スメクタイトの熱分析

—特に 100°C 付近の吸熱ピークについて—

坂 本 尚 史*

Differential Thermal Analysis of Smectite

— with Special Reference to Endothermic Peaks around 100°C —

Takabumi SAKAMOTO*

Abstract

Differential thermal analysis of mono- and divalent cationic derivatives of Kunimine montmorillonite were performed under static air and N₂ gas flow atmosphere. The DTA curves were remarkably varied with sample weight, atmosphere, and exchangeable cation of montmorillonite.

Under the atmosphere of static air, endothermic peaks on DTA curves around 100°C could be classified into three categories such as (1) single peak with small shoulder on the low temperature side, (2) double peak, and (3) three peaks. On the other hand, in N₂ gas flow atmosphere, monovalent cationic derivatives showed single endothermic peak on DTA curves for samples equilibrated with atmosphere. Divalent derivatives showed double peak in the same experimental conditions. The Li derivatives presented the only exception in this series.

1. ま え が き

熱分析は、含水鉱物や炭酸塩鉱物の研究においては欠かすことのできない手法の一つである。一般に、熱分析曲線 (TG, DTA) は試料量、試料容器の形状、電気炉の形、昇温速度、炉内の雰囲気などの実験条件の因子の影響を受けやすいと言われている。粘土鉱物、特にスメクタイトは、層間水等の低温 (100°C 前後) で脱水する水分子を含むためこれら因子の影響を受けやすく、また交換性陽イオン種によっても熱分析曲線が変化することが知られている。これらの点に関しては従来からいくつかの報告がなされている¹⁻⁵⁾が、これまでに報告されたデータは試料量の多い (100mg 程度以上の) いわゆるマクロ熱分析による場合が多く、一方近年広く用いられている装置は試料量 10~20mg のいわゆるミクロ熱分析であり、従来のデータとは大分異なっていることが考えられる。この見地から、本稿においては、ミクロ熱分析装置を用いてスメクタイトの 100°C 付近の吸熱ピークに対する試料量、雰囲気、および交換性陽イオン種の影響について検討した結果について報告する。

1985年11月18日受理

* 岡山理科大学理学部

Faculty of Science, Okayama University of Science, 1-1. Ridai-cho, Okayama, 700.

2. 実 験

2.1 実験方法

実験は理学電機(株)製,サーモフレックス8100シリーズの差動型示差熱天秤を使用し,熱電対はプラネチルを用い,10K/minの昇温速度で行った.試料量は試料量の効果を検討する場合以外では15.0mgとした.測定は静止空気中と窒素フロー(50ml/min)の両雰囲気中で行ったが,窒素ガスの相対湿度を塩類の飽和水溶液に通すことにより,0~100%の範囲で変化させた.この場合の水蒸気圧は,窒素ガスの温度を22°Cとすると0~19.8mmHgにあたる.

2.2 試 料

実験に用いた試料は山形県月布産ベントナイト(クニミネ・ベントナイト)を水簸して得た2 μ m以下のフラクションで,モンモリロナイトと考えられるものであり,風乾後メノウ乳鉢で粉碎した.イオン交換試料は水簸モンモリロナイト0.2gに各イオン塩化物の1規定水溶液(NH⁺₄型はNH₄NO₃, Fe型はFeSO₄, H型は0.1規定HCl)50mlを加え,湯浴上で1時間の処理を行い,遠心分離機による水洗風乾後,メノウ乳鉢で粉碎して得た.これらの試料は,相対湿度55%のデシケータ(Mg(NO₃)₂飽和水溶液により調整)中に4日間以上放置した後,実験に供した.

3. 実験結果および考察

3.1 ベースラインの安定化と雰囲気

静止空気中において測定したDTA曲線をFig. 1 (2)に示す.図から明らかなように,ベースラインは平坦にならず,中温域において発熱側へふくらんでいる.この様なベースラインのドリフトは多くの試料で認められ,中温域のふくらみ,あるいは高温域での吸熱側への急激なドリフトが一般的に顕著である.このドリフトは試料を試料容器に充填した後,上部を少量(2~4mg)の α -Al₂O₃(熱的基準物質として使用しているもの)で薄く覆うことにより防ぐことができる(Fig. 1 (3)).従って以下の実験ではすべての場合に3.5mgの α -Al₂O₃で覆って測定を行った.

Fig. 1 (4)は昇温と同時に乾燥窒素を流して測定したDTA曲線である.静止空気中での測定に比べ,100°C付近の吸熱ピークの立上りが急になるとともに,ピークも低温側に移動している.これは脱水により生じた自生ガス(水蒸気)が除去されたためと考えられる.しかし,ピークの立上りが急になる点については,モンモリロナイトが雰囲気中の相対湿度に敏感なため,乾燥窒素を流すことのみによっても部分的に脱水が進むためと考えられる.この点を検討するため,昇温せずに乾燥窒素を流したところ,脱水によるかなりの減量を示した.そのため,以降の実験においては,条件を一定にする目的で長時間(2~4時間)乾燥窒素フロー中に試料を放置し,雰囲気と平衡に達した後測定を開始した.その結果の一例をFig. 1 (5)に示す.その結果,100°C付近の吸熱ピークは低温側に移動するとともに低温側のショルダーが消失し,ピークも小さくなっている.

3.2 試料量の影響

Fig. 2に静止空気中で試料量を5.0~25.0mgと変化させた場合のDTA曲線を,またFig. 3に静止空気中および乾燥窒素フロー下での100°C付近の吸熱ピークの温度変化を示す.両図から明らかなように,試料量が増すとともに吸熱ピークは大きくなり,ピーク温度も上昇するが,それに伴って静止空気中での測定にみられる低温側のショルダーの分離が不明瞭になり,20mg以上ではほとんど消失している.試料量が増加すると試料内部からの自生ガスの排出が阻害されるため,試料内での自生ガス分圧が高まることから,ピーク温度が上昇すると考えられている.今回得られた結果では,ピーク温度の上昇は窒素フロー下では試料量の増加とともに連続的に上昇しているが,静止空気中では試料量15mg以上ではほぼ一定となっている.これは脱水に伴う自生雰囲気の影響によるものと考えられる.

Fig. 1 DTA curves of montmorillonite under various experimental conditions (Sample weight : 15 mg, Heating rate : 10 K/min). (1) : Base line, (2) : In static air, (3) : In static air with α - Al_2O_3 cover, (4) : N_2 gas flow, (5) : N_2 gas flow (after equilibrated with atmosphere).

Fig. 2 DTA curves of montmorillonite with various sample weight.

Fig. 3 Relation between temperature of dehydration peak and sample weight.

Fig. 4 DTA curves of montmorillonite in N₂ gas flow atmosphere of various relative humidities.

Fig. 5 Relation between temperature of dehydration peak and relative humidity of atmosphere.

Fig. 6 DTA curves of various cation exchanged montmorillonite under the atmosphere of static air (lower) and in N_2 gas flow (upper).

すなわち、今回使用した熱分析装置は上部の細い保護管が装着されているタイプであるため、炉内からの自生ガスの排出が不十分であり、炉内の自生ガスの分圧が高くなりやすい。このため、試料内部の自生ガス分圧の上昇より炉内の自生ガス分圧の上昇が顕著となり、試料量 15mg 以上では条件が一定になってしまったものと思われる。事実、以前に使用していた旧型の保護管を用いないタイプの装置では、ピーク温度は今回の結果より低く、一方温度の上昇はさらに試料量が増加するまで連続的に続いた。

3.3 窒素気流の相対湿度

Fig. 4 に窒素気流の相対湿度(以下 R.H. と記す)を 0～85 % (気温約 22°C) と変化させた場合の DTA 曲線を、また Fig. 5 に相対湿度とピーク温度の関係を示す。Fig. 4 から明らかなように R.H. が上昇するとともにピーク強度が増大するが、R.H. が 55 % では低温側にショルダーが現われ、R.H. が上るとともに増大している。この吸熱ピークは最も雰囲気に影響されやすい吸着水によるものと考えられ、乾燥窒素フロー下では消滅しているものと思われる。

Fig. 5 に示すように、吸熱ピーク温度は R.H. の増加とともに上昇するが、R.H. が 100 % においても静止空気中のピーク温度よりもかなり低い値となっている(R.H. 100 % では試料ホルダーに水滴が付着する恐れがあるため、昇温と同時にガスを流した)。これは、22°C, R.H. 100% としても、ピーク温度付近では R.H. がかなり低下している(計算上は約 5.2 %) ことによるものと考えられるとともに、静止空気中での測定では、試料からの自生雰囲気 R.H. がかなり高くなっていることを示しているも

のと考えられる。

3.4 交換性陽イオン組成と吸熱ピークの形

Fig. 6 に種々の交換性陽イオンに置換したモンモリロナイトの DTA 曲線を示す。これまでも報告されているように^{1,2)}、モンモリロナイトの熱分析曲線、特に 100°C 付近の吸熱ピークは交換性陽イオンに応じて変化する。OH 脱水による吸熱ピークおよび高温域の吸熱-発熱ピークも、交換性陽イオン組成により変化することが従来からも指摘されている³⁾が、今回は 100°C 付近の吸熱ピークのみを検討の対象とした。一般に、この温度付近には Na 型では 1 本、Ca 型では 2 本、Mg 型では 3 本の吸熱ピークを有するとされている。今回得られた結果からも、静止空気中では (1) 1 本の吸熱ピークを示すもの (Na, K, Rb, Cs 型)、(2) 2 本の吸熱ピークを示すもの (Be, Ca, Sr, Zn, H, NH_4^+ 型)、および (3) 3 本の吸熱ピークを示すもの (Li, Mg, Ba, Fe, Cu, Co 型) の 3 つのタイプに区分することができる。なお Fe 型の 270°C、Cu 型の 309°C、Zn 型の 380°C の吸熱ピークは水酸化物等の共生物によるものであり、また NH_4^+ 型の 378°C の吸熱ピークは NH_4^+ の分解によるものと考えられる。しかし、乾燥窒素フロー下に長時間置いた後の乾燥窒素フロー下での測定では (1) 1 本の吸熱ピークを示すもの (Li を除く 1 価の陽イオンの場合)、および (2) 2 本の吸熱ピークを示すもの (2 価の陽イオンの場合及び Li 型) の 2 つのタイプに分けられる。

両雰囲気下でともに 1 本のピークを示すタイプのものについては、乾燥窒素フロー下では雰囲気に影響されやすい最も低温の吸熱ピークが消滅するにもかかわらずピークが残ること、静止空気中では低温側にショルダーがかすかに認められることから、本来は静止空気中で温度の近接した 2 本の吸熱ピークを持つとみなすことができる。従って、Li 以外の 1 価の交換性陽イオンを持つタイプでは静止空気中では 2 本、乾燥窒素フロー下では 1 本の吸熱ピークを示すと考えられる。なお K 型では乾燥窒素フロー下では吸熱ピークは極度に小さくなっている。この傾向は Na 型等でも認められ、乾燥窒素フロー下で 1 本の吸熱ピークを示すタイプでは、より長時間乾燥窒素フロー下に置くと 100°C 付近の吸熱ピークはすべて消滅する可能性も残されている。2 価の交換性陽イオンの場合は、乾燥窒素フロー下でピークの数の変らない Ca 型等でも低温側のピーク強度は乾燥窒素フロー下では減小することから、この低温側のピークは静止空気中では 2 つの吸熱ピークが重なっているものとみなすことができる。従って基本的には静止空気中で 3 本の、乾燥窒素フロー下では 2 本の吸熱ピークを示すと考えられる。

従来、スメクタイトの 100°C 付近の吸熱ピークのうち、最も高温側のものは交換性陽イオンの水和エネルギー⁴⁾、あるいは電荷密度⁵⁾に関係するとされているが、今回得られた結果からは明瞭な相関関係は明らかにできなかった。この点に関しては今後さらに検討する必要があると思われる。

4. ま と め

(1) モンモリロナイトの熱分析曲線は雰囲気、試料量、交換性陽イオンにより変化する。

(2) 100°C 付近の吸熱ピークについては、静止空気中では交換性陽イオンが 1 価の時は 2 本 (Li の場合のみは 3 本) の、2 価の場合は 3 本の吸熱ピークを示す。この場合、2 つのピークが重なって見かけ上ピークの数が減ることもある (例えば Ca 型)。

(3) 乾燥窒素フロー中に長時間 (2 ~ 4 時間) 放置後昇温させた場合、最も低温の吸熱ピークは消失し、1 価の交換性陽イオンでは 1 本 (Li では 2 本) の、2 価の場合は 2 本の吸熱ピークを示す。

(4) 吸熱ピーク温度と水和エネルギー、あるいは電荷密度との一定の関係は見い出せなかった。

文 献

- 1) El-Akkad, T. M., Flex, N. S., Guindy, N. M., El-Massry, S. R. and Nashed, S.: *Thermochim. Acta* **59**, 9 (1982).

- 2) Greene-Kelly, R. : *The Differential Thermal Analysis of Clay Minerals* (ed. by R.C. Mackenzie), Mineralogical Society, London, 140 (1957).
- 3) Hendricks, S. B., Nelson, R. A. and Alexander, L. T. : Jour. Amer. Chem. Soc. **62**, 1547 (1940).
- 4) Mackenzie, R. C. : Clay Miner. Bull. **1**, 115 (1950).
- 5) 宇野泰章・武司秀夫 : 鉱物雑 **15**, 特別号, 156 (1981).