

機関番号：12608
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21760706
 研究課題名(和文) NMR を利用した高温・高圧ベントナイト間隙における水および核種のミクロ挙動解析
 研究課題名(英文) Microscopic Studies on Water and Nuclides inside High-Temperature and -Pressure Bentonite Clay using NMR
 研究代表者
 塚原 剛彦 (TSUKAHARA TAKEHIKO)
 東京工業大学・原子炉工学研究所・助教
 研究者番号：10401126

研究成果の概要(和文)：

ジルコニア製の高圧 NMR セル内に、水分量を調整したシリカビーズあるいは粘土を充填し、これら細孔内の水を、NMR により計測できるシステムを構築した。これを用いて、細孔内の水のスピン-格子緩和時間(T1)、スピン-スピン緩和時間(T2)および拡散係数(D)を調べた結果、水分子の運動状態が抑制されていることが分かった。また、T1 値に圧力依存性があること明らかにした。これら細孔内へのイオン添加効果について検討するため、イオンを計測しうる NMRプローブを試作した。

研究成果の概要(英文)：

We developed a NMR system equipped with a high-pressure cell for measuring water properties confined in nanoporous materials such as silica beads and bentonite clays. The NMR relaxation times and diffusion coefficients of the confined water molecules were examined. From these results, we found that the molecular motions of the confined water were inhibited compared with bulk water, and that their motions depended strongly on the pressures. Moreover, a novel NMR probe, which can examine the effects on ions for the confined water, was constructed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：NMR、ベントナイト、水、ナノ空間、緩和

1. 研究開始当初の背景

近年、放射性廃棄物の地層処分の安全性を評価するために、人工バリア材として用いられる粘土鉱物である圧縮ベントナイト緩衝材の諸特性を明らかにすることが重要な課題となっている。これは、地下水との接触に伴うベントナイトの変質や、放射性核種の地下

水への溶出が懸念されるためである。これまでに、ベントナイトの膨潤特性、熱伝導性といった基本性能をはじめ、ベントナイト間隙における水および核種の透水係数、拡散係数、表面吸着係数などが実測されている。

しかし、いずれも、ベントナイト透過前後における測定試料(トレーサーなど)の濃度

変化を計測するといったマクロな解析手法が採られ、統計平均の情報しか得ることができず、ベントナイト間隙の”in situ”で起こるミクロな分子挙動については未解明のままであった。また、常温・常圧で計測されるケースが多く、地層を模倣した環境、すなわち、①地熱とバリア材の発熱を想定した100°C程の高温、②地下1,000mを想定したMPaレベルの高圧、③地層中のCO₂ガスやセメントの溶解によるpH変化(10MPaの液化CO₂溶解で水のpHは約3になり、セメント材のCa(OH)₂溶解でアルカリ化する)、といった要素が十分に考慮されていない問題もあった。主な原因として、処分環境を模倣した極端条件下(高温・高圧・特殊pH環境など)におけるベントナイト間隙の水物性を計測しうる実験ツールが存在しなかったことが挙げられる。

一方、極端条件下にある水は、温度、圧力、空間サイズなどの外場の影響により、“通常の水とは異なるユニークな性質”を発現する。例えば、申請者らは核磁気共鳴(NMR)法を駆使して、水のミクロ物性について研究を進め、高温・高圧下では、水の水素結合の70%が切断されており、気体のようにフェムト秒(10-15秒)レベルで高速運動すること(J. Phys. Chem. A. 2008)、また、100nmスケールのナノ空間に閉じ込めた水は、バルクよりも「低拡散係数」、「高プロトン移動度」であり、壁面から高次に配向した氷のような水素結合ネットワークを形成することを見出してきた(Angew. Chem. Int. Ed. 2007年表紙)。

これらの知見を元にベントナイトの置かれる地下深部環境を鑑みると、nmスケールのベントナイト間隙における水および水和核種も、バルクでは類推できない特性を発現していると考えられ、未知の反応が進行している可能性もある。従って、ベントナイト間隙の水物性を、処分環境を模倣した空間において解析することが不可欠である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、申請者が確立してきたNMR技術を用いて、高温・高圧・極端pH環境下におけるベントナイト間隙の水や核種のミクロ物性を”in situ”計測し、核種移行挙動のメカニズムを解明することを目的とする。

3. 研究の方法

ベントナイト間隙水の解析といっても、含水試料を単純に計測すれば良い訳ではない。問題を困難にしているのは、①ベントナイト主成分であるモンモリロナイト粒子の間隙サイズが、含水率に応じて変動する、②モンモリロナイトの内側(数nmスケール)と外

側(数100nm- μ mスケール)の水が交換する、③外場によりモンモリロナイトの配向性が異なる、といった複雑な要素が絡みあっていることにある。従って、本研究項目により、水物性に影響するミクロ因子を明確にする必要がある。

項目1; 高温・高圧NMRセルの性能評価とベントナイト間隙水の静的構造解析

本項では、高温・高圧用NMRセル内に充填した含水モンモリロナイトのNMRスペクトルを計測する技術を確立すると共に、測定最適化を行う。これを基に、ベントナイト間隙における水分子の静的構造に対する、温度、圧力、添加イオン、pHの効果解析して、バルク水構造との違いについて明確にする。

項目2; NMR緩和速度測定によるベントナイト間隙水分子の動的構造解析

ケミカルシフトのような静的な変数の測定からは、水素結合構造の平均的な描像を得ることが出来るが、動的測定を行うことで、水素結合の寿命に迫ることが出来る。本項では、緩和速度測定により、水分子の動的構造(並進・回転運動、プロトン移動)を調べる。特に、温度、圧力、添加する核種イオン、pHなどの変化に伴う緩和速度の変化について解析し、水分子周りの局所的な動的構造を理解する。また、粘土表面と相互作用する水分子の割合を評価し、表面が水の動的構造へ与える影響について明らかにする。

項目3; 磁場勾配NMR測定によるベントナイト間隙水分子の拡散挙動解析

ベントナイトは一般に不透水性であり、内部の水や核種の移行挙動は拡散支配となると考えられる。そのため、ベントナイト間隙における拡散係数を決定することが望ましい。本項では、パルス磁場勾配NMR法を利用して、水および核種の自己拡散係数および拡散の等方性・異方性について検討する。水の自己拡散係数に対する温度、圧力、添加する核種イオン、pHのといった様々な効果を検討して、ベントナイト中のモンモリロナイト粒子の配向に与える影響を明らかにすると共に、粒子の配向性と水および核種の拡散挙動との関係を理解する。

項目4; 多核NMRによるベントナイト間隙における陽イオン核種の拡散挙動解析

ベントナイト間隙における物質移動について正確なモデルを構築するには、水を媒体とした核種そのものの移行挙動も明らかにする必要がある。そのためには、水和した陽イオン核種の拡散係数の解析が欠かせない。本項では、アルカリ金属イオンに適用しうるNMRプローブを製作し、金属イオンの拡散係

数を調べる。これらと水分子との結果を比較して、ベントナイト間隙で顕在化するイオン-水分子間相互作用を明らかにする。

4. 研究成果

マイクロ・ナノ間隙水のダイナミクス解析を行うため、ジルコニア製の高压 NMR セル内に、水分量を調整したシリカビーズあるいは粘土を充填し、これら細孔内の水を、低磁場 NMR (23MHz) により計測できるシステムを構築した。これを用いて、細孔内の水のスピン-格子緩和時間(T1)、スピン-スピン緩和時間(T2)および拡散係数(D)を調べた。水分量は、飽和塩法により湿度を約 30% - 99%の間で調整した。その結果、緩和時間 T1, T2 および D 値は、いずれも水分量の減少と共に減少し、水分子の運動状態が抑制されていることが分かった。粘土の場合、水分量が少なくなると、粘土が膨潤できないため、粘土間隙のサイズも小さくなる。粘土表面と水との比界面積(表面積/体積)が相対的に大きくなり、表面-水間の影響が大きくなるため、結果、水分子の運動が制限、すなわち、緩和時間が小さくなったと考えられる。同様の傾向は、ビーズの細孔径を小さくしても観測された。水分量あるいは細孔径の減少によって、ビーズや粘土といった固体表面に吸着した水の効果が強く表れたことが要因であると言える。実際に、得られた T1 値を逆ラプラス変換し、時間平均の緩和時間分布関数を導出したところ、水分子は 1 成分では無く、表面吸着水とバルク水の 2 成分の状態を持っていることが明らかとなった。

また、間隙水の圧力依存性を調べるため、ジルコニア製の高压 NMR セルとシリンジポンプを用いた高压システムを構築した。本システムでは、温度 400 度、圧力 30MPa まで制御することが可能である。高压 NMR セル内に水分量を調整した粘土サンプルを導入し、NMR スペクトル測定を行い、システムが正常に機能することを確認した。シリンジポンプを用いて圧力を 30MPa まで印加し、T1 値の圧力依存性を調べた。その結果、圧力増加に伴って T1 値は僅かに減少し、圧力により水分子の運動状態がさらに抑制されることを示唆する結果を得た。

さらに、これら細孔内へのイオン添加効果について検討するため、イオンを計測しうる NMR プローブを試作した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1) Investigation on Physicochemical

Properties of Nanofluidics and Its Application to Separation and Analysis, Takehiko Tsukahara, J. Visual. Soc. Japan, 29 (2), 243-244 (2009). (査読有り)

2) Electrochemical Studies on Liquid Properties in Extended Nanospaces Using Mercury Microelectrodes, Takehiko Tsukahara, Takuya Kuwahata, Akihide Hibara, Haeng-Boo Kim, Kazuma Mawatari, and Takehiko Kitamori, Electrophoresis, 30, 1-7 (2009). (査読有り)

[学会発表] (計 6 件)

1) 超臨界水を用いた金属イオンの酸化物ナノ粒子化プロセスの検討, 塚原剛彦・Hwang Dong ki・宮本尚美・田中康介・逢坂正彦・池田泰久, 日本原子力学会 2011 年春の年会, 福井大学, 2011/3/28-30.

2) T. Tsukahara, A Nanofluidic Device for Selective Separation of Radionuclides, The 3rd International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems, Tokyo Institute of Technology, 2010/10/31-11/1.

3) 温度応答性ポリマーブラシの立体規則制御と表面ぬれ性への影響, 井戸田直和・長瀬健一・塚原剛彦・岡野光夫・安中雅彦, 第 59 回高分子討論会, 北海道大学, 2010/9/15-17.

4) 森川響二郎・馬渡和真・塚原剛彦・北森武彦, 流動電位法を用いた拡張ナノ空間の溶液の電気伝導度評価, 第 71 回分析化学討論会, 島根大学, 2010/5/15-16.

5) 塚原剛彦, ナノ流体物理化学現象の解明と分離・分析デバイスへの応用, 可視化情報学会 2009 全国講演, 山形大学, 2009/10/24.

6) 塚原剛彦, ナノ流体化学の基礎と応用, 第 14 回マイクロフロービジュアライゼーション研究会, 東工大, 2009/7/23.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:

出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

<http://www.nr.titech.ac.jp/~ptsuka/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
()

研究者番号：

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：