

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	圧密粘土間隙中における水分子の構造とダイナミクスに関する研究
Title(English)	Studies on Structural and Dynamical Properties of Water Molecules in Compacted Clays
著者(和文)	深津勇太
Author(English)	Fukatsu Yuta
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10496号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:塚原 剛彦,加藤 之貴,竹下 健二,木倉 宏成,鷹尾 康一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10496号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	深津 勇太		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	塚原 剛彦	准教授	審査員	鷹尾 康一郎	准教授
	審査員	竹下 健二	教授			
		加藤 之貴	教授			
木倉 宏成		准教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Studies on Structural and Dynamical Properties of Water Molecules in Compacted Clays (圧密粘土間隙中における水分子の構造とダイナミクスに関する研究)」と題し、5章より構成されている。

第1章「Introduction」では、高レベル放射性廃棄物の処分方法として検討されている地層処分について概説したのち、地層処分システムの長期安定性を評価するためには、緩衝材として用いられる圧密ペントナイト中の水及び放射性核種の移行挙動の解明が不可欠であることを指摘している。また、ペントナイトの主成分であるモンモリロナイトは経年劣化により変性レイライト化を起すため、レイライト化が水及びイオンの拡散挙動に与える影響を明らかにする必要があることを述べている。これらを踏まえ、核磁気共鳴 (NMR) 分光法とトレーサー拡散法を組み合わせ、圧密モンモリロナイト及び圧密レイライト中における水及びイオンの分子構造、運動及び拡散挙動について解明するという本研究の目的を示している。

第2章「Size and Temperature Effects on Structures and Molecular Motions of Water Confined in 1 ~ 10 nm-scale Silica Pores」では、空間サイズが規格化された多孔質シリカ(細孔径: 2.58 ~ 30.0 nm)中の NMR スペクトル温度依存性を測定し、ナノ間隙中の中心付近に存在するバルク水は、細孔径 2.58 nm では 200 K、6.48 nm では 233 K、14.4 nm 及び 30.0 nm では 253 K で凝固するが、表面吸着水は凝固点以下の温度でも凍結しないことを見出している。また、細孔径 2.58 nm を持つ多孔質シリカ中の水の吸着層厚さは約 0.38 nm であり、水の単分子層に一致する反面、細孔径 6.48 nm、14.4 nm、30.0 nm の多孔質シリカ中では 0.64 ~ 0.74 nm の多分子層となることを明らかにしている。さらに、スピン-格子緩和時間(T_1)測定から、10 nm スケール間隙で吸着水がバルク水と交換できるため、吸着水の分子運動はバルク水の量に応じて変化するが、1 nm スケール間隙では水分子交換を起さない単分子層の水が支配的であるため、水の運動状態は一意に決まることを明らかにしている。これらの結果から、バルク相と単分子層及び多分子層を考慮した吸着相から成る新しい水分子モデルを提案している。

第3章「Comparative Evaluation of Structure and Dynamics of Water in Compacted Montmorillonite and Illite」では、NMR 分光法を用いて圧密モンモリロナイト及び圧密レイライト中における水の凍結現象及び分子構造と運動について比較検討している。NMR スペクトルの温度依存測定から、圧密粘土中には 273 ~ 263 K において凝固する水と凝固点以下でも凍結しない水が共存すること、すなわち、シリカ間隙中と同様のバルク水と吸着水の二相構造を形成することを見出している。さらに、 T_1 分布測定を行い、凝固点より高い温度領域において、圧密モンモリロナイトは層間と粒子間隙中の水に帰属される二つの T_1 分布ピークが観測されるのに対し、層間の無い圧密レイライトでは粒子間隙中の水に帰属される T_1 分布ピークのみが観測されること、一方、凝固点以下の温度領域では、いずれの圧密粘土においても分子運動の非常に遅い吸着水のみが存在することを明らかにしている。

第4章「Diffusion Behavior of Water and Ions in Compacted Clays」では、 SrSO_4 沈殿反応によって 10 nm スケールの間隙を選択的に閉塞させ、1 nm スケールの間隙のみ存在する圧密レイライト試料を作製し、中性子ラジオグラフィ測定によって閉塞位置を確認することに成功している。この圧密レイライトにおいてトレーサー (HTO , ^{36}Cl , $^{22}\text{Na}^+$) 拡散実験を行い、沈殿形成後の圧密レイライトでは、 HTO 及び $^{22}\text{Na}^+$ は拡散できるが、 ^{36}Cl の拡散は電気二重層によって生じる陰イオン排除効果によって完全に遮断されることを見出している。これらの結果は、吸着相が支配的な 1 nm スケールの空間であっても、水及び陽イオンは拡散移行することを示しており、圧密モンモリロナイトのレイライト化が、核種移行の抑制能力の明確な低下を招くことを示している。

第5章「Concluding Remarks」では、各章において得られた結果を総括し、本論文の結論としている。

これを要するに、本論文は NMR 分光法とトレーサー拡散法を用いて圧密粘土間隙中における水とイオンの拡散挙動及びそれに与えるレイライト化の影響を明らかにしており、工學上及び工業上貢献するところが大きい。よって本論文は、博士(工学)の学位論文として十分価値あるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。