

審査の結果の要旨

氏名 二階堂文也

「内部水酸基の酸解離を考慮したシリカの溶解ダイナミクス」と題した本論文は、水中におけるシリカの溶解ダイナミクスについての研究結果をまとめたものであり、全4章から構成される。内部シラノール基の酸解離を考慮したシリカ溶解の数理モデルをベースに実験データを吟味し、モデルと実験の両面からシリカの溶解ダイナミクスについて議論している。

第1章では研究背景を述べている。塗布・乾燥による粒子集合体の構造制御は産業的に重要であり、水中にシリカ粒子が分散した系をモデルとして様々な研究がなされてきたことを述べている。既往の研究でシリカ粒子にはマイクロ孔が存在しているのではないかと、あるいは、シリカ表面には **gel layer** (三次元網目状ポリケイ酸) が存在しているのではないかと提唱されてきたが、そのようなマイクロ構造を考慮したシリカ溶解の数理モデルは確立されていないことが、本研究の動機であると説明している。

第2章では、内部シラノール基の酸解離を考慮したシリカの溶解ダイナミクスについて述べており、本論文の中核をなしている。シリカ粒子の表面電荷密度(重量電荷密度)、比表面積の測定、凝集ダイナミクス、**Atomic Force Microscopy**、電気泳動による既往の研究について丁寧に紹介し、シリカ粒子にはマイクロ孔が存在しているのではないかと、あるいは、シリカ表面には **gel layer** (三次元網目状ポリケイ酸) が存在しているのではないかと提唱されてきたことを詳しく説明している。一方で、シリカの溶解についての既往の研究を紹介し、マイクロ孔や **gel layer** といったマイクロ構造を考慮したシリカ溶解の数理モデルは確立されていないことを述べている。

これらの背景を踏まえ、シリカの溶解量、溶液 **pH**、シリカ粒子の電気泳動移動度を測定し、これらはシリカに対する熱処理の有無や、塩濃度、塩の種類によって大きく変化することを実験的に示し、数理モデルを使って実験データを解析し、シリカの溶解ダイナミクスを議論している。議論は「内部シラノール基の酸解離」と「シリカの溶解速度」の2つに大別されている。まず、内部シラノール基酸解離についての議論として、チャージバランス、マスバランス、化学平衡、表面電位の式を使って実験データを解析し、すべての酸解離したシラノール基が粒子最表面だけに存在すると仮定するのは不合理であること、す

なわち、酸解離したシラノール基は粒子内部に、何らかの厚みを持った層状に、分布していることを示している。ポアソンボルツマン方程式の解、チャージバランス、マスバランス、化学平衡の式を使って実験データを解析し、酸解離したシラノール基が分布する「酸解離層」の厚み、粒子内部の電位、粒子最表面の電位を算出している。さらに、理論式を用いて電気泳動移動度を予測し、電気泳動移動度の測定値と良好に一致することを示している。

次に、シリカ溶解速度についての議論として、粒子最表面からの拡散は溶解の律速段階ではないこと、すなわち、溶解が反応律速であることを示している。既往の量子化学計算による検討を踏まえて溶解の反応速度式を導出している。その反応速度式を使って実験データを解析し、溶解の反応速度定数を求め、酸解離層の厚みと合わせて議論している。シリカの溶解に直接有効なのは最表面近傍の酸解離したシラノール基だけだが、内部シラノール基の酸解離によって最表面近傍の酸解離したシラノール基の数が変化することを示している。

第3章では、第2章の数値モデルの応用展開として、溶液の乾燥過程におけるpHや粒子表面電位の変化を予測し、溶液を乾燥させてできたシリカ粒子膜の構造と比較し、提言を行っている。乾燥過程におけるpHが高いと予測された条件ほど粒子膜に亀裂が入りにくく、これはpHが高いとシリカ粒子が凝集しやすく、粒子膜のパッキングが悪く、毛管力が働きにくいためであると議論している。乾燥過程におけるpHや電位の挙動は複雑であることを示している。

第4章では、研究結果をまとめ、溶液内ではイオン強度、pH、チャージバランス、マスバランス、化学平衡、電位分布、溶解反応が絡み合っており、溶解速度や乾燥過程における状態の変化など、複雑な現象を言葉だけで定性的に理解・予測するのは困難であり、本研究のような数値モデルが現象の理解・予測に役立つと期待されると述べている。

シリカの溶解に対する内部シラノール基の酸解離の影響について、本研究のようにモデル・実験の両面から明らかにした例はなく、シリカの溶解とその周辺の研究分野への寄与は大きい。また、本研究のモデリングで用いられている考え方は材料によらず、化学工学及び化学システム工学への寄与も大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。