カーボンブラック粒子の水溶液分散系における ζ -電位の成因

(1981 年 4 月 27 日 受 理)

村 田 哲 雄*・松 田 好 晴**

ζ -電位は固体粒子が溶液中へ分散するとき、粒子/溶液間に発生する界面動電位である。 ζ -電位はコロイド分散系と密接な関係にあるが、その成因機構は現在、なお不明な点が多い。本研究は ζ -電位の成因を解明するため、粉体としてカーボンブラック粒子を用い、種々の分散媒中で ζ -電位（電気泳動法）を測定した。分散媒は酸、アルカリ、アルカリ金属塩化物、ハロゲン化ナトリウム、界面活性剤およびアルキルアミンなどの水溶液を用いた。測定結果から、 ζ -電位の成因は粒子 Stern 層の表面電荷密度の大きさと、電気泳動時のすべり面の位置とが同時に関係することが推定できた。表面電荷は粒子ヘイオンの吸着や粒子上に存在する表面官能基の反応などで生ずる。すべり面は分散媒中のイオンの結晶半径や水と自由エネルギーが直接影響し、その位置は Stern 層表面から離れた拡散二重層内に存在する場合が多い。

1 緒 言

固体粒子が溶液中へ懸濁するとき、粒子/溶液界面はコロイドおよび電気化学的現象からみて問題の多い、しかも重要な学問領域である。粒子は巨視的には粉体として、そのまま単独に用いることは少なく、他の媒質に混合、分散させて粒子の特性を保持したままで使用する場合が多い。当然、粒子/媒質の界面現象が製品の性質に関係する。本研究は粉体としてカーボンブラック粒子を用い、界面現象のうちコロイド分散系と密接な関係がある ζ -電位を対象に取り上げた。 ζ -電位は固体粒子が溶液中へ分散するとき、粒子/溶液間に発生する界面動電位である。現在、界面電気現象はコロイド電気化学のうちでは遅れた分野に属し、 ζ -電位の成因機構はなお、不明な点が多い。

本研究はカーボンブラック粒子の ζ -電位の成因を解明する目的で、種々の分散媒を用いて、直接 ζ -電位を測定した。分散媒は酸¹⁾²⁾、アルカリ^{1)~3)}、アルカリ金属塩化物⁴⁾⁵⁾、ハロゲン化ナトリウム⁶⁾、界面活性剤⁷⁾およびアルキルアミン⁸⁾などの水溶液を用いた。測定結果から、カーボンブラック粒子へ陰イオンの特異吸着および粒子上の表面官能基の反応性などが判明し、またイオン強度と ζ -電位との関係が考察できた。これらの現象に基づき、 ζ -電位の成因は粒子 Stern 層の表面電荷密度の大きさと、電気泳

動時のすべり面の位置とが同時に関与することが推定できた。さらに、電解質イオンの吸着量と ζ -電位の測定値から、Stern 層の構造、特異吸着量、表面電荷密度の大きさやすべり面の位置などの計算が試みられた⁹⁾¹⁰⁾。

ζ -電位におよぼす影響として電気泳動時の電気粘性効果、表面伝導および誘電分極などの諸現象があるが、本実験の範囲ではこれらの影響は少なく割愛した。

2 理 論

カーボンブラック粒子/電解質水溶液分散系では、電荷（電子やイオン）や双極子の不均一な分布、あるいは配向が生ずる。このような現象によって、界面電気二重層が生成する。 ζ -電位に関係する界面電気二重層の構造は、固体粒子表面ヘイオンが吸着して生じた Stern 層（固定層）と拡散二重層の二つの部分からなると考えられる^{11)~13)}。すなわち、Helmholtz と Gouy-Chapman の理論がなり立ち、Grahame の理論が適用できるものとする。この理論では、Stern 層は陰イオンのみが特異吸着して生ずる内部 Helmholtz 層と、その外側へ水とイオンが吸着して生じる外部 Helmholtz 層からなると考えて取り扱われてきた。電気泳動のすべり面は、一般に Stern 層表面から離れた拡散二重層内に存在する。

カーボンブラック粒子/CuSO₄ 水溶液分散系において、粒子表面から水溶液側へのイオン分布に関係する電位変化の一例を図 1

宇部工業高等専門学校, 755 宇部市常盤台

** 山口大学工学部, 755 宇部市常盤台

- 1) 村田哲雄, 今川 博, 電化, 41, 708(1973).
- 2) 村田哲雄, 今川 博, 電化, 44, 778(1976).
- 3) 村田哲雄, 松田好晴, 今川 博, 炭素, No. 96, 15(1979).
- 4) T. Murata, Y. Matsuda, H. Imagawa, *Denki Kagaku*, 47, 334(1979).
- 5) 村田哲雄, 松田好晴, 炭素, No. 99, 125(1979).
- 6) 村田哲雄, 松田好晴, 今川 博, 電化, 46, 42(1978).
- 7) 村田哲雄, 岡田隆治, 松田好晴, 電化, 48, 128(1980).
- 8) T. Murata, F. Miyoshi, Y. Matsuda, *Denki Kagaku*, 49, 12(1981).

- 9) 村田哲雄, 松田好晴, 電化, 48, 564(1980).

- 10) T. Murata, Y. Matsuda, *Electrochim. Acta*, 25, 1369(1980).
- 11) L. Gouy, *J. Phys.*, 9, 457(1910); D. L. Chapman, *Philos. Mag.*, 25, 475(1913).
- 12) O. Stern, *Z. Elektrochem.*, 30, 508(1924); D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41, 441(1947); 渡辺 昌, 上田静男, 電化, 20, 247, 308, 358, 419(1952).
- 13) J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", Vol.2, Plenum Press (1973) p.718; 田村英雄, 松田好晴, "現代電気化学", 培風館 (1977) p.72.

Fig.1 The Stern model for the potential distribution in the electrical double layer and correlation between the potential (ϕ_x) and the distance from the surface on the Stern layer (x) in CuSO_4 aqueous solution

$\triangle$: $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\bullet$: $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

l : Thickness of electrical double layer ($x_0 x_d$), $\oplus$: Hydrated cation, $\ominus$: Adsorbed anion, $\circ$: Adsorbed water molecule

ϕ_0 : Stern potential, ζ : Potential, S : Surface of carbon black particle, $s x_0$: Stern layer, x_0 : Surface on Stern layer ($x=0$), x_c : Position of slipping plane

に示した。図1で、カーボンブラック粒子自身の表面電荷密度と、Stern層 ($s x_0$) および拡散二重層 ($x_0 x_d$) の表面電荷密度を、それぞれ σ_0 , σ および σ_l とすれば、この三者の間には、(1)式の関係がなり立つ¹⁴⁾。

$$\sigma_0 + \sigma + \sigma_l = 0 \quad (1)$$

粒子自身 (除表面酸性基) の σ_0 が、 σ に対して小さく無視できれば、(1)式は $\sigma = -\sigma_l$ となる。Stern層と拡散二重層の表面電荷密度は絶対値が等しく、符号は逆となる。図1において、Stern電位を ϕ_0 とすれば、 σ_l は(2)式で表わせる¹¹⁾¹⁵⁾。

$$\sigma_l = \pm [(kTD/2\pi) \sum n_i \{\exp(-Z_i e \phi_0 / kT) - 1\}]^{1/2} \quad (2)$$

$$\sigma_l = \pm (2 kT n D / \pi)^{1/2} \sinh(Z e \phi_0 / 2 kT) \quad (3)$$

(2)式はイオンを点電荷と考え、イオン濃度は Maxwell-Boltzmann 分布則にしたがい、電位と電荷との関係は Poisson の式がなり立つと仮定した Gouy-Chapman の理論式である。(2)式で、 n_i , Z_i , k , T , D はそれぞれ i イオンのバルク濃度、価数、Boltzmann 定数、絶対温度および誘電率である。対称型 (z 価) 電解質では、 $n_i = n$, $|Z_i| = Z$ であるから、(2)式は(3)式となる。

図1で、 ζ -電位 (ζ) が生ずるすべり面は Stern 層表面から、 x_c 離れた拡散二重層内の位置にあるとすれば、 ζ と x_c とは(4)式の関係にある¹⁶⁾¹⁷⁾。

$$\zeta = \phi_0 \exp(-\chi x_c) \quad (4)$$

(4)式は、強電解質水溶液で Debye-Hückel 近似がなり立つと仮定した式である。 χ は拡散二重層の厚さの逆数で、(5)式で表現できる。

$$\chi^{-1} = \{(DkT/4\pi)(1/\sum n_i Z_i^2 e^2)\}^{1/2} \quad (5)$$

3 実験方法

3.1 試料

用いた試料は副生 (試料1), ゴム用 (試料5) およびカラー用

Table 1 Properties of the carbon black samples

Sampl series No.	Iodine adsorption number /mg·g ⁻¹	pH	Carboxyl group /mg eq·g ⁻¹		Phenolic group /mg eq·g ⁻¹	Quinone group /mg eq·(0.2 g) ⁻¹	Basic oxygen compound /mg eq·g ⁻¹	DPG ^{a)} adsorption number /%	Number of unpaired electron /10 ²⁰ ·g ⁻¹	Mean particle diameter /nm
			General	Lactone						
1-6	259	8.3	0		0.034	0.194	0.126	20.7		
1	262	8.2	0	0.023	0.019	0.347	0.159	22.7		38
1-3	251	6.4	0.025		0.063	0.561	0.217	22.6 greater than		
1-1	241	3.3	0.104	0	0.150	0.370	0.061	100		
1-2	239	5.8	0.059	0.087	0.105	0.560	0.167	91.6 greater than		
1-5	178	3.1	0.511	0.273	0.110	0.367	0.048	100		
5-6	120	7.4	0	0.008	0.016	0.255	0.027	8.4		
5	121	7.0	0.005	0.008	0.016	0.354	0.052	9.9		21
5-4	115	5.4	0.020	0	0	0.190	0.029	20.1		
5-1	93	4.2	0.032	0.039	0	0.180	0.027	44.9		
5-2	190	3.7	0.102	0.133	0.078	1.46	0.049	72.7 greater than		
5-5	51	2.2	0.577	0.259	0.354	0.673	0.009	100		
7	208	4.9	0.090	0.052	0.145	0.785	0.091	66.3	0.54	20
7-1	178	3.1	0.201	0.114	0.178	0.795	0.060	96.8 greater than	2.2	
7-2	270	3.0	0.462	0.257	0.406	1.72	0.86	} 100	0.41	
7-5	93	2.4	0.109	0.417	0.529	0.926	0.010		2.6	

a) Diphenylguanidine.

14) 日本化学会編, “実験化学講座”, 7 巻, 丸善(1967) p.343.
15) 前田正雄, “電極の化学”, 技報堂 (1963) p.158; 岸 富也, 菊地 功, 永井 隆, 武井 武, 電化, 32, 841(1964).

16) L. Gargallo, L. Sepulveda, J. Goldfarb, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **229**, 51(1969).
17) 青木幸一郎, 永井 裕, “最新電気泳動法”, 広川書店 (1978) p.58.

Table 2 ζ -Potential(mV) of the carbon black particles in H_2SO_4 aqueous solution

Sample series No.	Concentration ($\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$)					Temperature / $^{\circ}\text{C}$
	0.5	1.0	2.0	5.0	10	
1-6	$\pm$	$\pm$		$\pm$	+24	17.5 ± 0.8
1	$\pm$	$\pm$		$\pm$	+32	
1-3	$\pm$	$\pm$		$\pm$	+36	
1-2	$\pm$	$\pm$		$\pm$	+38	
1-1	$\pm$	$\pm$		$\pm$	+28	
1-5	-48	-33		-19	-15	
5-6	$\pm$	+15	+24			20.4 ± 0.6
5	$\pm$	+17	+25			
5-4	$\pm$	+13	+22			
5-1	+10	+13	+22			
5-2	+17	+22	+29			
5-5	-39	-32	-29			

$\pm$: In this state, the particles moving towards the positive and negative electrode coexist.

Fig. 2 Diameter (D_n) distribution of the carbon black samples

A : Sample 7, B : Sample 7-1, C : Sample 7-2, D : Sample 7-5

(試料7) カーボンブラックと、これらをつぎのように表面処理したものである。すなわち原料試料を H_2O_2 と H_2SO_4 で酸化 (ハイフン1), 空气中で 500°C , 1時間加熱酸化 (ハイフン2), 同様に 800°C , 30分間加熱酸化 (ハイフン3), $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl で 110°C , 3時間浸漬 (ハイフン4), $4.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 で 100°C , 3時間反応 (ハイフン5) およびベンゼンで24時間抽出 (ハイフン6) したものである¹²⁾。各試料のおもな性質を表1に示した。

表1の各試験方法は既報¹²⁾⁸⁾ におりに行なった。カラー用カーボンブラック系試料 (試料7シリーズ) について、粒径分布を電子顕微鏡で測定した結果を図2に示した⁹⁾。他の副生カーボンブラック系試料 (試料1シリーズ) やゴム用カーボンブラック系試料 (試料5シリーズ) についても、類似の結果が得られた²⁾。図2から、各試料は表面処理をしても粒子径はほとんど変わらず、表面官能基 ($\cdot\text{COOH}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{C}=\text{O}$) のみが変わるようである。

3.2 ζ -電位の測定装置と方法

ζ -電位の測定は電気泳動法で行ない、三田村理研製限外顕微鏡電気泳動装置を使用した。測定した移動度 (u) から Hückel の式, (6)式で ζ -電位値を計算した¹⁸⁾。

$$\zeta = 6\pi\eta u / D \quad (6)$$

測定方法は既報⁵⁾⁶⁾ におりに行なった。ゾルは試料 3 mg /分散媒 100 cm^3 で用いた。(6)式で, η は粘度を表わす。本文で ζ -電位の大小は絶対値で示し, 電流と同一方向の泳動を正とした。

4 実験結果

副生, ゴム用およびカラー用カーボンブラック系試料を用いて, 各分散媒中で ζ -電位を測定した。分散媒は酸¹²⁾, アルカリ^{1)~3)}, アルカリ金属塩化物⁴⁾⁵⁾, ハロゲン化ナトリウム⁹⁾, 界面活性剤⁷⁾, アルキルアミン⁸⁾, Na_2SO_4 ¹²⁾ および CuSO_4 , NiSO_4 ⁹⁾ 水溶液を用いた。測定結果を表2~7と図3~5に示した。

5 考察

5.1 イオン強度と ζ -電位および σ との関係

カーボンブラック粒子の ζ -電位は, 同一分散媒でも, 溶質濃度 (イオン強度, μ) が変われば, その値は当然変化する。 ζ -電位は等 μ の分散媒中で測定して, 値を比較しなければ定量的な意味はない (温度一定)。4で各分散媒を用いたカーボンブラック

Fig. 3 Correlation between the ζ -potential (ζ) and the concentration of NaF aqueous solution (C) at $22.5 \pm 1.0^{\circ}\text{C}$

○ : Sample 7, ● : Sample 7-1, △ : Sample 7-2, ▲ : Sample 7-5

Table 3 ζ -Potential ($-mV$) of the carbon black particles in aqueous solution of alkaline hydroxides ($16.0 \pm 2.0^\circ C$)

Sample series No.	Dispersion media (mmol·dm ⁻³)																											
	LiOH		NaOH		KOH		CsOH		Ca(OH) ₂		Sr(OH) ₂		Ba(OH) ₂															
	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2												
5	26.7	29.5	37.4	48.4	27.3	35.4	41.8	54.4	27.9	38.5	49.4	57.5	28.3	41.0	53.6	62.6	27.0	30.4	41.3	42.7	25.4	27.9	34.9	37.0	21.2	24.1	26.9	32.1
5-1	35.4	47.5	48.0	55.9	36.2	47.4	52.2	64.4	43.8	59.0	61.8	83.0	46.0	60.8	62.4	74.9	28.8	35.3	42.0	44.9	29.9	32.3	39.7	42.1	25.1	27.5	35.3	41.2
5-2	29.3	37.4	43.8	53.7	29.4	38.2	44.3	64.4	37.9	48.6	55.5	72.3	39.5	51.2	58.2	72.8	38.4	38.5	44.1	46.6	33.3	36.0	42.1	45.8	27.5	29.0	37.6	44.6
5-5	37.4	50.4	57.4	72.1	40.3	51.7	60.1	79.3	52.0	66.6	69.5	93.2	61.1	67.2	72.0	76.8	39.3	39.8	50.0	54.3	35.9	38.4	45.8	53.8	30.3	33.5	39.8	52.5

Table 4 ζ -Potential ($-mV$) of the carbon black particles in aqueous solutions of NH₃ and NaOH

Sample series No.	NH ₃					NaOH 1.01 mN
	0.00534N	0.0128N	0.0526N	0.101N	0.213N	0.403N
1-6			48.4	54.2		96.5
1	45.6	43.2	48.9	54.0	54.1	97.9
1-3			50.5	56.7		102
1-2			51.8	56.6		104
1-1	48.9	51.5	58.2	58.9	60.5	106
1-5			62.0	64.2		112
Temp./ $^\circ C$	18.7 $\pm$ 1.0					17.8 $\pm$ 0.5

Table 5 ζ -Potential ($-mV$) of the carbon black particles in aqueous solution of alkali-metal chlorides

Sample series No.	Dispersion media (mmol·dm ⁻³)																Temp. /°C								
	LiCl				NaCl				KCl				RbCl					CsCl							
	0.25		0.5		1		2		0.25		0.5		1		2			0.25		0.5		1		2	
5	18.5	18.2	16.7	15.6	19.1	18.9	17.2	16.2	19.8	18.9	18.5	17.7	21.6	19.3	18.7	17.7	18.5	18.2	17.5	16.5	13.1±1.1				
5-2	20.8	20.6	19.3	17.7	22.1	20.8	20.2	19.4	23.5	21.3	20.9	20.5	25.7	22.5	21.1	20.6	23.2	21.2	20.8	20.4					
5-1	23.4	23.0	22.6	21.2	25.8	24.2	23.6	22.1	25.2	24.8	24.5	22.9	31.2	25.8	24.6	24.1	25.8	24.8	23.4	23.1					
5-5	34.7	33.7	32.7	30.0	35.4	33.4	33.0	31.5	37.9	36.4	35.6	33.2	39.4	38.8	37.8	33.7	36.4	34.2	33.5	33.2					
7	33.2	31.5	30.5	27.5	42.0	35.5	32.3	30.1	45.6	43.2	41.9	39.3	52.1	49.5	45.1	43.2	38.2	36.4	35.6	33.9	27.1±1.1				
7-1	37.6	37.0	36.5	32.0	52.4	42.8	37.4	36.9	53.3	50.4	47.2	45.3	56.3	52.5	50.8	46.1	44.6	42.5	41.5	41.0					
7-2	43.2	41.4	40.1	38.2	60.9	49.5	45.0	44.2	62.0	59.2	58.0	50.0	53.7	59.9	57.2	54.5	54.4	52.5	48.0	44.1					
7-5	56.6	50.3	47.6	40.8	66.5	55.4	51.6	47.6	67.5	64.1	62.3	54.5	71.4	66.6	64.2	60.9	66.2	62.8	56.3	55.0					

Table 6 ζ -Potential ($-mV$) of the carbon black particles in Na_2SO_4 aqueous solution

Sample series No.	Concentration ($mmol \cdot dm^{-3}$)			
	0.250	0.497	1.00	2.00
5-6	57.2	52.9	49.8	—
5	57.8	53.4	50.3	34.9
5-4	60.4	57.6	57.3	—
5-1	68.1	67.8	62.4	—
5-2	64.7	63.0	60.8	—
5-5	74.6	71.6	66.0	52.4
Measured temp./ $^{\circ}C$	20.5 ± 0.5	20.2 ± 0.7	20.0 ± 0.5	20.2 ± 0.5
Surface tension / $dyne \cdot cm^{-1}$	73.0	73.8	74.6	76.3

Table 7 ζ -Potential ($-mV$) of the carbon black particles in aqueous solutions of $CuSO_4$ and $NiSO_4$ for sample 1 series ($20.8 \pm 1.0^{\circ}C$)

Sample series No.	Dispersion media ($mmol \cdot dm^{-3}$)							
	$CuSO_4$				$NiSO_4$			
	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2
1	17.5	19.9	17.5	14.7	17.3	20.0	17.7	14.4
1-1	19.7	20.6	18.4	16.1	19.8	21.1	18.6	16.8
1-2	20.4	21.8	20.6	17.2	21.5	22.7	20.0	17.6
1-5	22.6	23.6	21.1	18.0	23.6	24.1	21.1	18.4

Fig. 4 Correlation between the ζ -potential (ζ) and the concentration of $NaBr$ aqueous solution (C) at $22.5 \pm 1.0^{\circ}C$

○ : Sample 7, ● : Sample 7-1, △ : Sample 7-2,
▲ : Sample 7-5

Fig. 5 Correlation between the ζ -potential (ζ) and the concentration of some methylamines (C) in the presence of $10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$ KCl solution on sample 7-2 at $24.0 \pm 1.0^{\circ}C$

○ : CH_3NH_2 , △ : $(CH_3)_2NH$, ◇ : $(CH_3)_3N$, ● :
 $(CH_3)_4NCl$

----- : ζ -Potential in $10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$ KCl solution

粒子の ζ -電位の測定結果から、 μ と ζ -電位との関係はつぎの五とおりに分類できた。

1) 正の相関を示す場合 (アルカリ, アニオン界面活性剤 (DBS¹⁹⁾) およびアルキルアミン水溶液の場合 (表 3, 4 および図 5 参照)

2) 負の相関を示す場合 (アルカリ金属塩化物, NaF , $NaCl$, Na_2SO_4 およびカチオン界面活性剤 (DPC²⁰⁾) 水溶液の場合 (表 5, 6 および図 3 参照)

19) ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム, DBS^- はドデシルベンゼンスルホン酸陰イオンを表わす。

20) N -ドデシルピリジニウムクロリド, DP^+ は N -ドデシルピリジニウム陽イオンを表わす。

3) 極大を示す場合 ($CuSO_4$, $NiSO_4$ 水溶液の場合) (表 7 参照)

4) 極小を示す場合 ($NaBr$, NaI 水溶液の場合) (図 4 参照)

5) 一定で変化がない場合 (非イオン界面活性剤 (エマルゲン²¹⁾) 水溶液の場合)

カーボンブラック粒子表面は、親水性サイトと疎水性サイトの両コロイド化学的性質がある。カーボンブラック粒子/水溶液分

21) エマルゲン # 409 P で、化学式は $C_{18}H_{35}O(CH_2CH_2O)_9H$ である。

Fig. 6 Correlation between the surface charge density (σ) and the concentration of RbCl aqueous solution (C)

○ : Sample 7, ● : Sample 7-1, △ : Sample 7-2,
▲ : Sample 7-5

分散系は熱力学的には不安定な系である。しかし、分散媒に電解質が共存すると、粒子表面の疎水性サイトへ水と電解質イオンが吸着して、親水性へと変化し安定化する。界面活性剤やアルキルアミンを溶質に用いても、同様の現象が生ずる。その結果、粒子は荷電し分散性は高まる。

ζ -電位は粒子 Stern 層の σ の大きさに関係する。ここで、 μ と σ との関係を考えてみる。 σ は ζ -電位の測定値を (2) または (3) 式に代入して計算する ((2), (3) 式で φ_0 を ζ と置換)。(2) または (3) 式は電気泳動のすべり面が Stern 層表面で起こり、Stern 電位と ζ -電位が等しいと仮定できれば、 σ は拡散二重層の電荷密度に等しい¹¹⁾¹⁵⁾。すべての分散媒についていえることは、 μ が増せば σ は大きくなった。一例として、試料 7 シリーズの RbCl 水溶液における RbCl 濃度と σ 値との関係を図 6 に示す。 σ の計算式、(2), (3) 式は ζ -電位の値を用いるので厳密には、すべり面での表面電荷密度の値である。しかし、(2), (3) 式の関係、 $\sigma = f(n, \zeta)$ において、 n 対 σ はつねに正であるから、 σ に与える影響は、 n すなわち μ の方が ζ -電位より大きい場合が、ほとんどである。反面、 μ と ζ -電位との関係は前に述べたように、正負や極大、極小など五とおりに分類できた。

以上の現象は、 ζ -電位の成因は Stern 層の σ の大きさだけで決まるものではなく、同時にすべり面の位置が大きく影響することを示唆している。 ζ -電位の成因に影響をおよぼすこの両者について 5.2 以下で論及する。

5.2 表面電荷密度に影響をおよぼす因子

カーボンブラック粒子の表面電荷は、格子欠陥や転位などで一部生ずるが、その大きさは Stern 層の σ 値にくらべて小さい。Stern 層の σ は、つぎの諸因子が関与して生成する。

5.2.1 イオン(分子)の吸着：カーボンブラック粒子の表面電荷生成にさいして、アルカリおよび塩水溶液では陰イオンが、酸水溶液では H_3O^+ の吸着反応が粒子の荷電に大きく作用する¹¹⁻⁶⁾。イオンの吸着のほか、水分子の配向、粒子表面上の吸着物質の影響などが考えられるが、水中では ζ -電位の値が小さいことや、粒子の表面状態から推察して、これらの影響は無視できる²⁾。カーボンブラック粒子に対するイオン(分子)の吸着力は van der Waals 力、水素結合、イオン交換および共有結合などの力であ

る²²⁾。また、イオンは水溶液中では必ず水合している。イオンのカーボンブラック粒子への吸着は 5.3.1 で述べるように、水合イオン半径の大きさが吸着量に影響をおよぼす。

1) カーボンブラック粒子に対する電解質イオンの吸着は陰イオンの特異吸着だけでなく、同時に陽イオンも吸着して表面電荷に影響をおよぼす。陽イオンの影響をみるため、試料 1 シリーズの NH_3 および NaOH 水溶液中での ζ -電位値(表 4)を比較した。等 μ では、カーボンブラック粒子の ζ -電位は NaOH の方が NH_3 水の場合より大きい。この現象は粒子への OH^- 吸着量は一定と考えられ、対イオン(陽イオン)の吸着量の大小関係によるものと推察できる。粒子(◎)表面へ吸着して Stern 層をつくる傾向は NH_4^+ の方が Na^+ よりも多量で、差し引きの負電荷は NaOH 水溶液の方が大きくなる。すなわち、

の反応を考え、粒子表面へ $NH_4 \cdot OH$ が吸着したものと、水溶液中に $NH_4 \cdot OH$ の形で存在するものとの自由エネルギーを計算してみると、粒子へ吸着した場合が吸着自由エネルギー減少に相当するだけ安定化する¹¹⁾²³⁾。したがって、カーボンブラック粒子表面へ吸着した OH^- と、水溶液中の NH_4^+ の結合が単なる NH_3 水中の OH^- と NH_4^+ の結合よりも安定であるため、粒子表面へ吸着した OH^- 濃度が減少する。また、 NH_3 水の場合、未電離の NH_3 分子が粒子上の表面酸性基と

のように反応して σ が大きくなることも考えられる。しかし、結果的には前に述べたように $\text{◎} \cdot OH^-$ と NH_4^+ の自由エネルギーの影響が、これらの反応より大きく支配するのであろう。

表 3 において等 μ では、カーボンブラック粒子の ζ -電位はアルカリ金属水酸化物より、アルカリ土類金属水酸化物水溶液の方が小さい。粒子表面への OH^- 吸着量は一定と仮定でき、同時に陽イオンが吸着して σ の大きさが決まる。アルカリ土類金属イオンはアルカリ金属イオンにくらべ、2 倍の正電荷をもち、その影響で差し引きの負電荷は対イオンが 1 価の場合にくらべて小さくなり、 ζ -電位が減少するのであろう³⁾。

2) カーボンブラック粒子への電解質イオンの吸着現象を別の角度から考察する。アルカリ水溶液中での ζ -電位は表 3 と 4 からわかるように、負値でアルカリ濃度が増すにつれて大きくなった。この理由は、 OH^- の特異吸着とアルカリ水溶液濃度 (C) と表面張力 (γ) に依存する表面吸着量 (Γ) の変化が考えられる。Du Noüy の表面張力計で測定したアルカリ水溶液の表面張力は、濃度が増すにつれてわずかに減少した。したがって、Gibbs の吸着等温式、(7) 式

$$\Gamma = -(C/RT) d\gamma/dC \quad (7)$$

で計算される表面吸着量はアルカリ濃度の増加によって増大することになる。この現象は、アルカリ水溶液中に分散したカーボンブラック粒子表面へアルカリが吸着しやすいことを意味する²⁴⁾。

22) L. I. Osipow, "Surface Chemistry", Reinhold Publishing (1962) p. 48.

23) 村田哲雄, 松田好晴, 今川 博, 炭素, No. 89, 55(1977).

24) 津田 栄, "化学通論", 朝倉書店 (1968) p. 100.

粒子表面へアルカリが吸着するさい、濃度が増せば表面吸着量が多くなり OH^- と陽イオンとの吸着量差は増すようである(図8, CuSO_4 の例参照)。その結果、濃度の増加とともに、Stern 層の $|\sigma|$ は大きくなるのであろう。結局、Gibbs の表面吸着量がカーボンブラック粒子の σ を支配し、 ζ -電位に影響すると考えられる。試料7シリーズについても、同様の考察ができる⁶⁾。

濃度 $2.5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液の場合、各試料とも濃度の増加につれて ζ -電位は減少した(表6参照)。理由はアルカリの場合と同様に考えて、 Na_2SO_4 水溶液の γ は測定結果から $d\gamma/dC > 0$ となり、 Na_2SO_4 濃度が増すにつれて Γ が減少し、 σ の減少をきたして $d\zeta/dC < 0$ となるのであろう²⁾。また、 Na_2SO_4 濃度の増加でカーボンブラック粒子/ Na_2SO_4 水溶液界面の拡散二重層が縮まり、すべり面の位置の変化が ζ -電位に大きく影響するのも一因のようである。このような現象について Gargallo ら¹⁶⁾は、 σ の大きさだけで ζ -電位が決まるのではなく、同時にすべり面の位置が問題であることを指摘している。

3) 試料7シリーズのメチルアミン/ $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ 水溶液中での ζ -電位(図5)は負値で、アミン濃度が増すにつれて、その値は大きくなった。他のアルキルアミンについても図5と同様の結果が得られた。アルキルアミンはメチルアミン類($\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$), $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $n\text{-C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$ と $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ で、 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ 水溶液中に溶解して用いた。アルキルアミン(R_3N)は水溶液中では、水と(8)式のように反応する。

アミン濃度が増すと、(8)式の反応はさらに進行して OH^- が多く生じる。その結果、カーボンブラック粒子表面へ Cl^- とともに、 OH^- がより多く特異吸着して Stern 層の σ は増加する。同時に、アミンは粒子上の表面酸性基と(9)、(10)式の反応をする。

(9)、(10)式の反応はアミン濃度が増すほど、右方向へ進行して σ の負値を助長する。粒子へ吸着したアミン分子およびアルキルアンモニウム陽イオンは径が大きく、この場合すべり面は Stern 層表面で生じやすい。 σ の大きさが、そのまま ζ -電位の値を支配するのであろう⁶⁾。

つぎに、アミン共存下におけるカーボンブラック粒子に対する特異吸着イオンを考察する。試料7シリーズを用いて、濃度一定のメチルアミン類/ $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ 水溶液中での ζ -電位値⁶⁾から、各アミン濃度と ζ -電位との関係は図5と同様に、直線になった。各メチルアミンごとに測定した ζ -電位値を用い、(2)式で σ を計算した。試料の表面酸性基量と σ の計算値との関係は直線になった。この直線関係を利用して、表面酸性基量を0に補外した表面電荷密度の値(σ_s)を図上で求めた。 σ_s は粒子上の表面酸性基が関与しない、分散媒中のイオンの特異吸着のみによる表面電荷密度値と推定できる⁶⁾。特異吸着で生じた σ_s 値と、メチルアミン濃度との関係は図7の結果が得られた。

図7からわかるように、各アミンとも濃度が増すにつれて σ_s 値は大きくなった。等濃度アミンでは、 σ_s の大きさは $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ が一番小さく、他のアミン類はほぼ等しい反応性を示した。

Fig. 7 Influences of methylamines on the surface charge density(σ_s) caused by the specific adsorbed ions on the carbon black samples

○: CH_3NH_2 , △: $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, ◇: $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, ●: $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$

σ_s を決定する特異吸着イオンは Cl^- , OH^- , K^+ やアルキルアンモニウム陽イオンなどがあげられる。 K^+ は水和自由エネルギー(絶対値)(18)式参照), すなわち水和半径が大きく粒子に特異吸着しにくいであろう。アルキルアンモニウム陽イオンがある程度、特異吸着すると仮定できれば CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ および $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 間で、 σ_s 値の差が生ずるはずである。アルキルアンモニウム陽イオンの大きさは $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ > (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ > (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ > \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ の順であるから、 σ_s の大きさは $(\text{CH}_3)_4\text{NCl} > (\text{CH}_3)_3\text{N} > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2$ の順となるであろう。図7を見るかぎり、そのような傾向は何もないので、特異吸着イオンは Cl^- や OH^- であろうと推定できる。 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ の場合、 OH^- の特異吸着はほとんど考えられず、 Cl^- のみと思われる。

4) 界面活性剤/ KCl 水溶液中での ζ -電位はカーボンブラック粒子に径の大きい界面活性剤分子(イオン)が吸着して粒子表面の吸着席が減り、 K^+ と Cl^- の吸着量は減少する。その結果、 ζ -電位は KCl 単独水溶液の場合より小さい値となる⁷⁾。エマルゲン/ KCl 水溶液の場合、エマルゲン濃度に関せず ζ -電位は一定値を示し、 Cl^- の特異吸着の影響が大きく現われた⁷⁾。この理由は、エマルゲン分子は大きく分子中に含まれるO原子のいくつかが、カーボンブラック粒子表面へ吸着する。その吸着量はエマルゲン濃度によって差がなく、 K^+ と Cl^- 吸着量はエマルゲン濃度 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の範囲では一定と仮定でき、 σ は変化しないであろう。すべり面は等しく Stern 層表面で生じて、 σ 値がそのまま ζ -電位に影響し、 ζ -電位は変化しないのであろう。

DPC/ KCl 水溶液の場合、濃度 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ DPC では、DPC 濃度が増すと ζ -電位は減少した。DPC の電離によって生じた DP^+ はカーボンブラック粒子表面へ吸着し、とくにキノ基近傍への吸着量が増加して、Stern 層の正電荷が増し σ の負値が減少するからであろう。DBS/ KCl 水溶液の場合、濃度 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ DBS では、DBS 濃度の増加につれて ζ -電位は増した。DBS⁻ の吸着反応が大きく作用して、 σ が増し同時に DBS⁻ の吸着は単イオン層ではなく第2層にもおよぶの

Fig. 8 Correlation between the amount of Cu^{2+} or SO_4^{2-} adsorption (Q) and the concentration of CuSO_4 solution (C) for the series of sample 1 at 20°C

○: Sample 1, △: Sample 1-1, ●: Sample 1-2, ▲: Sample 1-5
—: Adsorbed Cu^{2+} vs. C , ----: Adsorbed SO_4^{2-} vs. C .

で²⁵⁾, すべり面の位置は Stern 層表面と考えられる。界面活性剤の場合, すべり面はアミンの場合と同様に Stern 層表面で生じやすく, σ の大きさがそのまま ζ -電位の値を支配することになる。

5) 試料 1 シリーズの CuSO_4 水溶液中で, Cu^{2+} および SO_4^{2-} 吸着量と CuSO_4 濃度との関係は図 8 の結果が得られた²⁶⁾。 NiSO_4 水溶液についても, 同様の関係が伺えた。両電解質水溶液中でカーボンブラック粒子への電解質イオンの吸着量は, SO_4^{2-} の方が Cu^{2+} や Ni^{2+} より大きい。 SO_4^{2-} は粒子に特異吸着し粒子表面で電子移動反応, (11)式が起こるであろう。

$\text{SO}_{4\text{ads}}^{(2-)-}$ は粒子表面へ吸着した SO_4^{2-} で, 電子を放出した状態を示す。(11)式の反応で生じた $\text{SO}_{4\text{ads}}^{(2-)-}$ は活性が大きいいため, SO_4^{2-} は粒子に対し Cu^{2+} や Ni^{2+} より吸着量が多いのであろう。 ζ -電位から計算した σ 値は, SO_4^{2-} の特異吸着が相当多いことが判明した⁹⁾¹⁰⁾。

等 μ の電解質水溶液中では, 同一試料の ζ -電位は NiSO_4 水溶液が CuSO_4 水溶液の場合より大きいから (表 7), 粒子への Cu^{2+} 吸着量は Ni^{2+} より大きいと考えられる。この理由は, 両イオンの水和イオン半径差によるものと考えられる⁹⁾。両イオンの水和現象は Zundel²⁸⁾ の水分子配位説からも裏付けされる。

5.2.2 表面酸性基の反応性

1) カーボンブラック粒子上の表面酸性基 ($\cdot\text{COOH}$, $\cdot\text{OH}$) は活性水素を有し, 水と (12), (13)式のように容易に反応する²⁹⁾。

25) R. H. Ottewill, A. Watanabe, *Kolloid Z.*, 171, 33 (1960).

26) Cu^{2+} と SO_4^{2-} の定量はジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム法とクロム酸バリウム法で, それぞれ吸光度法で行なった²⁷⁾。初濃度との濃度差から吸着量を算出した。

27) 日本分析化学会編, “分析化学便覧”, 丸善 (1967) p. 377, 500.

28) G. Zundel, “Hydration and Intermolecular Interaction”, Academic Press (1969) p. 80.

29) S. Hagiwara, H. Takahashi, K. Tsutsumi, *Carbon*, 9, 693 (1971).

Fig. 9 Correlation between the ζ -potential (ζ) and the amounts of acidic functional groups (Q) on the surface of the carbon black samples

○: $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaF}$, ◇: $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaBr}$, ◆: $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$, △: $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$

(12), (13)式の反応で, Stern 層は負電荷が増し, ζ -電位の負値を助長する。等 μ の分散媒では, 表面酸性基の多い試料が ζ -電位は大きくなった (表 3~7, 図 3, 4 参照)。(12), (13)式の反応はアルカリ水溶液中では, いっそう促進されて負電荷が増す。界面活性剤やアルキルアミン水溶液が分散媒の場合でも, (12), (13)式の反応は大きく作用する。とくに, 表面酸性基はアミンと (9), (10)式のように反応し, 負電荷が増し σ が大きくなる⁹⁾。

2) ζ -電位におよぼす陰イオンの特異吸着と表面酸性基の電離反応の影響を考察する。試料 7 シリーズの NaOH , NaF および NaBr 水溶液中での ζ -電位と, カーボンブラック粒子の表面酸性基量との関係を求め, 図 9 の結果を得た。

図 9 で, 表面酸性基量を 0 に補外した ζ -電位の値が, 陰イオンの特異吸着のみによる ζ -電位であろうと考える¹⁰⁾。ここで, ζ -電位におよぼす特異吸着イオンと表面酸性基の影響は, (i) NaF 水溶液では, F^- の特異吸着より表面酸性基の電離反応の方が大きい。(ii) NaBr 水溶液では, Br^- の特異吸着と表面酸性基の電離反応とが同程度である。(iii) NaOH 水溶液では, OH^- の特異吸着が表面酸性基の電離反応より, はるかに大きく OH^- の特異吸着が ζ -電位の大半を決する。他の試料や分散媒についても, ζ -電位におよぼす陰イオンの特異吸着と表面酸性基の電離反応との量的関係は, (i)~(iii)いずれかに分類ができる¹⁴⁾。

5.2.3 キノン基の反応性

1) カーボンブラック粒子上のキノンの反応性はアルカリや塩水溶液中では不活発で, ほとんど ζ -電位に影響をおよぼさないが, 酸水溶液中では H_3O^+ や陽イオンと活発に反応する。この現象は, 分散媒に用いた水溶液の pH 変化から考察できる。0.1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 水溶液と 0.1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を混合して, 各種 pH 水溶液を調製した。この水溶液 50 cm^3 にカーボンブラック 1g を分散させ, 4 時間かきまぜ放置後, 上澄み液の pH を測定した。上澄み液と原水溶液の pH との関係は図 10 の

Fig. 10 Changes of pH caused by the immersion of the carbon black particles in the solutions at various pH

○ : Sample 1, ● : Sample 1-1, ▲ : Sample 1-5

ようになった¹⁾。

図 10 から、試料 1 は酸性水溶液では H_3O^+ の見かけの吸着 (単独吸着した H_3O^+ と、キノン基と反応する H_3O^+ 量) で H_3O^+ が減少し、アルカリ水溶液では OH^- の見かけの吸着 (単独吸着した OH^- と、表面酸性基と反応する OH^- 量) で OH^- が減少し、pH 7.4 で両種の吸着が 0 となった。すなわち、試料 1 は pH 7.4 を境として、塩基性および酸性を表わすものとみなしうる。

2) 酸水溶液では、カーボンブラック粒子の ζ -電位は H_3O^+ の吸着と、キノン基との反応、(14)式によって正值となる¹⁾。

(14)式で、 M^{n+} は H_3O^+ および陽イオンを表わす。事実、試料 1 シリーズの H_2SO_4 水溶液中での ζ -電位 (表 2) は濃度 $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中では、試料 1-5 を除いてすべて正に荷電した。この現象はカーボンブラック粒子が Lewis 塩基³⁰⁾で H_3O^+ を吸着しやすく、同時にキノン基との反応、(14)式が進行する。表 2 で、濃度 $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液の場合、試料 1-5 を除いてすべて正負両荷電する現象は、 H_3O^+ の見かけの吸着量と SO_4^{2-} 吸着量および表面酸性基の電離反応の大小関係によるものと考えられる。この荷電現象は、HCl 水溶液中で ζ -電位を測定した場合にもみられた。

試料 1-5 は表面酸性基の反応がとくに大きく現われ、各濃度とも、はっきりと負の ζ -電位を示した。 H_2SO_4 濃度が増すほど、 ζ -電位の値は小さくなり表面酸性基の電離反応は抑制されるが無視するにはいたらないのであろう¹⁾。(14)式の反応は陽イオンの水和イオン半径が小さく荷電数が高いほど、進行しやすい。水和イオン半径は 5.3.1 で述べるように、陽イオンの水和自由エネルギー (絶対値) または水和熱 (絶対値)³¹⁾ が大きいほど大きくなる。したがって、(14)式の反応の進行順位は H_3O^+ の特異性を考えると、等 μ の分散媒では (15) 式の陽イオン順となる。

H_3O^+ の特異性は、酸水溶液ではカーボンブラック粒子の ζ -

Fig. 11 Correlation between the ζ -potential (ζ) in $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ aqueous solution and the quinone group content (Q) on the surface of the carbon black samples

電位とキノン基量との関係が図 11 のように、試料のキノン基量が増すと ζ -電位は大きくなることから推察できる。アルキルアンモニウム陽イオンは自身のイオン径が大きいことと、アルキル基の疎水作用でイオン周辺には包接化合物状の水和が生じ³²⁾、キノン基との反応が妨げられやすい。

3) キノン基は π 電子をもち、遊離ラジカルを受容体として反応する。また、粒子上では $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$ のように分極し、キノン基周辺はイオンの吸着にさいし、陰イオンはキノン基と反発力が作用し、吸着数が減少して負電荷は小さくなる。反対に、陽イオンは吸引力のため吸着数が増加して正電荷は大きくなる。

4) ζ -電位におよぼすキノン基の影響を表面酸性基との関連で考察する。試料 5 シリーズのアルカリ金属塩化物水溶液中での ζ -電位値 (表 5) は表面酸性基が多い試料ほど、大きくなった。しかし、試料 5-1 と 5-2 は、その値が逆である。この現象は、NaOH や NH_3 水溶液中で ζ -電位を測定した場合にもみられた²⁾。理由はキノン基と陽イオンが (14) 式の反応で正電荷を生じ、同時に粒子上のキノン基付近は Cl^- の吸着が反発されるからであろう。しかし、カラー用カーボンブラックのアルカリ金属塩化物水溶液中で測定した ζ -電位の値は、キノン基の影響は小さく、表面酸性基の多い試料が ζ -電位は大きくなった⁴⁾。この場合、キノン基の反応性はカーボンブラック粒子表面に存在する絶対量よりも、各試料間の相対比で考えるのが妥当のようである。ゴム用カーボンブラックの場合、試料 5-2 と 5-1 とのキノン基量比は 8.1 である。カラー用カーボンブラックの場合、対応する表面処理試料について、その比は 2.2 である。カラー用カーボンブラックはキノン基量比が小さいので、キノン基の反応よりも表面酸性基の電離反応が、相対的に大きく作用するのであろう。

5.2.4 分子内水素結合、塩基性表面酸素化合物および遊離ラジカル反応性: 試料 5-1 と 5-2 のアルカリ水溶液中での ζ -電位は、表面酸性基の多い試料 5-2 の方が逆に ζ -電位は小さくなった (表 3 参照)。表 1 からわかるように、試料 5-2 はカルボキシル基、フェノール基がともに試料 5-1 より多く、これらの基が粒子表面で隣接して存在する割合が大きいであろう。よって、フェノール基の H 原子がカルボキシル基の O 原子や、異常に多いキ

30) D. Rivin, *Rubber Chem. Technol.*, 36, 729(1963).

31) 日本化学会編, “化学便覧(基礎編 II)”, 丸善(1975) p. 945.

32) 日本化学会編, “化学総説 11 イオンと溶媒”, 東京大学出版会 (1976) p. 164.

ノン基と分子内水素結合をして、その反応性が減じて ζ -電位が小さくなったものと考えられる³³⁾。

カーボンブラック粒子の ζ -電位は、酸水溶液中では 5.2.3 で述べたように正值となった。この現象は、キノン基の反応性が主であるが、同時に量的にあまり多くはないが、粒子上の塩基性表面酸素化合物や遊離ラジカルが酸と(16), (17)式のように反応して、カルボニウムイオンが生成する³⁴⁾。

この反応が正荷電の一因と考えられる。事実カーボンブラック粒子には表 1 で示したように、遊離ラジカルが相当数存在する。キノン基や塩基性表面酸素化合物が多い試料ほど、酸水溶液中では ζ -電位が大きい正值となった(図 10, 表 2 参照)。

5.3 すべり面に影響をおよぼす因子

カーボンブラック粒子が分散媒中を電気泳動するとき、すべり面は拡散二重層内に位置する場合が多い。この現象は 5.1 で述べたように、 μ と ζ -電位や σ との関係から推察できる。本節では、すべり面に影響をおよぼす因子について考察する。

5.3.1 イオンの結晶半径と水和自由エネルギーの影響

1) 電気泳動時のすべり面におよぼすイオンの結晶半径(r_i)と水和自由エネルギー(ΔG_i)の影響を考察する。試料 5 シリーズのアルカリ水溶液中で測定した ζ -電位(表 3)から、等 μ で各試料の ζ -電位の大きさは $\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH} < \text{CsOH}$ の順となった。カーボンブラック粒子に対する各アルカリの OH^- 吸着量は一定と考えられ、アルカリ金属イオン吸着量の多少が ζ -電位の大きさを支配する。粒子へアルカリ金属イオンの吸着はイオンの水和現象が影響し、水和はアルカリ金属イオンの r_i に関係する。試料 5-1 と 5-5 について、 r_i と ζ -電位との関係は図 12 のようになった。

図 12 は濃度 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合であるが、他の試料や異なったアルカリ濃度でも、同様の結果が得られた。図 12 からわかるように、 ζ -電位におよぼすアルカリ金属イオンの影響は、 r_i が増すにつれて ζ -電位は大きくなった。イオンの水和に関係するのは、 ΔG_i の大きさである。イオンの ΔG_i は Born のモデル³⁵⁾、(18)式で計算した。

$$\Delta G_i = -(6.023 \times 10^{23} Z_i^2 e^2 / 2 r_i) (1 - 1/D) \quad (18)$$

イオンの $-\Delta G_i$ 値が大きいほど、イオンへの水和は強く生じ、結晶半径の異なるイオン間の水和結合の強弱が比較できる。イオンの水和構造は、Frank ら³⁶⁾のモデルによれば、イオン表面上の

Fig. 12 Correlation between the ζ -potential(ζ) and the crystal-ionic radius(r_i) in $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ alkaline solutions

○ : Sample 5-1, ● : Sample 5-5
— : In alkali-metal hydroxide,
--- : In alkaline-earth-metal hydroxide

A (動かない水分子, W.S.F.³⁷⁾ 部分)とB (W.S.B.³⁸⁾ 部分)の2領域からなり、Bの外側に普通の水分子が存在する。Aの領域が広いイオンほど、W.S.F. 作用は強く、当然 $-\Delta G_i$ は大きい。AとBとの領域差によって、イオンは W.S.F. 作用が強い、弱いかが決まる。

アルカリ金属イオンの r_i の大きさは $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ の順である。アルカリ金属イオンの水和した見かけのイオン半径の大きさは(18)式から、この逆となる。イオンの絶対泳動速度から求めた見かけのイオン半径の大きさからも、このことはうかがえる³⁹⁾。すなわち、水和イオン半径は Li^+ が一番大きく、 Cs^+ が一番小さい。等 μ では、 OH^- の吸着量は一定と仮定できる。水和イオン半径の大小からみれば、粒子へのアルカリ金属イオンの吸着量は Li^+ から Cs^+ へと r_i が大きくなるにつれて増大し、差し引きの負電荷は減少して ζ -電位は小さくなるであろう。実験結果は逆である。この理由は、電気泳動時のすべり面の位置が影響すると考えられる。カーボンブラック粒子 Stern 層の $|\sigma|$ の大きさは $\text{LiOH} > \text{NaOH} > \text{KOH} > \text{CsOH}$ の順となろう。

拡散二重層内にはアルカリ金属イオン(対イオン)が存在する。 LiOH 水溶液の場合、 Li^+ は拡散二重層内に多く存在し、 $|\Delta G_i|$ が大きく W.S.F. 作用がもっとも強いイオンである³⁶⁾⁴⁰⁾⁴¹⁾。拡散二重層内の水分子は Li^+ 上に強く固定されて動きにくく、すべり面は Stern 層表面から遠ざかり、すべり面における電荷密度は減少して ζ -電位は低下する¹⁹⁾。 NaOH や KOH 水溶液の場合、 Na^+ , K^+ となるにしたがい、拡散二重層内の存在量も減り、同時に W.S.F. 作用は弱くなる。すべり面は Stern 層表面へ近づきやすく、 ζ -電位は大きくなろう。さらに、 Cs^+ になるとすべり面の影響はほとんどなく、Stern 層の σ 値がそのまま ζ -電位の大きさを支配するようになる。これと同一の現象は、カラー用カー

33) 大北熊一, 炭素, No. 45, 26(1966); J. V. Hallum, H. V. Drushel, *J. Phys. Chem.*, 62, 110(1958).

34) H. P. Boehm, *Angew. Chem.*, 78, 620(1966); *Adv. Catalysis*, 16, 209(1966); カーボンブラック協会, “カーボンブラック便覧”, 図書出版社(1971) p. 193; A. J. Bard, “Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements”, Vol. VII, Marcel Dekker (1976) p. 31.

35) F. Franks, “Water”, Vol. 3, Plenum Press (1973) p. 26.

36) H. S. Frank, Wen-Yang Wen, *Discuss. Faraday Soc.*, 24, 133(1957).

37) 水和構造形成 (Water Structure Former).

38) 水和構造破壊 (Water Structure Breaker).

39) 外島 忍, “基礎電気化学”, 朝倉書店(1967) p. 252.

40) G. Jones, M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2950(1929).

41) 中垣正幸, “水の構造と物性”, 南江堂(1974) p. 112.

Fig. 13 Correlation between the ζ -potential(ζ) and the crystal-ionic radius(r_i) in 5×10^{-4} mol·dm $^{-3}$ NaX solution

○ : Sample 7, ● : Sample 7-1, △ : Sample 7-2, ▲ : Sample 7-5

ボンブラックを用いてアルカリ金属塩化物水溶液中で ζ -電位を測定した場合にもみられた。

2) 図 12 において、試料 5-1 と 5-5 の ζ -電位におよぼすアルカリ土類金属イオンの r_i の影響は、アルカリ金属イオンの場合とは逆である。アルカリ土類金属イオンの $|AG_i|$ は、 Ca^{2+} が大きく Ba^{2+} は小さい。アルカリ土類金属イオンの水和は Coulomb 的で、W. S. F. 作用が非常に強い。そのため安定した水和構造を形成し⁴⁰⁾、水和イオン半径はアルカリ金属イオンにくらべて相当大きくなる⁴¹⁾。アルカリ土類金属イオン間の r_i はあまり差がないから、 AG_i すなわち、すべり面にも影響が少ないであろう。Stern 層の σ 値が直接 ζ -電位を支配し、 ζ -電位の大きさは $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{Sr}(\text{OH})_2 > \text{Ba}(\text{OH})_2$ の順となるのであろう。

3) ハロゲン化物イオン (X^-) のすべり面におよぼす影響を考察する。試料 7 シリーズのハロゲン化ナトリウム (NaX) 水溶液中での ζ -電位 (図 3, 4) から、等 μ で各試料ごとに ζ -電位を比較した。濃度 5×10^{-4} mol·dm $^{-3}$ NaX 水溶液の場合、 X^- の r_i と ζ -電位との関係は図 13 のようになった。他の異なった NaX 濃度についても、同様の結果が得られた。

図 13 からわかるように、 ζ -電位の大きさは各 X^- とともに、試料 7-5 > 7-2 > 7-1 > 7 の順で、また同一試料について、 F^- から Br^- までは r_i の増すにつれて大きくなった。しかし、 I^- は r_i が一番大きいのに ζ -電位は減少した。この理由は、等 μ の NaX 水溶液では、カーボンブラック粒子への Na^+ 吸着量は一定と仮定でき、 X^- (対イオン) 吸着量の多少が Stern 層の σ 、すなわち ζ -電位に影響をおよぼす。 X^- は水和し、見かけのイオン半径が大きくなるほど粒子への吸着量は減り、 ζ -電位は減少する。いま、(18)式で X^- の AG_i を計算すると、 r_i の大きさは $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ の順で、 F^- の水和結合は強く、 I^- の水和は弱いといえる。ただ、 I^- の場合、 I^- の特異性で ζ -電位が減少したのか、 I^- 自身の r_i が大きいので $|AG_i|$ が他の X^- にくらべて小さく、わずかの水和でも見かけのイオン半径が大きくなったのか不明である。

4) CuSO_4 および NiSO_4 水溶液で、 ζ -電位対濃度が極大を示す (表 7) 理由は、すべり面の位置が原因と考えられる。 ζ -電位から計算した σ 対電解質濃度は正の相関を示した。電解質濃度が増すと、カーボンブラック粒子への電解質イオンの吸着量が増すからであろう (図 8)。電解質濃度が低い場合、 Cu^{2+} や Ni^{2+} の水和イオン半径が問題となる。 Cu^{2+} や Ni^{2+} の水和イオン半径は、 AG_i の値からみるとアルカリ金属やアルカリ土類金属イオンなどにくらべて大きい。その結果、すべり面はアルカリの場合よりも、Stern 層表面で生じやすいであろう。さらに、電解質濃度が増すと Stern 層の吸着イオンは増加し、これと対称的に拡散二重層内には、対イオン (Cu^{2+} , Ni^{2+}) が多く存在する。

CuSO_4 や NiSO_4 水溶液の場合、1-1 価型電解質にくらべて、等濃度では拡散二重層の厚さは 1/2 に圧縮される。拡散二重層内に存在する Cu^{2+} や Ni^{2+} は 1) で述べたように、イオン上に周囲の水分子をアルカリイオンの場合よりも強く固定して、動きにくくする。この作用で、電解質濃度が増すとすべり面は Stern 層表面から遠ざかるのであろう。 CuSO_4 や NiSO_4 水溶液の場合、濃度 5×10^{-4} mol·dm $^{-3}$ を境にして、これより低濃度側では σ の大きさが、反対に高濃度側ではすべり面の位置が ζ -電位に大きく影響し、 ζ -電位対濃度の関係が極大となるのであろう。

5.3.2 拡散二重層の厚さの影響：カーボンブラック粒子/電解質水溶液系において、Stern 層 (表面電荷密度 σ , 電位 φ_0) とすべり面 (電位 ζ) 間の拡散二重層の積分電気容量、 K_s は (19) 式で定義できる⁴²⁾。

$$K_s = \sigma / (\varphi_0 - \zeta) \quad (19)$$

粒子に対する陰イオンと陽イオンとの吸着量差は、同一分散媒では μ が増せば大きくなる場合と、逆に小さくなる場合がある。前者の場合、 μ の増大で Stern 層の $|\sigma|$ は大きくなり、同時に $|\varphi_0|$ も増加する。 μ が増せば (5) 式の関係から明らかのように、拡散二重層の厚さは圧縮して K_s は増し、すべり面にも影響をおよぼす。しかし、(19) 式の関係から拡散二重層の値のみで ζ -電位の大きさは決まらない。後者の場合も、同様の結論になる。この現象の裏付けは 5.1 で述べたように、 μ と ζ -電位との関係が五とおりに分類できることから推察できる。非イオン界面活性剤 (エマルゲン) 水溶液に電解質を加えると、 μ が増し当然、拡散二重層の厚さは小さくなる。反面、電気泳動遅延効果や緩和効果などが減少して、 ζ -電位は増大する例がある⁴³⁾⁴⁴⁾。

以上の事実から、拡散二重層の圧縮がそのまま ζ -電位減少の原因と考えるのは早計である⁴⁵⁾。拡散二重層が圧縮すれば、電荷遮蔽効果が現われ、いくらかは Stern 層の σ 値に影響するであろう。このように、拡散二重層の厚さの変化は、 ζ -電位の成因に間接的な影響をおよぼすといえる。

(1981 年 3 月、電気化学協会第 48 回大会講演発表)

- 42) 北原文雄, 渡辺 昌, “界面電気現象”, 共立出版 (1972) p. 34.
- 43) G. S. Hartley, *Kolloid Z.*, 88, 22 (1939).
- 44) W. Kling, H. Lange, *ibid.*, 127, 19 (1952).
- 45) 須沢利郎, 岩垂芳男, 佐々木雅彦, 工化, 68, 2152, 2157 (1965).

The Origin of the ζ -Potential on Carbon Black Particles Dispersed in Aqueous Solutions

Tetsuo MURATA* and Yoshiharu MATSUDA**

Ube Technical College; Tokiwadai, Ube-shi 755 Japan

*** Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Yamaguchi University; Tokiwadai, Ube-shi 755 Japan*

The ζ -potential of carbon black particles was measured in dispersion media, such as various aqueous solutions of acids, alkalis, alkali-metal chlorides, sodium halides, surface active agents and alkylamines. The ζ -potential of the carbon black particles was found to depend on the kinds of aqueous solutions and increase or decrease with an increase in the solute concentration of the aqueous solutions. A maximum or minimum point of ζ -potential against the solute concentration was occasionally observed on the graph. In the case of Emulgen (nonionic surface active agent), the ζ -potential was found to be constant. It was also found that the origin of the ζ -potential was related to both the magnitude of the surface charge density (σ) on the Stern layer and the position of the slipping plane in electrophoresis, because, with each dispersion medium, the correlation between σ and the concentration of the solute was positive. The magnitude of σ was related to the density of the adsorbed ions on the surface of the samples and to the concentration of dissociated acidic functional groups on the particles. The position of the slipping plane generally lies in the diffusion double layer, but, in the case of a dispersion medium containing surface active agents or of alkylamines, its position is supposed to arise on the surface of the Stern layer. In this experiment, the effects of electroviscosity, surface conductance and dielectric polarization on the ζ -potential were neglected.