

グラファイトの移動度に及ぼす一価陽イオン (アルカリ水溶液) の影響

村 田 哲 雄*

Influence of Cations (I) on the Mobility of Graphite.

Tetsuo MURATA

abstract

In order to elucidate electric charging phenomena of graphite, its electrophoretic mobility was measured with the graphite dispersed into the aqueous solutions of alkalis (monovalent cations) and, on the basis of the results obtained, the influence of cations(I) on the mobility of graphite was investigated under the condition that anion(OH⁻) remained unchanged.

The cation(I) order of increasing the mobility was Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Cs⁺, but it was reverse to the order of the absolute ionic mobility. Further, the electric charge of graphite in the alkaline solutions was found to be negative. It is suggested that OH⁻ plays the role of the potential determining ion causing electrophoresis, which is presumably supported by the dissociation of surface functional groups, such as carboxylic, phenolic groups.

1 ま え が き

グラファイト粒子が分散媒中に懸濁するとき、イオンの吸着や表面官能基の解離などの影響で一般に荷電し、電場下では $10^{-4} \text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ 程度の移動度(u)で粒子電荷と反対符号の電極の方向へ動いていく。このuは粒子の溶液に対する電位差(ζ-電位)に比例する。本実験はグラファイト粒子の荷電現象を解明するためアルカリ(一価陽イオン)水溶液に分散させたグラファイトの電気泳動速度を測定してuを求め、得られた結果から陰イオン(OH⁻)。一定の場合、uや電気二重層に及ぼす一価陽イオンの影響について考察したものである。また表面を酸化処理したグラファイトについて同様の実験を行ない、表面官能基がuに及ぼす影響についても検討した。

用いた分散媒(アルカリ水溶液)は陽イオン半径の異なるLi⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Cs⁺の水酸化物である。

なおuの値に正負の符号をつけて移動方向を表わし、電流と同方向の泳動を正とした。一般にuの値は負であるが、その大小は絶対値について示すことにする。

2 実 験 方 法

2-1 試料および調製法

実験に用いた試料は、市販グラファイトを105°Cで2時間乾燥させたもの(試料G)と、別に市販品を4.5N-HNO₃で110°C、3時間酸化反応させ、水洗後105°Cで2時間乾燥したもの(試料G-5)である。これら両試料の性質をTable 1に示す。Table 1の試験法は既報¹⁾のカーボンブラック試験法によった(キノン基の定量はNaBH₄法による²⁾)。両試料とも加熱変化(空気中)を熱てんびんで測定すると、ほとんど同じ変化を示し550°Cから徐々に燃焼、分解をはじめめる。またIR吸収(Nujohl法、KBr法)の結果も、同一の吸収曲線を示しIRで両試料の表面官能基の差異を見出すことはできなかった。

ゾルはグラファイト10.0mgをアルカリ水溶液100ccに分散させ、2時間静置(3・2の結果)後実験に用いた。

2-2 装置および測定法

uの測定に当ってグラファイト粒子は電気泳動するが同時に溶液自身電気浸透するので、その補正が必要で次

* 宇都工業高等専門学校工業化学科

Table 1. The Properties of Sample

Sample	pH	Iodine Adsorption Number (mg/g)	Surface Functional Group (mg-eq/g)		
			Carboxyl Group (-COOH)	Hydroxyl (Phenolic) Group (-OH)	Quinone Group (=O)
G	8.5	14.7	0	0.047	0.317
G-5	4.4	19.1	0.016	0.057	1.325

の方法が考えられる。

1) 上部および下部静止帯でuを求める方法^{3,4)}

顕微鏡下で観測される粒子の見かけの電気泳動速度 (v') は、真の電気泳動速度 (v_0) と電気浸透による流速 (v) との和である ($v' = v_0 + v$)。 v はセル内でのレベルの関数で、静止帯では $v = 0$ となる。したがって v_0 を求めるには静止帯で粒子の速度を測定すればよいことになる。

いまセル内で長さ l 、幅 w 、厚さ dh の液体の薄層を考えよう。この液層に働く粘性抵抗力は、その上面と下面に働く力の差 $lw\eta \{d(dv/dh)/dh\} dh$ で与えられる (η は液体の粘度)。定常状態において、閉じたセル中でこの力は電気浸透圧 (P) と液層の断面積との積 ($Pwdh$) に等しいから (1) 式が成立する。

$$P/l = \eta (d^2v/dh^2) \quad (1)$$

セルの厚さを $2b$ とすれば ($-b \leq h \leq +b$)、セル内における流体の流れの総和はゼロに等しい。(1) 式を積分すると

$$v = (P/2\eta l) h^2 + C_1 h + C_2 \quad (2)$$

ここで C_1 、 C_2 は積分定数で、流動は中心 ($h=0$) に関して対称であるから $C_1 = 0$ である。また壁面 ($h = \pm b$) においては $v = v_0$ (電気浸透速度) で、(2) 式から $C_2 = v_0 - (P/2\eta l) b^2$ となる。

$$\therefore v = (P/2\eta l)(h^2 - b^2) + v_0 \quad (3)$$

(3) 式を $\int_{-b}^{+b} v dh = 0$ に代入して積分し、 P について解けば $P = 3v_0\eta l/b^2$ となり、この P の値を (3) 式に代入して (4) 式を得る。

$$v = (v_0/2) \{ (3h^2/b^2) - 1 \} \quad (4)$$

Fig. 1 は (4) 式で与えられる粒子の流速の分布を示したもので、破線は溶液の電気浸透を表わしている。 $v=0$ の位置 ($h=h_s$) を静止帯といい、(4) 式より

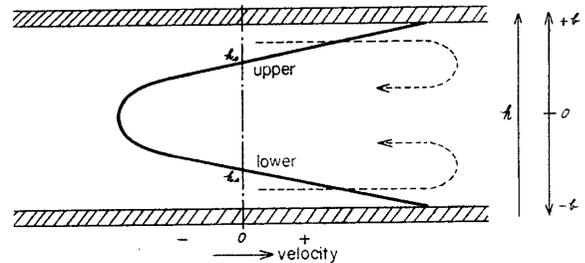


Fig. 1 Direction of liquid flow

の静止帯は (5) 式で与えられる。

$$h_s = \pm b/\sqrt{3} = \pm 0.578b \quad (5)$$

すなわち、厚さの 0.21 と 0.79 のところで電気浸透による流速がゼロとなる。

駒形³⁾ はもっと一般的な場合を論じ、静止帯が (6) 式で与えられることを示した。(6) 式で K (セルの幅/セルの厚さ) $\rightarrow \infty$ とすると (5) 式で求めた値に一致する。

$$h_s/b = \pm \sqrt{(1+96/\pi^4 K)/3} \quad (6)$$

2) セルの各レベルで v' を測定し、平均値より求める方法

既報⁵⁾ のようにセル上面から各レベル (h) において v' を測定し、(7) 式から u を計算し、 $u-h$ 曲線を描き、グラフ上で平均値 (\bar{u}) を求めれば真の粒子の u が求まる。

一例として試料 G を 1 mmol/l-NaOH に分散させたゾルについて、2) のようにして求めた静止帯の実験値と、駒形の (6) 式から求めた計算値を比較すると Table 2 のように若干の偏差を生じた (静止帯のレベルはセル上面からの距離で表わす)。他の分散媒の場合にも、ほぼ同一の結果が得られた。Table 2 からわかるように、厳密には $u-h$ 曲線を描いて u を求めるのが妥

Table 2 Comparison between Experimental Value and Calculated Value in the Stationary Layers

Level	Experimental Value (A)		Calculated Value (B)		Relative Error 100 (B-A) / B (%)	
	Level of Stationary Layer (mm)	$ \bar{U} $ (cm ² /V.sec)	Level of Stationary Layer (mm)	$ \bar{U} $ (cm ² /V.sec)	Level of stationary Layer	$ \bar{U} $
Upper Stationary Layer	0.2320	4.65 × 10 ⁻⁴	0.2339	4.53 × 10 ⁻⁴	+0.81	-2.65
Lower Stationary Layer	0.9000		0.9072		+0.81	

当のように思えるが、 u の測定に数%の誤差を伴いやすいので実験は(6)式で計算した上部および下部静止帯で測定をし、その平均値を用いる方法で行なった。

装置は三田村理研製の限外顕微鏡電気泳動測定装置を用い、両静止帯で電場を正逆反転して移動速度 ($v_e = d/t$) を求め、(7)式から u を計算した。ここで κ はゾルの比導電率、 d は粒子の移動距離、 t はそれに要し

$$u = \kappa ds/ti = (\kappa s/i) v_e \quad (7)$$

た時間、 i は電流、 s はセル断面積である。 κ は柳本製、電気伝導測定装置 MY-7型で測定をした。

3 実験結果と考察

3.1 ゾル濃度と κ の関係

グラファイト粒子をアルカリ水溶液中に分散させたゾルの κ と、分散媒自身の κ の関係を知るため次の実験をした。

試料 G と G-5 を用い、LiOH, KOH および NH₃ 水のそれぞれイオン強度 1.0mg-ion/l 溶液を分散媒と

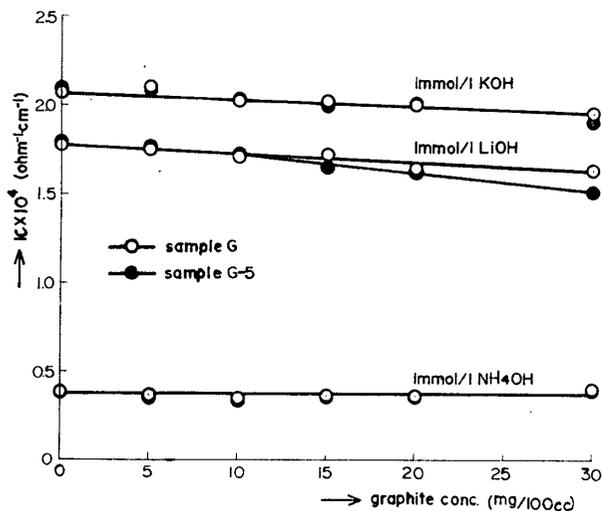


Fig. 2 Relation between graphite conc. and κ (20.0°C)

して、グラファイト濃度の異なる各ゾルの κ を測定して Fig. 2 の結果を得た(20.0°C). Fig. 2 からグラファイト自身の κ は $2.7 \times 100 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるが⁶⁾, 10mg/100cc 以下の濃度では 3 種の場合ともゾルの κ は分散媒の κ と同一とみなしてよい。これ以上の濃度になるとグラファイトの κ の影響が現われ、ゾルの κ は大きくなる筈であるが、LiOH, KOH の場合少し減少している。おそらくグラファイト量が多くなるにつれイオンの吸着量が増し、溶液の濃度の減少がグラファイト自身の κ の影響よりも大きく現われるものと考えられる。NH₃ 水の場合はグラファイト量に関せず κ は一定であるが、これは $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ の電離定数が小さくグラファイト上に NH_4^+ , OH^- が吸着し、溶液中のイオン濃度が減少しても、平衡が右へ移動して新たにイオンを補給し、溶液中のイオン濃度がほとんど変化しないため κ も一定値を示すのであろう。

u の測定に用いるゾル濃度は 10.0mg/100cc であるから、ゾルの κ は分散媒であるアルカリ水溶液の κ の値をそのまま用いることにした。

3.2 ゾル調製後の静置時間と u の関係

アルカリ水溶液中でグラファイト粒子がイオンを吸着し平衡に達するのは瞬時のことであるから、この吸着時間による u への影響は考えなくてもよいであろう。しかしゾルを調製するとき、条件によって大小不均一の懸濁粒子が生ずるおそれがあるので、この現象を確かめるためゾル調製後、静置時間によって u がどう変化するか実験を試みた。

試料 G を 0.7mmol/l-LiOH に分散させたゾルについて静置時間と u の関係を測定して Fig. 3 の結果を得た (20 ± 1°C). Fig. 3 から 1.5 時間以上では u が一定であるから、調製直後懸濁粒子にバラツキがあることが推察でき、大きい粒子は 1.5 時間以内で沈降するものと思われる。したがってゾルは 1.5 時間以上静置すれ

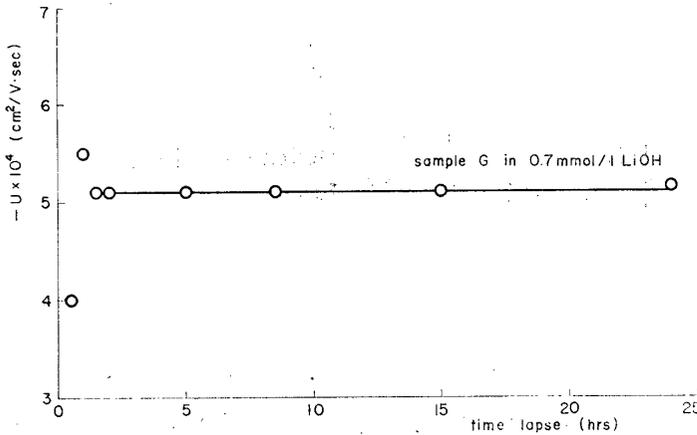


Fig. 3 Relation between mobility and the time-lapse during which sol was allowed to stand after it was prepared (20±1°C).

ば、粒子の不均一性が取除かれ u の一定値が得られるので、測定はゾル調製後2時間静置して行なった。

3.3 アルカリ水溶液（一価陽イオン）中での u

アルカリ水溶液（一価陽イオン）を分散媒として各濃度、すなわち一定イオン強度 (μ) でグラファイトの u を測定して Fig. 4 の結果を得た (20±2°C)。Fig. 4 からグラファイト粒子は負に荷電し、同一 μ で u の大きさは $\text{LiOH} > \text{NaOH} > \text{KOH} > \text{NH}_4\text{OH} > \text{CsOH}$ の順で、また μ の増すほど u も大きく、試料 G と G-5 では後者の u が大きい。これらの理由として次の条件

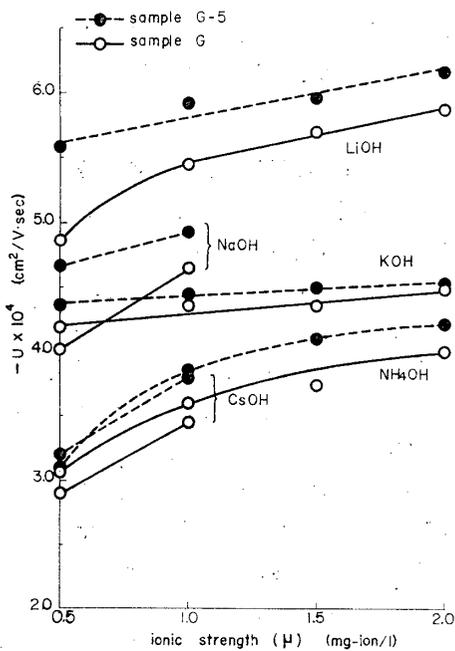
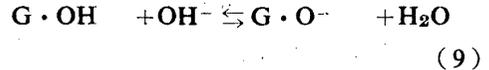
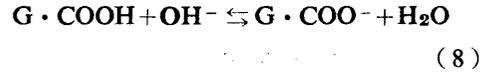


Fig. 4 Relation between u and μ (20±2°C).

が考えられるので次節以下で検討する (G はグラファイトを表わす)。

1) グラファイト表面へ OH^- の選択吸着と、一価陽イオンの吸着順位の影響。

2) 酸性表面官能基の解離反応。

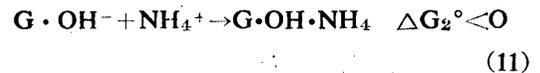


グラファイト粒子がアルカリ水溶液中で負に荷電するのは、この1), 2) の反応によると考えられる。

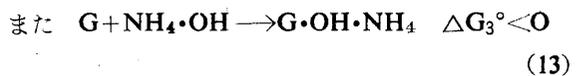
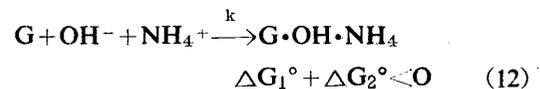
3) 表面電荷密度と表面張力の影響。

3.3.1 OH^- の選択吸着と、一価陽イオンの吸着順位

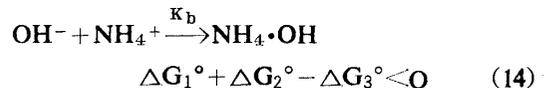
Fig. 4 において、同一 μ では NH_3 水と他アルカリ水溶液中の $[\text{OH}^-]$ は等しいにもかかわらず、 u は NH_3 水が小さい。 NH_3 水の場合、次のような表面反応が考えられる。各反応は右へ進行するので、各反応の標準自由エネルギー増加を ΔG_1° とする。



(10) + (11) をつくれば



(12) - (13) をつくれば



(12) 式および (14) 式の平衡定数を k および k_b とすれば

$$\left. \begin{aligned} RT \ln k &= -(\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ) \\ RT \ln k_b &= -(\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ - \Delta G_3^\circ) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

の関係式が成り立ち、(15) 式から

$-(\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ) > -(\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ - \Delta G_3^\circ)$ であるから、結局 $k > k_b$ となり、(12) 式の反応が (14) 式の反応より起りやすい。したがってグラファイト上に吸着した OH^- と、溶液中の NH_4^+ の結合が単なる NH_3 水中の NH_4^+ と OH^- の結合よりも起りやすい

め、グラファイト上に吸着した OH^- 濃度の減少が考えられる。この結果、 LiOH , NaOH , KOH よりも負電荷が減少し u が小さくなるものと考えられる。しかし、 CsOH より u は大きいので上式の反応だけでなく次のようにイオンの水和現象も影響すると思われる。

同一 μ のアルカリ水溶液では、陰イオン (OH^-) は一定であるから u に影響を与えるものは共存する陽イオンと考えられる。いま、Fig. 4 の結果から $\mu=1.0\text{mg-ion/l}$ の場合、陽イオンの結晶イオン半径と u の関係を求めると Fig. 5 の曲線が得られ、陽イオン半径が大

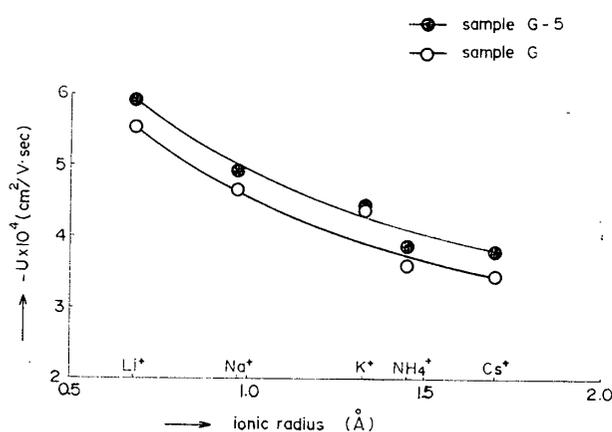


Fig. 5 Relation between u and ionic radius in 1.0mg-ion/l ionic strength.

きくなるほど u の値は小さくなる。この現象は一価陽イオンが水和し、見かけの水和半径が異なっているからであろう。水和半径はイオンの表面電荷密度に依存し、一価陽イオンではイオン半径が小さいほど水和半径は大きくなる。この場合水和半径の大きさは

$$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cs}^+ \quad (16)$$

の順で、この順位は一価陽イオンの絶対移動速度と逆である。いま吸着 OH^- 量は一定と考えられるから、グラファイト表面上の陽イオン吸着量は (16) 式の左のイオンほど減少し、差し引き負電荷が大きくなるものと考えられる。

カーボンブラックの例¹⁾ からわかるように、分散媒がアルカリ水溶液の場合には電位決定イオンは OH^- と推定でき、本実験の試料 G と G-5 についても同様のことがいえる。したがって、試料 G-5 が G より u が大きいのは 3.3.2 で述べるように表面官能基の解離の影響と考えられる。

以上の結果から結晶イオン半径の大きいものは、Stokes 半径が小さいといえる。

3.3.2 表面官能基の解離

量的にはあまり多くはないがグラファイト表面にカルボキシル基、フェノール基やキノン基などの表面官能基が存在することは推定できる。Table 1 の結果から試料 G よりも G-5 がこれら官能基の量が多い。Fig. 4 で両試料の u を比較すると、全般的に G-5 の方が大きくなっているが、おそらくカルボキシル基やフェノール基の活性水素が水と (8), (9) 式のように反応するので、アルカリ水溶液中では更にこの解離が過剰にやすすく、また濃度が増すほどこの解離は助長されるので負電荷がより大きくなるものと思われる。また、 NH_3 水中では他のアルカリとは別に $\text{G} \cdot \text{COOH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{G} \cdot \text{COO}^- + \text{NH}_4^+$ の反応が生じ、負電荷を増すことも考えられる。

表面官能基中比較的多量に存在するキノン基の影響は、カーボンブラックの場合と同様に酸性溶液中では、 $\text{>C=O} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{>C}^{\oplus}\text{-OH} + \text{H}_2\text{O}$ の反応が起るがアルカリ水溶液ではかえって起りにくく、カルボキシル基、フェノール基に比べ影響が小さいと思われる¹⁾。

カルボキシル基とフェノール基の u への影響は、一般的には前者の解離定数が後者より大きいからカルボキシル基の影響がより大きいと推察できる。しかし、グラファイトを HNO_3 酸化した場合 (試料 G-5)、ニトロ化が一部起ることが予想され、そのためフェノール基の酸性が強まることも考えられるので、以上のデータだけで判断はできない。

3.3.3 表面電荷密度と表面張力の影響

Fig. 4 で分散媒溶液の濃度の増すにつれ、 u が大きくなる理由としてグラファイト粒子の表面電荷密度 (σ) の増加が考えられる。

いま電気泳動の滑り面が吸着層表面で起ると仮定すれば、 σ は二重層の電荷密度に等しく、この場合 1-1 価型電解質であるから σ は (17) 式で与えられる⁸⁾。試料

$$\sigma = (2DkTN_0\Gamma/10^8\pi)^{1/2} \sinh(e\xi/2kT) \quad (17)$$

- No : Avogadro 数, Γ : イオンの濃度
- T : 絶対温度, e : 電気素量
- ξ : ζ -電位* k : Boltzmann 定数
- $= 6\pi\eta u/D$ D : 誘電率

G と G-5 について、 LiOH , KOH および NH_3 水で

* η , D は二重層の粘度および誘電率であるが測定が困難で、また用いたアルカリ水溶液が希薄なので、 20°C における水の値をそのまま用いて計算した。

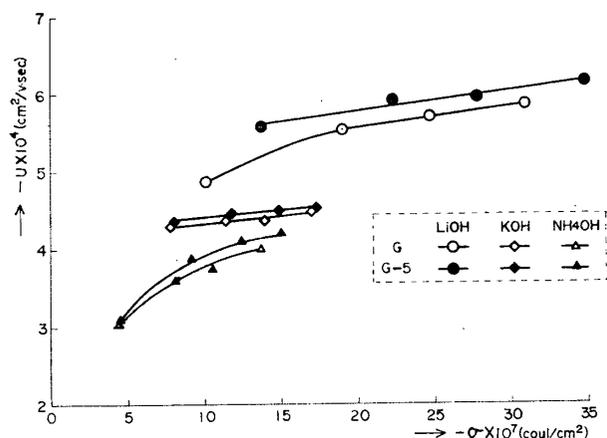


Fig. 6 Relation between u and σ

σ を計算し、 u - σ の関係を描くと Fig. 6 の曲線が得られ、この図から σ が増せば u も大きくなり、当然のことながら u は σ に依存することがわかる。

逆に、(17) 式から温度一定では $\sigma = f(\Gamma, u)$ の関係にあるから、Fig. 6 と Fig. 4 の各曲線を比較すると同形で、 u が大きいほど σ もより大きくなっている。結局 $\sigma = f(\Gamma, u)$ において、 σ に与える影響は Γ よりも u が大きいといえる。

更に濃度の増すにつれ吸着量の増す事実を表面張力の変化からも伺うことができる。グラファイト表面の陽イオンと陰イオンの吸着量の比率が、本実験の濃度範囲内では一定であると仮定し、表面張力 (γ) と分散媒濃度 (C) から Gibbs の表面吸着量 (p) を計算すると、Gibbs の吸着式、 $p = - (C/RT) (d\gamma/dc)$ において Du Noüy 表面張力計での測定結果は、いずれも C の増加に対し γ が減少して $d\gamma/dc < 0$ 、したがって $p > 0$ となり電位決定イオンである OH^- の吸着量が増し、負電荷の増加が考えられる。

4 ま と め

以上の実験結果から次のことがいえる。

- 1) グラファイトのアルカリ (一価陽イオン) 水溶液

における電荷は負で、電気泳動を生じる原因として OH^- が電位決定イオンと推定でき、更にカルボキシル基やフェノール基などの表面官能基の解離が、その作用を助長していると考えられる。キノンの影響は不明であるが、本実験の場合小さいようである。

- 2) グラファイトの u を大きくする一価陽イオンの順位は $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cs}^+$ で、この順位はイオンの絶対移動速度と逆である。

- 3) イオンの吸着量と分散媒溶液の表面張力との間には一定の関係がある。

- 4) 結晶イオン半径の大きいほど Stokes 半径は小さい。

終わりに、本研究に対し実験を手伝ってもらった松村卓巳、黒岩さつき、中村忠男、三浦和之の諸君と、いろいろ助言いただいた本校校長、今川博先生に深く感謝する。

文 献

- 1) 村田哲雄, 今川博, 電気化学 41, 708 (1973).
- 2) 村田哲雄, 宇部高専研究報告 No.18, P 35 (1974); M. L. Studebaker, E. W. D. Huffman, Ind. Eng. Chem. 48, 162 (1956).
- 3) M. Bier, Electrophoresis P.439 (1959), Academic Press.
- 4) 渡辺昌, 表面 6, 419 (1968).
- 5) 村田哲雄, 宇部高専研究報告 No. 7, P. 43 (1968).
- 6) 織田孝, 江口良友訳, 活性炭 P.318 (1967), 共立出版.
- 7) S. Hagiwara, et al., Carbon 9, 693 (1971).
- 8) 岸富也, 菊地功, 永井隆, 武井武, 電気化学 32, 841 (1964); 日本化学会, 実験化学講座 7, P. 344 (1967), 丸善.

(昭和49年10月25日受理)