

学位論文の内容の要約

氏名	鈴木 春香
学位の種類	博士 (工学)
学府又は研究科・専攻	大学院工学府 応用化学専攻
指導を受けた大学	東京農工大学
学位論文題目	Proposal of Method for Production of Uniform Crystalline Particles by Analyzing Crystallization Phenomena at the Template Interface (鋳型界面での結晶化現象の解析による均一な品質の結晶粒子群製造法の提案)

【論文の内容の要約】

本論文は 5 つの章から構成される。第一章では、晶析操作の現状から課題点を指摘し、既往研究を調査した上で、本論文の目的を設定した。晶析操作で結晶粒子群を取り扱うとき、粒径分布や形態や多形などの結晶品質について困ることがあると報告されている。その原因を考えると、粒径分布が広いことや、異なる形態または多形が混合物として析出することが問題であると判断できる。これらの問題の本質は、結晶粒子群が不均一であることだと考えた。結晶粒子群が不均一であることは、個別の結晶の核化時間が異なることを意味する。そこで核化時間が異なると品質が変化するか否かに着目して、既往研究を調査した。結果、個別の結晶の核化時間は品質に影響を与えることが推測された。従って、品質の均一性に影響を与えているのは核化時間の均一性だと考えた。核化時間の均一性を表現するために、最初の結晶が生まれてから、合計結晶個数が一定になるまでの時間幅を“核化ピリオド”と定義した。そして核化時間の均一性の良し悪し、すなわち核化ピリオドの長さが、品質の均一性に影響を与えていると考えた。従来法では、核化ピリオドの開始時間は変動し、なおかつ核化ピリオドは長い。その結果として、不均一な品質になると考えた。仮に、核化ピリオドの開始時間は変動したとしても、短い核化ピリオドを実現できれば、均一な品質の結晶粒子群を得られる可能性がある。核化に関する既往研究を調査した結果、鋳型界面を使った晶析操作では粒径が揃った結晶粒子群が観察されていた。従って鋳型界面での結晶化現象には、均一な品質を実現できるメカニズムが存在することが示唆された。また、鋳型界面を作製する操作は核化トリガーとして機能することが報告されていたため、これを利用することで、核化ピリオドの開始時間が変動する問題は解決できると考えた。そこで本論文は、鋳型界面での結晶化現象を解析することで、均一な品質の結晶粒子群製造のために短い核化ピリオドを実現する手法を提案することを目的とした。

第二章では鋳型界面上での結晶粒子群の成長の様子を観察した。静置した鋳型界面に析

出した結晶粒子群は等間隔に並んでいることが明らかになり、結晶間に相互作用が存在することが示唆された。また結晶粒子群の一部を動かす操作を行っても、結晶間に新たな結晶は生成されなかったことから、結晶間には核化に対して排他的な領域が存在することが示唆された。一般的に溶液に対して刺激を与えると核化が促進されることが知られているが、鑄型界面を振動させる刺激を与えても、結晶個数は劇的には増加しなかった。これより結晶間が排他的であることがより確証的になった。従って結晶間に何かの力が存在すると考え、この力を **Repulsive force** と名付けた。新たな核化に対して **Repulsive force** が影響していると推測された。

第三章では鑄型界面での結晶粒子群の粒径が均一である理由を推測することを試みた。鑄型界面での結晶化現象を経時的に観察した。その結果、結晶粒子群が広がるように動くことが新たに観察された。そこで二章の結論を考慮して、結晶間は排他的で、結晶が広がっている間に余剰な核化が起こらないという仮説をたてた。仮説が正しければ、結晶間距離は時間が経つにつれて単調に増加すると予想される。結晶間距離分布の経時変化を求めた結果、予想通り、時間が経つにつれて分布は長距離側にシフトした。従って、結晶間では余剰な核化が起きていないことが明らかになった。

第四章では形態が均一である理由を推測することを目的とした。これまでの実験結果から、形態は時間が経つにつれて変化することが観察されていた。まずはそれを評価するために、個別の結晶について、2つの結晶学的な軸方向の長さをそれぞれ測定し、整理した。結果、時間経過に伴い優先的に成長する軸方向が変化することがわかった。次に形態が決まるメカニズムを推測するために、形態を決める因子であると知られている、成長速度比を算出した。そして、二章と三章で存在が示唆されていた **Repulsive force** が、成長速度比に影響を与える可能性があるかと予想した。そこで **Repulsive force** の強さを表す指標として、粒径基準の結晶間の隙間を求めた。粒径基準の隙間と成長速度比の関係を求めた結果、それらの間には相関関係があることが明らかになった。従って、成長速度比は結晶成長時の粒径基準の隙間で決まることが示唆された。これより形態が均一である理由は、成長中に経験する粒径基準の隙間が、どの結晶でも均一であるためだと考えられた。仮に核化ピリオドが長い場合は、粒径基準の隙間は均一にならないはずである。従って、均一な形態が得られる鑄型界面では核化ピリオドが極めて短いことが推測され、その理由は **Repulsive force** が働いているおかげであると推測された。

第五章では、各章の結論から導かれる一般的結論を述べた。鑄型界面での結晶化現象を解析した結果、余剰な核化が起こらないこと、結晶粒子群の特異な広がり、粒径基準の隙間と形態の相関関係のような、特異な現象が起きていることがわかった。そして短い核化ピリオドを達成するために、余剰な核化が発生しないという特異な現象を利用できることが明らかになった。特異な現象が起こるメカニズムは、**Repulsive force** の存在によって説明できた。従って、短い核化ピリオドを実現できるような新たな晶析法に、**Repulsive force** の応用は充分期待できると提案できた。