

副生カーボンブラックによるヨウ素吸着実験と2,3の考察

村 田 哲 雄*

Iodine Adsorption Experiment with By-product Carbon Black and Some Consideration

Tetsuo MURATA

Abstract

In this report, as a preliminary study of the surface structure of by-product carbon black, some basic problems concerning adsorption of iodine such as concentration, temperature, equilibrium time, influence by the concentration of potassium iodide solution, etc. were taken up; and by calculating the specific surface area from the adsorbed quantity of iodine, its comparison with the B. E. T. method was performed. And moreover it was clarified that the adsorption of iodine was essentially a physical one and that the adsorption heat was -2.5 kcal/mol (ΔH°) at a room temperature.

1. は し が き

カーボンブラック（以下Cブラックと略）の ζ -電位の実験に関連してCブラック表面構造の問題が生じ、この問題については古くから I_2 による吸着実験などいろいろ研究されているが、Cブラックの種類により、また表面が局部的に不均一で微細孔を有するなど取り扱いが困難で、その後あまり究明されていない現状である。

本報は副生Cブラックの表面構造の予備研究として、 I_2 吸着に関する基本的な問題、すなわち濃度、温度、平衡時間、KIの影響などを取り上げ、 I_2 吸着の本質とみなされる物理吸着か化学吸着かを検討し、更に I_2 吸着量から比表面積を計算してB. E. T.法と比較し、Gibbs-Helmholtzの式から吸着熱の推定を行ない一応の結果を得たので報告する。もちろん以上の結果は表面の平均的構造を示すにすぎず、局部的構造については更に研究をする必要がある。

以下本文で「室温」とは 20°C 前後の温度を意味し、また用いた試薬の濃度はすべて 20.0°C の時の値である。

2. 試 料

Cブラックの成分はC90~99%で他に少量のH, O, S, 灰分などを含み、その表面には官能基としてカルボキシル基、フェノール基やキノン基などが存在していると考えられる。試料として副生Cブラック（試料番号1）と、これを3・1で述べるように表面処理したものを同時に実験に用いた。Table 1に副生Cブラックの性質の一部を掲げる。また試料1を空气中で熱変化させた状態をFig. 1に示す。Fig. 1から 500°C すぎから徐々に燃焼、分解をはじめ、 650°C で完全に焼焼、分解し終わることがわかる。

Table 1 The physical and chemical properties of by-product carbon black.

Particle radius	Specific surface area	Oil adsorption number	Iodine adsorption number	pH	Volatile matter	Elementary analysis (%)					
						C	H	S	O	ash	
5 m μ	560 m 2 /g	280 cc/100g	262 mg/g	8.2	2.5%	96.98	0.40	0.14	0.12	1.66	0.70

* 宇部工業高等専門学校工業化学科

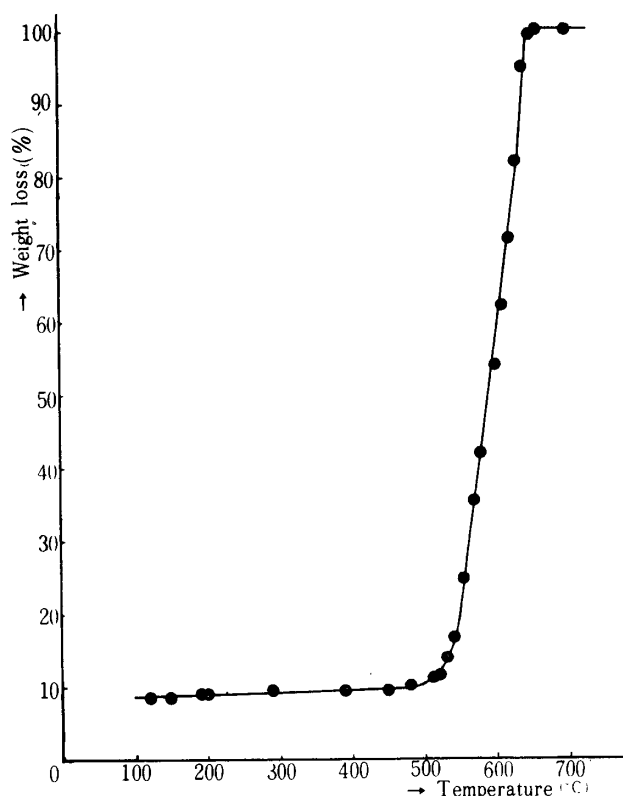


Fig. 1 Thermal change of by-product carbon black

3. 実験方法

3.1 試料の調製法

試料1を別報¹⁾のごとく H_2O_2 と H_2SO_4 で酸化処理 (試料番号1-1), $500^\circ C$ で1時間加熱空気酸化 (試料番号1-2), $800^\circ C$ で30分間加熱空気酸化 (試料番号1-3), $4.50N HNO_3$ で $100^\circ C$, 3時間反応 (試料番号1-5) およびベンゼンで24時間抽出 (試料番号1-6) したものをそれぞれ用いた。なお各試料はシリカゲルの入ったデシケータ中に保存する。

3.2 試料の試験方法

1) Table 1に示した各試験結果は「三菱化成Cブラック物理化学試験法」によった。ただしpHはASTM法²⁾で、また比表面積はB. E. T. 法により測定をした。

2) 表面官能基中強酸性基 ($-COOH$) の定量は、乾燥試料1.000gに0.100N $NaHCO_3$ 50.00cc加え、4時間かくはんしながら放置した後、超遠心分離器 (14,000 r. p. m. で5分間) で分別し、上澄み液20.00ccをピペットで取り出し0.100N HClで滴定し反応量を求めた³⁾。

3) また弱酸性基 ($-OH$) の定量は2)の $NaHCO_3$ のかわりに0.100N NaOHを用いて全酸性基 ($-COOH$,

$-OH$) 量を測定し、この値から強酸性基量を差引いて求めた³⁾。

4) DPG (diphenylguanidine) 吸着量の測定⁴⁾は、試料0.2000gに1.00mN DPG (ベンゼン溶液) 100.0ccを加え、30分かかくはん放置後、遠心分離し上澄み液40.00ccを取り出し2.00mN HCl (アルコール溶液) で滴定し、吸着したDPG量を試料1.000gに換算し初めに加えた量に対する%で表わす。

5) I_2 の化学吸着量は、試料1.000gに I_2 吸着量測定に使用した0.0473N I_2 -KI溶液50.00ccを加え、30分間かくはん後更に0.0394N $Na_2S_2O_3$ 100.0ccを加え1時間かくはん放置後、遠心分離し上澄み液を40.00cc取り出し0.0473N I_2 で滴定し定量した⁵⁾。

6) $Na_2S_2O_3$ の吸着量は、試料1.000gに0.0394N チオ硫酸ナトリウム溶液50.00ccを加え1時間かくはん後、遠心分離して上澄み液20.00ccを取り出し I_2 吸着量に使用した0.0473N I_2 で滴定し吸着量を求めた。

7) Fig. 1の熱変化は、試料0.1000gを秤りとり烏津製熱てんびんTM-2型で測定をした。

4. 実験結果および考察

4.1 試料の試験結果

各試料について表面酸性基, pH, I_2 吸着量およびDPG吸着量の測定結果をTable 2に掲げる。Table 2は下の試料ほどカルボキシル基が多く、この順にpHも減少しているの、pHはカルボキシル基に依存していることがわかる。DPG吸着量も、DPG自身が弱塩基であるから単独吸着のほかカルボキシル基との反応が考えら

Table 2 Results of analysing samples with its surface treated.

Sample No	Surface functional group(mg-eq/g)		pH	Iodine adsorbed (mg/g)	DPG adsorbed (%)
	$-COOH$	$-OH$			
1-6	0	0.034	8.3	259	20.7
1	0	0.042	8.2	262	22.7
1-3	0.025	0.063	6.4	251	26.6
1-2	0.059	0.192	5.8	239	91.6
1-1	0.104	0.150	3.3	241	106
1-5	0.511	0.383	3.1	178	312
measuring temperature (°C)	at a room temperature				28.1 ±1.5

れ、事実カルボキシル基の増すほど DPG 吸着量も増加してカルボキシル基への依存性を示している。ただ I_2 吸着量は表面酸性基の増加につれ減少しているが、これは官能基のため吸着点が減少することを表わしているようである。

試料の安定性をみるため試料1を空气中に放置し時々 pH を測定すると、初め8.2であった値が徐々に低下し、742日後には7.2となり空気酸化することが推察でき、また試料1-1を水中に保存し7日ごとに試料を取り出し I_2 吸着量を測定したが、49日後でも241mg/gの一定値を示し安定であるように思えた。

4・2 吸着平衡

Cブラックによる I_2 の吸着平衡時間を検討するため試料0.1000gに3・2, 1)で調製した I_2 -KI 溶液の一定量を加え、かくはん放置時間を変えて I_2 吸着量を測定すると Fig. 2 のようになり、試料1は20分間で、試料1-1は10分間でそれぞれ吸着平衡に達し、結局かくはん放置時間は30分間でじゆうぶんである。

Table 2 の I_2 吸着量は物理および化学吸着の両者の和で表わされているが、化学吸着量がいくらあるか定量すると Table 3 の結果が得られ、ほとんどが物理吸着であることがわかる。またカルボキシル基の増加につれ化学吸着量は減少し試料1-2, 1-1, 1-5で負の値になったのは I_2 の吸着量より $Na_2S_2O_3$ 吸着量が大きいためと考えられるので、同時に Table 3 に $Na_2S_2O_3$ 吸着量の測定値を示しておく。結果的にはカルボキシル

Table 3 Results of iodine chemisorbed and sodium thiosulfate adsorbed by samples

Sample No.	Iodine chemisorbed		$Na_2S_2O_3$ adsorbed (m-eq/g)
	mg-eq/g	mg/g	
1-6	0.079	10.0	0.004
1	0.070	8.9	0.016
1-3	0.065	8.3	0.024
1-2	-0.036	-4.6	0.054
1-1	-0.065	-8.3	0.079
1-5	-0.375	-47.6	0.256
measuring temperature (°C)	24.3±1.2		27.0±0.9

基の多いほど $Na_2S_2O_3$ 吸着量は増しているか、これは $Na_2S_2O_3$ の単独吸着のほか次の反応で $Na_2S_2O_3$ が消費され、その値が大きくなるものと考えられる。(1)式で H^+ はもちろん C ブラック表面上のカルボキシル基が

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_2 + S + H_2O \quad (1)$$

電離して生じたものである。ここで、更に(1)式で生じた SO_2 は溶液中に I_2 があれば直ちに次の反応が考えられ、したがって I_2 溶液で吸着平衡後、過剰の $Na_2S_2O_3$

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HI \quad (2)$$

を加えたときの反応速度が(1)式より速ければ、溶液中の I_2 はなくなるので(2)式の反応は起らない。いずれにし

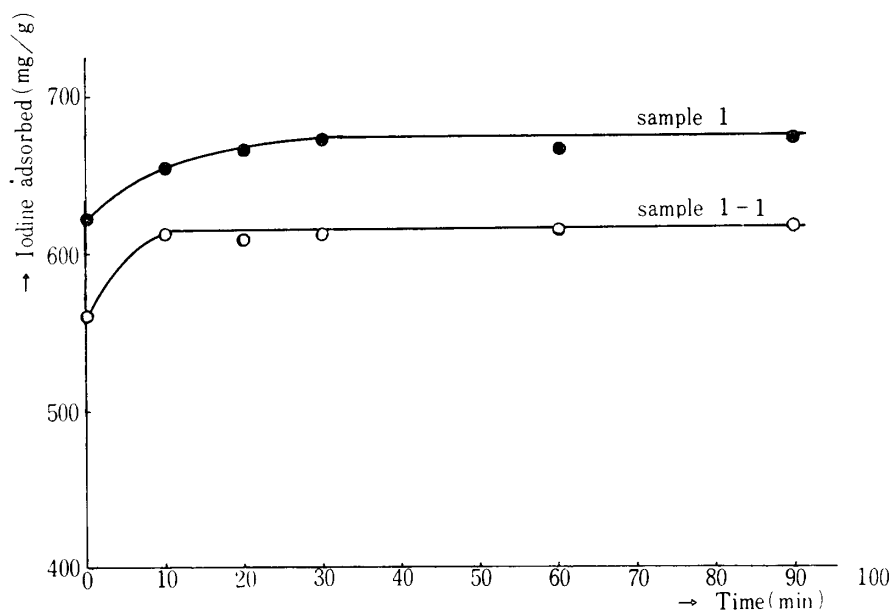


Fig. 2 Change of adsorbed quantity of iodine according to the time of leave at 26°C.

でも I_2 の化学吸着量を測定する場合 3・2, 5) の方法はカルボキシル基の多い Cブラックでは検討すべき問題があるようである。

4・3 I_2 吸着量と試料採取量および KI 濃度との関係

I_2 吸着量の単位は mg/g で、試料 1 g 使用した場合はそのままの値でよいが、0.1g の場合は 10 倍した値になるので、今試料採取量によって I_2 吸着量がどのように変わるか実験し Fig. 3 の結果を得た。実験は 0.0473N I_2 -KI (35.000g/l) 溶液 50.00cc を使用した。試料 1, 1-1 とともに I_2 吸着量と試料採取量の関係は、ほぼ直線となし試料採取量の少ないほど I_2 吸着量は大きく、0.1g と 1.0g ではあきらかに約 3 倍の差がある。この結果は重大で、 I_2 吸着量に大きな影響を与えるが理由は不明で、なお検討中である。

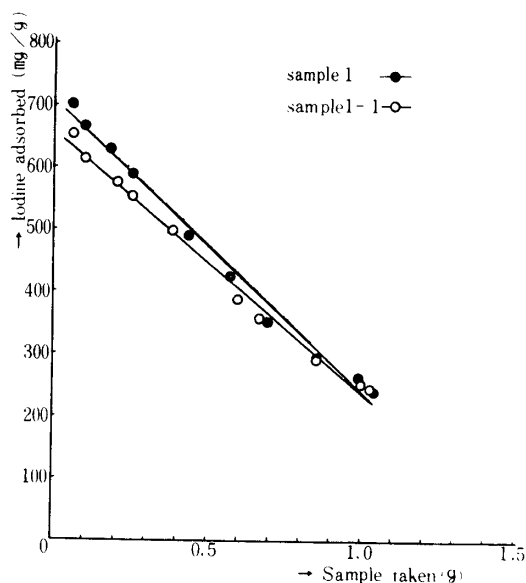


Fig. 3 Relation between iodine adsorbed and sample taken at a room temperature.

次に I_2 は KI 溶液に溶解して使用するので KI の吸着が問題になってくる。M. V. Tovbin ら⁶⁾ は KI は I_2 吸着に影響を与えないといひ、また C. E. Kendall⁶⁾ は KI は無関係であると逆の現象を述べているので簡単に副生 Cブラックが KI を吸着するかどうかを試みた。すなわち、試料 1 と 1-1 を 1.00mmol/l KI 溶液中に分散させて電位を測定すると -38.2 および -44.0mV (28.1°C) であった。この値は水中における ζ -電位が -10mV 前後であり、またこの KI 溶液とイオン強度の等しい電解質中での ζ -電位の約 2/3 に相当することから KI の吸着は考えられるようである。そこで KI の濃度をいろいろかえた

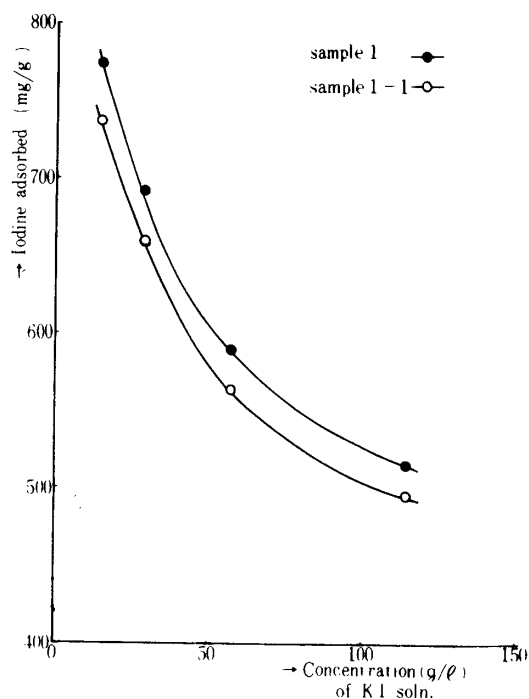


Fig. 4 Change of iodine adsorbed according to the concentration of KI soln. at $28.6 \pm 0.3^\circ C$

0.0473N I_2 -KI (xg/l) 溶液を調製し、試料 0.1000g を用い常法で I_2 吸着量を測定すると Fig. 4 のような曲線が得られた。Fig. 4 から KI 濃度が増すほど I_2 吸着量は減少し、KI の吸着が起ることはあきらかで、その影響は大きい。ただこの現象は KI の吸着だけでなく、M. V. Tovbin ら⁶⁾ によれば I_2 が Cブラックに吸着する反応は、表面への拡散および微細孔への拡散の 2 段階の反応が考えられ、後者の反応が律速段階で KI はこの拡散速度に影響を与えるのであろうといっている。また、 I_2 -KI 溶液において (3) 式の平衡が考えられ、今各物質の濃度を活量



で表わせば $a_{KI_3}/a_{I_2} \cdot a_{KI} = K$ の関係式が成り立つ。この式において KI の濃度が増せば (3) 式の平衡は右へ移動し、 a_{KI_3} は増し、 a_{I_2} は減少し、その結果 I_2 吸着量の減少が考えられ、逆に KI の濃度が減少すれば平衡は左へ移動し a_{I_2} は増して I_2 吸着量が増加することも考えられる。いずれにしても I_2 吸着量を測定する場合には KI 濃度および試料量を一定にしなければ意味がなくなってくる。

4・4 I_2 濃度による I_2 吸着量の変化と比表面積の算出

I_2 濃度によって I_2 吸着量がどう変化するかを調べるため、 I_2 -KI (35.000g/l) 溶液で I_2 の濃度を変えて I_2 吸着

量を測定し Table 4 の結果を得た。ここで平衡時の濃度は試料1についての値であるが、同時に試料1-1の平衡濃度とみなした。

Table 4 Relation between iodine concentration in equilibrium soln. and adsorbed quantity (sample taken, 0.1000g)

Iodine concentration in equilibrium soln. C (N)	Iodine adsorbed, v (mg/g)		measuring temperature (°C)
	sample 1	sample 1-1	
0.0100	411	398	27.5
0.0201	546	499	
0.0400	672	612	
0.0794	791	706	28.5
0.104	813	760	
0.129	819	801	

Table 4 から I_2 濃度が増すにつれ I_2 吸着量は増加し、この関係から縦座標に C/v 、横座標に C をとりグラフを描くと Fig. 5 の直線が得られ、試料1, 1-1とも Langmuir 吸着等温式を表わしている。この直線の実験式を求めると

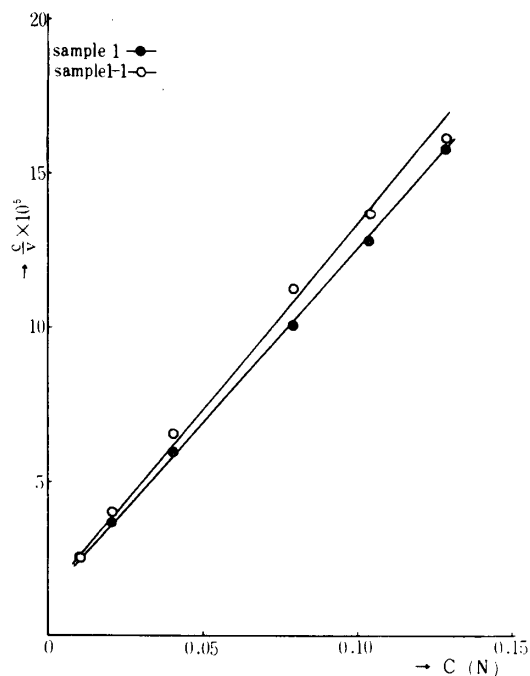


Fig. 5 Langmuir adsorption isotherms at temperatures from 27.5 to 28.5°C

$$\text{試料 1} \quad C/v = 1.30 \times 10^{-5} + 1.12 \times 10^{-3} C \quad (4)$$

$$\text{試料 1-1} \quad C/v = 1.30 \times 10^{-5} + 1.27 \times 10^{-3} C \quad (5)$$

となり、(4), (5)式において $C \rightarrow \infty$ の場合が飽和吸着量に相当し、それぞれ 893, 787 (mg/g) となる。

今試料1について、この飽和吸着量よりCブラックの比表面積を計算してみる。 I_2 分子が単分子層を形成し、KI濃度により飽和吸着量に差がないものと仮定すれば、 I_2 吸着分子1個がCブラックを被覆する面積に単分子層を形成するのに必要な吸着 I_2 分子数を乗ずれば表面積が得られる。また、吸着 I_2 分子は球形でCブラック表面上では、最密充填していると考えれば、1個の吸着分子は1個の正六角形に相当する面積を有することになり、ここで I_2 分子の断面積を 21.1 \AA^2 とすれば⁷⁾、比表面積は $\{2\sqrt{3} (I_2 \text{ 分子の半径, cm})^2 \times \text{飽和吸着量 (mg/g)} \times \text{アボガロ数} / (I_2 \text{ の分子量 mg})\} \times 10^{-4} (\text{m}^2/\text{cm}^2) = (2\sqrt{3} \times 2.11 \times 10^{-16} / \pi) (893 \times 6.02 \times 10^{23} / 254 \times 10^3) \times 10^{-4} = 491 (\text{m}^2/\text{g})$

となる。これは B. E. T. 法に比べやや小さい値であるが、一般にCブラックの比表面積を I_2 吸着量から算出するとき、溶媒としてKI溶液を使用した場合が、ベンゼン、ヘキサンの場合に比べ B. E. T. 法により近い値を示すといわれている⁸⁾。この理由は、Cブラックのような無極性吸着媒にはベンゼン、ヘキサンなど無極性溶媒の影響は大きく作用し、結局溶媒自身の吸着が相当起り I_2 吸着量の減少をきたすのであろう。KI溶液の場合にも I_2 以外に(3)式の反応で生じた I^- , I_3^- の吸着が若干起り、B. E. T. 法より値が小さくなるものと考えられるので、希薄KI溶液が望ましいが、4・3の実験で 0.0473N I_2 -KI (14.250g/l) 溶液を調製するとき I_2 の溶解に室温で4日間要し、またKI (7.125g/l) 溶液では3週間放置しても完全に溶けない状態で、このようにKIの濃度には限度があり、 I_2 1 mol に対しKI 3.5 mol 以上含む溶液でなければ I_2 の溶解は困難である。またKI濃度の増すほど I_2 の蒸発損失を防ぐことができるので両者のかねあひが必要になってくる。

4・4 I_2 吸着熱の推定

I_2 のCブラック表面への吸着熱、 ΔH° (cal/mol) を Gibbs-Helmholtz の式を用いて求めた⁹⁾。まづ吸着自由エネルギー、 ΔG° (cal/mol) は、Cブラック表面相と溶液が平衡で、活量のかわりにモル濃度を用いることができれば

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ - T \partial(\Delta G^\circ) / \partial T \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln C_s / C_b \quad (7)$$

$$C_s = \Gamma / \tau \quad (8)$$

の関係が成り立つ。上式において C_s はCブラック表面相における I_2 の濃度 (mol/l), C_b は溶液中における I_2 の濃度 (mol/l) で, C_s, C_b ともC 1 g-原子についての値で表わし, Γ は過剰表面濃度 (mol/cm²) で I_2 吸着量から計算することができ, τ は表面層の厚さで (4.4で述べたように I_2 分子の断面積21.1Å²から) 5.0Åと算定, T は絶対温度を表わす。

厳密に(7)式が成立するためには①吸着は平衡状態であること, ②希薄溶液であること, ③荷電の影響がないことが条件で, KIの吸着が起れば③の影響が考えられる。

今各温度において試料1の0.2000gに, 0.0100N I_2 -KI (8.300g/l) 溶液50.00ccを加え60分間かくはん放置後, 遠心分離し上澄み液20.00ccを取り出し, 0.0100N $Na_2S_2O_3$ で滴定し, 吸着量から C_s, C_b を求め(8), (7)式から ΔG° を計算し温度との関係を求めると Fig. 6の上方の直線が得られた。もちろん温度が上昇すれば I_2 吸着量は減少する。Fig. 6で ΔG° と T の実験式は次のようになる。

$$-\Delta G^\circ = 19.4T + 2,490 \quad (9)$$

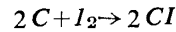
(9)式を T で微分すれば $\partial(\Delta G^\circ)/\partial T = -19.4$ となり, I_2, KI 濃度および反応時間を一定に考えれば, 直線の勾配になるから(6)式は

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + 19.4T \quad (10)$$

となる。(10)式に測定温度と, その温度における ΔG° の値を代入して ΔH° を計算し, T との関係をグラフに描くと Fig. 6の下方の直線が得られ, この温度範囲では

$\Delta H^\circ = -2.4 \sim -2.6 \text{ kcal/mol}$ となった。実際吸着現象に常に発熱反応であり, その値は化学吸着熱に比べ, 著しく小さいことから I_2 の吸着は物理吸着と判定され, Table 3の結果もこれを証明している。

参考までに, I_2 がCブラック表面上で化学吸着をする仮定して吸着熱を計算してみよう。 I_2 のCブラックへの吸着反応は



なる化学反応と考えれば, 吸着熱は結合エネルギーの差であるから次式が成立する。

$$2\Delta H^\circ = 2E(C-I) - E(I-I)$$

ここで $E(C-I), E(I-I)$ は CI, I_2 の結合エネルギーであり, 吸着によって炭素間の結合($C-C$)は切れないものとする。L. Pauling¹⁰⁾により, 炭素の結合エネルギーを $E(C-C)$ とすれば

$$E(C-I) = \frac{1}{2} \{ E(C-C) + E(I-I) \} + 23.1(x_c - x_I)^2$$

であり, x_c, x_I はそれぞれCおよびIの電気陰性度を表わし, この値は両者とも2.5で等しく, したがって I_2 のCブラック上への吸着反応は共有結合によるものと見なせる。実際に結合エネルギーの数値を代入し計算すれば

$$E(C-I) = \frac{1}{2} (-83.1 - 36.1) = -119.2/2$$

$\therefore 2\Delta H^\circ = -2 \times 119.2/2 + 36.1 = -83.1 \text{ (kcal)}$ となる。ここでC 1 g-原子についての化学吸着熱, $\Delta H^\circ = -42 \text{ kcal/mol}$ となり, 物理吸着に比し相当大きい値

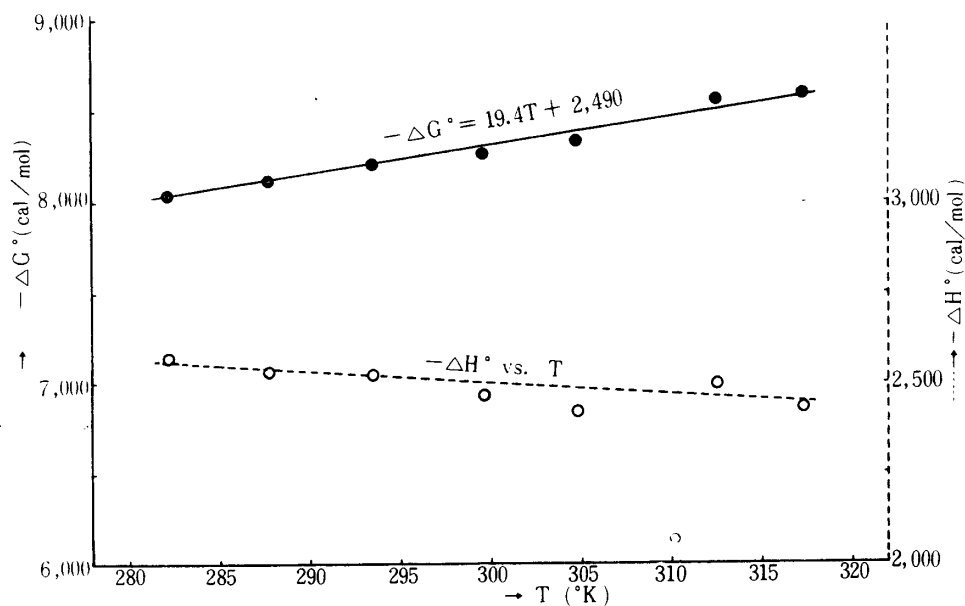


Fig. 6 Relation among $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ$ and T

を示すことがわかる。

5. ま と め

以上の実験結果から次のことが推定できる。

1) I_2 の副生Cブラック表面上への吸着は物理吸着で、Langmuir 吸着等温式が成り立つ。また吸着熱は室温で $-2.5k \text{ cal/mol}$ の値である。

2) I_2 の化学吸着量を測定する場合、Cブラック表面にカルボキシル基が存在すると H^+ の影響を受けやすいので、その方法を検討しなければいけない。

3) I_2 -KI溶液で I_2 吸着量を測定する場合、 I_2 濃度が変わるときはもちろん、一定であっても試料採取量、KI濃度および温度の変化で吸着量は異なり、また表面官能基が多く存在するほど吸着量は小さくなっていく。

4) I_2 吸着量より比表面積を求めると B.E.T. 法と少し異なる値になる。

最後に、比表面積を B.E.T. 法で測定していただいた宇部興産 K. K 中央研究所、長井繁喜主任研究員ならびに本研究に対しいろいろご指導をたまわった山口大学工学部、今川博教授に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) 大北熊一, 大谷寛, 井上一雄: 日本ゴム協会誌, **30**, 169 (1957)
村田哲雄, 今川博: 未発表
- 2) "ASTM standards", part 28 (1967), P. 711
- 3) 山田準吉, 鈴木祝寿, 近藤博: 炭素, No. 44, P. 22 (1966)
- 4) Kirl-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 3 (1954), P. 58
- 5) J. J. Kipling and P. V. Shooter: J. Coll. & Interf. Sci., **21**, 595 (1966)
- 6) 山田大十: 工業化学雑誌, **61**, 1448 (1958)
- 7) S. Brunauer and P. H. Emmett: J. Am. Chem. Soc., **59**, 1553, 2682 (1937)
- 8) 玉木国夫: 日本化学雑誌, **78**, 1151 (1957)
慶井富長: "吸着", 共立出版 (昭和42年版), P. 112
- 9) 日本化学会: "実験化学講座7 (界面化学)", 丸善 (昭和42年版), P. 44
- 10) L. Pauling: "化学結合論入門", 共立出版 (昭和45年版), P. 61

(昭和46年9月20日受理)