

Title	イットリアをドーピングしたジルコニア、セニアおよびニッケルナノ結晶の高温有機溶媒中での合成
Author(s)	後藤, 裕治
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49527
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	後藤裕治
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 22947 号
学位授与年月日	平成21年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学位論文名	イットリアをドーブしたジルコニア、セリアおよびニッケルナノ結晶の 高温有機溶媒中での合成
論文審査委員	(主査) 教授 松尾 伸也 (副査) 教授 内藤 牧男 准教授 小俣 孝久

論文内容の要旨

本論文は、500℃前後の中温域で動作する、界面での電荷と物質移動の増大を利用した次世代固体酸化物型燃料電池への適用を目指し、界面の高密度な創生の鍵となるナノ結晶の合成方法を固体電解質および燃料極材料について研究したものである。

第1章は、本論文の背景および目的について述べた。

第2章では、固体電解質中に高密度な界面を創生する出発結晶となる、イットリアをドーブしたジルコニア(YSZ)ナノ結晶の合成方法について研究した。300~340℃に加熱したオレイルアミン中でのジルコニウムおよびイットリウムのイソプロポキシドと塩化ジルコニウムとの反応により、平均粒径2.4~4.5nmのYSZナノ結晶のコロイド溶液が得られることを見出した。得られたYSZナノ結晶は800℃以上の温度で急激に粒成長し、それ以下の温度では5nm前後の粒径を維持できることを明らかにした。

第3章では、高密度ヘテロ界面を固体電解質中に創生するための出発材料となる、コア/シェル型複合ナノ結晶のコアとなるYDCナノ結晶の合成方法について研究した。200~250℃で加熱したオレイルアミン中でのセリウムおよびイットリウムアセチルアセトナトの熱分解反応により、平均粒径2.0~2.6nmのYDCナノ結晶のコロイド溶液が得られることを見出した。

第4章では、前章までに見出したナノ結晶の合成方法を用いて、固体電解質中に高密度なヘテロ界面を創生するための出発材料となる、コア/シェル型セリア/ジルコニア複合ナノ結晶の合成方法を検討した。ジルコニア原料溶液にセリアのナノ結晶を種結晶として分散し、300℃で反応を行うことで、直径2.4nmのセリアナノ結晶の表面を厚さ1.2nmでジルコニアが被覆したコア/シェル型のセリア/ジルコニア複合ナノ結晶を得た。ジルコニアによるセリアナノ結晶の被覆には、ジルコニアが均質核生成しない過飽和度の小さな状態を達成できる反応温度で行うことが重要であると考察した。

第5章では、燃料極の反応場である固体電解質と金属の界面を増大させるために、ニッケルおよび酸化ニッケルナノ結晶を合成した。ニッケルアセチルアセトナトの熱分解反応を、オレイルアミンあるいはオレイン酸などの脂肪酸中で行い、それぞれ生成する相を研究した。オレイルアミン中、260℃以下の反応では平均粒径50nmのニッケルが、280℃以上では平均粒径50nmの炭化ニッケル(Ni₃C)がそれぞれ生成することを見出した。300℃の脂肪酸

中での反応では、オレイン酸など熱分解温度の高い脂肪酸中で、平均粒径が4.3~5.2nmの酸化ニッケルのコロイド溶液が生成することを明らかにした。

第6章は本論文の総括であり、本論文の方法で合成したナノ結晶を実際の素子へと応用する際には、ナノ結晶の表面を被覆しているオレイルアミンやオレイン酸などの界面活性剤の除去と、粒成長を抑制した緻密化方法が課題となることを指摘し、オゾンや過酸化水素を使用した界面活性剤の酸化除去や、圧力を付加した低温での緻密化がその解決策であることを述べた。

論文審査の結果の要旨

水素ガス、バイオマスなどの自然に優しいエネルギーを利用する技術は人類存続には必須の鍵であり、化学・電気エネルギー相互変換システムである燃料電池においては、触媒貴金属を必要としない中温作動型の固体酸化物形燃料電池(SOFC)が重要との認識の下に、物質移動の速い固体電解質や電極物質の探索が行われている。本論文は、異種酸化物界面において陰イオンの物質移動が速くなる現象を利用した高性能SOFCの作製を目指して、その基礎となるイットリアで安定化したジルコニア(YSZ)およびイットリアをドーブしたセリア(YDC)のナノ粒子化、およびそれら異種酸化物のコア/シェル型複合化、さらには電極物質として使用されるニッケルおよびニッケル酸化物のナノ粒子化について研究したものであり、主な成果は以下のとおりである。

(1) ジルコニウムとイットリウムのイソプロポキシド混合溶液と塩化ジルコニウムをオレイルアミン中において反応させることにより、水溶液からの析出法よりも一桁小さいサイズのYSZナノ結晶をコロイド溶液の状態を得ることに成功している。すなわち、有機溶媒のキャッピング効果はナノ結晶の粒成長を抑えること、さらには水溶液中と比べて高い温度での合成は結晶性の良好なナノ結晶に導くことを実験的に示し、有機溶媒中での合成がコア/シェル型複合ナノ結晶作製法に適していることを明らかにしている。

(2) アセチルアセトナト溶液のオレイルアミン中での熱分解反応によりYDCナノ結晶のコロイド溶液を得ることに成功している。生成するYDCナノ結晶中のイットリウムの濃度は、原料溶液中のイットリウム濃度により調整できることを明らかにしている。

(3) アセチルアセトナトの熱分解により準備したセリアナノ結晶をジルコニウムのイソプロポキシド、塩化物とオレイルアミン混合液中に懸濁させて反応させることにより、セリアがジルコニアで被覆されたコア/シェル型複合ナノ結晶が作製できること明らかにしている。

(4) オレイルアミンに溶解したニッケルアセチルアセトナトの熱分解温度を制御することにより、粒径約50nmのニッケルナノ結晶、六方晶の相および未知の立方晶の相が生成することを見出し、六方晶の相はNi₃Cであり立方晶相はfcc-ニッケルに炭素が侵入したニッケル炭化物であると同定している。オレイン酸などの炭素鎖の長い脂肪酸を溶媒に用いて熱分解を行うと、後の電極作製工程で有利となる粒径が4~5nmのNiOナノ結晶のコロイド溶液が得られることを見出している。

以上のように、本論文は固体電解質および電極物質となる酸化物と金属ナノ結晶の合成について研究し、酸化物ナノ結晶をコロイド溶液状態を得る方法を確立し、コア/シェル型複合ナノ結晶の合成を実証するとともに、得られる化合物の生成機構を提示している。これらのナノ結晶の合成技術に関する知見は、中温作動型SOFCの創製に貢献するだけでなく、材料工学および無機化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。