

モンモリロナイトの電気泳動および誘電特性

Electrophoretic mobility and dielectric response of montmorillonite particles

○辻本 陽子*, Claire Chassagne** 足立 泰久*

Yoko TSUJIMOTO Claire CHASSAGNE Yasuhisa ADACHI

1. 背景・目的

モンモリロナイトは表面に多くの荷電を有しており、face部分は永久荷電により負に帯電し、一方edge部の荷電はpHに依存している。モンモリロナイト懸濁液に交流電場を引加すると、モンモリロナイトおよび粒子近傍に形成されている電気二重層は分極する。系の分極は分極モーメント、つまり分極率によってキャラクタライズすることができる。分極率はイオン強度、表面荷電、外部電場の周波数、および電気泳動移動度に依存する。同時に、電気泳動移動度も分極率に依存している。つまり、系の界面動電的な性質を知るには、広周波数領域に渡って、誘電特性と電気泳動移動度の両方の情報を得る必要がある。本研究では、イオン強度と周波数の関数として分極率および電気泳動移動度を測定し、モンモリロナイト粒子とその電気二重層によって形成される系の界面動電的な性質について考察する。また、測定結果に対して、Chassagneらが提唱した理論式の適用性についても議論する。

2. 分極率

分極率は複素導電率から算出することができる。複素導電率は $\tilde{K} = K + i\omega\varepsilon_0\varepsilon$ と定義されている。ここで、 K 、 ω 、 ε 、 ε_0 はそれぞれ導電率、角速度、比誘電率そして真空誘電率である。低体積分率の場合、複素導電率は体積分率 ϕ と分極率 β の関数として以下のように表される。

$$\tilde{K} = \tilde{K}_1(1 + 3\phi\beta) \quad (1)$$

ここで、 K_1 は電解質の導電率である。モンモリロナイトのような非球形粒子の場合、回転軸に対して平行方向と垂直方向の分極率を β_p 、 β_n として、それぞれ分けて算出する必要がある。粒子がランダムに配向していると仮定して、系の分極率は

$$\beta = \frac{1}{3}\beta_p + \frac{2}{3}\beta_n \quad (2)$$

とする。分極率 β について、理論式の詳細な導出はRef.[1]にある。

3. 実験

3.1 実験試料

粘土試料はあらかじめ飽和 NaCl 溶液に分散させることで、粘土粒子表面の対イオンを Na^+ イオンで飽和させた後、蒸留水で透析した。pHの調製は行っていないが、懸濁液のpHは5.5~6.5を示した。懸濁液のイオン強度 I は $0.1 \text{ mM} < I < 5 \text{ mM}$ で調製した。

*筑波大学大学院生命環境科学研究科. Graduate School of Life and Environmental Sciences, Univ. of Tsukuba

**デルフト工科大学. Delft University of Technology

キーワード: モンモリロナイト、分極率、電気泳動移動度、ゼータ電位、誘電スペクトロスコピー

3.2 電気泳動移動度

低周波数領域における電気泳動移動度は Malvern Zetasizer Zeta-Nano にて測定した。また、高周波数領域の測定として、DT-300(Dispersion Technology)により、3.3MHz の電気泳動移動度も併せて測定した。

3.3 誘電スペクトロスコピー

インピーダンスアナライザーによってモンモリロナイト懸濁液および電解質溶液の電気容量およびコンダクタンスを測定し、誘電率および導電率を算出した[2]。誘電率と導電率から分極率の実験値を求めた。測定は 10^4 Hz から 10^8 Hz の周波数領域にて行った。

4. 結果・考察

イオン強度と周波数の関数として、モンモリロナイトの電気泳動移動度および誘電スペクトロスコピーの測定を行った。低周波数領域の場合、イオン強度 5 mM 以下では電気泳動移動度はイオン強度にほとんど依存しないことを確認した。イオン強度の増加に伴い、分極率の絶対値は減少し、緩和周波数は高い方へシフトした

(Fig.1)。この傾向は、定性的に理論と一致した。ゼータ電位のみをパラメータとして解析した場合、分極率の理論値は実験値よりはるかに小さい値を示した。分極率の算出にスターン層導電率を導入することで、少なくとも低周波数領域では分極率および電気泳動移動度の実験値と理論値が一致した(Fig.2,3)。

しかし、スターン層導電率を考慮しても、緩和周波数は高周波数側にはシフトしなかった。理論値の緩和周波数は $D\kappa^2$ (D :拡散係数 κ^{-1} :デバイ長)とほぼ一致しているが、実験で得られた緩和周波数はそれよりも高く、およそ 3~6 MHz を示した。この周波数のオーダーは D/a_p^2 (a_p :短径、回転軸に対して平行方向の長さ)= 4 MHz に近い値でもあるため、 β_p 方向の分極の寄与が大きいことが示唆された。しかし、 κa_p が 1 より小さい場合では、理論の適用が困難であることが既往研究から明らかになっており[1]、理論値と実験値の相違を解消するためには、理論の改良が必要である。

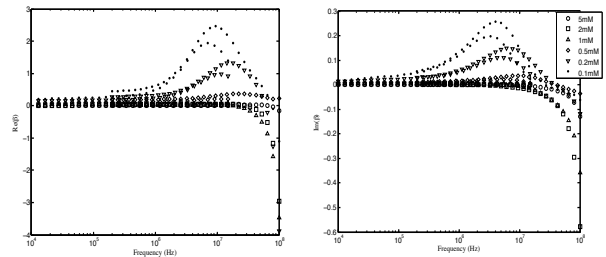


Fig.1 分極率の実験値(左:実数部。右:虚数部) the real and imaginary parts of dipole coefficients

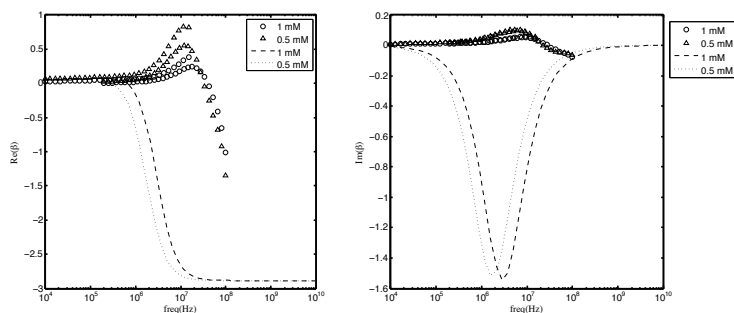


Fig.2 分極率(左:実数部、右:虚数部)の実験値と理論値 the experimental and theoretical dipole coefficients (Plot: data, Line: theoretical prediction)

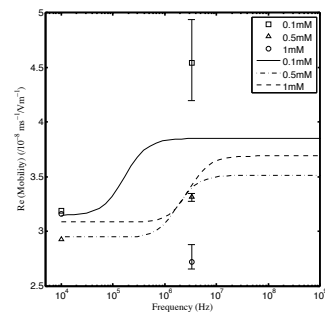


Fig.3 電気泳動移動度 the electrophoretic mobility (Plot: data, Line: theoretical prediction)

[1] C. Chassagne and D. Bedeaux, *J. Colloid and Interface Sci.*, 326(2008), 240–253.

[2] C. Chassagne, D. Bedeaux, J.P.M. v.d. Ploeg and G.J.M. Koper, *Physica A*, 326(2003) 129–140.