

氏名	鈴木 清
学位(専攻分野)	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	論エネ博第4号
学位授与の日付	平成11年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	Control of Particle Size through Understanding of Mechanism of Particle Formation and Growth in Microemulsions (マイクロエマルジョンにおける粒子生成成長機構の理解を通しての粒子径制御)
	(主査)
論文調査委員	教授 原田 誠 教授 尾形幸生 教授 片桐 晃

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、マイクロエマルジョンという特殊反応場を用いて超粒子を調製するさいの粒子生成・成長過程ならびに粒子径とその分布の制御法に関する研究結果をまとめたもので、7章からなる。

第1章は序論である。水相および油相で形成されるマイクロエマルジョン（それぞれO/WおよびW/Oマイクロエマルジョンという）における超微粒子調製に関する既往の研究を概観し、粒子径とその分布の制御法の重要性を指摘して、本論文の目的について述べている。

第2, 3章では、O/Wマイクロエマルジョンにおけるポリスチレン微粒子を対象にして、粒子径とその分布を予測するモデルを提案し、これを実験結果と照合している。第2章では、マイクロエマルジョンが多数のミセルから構成されるという特徴を考慮し、次の前提で粒子形成のモデルを構成した。1) 水連続相で発生したラジカルが、スチレンを可溶化したミセルに浸入し、重合を開始させ、活性のあるポリスチレン微粒子を形成させる。2) ポリマーラジカルは連鎖移動によって低分子量ラジカルに転化され、これが粒子外へ脱出することによって、粒子の成長が止まる。このモデルに基づき、重合速度、重合度分布、生成粒子数、平均粒子径を予測する式を導出して、これと実験結果とを照合して、モデルの妥当性を検証し、生成粒子数と粒子径の予測を可能とした。

第3章では、前章で用いた前提の下で、粒子径分布を予測する式を導出し、この式により実験結果が説明できることを示した。また、連鎖移動剤である四塩化炭素を前章の系に添加し、その効果を実験的に明らかにした。前章で設定した前提の妥当性を再確認して、連鎖移動剤を用いることにより、生成した粒子の数と粒子径を制御できることを示している。

第4-6章では、W/Oマイクロエマルジョンを用いて硫化カドミウム半導体超微粒子を調製する系を取り上げ、マイクロエマルジョン中の逆ミセルにおける粒子成長過程と粒子径、粒子径分布の制御法について論究している。第4章では、汎用の界面活性剤を選択し、この系における微粒子成長が逆ミセル中の微粒子間の衝突、融合によって進行すること、逆ミセルはある臨界の粒子径以上で粒子間融合を抑制する効果をもつこと、この臨界粒子径と逆ミセル径との関連などを実験的に明らかにしている。さらに、粒子成長抑制過程を考慮にいて、粒子径分布の時間変化を予測するモデルを提案し、このモデルを用いて、実測された最大粒子径の時間変化が良く説明できることを示している。

第5章では、より鋭い粒子径分布をもつ硫化カドミウム超微粒子の新しい調製法を提案している。界面活性剤ジ2エチルヘキシルリン酸をそのカドミウム塩(SDOLP)に変化させると、カドミウム会合数が比較的揃った逆ミセルが形成されることを先ず明らかにした。これを硫化水素で硫化カドミウムに転換すると、より鋭い粒子径分布をもつ超微粒子が調製できることを実証した。その理由として、SDOLPが粒子融合成長をある限界径以上で著しく抑制すること、ならびにミセルを構成するカドミウムイオン会合数が比較的揃っていることをあげている。

第6章では、実用的な観点から、前章の研究を展開させた結果を述べている。SDOLPミセルを用いた超微粒子濃厚分散

系の調製法やドデカンチオールを用いて超微粒子を溶液から析出させる方法を新たに提案し、これらの有用性を実験的に確かめている。

第7章は結論であり、O/Wマイクロエマルジョン系における有機高分子超微粒子の生成過程とW/Oマイクロエマルジョンによる硫化カドミウム超微粒子のそれとの相違点をまとめ、粒子制御の考え方を総括している。

論文審査の結果の要旨

ナノメータスケールの超微粒子は、エネルギー変換など、種々の機能をもつ材料を構成するための素材として重要である。本論文は、マイクロエマルジョンにおいて生成する有機高分子・無機半導体超微粒子の生成・成長機構、ならびに微粒子の径とその分布を制御する方法にかかわる研究の成果をまとめたもので、得られた主な成果は以下のようである。

1) マイクロエマルジョンを用いて、数10nmのポリスチレン微粒子を調製し、この粒子がミセルを核として生成・成長すること、粒子成長はポリマー中のラジカルが連鎖移動によって粒子から脱出するまで継続することを理論と実験から明らかにした。

2) 上記成果を基にして、ポリスチレン超微粒子の粒子径とその分布を予測するためのモデルを提案し、これが実験結果を良く説明することを示した。また、生成粒子径は連鎖移動剤を系に添加することにより制御できることを理論と実験両面から証明した。

3) マイクロエマルジョンにおける逆ミセルを用いて、量子サイズ効果を示す硫化カドミウム微粒子が調製できるが、この粒子の成長は粒子間の衝突、融合によること、ならびに、ミセルはある大きさ以上の粒子の成長を抑制することを明らかにして、粒子径とその分布の時間発展を記述するモデルを提案した。これを基にして、単分散性超微粒子を得るためのマイクロエマルジョン系の構成法を考案した。

4) 実用的な観点から、粒径の揃った硫化カドミウム超微粒子濃厚分散系の調製法、ならびに、溶液から量子サイズ効果をもつ微粒子を析出させる方法を新たに提案し、その有用性を実験によって確かめた。

以上要するに、本論文は、機能物質材料の素材となる有機・無機超微粒子の生成・成長過程を明らかとし、それに基づいて超微粒子の粒径とその分布を制御する方法を提案したもので、エネルギー物質科学の展開に大きく寄与する。よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成11年1月25日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果、合格と認めた。