

ふりがな	うえまつかずよし
氏名	上松 和義
学位	博士(工学)
学位記番号	新大博(工)第37号
学位授与の日付	平成19年9月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
博士論文名	Study on the Synthesis and Reaction Behavior of Inorganic Materials Using Environmental-Friendly Methods (環境低負荷型合成法を用いた無機材料の合成と反応挙動に関する研究)

論文審査委員	主査	教授	佐藤峰夫
	副査	教授	児玉竜也
	副査	教授	今泉 洋
	副査	教授	湯川靖彦
	副査	准教授	狩野直樹
	副査	准教授	戸田健司

博士論文の要旨

セラミックスを代表とするいわゆる無機材料の合成は、一般的には高温電気炉加熱によるエネルギー多消費型の合成反応の典型である。昨今のエネルギー事情を鑑みてできるだけ省エネルギー型の無機材料の合成方法を確立することは地球環境の保全に寄与する重要なテーマといえる。本研究は、このような観点に立って2つの新しいタイプの省エネルギー型無機材料の合成方法、すなわち(1)マイクロ波加熱合成法と(2)水熱合成法を提案し、その有効性について論じている。

マイクロ波加熱合成法は省エネルギー、処理時間の短縮化、生成物の高機能化、微細構造および特性の改善および、新規特性を持つ材料の合成などの優れた特徴を持っている。本研究では、材料のマイクロ波に対する応答性の違いは、その材料の持つ誘電特性により決定され、かつ誘電特性は材料の温度により大きく左右されることを認識して、特に材料の誘電特性を考慮した新しい合成方法を提案した。代表的な赤色蛍光体である $YVO_4:Eu^{3+}$ と緑色蛍光体である $Mg_2SnO_4:Mn^{2+}$ をマイクロ波加熱法により合成できることを検証した。この合成反応の反応機構を原料の誘電特性評価から検討したところ、このマイクロ波加熱合成の大きな特徴は、原料の V_2O_5 あるいは SnO_2 がマイクロ波を吸収して反応が進行するが、目的物質の生成が完了すれば温度は自発的に低下することであり、このことはインテリジェント反応と命名されている通り理想的な省エネルギー型の合成反応であることを実証した。さらに、大規模リチウムイオン電池の正極材料として注目を集めている鉄系リン酸塩の合成にマイクロ波加熱合成法を適用した。この材料の原料にはマイクロ波を効率よく吸収する物質が含まれていないが、原料粉末を一旦低温で加熱処理した熱分解性物質をマイクロ波加熱合成の原料とすることにより、原料にマイクロ波吸収能力を付与し、 350°C という極めて低温で目的物質である $LiFePO_4$ 正極材料を合成することに成功した。このような低温による $LiFePO_4$ の合成は世界的に見て例がなく、この分野に大きなインパクトを与えた。しかしながら、本手法で合成された正極材料は、材料の均質性に問題があり、正極材料として放電容量の観点からは更なる向上が認められなかった。そこで、次に述べる水熱法を適用してこの問題点の解決を検討した。

水熱合成法は高圧力下での水の溶媒能の飛躍的な向上を利用した典型的な低温型合成方法である。この低温合成の特徴を生かして、本研究ではリチウムイオン電池用の鉄系正極材料として注目を集めている $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ と LiFePO_4 を水熱法によって合成できることを示した。特に LiFePO_4 の合成に際しては、原料中にポリエチレングリコールを添加して反応させることにより $0.5\text{-}1.5\mu\text{m}$ のサブミクロンサイズの粒径を持つ微粒子を合成することができた。その放電容量は理論容量の 85% に達するものであり、この物質に対するマイクロ波加熱合成法の欠点を見事克服するに至った。本合成法で得られた LiFePO_4 の放電容量はカーボンコーティングを施していない材料としては世界最高値を示し、内外から注目を集めた。

審査結果の要旨

平成 19 年 8 月 20 日、午前 10 時 00 分から約 1 時間 30 分にかけて審査委員会により上記の学位申請論文（以下、論文）についての審査を実施した。審査として以下の項目を実施した。

- ・学位申請希望者による論文の説明
- ・論文内容に対する質疑・応答
- ・学力試験
- ・参考論文と外国語能力

本論文は、省エネルギー型の無機材料合成方法として 2 種類の方法を提案し、詳細な実験データを基にその有効性を実験的に実証するとともに、その原理を論理的に議論しており、学位申請論文は工学的に充分意義のある内容となっている。

審査の結果、論旨、実験方法、実験結果の解析法、学術上の知識ともに学位論文として充分であり、また学位申請希望者の学力や語学力も博士の学位にふさわしい学力を有していると評価した。以上のことから、本論文は博士（工学）の博士論文として十分であると認定した。