

電位差滴定によるセラミック粉体の表面電位の測定

三浦嘉也*・難波徳郎*・篠田真克*

Evaluation of Surface State of Ceramic Particles Suspended in Aqueous Solution by Potentiometric Titration Method

MIURA Yoshinari *, NANBA Tokuro * and SHINODA Masakatsu *

(Received November 28, 2003)

Surface states of ceramic particles such as SiO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 and so on suspended in aqueous alkaline solutions were successfully and easily determined by a potentiometric titration method. Isoelectric point, iep and excess surface charge density were classified and evaluated for many ceramic particles from the view points of aggregation and dispersion of particles and solubility in aqueous solution.

Key words: *potentiometric titration method, isoelectric point, excess surface charge density, ceramic particle, suspension, aqueous solution*

1 はじめに

高機能性セラミックスの製造には原料粉体の凝集状態の制御が不可欠である。しかしその制御はほぼ経験的に行われているのが現状である。粒子の凝集状態が重要となる現象としては焼結で発生した気孔や異常粒成長であり、これらは低密度化や不均一化の原因になり強度を低下させる。他方、微細な粒子は熱力学的に不安定であり安定な状態に移行しようとして凝集する。このような粒子を水溶液中に懸濁させると電気二重層を形成し、表面が帯電するので1種類の粒子の場合には斥力を受け凝集しにくくなる。この斥力の支配因子の一つは表面電荷量であり、表面電荷量の絶対値が大きいほど分散性が良いといえる。このように粉体の表面状態を知ることは凝集を制御するために必要不可欠である。

液体中に分散している固体の表面状態を知る方法としては、電気泳動法や流動電位法などの測定法があるが、ここでは電位差滴定による酸・塩基中和滴定法での測定結果について報告を行う。電位差滴定法は、試料を懸濁させた溶液における粒子表面への H^+ イオンの脱離吸着による滴定曲線の変化をブランク曲線と対比させることによって表面の帯電状態とその電荷量を求める方法である。この方

法では各pHにおける表面電荷量を求めることができるが難溶性物質以外では粒子が H^+ イオンを消費しながら溶解するために正確な表面電荷量を求めることは困難であるという欠点がある。しかし電位差滴定法は簡便な方法であるので今回は測定法の適用性・再現性の再検討も兼ねてセラミックスを形づくる種々の酸化物や非酸化物について表面電位の測定を試み表面電荷量の算出を行った。

2 表面電位について

セラミック粉体の焼結性は、主として、原料粉体の粒径と粒度分布、粒子の凝集状態と分散性、粒界の移動の制御、焼結雰囲気によって支配される。このうち、粒子の分散制御は重要な工程であるにもかかわらず制御が難しく研究も遅れている領域である。

2.1 液中における粉体の分散状態の評価

2.1.1 希薄系における分散状態

粒子表面は高い表面エネルギーを有しており正または負に帯電している。この粒子を水溶液中に懸濁させると粒子表面の電荷と逆符号のイオンを吸着して電気二重層を形成し、表面近傍では電気的中性が成立している。液中の粒子表面の周りにはFig.1のように表面電荷と等量で反対符

*岡山大学環境理工学部環境物質工学科

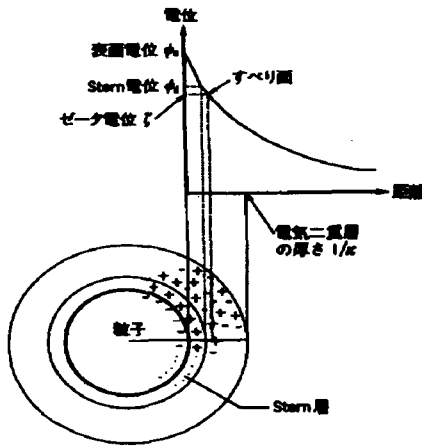


Fig.1 Electrostatic interaction of an oxide powder dispersed in aqueous solution¹⁾

号の電荷がイオン雰囲気を作成している¹⁾。液中の逆符号のイオンの一部は粒子表面に強く吸着し、Stern層を形成しているが、残りのイオンはクーロン引力とイオン拡散とのバランスによって拡散電気二重層を形成している。Stern層と拡散電気二重層の境界は「すべり面」と呼ばれる。粒子が液中で移動した時にはすべり面より内側の吸着層は粒子とともに移動する。拡散電気二重層は大きな変形を受けたり外部電場が印加されたような場合には、粒子と逆方向への動きを示すようになる。このすべり面と拡散電気二重層との境の表面電位はゼータ電位(ζ電位)とほぼ等しく、表面の状態を知る尺度として利用できる。ゼータ電位が大きいと分散系は安定であり粒子は凝集しにくいと言える。ゼータ電位と溶液のpHとの関係を知ることによって分散系が凝集せずに安定に存在する条件が得られる。特にゼータ電位が0になる溶液のpHは等電点と呼ばれる。

粒子の帯電状態が粒子の凝集形態に与える影響の一例をFig.2に示す²⁾。カオリン鉱物の泥しようでは板状粒子端部にあるAl³⁺やSi⁴⁺イオンの周りのO²⁻やOH⁻イオンの配列がpHを制御することによって変わるので粒子端部を正、中性、負のいずれにも帯電させることができる。板状粒子の帯電状態に応じて粒子の凝集形態もFig.2のように変化し凝集密度も異なる。またゼータ電位が高ければ高いほど拡散電気二重層は空間的に広がることになるので泥しようの流動性は良くなり粘性は低くなる事が知られている。

以上のように等電点が分かれば分散を制御することができる。凝集を促進したい場合にはpHを等電点に設定すれば良い。また分散させる場合はpHを等電点からできるだけ異なるように設定すれば良いことになる。

2.1.2 酸化物粉体表面の構造と性質

固体表面では化学結合の連続性が切断されているのでエネルギーが高い状態になっている。表面構造の緩和によ

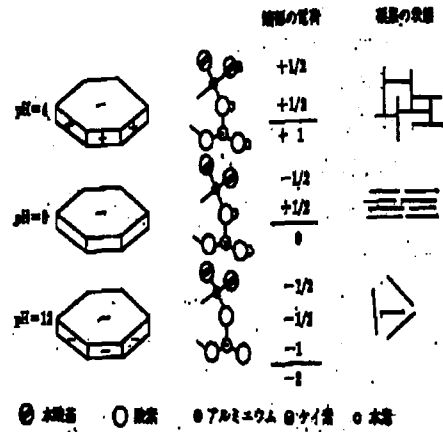
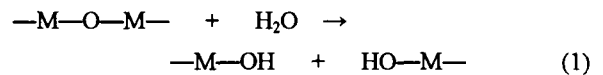
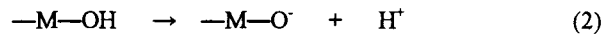


Fig.2 Electrostatic states of clay particles dispersed in aqueous solution with various PH values and aggregation modes²⁾

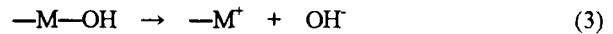
ってエネルギーの低下が起こるが電荷のアンバランスは残存しており化学吸着が起こる。酸化物粉体MOが水雰囲気に置かれた場合には表面には水分が吸着され(1)式のように表面水酸基が形成されている。



Mの電気陰性度が大きいと、(1)式の-M-OHは、(2)式のように解離されて酸としての性質を示す。



逆にMの電気陰性度が小さいと、(3)式のように解離されて塩基としての性質を示す。



このように酸化物を構成している金属の電気陰性度は吸着水酸基の性質を変えるのでゼータ電位や等電点に影響を及ぼす。

Fig.3は金属酸化物およびカルシウム化合物における金属の電気陰性度と等電点の相関を示したものである³⁾。両者の間には明瞭な相関関係が認められ粉体分散水溶液の安定性のある程度見積もることができる。

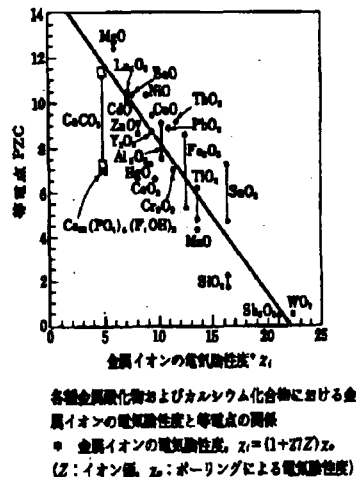


Fig.3 Correlation between point of zero charge, PZC and electronegativity of various metallic compounds³⁾

2.1.3 希薄分散水溶液中での粉体の表面電位の評価法

希薄系での粉体の表面電位の評価は、一般的には電気泳動現象を利用して測定され、単位電場当たりの粒子の電気泳動移動度より、ゼータ電位や等電点が決定される。電気泳動法にも種々の測定法があり、顕微鏡法、回転回折格子法、回転プリズム法、レーザードップラー法など種々の物理現象を利用する測定法が提案されている^{4,1)}。

本研究ではゼータ電位の決定法として電気泳動法と同程度に簡便な測定法であり等電点や表面電荷量も簡単に決定できる電位差滴定法を用いその手法の有用性を検討した。

2.2 電位差滴定法による液中の粉体の分散状態の評価

溶媒に酸化物などセラミック粉体を懸濁させた時、懸濁溶液の中和滴定曲線と粉体を入れないで滴定したブランク曲線は一致しない。これは、粒子表面が水と反応して $-M-OH$ となっているためであり、(2)または(3)式のように解離し、 H^+ や OH^- が電位決定イオンとして作用する。このため懸濁溶液の電位差滴定曲線は Fig.4 のようにブランク曲線とずれる。このズレが粉体の分散性と関連しており、所定 pH での二つの滴定曲線の滴下量の差が H^+ の脱離・吸着量に比例するので、(4)式から粉体の表面電荷量 σ_0 が計算できる。表面電荷量の絶対値が大きいかほど粉体間に働く斥力が強くなるので、この手法により粉体の分散状態が評価できる。また、滴下量に差がない時、つまり粉体を懸濁させた滴定曲線とブランク曲線が交わる点が等電点であり、そこでは表面電荷量はゼロである。

$$\sigma_0 = M \cdot F \cdot \Delta V / m \cdot S \quad (4)$$

ここで、 M (mol/l); 滴定水溶液の濃度,

ΔV (l); 任意の pH における滴定水溶液の滴下量の差,

F ; ファラデー定数(96500C/mol),

S (m^2/g); 粉体の比表面積,

m (g); 粉体量

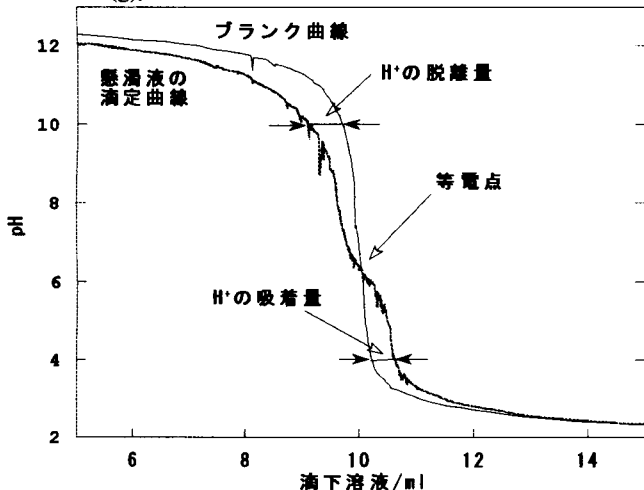


Fig.4 Typical potentiometric titration curves in alkaline aqueous solutions with or without ceramic powders by acidic titrant

3 実験方法

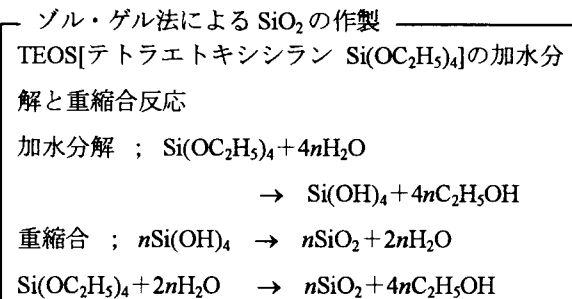
3.1 試料

以下に示す試薬や試料を用いて表面電位等の測定を行った。

$\alpha-Al_2O_3$, SiO_2 (α -quartz), $\alpha-Fe_2O_3$, TiO_2 (ルチル型), MgO , Si_3N_4 , SiC (以上、それぞれ高純度化学製), BN , ZrO_2 , Cr_2O_3 (それぞれ半井化学薬品製), AlN (Ventron 製), $CaCO_3$ (関東化学製)

またゾル・ゲル法で表面水酸基量の異なる SiO_2 を作製し、表面状態の影響を検討した。

ゾル・ゲル法により SiO_2 を作製したがその作製方法を以下に示す。



作成方法

H_2O , HNO_3 , エタノールを混合しマグネット式スターラーにて攪拌。その後、TEOS(テトラエトキシシラン)を加え、溶液が透明になるまでさらに攪拌する。透明になった後に約 $80^\circ C$ で加熱しながら 1 日間乾燥させる。乾燥後、メノウ乳鉢にて粉末にし、さまざまな焼成温度で 1 時間加熱して残留有機物、シラノール基を除去した。

3.2 比表面積測定

比表面積測定装置(湯浅アイオニック製モノソープ型, 岡山セラミックセンター設備)を用い, BET 1 点法で測定した。吸着ガスは $30\%N_2$ と $70\%Ar$ の混合ガスを使った。

3.3 粒度分布測定

粒度分布測定装置(堀場製作所製 LA-920 型, 岡山セラミックセンター設備)を用い, 水を分散媒にして測定を行った。光源は He-Ne レーザーとタングステンランプである。

3.4 電位差滴定法

電位差自動滴定装置(京都電子製 AT-420 型, 岡山セラミックセンター設備)を使用した。始めに $0.02mol/l$ の KOH 水溶液 $50ml$ に一昼夜乾燥させた上記の粉体試料 $1.0g$ を入

れ, マグネット式スターラーにて攪拌しながら自動滴定装置を用いて 0.1mol/l の HCl または HNO₃ 水溶液を 20ml まで滴下し滴定曲線を作成した。また, 滴下速度を変化させた時の滴定曲線への影響について考察した。

4 実験結果・考察

4.1 電位差滴定曲線の最適化

滴定における滴下速度が滴定曲線に及ぼす影響を検討した。Fig.5 および 6 より滴下時間による滴定曲線の違いがはっきりと分かる。Fig.5 の滴定曲線には 5 回の測定それぞれが異なっており再現性は乏しい。しかし, Fig.6 のように滴下に要する時間を 1h と長くすると 2 回測定ともほとんど一致した。この違いは滴下時間が短いと吸着が未完了である段階にさらに酸が滴下されるため安定した滴定曲線が得られないが, 滴下時間が長いとその都度定常状態が達成されており, 安定した滴定曲線が得られたと考えられる。

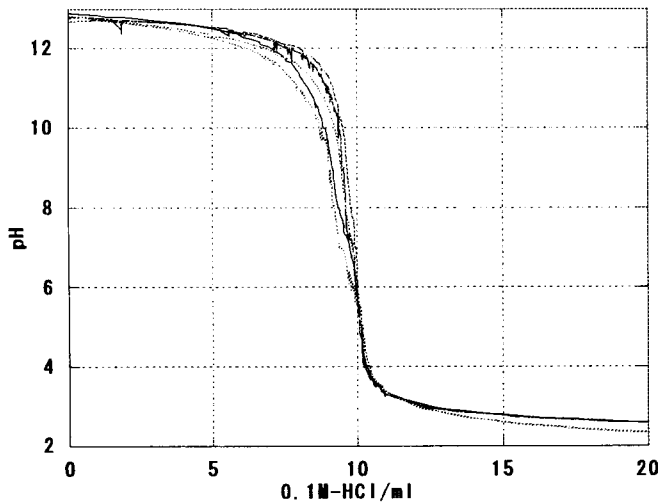


Fig.5 Dependence of titration curve on titrating interval (20cc of acidic titrant was titrated for 30 minutes)

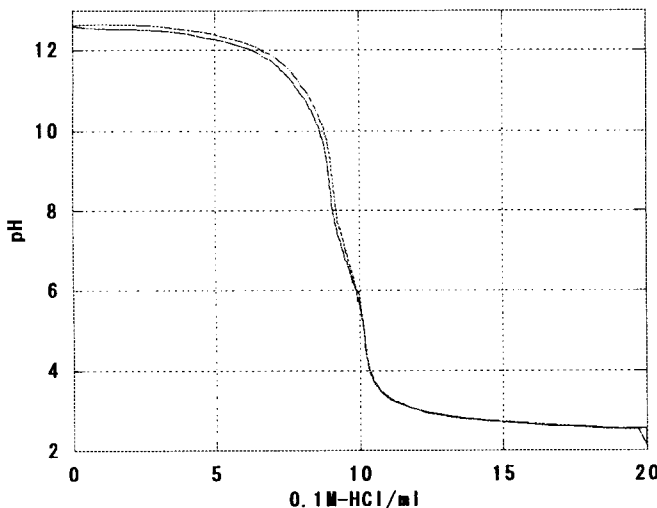


Fig.6 Dependence of titration curve on titrating interval (20cc of acidic titrant was titrated for 1 hour)

4.2 種々のセラミック粉体の滴定曲線

(1) α -Al₂O₃

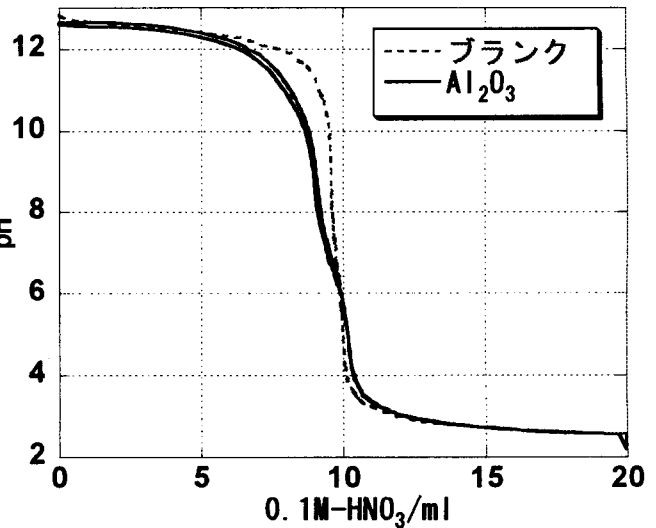


Fig.7 Titration curves of α -Al₂O₃ suspended aqueous solution together with blank curve

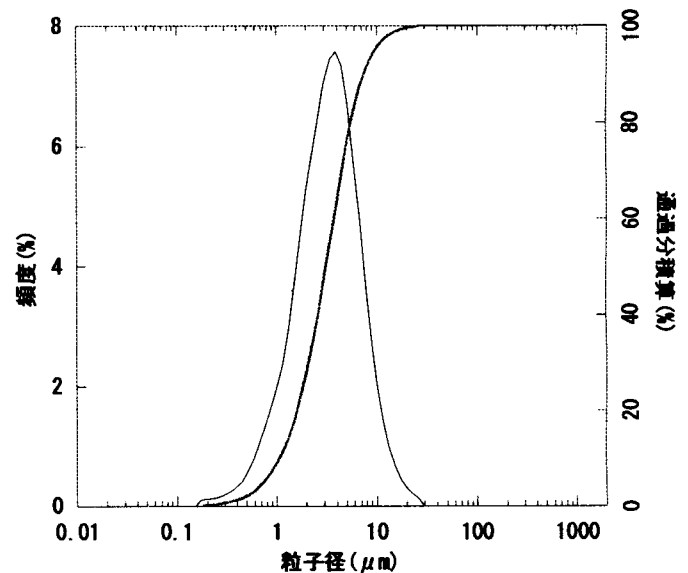


Fig.8 Particle size distribution of α -Al₂O₃

Fig.7に α -Al₂O₃懸濁液の滴定曲線とブランク曲線を対比して示す。実線で表した懸濁液の滴定曲線は二度測定したものを重ねてある。また, Fig.8 にこの実験で使用した α -Al₂O₃の粒度分布を示す。Fig.7より懸濁液の滴定曲線はpH6 付近でブランク曲線と交わっており等電点を決定することができる。等電点を境にした酸・塩基側での両側で表面電荷を持つので α -Al₂O₃は分散性を有することが分かる。等電点は6.0であり弱酸性域である。Fig.8より算術平均径は3.86 μ mである。

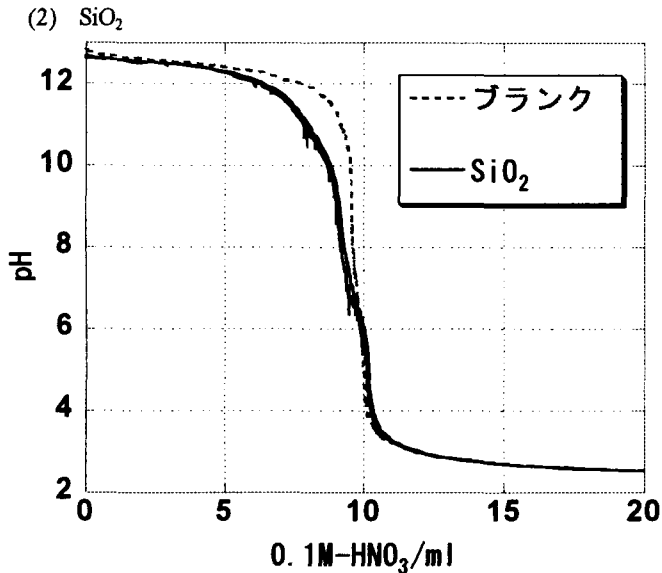


Fig.9 Titration curves of SiO₂ suspended aqueous solution together with blank curve

Fig.9に SiO₂懸濁液の滴定曲線とブランク曲線を対比して示す。実線で表した懸濁液の滴定曲線は二度測定したものを重ねてある。この図は等電点を境にして酸側ではブランク曲線と一致している。このことは SiO₂が酸側では溶解やH⁺の脱離吸着が起きない事を示している。つまり酸側では分散性は乏しいことが分かった。等電点は6.0であり弱酸性域である。粒度分布より算術平均径は5.08 μ mである。

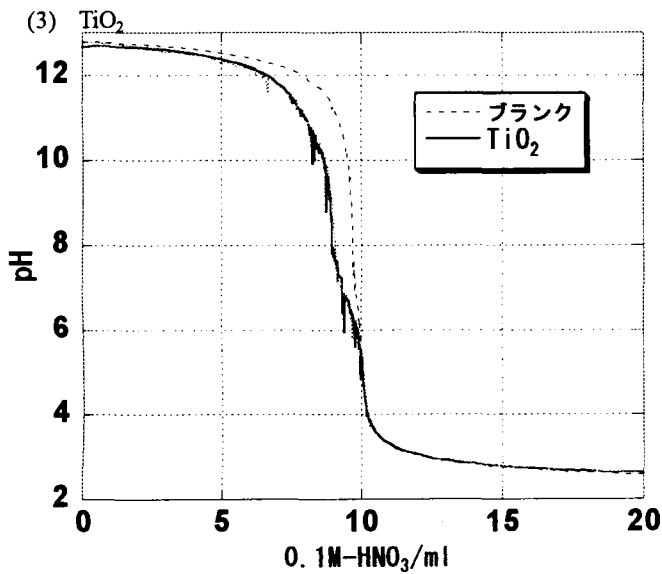


Fig.10 Titration curves of TiO₂ suspended aqueous solution together with blank curve

Fig.10に TiO₂懸濁液の滴定曲線とブランク曲線を対比して示す。実線で表した懸濁液の滴定曲線は二度測定したものを重ねてある。この図の TiO₂は Al₂O₃と同じ両性酸化物であるのに等電点を境にして酸側ではブランク曲線と一致している。同じ両性酸化物なら酸側でも滴定曲線はブ

ランクと一致はしないはずであると考えられる。等電点は5.5であり弱酸性域である。粒度分布より算術平均径は2.15 μ mであった。

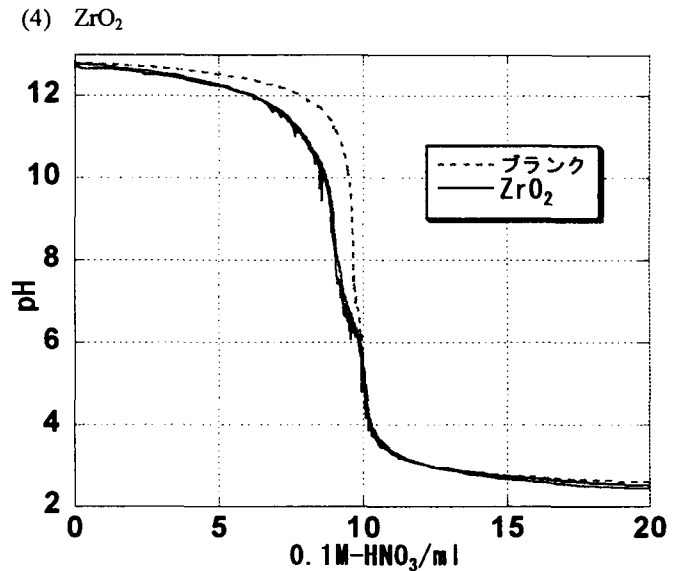


Fig.11 Titration curves of ZrO₂ suspended aqueous solution together with blank curve

Fig.11に ZrO₂懸濁液の滴定曲線とブランク曲線を対比して示す。実線で表した懸濁液の滴定曲線は二度測定したものを重ねてある。この図でも等電点を境にして酸側ではブランク曲線と一致している。これは、H⁺の脱離吸着や ZrO₂の溶解が起こっておらず分散性には乏しいことが分かる。また、等電点は5.3であり弱酸性域である。粒度分布より算術平均径は22.3 μ mである。

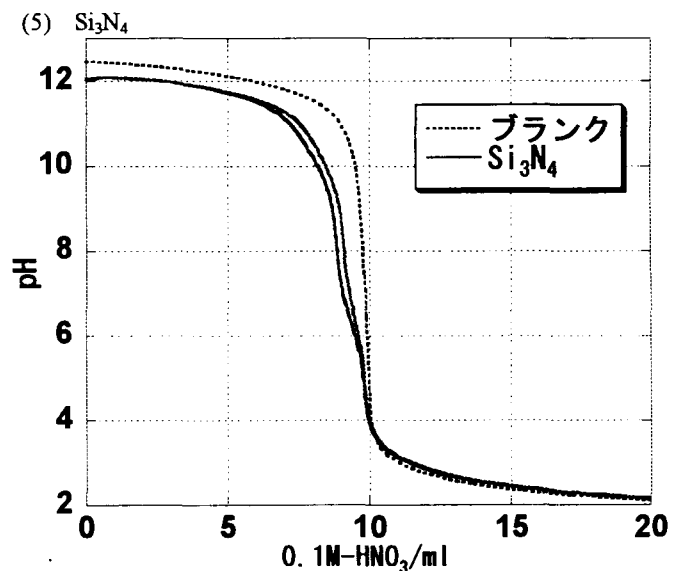


Fig.12 Titration curves of Si₃N₄ suspended aqueous solution together with blank curve

Fig.12に Si₃N₄懸濁液の滴定曲線とブランク曲線を対比

して示す。実線で表した懸濁液の滴定曲線は二度測定したものを重ねてある。酸性側でブランク曲線と一致していることより Si_3N_4 は酸に溶解せず、また H^+ の吸着も起こっていないと考えられる。よって酸性側での Si_3N_4 の分散性は低いと思われる。塩基性側ではケイ酸塩や NH_3 を生成する。同じ窒化物の AlN に比べて酸・塩基への耐性は強いと思われる。また、等電点は 3.7 であり酸性域である。粒度分布より算術平均径は $0.82\mu\text{m}$ である。

(6) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

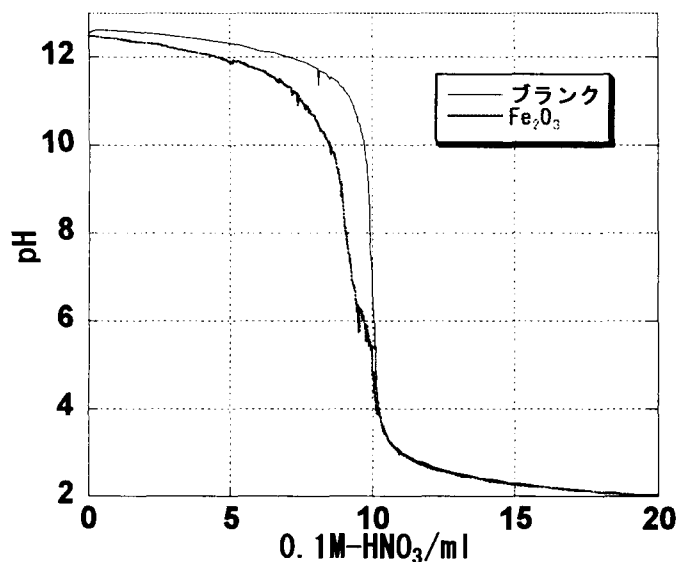


Fig.13 Titration curves of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ suspended aqueous solution together with blank curve

Fig.13 に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 懸濁液の滴定曲線とブランク曲線を対比して示す。この図は酸性側でブランク曲線と一致しているが $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は酸には溶解し Fe^{3+} を生成するはずであり、ブランク曲線と一致はしないはずである。電位差自動滴定装置の電極部分が汚れていたためではないかと思う。粒度分布より $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の算術平均径は $0.64\mu\text{m}$ である。

(7) MgO

Fig.14 に MgO 懸濁液の滴定曲線とブランク曲線を対比して示す。実線で表した懸濁液の滴定曲線は二度測定したものを重ねてある。この図より酸・塩基性側でブランク曲線とかなりのズレがみられ、 MgO を懸濁させた滴定曲線は終始、塩基性側にある。これは MgO が水に溶けて MgOH を生成しているためである。また、等電点は 10.8 であり塩基性域である。粒度分布より MgO の算術平均径は $7.55\mu\text{m}$ である。粒度分布には $1\mu\text{m}$ のあたりにショルダーがあるが MgO が水に溶けて粒径が小さくなったためではないかと思われる。

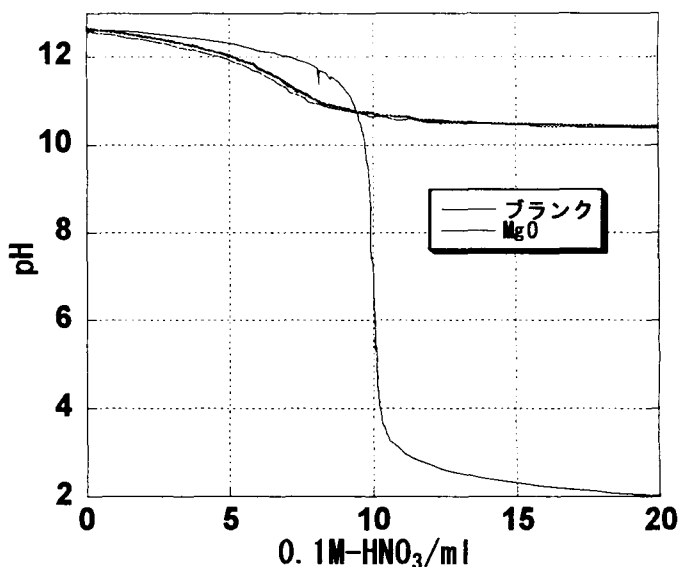


Fig.14 Titration curves of MgO suspended aqueous solution together with blank curve

(8) Cr_2O_3

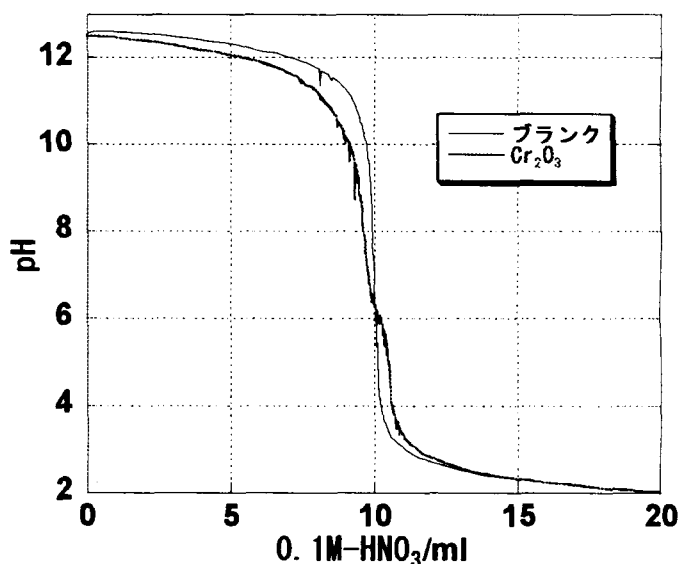


Fig.15 Titration curves of Cr_2O_3 suspended aqueous solution together with blank curve

Fig.15 に Cr_2O_3 懸濁液の滴定曲線とブランク曲線を対比して示す。この図より 6.3 の等電点を境にした酸性域、塩基性域で分散性を持つことが分かる。また、 Cr_2O_3 は酸、塩基には不溶であるためにこの曲線のズレは H^+ の脱離吸着にだけ依存することが分かる。粒度分布より算術平均径は $1.67\mu\text{m}$ である。

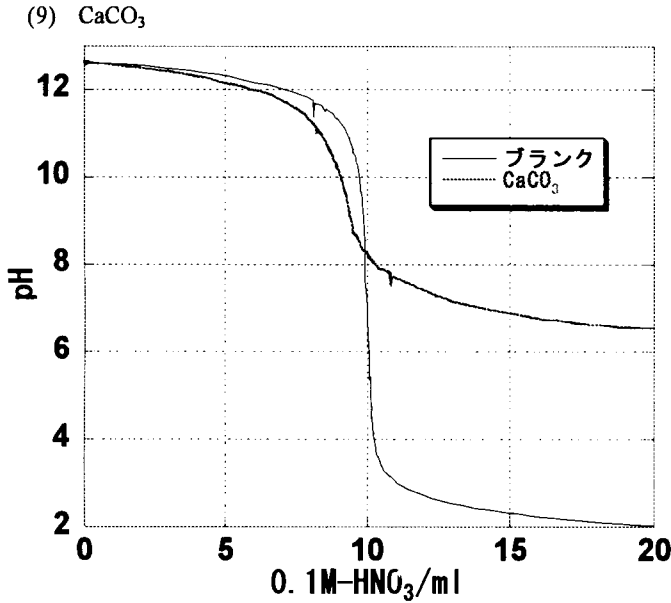


Fig.16 Titration curves of CaCO₃ suspended aqueous solution together with blank curve

Fig.16にCaCO₃懸濁液の滴定曲線とブランク曲線を対比して示す。この図より等電点8.3より低い域では中性域で緩やかなカーブの滴定曲線になる。これはCaCO₃が酸に溶けてCO₂を発生してCa²⁺イオンを生成するために滴下されたH⁺イオンを消費しながら反応しているためだと思われる。粒度分布より算術平均径は10.66μmである。

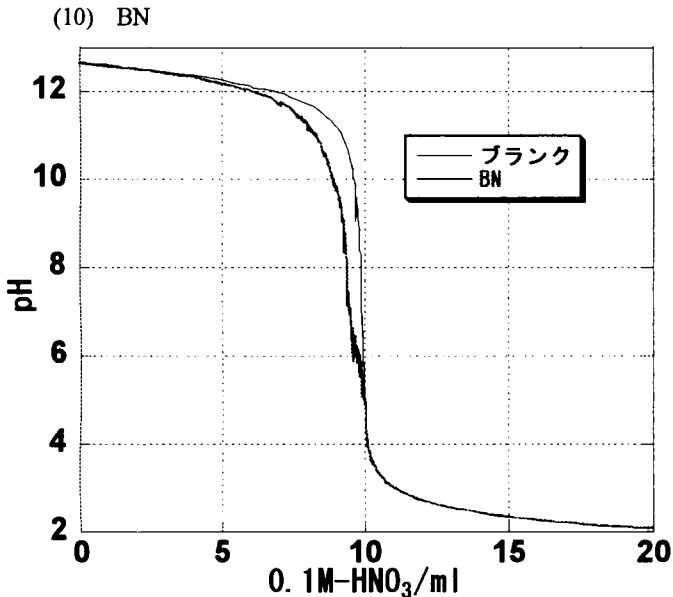


Fig.17 Titration curves of BN suspended aqueous solution together with blank curve

Fig.17にBN懸濁液の滴定曲線とブランク曲線を対比して示す。等電点4.5より低い酸性域ではブランク曲線と一致しているため酸性域ではH⁺イオンの脱離吸着や粉体の溶解が起こっていないことが分かる。つまり、等電点より

低いpH域では分散性は低いことが分かる。粒度分布より算術平均径は9.04μmである。

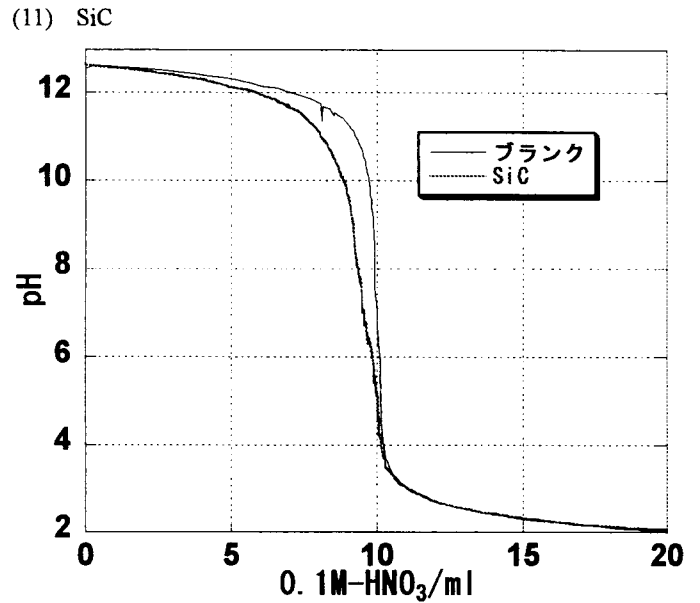


Fig.18 Titration curves of SiC suspended aqueous solution together with blank curve

Fig.18にSiC懸濁液の滴定曲線とブランク曲線を対比して示す。この図より等電点は3.3付近であり酸性域にありこのpHより低いpH域ではブランク曲線と一致していることにより分散性は低いことが分かる。粒度分布より算術平均径は3.51μmである。

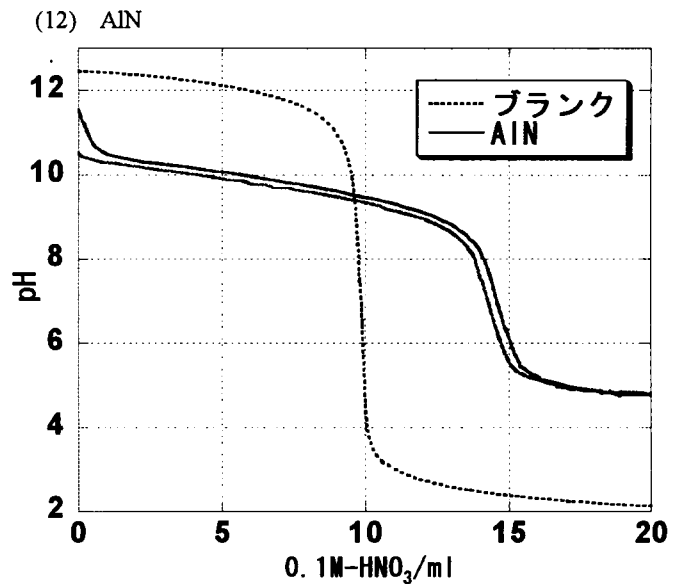


Fig.19 Titration curves of AlN suspended aqueous solution together with blank curve

Fig.19にAlN懸濁液の滴定曲線とブランク曲線を対比して示す。実線で表した懸濁液の滴定曲線は二度測定した

ものを重ねてある。この図より酸・塩基性側でかなりの溶解がみられる。滴下量 0 ml での pH 値が異なっているが、これは浸漬時間の違いによるものであり上から二番目と三番目の滴定曲線になるに従い長時間経ている。AIN の分解し、 NH_3 が発生していることに対応している。AIN は酸・塩基に良く溶け、酸・塩基耐性には乏しいことが分かる。

4.3 異なる滴下溶液での $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の電位差滴定

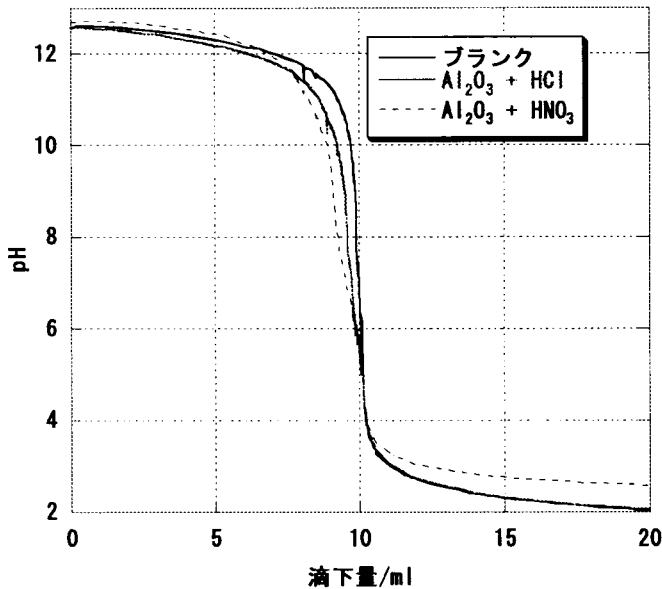


Fig.20 Titration curves of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ suspended alkaline solution by HCl or HNO_3 titrants together with blank curve

Fig.20 は異なる 1 価の酸 (HCl または HNO_3) を滴下したときの $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 懸濁液の滴定曲線である。この時の等電点は二つとも 5.0 であり、1 価の電離度がほぼ 1 の酸では等電点に影響は及ぼさないことが分かった。このことより多価の酸や電離度が 1 以下の酸についてどのような違いがあるかの実験を試みる必要がある。

4.4 懸濁液濃度の滴定への影響

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ について試料重量を変えた時の滴定曲線の違いを調べた。Fig.21 は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の含有量を 50ml KOH に対して 0.5, 1 または 2g とした場合の滴定曲線である。等電点はほぼ 5.6 ± 0.1 ぐらいでありあまり変わらない。しかし各 pH における滴下量の差をみると 0.5g と 1.0g では明らかに違いがあり、粉体量が増えたことにより粒子全体の比表面積の増大への依存性が見られる。しかし粉体量が 1.0g と 2.0g では滴下量の差はあまり認められない。一般的には粉体量が増えれば全表面積は増大し、より H^+ イオンの吸着量は多

くなる筈である。あまり差がないと言う事は滴定に無関係な粉体が多くなっている可能性がある。

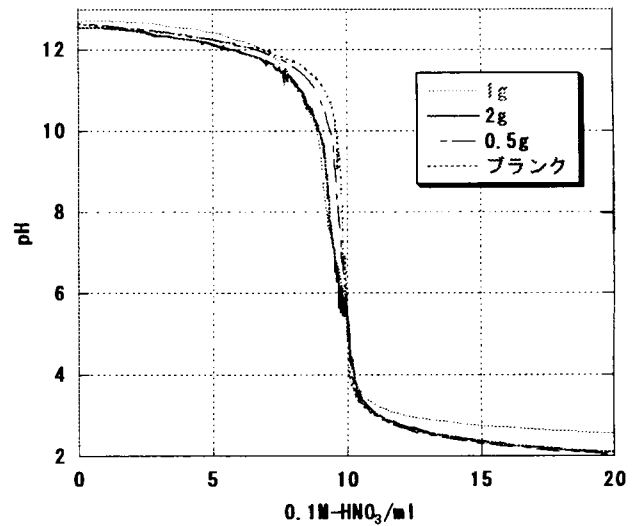


Fig.21 Titration curves of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ suspended alkaline solution together with blank curve ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders were suspended 0, 0.5, 1 or 2g in 50g KOH solution, respectively)

4.5 ソル・ゲル法で作成した SiO_2 について

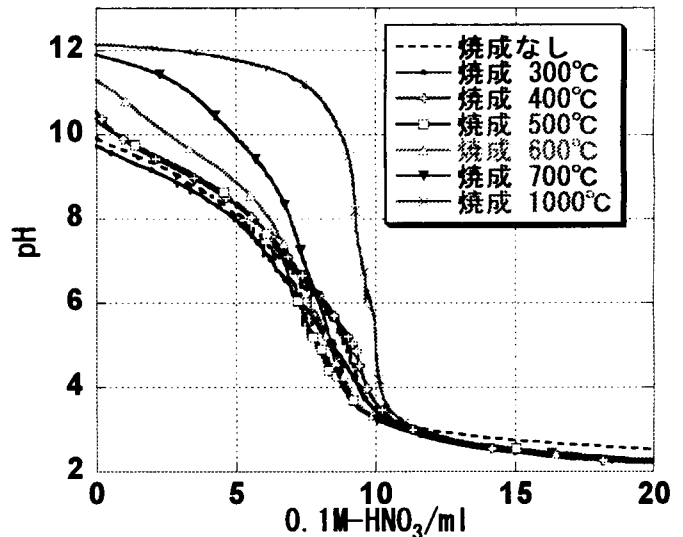


Fig.22 Titration curves of SiO_2 powders sintered at various temperatures after fabrication by sol-gel process

Fig.22 はソル・ゲル法により作成した SiO_2 を種々の焼成温度(焼成時間 1h)で加熱したものの滴定曲線である。無焼成から 700°C までは残留有機物の除去が不完全であり、また表面シラノール基の不十分な脱水縮合により塩基性側で滴定曲線が極端に酸性にシフトしている。また、細孔中の水やアルコールの蒸発は 200~300°C で、また残留有機物の酸化・分解は O_2 下で 400°C までで完了する。粒子表面上のシラノール間の脱水縮合は 800°C までで終了している。さらに細孔の消失は 1100°C までで粘性流動による閉孔焼結することが分かっている。比表面積が無焼成物では

435.9m²g⁻¹であるが、1000℃の焼成のときは2.57m²g⁻¹になり比表面積が減少しているためこの温度では細孔は消失していることが分かる。

Fig.23のIR吸収挙動より、焼成温度を上げるとdにあたる960cm⁻¹付近のSi-OHの非対称伸縮振動のピークの減少がみられる。これは表面シラノール基の脱水縮合反応が進みシラノール基の減少に伴いピークの減少が起きている。このピークは800℃では完全に見られなくなり、シラノール基の脱水縮合反応は800℃までで終了することが分かった。これらのことより表面シラノール基の残存量と滴定曲線のシフトは良く対応していると言える。

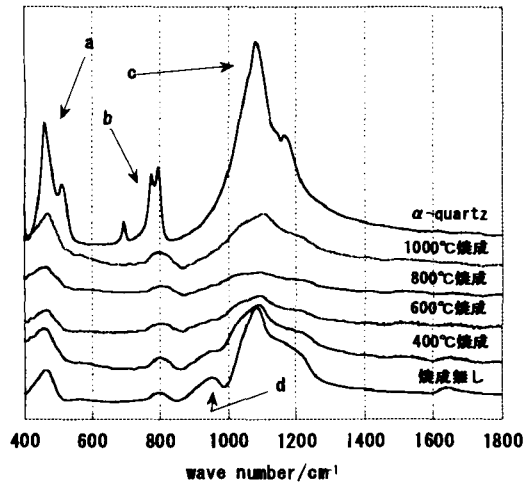


Fig.23 IR spectra of SiO₂ powders sintered at various temperatures after fabrication by sol-gel process
a; O-Si-O or Si-O-Siの変形, b; Si-Oの対称伸縮振動
c; Si-Oの非対称伸縮振動, d; Si-OHの伸縮振動

4.6 等電点について

Table1 Isoelectric points, IEPs of ceramic powders investigated in this experiment and the values referred

	IEPs	Values referred
α-Al ₂ O ₃	6.3	9.1 ⁶⁾
SiO ₂	5.9	1.8~3.0 ⁶⁾
MgO	10.8	12.1 ⁵⁾
ZrO ₂	5.3	6.7 ⁵⁾
α-Fe ₂ O ₃	—	9.0 ⁵⁾
TiO ₂	5.5	6.0 ⁵⁾
Cr ₂ O ₃	6.3	7.0 ⁵⁾
CaCO ₃	8.3	7.5~11.5 ³⁾
AlN	9.5	
BN	4.5	
SiC	3.3	
Si ₃ N ₄	3.7	4.0~6.0 ⁶⁾

種々のセラミック粉体について滴定曲線から得られた等電点を Table 1 にまとめた。

Table 1 において等電点の値が今回の測定と文献でかなりズレているものがある。これは試料調整条件の違いや微量不純物などにより異なっても考えられ注意深い再実験が必要である。

4.7 表面電荷量

(4)式より pH=3~12 までの表面電荷量を見算出しその変化の様子を Fig.24 と Fig.25 に示す。

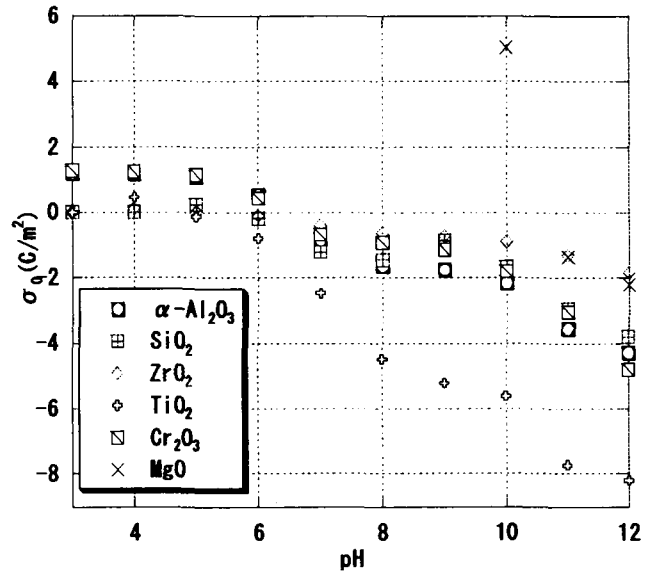


Fig.24 Dependence of surface charge density of the oxides on pH of aqueous solution

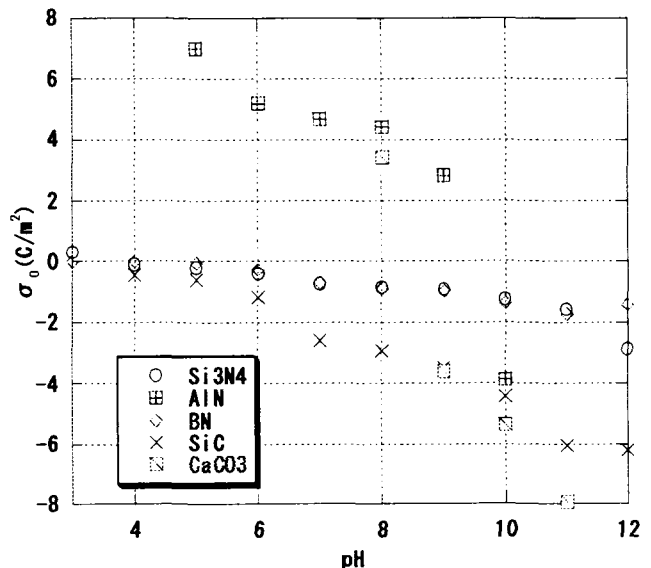


Fig.25 Dependence of surface charge density of the non-oxides on PH of aqueous solution

Fig.24 において酸化物の表面電荷量は酸性側より塩基性側の絶対値が大きくなっていることが分かる。これは塩基

性側でクーロン斥力が大きいことを示し、分散性が高いことが分かる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は滴定曲線に信頼性がない可能性があるため省いた。

Fig.25 の非酸化物についても表面電荷量は酸化物と同様のことが言える。 AlN や CaCO_3 は溶解の度合いが大きく他の非酸化物の表面電荷量とは異なったグラフになった。粉体が溶解する時には H^+ イオンや OH^- イオンを消費しながら溶解反応が進むはずである。この反応を考えていないために溶解度が高い粉体は表面電荷量の絶対値がかなり大きな値となっている。よって溶解度の高い粉体については(4)式から計算で求められた表面電荷量の値の信頼性は低い可能性がある。

5 総括

シリカ、アルミナなど種々の酸化物および窒化アルミニウムなどの非酸化物の粉体について電位差滴定法による表面電位の測定を行った。溶媒の種類・濃度、滴下液の滴下速度、粉体量などについて基礎的検討を加え、電位差滴定法によって粉体表面をかなりの精度でキャラクタライズすることが可能であることを明らかにした。つぎにゾル・ゲル法で作製したシリカ粉体の熱処理条件と表面電位との相関を検討しシラノール基の残存と等電点との関係を検討した。また比表面積・粒度分布の測定を行うことで表面電荷量の算出を試み、種々の粉体について溶液 pH と表面電荷量との相関関係に関する知見を得た。

参考文献

- 1) 内藤牧男, セラミックス, **32**, 287-291, (1997).
- 2) 水谷・尾崎・木村・山口著 “セラミックプロセッシング”, 技報堂, (1985), pp. 106-113.
- 3) 無機マテリアル学会編, “セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”, 技報堂, (1995), pp. 49-63.
- 4) 武田真一・田里伊佐雄, ニューセラミックス, No.6, 33-37, (1992).
- 5) G.A. Parks, Chem. Rev., **65**, 177, (1965).
- 6) 日本セラミックス協会編, “セラミック工学ハンドブック”, 技報堂, (2002), pp.157.