

## 学位論文の審査結果の要旨

水は地球での無機のおよび有機的活動の全てにわたり重要な役割を果たしており、水の固体媒質への吸着挙動は基礎的にも実用的にも重要である。固体の微小空間に吸着された水分子の挙動は、空間の大きさだけでなく、表面の疎水性や吸着サイトの活性によって変化する。微小空間中の水は、水の特異的性質、すなわち孔誘電率や水素結合形成とも関連して、複雑な様相を呈する。申請者は、疎水性ゼオライト ZSM-5、活性炭素繊維、およびメソポーラスシリカ SBA-15 に水を吸着させ、吸着の等温線や等圧線、および吸着速度定数を、後述する実験装置により精度よく得て、詳細にその吸着過程を解析し、博士論文としてまとめている。

測定は申請者が独自に開発した吸着測定装置を用いて行われている。従来の重量天秤などを用いた測定法では、吸着等圧線や吸着速度を正確に測定することが難しかった。申請者が開発した測定装置は圧力フィードバック機構を備えたもので、従来法の欠点を補い、吸着等圧線や吸着速度の直接的かつ正確な測定を可能にした。

ゼオライト-水吸着系では、 $\text{Na}^+$ 型と  $\text{H}^+$ 型の疎水性ゼオライトの水吸着量の差異を、イオン周りの水和と、それを核とした吸着水分子集団の成長による疎水表面域への拡張を伴う水素結合ネットワーク形成、およびそれらの合一のプロセスから解釈した。吸着等圧線についても測定し、従来困難であった吸着サイトへの「強い水吸着」の定量的解析が可能であることを示した。

メソポーラスシリカ-水吸着系では、水は疎水性シリカ表面に存在する少数のシラノール基が水吸着の核となり、水クラスターが形成しつつ、毛管凝縮する。申請者はこの毛管凝縮において異常に遅い水の吸着速度を検出し、それを強い吸着による水の表面拡散の阻害のためにブリッジ状の吸着相の形成が律速過程となっているためであると結論付けた。また窒素吸着速度についても測定を行い、水吸着との比較によって吸着機構の違いを説明した。

活性炭-水吸着系では、活性炭素繊維の 1 nm 程度の細孔の径を変えて水吸着の速度プロセスを解析し、水クラスター形成を細孔径に関連付けて解釈した。吸着量の測定も行い、表面吸着からマイクロ孔充填、さらに充填後の外表面吸着に至る全吸着過程について、水の会合体間の移動、会合体数の増加、会合体の成長が関与する吸着機構の解析を行っている。

ゼオライト、活性炭素繊維、メソポーラスシリカの細孔形状はそれぞれ円筒形マイクロ孔、スリット型マイクロ孔、円筒形メソ孔であり、全く異なる細孔構造と表面化学組成を有している。これら多様な試料に対する吸着測定を、ユニークな方法で精密に行っている点が高く評価できる。本測定により、興味深い現象もいくつか発見しており、全体的に優れた研究成果であると考えられる。ただし、系が複雑であるために、吸着メカニズムの解釈に曖昧さが残った点がある。またデータの精密さに比べ、実験結果の定量的な解析が不足している箇所も見受けられた。提示された解釈について、吸着以外の実験方法で検証されることも望まれる。論文中の、各個別テーマ全体にわたる目的の提示、それに対応した結論の明示、単位や書式の整合性の向上と合わせ、さらなる内容の向上のために論文を一部加筆

修正することが望まれる。

学位論文は全体として論理的に構成されており、その内容から博士の学位論文としてふさわしいものと判断される。論文中で述べられた成果は3編の学術論文として査読付き国際学術雑誌に投稿・受理されており、これは本論文の学位論文としての質を保証している。

よって、本論文は学位論文として認められる。

#### 公表主要論文名

- Hiromitsu Ito, Taku Iiyama, Atom Hamasaki, Sumio Ozeki, Satoshi Yamazaki, “Study of Water Adsorption on Hydrophobic Na-ZSM-5 and H-ZSM-5 by Directly Measuring Adsorption Isobars and Isotherms”, *Chemistry Letters*, 2012, 41, 1279-1281. (DOI: 10.1246/cl.2012.1279)
- Hiromitsu Ito, Taku Iiyama, Sumio Ozeki, “Kinetics of Cluster-mediated Filling of Water Molecules into Carbon Micropores”, *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119, 4118-4125. (DOI: 10.1021/jp5118085)
- Hiromitsu Ito, Keisuke Asakura, Tomohiro Ogino, Taku Iiyama, Sumio Ozeki, Kazuyuki Nakai, “Kinetic Analysis of the Adsorption of Polar and Nonpolar Molecules onto Ordered Meso-porous Silica Using the Pressure-Feedback Method”, *Chemistry Letters*, in press. (DOI: 10.1246/cl.141187)