

学位論文の要旨

氏名	Brian John Sarno
学位論文題目	混合粉体中の化学成分別粒径計測にも適用可能な赤外全反射吸収法と沈降現象を利用する新規な粒径計測法の開発

本論文は、粒子の沈降現象とIR-ATR法を用いた粒度測定の新しい手法の開発について述べたものである。本法は、化学的種類の異なる粒子が混合した場合にも適用されることが最大の特徴である。実験的手法を確立し、計測理論を構築して粒度分布を求める具体的手順まで確立して、市販の粒子を用いることで計測可能性を示した。

第1章は序論である。

粒径の測定は、コロイドプロセスやメディカルなどの科学研究と産業の様々な分野で行われている。一般的に、粒径は沈降、光散乱や回折、電子顕微鏡などで測定され、いくつかの利点を持っていますが、また、いくつかの欠点も持っています。ここでは粒度測定のための新しい方法として、IR-ATR法と沈降現象を利用する手法が提案されている。前者は粒子検出のために使用され、後者は、サイズ測定のために使用されます。沈降現象を使用してサイズの測定方法は、伝統的なもののひとつですが、IR-ATR法との組み合わせることで、サイズ分布解析のための高い能力を生成します。

第2章は実験手法に関してである。

私たちの新たな手法では、市販の $\Phi 0.8$ 、 $\Phi 1.5$ 、 $\Phi 5.0 \mu\text{m}$ の SiO_2 粒子、 $\Phi 1.0 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 および $\Phi 3.0 \mu\text{m}$ の SiC 粒子をそのモデル実験に主に用いた。 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SiC 粒子の懸濁液の分散媒としては、 NaOH 水溶液を用いた。 SiO_2 粒子の懸濁液を ZnSe プリズムの表面に設置された試料セル内に入れ、赤外分光計（パーキンエルマー、スペクトラムワン）に設定された反射装置（VEE MAX II）に置いた。IRスペクトルを分析して、確立した理論を用いてデータを解析した。画像解析（SEMおよび光学）も、本法との比較のために使用した。

第3章は計測理論についてである。

試料セル中に粒子の懸濁液を均一に分散させ静置して、自由に沈降させることをモデル化して計測理論を確立した。透過率によって得られたIR-ATRの吸収は、試料セル中の粒子がエバネッセント波から受けとるエネルギーに線形である。サイズ分布 $F(r_0)$ を持つサンプル粒子のための最終的に得られる式は

$$P_t(t, F) = \int F(r_0) P_r(t, r_0) dr_0, \quad 0 \leq t; \quad \int F(r_0) dr_0 = 1.$$

である。

第4章は本法との比較としてのSEMによる粒径測定についてである。

市販 $\Phi 0.8$ 、 $\Phi 1.5$ 、 $\Phi 5.0 \mu\text{m}$ の SiO_2 の試料のSEM画像解析は、平均で約0.6、1.3、4.0 μm であった。 $\Phi 3.0 \mu\text{m}$ SiC粒子は1.7 μm 、 $\Phi 1.0 \mu\text{m}$ Al_2O_3 粒子は0.6 μm であった。

第5章は狭分散、広分散粒子系について、また化学的に異なる種類の粒子を混合した系のモデル実験についてである。

各 SiO_2 粒子 ($\Phi 0.8$ 、 $\Phi 1.5$ と $\Phi 5.0 \mu\text{m}$) は、 $\Phi 1.0 \mu\text{m}$ Al_2O_3 、 $\Phi 3.0 \mu\text{m}$ SiCについて調べた。それぞれ粒径に依存して異なる時間依存性を示した。広分散系では、各コンポーネント量はフィッティング技術を使用して実験誤差の範囲内で決定された。化学的に異なる種類の粒子を混合した系では、この新しい手法を用いて定量的に分析することができた。

第6章は結論である。

IR-ATRの強度は狭分散粒子を用いた実験にて、理論的予想と同じ時間依存性を示し、本手法が適用可能であることを示した。計測理論を構築して解析法まで確立した。これを狭分散系、広分散系の混合粒子に適用して粒度分布を求めた。また、化学的に異なる種類の粒子を混合した系で、この新しい手法を用いて定量的に分析することができた。このように開発した手法が有用であることを実証した。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第 375 号	氏 名	Brian John Sarno
審査委員	主 査	吉留 俊史	
	副 査	肥後 盛秀	大木 章
<p style="text-align: center;">学位論文題目</p> <p style="text-align: center;">Development of New Method to Measure Particle Size Using Infrared Attenuated-Total-Reflection Combined with Sedimentation Phenomena Applicable for Size Measurement of Each Species in Chemically-Different Kinds of Particles (混合粉体中の化学成分別粒径計測にも適用可能な赤外全反射吸収法と沈降現象を利用する新規な粒径計測法の開発)</p> <p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、粒子の沈降現象とIR-ATR法を用いた粒度分布の新しい測定手法の開発について述べたものである。本法は、化学的種類の異なる粒子が混合した場合にも適用されることを最大の特徴とする。実験手法を確立し、計測理論を構築して粒度分布を求める具体的解析手順まで確立して、市販の粒子を用いることで計測可能性を示した。</p> <p>第1章は序論である。粒径測定はコロイドプロセスやメディカルなど、科学研究や産業界の様々な分野で行われている。一般的に粒径は沈降法、光散乱・回折法、電子顕微鏡法などで測定されるが、これらは混合粉体の粒径を化学成分別に求めるには困難である。IR-ATR法と沈降現象を利用する本手法はこれを容易に可能とする新規な粒度分布計測法である。</p> <p>第2章は実験手法に関してである。モデル実験のために、市販の$\Phi 0.8$、$\Phi 1.5$、$\Phi 5.0 \mu\text{m}$のSiO_2粒子、$\Phi 1.0 \mu\text{m}$のAl_2O_3および$\Phi 3.0 \mu\text{m}$のSiC粒子が主に用いられた。NaOH水溶液を分散媒とするSiO_2、Al_2O_3、SiC粒子の懸濁液をZnSeプリズムの表面に設置された試料セル内に入れ、赤外分光計でIR-ATRスペクトルを測定して、確立した理論を用いて解析した。画像解析（SEMおよび光学）も、本法との比較のために使用した。</p> <p>第3章は計測理論についてである。試料セル中に均一に分散した懸濁液中の粒子が自由に沈降する現象をモデル化し、またIR-ATRの信号は試料セル中の粒子がエバネッセント波から受けとるエネルギーに線形であることを用いて計測理論を確立した。</p> <p>第4章は本法との比較のための既存のSEMによる粒度分布測定についてである。市販$\Phi 0.8$、$\Phi 1.5$、$\Phi 5.0 \mu\text{m}$のSiO_2の試料のSEM画像解析は、平均で約0.6、1.3、4.0 μmであった。$\Phi 3.0 \mu\text{m}$ SiC粒子は1.7 μm、$\Phi 1.0 \mu\text{m}$ Al_2O_3粒子は0.6 μmであった。これらを真の粒度分布として位置づけた。</p> <p>第5章は狭分散、広分散粒子系について、また化学的に異なる種類の粒子を混合した系のモデル実験についてである。狭分散SiO_2粒子（約$\Phi 0.8$、$\Phi 1.5$、$\Phi 5.0 \mu\text{m}$）、約$\Phi 1.0 \mu\text{m}$ Al_2O_3、約$\Phi 3.0 \mu\text{m}$ SiCのIR-ATR信号の時間依存性は理論からの予測と良く一致した。計測理論を用いて解析した結果、粒度分布はSEMの結果と一致した。化学的に異なる種類の粒子を混合した系でも、本法によりその粒度分布を種類毎に求められた。これより本法が実試料にも応用可能であることが実験的に示唆された。</p> <p>第6章は総括、結論及びさらなる研究の発展を示している。</p> <p>以上本論文は混合粉体中の化学成分別粒径計測にも適用可能な赤外全反射吸収法と沈降現象を利用する新規な粒径計測法の開発に関する研究でその基礎的計測理論の構築とそれに基づくモデル実験を行い、粒度分布計測法としての応用可能性を示した。これは混合粉体中の化学成分別粒径計測にも適用可能という点および赤外分光法の新規な応用を開いたという点で粒径計測分野への大きな貢献である。</p> <p>よって、審査委員会は博士（工学）の学位論文として合格と判定する。</p>			

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第 375 号	氏 名	Brian John Sarno
審査委員	主 査	吉 留 俊 史	
	副 査	肥 後 盛 秀	大 木 章

平成25年2月7日に開催された論文発表会において、3名の審査委員を含む24名の参加者に対して、本研究について約40分間にわたり一連の発表説明があった後、約20分間にわたり6件の質疑応答が行われた。以下にその主な内容を記す。

質問1. 粉体の分散液から作成する粒子層のSEMを測定するのに用いた基板は何か？粒子の凝集などは無いのか？

回答 基板としては導電性のものが理想である。指摘のとおり粒子の凝集が起り、粒度分布を求める際に誤差をもたらすので、できるだけ分散した単粒子層になるよう希薄な分散液を作成して何回も試みた。

質問2. 基板上に形成した粒子層の写真やSEMでの粒径解析に用いたImage Jソフトウェアの信頼性はどのように考えるか？

回答 粒度分布を画像から手計算で求めることも行ったが、ほぼ同様な結果が得られたので、信頼性は高いと考える。

質問3. 混合粉体の測定において、各成分の吸収バンドが重なっている場合はどれほど対応できると考えるか？

回答 近年では2次元相関分光法などの計算化学の手法が発達しており、これを用いるとほぼ重なったバンドにも対応できると考えている。

質問4. 粉体試料の分散媒として、なぜpH9の水を用いるのか？

回答 粒子を良く分散させるためである。より高いpHが望ましいが、これ以上のpHではプリズムとして使用しているZnSeが侵されてしまう。

質問5. なぜSiCは凝集しないのか？表面が変化しているのではないか？

回答 その可能性があると考えている。

質問6. 本手法の重要な特徴の一つが混合粉体でも分離操作なしで成分別に粒度分布を求められることと述べているが、その混合粉体の実際の例、あるいは応用例にはどのようなものがあるのか？

回答 セラミクス合成のためのコロイドプロセス分野や化粧品分野などがある。

発表はその構成、計測理論、実験手法、および結果の質・量、考察の適正において優れており、質疑に対する回答は的確であった。よって審査委員会は博士（工学）の学位を与えるのに十分な学力と見識を有していると判定した。