機械的手法による複合酸化物ナノ粒子合成に及ぼす 操作条件の影響

Effects of Mechanical Processing Conditions on the Synthesis of Oxide Nano-particles

細川 晃平, 近藤 光*, 奥宮 正太郎, 阿部 浩也, 内藤 牧男

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

Received 26 March 2013; Accepted 15 May 2013

Mechanical synthesis of lanthanum manganite powder was investigated using attrition-type milling without any extra heat assistance. The starting materials were lanthanum oxide and manganese oxide powders. The BET equivalent diameters of them were 300 nm and 35 nm, respectively. In this paper, electric load conditions controlled by the rotor speed were changed to make clear their effect on the reaction. At 1 kW loading, lanthanum manganite was not synthesized even by 120 min processing. At 2 kW, the authors already reported that lanthanum manganite was successfully synthesized. However, the synthesized powders were agglomerated to form large granules. At 3 kW, synthesis was remarkably accelerated and well crystallized lanthanum manganite was synthesized. The BET equivalent diameter of the synthesized powder was larger than that processed at 2 kW. However, the synthesized powder didn't form large agglomerates. As a result, it was suggested that critical mechanical conditions exist to initiate the reaction.

Keywords: Lanthanum manganite, Nanoparticles, Mechanical synthesis, Attrition type milling, Processing conditions

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, 粉碎機を用いたメカノケミカ

ル手法により, 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, メカノケミカル手法による各種粒子の合成が試みられている^{1~6)}。

筆者らは, 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を検討してきた^{7~10)}。既に筆者らは^{7~9)}, ランタンマンガンナイト (以下, LaMnO_3) を合成対象とした研究において, 酸化ランタン (以下, La_2O_3) 粉体 (BET 比表面積換算径, $d_{\text{BET}}=500\text{ nm}$) と四酸化三マンガ (以下, Mn_3O_4) 粉体 (同 70 nm) から, LaMnO_3 粉体が外部加熱を施さずに機械的処理のみで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。この成果を踏まえ前報¹⁰⁾で

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

は、出発原料粉体の粒子径を La_2O_3 ($d_{\text{BET}}=300\text{ nm}$) と Mn_3O_4 (同 35 nm) 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。

前報までの結果を踏まえ、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。

2. 実験方法

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報¹⁰⁾ と同じものを用いた。 La_2O_3 は市販の粉体試料 ($d_{\text{BET}}=500\text{ nm}$) を前報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。

前報¹⁰⁾ 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 70 g 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。負荷動力は前報¹⁰⁾ では 2 kW に調整したが、さらに 1 kW および 3 kW の2条件の実験を行った。前報¹⁰⁾ の 2 kW 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、 1 kW の場合、約 $1200\sim 1700\text{ rpm}$ 、 3 kW の場合は、約 $2000\text{ rpm}\sim 4000\text{ rpm}$ の範囲で調節したので、装置動力と装置回転数はよい対応関係にあった。前報¹⁰⁾ 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 3 kW 、処理時間 30 min の実験において 150°C であった。

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 MT 3300 EX-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 150 W の超音波ホモジナイザーで 2 min 分散処理を行った後に測定を行った。また、前報¹⁰⁾ 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-6010 LA) により観察した。なお、負荷動力 2 kW の条件で処理した粉体の特性は、前報¹⁰⁾ 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、前報¹⁰⁾ 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. 実験結果および考察

3.1 処理粉体の粒子径測定および粒子形態観察結果

Figs. 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 0 min は出発原料の混合粉の測定結果であり、 50% 径 (x_{50}) は $1.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、Fig. 4 に、Figs. 1~3

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

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

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

Fig. 4 Relationship between processing time and the mean diameter (x_{50}) of the mechanically processed powders

から得られた各処理粉体の x_{50} の処理時間による変化を示した。Figs. 1, 4 より動力 1 kW 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变化している。10 min 以降は収束し、 x_{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变化する主要因と考えられる。Figs. 2, 4 より動力 2 kW では、10 min 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。120 min では x_{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, 4 より動力 3 kW では、粒子径分布は 5 min にかけて細かい側に若干変化し、それから 10 min までは逆に粗い側に变化している。しかし、粗大

Fig. 5 Relationship between processing time and the specific surface area of the mechanically processed powders

化はそれ以上進まず、10 min 以降は再び細かい側に粒子径分布は变化した。

次に **Fig. 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、2 kW のデータは前報¹⁰⁾ を引用した。また、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 30 min の比表面積では、3 kW の約 $4.4 \text{ m}^2/\text{g}$ が最も小さいが、1 kW および 2 kW においても 120 min 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. 6** に動力 1 kW および 2 kW の条件における、それぞれ処理時間 120 min のサンプルの SEM 写真を示す。(a) の 1 kW、120 min 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 2 kW、120 min 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、 x_{50} が前者は $0.6 \mu\text{m}$ 、後者は $17 \mu\text{m}$ であったこと

Fig. 6 SEM images of the mechanically processed powders
(a) Electric load 1 kW, 120 min
(b) Electric load 2 kW, 120 min

Fig. 7 XRD patterns of the starting mixture and the mechanically processed powders (Electric load 1 kW)

Fig. 8 XRD patterns of the starting mixture and the mechanically processed powders (Electric load 3 kW)

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 220 nm 、後者で 250 nm となる。Fig. 6 (b) より、 2 kW 、 120 min 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. 2 処理粉体の結晶相の変化

Fig. 7, 8 に動力条件 1 kW および 3 kW 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ごとの XRD パターンを示す。動力 1 kW では、 120 min 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 3 kW では、処理時間 2.5 min 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。 10 min 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、 30 min では La_2O_3 のピークはほとんど見られなくなった。

前報¹⁰⁾ を参照すると、 2 kW の処理結果では、処理時間 2.5 min で既に LaMnO_3 のピークの生成が見られるところは、 3 kW と同様であったが、処理時間 30 min 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 120 min を要していた。これらの結果を比

較すると、負荷動力 3 kW 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。

3. 3 動力条件が合成に及ぼす影響

動力を 1 kW から 3 kW 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. 8 に示すように、動力 3 kW の場合には、処理時間 30 min で LaMnO_3 の合成がほぼ完了しているのに対して、Fig. 7 に示す動力 1 kW の場合には、 120 min 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よ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 1700 rpm 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。

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。前報¹⁰⁾ の XRD 結果をみると、結晶相のピークの高さは 20 min 以降では、処理時間とともに低下していた。このことから、 2 kW 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. 4 より、 2 kW による処理では、処理時間とともに、 3 kW による場合と比べて、凝集体に対応す

Table 1 Comparison of the powders processed at 2 kW and 3 kW

Electric load [kW]	Processing time [min]	x_{50} [μm]	S_w [m^2/g]	d_{BET} [μm]	x_{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

x_{50} : mean diameter measured by laser diffraction and scattering method

d_{BET} : BET equivalent diameter

S_w : BET specific surface area

d_c : crystallite size calculated using the Scherrer equation

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、粒子合成に直接寄与しない機械的エネルギーが、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 1 は、2 kW と 3 kW の条件で生成した LaMnO_3 合成粒子の特性を処理時間 30 min の場合に比較した結果である。ここで、2 kW の BET 比表面積、並びに換算径は前報¹⁰⁾ を引用した。表中の d_c は XRD 測定結果より、シェラーの式 Eq. (1) を用いて算出した結晶子径であり、2 kW の場合には、前報¹⁰⁾ の XRD 結果から計算して求めた。Eq. (1) 中で λ は X 線の波長 (0.15418 nm), 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。

$$d_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

表より、 d_{BET} では 2 kW の 170 nm に対し、3 kW では 210 nm 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、 x_{50} でみると、2 kW で 3.8 μm

と、 d_{BET} の 20 倍以上となるのに対し、3 kW では 0.21 μm 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、3 kW の処理の場合の方が明らかに小さいことが分かる。

4. 結 言

摩砕式ミルを用いた機械的方法による 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 2 kW および 3 kW で LaMnO_3 の合成が可能であるが、3 kW では 2 kW の場合よりも大幅に合成が促進され、短時間で高い結晶性の合成物を得ることができた。一方、動力 1 kW では、長時間処理しても、合成物は生成しなかった。
- (2) 動力 3 kW 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。
- (3) 機械的方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、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。

[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 zirconatetitanate from mixed oxides”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1687-1692 (1999)
- 3) Alguero, M., J. Ricoteand and A. Castro : “Mechano-synthesis and Thermal stability of piezoelectric perovskite $0.92\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.08PbTiO_3 powders”, *J. Am. 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 Ln_2O_3 : TiO_2

- mixtures (Ln=Gd and Dy)", *Powder Technol.*, **152**, 72-78 (2005)
- 7) Sato, K., 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) Kondo, A., K. Hosokawa, E. Nakamura, M. Okumiya, H. Abe and M. Naito : "Synthesis process of the lanthanum manganite powders by mechanical method", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **49**, 745-749 (2012)