

審査の結果の要旨

氏名 澤井理

本論文は「超臨界水を利用した微粒子担持技術とその応用」と題し、新しい微粒子の担持手法として期待される超臨界水含浸法の基礎的知見の取得により超臨界水を利用した表面処理技術の方法論を確立するとともに、種技術としての工学的応用を目指した研究であり、全9章から成る。

第1章は緒言であり、研究の背景や目的が述べられている。まず、超臨界水含浸法が超臨界水の高拡散性と高溶解性を利用して材料へ微粒子を均一に担持する新しい技術として期待されていること、また、その一方で担持メカニズムやパラメータなど詳細な部分が必ずしも十分に解明されていないことを述べている。次に、本研究に関連した既往の報告をまとめた上で、本研究の新規性や目的について論じている。

第2章では、本研究に用いた実験装置の構成と操作法、分析手法などの実験方法について述べている。本研究で対象とした反応系についての検討過程や、用いた分析手法ならびに条件などについて詳細に記述している。

第3章では、酢酸銀水溶液と非多孔性材料である α -アルミナを用いた試料調製とその分析結果を記している。また、超臨界水含浸法を方法論として確立する上で欠かすことのできない操作パラメータが担持粒子に及ぼす影響についても整理している。超臨界水含浸法によって、反応時間1分で平均径20 nmの銀微粒子が担持できること、ならびにパラメータを操作することで担持粒子の物性が制御できることを明らかにしている。

第4章では、細孔を持たない α -アルミナの特徴を利用して、その表面における粒子生成メカニズムについて記している。2つのスキームを仮定し、その妥当性を実験的に検証することで、粒子生成メカニズムは α -アルミナ表面で核形成した後に粒子成長するスキームが支配的であることを明らかにしている。また、銀の生成メカニズムについては、水熱反応のアナロジーとして推測される酸化物の生成を経由したスキームではないと結論している。

第5章では、異なる金属塩を用いた場合の表面担持の可否を実験的に調べる

とともに、その条件依存性について、超臨界水熱合成法による微粒子生成において一般化されている溶解度計算を適用して考察している。金属種や対イオン種が、粒子生成の可否及び生成粒子の酸化状態などに影響を及ぼしていることが実験により明らかにされたが、溶解度曲線ではその依存性を十分に説明できないことから、含浸法の場合、表面粒子は超臨界水熱合成によるバルク相での粒子生成とは異なる機構で担持されると結論している。

第 6 章では、多孔性材料を用いた超臨界水含浸法による試料調製について整理している。活性炭を用い、その表面に反応時間 1 分で銀微粒子を担持できることが示されている。活性炭の細孔内に担持された微粒子の存在は、元素分析法を用いて確認されており、その超臨界水の高拡散性がメソ孔以上の細孔領域で十分に発揮されていることを化学工学的に示している。また、本手法において活性炭を用いることの付加価値として、金属塩による反応器の腐食が抑制できることも記している。

第 7 章では、本手法の触媒調製法としての適用可能性を検討しており、調製試料を触媒としてクロロベンゼンの水素化脱塩素化反応に試用している。市販の触媒に比べて、本手法により調製したパラジウム／カーボン触媒が高活性であることを示している。その要因として反応活性に有効とされる担持粒子の分散性や結晶性が良好であったためと考察している。

第 8 章では、本手法の連続式反応装置への展開を検討している。装置工学的な課題の解消に努め、原料の安定供給や試料回収部の最適化を実現したことを記している。特に、独自に製作した混合部は、これまで課題とされてきた試料による閉塞を解消し、30 分程度の連続運転が可能になったことを述べている。

第 9 章では、以上の結果を総括するとともに、連続式反応装置を用いることによる工学的メリットや、メッキをはじめとする他の表面修飾への応用可能性を含め、今後の展望について述べている。

以上要するに、本論文は超臨界水含浸法の基礎的知見として、粒子の生成・担持メカニズムや担持粒子の物性と操作パラメータの関係性を明らかにするとともに、複雑な構造を有する表面を修飾する種技術としての可能性を示した点で工学的に高い価値を有し、超臨界流体工学及び化学システム工学の発展に大きく寄与するものと考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。