

# 論文審査の結果の要旨

氏名 横 哲

本論文は「超臨界水熱法の高度化に向けたナノ構造の計測および理論計算」と題し、酸化物ナノ粒子合成法として期待されている超臨界水熱合成反応について、ジルコネート系複合酸化物の系を通じて、複合酸化物ナノ粒子の生成機構の解明を目指し、放射光その場測定や第一原理計算を行った研究であり、全7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、超臨界水の誘電率および動粘度が極めて低いことにより、高過飽和度が得られ、酸化物ナノ粒子合成の反応場としての利用が期待されていることを述べている。続いて、酸化物ナノ粒子合成に関する既往の知見をまとめた上で、超臨界水中におけるナノ粒子生成機構は、特に複合酸化物系を中心として未解明な部分が多いことを述べ、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。

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

第三章では、バリウムジルコネートナノ粒子の合成をモデルとし、原料濃度や原料の種類を変えて複合酸化物相の生成条件探索を行うとともに、反応時間依存性から生成機構について考察している。単粒子組成分析や構造解析の結果から、各粒子のバリウムの格子欠損は高濃度に存在する一方で、全体のペロブスカイト構造が保たれていることを明らかにした上で、溶解度の低いジルコニウムが先に析出し、バリウムが後から取り込まれるというモデルを提案している。また、流通式装置を用いた放射光 X 線その場測定によって、ミリ秒オーダーでバリウムが取り込まれ、格子定数が増大することを明らかにしている。なお、超臨界水中でのミリ秒オーダーでの構造ダイナミクスを明らかにしたのは、本研究が初めてである。加えて、高濃度のバリウム欠損が含まれるペロブスカイト構造の安定性について、第一原理計算を用いて検討し、実験で見られた格子定数の変化は計算によっても説明可能であることを示している。

第四章では、第三章で明らかにしたペロブスカイト構造の A サイトの格子欠損の生成に着目し、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  および  $\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{ZrO}_3$  の合成について検討している。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  の場合には、A サイトに Ba および Sr が含まれた複合酸化物が生成し、組成比  $x$  が増えるにしたがって粒子サイズは増大し、A サイト欠損と表面水酸基は減少することを明らかにしている。一方で  $\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{ZrO}_3$  の場合には、Ca の割合が高くなると  $\text{ZrO}_2$  相が出現し、複合酸化物相が消失することを明らかにしている。このように、複合酸化物相の生成の可否や、生成する場合の粒子サイズに、A サイトの金属種が大きく影響していることを明らかにしたと述べている。

第五章では、A サイト格子欠損の生成の起源について、第一原理計算を用いて検討している。その結果、表面近傍においてはバルクとは全く異なる非常に速い拡散が起こり得ること、ストロンチウムの場合はバリウムと比較してバルクにおいても表面においても数桁速い拡散速度を持つことを確認し、残存する格子欠損の量の差異が拡散性の差異によって説明できると結論付けている。

第六章では、超臨界水熱法によって得られたナノ粒子の詳細解析によってバルク構造とナノ構造の差異を明らかにすることを試みている。XAFS 等による分析から、ナノ粒子においてもジルコニウムに対して酸素が高配位に保たれる一方で、バルク構造に比べて結合距離が増加する現象を明らかにしている。さらに、表面再構成も考慮したクラスターの計算によって各複合酸化物の表面エネルギーを算出し、複合酸化物相の生成の可否や複合酸化物の粒子サイズの違いなど、実験的に見出された差異について、表面エネルギーの差異によって統一的に説明することに成功している。さらに本章では、ナノ粒子の高温での安定性やプロトン伝導性といった材料としての物性に関しても実験的に検討を行い、ナノ粒子を用いることによる物性の向上の可能性についても言及している。

第七章では、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一部の成果について、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および解析・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、本論文は超臨界水中での複合酸化物ナノ粒子の生成機構について、ナノ構造の計測と理論計算によって、複合酸化物ナノ粒子合成におけるキーファクターと実際に生成するナノ構造の特徴との関係性を明らかにしたものであり、超臨界水熱法の応用可能性と生成物制御に向けた基盤的知見を示した点で、超臨界流体工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 1979 字