OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Preparation and Characterization of Ultrafine Particles of Rare Earth-Based Oxide
Author(s)	Masui, Toshiyuki
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3143988
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	増井敏行（ますい としゆき）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 13874 号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	Studies on Preparation and Characterization of Ultrafine Particles of Rare Earth-Based Oxide （希土類系酸化物超微粒子の合成とそのキャラクタリゼーションに関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授 足立 吟也 （副査） 教授 米山 宏　教授 甲斐 泰　教授 大島 巧 教授 野島 正朋　教授 小松 満男　教授 城田 靖彦 教授 平尾 俊一　教授 新原 晧一　教授 田川 精一

論文内容の要旨

本論文は，代表的希土類酸化物の一つである酸化セリウム，および関連する複合酸化物について，既報の粒子よりもさらに小さい平均粒径を有する超微粒子の合成とキャラクタリゼーションに関する研究をまとめたものであり，緒論，本論4章，および結論から構成されている。

緒論では，酸化セリウムとその微粒子のこれまでの応用例を紹介するとともに，本研究の目的と意義，およびその背景について述べている。特に，従来の合成法と比較した場合における，本研究で用いた合成プロセスの特長とその有用性に関して詳述している。

第1章では，高分子の熱緩和現象を利用した酸化セリウム超微粒子の合成について検討している。その結果，高分子膜上に積層蒸着された金属セリウムが，準安定状態に固定された高分子膜の熱緩和に伴い超微粒子化して膜中に分散し，その後の空気酸化により酸化セリウム超微粒子として得られることを見いだすとともに，蒸着させるセリウムの膜厚により生成する超微粒子の大きさや分布幅が変化することを明らかにしている。

第2章では，界面活性剤が有機溶媒中で形成する逆ミセル内に反応物質を可溶化させ，逆ミセルの内核水を反応場とした酸化セリウム超微粒子の合成を行い，出発物質であるセリウム塩水溶液や界面活性剤濃度を制御することで，現時点における最小の平均粒径2.6nmを有する酸化セリウム超微粒子を合成することに成功している。さらに得られた超微粒子の光学特性および触媒活性に及ぼす微粒子効果についてその有無を明らかにし，またそれらの原因について考察している。

第3章では，第2章で成果を上げた逆ミセル法による超微粒子の合成を，酸化セリウム－酸化ジルコニウム系複合酸化物に拡大し，得られた超微粒子のキャラクタリゼーションを行っている。その結果，逆ミセル法により合成した$Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$微粒子は非常に大きな比表面積を有するものの，その耐熱性が極めて劣ることを見いだしている。さらに，その改善策として合成したγ－アルミナ粉体に担持した$Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$微粒子が，共沈法によって調製された同組成の試料に比べ，一酸化炭素の酸化活性が高く，また比表面積が耐熱性に優れることを見いだし，またその原因について考察を行っている。

第4章では，セリウムとジルコニウムの複合シュウ酸塩の不活性ガス中での熱分解過程を経由する新しい合成法により得られた酸化セリウム－酸化ジルコニウム系複合酸化物の酸素放出特性について検討し，この試料が従来報告されている共沈水酸化物を空気中焼成して得られた試料や，これをさらに水素還元したのち酸素で再酸化して得られた

複合酸化物試料に比べ，優れた酸素放出能を有することを明らかにしている。

結論では，以上の研究成果を体系的に述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は，現在までに適用されてきた方法とは異なる様々な新しい合成法を応用し，最小平均粒径を有するセリウム系酸化物超微粒子の合成と物性の解明，および微粒子化に基づく特性の向上を目的としたものであり，主な結果を要約すると以下のとおりである。

1）真空蒸着によって準安定状態に固定されたナイロン11薄膜の熱緩和現象を利用したRADプロセスにより，ナノメートルサイズの酸化セリウム（Ⅳ）超微粒子の合成が可能であることを明らかにしている。

2）導入する酸化セリウム量に伴う平均粒径や粒径分布の変化を比較検討し，セリウム量を少なくした試料の方が，生成粒子の分布幅や平均粒径が小さくなることを明らかにしている。

3）エチレングリコール型非イオン性界面活性剤－シクロヘキサン系逆ミセル溶液を用い，逆ミセル内核水の反応を利用した逆ミセル法により，酸化セリウム（Ⅳ）のナノサイズ超微粒子を合成できることを明らかにしている。

4）逆ミセル法による酸化セリウム（Ⅳ）超微粒子の合成プロセスにおいて，界面活性剤濃度，含水率，およびセリウム塩濃度と生成粒子の平均粒径や粒径分布幅の相関関係を明らかにし，これらを最適化することで現時点における最小平均粒径2.6nmを有する酸化セリウム超微粒子の合成に成功している。

5）RADプロセスおよび逆ミセル法により得られた酸化セリウム（Ⅳ）超微粒子のバンドギャップエネルギーを，酸化セリウム（Ⅳ）薄膜に関して得られた文献値と比較検討し，これらの方法により得られた酸化セリウム（Ⅳ）超微粒子には微粒子効果がほとんど見られないことを見いだしている。

6）酸化セリウムと同様，酸化セリウム－酸化ジルコニウム系複合酸化物微粒子の合成にも逆ミセル法が適用可能であることを明らかにしている。

7）逆ミセル法により得られたCeO_2および$Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$超微粒子の比表面積が微粒子単独では十分な耐熱性を有しないことを見いだし，改善策としてγ－アルミナ粒子上に担持することにより比表面積の耐熱性が向上することを明らかにしている。

8）逆ミセル法によりγ－アルミナ粒子上に担持されたCeO_2および$Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$超微粒子が，沈澱法または共沈法によって調製された同組成の試料に比べ，空気中1273Kで5時間の加熱処理の前後ともに高いCO酸化活性を示すことを明らかにしている。

9）セリウムとジルコニウムの複合シュウ酸塩を不活性ガス中で熱分解し，その後再酸化して得られた酸化セリウム－酸化ジルコニウム系複合酸化物が，従来の合成法によって得られた複合酸化物に比べ，優れた酸素放出能を示すことを明らかにしている。

よって，本審査委員会は本論文が博士（工学）の学位に十分値するものと認定する。