

氏 名（本籍）	せき ね とも み 關 根 朝 美（東京 都）
学 位 の 種 類	博 士（理 学）
学 位 記 番 号	博 甲 第 3387 号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化学研究科
学 位 論 文 題 目	<b>Studies on Intraparticle Mass Transfer in Silica Gel Using Single-Microparticle Injection and Microabsorption Methods</b> (単一微粒子計測法によるシリカゲル微粒子内物質移動過程の研究)
主 査	筑波大学教授 工学博士 細 見 彰
副 査	筑波大学教授 理学博士 池 田 龍 一
副 査	筑波大学教授 Ph. D. 山 本 泰 彦
副 査	筑波大学助教授 工学博士 中 谷 清 治

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

多孔質性の微粒子は分離材料や触媒材料等として用いられ、微粒子表面やナノメートルサイズの細孔中における吸脱着や拡散、化学反応過程等を明らかにすることは極めて重要である。従来の研究は多数粒子を用いた間接的な方法のため得られる情報が平均値であり、さらに、微粒子細孔内における物質移動過程を速度論的に測定する際、微粒子サイズ分布に依存する溶液バルク相から微粒子表面への物質移動の制御が難しく解析は困難であった。本研究では溶液中に単一の微粒子のみ添加し、この粒子の顕微吸収測定が可能な新しい手法を開発した。この手法を用いて色素が単一シリカゲル微粒子に収着／脱着する過程を測定し、微粒子内物質移動過程の詳細な解析を行った。

光学顕微鏡に先端径が $\sim 100 \mu\text{m}$ のマикроキャピラリーを接続したマニピュレーション-インジェクションシステムにより単一微粒子を溶液中にインジェクションし、白色光をプローブ光として用いマルチチャンネル光検出器により微粒子中の溶質の吸収スペクトルが測定できる新規計測手法（マクロキャピラリー操作-顕微吸光法）を開発した。この手法により、溶液バルク相から微粒子表面への物質移動を制御し、単一微粒子ごとに溶質が収着する過程の観測が可能となった。また、収着平衡に達した微粒子をマクロキャピラリー操作法で取り出して溶質を含まない溶液にインジェクションすることで脱着する過程も観測でき、微粒子細孔内物質移動過程の直接計測に初めて成功した。シリカゲル微粒子細孔内におけるローダミン 6G の収着、脱着過程はともに微粒子内拡散モデルにより解析可能であり、得られた拡散係数は同程度であった。この結果はこの溶質が可逆的に収着／脱着していることを示している。しかし、メチレンブルーの場合、収着実験から得られた拡散係数よりも、脱着実験から得られたものは小さく、不可逆となった。固／液界面における遅い脱着と細孔内拡散を組み合わせたモデルを提案し詳細な議論を行った。

マクロキャピラリー操作-顕微吸光法を用いて、ポア拡散-表面拡散モデルにより理論的に予想されている吸着係数と拡散係数を、ローダミン 6G / シリカゲル系で pH とイオン強度を変化させることでこれらの係数の関係を明らかにした。この系では細孔壁における拡散（表面拡散）の寄与は全くなく、細孔内溶液中の拡散（ポア拡散）のみで解析できることを示した。また、シリカゲルの細孔サイズを変化させて、溶質

サイズとの関係を調べたところ、収着／脱着過程が可逆なローダミン 6G では、屈曲した細孔内壁の立体障害を感じながらポア拡散する理論式で解析できたが、収着／脱着過程が不可逆なメチレンブルー等ではこのモデルで解析できないことがわかった。ポア拡散－表面拡散モデルの適用限界と遅い脱着を考慮した新しいモデルの必要性を明らかにした。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は、綿密な研究計画の立案と注意深い実験の結果成し遂げられており、単一微粒子を操作し計測する手法（マイクロキャピラリー操作－顕微吸光法）を開発して、多孔質性の微粒子細孔内の物質移動に関する研究をシリカゲルを用いて展開した。この手法は、溶液中に単一の微粒子のみを添加してこの微粒子の吸光分析が可能であり、従来にない新規計測手法である。単一微粒子系にすると溶液バルク相から微粒子表面への物質移動が定常的な球拡散で速くなるため微粒子細孔内でのプロセスのみに注目できるようになり、溶質が微粒子に収着／脱着する過程を速度論的に初めて解析できるようになったことは高く評価される。微粒子の細孔内物質移動は、理論的にはポア拡散－表面拡散モデルが提案されているが実験的に明らかにされていなかった。本研究ではこのモデルに基づいて吸着係数と拡散係数の関係を実験的に初めて明らかにしている。また、収着／脱着過程の可逆性から、ポア拡散－表面拡散モデルの適用限界を明らかにしたことは研究として価値がある。クロマトグラフィーや触媒系、環境土壌系等における物質輸送過程を解明する上で、本アプローチと得られた結果は非常に有用であり、分析化学やコロイド・界面化学分野の研究に大きく貢献した。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。