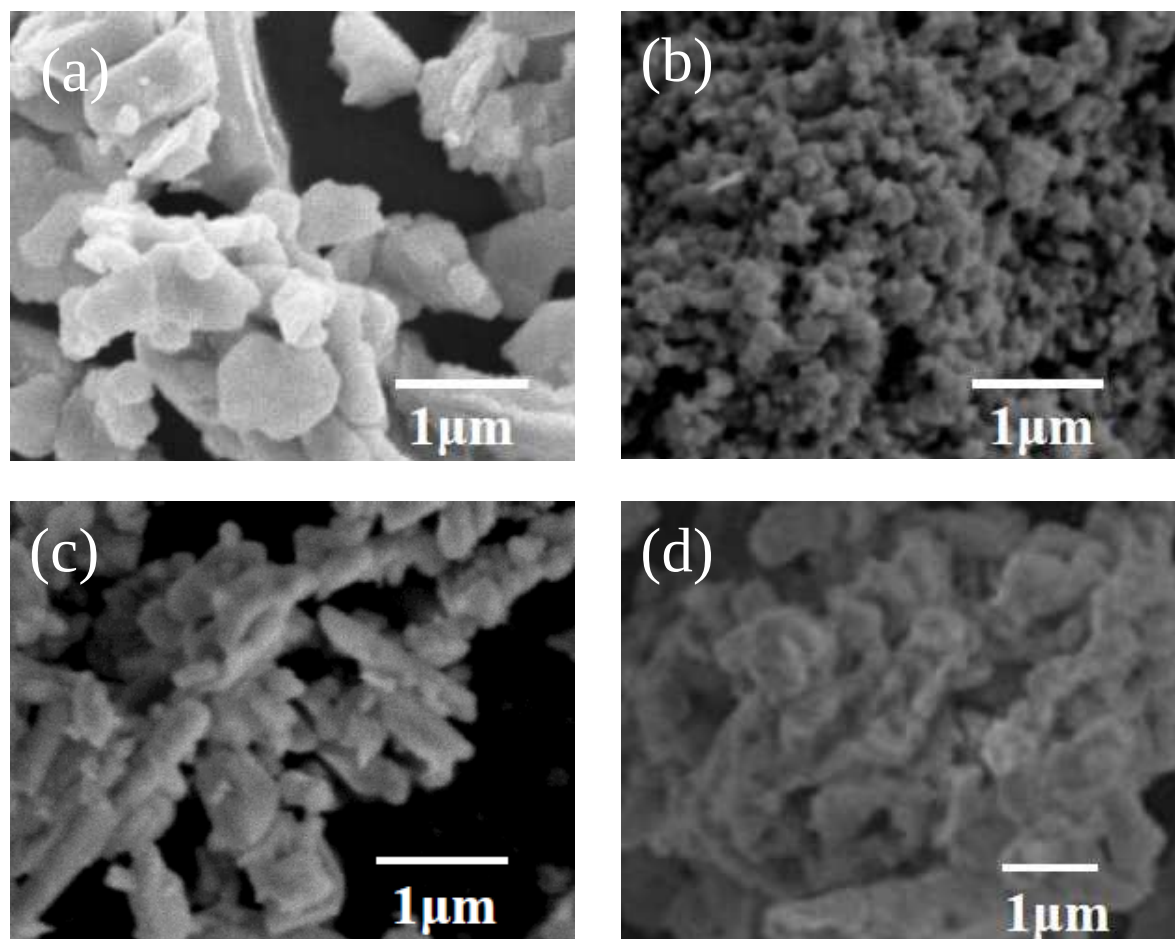


Fig. 4.1 SEM images of the starting powders for mechanical synthesis;

(a) La_2O_3 , (b) Mn_3O_4 , (c) SrCO_3 , (d) $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

4.2.2 処理粉体の特性評価

摩砕式ミルによる機械的処理によって得られた粉体サンプルについて、各種の特性評価を行った。前章までと同様の方法により、処理粉体の粒子径分布(レーザー回折散乱法)、BET 比表面積測定と X 線回折(X-ray diffraction:XRD)(ブルカーエイエックス製 D2Phaser)による結晶構造評価を行った。XRD は、Cu-K α 線により出力 30kW、電流値 10mA の条件で測定した。さらに、粒子の形態を SEM(Scanning electron microscope)(日本電子製 JSM-6010LA)により観察した。粒子径分布の測定では、試料粉体を分散させる媒液として、通常 0.05%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用いたが、Sr(OH)₂を用いた場合の混合粉体では、媒液にエタノールを用いた。また、原料に用いた SrCO₃と Sr(OH)₂の熱重量分析は、TG-DTA 装置(SII ナノテクノロジー製 EXSTAR600)により行った。

4.3. 実験結果及び考察

4.3.1 処理粉体の粒子径および粒子形態

Fig. 4.2(a)-(c)に、処理された粉体試料の粒子径分布の処理時間による変化を示す。SrCO₃を原料に用いた場合、原料混合粉体のレーザー回折散乱法による50%径(以下、D₅₀)は約 0.9 μ m であった。Fig. 4.2(a)より動力 2kW では、処理時間 5min まで粒子径は原料混合粉よりもわずかに細くなるが、その後は処理時間とともに粒子径が増大する傾向に転じ、粒子の粗大化が進んだ。D₅₀は、60min で最大の 17 μ m に達し、その後はわずかに小さくなるが、120min での D₅₀は 12 μ m となった。一方 Fig. 4.2(b)より動力 3kW では、粒子径分布は処理時間とともに粗大化した。D₅₀は処理時間 10min で最大の 23 μ m に達し、その後わずかに小さくなるが、30min での D₅₀は 14 μ m となった。第 2 章の LaMnO₃の合成では、動力を 3kW にすると、粒子凝集の成長が抑制される効果が認められたが、本実験の LSM の合成では、2kW、3kW とともに、10 μ m 以上の大きさにまで凝集粒子が増大した。また、Sr(OH)₂を原料に用いた実験(動力 3kW)においても、凝集粒子の処理時間による増大が見られた(Fig. 4.2(c))。Fig. 4.3 に、粉体試料の BET 比表面積の処理時間による変化を示す。SrCO₃を原料に用い

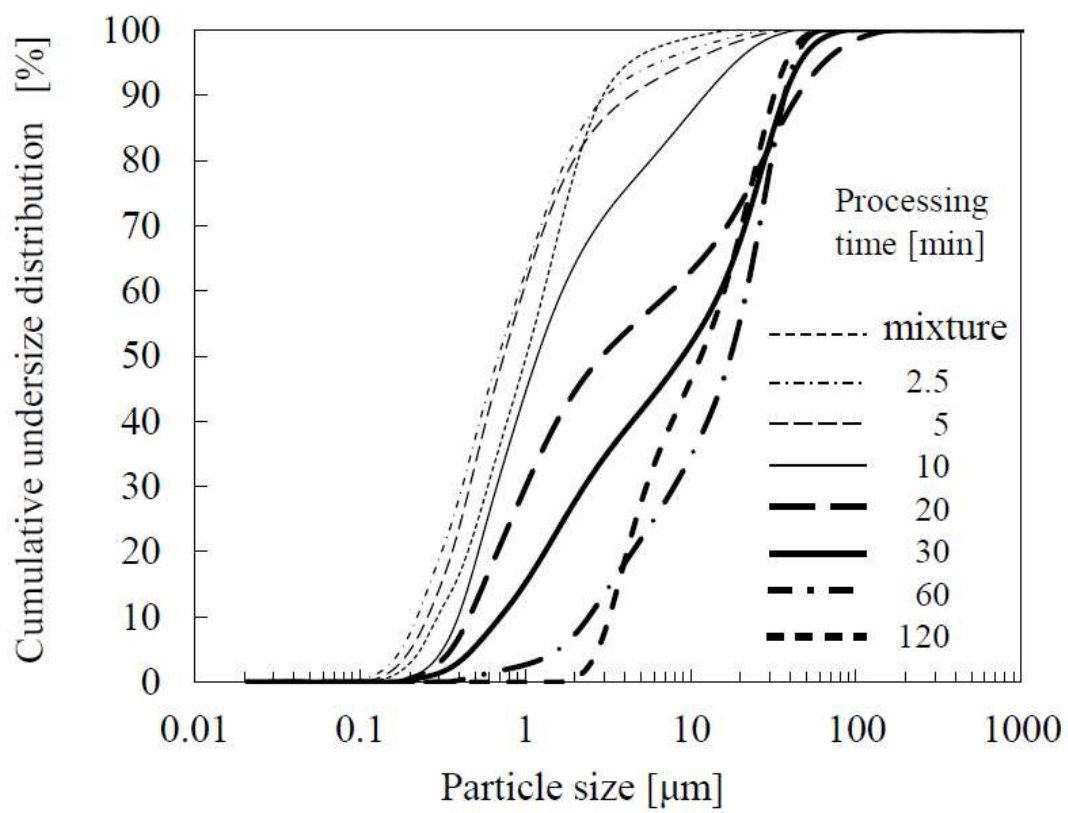


Fig. 4.2 (a) Particle size distributions of the starting mixture and mechanically processed powders (Load 2kW, Sr-source : SrCO_3).

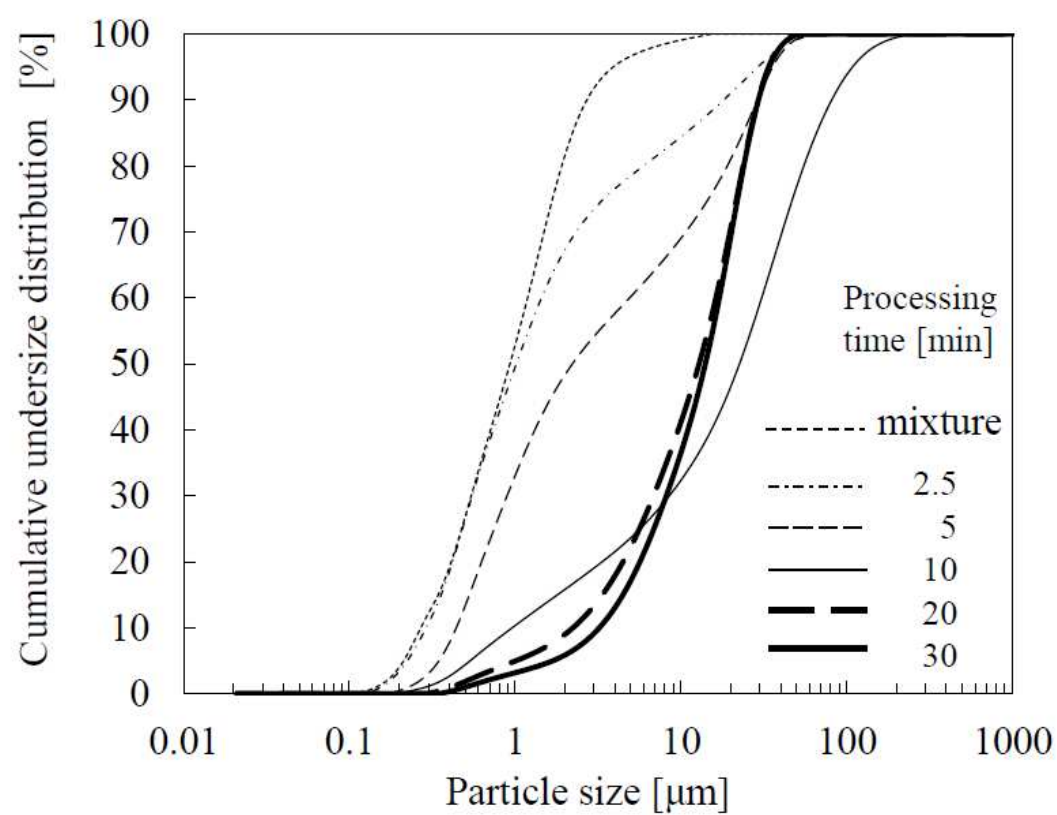


Fig. 4.2 (b) Particle size distributions of the starting mixture and mechanically processed powders (Load 3kW, Sr - source : SrCO_3).

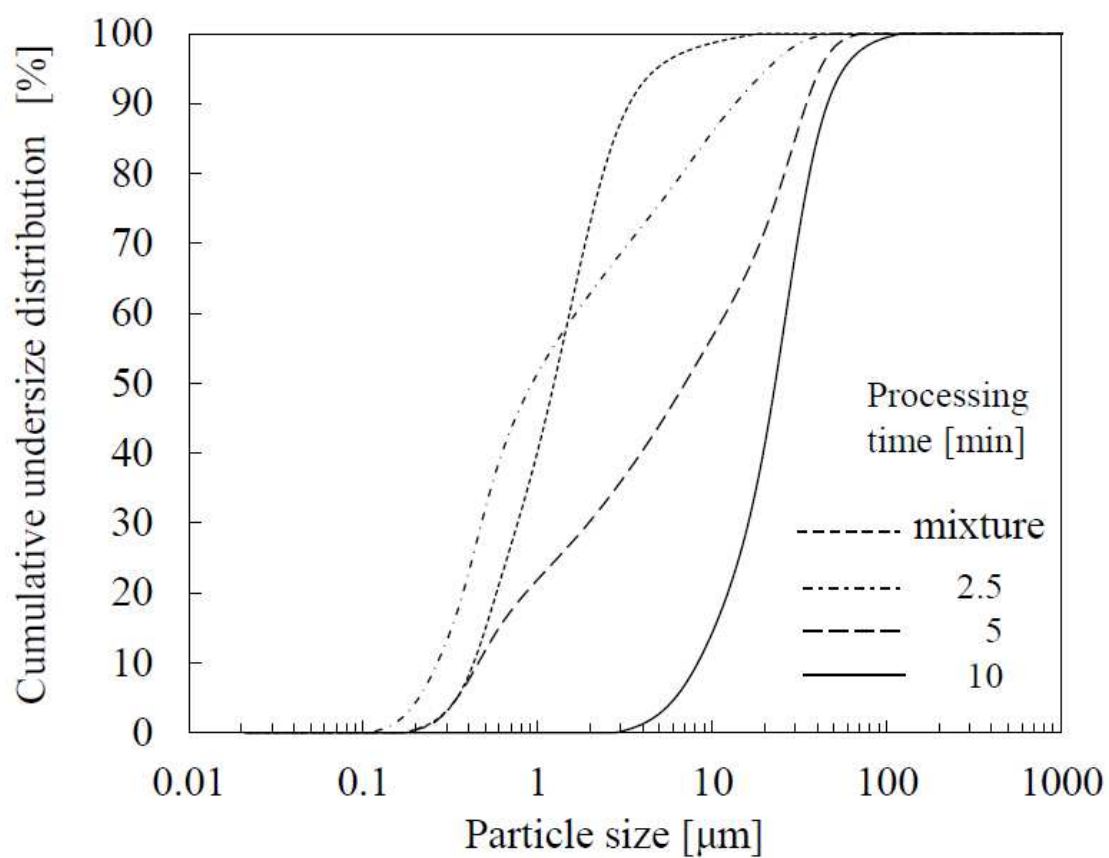


Fig. 4.2 (c) Particle size distributions of the starting mixture and mechanically processed powders (Load 3kW, Sr - source : $\text{Sr}(\text{OH})_2$).

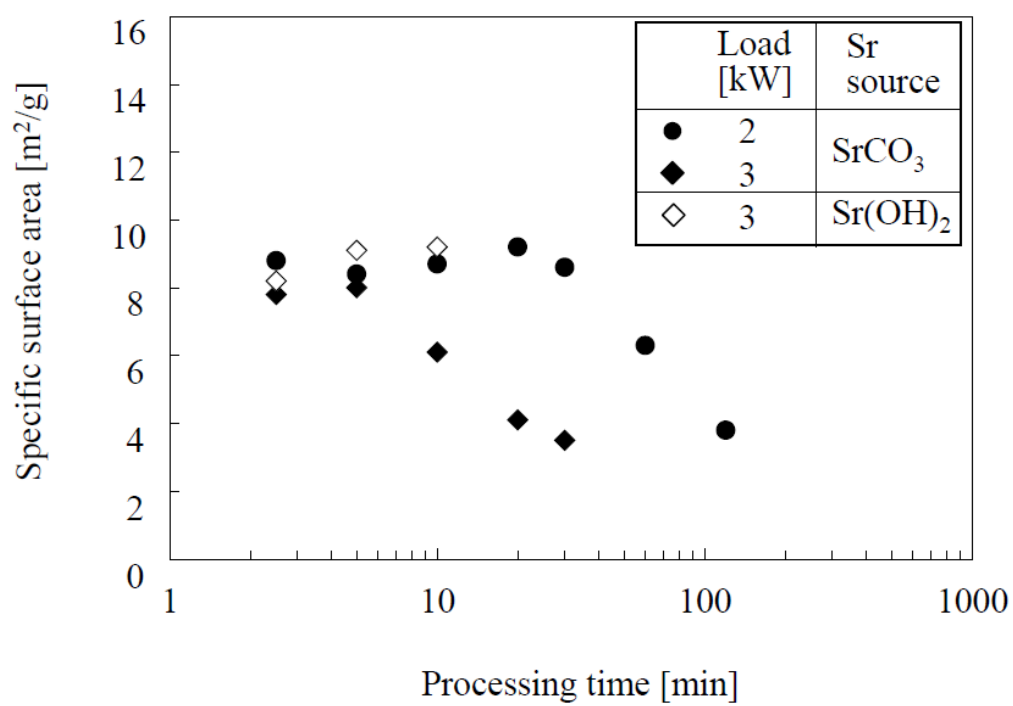


Fig. 4.3 Relationship between processing time and specific surface area of mechanically processed powders.

た場合の原料混合粉体の比表面積は、原料の比表面積と配合率から計算すると $8.3\text{m}^2/\text{g}$ であった。Fig. 4.3 より、動力 2kW では、処理時間 20min までは比表面積はあまり変化しなかったが、 30min 以降は顕著に減少し、 120min では $3.8\text{m}^2/\text{g}$ まで低下した。

また動力 3kW では、 5min 以降、顕著に比表面積が低下し、 30min で $3.5\text{m}^2/\text{g}$ となった。一方 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ を用いた実験(動力 3kW)においては、原料混合粉体の比表面積は $7.7\text{m}^2/\text{g}$ であるのに対し、処理時間 10min で $9.2\text{m}^2/\text{g}$ となり、比表面積は処理前に比べてわずかに増加した。Fig. 4.4 に、 SrCO_3 を原料に用いた 2kW 、 120min 処理品(a)、および 3kW 、 30min 処理品(b)と、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ を原料に用いた 3kW 、 10min 処理品(c)のそれぞれの SEM 写真を示す。いずれも数 μm の凝集粒子となっているが、(a)および(b)は凝集粒子表面で微粒子同士が密着し、比較的平滑になっているのに対して、(c)では凝集粒子表面に密着していない微粒子が多く観察され、強固な凝集体ではない様子が示唆される。

4.3.2 処理粉体の結晶相の変化

Figs. 4.5(a)-(c)に、各実験における出発原料の混合粉、および摩砕式ミルにより処理された粉体サンプルの処理時間毎の XRD パターンを示す。 SrCO_3 を原料に用いた実験において、動力 2kW では、Fig. 4.5(a)に示すように、処理時間 2.5min から LSM のピーク(主ピーク: $2\theta = 32.6^\circ$ 付近)が現われた。その後、処理時間の増加に伴い、LSM のピーク高さが増大し、出発原料の La_2O_3 および Mn_3O_4 のピークは微小になった。 10min で LSM の主ピークの高さが La_2O_3 の主ピーク($2\theta = 29.9^\circ$ 付近)に比べて高くなり、徐々に単相の LSM に近づいていくが、 30min でも La_2O_3 の主ピークの残留がまだはっきりと見られた。その後、 La_2O_3 のピークがほとんど見られなくなるまでに処理時間 120min を要した。この傾向は、第 2 章に示した LaMnO_3 の合成の場合とほぼ同様であった。この間、LSM のピークは 30min のときよりも、少しずつ小さくなった。一方動力 3kW では、Fig. 4.5(b)に示すように、動力 2kW に比べて、合成が早く進み、 30min でほぼ単相の LSM が得られた。また、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ を用いた実験(動力 3kW)においては、さらに大幅な合成時間の短縮が認められ、Fig. 4.5(c)に示すように、処理

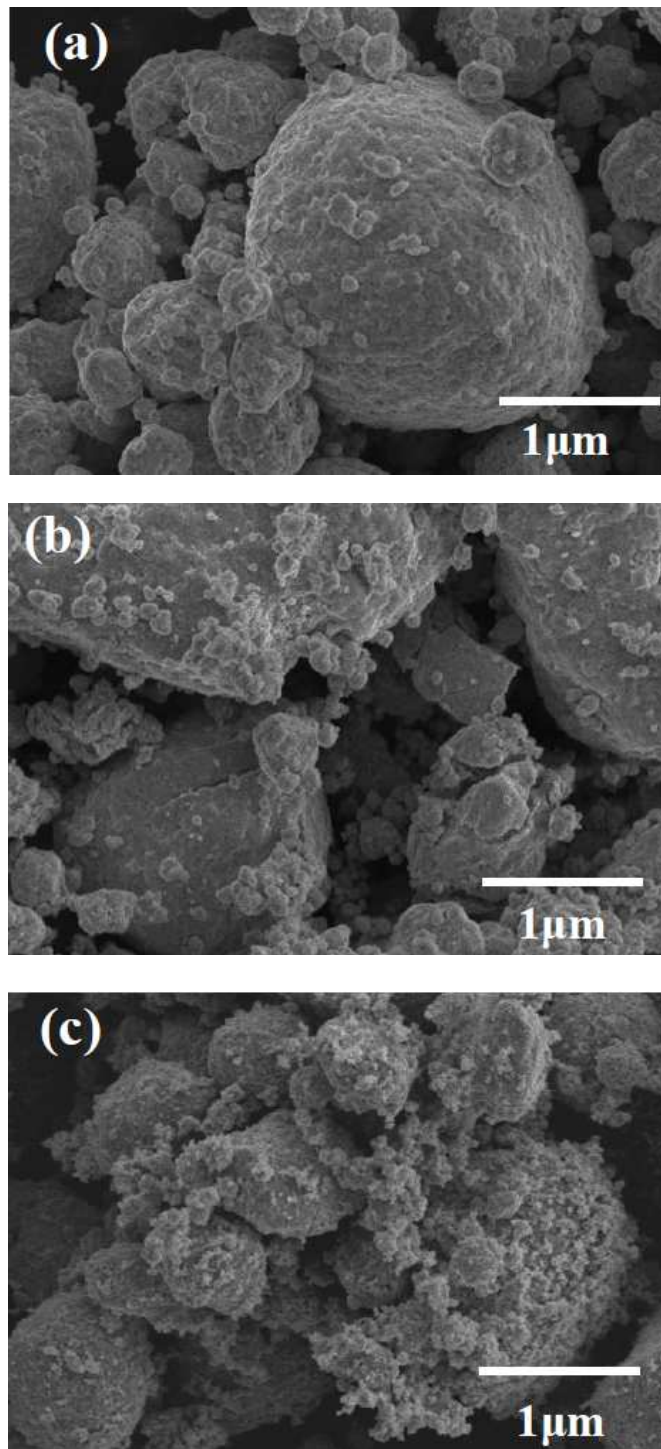


Fig. 4.4 SEM images of mechanically processed powders;

(a) Electric load 2kW, 120min, Sr - source : SrCO_3 .

(b) Electric load 3kW, 30min, Sr - source : SrCO_3 .

(c) Electric load 3kW, 10min, Sr - source : Sr(OH)_2 .

時間 10min でほぼ単相の LSM が生成することが分かった。

4.3.3 動力条件が粒子合成に及ぼす影響

Table4.2 に、合成後の粒子の特性を表にまとめた。SrCO₃を原料に用いた実験において、動力条件を 2kW から 3kW に増大させることにより、ほぼ単相の LSM を得るために必要な処理時間が 120min から 30min に短縮された。動力は 1.5 倍要するが、処理時間は 1/4 になるため、総エネルギーは低減されたものと考えられる。但し、前章の LaMnO₃ の合成では動力を 3kW に増大させることにより、凝集の粗大化が抑制されたが、LSM の合成においては、3kW でも 2kW と同様に、D₅₀ は D_{BET} に比べて大きく、粒子の凝集が認められた。

4.3.4 原料の化学種が合成に及ぼす影響

ストロンチウムの原料種として、Sr(OH)₂ を用いることにより、動力 3kW の実験で 10min という短時間で、単相の LSM 粒子を合成できた。そこで、その原因を考察するために、SrCO₃ と Sr(OH)₂ の熱重量分析を行った結果を Fig. 4.6 に示す。図より、SrCO₃ の分解が始まる温度は 700°C 以上であったが、Sr(OH)₂ では約 430°C から分解が始まった。このように Sr(OH)₂ は分解温度が低いために、SrCO₃ を用いた場合よりも、短時間で LSM が合成できたものと推察される。但し、Sr(OH)₂ は分解すると水が発生するため、その合成に及ぼす影響を検討する必要がある。計算上、無水の Sr(OH)₂ からは分解により 14% の水が放出される。一方 Fig. 4.6 によると、実際の試料で比較的低温で水分の蒸発と思われる 3.2% の重量現象が確認された。これは、一部水和物の分解によるものと思われる。これに分解による水の減少分を加えると、合計 17.1% の水が合成時に発生した。ここで、出発原料中の Sr(OH)₂ の配合率は重量分率で約 11% であるため、原料混合粉中の水分としては約 1.9% に相当する。既報^{7, 8)}によると、水分 2% では、LaMnO₃ および LSM の機械的手法による合成が確認されている。そこで、本実験における水分の発生は、合成には負の影響はもたらさないものと考えられる。

しかし、粉体処理時の相対湿度が上昇するに従い、粒子が凝集しやすくなることが示され

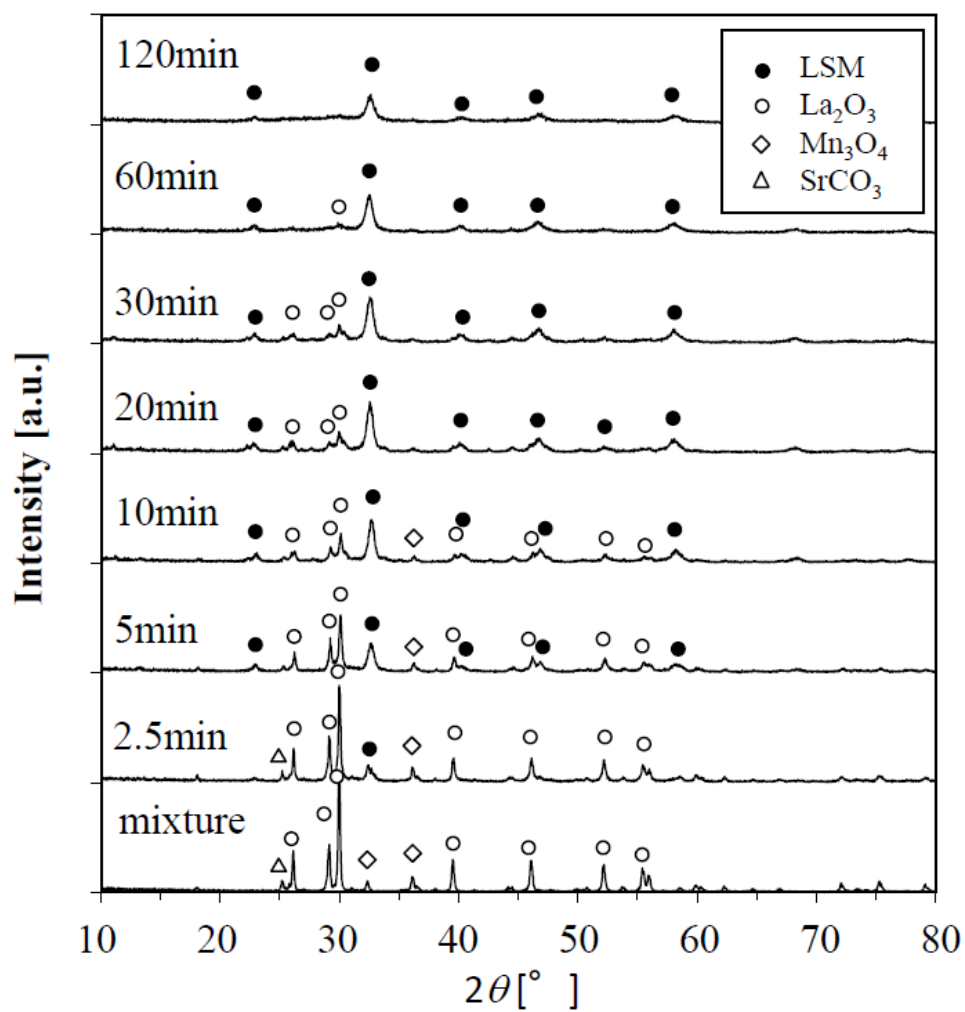


Fig. 4.5 (a) XRD patterns of the starting mixture and mechanically processed powders
(Load 2kW, Sr - source : SrCO_3).

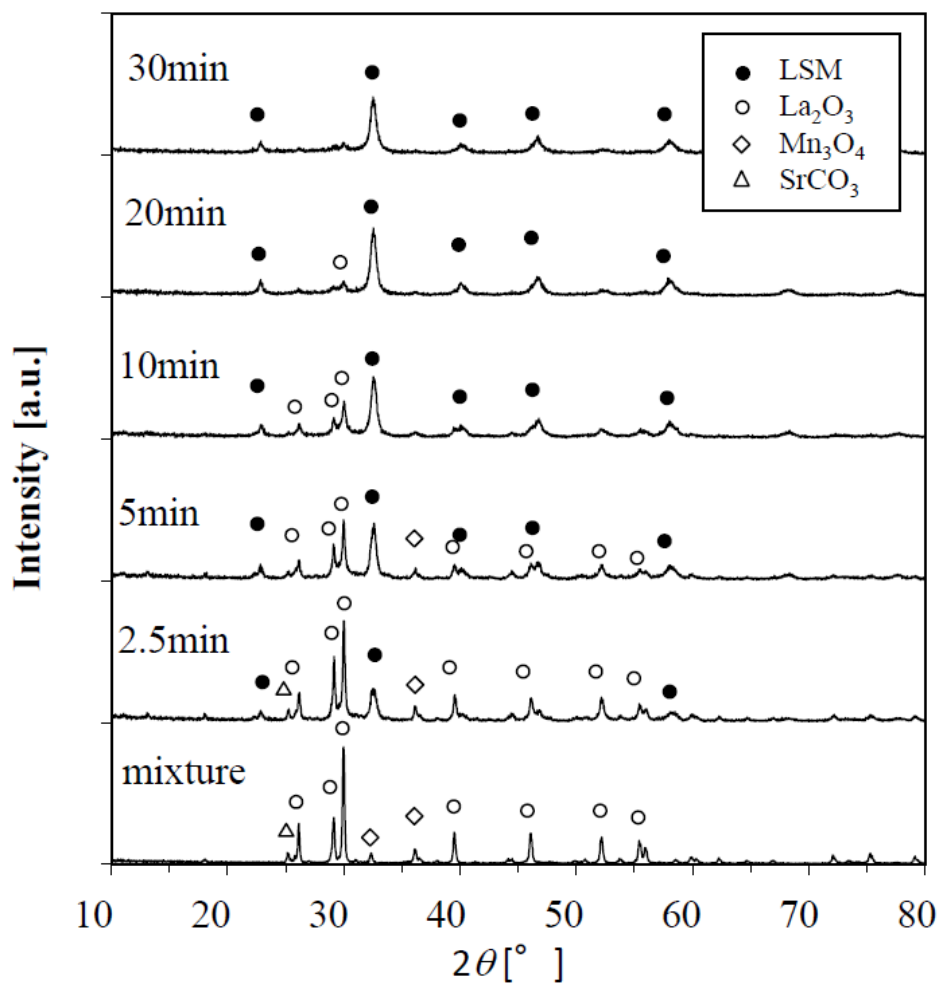


Fig. 4.5 (b) XRD patterns of the starting mixture and mechanically processed powders
(Load 3kW, Sr - source : SrCO_3).

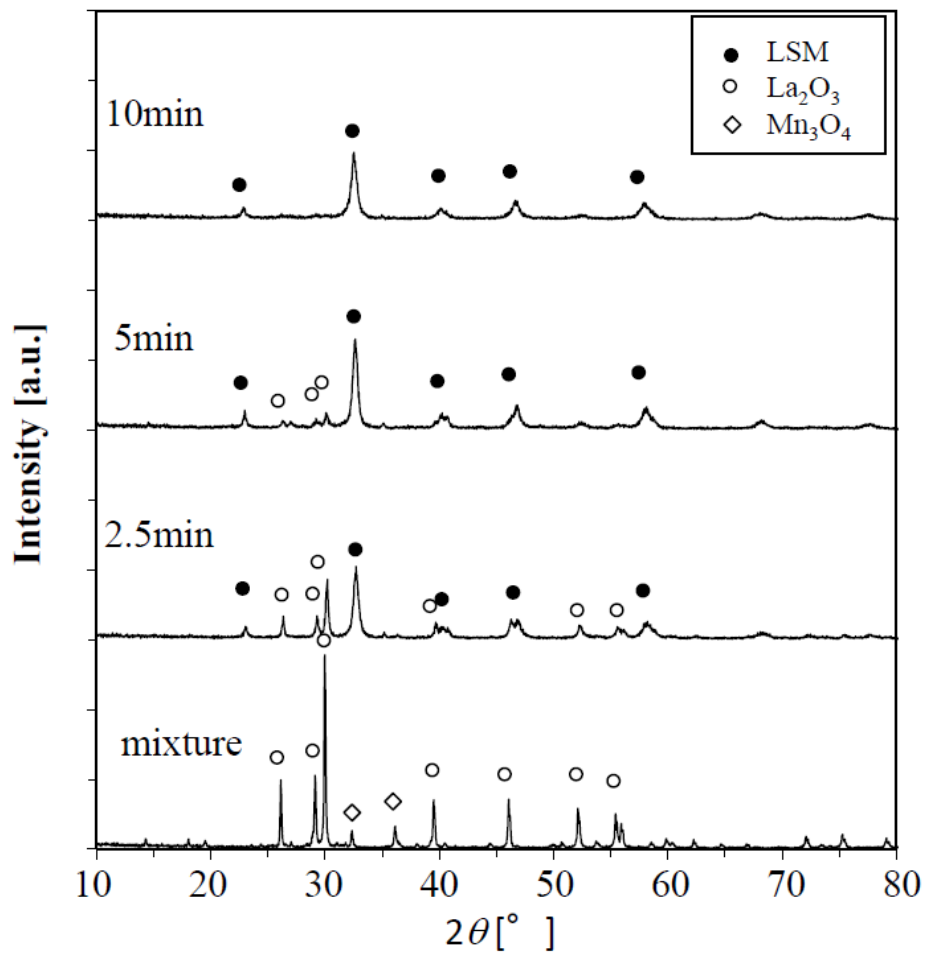


Fig. 4.5 (c) XRD patterns of the starting mixture and mechanically processed powders (Load 3kW, Sr - source : $\text{Sr}(\text{OH})_2$).

Table 4.2 Comparison of the synthesized LSM powders.

Electric load [kW]	Sr - source	Processing time [min]	D ₅₀ [μm]	S _w [m ² /g]	D _{BET} [μm]	D ₅₀ /D _{BET} [-]
2	SrCO ₃	120	12	3.8	0.24	50
3	SrCO ₃	30	14	3.5	0.26	54
3	Sr(OH) ₂	10	23	9.2	0.10	230

D₅₀ : mean diameter measured by laser diffraction and scattering method,

D_{BET} : BET equivalent diameter, S_w : BET specific surface area.

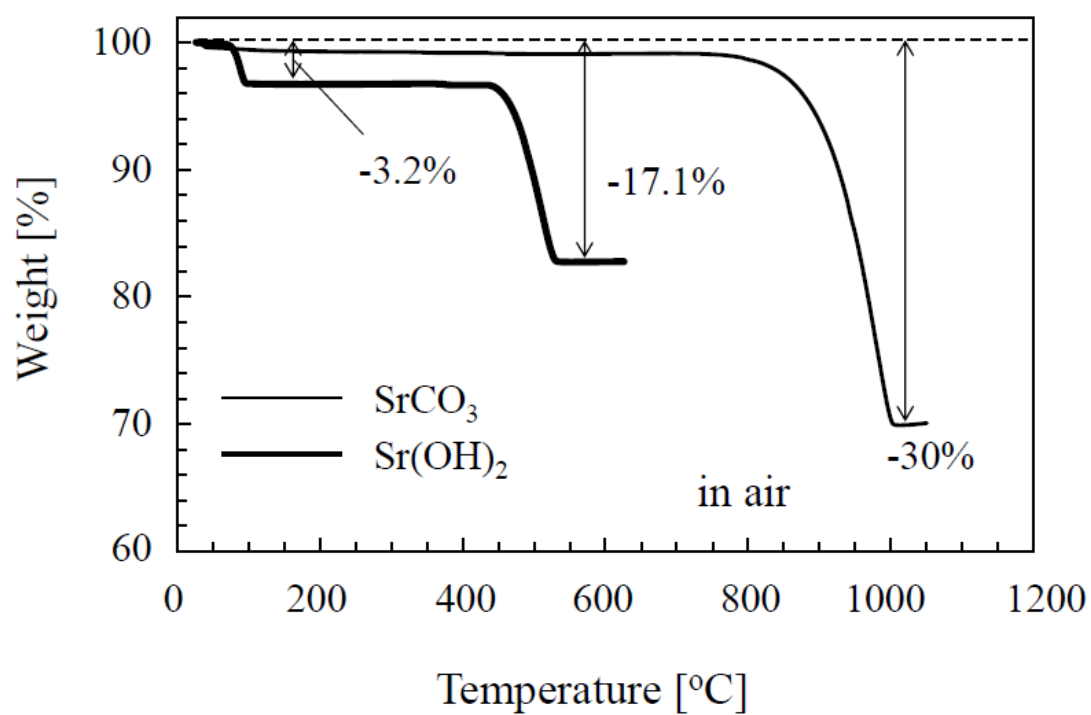


Fig. 4.6 Thermogravimetry analysis of raw materials of SrCO₃ and Sr(OH)₂.

ているため¹¹⁾、発生した水は合成された粒子の凝集性に影響するものと推定される。その結果合成された粒子は、Table4.2 に示した D_{50} / D_{BET} の値 230、並びに Fig. 4.4(c)に見られるように、粗大な凝集体を形成するものと思われる。なお、ここで形成された凝集体の D_{BET} は 100nm と小さいため、これを解砕すれば SOFC の電極作製に適した微細な粒子として応用できるものと思われる。

4.4 結言

摩砕式ミルを用いた機械的手法による LSM 粉体の合成において、処理条件が合成に及ぼす影響を調べた結果、以下の結果を得た。

- (1) ストロンチウム原料として SrCO_3 を用いた場合、動力 2kW および 3kW で LSM の合成ができ、3kW では 2kW の場合よりも大幅に LSM の合成時間が短縮された。
- (2) ストロンチウム原料として $\text{Sr}(\text{OH})_2$ を用いた場合、動力 3kW、処理時間 10min で単相の LSM 微粒子を合成できた。 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ の分解温度が SrCO_3 に対して低いことが、短時間での LSM の合成に寄与したものと考察された。

参考文献

- [1] T. Kenjo, M. Nishiya, Solid State Ionics 57 (1992) 295 - 302.
- [2] M. Mogensen, S. Skaarup, Solid State Ionics 86 - 88 (1996) 1151 - 1160.
- [3] A. Hagiwara, N. Hobara, K. Takizawa, K. Sato, H. Abe, M. Naito, Solid State Ionics, 177 (2006) 2967 - 2977.
- [4] K. Matsui, M. Ohgai, TOSOH Research & Technology Review 44 (2000) 31 - 41.
- [5] K. Sato, J. Chaichanawong, H. Abe, M. Naito, Material Letters, 60 (2006) 1399 - 1402.
- [6] J. Chaichanawong, K. Saito, H. Abe, K. Murata, T. Fukui, T. Charinpanitkul, W. Tanthapanichakoon, M. Naito, Advanced Powder Technol. 17 (2006) 613 - 622.
- [7] J. Chaichanawong, K. Saito, H. Abe, M. Naito, Ceramic transactions, 198 (2007) 199 - 204.
- [8] S. Ohara, H. Abe, K. Saito, A. Kondo, M. Naito, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 1815 - 1819.
- [9] A. Kondo, K. Hosokawa, E. Nakamura, M. Okumiya, H. Abe, M. Naito, J. Soc. Powder Technol. , Japan 49 (2012) 745 - 749.
- [10] K. Hosokawa, A. Kondo, M. Okumiya, H. Abe, M. Naito, J. Soc. Powder Technol. , Japan 50 (2013) 561 - 566.
- [11] M. Chikazawa, W. Nakajima, T. Kanazawa, J. Soc. Powder Technol. , Japan 14 (1977) 18 - 25.

第5章 機械的手法による粒子合成と複合化を用いたSOFC 空気極の作製とその特性評価

5.1 緒言

SOFC は、一般に電解質としてイオン伝導体のジルコニアを用いており、他の燃料電池に比べて、高い発電効率を示すことが知られている。SOFC の空気極特性を向上させるために、触媒活性を高めることが重要である。しかしながら、実際の空気極特性は、材料作製方法と電極微構造によって大きく影響を受ける。それゆえ、三相界面(Triple phase boundary :TPB)の領域をできるかぎり広げ、一方で、ガス拡散に十分な空隙を維持することは、空気極の微構造の制御において、共通の課題となっている¹⁾。この目的のために、電極材料と電解質材料の複合空気極が盛んに検討されている^{2~9)}。

保原らは、以前、ScSZ を電解質材料に、LSM を電極触媒材料に使用した。そして、LSM/ScSZ 複合粒子を機械的手法により作製し、摩砕式ミルにより、LSM 粒子が微粒化された ScSZ 粒子で覆われた複合粒子を作製できた。さらに、その複合粒子を用いて空気極を作製した結果、電極内部にイオンおよび電子の良好な伝導パスが形成された^{10, 11)}。しかしながら、LSM/ScSZ 複合粒子の作製には、まず LSM の各原料を混合して、焼成により LSM を合成し、さらに ScSZ と複合化する処理を行うという多くの製造工程が必要となっている。

一方、第4章で報告したように、機械的手法により、出発原料の La_2O_3 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ と Mn_3O_4 から、LSM 粉体がわずか 10min の処理で合成できることが明らかにされた^{12, 13)}。これに用いた装置は、保原らの実施した LSM と ScSZ の複合化に用いたものと同種の摩砕式ミルである¹¹⁾。このことは、摩砕式ミルによって、LSM 粒子の合成と ScSZ 微粒子との複合化プロセスを同時行うことができ、その結果、単一の複合粒子内部に LSM と ScSZ の微粒子が微細に分散した LSM/ScSZ 複合粒子を作製できる可能性があることを示唆している。実際に、金属硝酸塩をゾル状の ScSZ 溶液に加えた溶液を出発原料として、噴霧熱分解により、この種の複合粒子が作製された実績がある^{14, 15)}。この事例では、機械的手法により LSM 粒子表面に ScSZ 微粒子を複合化した粒子を用いて作製した空気極よりも、高い電極特性が示された¹⁵⁾。

そこで本章においては、LSM の出発原料粒子と ScSZ ナノ粒子からワンステップで、LSM/ScSZ の複合粒子を作製する省エネルギー型の新しいプロセスを提案した。さらに、本法により複合粒子を作製するとともに、作製された複合粒子の特性評価、および最終的に得られた空気極の特性評価を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 摩砕式ミルおよび粉体試料

実験には、第 2 章 Fig. 2.2 に示した摩砕式ミルを用いた。また Table 5.1 に、本研究で用いた粉体試料の特性を示す。La₂O₃ 粉体は市販試料をボールミルで粉砕した後に、空气中 700°C で 2h 焼成した。なお、本法で作製した LSM/ScSZ 空気極材料の特性を比較するための LSM 試料として、市販の LSM 合成粉体を用いた。また、電解質支持型セルの燃料極を作製するために、市販の NiO 粉体を用いた。粉体の BET 比表面積を、窒素ガス吸着法による測定装置(micromeritics ASAP2010, Shimadzu, Japan)により測定した。

5.2.2 複合粒子作製方法

粉体の混合組成を体積比で LSM:ScSZ=78:22 と 50:50 に設定した。最初に、LSM の出発原料の La₂O₃, Sr(OH)₂ と Mn₃O₄ を容器に投入した。ここでの投入量は、ScSZ=22vol% と 50vol% のそれぞれの場合で 60g と 53g であった。そして、最終的な ScSZ 混合比率となるように ScSZ を 5 回に分けて 2min ごとに添加した。トータルの処理時間は 10min であった。

処理中は、モータの負荷動力が 3kW になるようにロータの回転数を調整した。摩擦による発熱は、水冷により、容器の外表面温度で 180°C 以下に抑えられた。処理された粉体について、まず BET 比表面積測定を行った。また、X 線回折(X-ray diffraction: XRD) (D2 Phaser, Bruker, Germany)により、処理中の結晶相の変化を調べた。そのほか、処理時間 10min 後の粉体の粒子径分布をレーザー回折散乱式測定装置(Microtrac 3300EX-II, Nikkiso, Japan)

Table 5.1 Starting powder materials used for this study.

	Supplier	Preparation	ρ ¹⁾	S_w ²⁾	D_{BET} ³⁾
La ₂ O ₃	Kishida Kagaku	ground with ball mill in ethanol for 18h and heated at 700°C for 2hin air	6.5	3.0	300nm ⁴⁾
Mn ₃ O ₄	ABCR GmbH & Co. KG	as received	4.8	18.2	70nm
Sr(OH) ₂	Siguma-Aldrich	as received	3.4	2.3	750nm
ScSZ ⁵⁾	Daiichi Kigenso Kagaku	as received	5.7	11.4	90nm
LSM ⁶⁾ (Seimi)	Seimi Chemical	as received	6.5	11.3	80nm
NiO	Nikko Rika	as received	6.7	8.9	100nm

1) ρ : true density.

2) S_w : BET specific surface area.

3) D_{BET} : BET equivalent diameter.

4) before grinding (as received) : $D_{BET} = 500\text{nm}$.

5) ScSZ : (Sc₂O₃)_{0.1}(CeO₂)_{0.01}(ZrO₂)_{0.89} commercially produced by Daiichi Kigenso Kagaku Co.

6) LSM(Seimi) : La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ commercially produced by Seimi Chemical Co.

により測定し、粒子形態を SEM (Scanning electron microscopy) (ERA8800FE, Elionix, Japan)により観察した。

5.2.3 評価用セルの作製と電気化学特性の測定

電気化学特性評価用の電解質支持型単セルの作製を、次のような手順で行った。最初に、緻密体の ScSZ 電解質基板を一軸プレス成形(成形圧 100MPa)と 1400°C、3h の焼結により作製した。作製された基板は円板状で、直径 15mm、厚さ 600 μ m であった。次に、NiO 粉体 2g、ScSZ 粉体 1g と PEG(Poly-ethylene glycol)1g をエタノール(46.8g)中で 24h ボールミル混合した。混合したスラリーを 80°C で 12h 乾燥した後、ScSZ 電解質基板上にスクリーン印刷し、1300°C で 2h 焼成した。これにより、およそ 10 μ m の厚さの燃料極層が形成された。

他方、空気極は燃料極と反対側に形成された。この場合は LSM/ScSZ 複合粒子 3g と PEG1g、およびエタノール46.8g を 24h ボールミル処理した。得られたスラリーを 80°C で 12h 乾燥し、電解質基板上にスクリーン印刷して、1200°C で 3h 焼成した。形成された空気極層は、有効電極面積 0.28cm²で厚さおよそ 10 μ m であった。カソードの比較試料として、Table5.1 に示した市販の LSM 粉体(Seimi)と ScSZ 粉体を用いて同様の方法で単セル試料を作製した。

得られたカソードの微構造は、その断面を SEM にて観察した。電気化学特性評価のために、電流-電位特性(直流)測定と交流インピーダンス測定を行った。試料セル設置部には、3 極 4 線の試験構成を用いた。試料セルはアルミナ管に挟まれ、ガラスシールが付けられた。燃料極側と空気極側には、それぞれ集電体として Pt のリード線が接続された Pt メッシュを取り付けた。参照電極として、Pt 線を電解質基板の周囲に巻き付け、電気的な接触状態を良好にするために Pt ペーストを塗布した。

試料セルはまず 900°C に加熱された。この時、ガラスシールが軟化することにより、ガスの遮蔽が強化された。この過程では、アノード側には窒素ガス、カソード側には乾燥空気が 0.05 l/min の流量で供給された。次に、温度を 800°C に下げた後、アノード側のガスを窒素から切り換え、3vol%H₂O の加湿水素ガスを 0.05 l/min で流した。この段階で、アノードの

NiO が Ni に還元され、単セルとしての電気化学特性の評価が可能となる。最初に、単セルの電流-電圧特性の測定(800°C)を、定電流発生装置(HC-111, Hokuto Denko, Japan)を用いて行った。その後、交流インピーダンス測定(electrochemical impedance spectroscopy : EIS) (800°C)を、カソードー参照電極間で行った。インピーダンスのスペクトルは、ポテンシオスタット付の周波数応答解析装置(Parstat 2263, Princeton Applied Research, TN)を用いて、振幅 50mV の開放端電圧(open circuit voltage :OCV)で、周波数 $0.1\text{-}10^5\text{Hz}$ の範囲を測定した。

5.3 実験結果及び考察

Fig. 5.1 は、摩砕式ミルによる処理時間に伴う処理粉体の BET 比表面積の変化を示す。また図中の計算値は、Table 5.1 に示したそれぞれの原料の混合比率と比表面積から見積もられたものである。計算値は、処理時間ごとに ScSZ の混合比率が上がるために増加する。それに対して、実測値は計算されたものとは異なる挙動を示した。(a)の場合、処理時間の増加につれて、比表面積は減少している。一方(b)では、処理時間 6min までは比表面積は減少するが、それ以降は上昇に転じた。このことは、ScSZ の混合比率がおよそ 30vol%以下のときに、比表面積の減少が起こっていることを意味している。この比表面積の減少は、ScSZ 微粒子が他の粉体の表面に固定されたことを示唆している。

Fig. 5.2 は、混合比の異なる 2 種類の粉体を、それぞれミル処理した後の粒子径分布を示す。両者の粉体とも、その粒子径は 1 から 100 μm の範囲であった。一方、Fig. 5.3 には、処理粉体の SEM 像を示す。これらの図より、どちらの処理粉体においても、液中の粒子径分布測定だけでは崩れない程度の強度を持つ造粒体を形成していることが分る。また、(b)の造粒体のサイズは、(a)よりも大きかった。

Fig. 5.4 は、ScSZ=22vol%の実験における処理時間ごとの処理粉体の XRD パターンを示す。図より、処理時間 2min から LSM は生成し始め、6min でほぼ合成が完了している。処理時間 10min 以降では、LSM と ScSZ のピークのみが観察される。一方 Fig. 5.5 は、ScSZ =

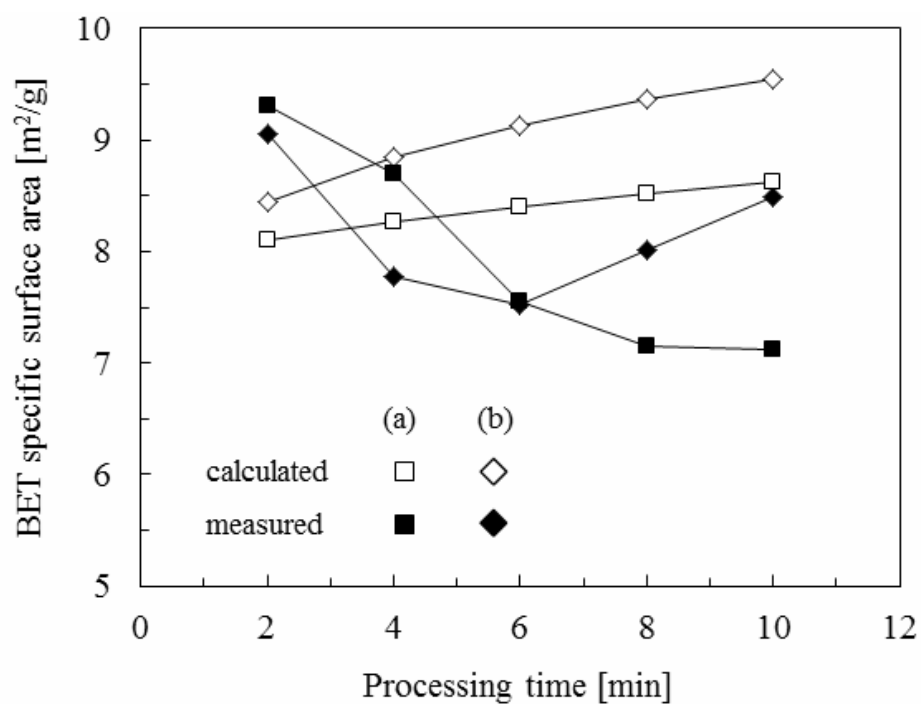


Fig. 5.1 BET specific surface area of the mechanically processed powders;
 (a) Final volume percentage of ScSZ (after 10min processing) : 22vol%.
 (b) Final volume percentage of ScSZ (after 10min processing) : 50vol%.

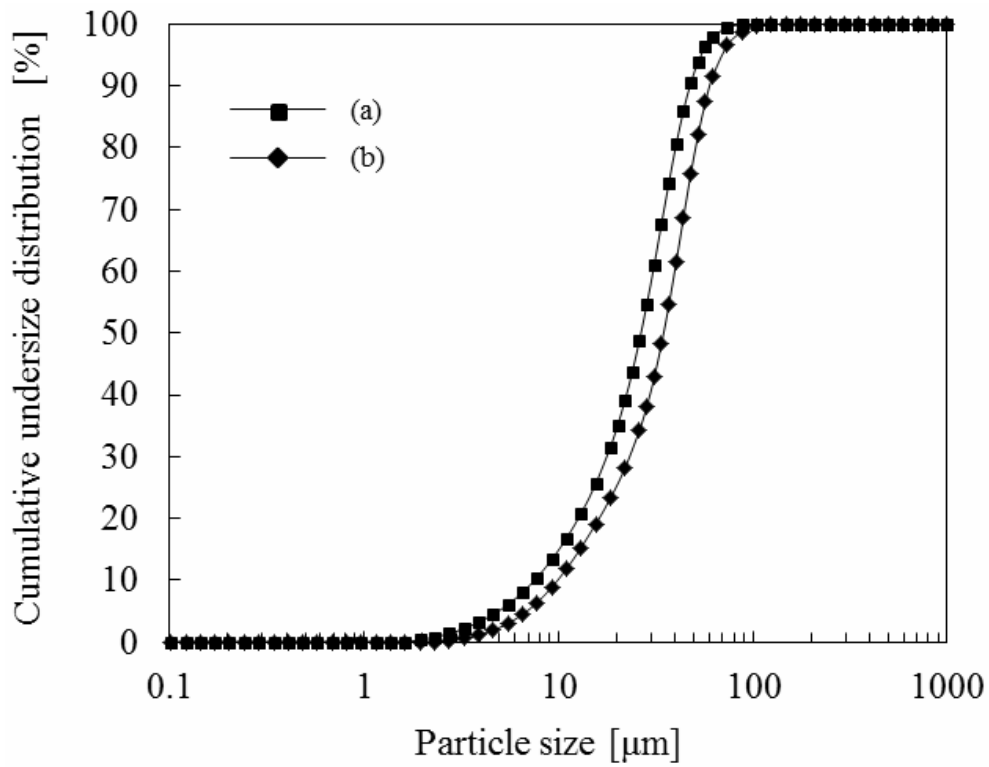


Fig. 5.2 Particle size distributions of the powders mechanically processed for 10min;

(a) Final volume percentage of ScSZ (after 10min processing) : 22vol%.

(b) Final volume percentage of ScSZ (after 10min processing) : 50vol%.

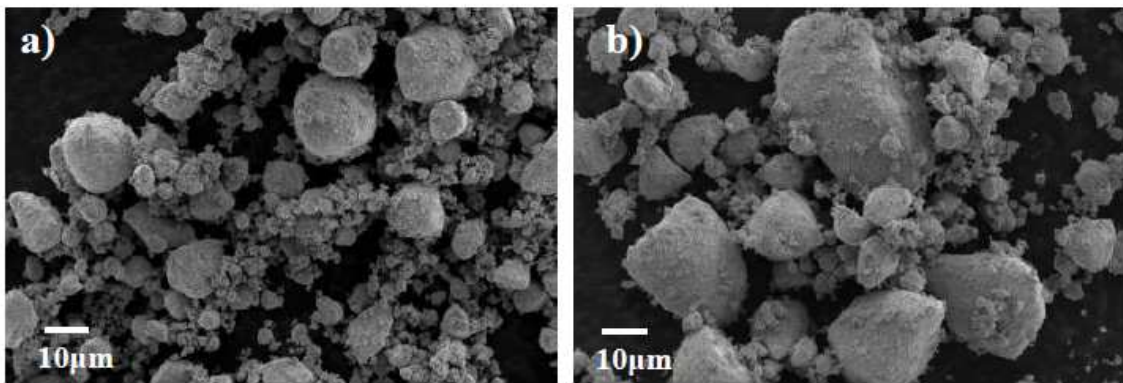


Fig. 5.3 SEM images of the powders mechanically processed for 10min;

(a) Final volume percentage of ScSZ (after 10min processing) : 22vol%.

(b) Final volume percentage of ScSZ (after 10min processing) : 50vol%.

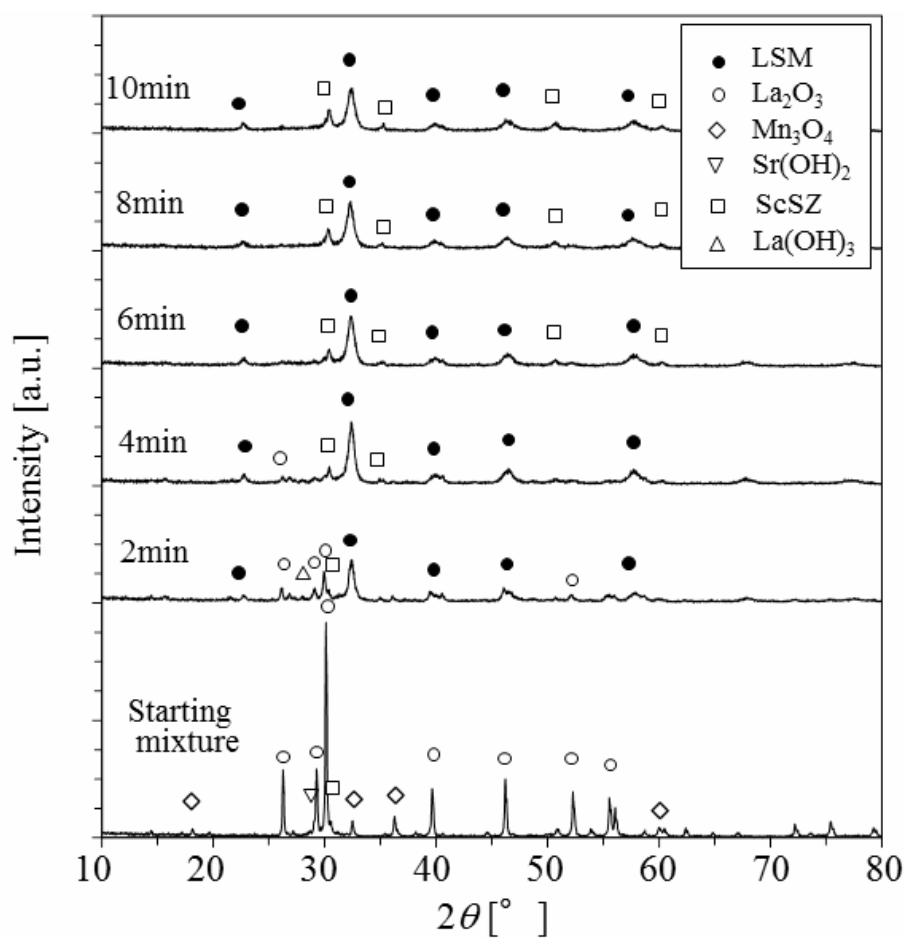


Fig. 5.4 XRD patterns of the starting powders and mechanically processed powders.

Final volume percentage of ScSZ (after 10min processing) : 22vol%.

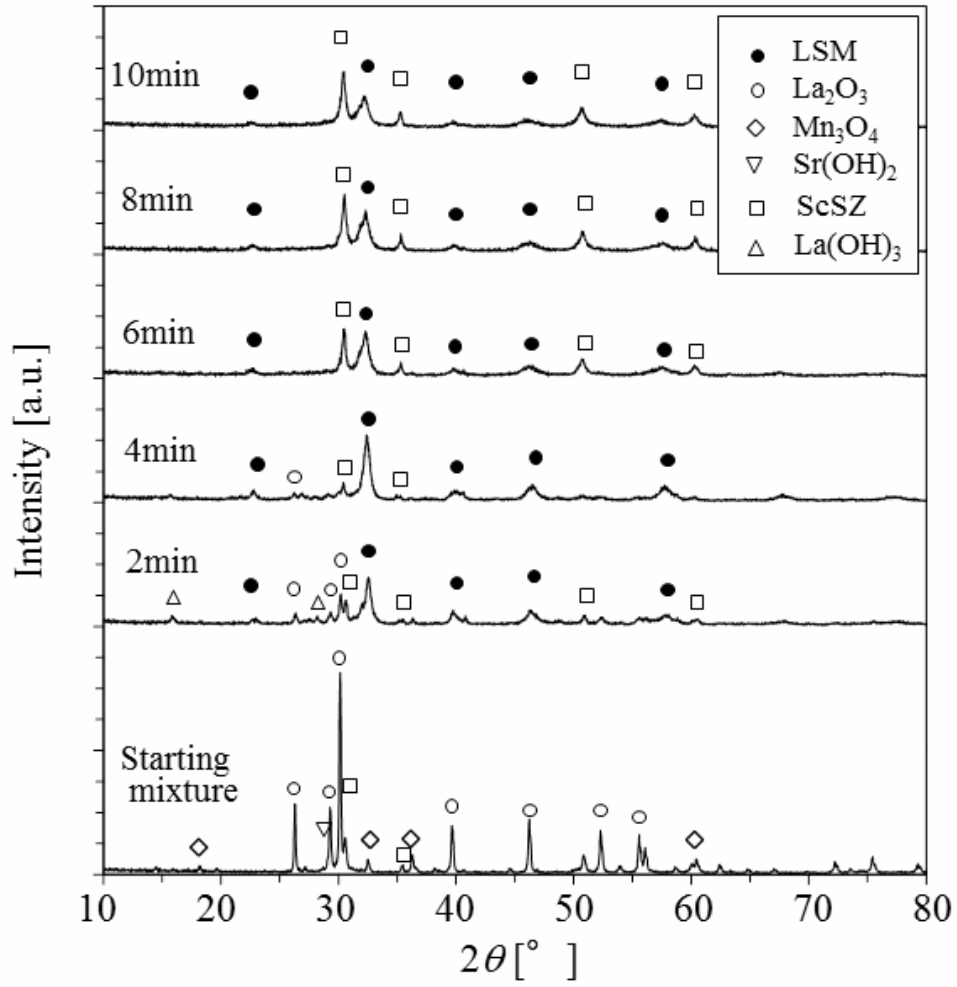


Fig. 5.5 XRD patterns of the starting powders and mechanically processed powders.

Final volume percentage of ScSZ (after 10min processing) : 50vol%.

50vol%の実験における処理時間ごとの処理粉体の XRD パターンの変化を示す。図より、Fig. 5.4 と同様の変化が見られたが、処理時間 10min における ScSZ の XRD ピークは、Fig. 5.5 の方が相対的に高くなっている。

Fig. 5.6 は、1200°C で焼成した LSM/ScSZ 空気極の SEM 像を示す。どの空気極試料においても、多孔質構造になっていることが観察される。結晶粒のサイズは 1 μ m で均質な構造を持ち、3 つの試料の中で異常粒の成長は観察されなかった。Fig. 5.6(b)と(c)の空気極は異なる方法で作製されたが、明らかな違いは認められなかった。

次に Fig. 5.7 は、作製された単セルの電流－電圧特性を示す。ScSZ=50vol%の条件で摩砕式ミル処理した粉体を空気極に用いた試料の出力密度は、ScSZ=22vol%の場合よりも大幅に高くなり、さらに市販の LSM 粉体を用いて作製した比較用の空気極の場合と比べても高かった。一方、Fig. 5.8 は、空気極－参照電極間で交流インピーダンス測定を行った結果を示す。Fig. 5.8 によって、空気極の電気化学特性が評価できる。反応抵抗(R_p)は、インピーダンスの虚数部と実数部のナイキストプロットから、決められる。Fig. 5.8 中の右上の挿入図は、典型的なナイキストプロットのモデルを示す。 R_p は、バルク抵抗(R_{bulk})とトータル抵抗(R_{total})の差より求められる^{7, 15)}。ScSZ=50vol%の条件で摩砕式ミル処理された粉体を空気極に用いた試料の反応抵抗は、明らかに ScSZ=22vol%の場合よりも小さかった。ここで LSM と ScSZ の良好なネットワーク構造を構築するための最適な ScSZ の比率は、空気極における両者の結晶粒サイズに影響される^{14, 15)}。本実験で作製した空気極の場合は、両方の材料の結晶粒サイズがほぼ同等であると推測される。そのため、ScSZ の体積率が 50vol%のときに、小さい反応抵抗が示されたのではないかと考えられる。しかしながら、この点を明らかにするためには、さらに微構造の解析を行う必要がある。

他方、市販の LSM 粉体を用いた比較用の試料により作製した単セルの反応抵抗は、摩砕式ミル処理(ScSZ=50vol%)した複合粒子により作製した単セルの値よりも大きかった。これは、本章で提案した新規プロセスによって、LSM と ScSZ の微細な分散が実現されたためであると考えられる。今後、SOFC の性能をさらに向上させるためには、複合粒子構造のさらな

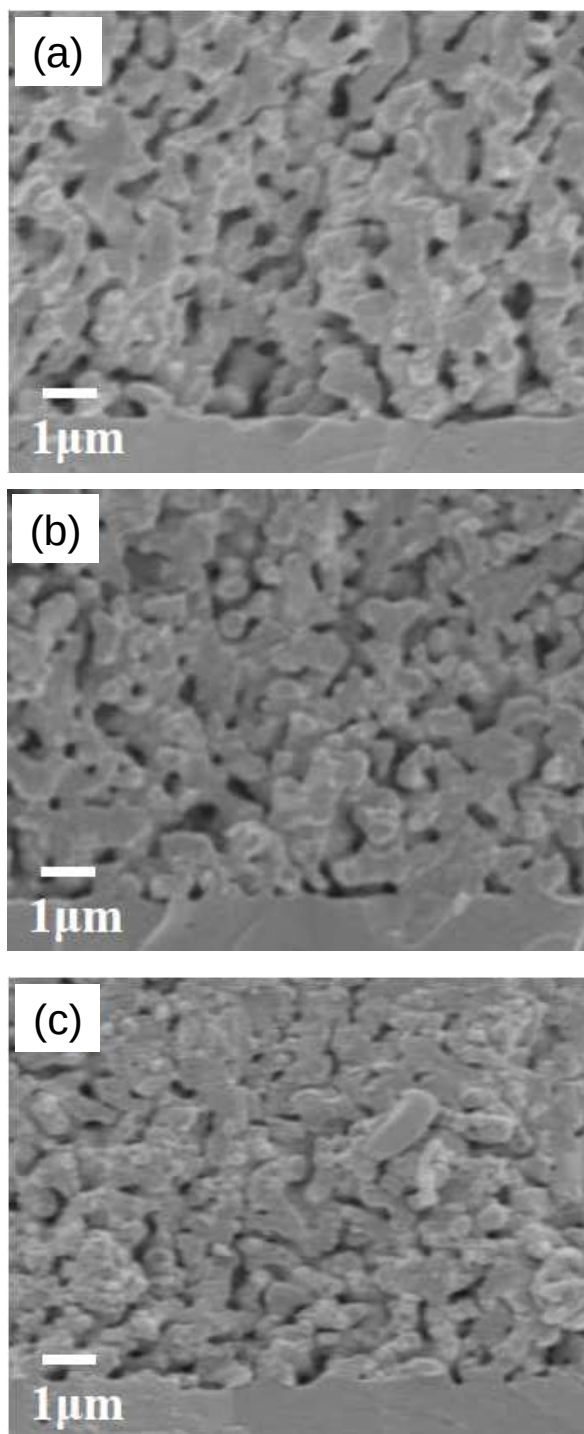


Fig. 5.6 SEM images of cross sections of LSM/ScSZ cathode layer sintered at 1200°C;
(a) Using the mechanically processed powder (ScSZ : 22vol%).
(b) Using the mechanically processed powder (ScSZ : 50vol%).
(c) Using the mixture of the commercial powders of LSM(Seimi) and ScSZ(ScSZ : 50vol%).

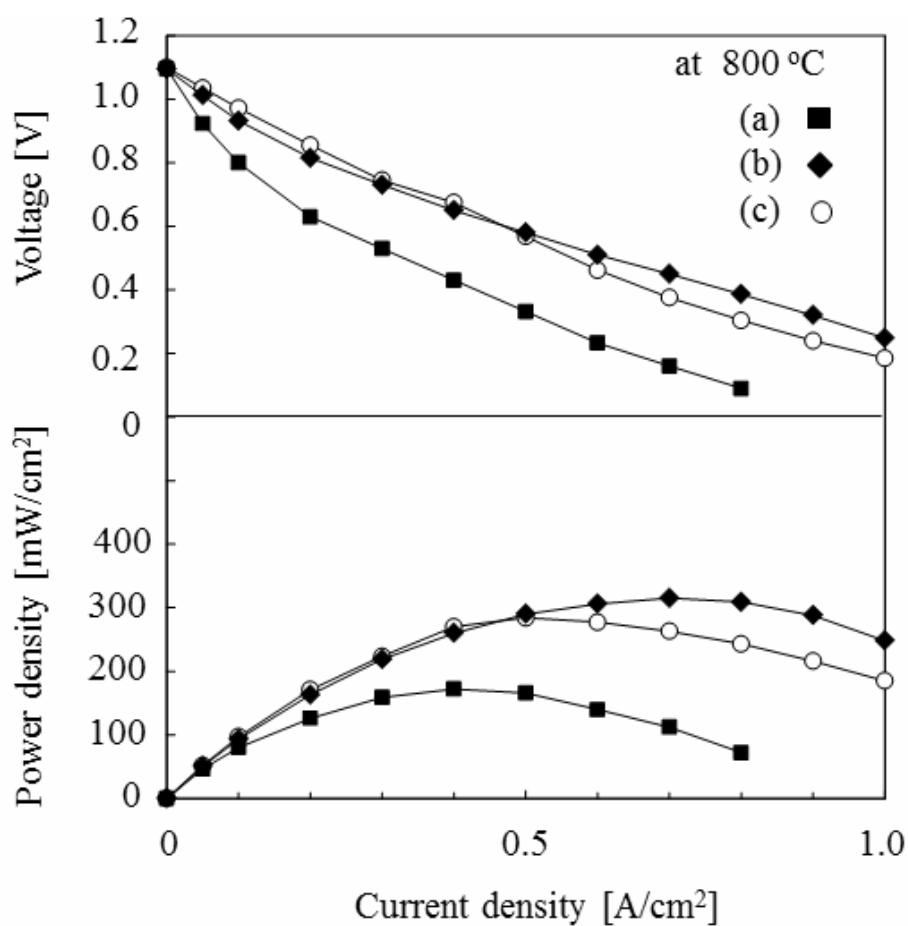


Fig. 5.7 Current-voltage curves and power generations of the electrolytes supported cells at 800°C;

(a) Using the mechanically processed powder (ScSZ : 22vol%).

(b) Using the mechanically processed powder (ScSZ : 50vol%).

(c) Using the mixture of the commercial powders of LSM(Seimi) and ScSZ(ScSZ : 50vol%).

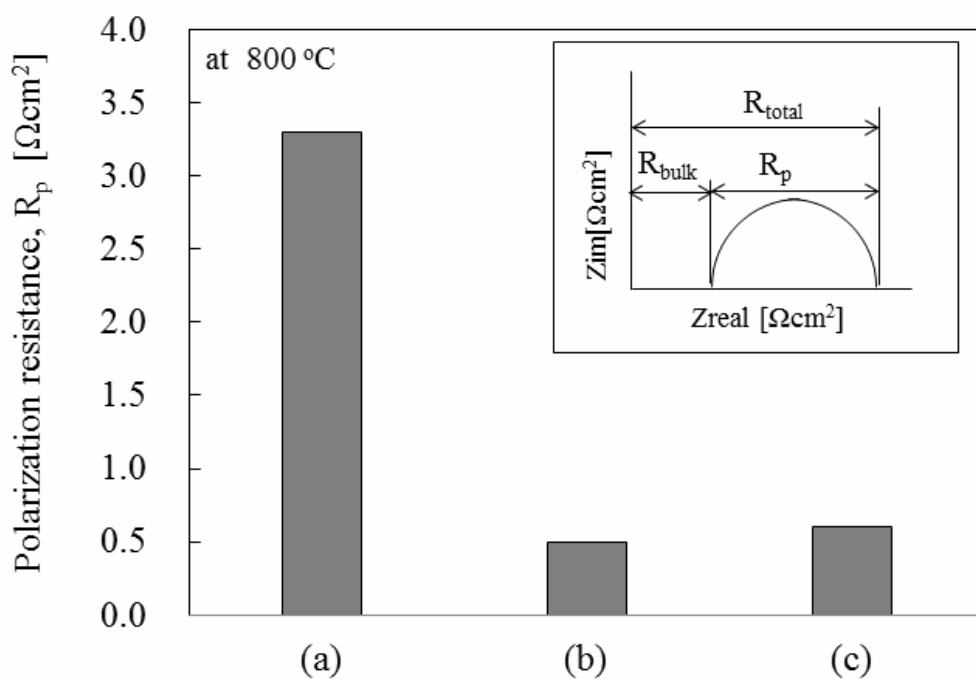


Fig. 5.8 Comparison of the polarization resistances (R_p) of LSC/ScSZ cathode;

(a) Using the mechanically processed powder (ScSZ : 22vol%).

(b) Using the mechanically processed powder (ScSZ : 50vol%).

(c) Using the mixture of the commercial powders of LSM(Seimi) and ScSZ (ScSZ : 50vol%).

る解析が必要であると考えられる。

5.4 結言

- (1) ワンステップの機械的処理で、外部加熱を施すことなく、LSM 微粒子の合成と ScSZ との複合化を行う新規プロセスを提案した。その結果、10min の機械的処理により、LSM の原料粉体と ScSZ 微粒子から、目的とする複合粒子を作製することができた。
- (2) 複合粒子を用いて作製した単セルの 800°C における最大出力密度は、320mW/cm² であった。これは、市販の LSM ナノ粒子を用いた場合よりも高い値であった。また、複合粒子を用いた場合の 800°C における空気極の反応抵抗は 0.5Ωcm² であり、市販の LSM ナノ粒子を用いた場合よりも小さい値を示した。本研究で提案した方法は、シンプルかつ省エネルギーの製造プロセスであるため、SOFC の空気極に用いる高品質な複合粒子を製造する基盤技術として、極めて有望であることを示した。

参考文献

- [1] S. B. Alder, Chemical Reviews 104 (2004) 4791 - 4843.
- [2] T. Kenjo, S. Osawa, K. Fujikawa, Journal of the Electrochemical Society 138 (1991) 349 - 355.
- [3] T. Kenjo, M. Nishiya, Solid State Ionics 57 (1992) 295 - 302.
- [4] M. Morgensen, S. Skaarup, Solid State Ionics 86-88 (1996) 1151 - 1160.
- [5] J. H. Choi, J. H. Jang, S. M. Oh, Electrochimical Acta 46 (2001) 867 - 874.
- [6] M. J. Jorgensen, S. Primdahl, C. Bagger, M. Morgensen, Solid State Ionics 139 (2001) 1 - 11.
- [7] M. L. Ostergard, C. Clausen, C. Bagger, M. Morgensen, Electrochimical Acta 40 (1995) 1971 - 1981.
- [8] S. Wang, Y. Jiang, Y. Zhang, J. Yan, W. Li, Solid State Ionics 113-115 (1998) 291 - 303.
- [9] A. V. Vikar, J. Chen, C. W. Tanner, J. W. Kim, Solid State Ionics 131 (2000) 189 - 198.
- [10] A. Hagiwara, N. Hoshida, K. Takizawa, K. Sato, H. Abe, M. Naito, Solid State Ionics 177 (2006) 2967 - 2977.
- [11] N. Hoshida, H. Abe, M. Naito, A. Hagiwara, J. Ceramic Society, Japan 119 (2011) 801 - 807.
- [12] J. Chaichanawong, K. Sato, H. Abe, M. Naito, T. Charinpanitkul, W. Tanthapanichakoon, Ceramic Transactions 198 (2007) 199 - 204.
- [13] K. Hosokawa, A. Kondo, M. Okumiyu, H. Abe, M. Naito, J. Soc. Powder Technol., Japan 51 (2014) 4 - 9.
- [14] A. Hagiwara, N. Hoshida, K. Takizawa, K. Sato, H. Abe, M. Naito, Solid State Ionics 178 (2007) 1123 - 1134.
- [15] A. Hagiwara, N. Hoshida, K. Takizawa, K. Sato, H. Abe, M. Naito, Solid State Ionics 178 (2007) 1552 - 1562.

第6章 総括

本研究では、機械的手法による粒子合成プロセスの確立を目指して複合酸化物粒子をモデル事例として取り上げ、その合成に及ぼす諸因子の影響について検討を行った。まず、粒子合成に及ぼす出発原料粉体の粒子径や原料種の影響、および合成後の複合粒子の粉体特性に及ぼす機械的処理条件の影響について詳細に調査し、目的とする複合粒子特性を制御する方法を明らかにした。さらには、本法による粒子合成プロセスの材料応用への可能性を調査する目的で、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の性能向上に及ぼす影響について検討を行った。そして、粒子合成、精密混合、複合化により電池用複合粉体を作製し、得られた複合粉体の特性を評価した。さらには、作製した複合粉体を用いて、これを空気極に搭載した燃料極支持型の単セルを作製し、その基礎的特性の評価を行うとともに、他の方法により作製した単セルの出力密度との比較検討を行った。本研究により得られた知見は、下記のように総括される。

第1章

機械的手法による粒子複合化技術の研究動向、並びに応用事例、さらには摩砕式ミルに特徴付けられる粒子合成方法に関する研究動向を説明した。また、粒子設計技術による新材料創出に向けた粒子合成プロセスの研究の必要性について、今後の応用の可能性を含めて説明した。以上を踏まえ、本研究の目的と論文の構成について述べた。

第2章

機械的手法を用いた LaMnO_3 粉体の合成において、出発原料の粒子径が合成プロセスに及ぼす影響について調査した。その結果、粒子径 300nm の La_2O_3 と粒子径 35nm の Mn_3O_4 を出発原料粉体として摩砕式ミルで処理することにより、比表面積の増加過程を経ることなく、短時間で LaMnO_3 の合成が開始されることを示した。また、摩砕式ミル処理による粒子反応メ

カニズムを検討した結果、 La_2O_3 をコア粒子として Mn_3O_4 のナノ粒子がその表面に複合化し、さらに両者の界面において強力な機械的作用が与えられることにより、界面に局所的に高温場が発生することが、 LaMnO_3 粉体の合成に寄与しているものと考察された。

第 3 章

摩砕式ミルを用いた機械的手法による LaMnO_3 粉体の合成において、処理粉体に投入する機械的エネルギーが粒子合成に及ぼす影響を調査した。その結果、粉体に負荷した動力が 2kW および 3kW においては LaMnO_3 粉体の合成が可能であるが、負荷動力が 3kW では 2kW の場合よりも大幅に合成が促進され、短時間で合成物を得ることができた。一方、負荷動力 1kW では、長時間処理しても合成物は生成しなかった。また、負荷動力 3kW では、若干粒成長は進むものの、凝集体サイズの小さい合成粒子を得ることができた。

以上の結果を踏まえ、機械的手法により粒子の反応が開始するための条件の解明には、粉体へ投入される機械的エネルギーだけでなく、個々の粒子に作用する機械的応力条件についても考慮する必要があることを指摘した。

第 4 章

摩砕式ミルを用いた機械的手法による $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉体(LSM 粉体)の合成において、粉体処理条件が合成に及ぼす影響を調査した。その結果、ストロンチウム原料として SrCO_3 を用いた場合、粉体への負荷動力を 2kW および 3kW の条件で処理すると、LSM 粉体の合成ができた。さらに、負荷動力 3kW では、2kW の場合よりも大幅に LSM 粉体の合成時間が短縮された。また、ストロンチウム原料として $\text{Sr}(\text{OH})_2$ を用いた場合には、負荷動力 3kW で 10min 処理を行うことにより、単相の LSM 粉体を合成することができた。その原因について検討した結果、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ の分解温度が SrCO_3 に対して低いことが、短時間での LSM 粉体の合成に寄与したものと考察された。

第5章

以上第2～4章より得られた知見をもとに、機械的手法により、外部加熱を施すことなく、原料粉体から LSM 粉体を合成するとともに、合成されたナノサイズの LSM 粒子とスカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ) 微粒子との複合化を行う粉体プロセスを提案した。その結果、LSM を合成するための三種類の原料粉体と ScSZ 微粒子を、10min の機械的処理を行うことにより、LSM 微粒子と ScSZ 微粒子が単一の粒子内部に微細に分散した構造の複合粒子を作製することができた。

このようにして得られた複合粒子を用いて作製した単セルの 800°C における最大出力密度は、320mW/cm²であった。これは、従来使用されている LSM 粉体を用いた場合よりも高い値であった。また、本法により作製した空気極の 800°C における反応抵抗は 0.5Ωcm²であり、従来使用されている LSM 粉体を用いた場合よりも小さい値を示した。

本研究で提案した機械的手法は、シンプル、かつ省エネルギーの製造プロセスであるため、SOFC の空気極に用いる高品質な複合粒子を製造する基盤技術として、極めて有望であるものと期待される。

以上により本研究では、機械的手法による粒子合成プロセスの確立に寄与するとともに、それを利用した材料の複合微細構造を制御するシンプル、かつ省エネルギー型の新プロセス開発の可能性を実験的に明らかにした。しかし、合成された粒子の特性を制御するには、機械的処理条件のみならず、合成により生じる水などの副生成物の存在についても考慮する必要がある、対象となる合成粒子に応じた諸因子を考慮する必要があると考えられる。また、量産化、工業化に向けては、ミクロンオーダー粒子からの合成方法の検討、大量処理を目的としたスケールアップ機の製作などが必要となる。さらに、この手法を用いて目的とする機能特性を最大限発揮しうる複合粒子の最適構造を明らかにすることこそがワンステップによる粒子合成・複合化プロセスにとって必要不可欠であると考えられる。

それらをもとに合成粒子本研究で得られた成果が、材料工学の発展に貢献することを期待して、本文の結びとする。

謝辞

本研究を遂行し、博士論文としてまとめるにあたり、終始熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました、大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 内藤牧男教授 に心から感謝致します。内藤教授には、粉体工学がこれからも世に貢献し続ける為の最先端の考え方、および多岐の分野にわたる知見をお教えいただき、深く御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、貴重なご指導、ご助言を賜りました、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻、田中敏宏教授、藤原康文教授、阿部浩也准教授に深く感謝の意を表します。

また、本研究の遂行に関しまして、その基礎実験の段階から、ご指導、ご助言、ご協力を賜りました大阪大学接合学研究所 奥宮正太郎特任講師、近藤光特任研究員 そして内藤研究室の皆様に深く感謝の意を表します。

本研究の機会を与えて下さいました、ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所の皆様にも心から感謝を申し上げます。学位取得に向け、絶大なる尽力を賜りました 猪木雅裕所長、また実験装置に関わる数々の助言を頂きました 吉川雅浩室長、さらには執筆に当たり、暖かく見守っていただいた 河原正佳室長に深く感謝申し上げます。また、なにより諸先輩方の長きにわたるメカノケミカル合成の知見がこの研究の一番の推進力となったことも合わせて御礼申し上げます。

また、ここに記載できませんでしたが、これまで私の学位取得に対し、励まし、応援して下さいました、全ての方々に感謝申し上げます。

最後に、本論文を、学位取得の意義を含め産学の連携の大切さを教えていただいた、亡き祖父細川益男に捧げます。

本研究に関わる論文目録

1. Synthesis Process of the Lanthanum Manganite Powders by Mechanical Method.

Akira Kondo, Kouhei Hosokawa, Eri Nakamura, Masataro Okumiya, Hiroya Abe,
Makio Naito,

J. Soc. Powder Technol. , Japan 49 (2012) 745 - 749.

2. Effects of Mechanical Processing Conditions on the Synthesis of Oxide

Nano-particles.

Kouhei Hosokawa, Akira Kondo, Masataro Okumiya, Hiroya Abe, Makio Naito,

J. Soc. Powder Technol. , Japan 50 (2013) 561 - 566.

3. Synthesis of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ fine particles by mechanical method.

Kouhei Hosokawa, Akira Kondo, Masataro Okumiya, Hiroya Abe, Makio Naito,

J. Soc. Powder Technol. , Japan 51 (2014) 4 - 9.

4. One-step mechanical processing to prepare LSM/ScSZ composite particles for SOFC cathode.

Kouhei Hosokawa, Akira Kondo, Masataro Okumiya, Hiroya Abe, Makio Naito,

Advanced Powder Technology, in press.