

博士學位論文審査要旨

2010年2月12日

論文題目：Study on heterogeneous nucleation on particles and its application to design of functional composite particles

(粒子表面不均一核発生と機能性被覆型複合粒子の設計に関する研究)

学位申請者：山中 真也

審査委員：

主査：工学研究科 教授 日高 重助

副査：工学研究科 教授 森 康 維

副査：工学研究科 教授 白川 善幸

要 旨

豊かで、質の高い社会を実現するために求められる高機能性粉体材料の創製には、粉体材料の構成単位となる個々の粉体粒子の高機能化あるいは多機能化が必要で、多くの化学組成を合目的的に構造化した複合粒子の設計とその調整法が重要である。母粒子表面に異種物質の結晶粒子を析出させて得る被覆型複合粒子の調整では、化学成分が粒子表面に適切に分布するように析出粒子の堆積構造を精緻に制御することが大切である。そのためには、固体粒子表面における結晶析出機構を十分に理解し、微粒子の析出挙動を任意に制御できるプロセス技術の開発が重要である。

本論文は8章から成り、第1章の序論につづいて第2章から第4章では固体粒子表面における結晶析出操作の基礎である不均一核発生現象の微視的検討、第5章から第7章では不均一核発生現象を利用した機能性複合粒子の調製法を述べており、8章は総括である。

過飽和溶液中における不均一核発生現象を理解するには、過飽和状態にある固体表面近傍の溶質の構造を知る必要がある。そこで、第2章では固体表面近傍におけるクラスター形成挙動とクラスター特性に及ぼす固体表面特性の影響をMDシミュレーションにより明らかにしている。固体-溶液界面で構造化している水分子に起因して界面近傍の誘電率が変化し、それがクラスターサイズや濃度分布に大きな影響を与えることを明らかにした。また、クラスター形成挙動には固体表面原子と溶質との相互作用力に加えて固体表面の格子間隔と水分子の大きさとの整合が重要であることも指摘している。

3章では、示差熱分析を利用した不均一臨界核特性値の推算ならびに結晶化物質と固体表面との親和性評価法を提案している。均一核発生と不均一核発生に起因するエネルギー変化をそれぞれ推算することを可能にして不均一臨界核特性値の推算法を導き、そこで得られる結晶化物質と固体表面との接触角による親和性評価法を提案している。

つづく4章では、結晶化物質と固体表面との親和性が不均一核発生と結晶成長に与える影響を検討するために、親水性のマイカと疎水性の高配向性グラファイト基板上における炭酸カルシウムの不均一核発生と結晶成長過程をAFMにより観察した。不均一核の発生数と結晶形状が固体表面との親和性に依存することを示し、その依存性を固液界面近傍の溶液構造モデルを提案して説明した。また、固体表面近傍における水和イオンの吸着層を考慮した界面近傍の局所的な過飽和度から不均一核の発生数の予測が可能であることを示した。

第5章では、これらの微視的知見をもとに新しいバイオディーゼル製造システムの開発を可能にする実用触媒として、酸化カルシウム固定化シリカ粒子を調製した。複合触媒粒子は炭酸カルシウムの微結晶粒子をシリカ担体上に析出させ、不活性ガス雰囲気下で焼成することにより得ており、高い触媒活性を発現する粒子構造の設計と生成条件を明らかにしている。

第6章では、銀ナノ粒子を助触媒とする銀ナノ粒子被覆酸化チタン複合粒子を調整している。酸化チタン粒子表面上に微細で、分散性が高い銀ナノ粒子の被覆法を提案している。

第7章では、水素貯蔵粒子としてTi-Ni複合粒子を調製した。複合粒子の構造と水素貯蔵特性との関係を調べ、粒子構造の設計指針を提案している。

以上のように本論文は、高機能粉体材料の創製に重要である被覆型複合粒子の調整における基礎となる不均一核生成に関する基礎的研究とその知見を利用する被覆操作設計について述べたものであり、学術的にも工業的にも大変有用な知見を与えている。よって、本論文は、博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2010年2月12日

論文題目: Study on heterogeneous nucleation on particles and its application to design of functional composite particles

(粒子表面不均一核発生と機能性被覆型複合粒子の設計に関する研究)

学位申請者: 山中 真也

審査委員:

主査: 工学研究科 教授 日高重助

副査: 工学研究科 教授 森 康維

副査: 工学研究科 教授 白川善幸

要 旨:

本論文提出者は2007年3月本学大学院工学研究科数理環境科学専攻修士課程を修了後、ただちに工業化学専攻博士課程後期課程に進学し、現在同課程に在学中である。

各年度において優れた研究成果を挙げ、英語の語学試験に合格し、ドイツ語についても十分な能力を有すると判定されている。また、本論文の内容は、化学工学論文集, Crystal Growth & Design, 粉体工学会誌や微粒化に掲載されており、すでに十分な評価を得ている。

2010年1月30日午前10時から提出論文に関する学術講演会(博士論文公聴会)が開かれ、種々の質疑討論が行われたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに講演会終了後、審査委員により論文に関係する諸問題について口頭試問を実施した結果、本人の十分な学力を確認することができた。

よって、本論文提出者の専門分野に関する学力ならびに語学力は十分であると認められ、総合試験の結果は合格であると判定した。

博士学位論文要旨

論文題目：Study on heterogeneous nucleation on particles and its application to design of functional composite particles

(粒子表面不均一核発生と機能性被覆型複合粒子の設計に関する研究)

氏名：山中 真也

要旨：

一層安全，便利，豊かで質の高い社会を実現するには非常に高度な機能を有する材料が必要である。このような高機能性粉体材料を創出するにおいては，粉体材料の構成単位となる個々の粉体粒子の高機能化あるいは多機能化が必要で，多くの化学組成を合目的的に構造化した複合粒子の設計とその調整法が重要である。とくに，代表的な複合粒子である被覆型複合粒子の調整では，多くの化学成分が粒子表面に適切に分布した粒子構造を精緻に制御することが極めて大切である。

このような複合粒子の開発や設計には経験的・実験的方法に加えて，計算科学を利用した定量性の高い方法が求められている。また，特定の性質を有する微粒子で母粒子表面を被覆するには，その析出機構を十分に理解し，微粒子の析出挙動を任意に制御できるプロセッシング技術の開発が重要である。しかし，この粒子表面における結晶析出機構は大変複雑である。いわゆる不均一結晶核は結晶，溶液，母粒子固体 3 者間の相互作用で，系の自由エネルギーが減少するように発生する。したがって，同じ結晶と母粒子固体表面の組み合わせでもプロセス条件によって 3 者間の相互作用力の釣り合いにより，析出結晶と母粒子固体表面との親和性が決定し，析出結晶形態や被覆状態が多様に変化する。そのため，現在では目的の被覆粒子構造を得るには多くの経験的・実験的試行を要している。これは晶析法を用いた粒子複合法が，原子分子レベルにおける不均一核発生を基本とするビルドアッププロセスであり，その発生機構が十分に理解されていないからである。これを解決するには，原子・分子レベルでの不均一核発生機構を解明し，それに基づく複合化設計と複合化操作法を確立しなければならない。

そこで本論文では，まず分子動力学 (MD) シミュレーション，熱分析，原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた新しい解析方法によって不均一核発生機構の微視的解明を試みた。つづいて，任意の固体表面を微粒子で被覆するための新規親和性評価システムを構築し，それをもとに種々の特性を有する固-液界面を利用した機能性被覆微粒子創製プロセスの開発を行った。

本論文は，第 1 章の序論に始まり，第 2 章から第 4 章では不均一核発生機構に関する基礎的検討を行った。つづいて，第 5 章から第 7 章では，得られた基礎的知見にもとづいて固-液界面を反応場とした機能性複合粒子の調製法を述べた。最後の第 8 章は本論文の総括である。

溶液中での核発生現象を検討するには、過飽和状態にある溶液中の溶質の構造に関する詳しい理解が必要である。そこで、第2章では過飽和溶液中におけるクラスター形成挙動に及ぼす固体表面（基板）特性の影響をMDシミュレーションにより検討した。白金あるいは塩化ナトリウム結晶基板に挟まれた塩化ナトリウム過飽和溶液におけるクラスター形成挙動のMDシミュレーションを行った。基板-溶液界面における溶液構造とクラスター形成について検討した結果、界面に配向した水分子の構造によって界面近傍の誘電率が変化し、それがクラスターの形成に多大な影響を与えることを明らかにした。

つづいて、アルミニウム、ニッケル、銅基板についても検討した。界面における溶液構造を溶質イオンと水の拡散係数ならびに水の配向分布によって評価した。白金、アルミニウム基板においては水分子の配向が強く溶液の拡散は小さい。一方、ニッケル、銅基板において溶質イオンは比較的容易に拡散した。その結果、クラスターの発生数とそのサイズは、白金、アルミニウム基板の方が大きくなった。水分子の配向やクラスター形成に影響を与える因子を特定するため、基板-溶液間の相互作用力を任意に与えた仮想金属を用いて検討した結果、クラスター形成挙動は相互作用力の大きさに無関係であった。このことから、基板の表面構造に起因する水分子との格子整合がクラスター形成に最も重要であると結論した。

クラスター形成に関する微視的知見を与えるシミュレーションでは、その計算サイズの限界から臨界核の形成挙動を検討することはできない。そこで3章では、核発生までの誘導期間における溶質の挙動を示差走査熱量測定装置(DSC)によって測定し、不均一核発生速度式をもとに臨界核の特性値を算出した。このとき、容器壁の影響を考慮できる臨界核特性値の推算法を導出して結晶化物質と固体表面との親和性評価法を提案した。実験では必ず壁が存在するために均一核と不均一核が発生する。そこで、核発生にともなう全自由エネルギー変化を過飽和溶液と固体との接触面積の関数で表現することにより不均一核発生に起因するエネルギー変化を推算可能にした。本推算式の妥当性を実験的に検証し、均一核発生および不均一核発生にともなう自由エネルギー変化を分離解析することにより固体表面と析出結晶物質との親和性の評価を可能にした。

晶析法を用いた粒子複合化プロセスでは、基板（あるいは固体粒子表面）と析出結晶物質との親和性や基板の表面構造が複合化条件の決定に対して非常に重要であり、とくに親和性は結晶粒子を析出させる基板特性で決まる基本因子である。この親和性が不均一核発生と結晶成長に与える影響は、溶液との濡れ性が大きく異なる平滑な基板を用いて検討することができる。

そこで4章では、親水性のマイカと疎水性の高配向性グラファイト（HOPG）基板上における炭酸カルシウムの不均一核発生と結晶成長について検討した。まず、両基板上におけるナノサイズ炭酸カルシウムの不均一核発生と結晶成長過程について、AFMを用いて観察した。基板上に発生したアモルファス炭酸カルシウムの形状は、最終的な結晶形状を決定する。また、炭酸カルシウムの核発生はマイカ基板上の方が容易である。これは基板とアモルファス炭酸カルシウムの接触角測定の結果から、不均一核発生のエネルギー障壁がHOPGに比べて約40倍小さいことに起因する。これら基板の影響を説明できる界面近傍の溶液構造モデルを提案し、水和した陽イオンの吸着層が不均一核発生に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

しかし第2章で示したように、基板-溶液界面近傍における溶液濃度はバルクとは異なるため、バルクの過飽和度のみでは不均一核の発生機構を十分に議論できない。そこで、マイカと HOPG 基板上に発生する炭酸カルシウムの結晶数に及ぼす初期過飽和度の影響について調べ、基板近傍における過飽和度と不均一核の発生期間を検討した。基板-溶液界面への水和したカルシウムイオンの吸着層形成の難易をもとに界面近傍の局所的な過飽和度を推測した。この推測をもとに核発生期間の長さを考えることで、基板上における不均一核の発生を制御できることが分かった。

以上のように不均一核発生の制御因子は、固体表面の原子配列と、溶液中で作用する固体表面と析出結晶間の静電力である。これらの微視的知見を基礎として機能性複合粒子を調製することを試みる。

第5章では、温室効果ガスの削減に有効な軽油代替燃料であるバイオディーゼルの製造に用いる実用触媒として、酸化カルシウム固定化シリカ粒子を調製した。この触媒複合粒子は、炭酸ガス化合法を利用し、触媒前駆体である炭酸カルシウムの微粒子をシリカ担体上に析出させた後、アルゴンガス雰囲気下で焼成することによって得た。複合粒子が高い触媒活性を発現するための粒子構造と生成条件について検討した。

第6章では、エタノール・水混合溶液の組成が、酸化チタンと複合化した銀ナノ粒子の被覆状態に及ぼす影響を調べた。エタノールは還元剤、水はプロトン移動媒体としての役割を担っているため、これらの組成によって銀ナノ粒子の不均一核発生を制御できるはずである。銀ナノ粒子の被覆状態は、色素を分解する光触媒反応の結果に基づいて評価した。固定化される銀ナノ粒子が微細になるほど、励起状態にある酸化チタン表面からの電子放出サイトが増加し、光触媒反応を促進する。また、酸化チタンへの銀イオン吸着量を測定し、固定化された銀ナノ粒子の被覆状態との関連を調べた。さらに、還元温度が銀ナノ粒子の分散状態に及ぼす影響を検討した。

第7章では、水素貯蔵粒子として Ti-Ni 複合粒子を調製した。複合粒子の構造と水素貯蔵特性との関係を調べ、粒子構造に対する一つの設計指針を提案した。複合粒子の構造と水素貯蔵特性との関係を調べるためにメカノケミカル法により複合粒子を調整した。この方法はミリング時間により複合粒子の微構造を連続的に変えることができ、均一な合金相を得るまでの過程における構造変化と水素吸蔵特性を逐次調べることを可能にする。メカノケミカル法で結晶の歪を増加させ、アモルファス構造になる方が吸蔵量増加に有効であった。水素放出温度については、均質な合金化よりも、Ti と Ni を近接させるだけのコーディングの方が有効であることが分かった。その結果をもとにモデル粒子構造を提案した。還元晶析法を用いて提案したモデル粒子を作製し、構造設計指針の実証を行った。

以上のように本論文では、MD シミュレーション、熱分析、AFM を利用して、溶液中に分散した固体粒子表面で起こる不均一核発生について微視的に検討し、いろいろな特性を有する固体表面を微粒子で被覆するための新しい親和性評価システムを構築した。つづいてそれをもとに固-液界面を利用した機能性微粒子を調製するプロセスを開発した。