



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	<a href="https://doi.org/10.18910/34472">https://doi.org/10.18910/34472</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名(細川晃平)	
論文題名	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
論文内容の要旨	
<p>粉碎操作は、固体粒子表面に機械的エネルギーを効果的に与える機能を有しているため、微細な粒子を得る目的以外にも異なる粒子同士を結合させて粒子を複合化するなど、様々な形態の微粒子を作製することができる。本研究では、複数種類の原料粉体に機械的エネルギーを加えることにより、外部加熱を施さずに複合酸化物粒子を合成する技術の開発を目指し、粒子合成に関する基礎実験と、得られた粒子の特性評価を行った。本研究で得られた結果は、下記のように取り纏められる。</p> <p>第1章では、機械的手法による粒子複合化技術の研究動向を概観するとともに、それを基礎とした粒子合成に関する最近の研究事例を説明した。その結果、主に原料粉体の特性と、原料粉体を機械的に処理する際の諸条件が、粒子合成に重要な役割を果たしていることを考察した。さらに、本論文の目的と構成を説明した。</p> <p>第2章では、機械的手法の一例として、粒子層に圧縮力と摩擦力を繰り返し付与することを特徴とする粉碎機(以下摩碎式ミルと呼ぶ)を取り上げ、二種類の粉体原料から <math>\text{LaMnO}_3</math> 粉体の合成を試みた。その結果、粒子径が 300nm の <math>\text{La}_2\text{O}_3</math> 粉体と粒子径が 35nm の <math>\text{Mn}_3\text{O}_4</math> 粉体を原料として用いることにより、短時間で <math>\text{LaMnO}_3</math> 粉体の合成が開始することを示した。また、機械的手法による外部加熱を施さない条件下での粒子の反応には、粒子界面で発生する局所的な高温場と粒子の粉碎現象が寄与していることを考察した。</p> <p>第3章では、<math>\text{LaMnO}_3</math> 粉体の合成に及ぼす機械的処理条件として、単位時間当たりに粉体に与える機械的エネルギーに着目し、処理粉体の特性との関係を調査した。なお、機械的エネルギーは、処理装置の回転速度を変えることにより制御した。その結果、粉体に与える機械的エネルギーが大きいほど、合成は早く進行することが分った。しかし、処理装置の回転速度がある下限値以下になると、長時間処理しても粒子の合成は開始しなかった。これらの結果より、粒子の合成開始には、粉体に与える機械的エネルギーだけでなく、回転速度とともに変化する粒子間の摩擦力などの条件が影響していることを示唆した。</p> <p>第4章では、機械的手法による粒子合成に及ぼす粉体特性の影響を解明するために、粉体原料の種類を取り上げ、処理粉体の特性との関係を調査した。ここでは、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の空気極材料として使用される、<math>\text{LaMnO}_3</math> に Sr をドープした <math>\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3</math>(以下 LSM と略す)を取り上げ、機械的手法による粒子合成を試みた。その結果、<math>\text{Sr}(\text{OH})_2</math> 粉体を原料として用いた場合には、<math>\text{SrCO}_3</math> 粉体を用いた場合に比べて短時間で LSM の合成が行われることを示した。また粉体の熱重量分析を行った結果、<math>\text{Sr}(\text{OH})_2</math> の分解温度が <math>\text{SrCO}_3</math> に対して低いことが、合成に必要な処理時間の短縮に寄与したものと考察された。</p> <p>第5章では、以上得られた知見をもとに、機械的手法により原料粉体から 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 <math>(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{CeO}_2)_{0.01}(\text{ZrO}_2)_{0.89}</math> 粒子(以下 ScSZ 粒子と略す)との複合化を行うワンステップの粉体処理方法を提案した。その結果、LSM を合成するための三種類の出発粉体原料と粒子径が 90nm の ScSZ 粒子を、10 分間の機械的処理を行うことにより、LSM 粒子と ScSZ 粒子がひとつ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。得られた複合粒子を用いて作製した単セルの 800 における最大出力密度は、従来使用されている粒子径が 80nm の LSM 粉体を用いた場合より高い値を示した。また本法で作製した空気極の 800 における反応抵抗も、粒子径が 80nm の LSM 粉体を用いて作製した空気極よりも小さい値を示した。以上の結果より、本研究で提案した機械的手法は、加熱処理などを要する LSM 粒子の合成工程を要しない、シンプルで省エネルギー型の SOFC 空気極製造方法として有望であることを示した。</p> <p>第6章では、本研究の総括を行い、得られた成果について取り纏めた。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (細川 晃平)		
論文審査担当者	(職)	氏名
	主査 教授	内藤 牧男
	副査 教授	田中 敏宏
	副査 教授	藤原 康文
	副査 准教授	阿部 浩也
論文審査の結果の要旨		
<p>粉碎操作は、固体粒子の破壊に必要な機械的エネルギーを粒子に与えることにより微細な粒子を得る目的に加えて、異なる粒子表面を接合して複合粒子を作製するなど、様々な形態の微粒子作製に応用できる。そこで本研究では、複数種類の原料粉体に機械的エネルギーを加えることにより、加熱処理を施さずに複合酸化物粒子を合成する技術の開発を目指し、粒子合成に関する基礎実験と作製された粒子の特性評価を行っている。得られた主な成果は、次の通りである。</p> <p>1) 機械的手法の一例として、粉碎用ロータの回転運動により粒子層に圧縮力とせん断力を繰り返し与えることを特徴とする粉碎機（以下、摩碎式ミルと呼ぶ）を取り上げ、二種類の粉体原料からLaMnO<sub>3</sub>粒子の合成実験を行っている。その結果、粒子径が300nmのLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体と粒子径が35nmのMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粉体を出発原料として用いることにより、原料粉体の粉碎を要することなく、短時間でLaMnO<sub>3</sub>粒子の合成が行われることを示している。また、機械的エネルギー付与による粒子界面における高温場の発生が、粒子反応に寄与することを考察している。</p> <p>2) LaMnO<sub>3</sub>粒子の合成に及ぼす機械的処理条件として、粉体に与えられる単位時間当たりの機械的エネルギーに着目し、処理された粒子特性との関係を調査している。その結果、粉体に与えられる機械的エネルギーが増大するほど、粒子界面温度の上昇などにより、粒子合成は短時間で進行することを明らかにしている。</p> <p>3) 固体酸化物形燃料電池(SOFC)の空気極材料として使用される、SrをドープしたLaMnO<sub>3</sub>粒子 (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>粒子。以下、LSM粒子と呼ぶ) を対象材料として、粒子合成に及ぼす原料粉体特性の影響を調査している。その結果、Sr(OH)<sub>2</sub>粉体を原料として用いた場合には、SrCO<sub>3</sub>粉体を用いた場合に比べて短時間でLSM粒子の合成が行われることを示している。そして、粉体の熱重量分析により測定されたSr(OH)<sub>2</sub>粉体の分解温度が、SrCO<sub>3</sub>粉体の分解温度よりも低いことが、合成に必要な処理時間の短縮に寄与していると考察している。</p> <p>4) 機械的手法による原料粉体からのLSM粒子の合成に加えて、合成されたLSM粒子と(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.01</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.88</sub>粒子（以下、ScSZ粒子と呼ぶ）との複合化を同時に行う粉体処理方法を提案している。そして、LSM粒子を合成するための三種類の原料粉体と、粒子径が90nmのScSZ粉体を10分間機械的処理することにより、LSM粒子とScSZ粒子がひとつの粒子内に微細に分散した構造の複合粒子を作製することに成功している。得られた複合粒子により作製されたSOFC単セルは、高温焼成によりあらかじめLSM粒子を合成してから作製された単セルよりも、800°Cでの出力密度と空気極の反応抵抗において、良好な性能であることを示している。以上の結果より本研究で提案された機械的手法は、高温焼成を要するLSM粒子の合成過程を必要としない、簡易で省エネルギー型の製造方法として有望であることを示している。</p> <p>以上のように、本論文は機械的手法による複合酸化物粒子の合成に及ぼす諸条件の影響を明らかにするとともに、本手法がSOFCに使用される空気極用の複合粒子の合成方法として有望であることを示しており、材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>		