

# 審査の結果の要旨

氏名 織田 耕彦

本論文は「高温高压水を用いた金属酸化物微粒子合成におけるサイズ・形態の高度制御」を題目とし、環境調和溶媒である高温高压水を用いた金属酸化物微粒子合成において、サイズ・形態のより高度な制御を目指し、種々の制御手法の開発及び制御因子の解明に取り組んだ研究であり、全五章から成る。

第一章は緒言であり、研究背景と目的が述べられている。まず、高温高压水の諸物性とサイズ・分布を制御する上で重要な過飽和度との関係を整理し、高温高压水が過飽和度を操作する上で好適な溶媒であることを述べている。続いて高温高压水、特に超臨界水を用いた酸化物微粒子合成及びサイズ・形態の制御に関する既往の知見をまとめた上で、サイズについては核生成優位な反応場に関する研究が主であり、形態については平衡到達時の粒子の形態制御に関する研究が中心であることを述べている。そして、これらの背景を踏まえた本研究の新規性や目的について論じている。

第二章は実験手法であり、本研究で用いた実験装置とその操作手順、分析方法について詳細に記述している。

第三章では、 $\text{CeO}_2$  及び  $\text{ZnO}$  微粒子の合成をモデル反応として、新規二段フロー法の開発に取り組み、合成微粒子のサイズ・分布制御性及びその制御因子について検討を行っている。二段フロー法は、高温高压水独自の特徴である過飽和度の温度依存性を段階的に変化させることにより、核生成と結晶成長プロセスを独立に制御し、サイズ・分布の精密制御へと繋げることを目的としたものである。実験的な検討により、 $\text{CeO}_2$  微粒子の合成において、二段フローリアクターの前段と後段で超臨界水と亜臨界水を使い分けることで、超臨界水のみ利用する場合に比べ、微粒子のサイズ・分布制御性が大きく向上すること、後段に供給する前駆体濃度によって、サイズ・分布の制御範囲が拡張可能であることを明らかにしている。これらの実験事実について、前段から後段へ送られる粒子の均等な結晶成長によるものであることを機構論的に説明するとともに、物質収支に基づいたナノ粒子成長過程のシミュレーション計算により、ある前駆体濃度以下では核生成併発のない理想的な結晶成長が進行していること、X線回折分析と熱重量分析による詳細な解析により、 $\text{CeO}_2$  微粒子が単結晶性を維持して結晶成長しており結晶水もほぼ含まない高結晶性粒子であることを明らかにしている。一方、他の金属種への展開を目的として行った  $\text{ZnO}$  微粒子の合成では、温度領域に依存した結晶構造変化がサイズ・分布制御性を低下させる要因となり得ると述べている。

第四章では、微粒子の成長過程での形態制御を目指し、超臨界水を用いた  $\text{ZnO}$  微粒子合成における  $\text{KOH}$  と  $\text{NH}_3$  の添加効果について検討し、その背景にある形態制御因子について考察している。 $\text{KOH}$  を添加剤とする検討では、 $\text{KOH}$  の添加濃度と反応時間をパラメータとして、 $\text{ZnO}$  微粒子の形態を球状から棒状まで連続的に制御可能であることを実験的に明らかにしている。また、粒子形態を左右する成長速度の異方性を速度論的解析によって定量的に評価するとともに、前駆体となる溶存  $\text{Zn}$  種の価数や濃度の反応条件依存性を計算によって求め、溶存  $\text{Zn}$  種の

反応性と生成粒子の形態との関係性について考察している。これらの結果を踏まえ、 $\text{NH}_3$  を添加剤とした検討では、Zn 錯体種を添加する  $\text{NH}_3$  濃度によって制御することによって、棒状 ZnO 粒子のアスペクト比をより大幅に変化させることに成功している。

第五章では、以上の結果を総括すると共に、本研究の成果と意義、それらを踏まえた今後の展望が述べられている。

なお、第三章および第四章の成果について、論文提出者以外の共著者との連名による論文が発表されているが、いずれについても、論文提出者が主体となって実験及び解析・考察を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上要するに、本論文は、高温高压水における過飽和度の温度依存性や溶存する前駆体イオン種の pH 依存性に着目し、二段フローリアクターや添加剤の利用によって、金属酸化物微粒子のサイズや形態をより高度に制御することに成功するとともに、更なる高度制御に向けて制御因子を明らかにしたものであり、高温高压水を利用した金属酸化物合成及び微粒子の高機能化における新たな展開と基礎的知見を示した点で、超臨界流体力学及び環境システム学の進展に大きく貢献するものである。

よって本論文は博士（環境学）の学位請求論文として合格と認められる。

以上 1839 文字