

粘土鉱物バーミキュライトの膨潤現象

バーミキュライトは天然の層状鉱物で、構造は図1のようになっています。また組成式は近似的に $(\text{SiAl})_4(\text{MgAlFe})_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{M}_x(\text{H}_2\text{O})_n$ と表されます。ここで M は層間陽イオンで、天然では主に Mg, Ca, Na であり、Q + R の部分が層構造を形成しています。水中では層に垂直な方向に膨潤する性質があり、層間の陽イオンが炭素数3~5のアルキルアンモニウムイオンのとき著しく膨潤し、条件によっては体積が数十倍になる場合もあります。膨潤状態は、バーミキュライトのシート（厚さ0.67nm）がその数十倍の厚みの水層を隔てて等間隔に規則正しく積み重ねられた特異な凝集形態であり、しかも極めて狭い温度範囲で結晶層（非膨潤状態）へ変化します。

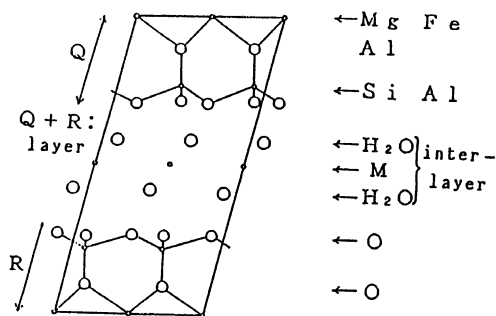
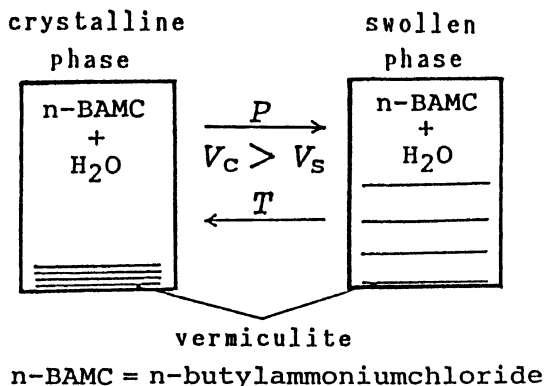


Fig. 1 Structure of vermiculite

このうち、塩化 *n*-ブチルアンモニウム-バーミキュライト系について中性子回折の実験 (L. F. Braganza, R. J. Crawford, M. V. Smalley, R. K. Thomas, *Clay and Clay Minerals* (1989)) が行われています。その結果、図2のように低温、または、周囲の塩化 *n*-ブチルアンモニウム水溶液の静水圧を大きくすると、結晶相から膨潤相へと相転移し、また、周囲の塩濃度の小さいほど転移温度、膨潤倍率が高くなることがわかっています。膨潤相が低温相であることは、結晶相よりエントロピーが小さいことを示しており、水が層間に入って氷のように凍結してい

Fig. 2 Schematic presentation of the crystalline-swollen phase transition of *n*-butylammoniumchloride-vermiculite system

るとも考えられます。水が凍結するとき体積が大きくなるので、膨潤相への転移にもなって体積の増大が期待されます。ところが、静水圧を大きくすると膨潤相へ移ることから、系全体の体積は膨潤相の方が小さくしなければなりません。従って膨潤と凍結の間の単純な対比は成立しません。また、周囲の塩濃度と転移温度、膨潤倍率との関係についてもよくわかっていません。

この現象について調べるため、断熱型カロリメーターを用い、塩濃度を変えて270~320 Kの範囲で熱容量測定を行いました。

図3に塩化 *n*-ブチルアンモニウムを(a) 10^{-1} , (b) 10^{-2} , (c) 10^{-3} の重量モル濃度で含む試料の熱容量曲線を示します。各濃度で熱容量曲線にいずれも約10 Kの幅をもつ異常がみられました。この実験より得られた結果を中性子回折の結果と共に表1に示します。ここで、熱容量、転移エントロピー、転移エントロピーは、すべて乾燥時のバーミキュライト1 g当りの量としています。

これらの結果を見ると、転移温度が中性子実験のものと違っており、いずれも低く、即ち塩

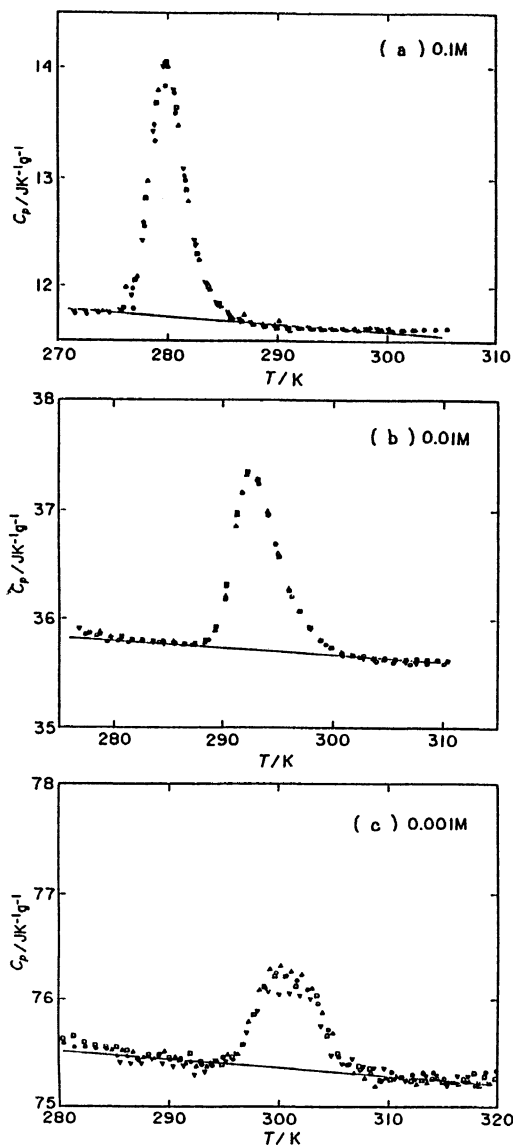


Fig. 3 Heat capacity of *n*-butylammonium-chloride-vermiculite system. Concentration of the *n*-butylammoniumchloride is (a) 10^{-1} m, (b) 10^{-2} m, (c) 10^{-3} m, respectively.

濃度の濃い方にずれていることにまず気づきます。この原因としては、膨潤時に溶液をほぼ使いきるように調節したので、もし層間に水だけが入るとすると周囲の塩濃度が大きくなってしまふことが考えられます。その他、パーミキュ

Table. 1

	m	T_{tr}	$\Delta_{tr}H$	$\Delta_{tr}S$	neutron diffraction	
	mol kg ⁻¹	K	J g ⁻¹	JK ⁻¹ g ⁻¹	T_{tr}/K	R
a	0.9251×10^{-1}	280	9.17	3.27×10^{-2}	287	6
b	0.9967×10^{-2}	292	8.27	2.82×10^{-2}	306	17
c	1.180×10^{-3}	300	6.09	2.02×10^{-2}	318	35

$$R: \text{swelling ratio} = \frac{V_{\text{swollen}}}{V_{\text{cryst.}}}$$

ライトの乾燥の際に過剰の水が出てしまった可能性や、表面に塩化*n*-ブチルアンモニウムが残っていたことも考えられますが、影響は小さいと思われます。

次に、低塩濃度では膨潤倍率が高いが、転移エンタルピー及び転移エントロピーは高塩濃度の場合よりもむしろ小さい値となっています。これについては層の表面、または層間陽イオンのまわりの水だけが構造変化を起こしたためとも考えられますが、よくわかっていません。

転移温度のずれの原因として周囲の塩濃度が変化することが考えられたので、転移の前後での塩濃度の変化を調べる必要があります。そこで、現在、濃淡電池を使い、温度を変えて転移前後の濃度変化を調べています。また、中性子回折実験と同じ条件になるように、大量の溶液中で膨潤させた後、試料容器にに入れて熱容量測定を行う予定です。

今回の実験で膨潤-結晶転移に伴う熱容量ピークの再現性が非常によいことから、この変化が熱力学的平衡状態の間の転移であることが明らかとなりました。不可逆現象であるコロイドの凝析についてはDLVO理論がありますが、このようにパーミキュライトの可逆的膨潤過程は根本的な点で理解されていないといえます。

参考文献

黒川真一, 松尾隆祐, 菅 宏, R. K. Thomas, 第25回熱測定討論会 (大阪), 3207 A (1989).