

論文内容要旨 (和文)

平成 16 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学 専攻 物質設計工学 講座

学生番号 04522214

氏名 張 延林



論文題目 ゲル中での反応拡散による多成分系粒子の構造・構造分布の制御

粒子内に微細構造を有する機能性微粒子は、溶液中の化学反応を利用して得ることが多い。そのような微粒子を作製するためには、通常、二つ以上のプロセスの組み合わせが必要であり、さらに、逆ミセルやミセルを利用するなど、反応媒体自身が非一様な構造を持った系で作られることが多い。それらの化学プロセスは、微粒子を合成する有効な方法であるが、有機溶媒や界面活性剤の使用やプロセスの複雑化などの問題が存在するため、これら以外の方法で、構造型微粒子を作製する単純な化学プロセスについて研究することは重要であると考えられる。一方、ゲル中では、反応拡散機構を利用して、複雑な微細構造をもつ微粒子を自発的に形成させることができるが、成長した微粒子の形態と構造は、多様かつ複雑であり、また、粒子成長の経時変化といった動的特性や粒子構造への拡散流束の影響については、十分研究がなされておらず、Oscillatory Zoning 現象を始めとしたゲル中での構造形成現象については、未だに不明な点が多い。

本論文は、非平衡下での特徴的な構造形成現象を粒子工学へ応用することを目的として、反応拡散系の非線形ダイナミクスに基づくパターン形成を利用して、物理的・化学的に秩序だった微細構造を有する微粒子を、界面活性剤等を用いない1段階の水系プロセスで実現するための基礎研究を行った。論文では、ゲル中での電解質の拡散と反応で形成される微粒子中の化学組成の秩序分布構造の形成 Oscillatory Zoning に着目し、そのような現象が発生する機構について、これまで余り注目されてこなかったゲルの性質が果たす役割について特に重点的に研究を行った。

第1章では、化学的・物理的に非一様な組成分布を有する構造型微粒子の作製方法を紹介するとともに、反応拡散系を利用して周期的な構造 (Oscillatory Zoning) を有する粒子が自発形成される現象についての既往の研究を総括し、それらに立脚して、本研究の着想の経緯と目的について述べた。

第2章では、ゲル中での反応拡散機構による粒子成長の特徴および Oscillatory Zoning 現象についての基礎的な知見を得るため、ゼラチン中で単方向拡散実験と対向拡散実験を行って、形成した BaSO_4 、 SrSO_4 及び $(\text{Ba}, \text{Sr}) \text{SO}_4$ 粒子構造の経時変化を検討し、ゲル中で Oscillatory Zoning 構造を有する $(\text{Ba}, \text{Sr}) \text{SO}_4$ 粒子が自発的に成長できる条件を明らかとし、また、同一の実験でもゲル内部に多様な粒子が形成されるという事実を明らかとした。その構造分布の規則性を見出し、それが形成される機構について、さらに、周期的な組成分布を有する構造型粒子の形成原因について考察した。

第3章では、ゼラチンゲルの性質は、ゲル中で成長した $(\text{Ba}, \text{Sr}) \text{SO}_4$ 粒子の形態と構造にどのように影響を与えるのかを検討し、粒子の形態と構造は、ゼラチンの濃度とゲル化時間によって大きく影響を受けることを明らかとした。この結果は、それらの因子が、カチオンの拡散速度に影響を与え、 $(\text{Ba}, \text{Sr}) \text{SO}_4$ 粒子の構造形成に大きな影響を与えると考えることで理解が可能であった。さらに、本章では、形成した粒子の形態と構造は、反応（拡散）時間によって大幅に変化することを明らかとした。

第4章では、寒天および寒天/ゼラチン混合ゲル中を、電解質が対向拡散して形成される構造型粒子の構造分布の特徴について検討した。ゼラチンと寒天のような単一成分のゲル中では、粒子がゲル内の広い位置に分布して形成され、形成した構造型微粒子の形態と構造は、広範な多様性を有することがわかった。一方、混合ゲル中では、比較的分布の少ない構造型微粒子を合成することができた。これは、ゲルの混合比率が、2種類のカチオンの相対的な拡散速度と、生成した微粒子の溶解性を制御する結果であるとして説明できた。この結果は、ゲル内において、粒子を分別製造する一位置によって異なった構造のものを作り分ける—システムと、比較的単一構造に近い粒子を得るシステムを、どのようにデザインすればよいか、についての基礎的な知見を与えている。

第5章は第1章から第4章までの総括となっている。

論文内容要旨 (英文)

平成 16 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学 専攻 物質設計工学 講座

学生番号 04522214

氏 名 張 延林



論文題目 **Control of Physical and Chemical Structures of
Multi-component Particles by Reaction-Diffusion Kinetics in Gel**

This thesis deals with the particle formation with the reaction-diffusion kinetics in gel. Then, particles with well-controlled microstructure and chemical zoning were obtained spontaneously in the absence of organic nor surface active compounds. Thus, this work includes a significant implication of a novel chemical process which was able to produce a wide variety of physical and/or chemical structures in particles. Although it has been known that such particles are formed by the reaction-diffusion kinetics in gel, the reproducibility of the fine structures was not enough. This thesis elucidates the physicochemical reason of the issue to give a complete reproducibility of the fine structures in particles. First of all, it is pointed out that a small variation of physicochemical properties of the gel can give a drastic change in the particles structures. This small variation was introduced by the change in the time while the gel is kept under room temperature without the chemical reaction and also in the concentration of gelatin. At the second, the particles structures strongly depended on the location in the gel column. This distribution can be controlled by the diffusion rates of the cations. Finally, the particle structure qualitatively changes with increasing the diffusion time. This time-dependency is beyond the expectation based on particle growth experiments in a liquid medium. This thesis pointed out the significance of the above three points which were the reasons why the experimental reproducibility was not enough. This work includes useful information how to design structured particles in a single process without toxic materials, and also proposes a method for obtaining different structures in a different position with a controlled manner.

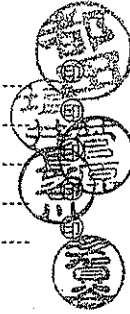
学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 19 年 2 月 19 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 山形大学 教授 都田昌之
副査 同志社大学 助教授 塩井章久
副査 山形大学 教授 菅原陸郎
副査 山形大学 教授 長谷川政裕
副査 山形大学 教授 多賀谷英幸



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

- 論文申請者
専攻名 物質生産工学 専攻
氏名 張 延 林
- 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)
ゲル中での反応拡散による多成分系粒子の構造・構造分布の制御
- 学位論文公聴会
開催日 平成 19 年 2 月 5 日
場 所 ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 3階 泰ホール
- 審査年月日
論文審査 平成 19 年 1 月 24 日 ~ 平成 19 年 2 月 2 日
最終試験 平成 19 年 2 月 5 日 ~ 平成 19 年 2 月 19 日
- 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)
(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格
- 学位論文の審査結果の要旨 (1,200 字程度)
別紙のとおり
- 最終試験の結果の要旨
別紙のとおり

専攻名	物質生産工学	氏名	張延林
学位論文の審査結果の要旨			
<p>粒子内に微細構造をもつ機能性微粒子は溶液中の化学反応を利用して得ることが多い。そのような微粒子を作製するには、二つ以上のプロセスの組み合わせが必要である。その化学プロセスは微粒子を合成する有効な方法であるが有機溶媒や界面活性剤の使用やプロセスの複雑化などの問題が存在する。一方、ゲル中では反応拡散原理を利用し、複雑な微細構造をもつ微粒子を自発的に形成させることができる。しかし、成長した微粒子の形態と構造は多様かつ複雑であり、Oscillatory Zoning 現象を始めとするゲル中での構造形成現象については、未だ不明な点も多い。本論文は、非平衡下での特徴的な構造形成現象を粒子工学へ応用することを目的とし、反応拡散系の非線形ダイナミクスに基づくパターン形成を利用して物理的・化学的に秩序だった微細構造をもつ微粒子を界面活性剤等により1段階の水系プロセスで実現するための基礎研究に関するものである。論文ではゲル中の電解質の反応と拡散で形成される微粒子中の化学組成の秩序分布構造 (Oscillatory Zoning) に着目しつつ、その現象が発生する機構や形成される粒子構造の特徴について、ゲル中の反応拡散過程を利用した構造型粒子形成プロセスの可能性について検討を行っている。</p>			
<p>第1章では、化学的・物理的に非一様な組成分布をもつ構造型微粒子の作製方法を紹介するとともに、反応拡散系を利用した周期的な構造 (Oscillatory Zoning) をもった粒子の自発形成に関する既往の研究を紹介し、本研究を着想した経緯と本研究の目的を述べている。</p>			
<p>第2章では、ゲル中での反応拡散機構による粒子成長の特徴および Oscillatory Zoning 現象の基礎的な知見を得るためゼラチン中で単方向拡散実験と対向拡散実験を行い、粒子構造の経時変化の特徴について検討を行っている。また、ゲル中で Oscillatory Zoning 構造をもつ粒子が自発的に成長できる条件と、同一の実験でもゲル内部に多様な粒子が形成されることを明らかにしている。さらに、粒子構造分布の規則性を見出し、それが形成される機構と周期的な組成分布をもつ構造型粒子の形成原因について詳細に考察を行っている。</p>			
<p>第3章では、ラチンゲルの性質がゲル中で成長する粒子の形態と構造にどのように影響を与えるかを検討している。構造型微粒子の形成を電解質の拡散速度、イオンの過飽和臨界値、溶解度の観点から考察を行っている。粒子の形態と構造がゼラチンの濃度とゲル化時間によって、影響を受けることを明らかにすると共に、形成した粒子の形態と構造が反応時間によって大幅に変化することも見出している。</p>			
<p>第4章では、寒天および寒天/ゼラチン混合ゲル中を電解質が対向拡散して形成される構造型粒子の構造分布の特徴について検討している。単一成分のゲル中では粒子がゲル内の広い位置に分布して形成され、形成された構造型微粒子の形態と構造が多様性を有することを明らかにした。一方、混合ゲル中では比較的分布の少ない構造型微粒子を合成することができることを見出している。これはゲルの混合比率がカチオンの相対的な拡散速度と生成した微粒子の溶解性を制御した結果であると説明している。</p>			
<p>第5章では、得られた知見に基づき、ゲル中での反応拡散による多成分系粒子の構造・構造分布の制御方法について新たな提案を行っている。</p>			
<p>最終章は、本論文の総括であり、本論文で得られた知見をまとめて示している。</p>			
<p>以上の研究成果は、既に2編の英文論文、また、3編の和文論文として専門ジャーナルに掲載されている。さらに、2回の国際会議において研究成果の発表を行っている。以上の通り、本論文は、学術的、工学的に価値ある知見を数多く含んでおり、博士学位論文として十分なものと認め合格と判定するものである。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>本学で定めた規定に従い、最終試験を口頭により本論文及びこれに関連する分野に対して行った。本申請者は十分な基礎学力を有し、また、未解決の研究課題に対して独自の視点から実験計画を立て、実験データを集積し考察を加え、問題を解決する力や洞察力を有すると審査委員一同が認めた。これより博士(工学)の学位授与に関する最終試験に合格であると判定した。</p>			