

氏名	牧 涼介
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博 甲 第 8044 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Structural Analysis and Electrical Properties of Synthetic Murataite Series (合成ムラタイトシリーズの構造解析および電気的特性)

主査	筑波大学教授	理学博士	門脇 和男
副査	筑波大学教授	工学博士	木塚 徳志
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	鈴木 義和
副査	物質・材料研究機構	主幹研究員 博士(工学)	小林 清

論 文 の 要 旨

【論文内容の要旨】

審査対象の論文は、ジルコニア等の蛍石型結晶構造を基にした超格子構造であるムラタイトセラミックスに焦点を当て、その合成および構造解析を行ったものである。また、一部の組成については電気抵抗測等も実施し、新しい機能性材料としての可能性を検証している。以下、本論文内容の要旨を示す。

本論文、第1章では、従来報告されている天然および合成ムラタイトシリーズについて、先行研究を俯瞰的に紹介するとともに、巨大超格子ゆえの構造解析の困難さと、実用材料としての新しい可能性(たとえば、放射性廃棄物の固定化材・SYNROC など)を指摘している。ムラタイト構造の基本ユニットは、酸化物イオン伝導体などに用いられており、電気物性の点からも興味深い点を述べている。

第2章では、従来困難であった、ムラタイトシリーズの単相合成に取り組んでいる。蛍石構造の $3 \times 3 \times 3$ 超構造(M3)および $8 \times 8 \times 8$ 超構造(M8)を合成するとともに、電子線回折および放射光 X 線回折を駆使した構造解析を行っている。また、従来の報告とは異なる空間群の可能性も指摘しており、結晶学の観点からも興味深い内容となっている。合成では、ムラタイト以外の副生成物(擬ブルッカイト相やジルコナイト相)も残存してはいたが、ムラタイト超構造については、M3 相と M8 相の作り分けに成功している。本章で合成した M8 ムラタイトは、無機化合物中で最大規模の巨大ユニットセルをもっていることも報告されている。

第3章では、従来、ムラタイト構造を構成するために不可欠と考えられていた価数変動イオンである Mn

を添加せずにムラタイト構造 M3 が作製可能であることを示している。従来のムラタイトでは、Mn が入ること多数の構成イオンによる電荷バランスをとれていたものであり、Mn 無添加でムラタイトを合成できたということは、より安定なイオン構成比を見出したことに相当する。特にこの組成では、Fe イオンが価数変動による構造安定化を担っていると報告している。

第4章では、HAADF-STEM 法を用いたより詳細な構造解析に取り組んでいる。EELS 法等で世界的に著名な京大・倉田教授らのグループによる支援のもと、ムラタイト結晶粒内における元素レベルでのマッピングに成功し、構造中の Ca、Ti、Zr などのイオンの占有位置を決定している。また、Zr については、既報との占有位置の違いを指摘している。Zr を Hf で同族置換した場合の X 線回折強度の変化を定量的に評価しており、この点も、上記の指摘を補強する点となっている。

第5章では、実用材料としてのムラタイトの可能性を検証するため、電気伝導率の温度依存性および酸素分圧依存性を決定している。基本構造であるジルコニアやパイロクロア構造との類推から、酸化物イオン伝導性が期待されたが、価数変動イオンが多く含まれることもあり電子的な伝導を示すことを本研究は明らかにしている。酸化物イオン伝導体としては、この組成のままでは使用できないものの、新たなセンサー材料等への応用が期待されるとしている。

第6章では、本研究を総括している。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文で研究対象としているムラタイトは、単結晶合成が難しいことから粉末回折法や電子線回折を中心とする構造解析が行われてきており、いまだ不明な点が数多くある物質である。審査に際しては、ムラタイトを研究対象として選んだ動機についても詳しく質疑が行われ、無機系最大規模の超格子であること、また、放射性廃棄物固定化材として有望であることなどが議論された。実際に、このような巨大超格子を持つ材料を、熔融法を用いずに均質に合成することは困難であると通常は考えられるが、詳細に組成を検討することで単相に近い状態を反応焼結法で得るところまでに至っているのは評価に値する。近年の計算科学を併用した材料設計と比べるとややスマートさには欠ける点もあるが、このような巨大超格子では、第一原理計算を行うこと自体がいまだ難しく、やはり実験を重ねて単相化を目指すという地道なプロセスが不可欠であると言えよう。本論文の第2章の一部に相当する M8 の合成と粉末 X 線回折の部分については、国際結晶学連合が刊行する Powder Diffraction 誌にも採択されていることから、学術的に一定水準以上の価値を有していることが分かる。

本論文第3章については、従来6種の陽イオンが必要とされていたムラタイトから、陽イオンを5種に減らすことに成功しており、価数変動イオンで不安定な構造を安定化している状態から、より安定な構造に一歩近づいたのではないかとと思われる。仮に、第1章で述べられたような SYNROC としての応用を考える場合に、構造の安定化は最重要課題の一つであり、その知見を得るうえでの大きな進展と見てよいだろう。

本論文4章の構造解析については、高分解能電子顕微鏡像にみられる菱形状の巨大周期(ムラタイトの格子以上)をどう解釈するかで活発な議論が交わされたが、平均構造としての X 線回折では矛盾のない構造が示していることから、微視的レベルで今後の研究の更なる進展が必要との見解に落ち着いた。

本論文第5章は、電気物性の一側面を示したものであり、さらなる知見が求められるものの、ムラタイトの基礎物性を世界にさきがけて報告した点は高く評価できる。

〔最終試験結果〕

平成 29 年 2 月 14 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。