機械的手法によるランタン・マンガン系 複合酸化物粒子合成プロセスの検討

Synthesis Process of the Lanthanum Manganite Powders by Mechanical Method

近藤 光*, 細川 晃平, 中村 衣利, 奥宮 正太郎, 阿部 浩也, 内藤 牧男

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

Received 21 July 2012; Accepted 30 August 2012

In this paper, synthesis of lanthanum manganite powders were examined from starting powder materials by mechanical method using attrition-type milling without any extra heat assistance. Starting materials used were lanthanum oxide powder and manganese oxide powder. Equivalent particle diameters to the specific surface area of them were 300 nm and 35 nm, respectively. By using nanosized particles as starting materials, a part of mixture was rapidly synthesized to lanthanum manganite. Among the milled powders, composite particles in which core particle of lanthanum oxide were coated with nanoparticles of manganese oxide were observed. It was supposed that when composite particles received strong friction force by milling, local temperature at the interface between particles became higher, thus led to the powder synthesis.

Keywords: Lanthanum manganite, Nanoparticle, Powder synthesis, Attrition type milling, Mechanical method

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、固体電解質形燃料電池（SOFC）の代表的なカソード電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℃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、粉碎機を用いたメカノケミ

カル手法により、焼成工程なしに、ランタンマンガナイト（以下、 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、メカノケミカル手法による各種粒子の合成が試みられている^{1~6)}。

一方筆者らは、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の開発を検討してきた^{7~9)}。前報⁷⁾においては、摩砕式ミルを用い、酸化ランタン（以下、 La_2O_3 ）粉体（BET 比表面積径 500 nm）と四酸化三マンガ（以下、 Mn_3O_4 ）粉体（同 70 nm）から、 LaMnO_3 粉体が合成できることを明らかにした。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を、実験的に明らかにした。

そこで本研究では、出発原料として、前報⁷⁾よりさらに比表面積径の小さい La_2O_3 粉体（300 nm）と

大阪大学 接合科学研究所
(〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1)
Joining and Welding Research Institute, Osaka University
(11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)
* 責任著者連絡先 a-kondo@jwri.osaka-u.ac.jp

Table 1 Starting powder materials for mechanical synthesis

	Supplier	Preparation	D_{sw}^*
La_2O_3	Kishida Kagaku	ground with ball mill in ethanol for 18 h and heated at 700°C 2 h in air	300 nm**
Mn_3O_4	Kyouritsu Material	as received	35 nm

* D_{sw} : BET equivalent diameter

**before grinding (as received) : $D_{sw}=500$ nm

(a) La_2O_3

(b) Mn_3O_4

Fig. 1 SEM images of the starting powders for mechanical synthesis

Mn_3O_4 粉体 (35 nm) を用いることにより、前報⁷⁾におけ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。あわせて、前報⁷⁾では実施されていなかっ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. 実験方法

2. 1 原料粉体特性

Table 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. 1** に各原料粉体の SEM 写真を示した。 La_2O_3 は市販の粉体試料 (BET 比表面積換算径 500 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 (キシダ化学：特級99.5%) 中でジルコニアボール (直径 10 mm) を用いて回転数 50 rpm で 18 h ボールミル (ポット材質：ジルコニア、内容積 1 L) 処理し、回収したスラリーを大気中60°Cで乾燥した。エタノール中に微量に含まれる水分および大気中の水分により、ボールミル中および回収後の乾燥中に La_2O_3 が一部 $\text{La}(\text{OH})_3$ に変化していた。本実験では、摩砕式ミル処理の La_2O_3 出発原料の結晶状態を統一するため、大気中700°Cで2h熱処理した。

上述の前処理後の La_2O_3 粒子の BET 比表面積換算径は、300 nm であった。一方、 Mn_3O_4 の出発原料には、BET 比表面積換算径 35 nm の市販粉体試料 (共

Fig. 2 Schematic illustration of the attrition-type apparatus

立マテリアル製 SGMNO001) を用いた。

2. 2 摩砕式ミル

Fig. 2 に粒子合成実験に用いた摩砕式ミルの概略図を示す。本装置は、粒子合成用に試作されたものであり、モーター動力は 3.7 kW である。装置の容器内部に設置されている、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 80 mm 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 1 mm 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. 3 粉体処理条件

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 70 g 秤量し、**Fig. 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 2 kW 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 1700 rpm 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、1700~4300 rpm の間で調整した (初期で 1700 rpm, 5 min で 2000 rpm, 30 min で 3600

rpm, 120 min で 4300 rpm)。前報^{7, 8)}では回転数は 3000 rpm 一定として行っているが、合成に成功した条件では、大部分の時間帯で負荷動力が 2 kW であった。本実験では、用いた粉体の粒子径が異なるため、負荷動力と回転数の関係および時間による負荷動力の低下の現象などに相違が現われたが、投入される動力が直接的に影響する因子の一つと考え、負荷動力 2 kW に条件を合わせることにした。

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 120 min の実験において 140℃ であった。

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。ここで、測定用サンプルは同測定装置に付属の真空乾燥ユニットにより、減圧下で 120℃ に加熱し、サンプルを入れた系内の真空度が真空乾燥ユニットの到達圧力限界に近い 1 Pa になるまで予備乾燥した。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ーエックス製 D2Phaser を用い、Cu-K α 線により、出力電圧 30 kV、電流値 10 mA 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。

3. 実験結果及び考察

3. 1 処理粉体の比表面積および XRD 結果

Fig. 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 0 min 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 10 min まで急激に減少し、10 min 以降では緩やかな減少を示した。前報⁷⁾では、湿度 70% の場合、処理時間 10 min まで BET 比表面積は処理時間とともに増加し、10 min 以降ではほぼ一定値となり、その後、わず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、前報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

Fig. 3 Specific surface area of milled powders

Fig. 4 XRD patterns of starting mixture and milled powders

間に対する比表面積の減少傾向は、前報⁷⁾の結果よりも顕著であった。

次に、Fig. 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 2.5 min 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（主なピーク：2 θ = 29.9° 付近）が大きく、LaMnO₃ のピークはまだ小さいが、その後、処理時間の増加に伴い、LaMnO₃ のピークが増大し、出発原料の La₂O₃ および Mn₃O₄ のピークは減少している。処理時間 5 min と 10 min の間で La₂O₃ のピークの大きさと LaMnO₃ のピークの大きさが逆転し、30 min では La₂O₃ のピークは微小となり、試料の大半の部分が LaMnO₃ になったことが示されている。

なお、今回の実験では、La(OH)₃ は前報^{7, 8)}のよう

Fig. 5 SEM images of the milled powders

に顕著には現れず、ごく微量検知されたのみであった。

3. 2 処理粉体の粒子構造変化

Fig. 5 に処理時間 2.5, 5, 30 および 120 min の粉体サンプルの SEM 写真を示す。処理時間 2.5 min と 5 min のサンプルでは、数百 nm の粒子の近傍もしくは表面に 10 nm 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。30 min 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. 3 で示した処理時間 10 min 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。120 min のサンプルでは、数百 nm の粒子が合体したと見られる数 μm の粗大粒子が生成していた。このように 30 min から 120 min の間では粒子の粗大化が進んでおり、その間、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. 6~8 に示す。Fig. 6 には、ミル処理時間 2.5 min 後の代表的な 2 つの例を示した。上段の粒子では、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 2.5 min の粒子の中でも、Fig. 6 の下段に示すように、La, 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

Fig. 6 TEM - EDX mapping of the milled powders (2.5 min)

Fig. 7 TEM - EDX mapping of the milled powders (5 min)

Fig. 8 TEM - EDX mapping of the milled powders (30 min)

分的に合成物ができている可能性がある。Fig. 7 に処理時間 5 min 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。上段の粒子は 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、下の段の粒子は、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 5 min 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. 8 に、処理時間 30 min 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、30 min 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。

3. 3 合成機構の考察

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、2.5 min で開始することが見出された。また、粒子合成には、 La_2O_3 を母粒子として、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筆者らの研究では、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 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、固相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。しかしながら、合成反応の進行には、機械的作用による塑性変形に起因するメカノケミカル的な効果あるいは、 $\text{La}(\text{OH})_3$ のケミカル的な効果が寄与した可能性も考えられる。これらの検討は今後の課題である。

今回、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 10 min 以降、 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。

4. 結 言

- 1) 粒子径 300 nm の La_2O_3 と粒子径 35 nm 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。
- 2) 摩砕式ミル処理では、 La_2O_3 を母粒子として Mn_3O_4 のナノ粒子が表面に複合化し、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。

〔謝辞〕 本研究は JSPS 科研費 24360315 の助成を受けたものであり、ここに記して謝意を表する。

References

- 1) Zhang, Q. and F. Saito : “Mechanochemical synthesis of LaMnO_3 from La_2O_3 and Mn_2O_3 powders”, *J. Alloys Comp.*, **297**, 99-103 (2000)
- 2) Xue, J., D. Wan, S.-E. Lee and J. Wang : “Mechanochemical synthesis of lead zirconate titanate from mixed oxides”, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **82**, 1687-1692 (1999)
- 3) Alguero, M., J. Ricote and A. Castro : “Mechanosynthesis and Thermal stability of piezoelectric perovskite $0.92\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.08\text{PbTiO}_3$ powders”, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **87**, 772-778 (2004)
- 4) Ito, T., Q. Zhang and F. Saito : “Synthesis of perovskite-type lanthanum cobalt oxide nanoparticles by means of mechanochemical treatment”, *Powder Technol.*, **143-144**, 170-173 (2004)
- 5) Shi, Y., J. Ding and H. Yin : “ CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by the mechanochemical method”, *J. Alloys Comp.*, **308**, 290-295 (2000)
- 6) Garcia-Martinez, G., L. G. Martinez-Gonzalez, J. I. Escalante-Garcia and A. F. Fuentes : “Phase evolution induced by mechanical milling in $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2$ mixtures ($\text{Ln}=\text{Gd}$ and Dy)”, *Powder Technol.*, **152**, 72-78 (2005)
- 7) Sato, K. and J. Chaichanawong, H. Abe and M. Naito : “Mechanochemical synthesis of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ fine powder assisted with water vapor”, *Material letters*, **60**, 1399-1402 (2006)
- 8) Ohara, S., H. Abe, K. Sato, A. Kondo and M. Naito : “Effect of water content in powder mixture on mechanochemical reaction of LaMnO_3 fine powder”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 1815-1819 (2008)
- 9) Naito, M., A. Kondo and T. Yokoyama : “Application of comminution techniques for the surface modification of powder materials”, *ISIJ International*, **33**, 915-924 (1993)
- 10) Nogi, K., M. Naito, A. Kondo, A. Nakahira, K. Niihara and T. Yokoyama : “New method for elucidation of temperature at the interface between particles under mechanical stirring”, *J. Japan. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **43**, 396-401 (1996)