

氏名（本籍）	辻本 陽子 （ 茨城県 ）		
学位の種類	博 士（ 農学 ）		
学位記番号	博 甲 第 6929 号		
学位授与年月日	平成26年 3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	生命環境科学研究科		
学位論文題目	静電的分散状態での粘土懸濁液の界面動電特性および流動特性		

主査	筑波大学教授	農学博士	足立泰久
副査	筑波大学准教授	博士（農学）	小林幹佳
副査	筑波大学教授	工学博士	京藤敏達
副査	筑波大学助教	博士（農学）	源川拓磨

## 論 文 の 要 旨

水中に懸濁させた粘土粒子間のミクロな相互作用から粘土懸濁液のマクロな力学特性を考えることは、土壌レオロジーの基本的課題である。特に土壌改良剤として用いられるベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは特徴的な厚さ1 nmのシート状の粒子形状と鉱物結晶の格子欠陥に由来する大きな荷電密度によって、水中に存在すると電気二重層を顕著に発達させることが知られる。電気二重層の存在は、レオロジー特性を支配する粒子間の凝集分散に深く関与すると同時に、懸濁液のイオン強度が低く懸濁液が静電的分散状態にあるときの特異なレオロジー挙動（非ニュートン性、ゲル化、チキソトロピー等）の原因となる。特異なレオロジー挙動は、モンモリロナイト懸濁液の大きな特徴であり、従来から様々な分野で注目され、その機構をめぐる数多くの研究がなされてきた。例えば、坂入らは、電気二重層の厚さを特徴づけるデバイ長に基づいて懸濁液の降伏値を解析し、DLVO理論で予測される粒子間反発力で、分散系のマクロな降伏値が説明できることを示した。また解析のパラメータとして電気二重層の厚さを特徴づけるデバイ長の有効性を指摘し、デバイ長の数10倍程度の作用距離においてもイオン強度に依存する弱い静電的相互作用の重要性を提示した。しかし、理論解析において電気二重層の基本的物性となる表面電位などの界面動電的物性は具体的な数値は明らかされておらず、また、流動状態に重要となる動的因子についての検討には至っていない。これらの作用機構を明らかにするためには、モンモリロナイト粒子近傍に形成される電気二重層の動的構造の理解と粒子間相互作用に関するさらなる解析が必要となる。誘電スペクトロスコーピーは交流場において懸濁液の誘電率と導電率の周波数依存性から、分散系や界面の様々な電的分極の時空スケールの関係を明らかにする手法であるが、電気二重層の力学構造に関する情報を提供する可能性を有しており、そこから得られる情報は粘土懸濁液のマクロな流動特性を解明するのに有効であると判断できる。しかし、これまでの粘土粒子に対する適用事例はその解答を与えるために十分でなく、適用可能性なども十分明らかではない。本研究は、流体力学的すべり面のゼータ電位と電気二重層のダイナミクス、つまり外力に対する粒子近傍のイオンの応答性との関係に着目し、モンモリロナイト懸濁液の誘電スペクトロスコーピーの測定値に解析を試み、さらにその結果に基づき懸濁液のゼロシアリミットのレオロジー挙動の解析を進め、その成果をまとめたものである。

第1章では既往研究を通じて関連の問題点を抽出し、レオロジー特性と界面動電的特性の関係を概説し、本研究の位置づけと目的を明らかにした。第2章では本研究の要となる誘電スペクトロスコーピーによる解析にかかわる誘電現象の基礎理論を説明し、解析の基本となるワグナーの式の導出を示した。

第3章では、誘電スペクトロスコーピーによるモンモリロナイト懸濁液の界面動電特性のイオン強度依存性

について広範な実験を行い、その実験結果をまとめた。実験によって得られたデータには系の不均一性が反映されてしまうが、本研究では1粒子のみの分極挙動に着目し、分極率の緩和挙動から電気二重層内や粒子近傍のイオンのダイナミクスを推定した。また、電気泳動移動度は分極率によって変化するため、その測定も併せて行い、解析の精度向上を図った。試料調整はイオン強度を NaCl および MgCl<sub>2</sub> 溶液を用いて行い、イオン種価数の特異性に関する影響を検討した。得られたモンモリロナイトの分極率は既往研究で報告されているものよりも高い値を示したが、その値を Chassagne らによって提唱された平板粒子に関する理論によって解析を試みたところ、モンモリロナイトのゼータ電位がスモルコフスキー式から得られる値よりも絶対値が大きいことと実質的な表面スターン層の存在が確認された。しかしながら、ゼータ電位やスターン層導電率をフィッティングパラメータとしても実験値と理論値を一致させることはできなかった。一方、イオン強度の低い分散条件下において緩和周波数のイオン強度依存性は理論と定性的に一致した。この緩和周波数は  $D\kappa^2$  ( $D$ : 拡散係数、 $\kappa^{-1}$ : デバイ長) とほぼ等しくモンモリロナイト粒子近傍のイオンのダイナミクスは電気二重層内に限られることが明らかとなった。第4章では前章の結果に基づき塩を加えていない場合のデバイ長を推定し、モンモリロナイト懸濁液の導電率と体積分率の関係からバルクの導電率を解析し、その結果から決定したデバイ長はモンモリロナイト懸濁液の緩和周波数と相関があることを確認した。

第5章では、低せん断応力下での希薄なモンモリロナイト懸濁液の流動特性についてまとめた。電気二重層が十分に発達している静電的分散状態では、イオン強度の減少に伴い、電気粘性効果によって懸濁液の粘度が増加する。独自に開発した螺旋状毛細管型粘度計による低せん断応力下での粘度測定から電気粘性効果が低せん断場ほど顕著であることが明らかとなった。特にイオン強度が  $10^{-5}$  M 以下ではシアニング性が見られ、特異な流動特性を有効衝突半径(以下、有効半径)の概念に基づいて整理し、有効半径は静電エネルギーと拡散エネルギーあるいは高せん断場では静電力とせん断応力とのバランスによって決定できることを確認した。解析においては、粘度から Dougherty-Krieger の式を用いて有効半径を算出し、様々な条件での理論予測を比較した。有効半径のイオン強度依存性は理論予測と実験値とで定性的に一致していたが値そのものは実験値の方が大きかった。また、有効半径のペクレ数依存性は、ゼータ電位の絶対値が大きくイオン強度が低い時ほど顕著であった。誘電スペクトロスコーピーから得られたゼータ電位を用いて理論的に算出された有効半径は、イオン強度が  $10^{-5}$  M とした場合でほぼ一致した。この有効半径は体積分率から換算した粒子間距離に相当するものであることが明らかになった。つまり、適切なゼータ電位を与えることによってデバイ長よりも距離が離れた粒子間に相互作用が働くことを説明することができた。

## 審 査 の 要 旨

粘土懸濁液の力学挙動は応用面と物理化学的な基礎課題の両面から研究されてきたが、技術的な制約や試料の不安定性などの理由で界面動電的性質に関する解析は十分ではない。特に低イオン強度、低せん断場では、粒子の回りに形成される電気二重層の影響が顕著に現れることが期待され、懸濁液の特異な挙動に関与していることが予測される。本研究では、これまで粘土懸濁液を対象として体系的に試みられていなかった誘電スペクトロスコーピーを活用し、界面動電的観点からの情報を取得すると同時に、その結果に基づいて、ゼロシアリミットのデータの解析を試みている。中心的解析は電気二重層が著しく発達する低イオン強度を含む範囲で行われ、その結果、界面動電現象や電気粘性効果を解析する上で指標となっていたデバイ長は1粒子あたりの物性を説明するには有効であるが粒子間相互作用の影響が支配的となる場合においてはその限りではないこと、静電的分散状態の懸濁液は単純な流動性の高いゾル状態というわけではなく、拡散力やせん断力、静電的斥力とのバランスによって決まる長距離相互作用により特異な流動特性を示すことを明らかにしている。これらの解析とその結果は粘土コロイド界面科学の分野で極めて新規性の高いものと評価できる。

平成26年1月17日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士(農学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。