

粉体の液中帯電と分散系の電気抵抗

藤原 幸男*

(1989年3月25日受理)

Charging of Powders in Liquids and Electrical Resistance
of Dispersion Systems

Y. FUJIHARA

(Received March 25, 1989)

To investigate the estimation method of the degree of dispersion and the stability of dense dispersion systems, the frequency responses of AC-impedance (the electrical resistance) were measured on SiO_2 , TiO_2 and Al_2O_3 powder-liquid systems. It was found that the electrical equivalent circuit of dispersion system was a parallel circuit of a resistor and a capacitor and its electrical resistance was dominated by concentration of dissociated ions at surface layer of powders. It was found that the value of r , the ratio of electrical resistance of dispersion system to that of dispersion medium, was dependent on the acidity coefficient of dispersoid for $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $-\text{CH}_3\text{OH}$, $-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $-\text{CH}_3\text{COOH}$ systems, while the value of r was independent on the acidity coefficient for the Al_2O_3 and SiO_2 systems. From measurements of the electrical resistance of dispersion systems, it was found that the electrical resistance showed decreasing tendency with increasing amount of dispersoid for the TiO_2 , Al_2O_3 and SiO_2 systems. The electrical resistance of dispersion system was closely related to the particle charge generated by the dissociation of ions and by the ion exchange reaction at the surface layer of powders.

1. 緒 言

粉体の液中における帯電現象は粉体の分散性および凝集性と密接な関係にある。液中粉体の帯電量の測定は粉体の分散性および凝集性の評価を目的として行なわれている場合が多く、測定方法は比較的希薄な系を対象とした電位による方法が一般的である。

しかし、機能性材料の特性を支配する原料粉体の充填構造の制御を行なうような場合は、濃厚な懸濁液を対象とした分散系の分散性および凝集性の評価が必要である。このような系における粉体の帯電量の測定方法はほとんど研究されていない。したがって、濃厚分散系における粉体の帯電量を測定する方法の確立が重要視されている¹⁾。

粉体、とくに金属酸化物粉体の液中における帯電現象は、粉体と液体の界面におけるイオンの解離および吸着現象と関係があり、イオンの解離量および吸着量は分散

系中の伝導イオン濃度の変化の原因となり、分散系の AC-impedance の周波数応答と密接な関係にあるものと考えられる。

そこで、本研究は AC-impedance の周波数応答法により、濃厚分散系の粒子の帯電現象についてつぎのような点を検討した。つまり、AC-impedance の周波数応答法の妥当性の検討、粉体と液体の組合せによる分散系の種類による電気抵抗値の比較、 TiO_2 粉体と水系における電気抵抗値に対する粉体濃度と分散媒 (NaPO_3)₆ 濃度の影響などについて実験的検討を行なった。

2. 粉体の液中帯電と分散系の電気抵抗

2.1 水系における粒子帯電の発生機構

粉体は液体と接触するとほとんどの場合帯電する。分散系において誘起される帯電は固・液接触界面における電子またはイオンの移動が基本的現象である。帯電の発生原因は接触する異種相の原子あるいは分子の仕事関数の差または両相の化学反応的性質が重要な要因となっている²⁾。

粉体の液中帯電機構としては吸着イオンによる帯電、表面解離基の解離による帯電、格子欠陥による帯電などが考えられるが、液体そのものの帯電も重要である。

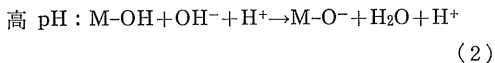
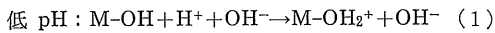
キーワード：粉体、液中帯電、分散系、電気抵抗

* 工学院大学化学工学科 (192 八王子市中野町 2665-1)
Department of Chemical Engineering, Kogakuin
University, 2665-1, Nakano-cho, Hachioji-shi, To-
kyo, 192 Japan

粒子表面へのイオン吸着による帯電について、酸化物粉体の場合、粒子の表面は空気中の水分もしくは水溶液中の水分を吸着し水和する。そして、水分中に存在する H^+ 基と OH^- 基とでは水和の程度に差があり、 OH^- の方が粒子表面に吸着しやすく OH^- 基が生成し、粒子表面は負に帯電する。

粒子表面解離基の解離による帯電については、酸化物粒子の表面に OH^- 基が存在する場合、酸化物表面は水溶液中で水和し、式(2)のように粒子表面は負に帯電する。

粒子表面の $M-OH^-$ 基は液体の pH と密接な関係にあり、pH が低い場合はプロトン付加反応を示し、高い場合は脱プロトン反応を示す。このように液体の pH の大きさにより異なった反応が起こり、粒子表面は前者は正に、後者は負に帯電する。



ここで、Mは金属元素を表わす。

液体の pH の高低は粉体の等電点により決まり、酸化物の等電点は粒子が酸性であるか塩基性であるか、また酸化物の製法や履歴によっても違った値を示すことがある。

電位決定イオンは H^+ または OH^- であり、液中の電位決定イオン濃度が等電点より高いと粒子は正に、低いと負に帯電する。

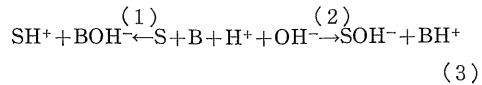
粒子表面の格子欠陥による帯電は、粒子結晶中に格子欠陥(イオン欠陥)が存在するような粒子(粘土粒子などは構造中にイオン欠陥が存在する)を水中に分散させた場合の粒子帯電である。

2.2 非水系における粒子帯電の発生機構

非水系はその液体が極性であるか無極性であるか、また極性であっても液体の誘電率によって、液体中の粒子の帯電は異なる。液体の誘電率の高い場合は粒子表面からのイオンの解離が多く起こり、誘電率が低い場合はイオンの解離が少ない。

しかし、液体中には空気中からの水分の溶解が考えられ、これが原因となって粒子分散系の帯電現象が大幅に変化する。たとえば、無極性液体中に親水性の粒子が分散しているような場合、液体中に含有されている少量の水分が電離し、粒子表面に H^+ 、 OH^- イオンとして吸着し、粒子表面は帯電する³⁾。

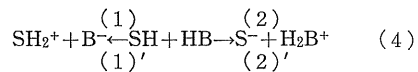
含有水分のプロトンによる粒子帯電はつぎのように説明される。粒子と液体との間にプロトンを取りこむ力(塩基性)に差があれば、つぎの式(3)において



Sがより塩基性なら左向きの反応が起き、粒子は正に帯電する。ここで、Bは粒子、Sは液体を表わす。

絶縁性有機溶媒中には微量の水分の存在は避けられずこの水の電離によって生ずる微量の H^+ に対する親和性が粒子と液体とで異なる。この差つまり、粒子表面と液体の酸性度の差により粒子が H^+ を受容すれば正に帯電し、また両者の塩基性度の差により、 OH^- を取込めば負に帯電する。

しかし、粒子と極性液体のみの系と考えるならば、粒子または液体から解離するイオンが電位決定イオンとなり、次のような反応を示す。

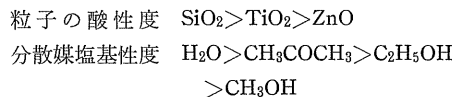


ここで、SH は粒子表面、HB は液体分子を表わす。

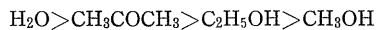
酸化物粒子表面に OH^- 基が存在するものは、プロトンを受け取る物質(プロトン受容体、ブレンステッド塩基)となる。

もし、粒子表面 SH が液体 BH より塩基性が強い(酸性が弱い)場合は左向きの反応が起き、粒子は正に帯電する。逆の場合は右向きの反応が起き、粒子は負に帯電する。

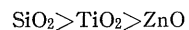
Verwey⁴⁾ は電気浸透実験により、粒子とし SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO を用い、液体として H_2O 、 CH_3COCH_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 CH_3OH を用いて、 ζ 電位を測定しつぎのような結果を得た。



ある粒子について、その粒子を負に帯電させる度合は



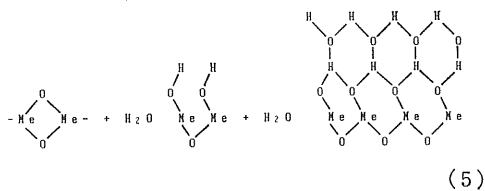
ある液体中で粒子が負に帯電する度合は



であるとし、この結果は式(4)の反応を説明する実例として示した。

2.3 粉体分散系中の電気伝導イオン濃度と電気抵抗

粉体を空気中に放置した場合、2.1 で述べたように粉体表面は空気中の水分を吸着し、式(5)に示されているように、化学吸着により表面水酸基が生成する。つづいて物理吸着が起こり粒子表面は水の多分子層で覆われた状態となる。



液中の水の解離イオン (電気伝導イオンとして考えられる) は吸着水の溶解により増加する。また、この現象は粒子表面で起こるため粉体濃度が増加すると分散系中の水も増加することから、粉体濃度の増加とともに分散系の電気伝導イオン濃度は増加する。

一方、分散系の電気抵抗の値、 R は分散系における電気伝導イオンの移動現象によるものであり、電気伝導イオンの mol 濃度 C 、電荷数 Z 、移動速度 U および Faraday 定数 F の積に逆比例して、つぎのような関係にある。

$$R = 1 / CZUF \quad (\Omega) \tag{6}$$

ここでは、主として分散系における電気伝導イオン濃度に着目し、この値が電気抵抗に密接に関係があるものとして検討した。なお、 R と AC-impedance の関係はつぎの章で述べる。

3. 実験試料および方法

3.1 実験試料

実験に用いた粉体試料は金属酸化物である TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の三種類であり、自然および遠心沈降法により求めた平均粒子径、 d (μm) と真密度、(g/cm^3) を表 1 に示した。

なお、粉体試料の SEM 写真を図 1 に示した。

液体は蒸留水、エタノール、メタノール、アセトン、四塩化炭素を用いた。

粉体と水系においては分散剤として $(\text{NaPO}_3)_6$ を用い、分散剤の濃度と電気抵抗の関係、粉体濃度および分散剤の濃度と電気抵抗の関係について検討を行なった。

粉体濃度、 C_P ($\text{g}/100 \text{cc}$) は 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 分散剤濃度、 C_{Na} ($\text{g}/100 \text{cc}$) は 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 20.0 と変化させ測定した。

3.2 AC-impedance 測定システム⁵⁾

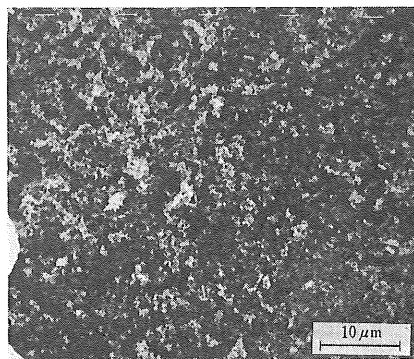
3.2.1 AC-impedance の測定システムと減衰量

分散系の AC-impedance 測定システムの構成図を図 2 (a) に示した。このシステムはフリケンシンセサイザと選択レベル計をデスクトップ・コンピュータにより (GP-IB) を用いて、所定の周波数における所定の電圧 (dB 表示) を被測定物質に印加し、この印加された電圧を選択レベル計により自動的に測定する伝送量測定システムである。被測定物はフリケンシンセサイザと選択

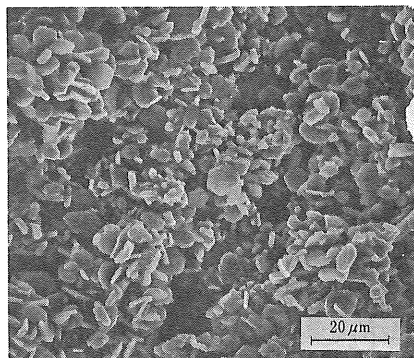
表 1 粉体の特性

Table 1 Properties of used powders.

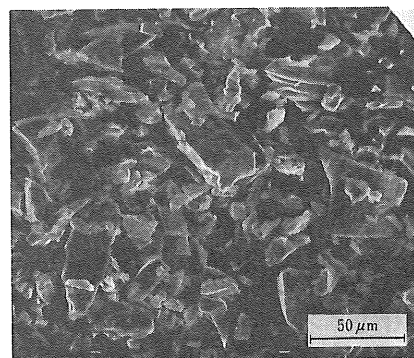
Powder	TiO_2	Al_2O_3	SiO_2
Mean particle diameter (μm)	0.55	7.00	18.32
True density (g/cm^3)	3.87	3.95	2.20



TiO_2 Powder



Al_2O_3 Powder



SiO_2 Powder

図 1 粉体試料の SEM 写真

Fig. 1 Photograph of used powders.

レベル計の間に同図 2 (b) に示されているように直列挿入抵抗として接続される。フリケンシンセサイザより印加された電圧は被測定物により減衰され、その減衰量は

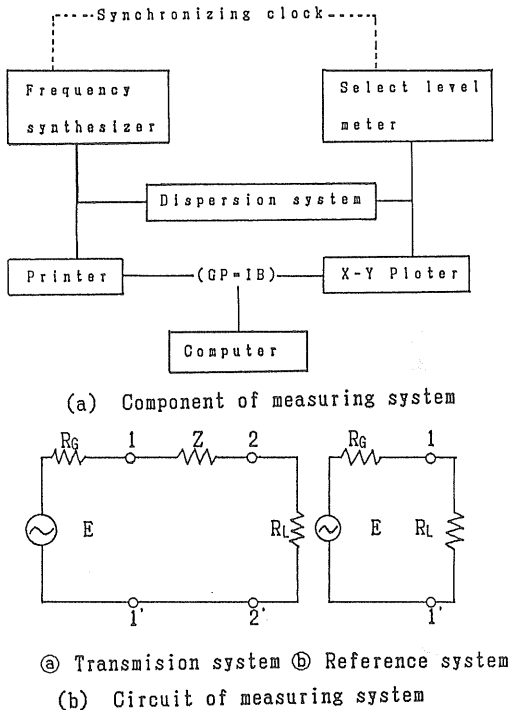


図 2 分散系の AC-impedance 測定システム
Fig. 2 Block diagram of measuring system.

(a) システム構成図 (b) 測定回路図

選択レベル計により測定される。

被測定物による印加電圧の減衰現象は媒質中の光の減衰現象と全く同一現象として考えられ、入射、反射、吸収、透過の各現象が関係し、被測定物による印加電圧の減衰量はつぎの式により求められる。

$$\alpha = 20 \log (V_L/E) \quad (\text{dB}) \quad (7)$$

ここで、 α : 被測定物による印加電圧の減衰量 (dB)

E : フリケンシンセサイザより被測定物に印加された電圧 (V)

V_L : 選択レベル計により測定された電圧 (V) (減衰量)

3.2.2 被測定物による減衰量と AC-impedance

図 2 (b) に示されている伝送系の回路はフリケンシンセサイザ (内部インピーダンス $R_G = 75 (\Omega)$) と選択レベル計 (内部インピーダンス $R_L = 75 (\Omega)$) が整合されている基準系の回路に被測定物 (AC-impedance, $Z (\Omega)$) を挿入した回路である。

被測定物による減衰量、 α とその AC-impedance, $Z (\Omega)$ の関係はつぎの式により求められる。

$$Z = 150 \cdot (10^{\alpha/20} - 1) (\Omega) \quad (8)$$

3.2.3 AC-impedance 測定システムの妥当性

粉体の液中分散系の電気的特性を AC-impedance 測

定システムにより測定することの妥当性を明らかにするために、純抵抗成分、 $R: 10 \text{ k}\Omega$ と純容量成分、 $C: 1 \times 10^{-9} \text{ F}$ の素子を用いて、AC-impedance, Z の周波数応答を測定し、被測定物の等価回路および電気的パラメータの関係を Bode 線図として図 3 に示した。

R の値は Bode 線図において、測定周波数、 f (Hz) の変化にも係わらず Z が一定の値を示す周波数領域の Z の値である。このことから、比較的低周波数域においてつぎのような関係となる。

$$Z = R \quad (9)$$

C の値は f の増加に伴って Z の値が -1 の勾配で減少する周波数範囲において、つぎの式より求められる。

$$Z = (1/2\pi C) \cdot f^{-1} \quad (10)$$

R と C の直列回路の場合は低周波数域 ($2 \times 10^2 \sim 3 \times 10^3 \text{ Hz}$)、中間周波数域 ($3.1 \times 10^3 \sim 5.5 \times 10^4 \text{ Hz}$)、高周波数域 ($5.6 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5 \text{ Hz}$) の三周波数域に分けられ、 Z は低周波数域において C に支配され、中間周波数域は R と C の両者により支配される変移領域であり、高周波数域は R に支配される。

したがって、 Z と R 、 C の関係はつぎのような R と C の直列回路の式で表わせる。

$$Z = \sqrt{R^2 + (1/\omega C)^2} \quad (11)$$

R と C の並列回路の場合も直列回路の場合と同様に低周波数域、中間周波数域、高周波数域の三周波数域に分けられ、 Z に対する R と C の支配領域は逆となる。つまり、 Z は低周波数域において R に支配され、中間周波数域においては R と C の両者により支配され、高周波数域は C に支配される。

したがって、 Z と R 、 C の関係はつぎのような R と C の並列回路の式で表わせる。

$$Z = \sqrt{(R/1 + (\omega CR)^2)^2 + (\omega CR^2/1 + (\omega CR)^2)^2} \quad (12)$$

ここで、 $\omega = 2\pi f$ である。

4. 実験結果および考察

4.1 分散系の等価回路および電気的パラメータ R , C

実際に蒸留水と四塩化炭素の二種類の液体を用い、それぞれの液体と、各液体に TiO_2 ($0.1 \text{ g}/100 \text{ cc}$) を添加した分散系について、測定周波数域は $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6 \text{ Hz}$ とし、AC-impedance の周波数応答を測定し、Bode 線図として図 4 に示した。

また、AC-impedance 測定用電極は TOA 製の CG-201PL 型、電極間距離、 $1.87 \times 10^{-2} \text{ m}$ 、電極面積、 $1.31 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 、セル定数が 1 のものを用いた。

図 4 より、蒸留水の場合と蒸留水に TiO_2 を添加した場合について、図 3 の Bode 線図と照合すると、これら

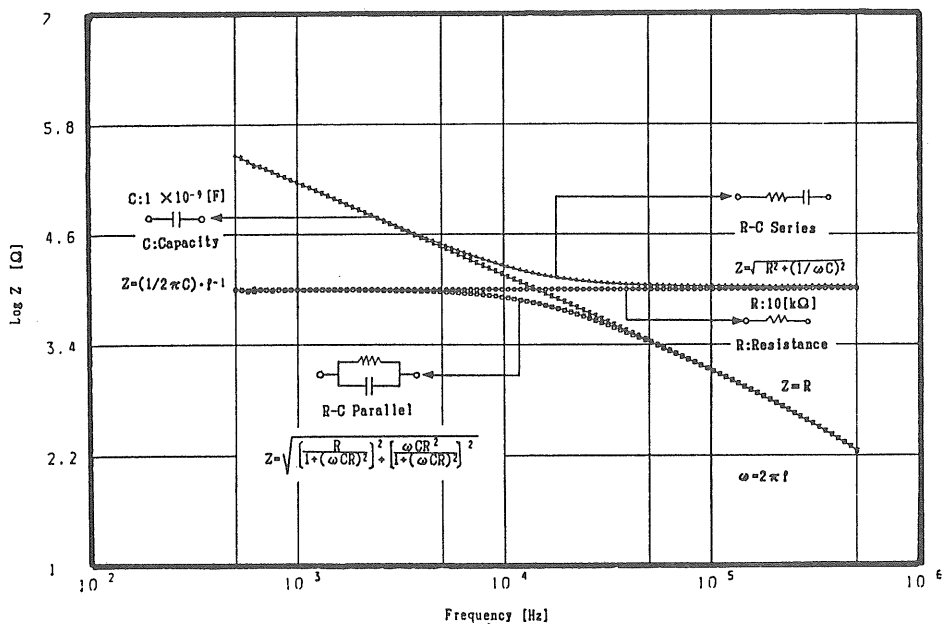


図3 等価回路と Bode 線図

Fig. 3 Equivalent circuit and Bode diagram.

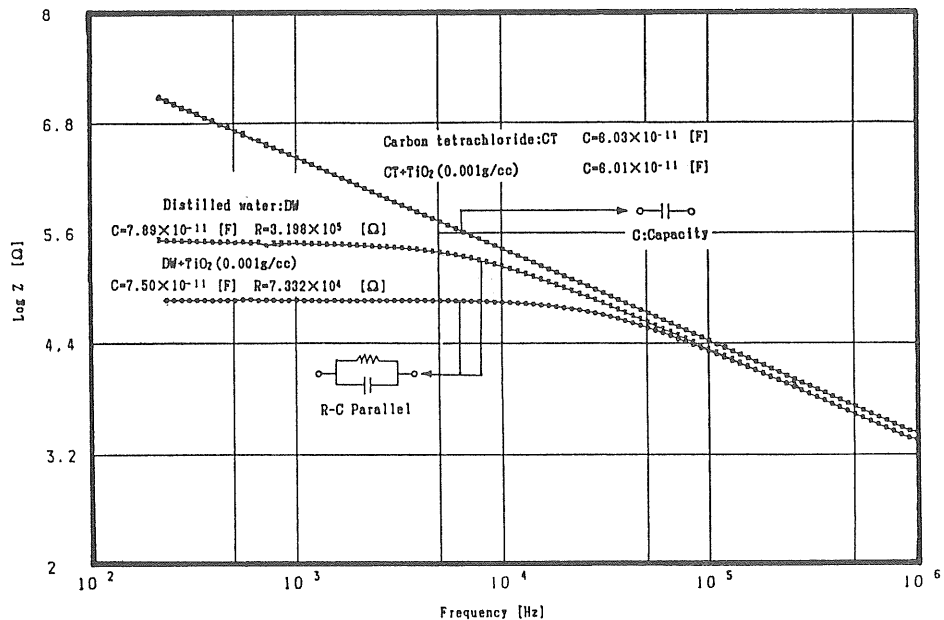


図4 実際の分散系の Bode 線図

Fig. 4 Bode diagram of actual dispersion systems.

の系の等価回路は R と C の並列回路であることが分かった。そして、電気的パラメータ R 、 C の値は式(12)を用いて parameter fitting を行なうことにより求められ、蒸留水の場合、 $R=3.198 \times 10^5 \Omega$ 、 $C=7.88 \times 10^{-11} \text{ F}$ と

なり、蒸留水に TiO_2 を添加した場合、 $R=7.332 \times 10^4 \Omega$ 、 $C=7.50 \times 10^{-11} \text{ F}$ となった。

四塩化炭素の場合と四塩化炭素に TiO_2 を添加した場合は C 成分のみによる回路であることが分かる。このこ

とから、四塩化炭素の比電導度が $k=4 \times 10^{-18} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ と非常に低いため、ほとんど絶縁性液体であり、系の等価回路は $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6 \text{ Hz}$ の周波数領域において、 C 成分のみの回路であり、両者の差は認められなかった。

以上より、本システムによって、粉体の液中分散系の AC-impedance の周波数応答を測定することにより、系の等価回路を決定し、電気的パラメータはそれを仮定した計算値と測定値を parameter fitting することにより

求められることを明らかにした。

4.2 粉体分散系の電気的パラメータ R , C について
TiO₂ 粉体-水系について、粉体濃度をパラメータとした場合の Bode 線図を図 5a) に示した。

分散系の電気的パラメータについては、式(12)を用いて parameter fitting を行なうと図 5b) に示されているような結果が得られる。そこで、各分散系について R , C の値を表 2 に示した。その結果、 R の値は粉体濃

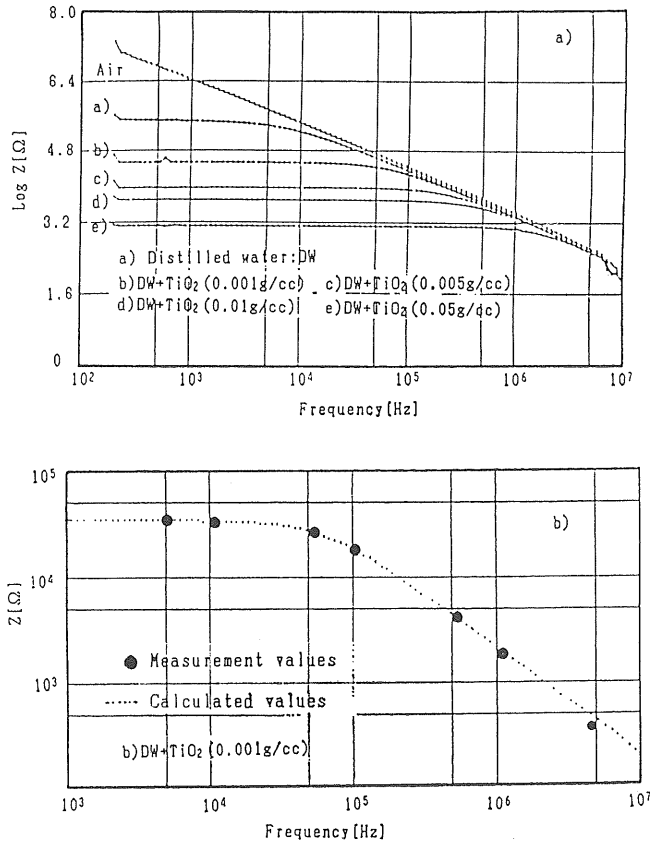


図 5 TiO₂ 粉体-水系の Bode 線図

Fig. 5 Bode diagram of TiO₂ powder-water system.

表 2 TiO₂ 粉体-水系の電気的パラメータ

Table 2 Electrical resistance and capacity of TiO₂ powder-water systems.

	$R \times 10^6 (\Omega)$	$C \times 10^{-11} (\text{F})$	$\gamma (-)$
Air	—	6.01	0.9999
a) DW	3.00500	7.89002	0.9997
b) DW+TiO ₂ (0.001 g/cc)	0.34210	7.29002	0.9999
c) DW+TiO ₂ (0.005 g/cc)	0.09120	7.24002	0.9999
d) DW+TiO ₂ (0.01 g/cc)	0.04903	7.27002	0.9999
e) DW+TiO ₂ (0.05 g/cc)	0.01307	7.63802	0.9989

DW : distilled water, R : resistance, C : capacitance, γ : correlation coefficient, Frequency : 1099 Hz

表 3 各種分散系の電気抵抗

Table 3 Electrical resistance of dispersion systems.

Dispersed powder (0.1 g/100 cc)			TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Dispersion medium	k (mho/cm)	$Z \times 10^{-5}$ (Ω)			
Water	1×10^{-6}	3.83	7.28	1.93	1.74
Methanol	3×10^{-7}	7.57	2.78	4.20	6.61
Acetone	5.5×10^{-8}	13.70	13.80	9.29	16.60
Ethanol	1.3×10^{-9}	25.40	20.30	18.00	22.00

Frequency : 1099 Hz

度の増加に伴って低下するが、 C の値はほとんど変わらないことが分かった。

この原因は2.2で述べたように、TiO₂粉体の表面水酸基が式(1)の反応により水中に解離したためと考えられ、したがって、粉体濃度が増加すると分散系中の伝導イオンが増加し、 R の値が低下するものと考えられる。

そして、この反応は分散系の C の値にはほとんど影響しないことが分かった。

そこで、本研究では C の値は考慮せず、 R の値(以後、 R の値は1099 HzにおけるAC-impedance Z の値とする)を求め検討した。

4.3 各種粉体と液体の分散系の R について

各種粉体と液体の分散系の R の値を比較するために、まず各種液体の R 値を求めた。そして、各粉体 TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ の濃度を 0.1 g/100 cc 一定とし、四種類の液体と三種類の粉体を組み合わせた 12 種類の分散系について R の値を求め、表3に示した。

その結果、各分散系の R の値は液体の R の値より低い値を示すことが分かった。これは、金属酸化物粉体の表面は式(5)のように表面水酸基に覆われており、さらに物理吸着水が存在しているため液体中に分散した場合、液中に吸着水および粒子表面より OH⁻ 基が解離することから分散系の比電導度の値は高くなり、粒子表面は帯電するという一般的な事実と一致した。

そこで、液体の電気抵抗値 R_L と分散系の電気抵抗値 R_D の差、つまり粉体を液中に分散することによる、系の電気抵抗値の変化率 r (-) は粒子表面より解離基が解離する量に比例するものと考えられ、 r の値をつぎの式により求め、表4に示し、粉体と液体の組合せによる r の違いを検討した。

$$r = (R_L - R_D) / R_L \quad (13)$$

ここで、 R_L [Ω] : 溶媒の R の値

R_D [Ω] : 分散系の R の値

その結果、TiO₂の場合、 r の値は水系において0.8と非常に大きく、メタノール系においては0.51、アセト

表 4 各種分散系の電気抵抗変化率

Table 4 Changing rate of electrical resistance of dispersion systems.

Dispersed powder (0.1 g/100 cc)	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Dispersion medium			
Water	0.80	0.49	0.25
Methanol	0.51	0.45	0.18
Acetone	0.10	0.51	0.11
Ethanol	0.06	0.42	0.17

Frequency : 1099 Hz

ン、エタノール系においては0.1、0.06と小さな値を示している。したがって、TiO₂粉体では液体の種類により r の値が大幅に異なり、粒子表面からの解離基の解離率が液体の種類によって異なることが分かった。

このことは2.1で述べたように、液中の粒子帯電は液体の含有水分量また誘電率に関係し、粒子帯電の程度により、 r の値は大幅に異なるものと考えられる。なお用いた液体の誘電率は蒸留水、メタノール、アセトン、エタノールそれぞれ25°Cにおいて、78.54、32.6、20.7、24.3である。一方、Al₂O₃とSiO₂の場合とともに、用いた四種類の液体の種類により r の値はあまり変わらず、Al₂O₃粉体は0.42~0.51、SiO₂粉体は0.11~0.25であった。したがって、これらの粉体では、粒子表面からの解離基の解離率が液体の種類によってあまり変わらないことがいえる。また、 r の値の大きさから、各分散系における粒子表面からのOH⁻基の解離量が推定されるものと考えられる。

以上より、粉体と液体の組合せにより R_L の値と R_D の値を測定し、その変化率、 r (-) を求めることにより、粉体粒子表面から分散系への解離基の解離率および解離に伴う粒子表面の帯電量を推定することの可能性を示唆した。そしてこの r の値は粉体と液体の種類により異なることが分かった。

4.4 TiO₂ 粉体-電解質水溶液系における分散剤濃度 C_{Na} と R の関係

TiO₂ 粉体-電解質水溶液系において、C_{Na} が R の値にどのような影響を与えるかを明らかにするために、C_{Na} (g/100 cc) が 0, 0.1, 0.5, 5, 20 の場合について、パラメータとして、粉体濃度、C_P (g/cc) を 0.001,

0.005, 0.01, 0.05 と変化させた場合の Bode 線図を 図 6 に示した。

その結果、R の値は図 5 と同様に粉体濃度 C_P の増加に伴って、低下していることが分かる。

しかし、C_P の値の増加による R の値の低下幅 (図中の a) と a'~e) の値の差) は、C_{Na} の値が高くなる

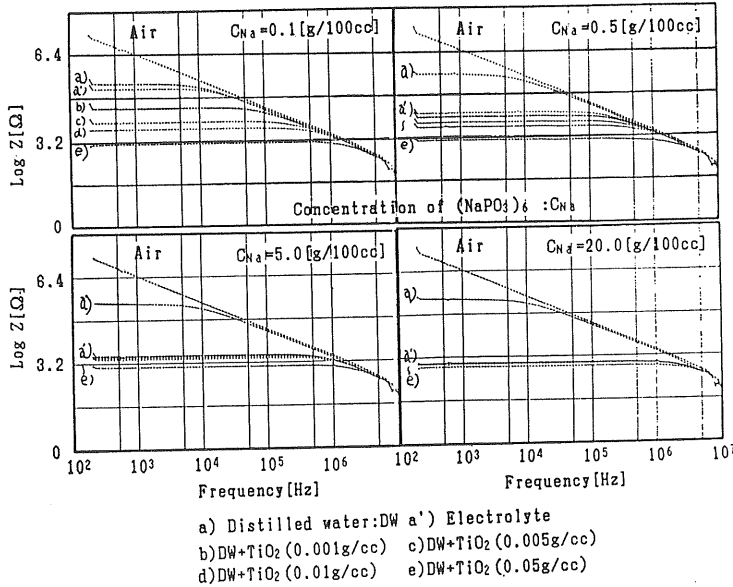


図 6 TiO₂ 粉体-電解質水溶液系の Bode 線図
Fig. 6 Bode diagram of TiO₂ powder-electrolyte system.

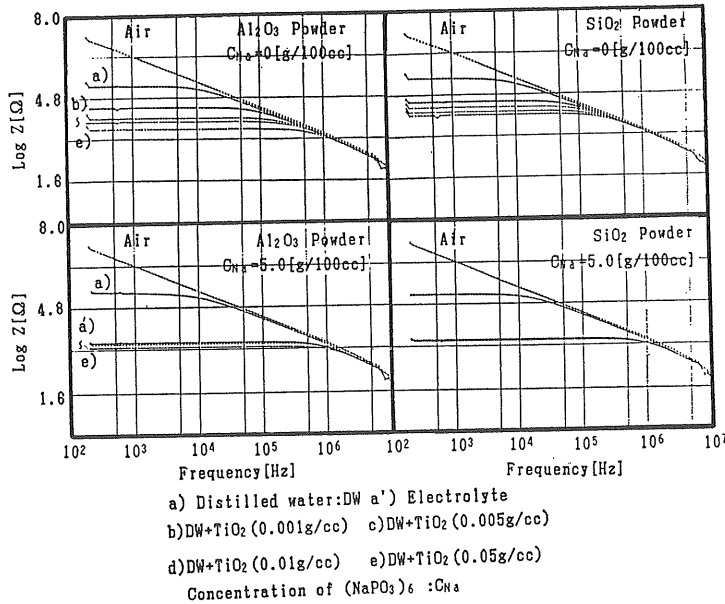


図 7 各種粉体-電解質水溶液系の Bode 線図
Fig. 7 Bode diagram of every powders-electrolyte systems.

ほど大きくなる。

したがって、TiO₂ 粉体-電解質水溶液系において R の値は、C_P および C_{Na} の値により大幅に低下することがあることが分かった。粉体-電解質水溶液系において、粉体の種類による Bode 線図の比較を行なうために、TiO₂ 粉体の水中分散系にあわせて、Al₂O₃、SiO₂ 粉体の水中分散系の Bode 線図を求め、C_{Na} の値が 0 と 5 (g/100 cc) の場合について図 7 に示した。図から明らかのように、C_{Na} の値が 0 と 5 の場合とも、C_P の値の増加による R の値の低下幅は粉体の種類により異なり、TiO₂、Al₂O₃、SiO₂ 粉体の順に R の値の低下幅が大きくなっている。

この結果は Verwey の粉体の種類による粒子の酸性度の比較と関係しており、粒子表面の酸性度の高い SiO₂ 粉体は酸性度の低い TiO₂ 粉体より、R の低下幅が少ないものと考えられる。さらに、Al₂O₃ 粉体は両者の間の酸性度を示すものと考えられる。

C_{Na} の値が 0 と 5 の場合を比較すると、R の低下幅に対する分散媒の影響は SiO₂ 粉体の場合が最も大きく、Al₂O₃、TiO₂ 粉体の順になっている。

このことは、SiO₂ 粉体の場合、分散系中の伝導イオン (分散剤 (NaPO₃)₆ の解離イオン) が Al₂O₃ 粉体や TiO₂ 粉体の分散系より多く存在していることを意味している。

したがって、SiO₂ 粉体の場合、電解質溶液中の伝導

イオンが粒子表面に吸着されず液中に自由イオンとして存在しているものと考えられる。

この原因はつぎの式に示されているような H⁺ と Na⁺、OH⁻ と PO₃⁻ のイオン交換反応が考えられ、SiO₂ 粉体の場合はこの反応があまり進まないためと考えられる。

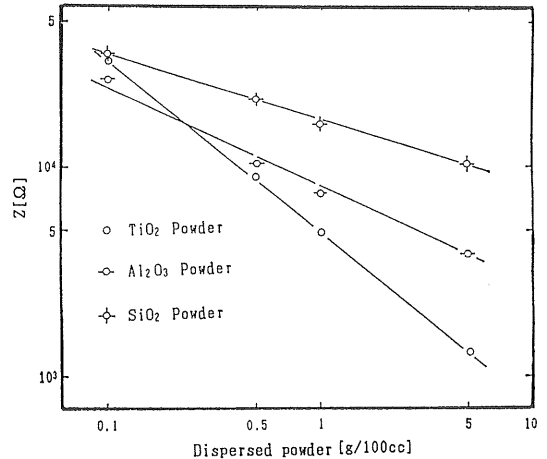
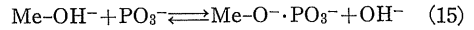
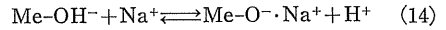


図 8 各種粉体分散系の粉体濃度と電気抵抗の関係
Fig. 8 Relationship between powder concentration and electrical resistance of dispersion systems.

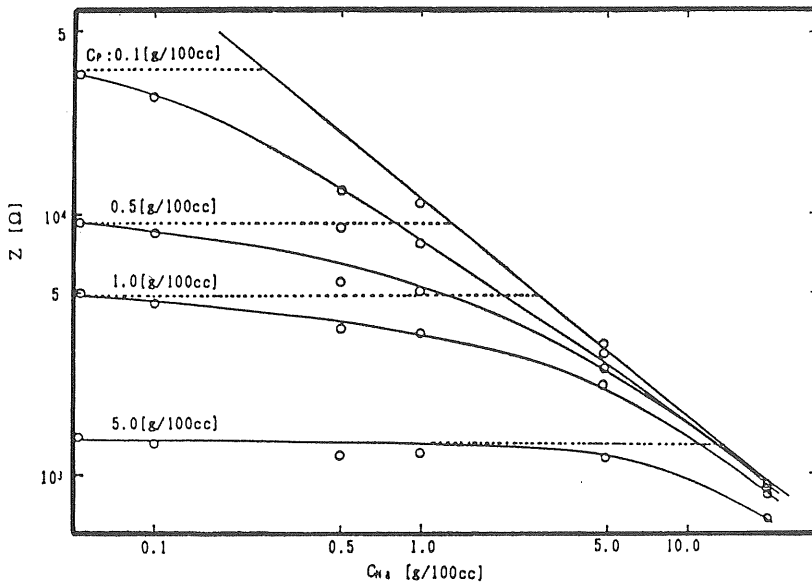


図 9 分散系の分散剤濃度と電気抵抗の関係: TiO₂ 粉体
Fig. 9 Relationship between (NaPO₃)₆ concentration and electrical resistance of dispersion system: TiO₂ powder.

以上のことから、粉体と液体の界面における解離および吸着現象は分散系の R の値と密接な関係にあるものと考えられる。

4.5 各種粉体-電解質水溶液系における粉体濃度 C_P と R の関係

各種粉体-電解質水溶液系における粉体濃度 C_P が R に与える影響を明らかにするために、つぎのような検討を行なった。まず各種粉体-電解質水溶液系(分散剤濃度は $0.1 \text{ g}/100 \text{ cc}$ 一定)における粉体濃度 C_P と R の関係を図8に示した。その結果、 TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 の各粉体とも、 R は C_P の増加とともに低下し、 R と C_P の関係を実験式として求めるとつぎのような結果となった。

$$\text{TiO}_2 : R = 4.85 \times 10^3 \cdot C_P^{-0.81} \quad (16)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 : R = 8.10 \times 10^3 \cdot C_P^{-0.45} \quad (17)$$

$$\text{SiO}_2 : R = 1.69 \times 10^4 \cdot C_P^{-0.31} \quad (18)$$

式(16), (17), (18)の勾配は式(14), (15)のイオン交換反応の程度と比例関係にあるものと考えられる。

また、分散剤濃度 C_{Na} と R_{Na} (分散剤を溶解した電解質溶液の電気抵抗) の関係は良い直線関係を示し、実験式で表わすとつぎのような結果が得られた。

$$R_{Na} = 1.06 \times 10^4 \cdot C_{Na}^{-0.803} \quad (19)$$

そこで、分散剤濃度の異なる各種水溶液を用いてそれぞれ一定の粉体濃度の分散系をつくり、その R の値を測定し、 C_{Na} に対する R の値を、 TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 の各

粉体についてそれぞれ図9~11に示した。またパラメータとして粉体濃度を変え同様な測定を行ない、図中に示した。

図より明らかのように TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 のいずれの粉体の場合も C_{Na} が低い場合は、 R の値はあまり変化せず、 C_{Na} がある程度上昇すると R の値が急激に低下する傾向を示している。

したがって、 R と C_{Na} の関係はいずれの粉体および粉体濃度においても、 C_{Na} の低い領域、中間領域、高い領域の三領域に分けられる。

C_{Na} の低い領域における R の変化は粒子表面からの OH^- 基の解離が主な要因であり、 C_{Na} の高い領域における R の値は主として分散剤 ($\text{NaPO}_3)_6$ の解離イオン、 Na^+ , PO_3^- により変化しているものと考えられる。 C_{Na} の中間領域における R の値は、式(14), (15)に示されているような粒子表面の OH^- 基と分散剤 ($\text{NaPO}_3)_6$ の解離イオン、 Na^+ , PO_3^- によるイオン交換反応の影響を受けて変化しているものと考えられる。

この中間領域において R の値が急激に低下する C_{Na} の値は、分散性を良くするための最小分散剤濃度として考えられ、この値は粉体の種類および濃度により異なるものと考えられる。

5. 結 論

粉体の液中における分散性および凝集性の評価方法と

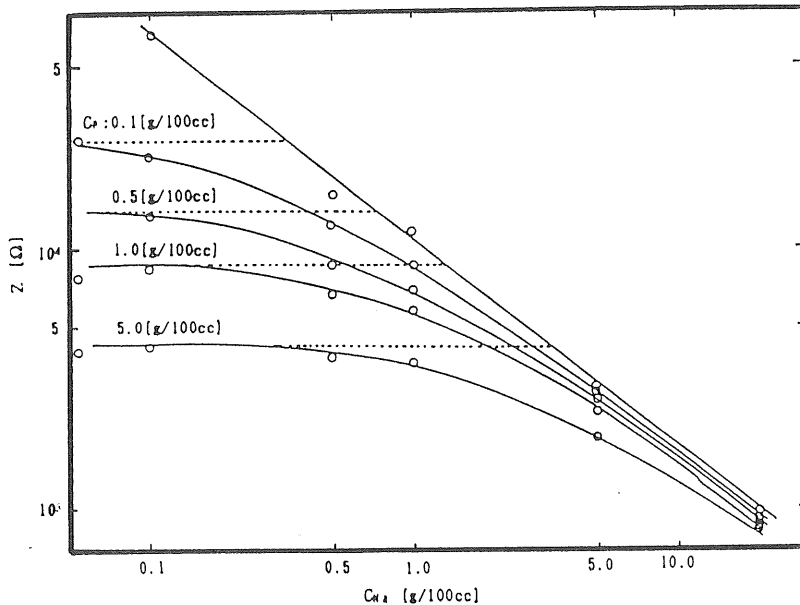


図 10 分散系の分散剤濃度と電気抵抗の関係: Al_2O_3 粉体

Fig. 10 Relationship between $(\text{NaPO}_3)_6$ concentration and electrical resistance of dispersion system: Al_2O_3 powder.

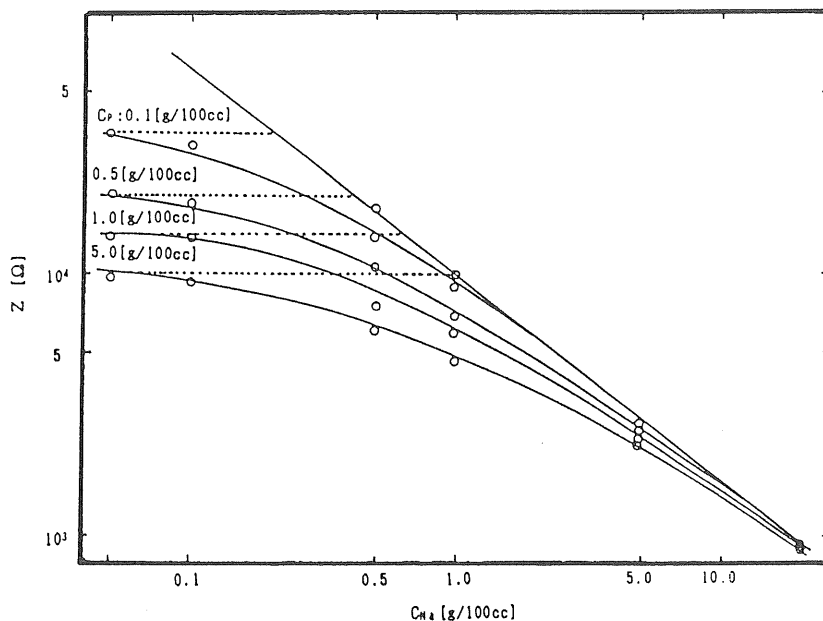


図 11 分散系の分散剤濃度と電気抵抗の関係: SiO_2 粉体

Fig. 11 Relationship between $(\text{NaPO}_3)_6$ concentration and electrical resistance of dispersion system: SiO_2 powder.

して AC-impedance の周波数応答法の妥当性について検討した。その結果つぎのようなことが明らかにされた。

1) 本研究において用いた AC-impedance の周波数応答測定システムは $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ Hz の周波数領域において、粉体の液中分散系の AC-impedance の測定が可能である。そして、Bode 線図より、粉体の液中分散系の等価回路を決定し、電気的なパラメータを求めることが可能である。

2) 粉体 3 種類、液体 4 種を組み合わせ得られる 12 種類のすべての分散系において、AC-impedance は抵抗成分と容量成分の並列等価回路として表わせ、分散系によって抵抗成分は異なるが容量成分はほとんど同一の値を示した。TiO₂ 粉体の場合は液体の種類によって R の値が異なるが、Al₂O₃, SiO₂ 粉体分散系の R の値は液体

の種類によって変わらずほぼ一定の値を示した。

3) 粉体-電解質水溶液系において、粉体濃度および分散剤濃度と R の値の関係を検討した結果、所定の粉体濃度において、粉体と分散剤のイオン交換反応により R の値を急激に低下させる分散剤濃度が存在することが分かった。

参 考 文 献

- 1) 仙名 保: 粉体工学会, 第23回夏期シンポジウム講演要旨集, p.15 (1987)
- 2) 藤原幸男: 静電気学会誌, 12 (1988) 375
- 3) 北原文雄, 古沢邦夫: 分散・乳化の化学, p.153, 工学図書 (1985)
- 4) E.J. Verwey: Rec. Trav. Chim., 60 (1941) 625
- 5) 藤原幸男, 吉村慶英: 粉体工学会誌, 24 (1987) 788