

無塩系粘土粒子の誘電特性に対する電気二重層の影響

Effect of electric double layer on dielectric property of clays in salt-free suspensions

辻本 陽子¹・Claire Chassagne²・足立 泰久³

¹筑波大学大学院生命環境科学研究科・²デルフト工科大学・³筑波大学大学院生命環境系

要旨

誘電スペクトロスコピーにより無塩系粘土懸濁液の誘電特性を明らかにし、電気二重層の発達やそれに伴う粒子間相互作用の影響を調べた。スターン層導電率およびゼータ電位をパラメーターとして、Chassagneらの理論に基づき解析をした結果、緩和周波数がバルクの導電率に相当するイオン強度によって決まるデバイ長と相関があることが明らかとなった。また、誘電率と体積分率の関係から、モンモリロナイト粒子間に相互作用が働いていることが示唆された。

キーワード：粘土、誘電スペクトロスコピー、分極率、ゼータ電位

Key words: Clay, dielectric spectroscopy, dipole coefficients, zeta potential

1. 背景・目的

土壌の誘電特性の利用は、土壌水分計測に対して重要な役割を果たす。また、誘電緩和には、土壌中の粘土粒子に形成されている電気二重層による、対イオン分極の影響が反映されている。したがって、誘電緩和の解析から、粘土粒子表面近傍での誘電界面現象を解明することが期待されている。

Tsujimotoらはイオン強度を系統的に変化させた粘土懸濁液の誘電測定を行った[1]。モンモリロナイト粒子の誘電スペクトルの解析から、分散条件下において、緩和周波数が $D\kappa^2$ (D :拡散係数, κ^{-1} :デバイ長)にほぼ等しくなることを明らかにした。この結果を受けて本研究では、塩を加えない無塩系粘土懸濁液の誘電特性を解析し、電気二重層の発達やそれに伴う粒子間相互作用を明らかにすることを目的とした。

2. 理論

誘電率や導電率は系のマクロな誘電特性を評価するのに対して、分極率は1粒子の誘電特性をキャラクタライズすることができる。分極率は複素導電率と関係付けられる。複素導電率は

$\tilde{K} = K + i\omega\epsilon_0\epsilon$ と定義されており、 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。本研究では、Chassagneらが提唱した半解析式によって分極率を決定する。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それぞれ β_p 、 β_n として、別々に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 β は

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

とする。分極率 β_i ($i=p,n$)について、解析式の詳細な導出はRef.[2]に記載されている。

3. 実験

3-1) 実験試料

測定には2種類の粘土(カオリナイト、モンモリロナイト)を使用した。カオリナイトは、特に精製は行わず、蒸留水に分散させて実験に用いた。一方、モンモリロナイトは、陽イオン置

換および透析によって精製を行い、溶存塩を十分に取り除いたものを実験に供した。

3-2) 誘電スペクトロスコピー

誘電スペクトロスコピー測定には、インピーダンスアナライザ(HP4194A)および同心円筒セルを使用した。測定周波数領域は $10^4\text{Hz}\sim 1.5\times 10^7\text{Hz}$ である。

4. 結果・考察

4-1) 導電率および誘電率

カオリナイトの導電率は、体積分率 9.2%以下ではほぼ一定の値を示した。これを考慮して、バルクの導電率を 0.024S/m とした。これは KCl 溶液 1.4mM に相当する。カオリナイトは蒸留水に分散していることを鑑みると、この値は非常に塩濃度が高いものと捉えることができる。これは、非精製のカオリナイトを使用したため、粒子に吸着していた塩が溶存したものと考えられる。一方、モンモリロナイトの導電率は体積分率に対して比例関係を示した(図 1)。直線を外挿し、切片からバルクの導電率を $2\times 10^{-4}\text{S/m}$ と決定した。また、懸濁液の誘電率からバルクの誘電率を引いた値を、体積分率に対してプロットした(図 1)。低周波数領域において、両者は直線関係を示さなかった。両者の関係には粒子間相互作用が反映されている[3]。つまり、この結果はモンモリロナイト粒子間の電気二重層の発達に起因する相互作用が顕著に現れたことを示唆している。

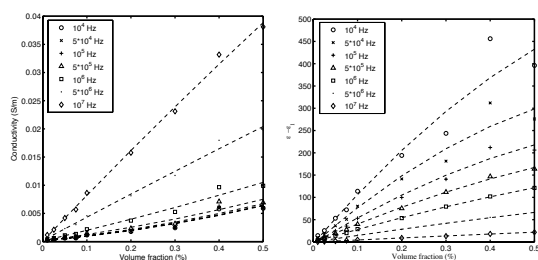


図 1 モンモリロナイトの導電率(左)および懸濁液の誘電率と水の誘電率の差(右)

4-2) 分極率

カオリナイトおよびモンモリロナイトの分極率は、体積分率によって多少差が見られたが、誘電率や導電率の結果を鑑みて、体積分率に対する依存性はないとみなすことができる。Chassagne らの半解析式は、スターン層導電率とゼータ電位をフィッティングパラメーターとすることで、実験値と理論値に良好な一致が見られた(図 2)。つまり、緩和周波数は導電率に相当するイオン強度から算出したデバイ長によって決定される。また、得られたゼータ電位 (-70mV) は、電気音響法による測定値 (-60mV) と近い値を示した。

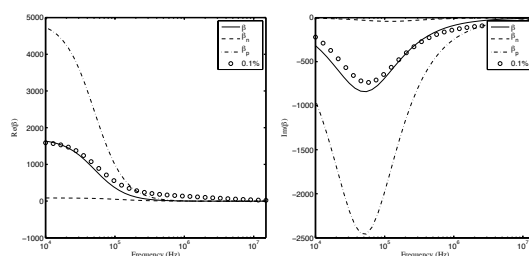


図 2 モンモリロナイトの分極率(左:実数部,右:虚数部)

5. 結論

無塩系のカオリナイトおよびモンモリロナイト懸濁液の誘電スペクトルを解析し、電気二重層の発達やそれに伴う粒子間相互作用の影響を調べた。測定から得られた分極率は、スターン層導電率とゼータ電位をパラメーターとすることで、Chassagne らの半解析式による値とほぼ一致した。緩和周波数は、バルクの導電率に相当するイオン強度によって決まるデバイ長と相関あることが明らかとなった。また、誘電率と体積分率の関係から、モンモリロナイト粒子間に相互作用が働いていることが示唆された。

参考文献

- [1] Y. Tsujimoto, C. Chassagne, Y. Adachi, *JCIS*, **404**(2013) 72-79
- [2] C. Chassagne, D. Bedelau, *JCIS*, **326**(2008) 240-253
- [3] F.J. Arroyo, F. Carrique, M.L. Jimenez-Olivares, A.V. Delgado, *JCIS*, **229**(2000) 118-122