

イモゴライトの荷電特性と分散凝集

Charge Characteristics and Colloidal Stability of Imogolite

軽部重太郎*

Jutaro Karube

1. はじめに

イモゴライトは酸性で分散しアルカリ性で凝集するユニークな粘土鉱物である。pH依存電荷をもち、アルカリ性では負電荷が卓越するにもかかわらず凝集する。その理由は、アルカリ性でチューブの内側に負電荷が発現するため、チューブの外側での負電荷の影響が弱くなるからと説明されている。しかし、その内容の説明はまだ不十分である。そこで、イモゴライトの分散凝集現象のメカニズムを理解しようとして、イオン交換法で北上イモゴライトの荷電特性を測定した。ここではそれを基にしてイモゴライトの荷電特性と分散凝集現象の関係を整理する。

2. イモゴライト

外径約2.1 nm、内径約1 nmで、長さは外径より1~3桁大きい中空纖維（チューブ）状の粘土鉱物であり、イモゴライト特有の結晶構造をもつ。アロフェンとよく似たpH依存電荷をもち、アルカリ性でチューブの内側に負電荷、酸性で外側に正電荷が発現する。アルカリ性では負電荷が卓越するにもかかわらず明らかに凝集する。凝集するとき纖維状粒子は束になって太くなる。ここでは北上パミスから純粋なイモゴライトを分離し、 H_2O_2 処理、脱鉄処理、2% Na_2CO_3 処理をした後、遠心沈降法でコロイド粒子だけを採取し、 $NaCl$ 飽和し、透析したものを試料とした。

3. 荷電特性

イモゴライトは、試料に対する間隙水の量が極度に多いため、イオン交換法で荷電特性を測定するのは容易ではない。今回測定した北上イモゴライトの結果を図1に示す。正味電荷ゼロ点(PZNC)が6.0付近で、それより高いpHでは負電荷が卓越する。ただし正電荷も高pHまで存在する。

4. 分散凝集特性

北上イモゴライトはpH7.0を境にしてそれより高いpHで凝集する。

5. 考察

アルカリ性で負電荷が卓越するのになぜ凝集するのかという疑問について考察する。負電荷はチューブの内側に発現するので、疑問の内容を、①イオン交換がチューブ内部で起こるのかどうか、②チューブの内側に発現した負電荷が外部に影響を及ぼさないか、

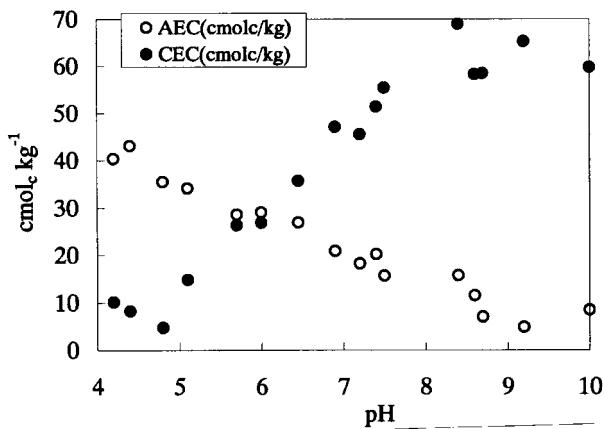


図1 北上イモゴライトの荷電特性 (0.02 M NaCl)

*茨城大学 Ibaraki University; イモゴライト, 荷電特性, 分散凝集

③正電荷が発現するのはどこか、に分けて考えたい。

①について、イオン交換が実際にチューブ内部で起これば現象を説明するのに都合がよい。しかし、チューブ内部でイオン交換が起こるとすると、直径約1 nmの狭くて長いチューブの中で、直径0.36 nmの水和したNa⁺イオン（水和半径0.18 nm）が自由に移動出来なければならない。内部は空洞ではないので、イオンが動くには同体積の水分子と入れ替わる必要がある。Na⁺イオンが負電荷を次々と越えて内部へと移動する必要がある。表面との相互作用もあるので、イオン交換はチューブ内でそう簡単に起こらないのではないかと想像される。しかし、もしそれが起こらないとすれば、内部に発現した負電荷に対するイオン交換はチューブの外側で起こることになり、そうすると今度は凝集する現象を説明するのが難しくなる。なお、pHに反応して粒子内部に負電荷が発現することについては、水を介して電荷の移動（伝導）が生じることで説明できる。それに対してNa⁺イオンなどの交換はそれ自身が移動する必要がある。

②について、チューブの内側に発現した負電荷から外部表面までの距離を約0.7 nmとして、2:1型粘土鉱物のAl八面体層の永久負電荷から表面までの距離約0.45 nmと比べると、電場の強さは単純に計算して八面体層の永久電荷の0.41倍になる。この影響はpHが高いところでは無視できない。しかし、外側の正電荷でキャンセルされてしまうと考えられる。

③について、イモゴライトは粒子配列に規則性がみられないために準晶質粘土鉱物に分類されるが、単位粒子は結晶構造をもつ。その場合、チューブ内側のSi-四面体にpH依存の負電荷が発現することはその配列の特殊性から理解できるが、外側に正電荷が発現する事に関する説明は明瞭ではない。結晶構造をもつ粒子にpH依存の正電荷が発現するのは、その構造に欠陥があるからと考えられる。最近、Al-八面体層に同型置換起源の正電荷があるかも知れないという考え方もある。いずれにしても、正電荷が高pHまで存在するので、内側の負電荷の影響がチューブの外側に漏れるのを打ち消す働きを考えられる。

ところで、モンモリロナイトに混ぜたイモゴライトの挙動を見ると、酸性ではイモゴライトは分散してモンモリロナイトの面に張り付くのに対し、アルカリ性では面から離れるようにイモゴライトだけが集まる傾向が見られた(図2)。このことは、イモゴライトの外表面に負電荷の影響があることを意味する。ただし、イモゴライトは相互に凝集し、イモゴライトを混ぜたモンモリロナイトも全体として凝集した。その意味では、外表面での負電荷の影響はあっても小さいと言える。

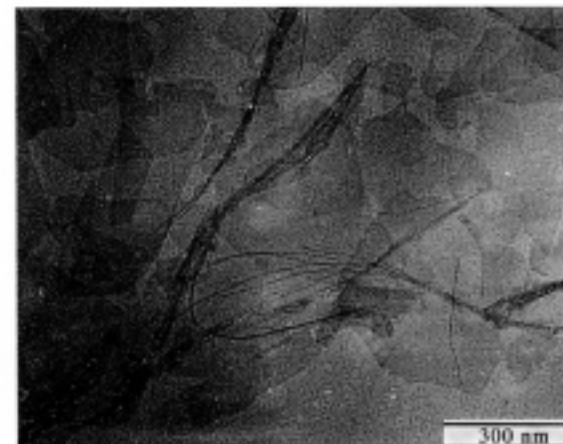


図2 イモゴライトを混ぜたモンモリロナイト(pH8.7)

十分納得できないが、イオン交換はチューブ内部で起こり、内側に発現した負電荷の影響が、距離と外側の正電荷のせいで外側まで及ばないと考えるのが妥当かも知れない。