

学 位 論 文 要 旨

氏名：伊 東 良 晴

博士の専攻分野の名称：博士（理学）

論文題名：微小細孔を持つ粘土鉱物および堆積岩の熱物性

本論文は、「微小細孔を持つ粘土鉱物および堆積岩の熱物性」と題し6章からなっている。

第1章は序論として、粘土鉱物および堆積岩の性質および特徴、利用方法などを挙げ、本研究の背景および粘土鉱物および堆積岩の研究における問題点について述べている。粘土鉱物は、土壌学的には約2 μm 以下の風化作用を受けた二次鉱物粒子の総称であり、一般的には水を含むことによって粘性をもつ土の総称である。一般的な粘土鉱物は、層状ケイ酸塩鉱物であり、シリカ層とアルミナ層が結合することによってシートを作り、積層構造を保った構造を持つ。これらは、シート間に構造的に水を含むことができる。また一部の層状ケイ酸塩は、層間内に多量の水分子を取り込むことによって、膨張することができ、これを膨潤性と呼ぶ。また、堆積岩は、その堆積環境および堆積作用に影響する地表条件に密接な関係があり、形成する堆積物の存在によって組成や構造などは様々である。さらに、堆積物は微小細孔をもち、これらは構成する物質からなるもの、堆積作用によってできるもの、水を含むことによって存在を確認できるものなど様々である。このように天然に存在する粘土鉱物および堆積物は様々な種類が存在するとともに水と密接な関係をもつ。しかしながら、これらの水は、形式的には分類はされているが、その物理的性質は不明である。さらに、これらに含まれる水の存在領域はサイズのにも距離的にも近接しているため分析を行うのは困難である。本研究の目的は、示差走査熱量分析（DSC）を用いて天然物である粘土鉱物および堆積岩がもつ微小細孔内の水の熱挙動について明らかにすることである。

第2章では、本研究で使用した示差走査熱量分析の原理および解析法について述べ、比熱容量測定で使用したステップスキャン法やシリカゲルおよび粘土鉱物の脱着測定で使用した高圧下での測定について述べている。

第3章では、DSC法を用いた粘土鉱物および堆積物の比熱容量測定結果について述べている。粘土鉱物および堆積岩の比熱容量は、温度の上昇とともに一様に上昇することが確認された。堆積岩である白浜砂岩、稲田花崗岩、ベレア砂岩、来待砂岩の比熱容量について比較すると、来待砂岩の比熱容量がもっとも大きいことが確認された。同質量の岩石で比較した場合、来待砂岩がもっとも熱を蓄えることができ、各岩石のデバイ温度を同程度と仮定すると、1 molあたりの熱容量がほぼほぼ等しくなることが予想される。そのため試料によって比熱容量が異なるのは岩石の主成分の平均分子量が来待砂岩、白浜砂岩、ベレア砂岩、稲田花崗岩の順で小さくなっていると考えられる。特に来待砂岩は他の3つの岩石とは異なっている。岩石の主成分は酸化ケイ素もしくは酸化アルミニウムであるが、来待砂岩は他の岩石に比べ鉄の含有量が大きいことから、他の岩石よりも岩石の主成分の平均分子量が大きいと考えられる。このことは白浜砂岩、稲田花崗岩、ベレア砂岩より来待砂岩の比熱容量が高いことと整合性があると考えられる。

第4章では、微小細孔内の溶液の物性評価として、系統的で均一な細孔形状および細孔径を持つシリカゲル内に充填した水および二成分溶液の熱挙動について述べている。シリカゲル内の水の融解温度は、細孔径の減少に伴い低下することが見出された。また、使用したシリカゲルは一次元および三次元の細孔形状を持つものであるが、融解温度は細孔形状には依存せずに、細孔径のみに依存することが見出された。微小細孔内にメタノール、ヒドロキシルアミン、塩化ナトリウム水溶液を充填させた場合においても同様に、融解温度が低下することが確認された。メタノールおよびヒドロキシルアミン水溶液については、シリカゲルの細孔容積に対して溶液を過剰充填させた場合、細孔容積と同程度の溶液を充填させた場合に比

べて、細孔内に充填した溶液の融解温度が低下することが見出された。このことから細孔物質の周囲に溶液が存在する場合には、交換作用が起きることが考えられる。この交換性は、細孔形状に関係なく起こることが考えられる。これは、シリカゲル細孔表面のシラノール基と溶液との水素結合が関係していると考えられる。また、水素結合を持たないベンゼン-トルエン溶液を用いてシリカゲル内に充填した際の熱挙動について述べている。理想的液体であるベンゼン-トルエン溶液を用いることによって、細孔内の溶液の物理的挙動について評価を行った。微小細孔内に充填したベンゼンの融点は細孔径の減少とともに低下し、ギブストムソン式に従うことが見出された。また、窒素吸着測定で測定した細孔径と細孔に充填したベンゼン-トルエン溶液の融解温度を用いてギブストムソン式より算出した細孔径は良い一致を示した。さらに、少量のトルエンを添加し、細孔内のベンゼンの凝固点降下について溶液細孔内に充填したベンゼンの融点は、細孔内に充填しない場合であるバルク状態と同様に様に低下することが見出された。これは、細孔内においてベンゼン-トルエンは相分離を起こさずにバルク同様の組成で充填されていることを示している。さらに、バルク状態の凝固点降下の傾きと細孔内の凝固点降下の傾きを比較したところ、およそ2~3倍程度減少することが見出された。これは、細孔内のエントロピーが減少していることに起因していると考えられる。

また、シリカゲル内に充填した水の脱着挙動の場合、細孔径が5 nmを超えると高温になるにつれて徐々に細孔内の水が抜けていくことから、ある一点の脱着温度を決定することは困難であった。そのため、細孔の周辺環境を水で浸すことによって細孔内に存在する水の蒸発を防ぐことで、正確な脱着温度の見積りに成功した。さらに、同様な方法を用いて高圧下の細孔内の脱着温度について観測を行った。高圧下においても大気圧下と同様に、細孔径の減少に伴い、脱着温度は上昇することが確認された。脱着温度の圧力依存性から、クラペイロン-クラウジウス式を用いて脱着エンタルピーを算出したところ、脱着温度の細孔径依存性と同様に細孔径の減少に伴い、脱着エンタルピーが増加していることが見出された。

第5章では、微小細孔を持つ粘土鉱物および堆積岩内に存在する水の熱挙動について述べている。Na ベントナイト内に含まれる水の熱挙動は周囲の環境によって変化することが見出された。また、比較対象として同様の研究を行ったカオリンと比べるとNa ベントナイト内の水は高温状態になってもNa ベントナイト内に吸着し続けることが示唆された。これは、高温でも汚染された水を留められる可能性を意味している。細孔を持つ堆積岩である珪藻土では、その細孔に水が充填することによって、水の熱挙動が変化することが見出された。細孔内に入った水が制限された空間にあるため、水の結晶化が抑制され、融点が下がると考えられる。このときの融解温度を用いて、シリカゲル細孔に充填したときの細孔径と融解温度の関係より珪藻土内に存在する微小細孔の細孔径は20.2 nm程度であることが見出された。珪藻土に添加した水の脱着挙動では、微小細孔に充填した水の脱着温度は、自由水のそれと比べて変化が少なく高温状態での水の吸着能力は乏しいものと考えられる。また、高圧下におけるNa ベントナイト内の水の熱挙動では、大気圧下とは異なる水の状態にあることが見出された。これは、高圧下においてNa ベントナイト内の自由水もしくは吸着水が層間へ移動することによって層間の一部が広がる可能性を示唆している。これは圧力をかけることによって、それまで外部からの影響を受けなかった自由水または吸着水が層間に移動し、Na ベントナイトの層間内のNa イオンに水和することによって膨潤したのではないかと考えられる。高圧下でのNa ベントナイトの膨潤能力が変化する可能性はあるが、高圧下でNa ベントナイトが水を含んだ場合、層間距離が制限されているため大気圧下と比べ膨潤能力が低下することが考えられる。

第6章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の展望について述べている。微小細孔を持つ粘土鉱物および堆積岩内の水は、DSC 測定から融解温度および脱着温度測定の両方からバルク状態の水とは異なる性質を示すことが見出された。また、微小細孔を持つシリカゲルを用いて、サイズ依存性を評価することによって、粘土鉱物および堆積岩が持つ微小細孔のサイズの見積もられることを見出した。さらに、Na ベントナイトは、高圧下になるとそれまで周辺領域に存在した水が層間内に移動することが見出された。これらの結果は、天然に存在する粘土鉱物および堆積岩内における水の物性として新たな知見を得るとともに、それらに含まれる水の存在領域および領域サイズの見積もりができる可能性を示した。これは将来の天然鉱物内に存在する水の物性研究の評価法のひとつになることが期待される。

基礎論文

- (1) “熱力学の視点から見た多孔質岩の熱物性精密測定と微小空孔の評価”, 伊東良晴, 藤森裕基, 名古屋啓太, 竹村貴人, 第 13 回岩の力学国内シンポジウム&第 6 回日韓ジョイントシンポジウム講演論文集, 746-748 (2011). (査読有)
- (2) “Freezing-point depression of benzene confined in mesoporous silica SBA-15 on doping with a slight amount of toluene: ideal behavior in a nanometer-sized space”, Y. Ito, T. Miyaoka, N. Tomita, T. Yoshimi, A. Nagoe, T. Sugimoto, T. Takemura, H. Fujimori., *Chem. Lett.*, 46, 296-298 (2017). (査読有)

関連論文

- (1) “Phase Transition and Ring-Puckering Motion in a Metal–Organic Perovskite $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$ ”, T. Asaji, Y. Ito, J. Seliger, V. Žagar, A. Gradišek and T. Apih, *J. Phys. Chem.*, 116, 12422 (2012). (査読有)
- (2) “Freezing of Ring-Puckering Molecular Motion and Giant Dielectric Anomalies in Metal-Organic Perovskites”, Y. Imai, B. Zhou, Y. Ito, H. Fujimori, A. Kobayashi, Z. M. Wang and H. Kobayashi, *Chem. Asian J.*, 7, 2786 (2012). (査読有)
- (3) “Phase transition and cationic motion in the perovskite formate framework $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ ”, T. Asaji, S. Yoshitake, Y. Ito, H. Fujimori, *J. Mol. Struct.*, 1076, 719 (2014). (査読有)
- (4) “Effect of sedimentary facies and geological properties on thermal conductivity of Pleistocene volcanic sediments in Tokyo, central Japan”, T. Takemura, M. Sato, T. Chiba, K. Uemura, Y. Ito, A. Funabiki, *Bull. Eng. Geo. Environ.*, 74, 126, 1-13 (2016). (査読有)