

水溶液中の SiO_2 および Al_2O_3 粒子の 表面構造の評価[†]

柳澤佳寿美・呉 淑芬*・増田 薫*・西澤 節

(株)神戸製鋼所 化学環境研究所 ☎ 651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台 1-5-5
* (株)コベルコ科研 分析解析研究室 ☎ 651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台 1-5-5

(1998 年 3 月 26 日受付 ; 1998 年 6 月 10 日掲載決定)

Evaluation of the Surfaces SiO_2 and Al_2O_3 Particles in Aqueous Solutions

Kasumi YANAGISAWA, Shu-Feng WU*, Kaoru MASUDA* and Takashi NISHIZAWA

Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-2271

*KOBELCO Research Institute, INC., 1-5-5 Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-2271

(Received March 26, 1998 ; Accepted June 10, 1998)

Chemical adsorption of ions on SiO_2 and Al_2O_3 in aqueous solution is examined. It is revealed that sulfate ions adsorb both on Si and Al oxide surfaces and that the adsorption results in zeta potential decrease. Decrease in zeta potential of Al_2O_3 in NaHCO_3 solutions indicates a chemical adsorption of HCO_3^- ions on the Al oxides. When two different ions, for example, Al(III) and sulfate ions are contained in a SiO_2 dispersed solution, the quantity of each adsorbant on the SiO_2 is almost same as that in the case they are contained separately. Profiles of zeta potential pH for a coexisting system reflect that of a solely existing system.

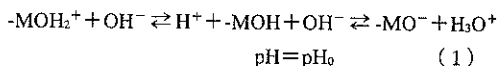
1. は じ め に

金属板の化学エッチング、洗浄、表面コーティングなど、工業的には数々のウェット処理が利用されている。水溶液あるいは大気中の金属あるいは半導体表面、例えば Al や Si の表面には、通常 10~100 Å 程度の酸化膜が存在するため^{1~4)}、これらのウェット処理は、金属酸化物（あるいは水酸化物）と水溶液中に存在するイオンや分子との相互作用として理解することができる。そこで、ウェット処理を評価し、仮説検証的に改善していくために、水溶液中の酸化物表面と水和イオンの相互作用を「観る」道具が必要となる。我々は、この道具としての「ゼータ電位」に着目した。

ゼータ電位は、溶液中の固体表面の帯電状態を示す値で、電気泳動法などにより実験的に求めることができる^{5~7)}。従来の工業分野での応用例としては、顔料の分

散性評価や界面活性剤の取捨選択などがある。ここでは、ウェット処理液中での固体同士の凝集-分散が静電的な力によって支配されているとの仮定に基づき、水溶液と固体の望ましい組み合わせを見い出そうとするものである。

酸化物のゼータ電位は、水溶液のイオン強度が一定の条件下では、水溶液の pH によって決まる⁸⁾。すなわち、水溶液中の酸化物表面に存在するヒドロキシル基 (-MOH) の水和反応により、等電位点 pH_0 より酸性側ではプラス、塩基性側ではマイナスのゼータ電位を示すと理解されている (式 1)。



しかし、水溶液中に Al(III) イオンなどの多価金属イオンが存在すると、酸化物表面への金属イオンの化学吸着が、ゼータ電位の特異な変化として観察される^{8~10)}。例えば、 SiO_2 (pH_0 1~2) は、pH 4 程度の弱酸水溶液中では通常、-20~-30 mV のゼータ電位を有するが、水溶液中に約 1 $\mu\text{mol/l}$ の Al(III) イオンが存在すると、ゼ

[†] 第 17 回表面科学講演大会 (1997 年 12 月 2 日~12 月 4 日) にて発表

E-mail: k-yanagisawa@rd.krci.kobelco.co.jp

ータ電位は+40 mV に反転する⁹⁾。これは、Si 酸化物表面に、プラスの電価を有する Al アコイオンが配位子置換反応を伴い化学吸着するため、酸化物表面での吸着 Al-Al 間距離は、平均 25~30 Å であると推測される⁹⁾。このように、酸化物表面における化学吸着～表面の構造変化～が、ゼータ電位の符号や絶対値の変化として観測されることは、とりまなおさず、ゼータ電位が水溶液中での酸化物表面の構造を表わす指標となることを示している。

固体表面を観るために、表面力の測定や AFM の像解析による研究も活発に行われている。AFM 解析では、超高真空中での比接触モードでの引力測定で原子分解能を得るための条件が確立しつつある^{11~13)}。また、水溶液中の表面についても、例えば、マイカ表面への蛋白質の吸着状態をフォースカープから解析した例もある¹⁴⁾。しかし、これらの手法を、工業的に日常使われている水溶液中のイオンと金属酸化物表面との作用を原子・分子レベルで観る手段としては使えないのが現状である。

本研究では、等電位点の異なる Si および Al 酸化物表面に関して、水溶液中における酸化物表面～イオンの化学吸着～を、ゼータ電位の変化を基に評価した。特に、水溶液中に複数の化学吸着イオン種が共存したときの酸化物のゼータ電位とイオンの吸着量を、単独系と比較した。

2. 実 験

酸化物として SiO₂ 粒子 (高純度化学社製 quartz, 平均粒径 0.8 μm, 10.66 m²/g), α-Al₂O₃ 粒子 (高純度化学社製, 平均粒径 2~3 μm, 5.22 m²/g) および、水溶液の調整には特級試薬を用いた。酸化物粒子の比表面積は、湯浅アイオニクス社製 Monosorb を用い、N₂ ガス吸着法 (BET 法) により測定した。ゼータ電位の測定は、Pen Kem 社製 501 型装置を用いて顕微鏡電気泳動法により次のように行った。目的の粒子約 5 mg を水溶液 50 ml に分散させた後、粒子の表面状態を安定させるために約 30 分間静置した。分散液約 20 ml を泳動セルに注入し、気泡の混入がないことを確認した後、装置本体にセットした。モニター画面で、粒子が静止していることを確認し、50~150 mV の印加電圧でゼータ電位 (実測値 ζ_{obs} / mV) を測定した。ゼータ電位の実測値 ζ_{obs} は、次の式から 20°C の値 (ζ / mV) に換算した。

$$\zeta = \zeta_{\text{obs}} \times \{1 - 0.02(T - 20)\}$$

T : 測定温度/°C

水溶液中の酸化物表面へのイオンの吸着量を求めるため、約 0.1 mmol/l の目的のイオンを含む水溶液 20 ml に 0~3.0 g の酸化物粒子を分散後、遠心分離により粒子

を沈降させ (7000 rpm, 5 min), 上澄み水溶液中の目的のイオン濃度をセイコー電子 SPQ 8000 を用いた ICP 質量分析法あるいは Dionex 社製 2010 i を用いたイオンクロマト法により定量した。

3. 結果と考察

3.1 水溶液中の SiO₂ 表面の評価

Fig. 1 に SiO₂ のゼータ電位と水溶液の pH の関係を示した。pH 1~2 に当電位点を有する SiO₂ のゼータ電位は、HCl あるいは HClO₄ 水溶液中では、pH 3~6 の範囲で、酸濃度の増加に伴い -30 mV から次第にゼロへ増加する。これは、SiO₂ 表面に存在するシラノール基 (-SiOH) のプロトン化反応、すなわち、化学反応式 (2) の平衡が左に片寄ることで理解できる。一方、硫酸水溶液中では、酸濃度の増加と共に、ゼータ電位はさらに小さくなる。この硫酸水溶液中におけるゼータ電位の変化は、酸 (H₃O⁺) との反応のみでは説明できず、Si 酸化物表面への硫酸イオンの化学吸着等が予想される。



pH 3~4 の酸性水溶液中に SiO₂ を分散させたときの SiO₂ に吸着する陰イオン量を HCl と H₂SO₄ 水溶液中で比較した (Fig. 2)。水溶液中の SiO₂ に Cl⁻ イオンは吸着しない。一方、硫酸水溶液中では、分散した SiO₂ の総表面積の増加に伴い、水溶液中の SiO₂ に吸着する SO₄²⁻ イオン量も増加する。SiO₂ のゼータ電位が H₂SO₄ 水溶液中では酸濃度の増加と共に減少するのは、SiO₂ 表面

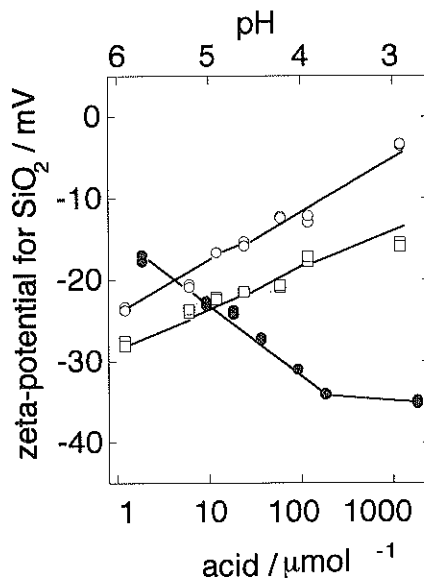


Fig. 1 The pH dependence of zeta-potential for SiO₂ in H₂SO₄ (●), HCl (○) and HClO₄ (□) solutions.

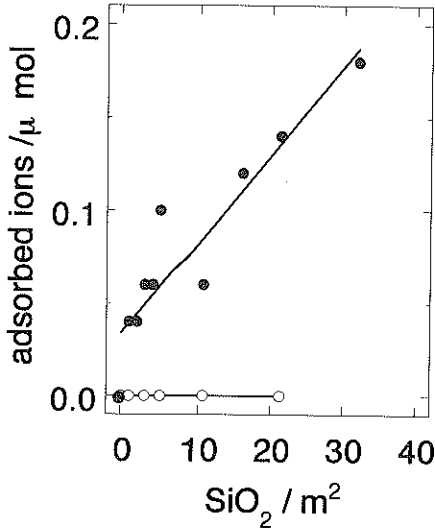


Fig. 2 Relationship between surface area of dispersed SiO_2 particles and adsorbed SO_4^{2-} (●) and Cl^- (○) ions on SiO_2 at pH 4.

にマイナスの電荷をもつ硫酸イオンが化学吸着するためと考えられる。 SiO_2 表面に吸着した SO_4 イオン間の平均距離を直線の傾きから計算すると、約 190 Å になる。

以上のように、水溶液中に硫酸イオンが存在すると、負の電位をもつ硫酸イオンの化学吸着により SiO_2 のゼータ電位はマイナス側にシフトすることが明らかになった。一方、 AlCl_3 を含む水溶液中での SiO_2 のゼータ電位は、pH 4~10 の範囲で、Al を含まない系に比べ、大きくプラス側にシフトし、このゼータ電位の変化は、 Si 酸化物の表面に 3+ あるいは 2+ の電位をもつ Al (III) アコイオンの化学吸着に由来することもわかっている⁹⁾。では、水溶液中に Al イオンと硫酸イオンが共存した場合、 SiO_2 のゼータ電位や SiO_2 表面へのイオンの吸着量はどのように変化するのだろうか？

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を含む水溶液中での SiO_2 のゼータ電位を Fig. 3 に示した。pH 4~10 の範囲でプラス側にシフトするが、 AlCl_3 添加系に比べてシフト量は小さい。Al イオンおよび硫酸イオン共、 SiO_2 に吸着していることから (Fig. 4)、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加水溶液中でのゼータ電位のプラス側へのシフト量が AlCl_3 添加系に比べて小さいのは、 SiO_2 表面にプラスの電位をもつ Al (III) アコイオンとマイナスの電位をもつ硫酸イオンが共に吸着し、電位の一部が相殺されるためと考えられる。さらに、共存系での吸着量を単独系と比較すると、Al イオン、硫酸イオン共、良く一致する (Fig. 4)。このことから、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加系では、Al アコイオンと硫酸イオンが SiO_2 表面で互いに干渉せずに吸着していること、おそらく、両イオ

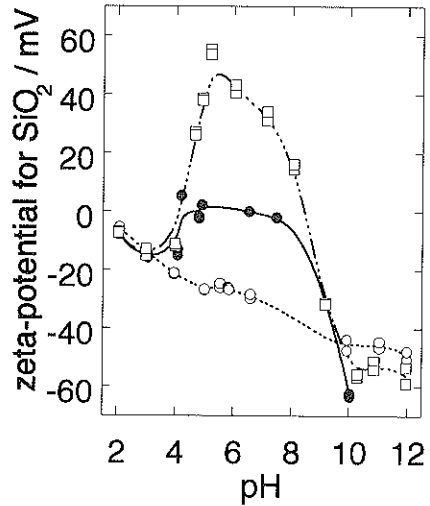


Fig. 3 The pH dependence of zeta-potential for SiO_2 in solutions containing NaCl (○), AlCl_3 (□) and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (●). The total ionic strength is kept at 10 mmol/l (HCl , NaOH).

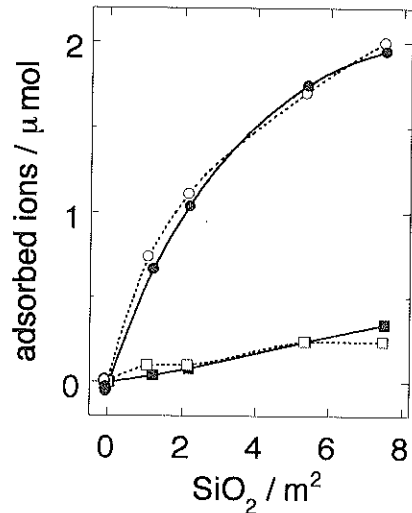


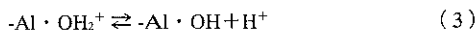
Fig. 4 Relationship between surface area of dispersed SiO_2 particles and quantities of adsorbed ions on SiO_2 at pH 4: adsorbed Al ions in AlCl_3 (○) and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (●) solutions and adsorbed SO_4^{2-} ions in H_2SO_4 (□) and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (■) solutions.

ンの吸着サイトが異なることが推測される。水溶液中でのイオンの吸着が Si 酸化物表面で 1 層であると仮定すると、吸着イオン間距離は、硫酸イオン-硫酸イオン：約 70 Å, Al アコイオン-Al アコイオン：20~30 Å となる。なお、吸着した硫酸イオン間距離 (約 70 Å) が Fig. 2 から見積もられる値 (約 190 Å) と異なるが、これは、

Fig. 4の実験条件の方が水溶液中に分散する粒子が少量であるために、粒子同士が凝集しにくく、よりイオンを吸着させやすい状態になっていたためと考えられる。

3.2 水溶液中の Al_2O_3 表面の評価

pH 10に当電位点を有する Al_2O_3 の HClO_4 水溶液中におけるゼータ電位は、pH 3~6の範囲で、約+40 mVで一定である。これは、当電位点 (pH 10) よりも酸性側のpH領域では表面の $-\text{Al} \cdot \text{OH}$ 基の大部分がプロトン化していること、すなわち、化学反応式 (3) が左に片寄った状態にあることで理解できる。



一方、硫酸水溶液中では、pH 5以下で酸濃度の増加と共に、ゼータ電位は減少する。Si酸化物との類推から、Al酸化物表面への硫酸イオン、あるいは、硫酸水素イオンの化学吸着が予想される。pH 4の過塩素酸あるいは硫酸水溶液に Al_2O_3 を分散したときの、 Al_2O_3 総表面積とイオンの吸着量の関係を Fig. 5 に示した。SiO₂ の場合と異なり、化学的に不活性な過塩素酸イオンの吸着もみられるが、Al酸化物表面は+40 mVと正に帯電していることから、過塩素酸イオンの吸着は、静電的なものであると考えられる。過塩素酸イオンと硫酸イオンの吸着量を比較すると (Fig. 5)、硫酸イオンの吸着量の方が3~4倍程度多い。この硫酸イオンと過塩素酸イオンの吸着量の差は、硫酸イオンの化学吸着によるものと考えられる。

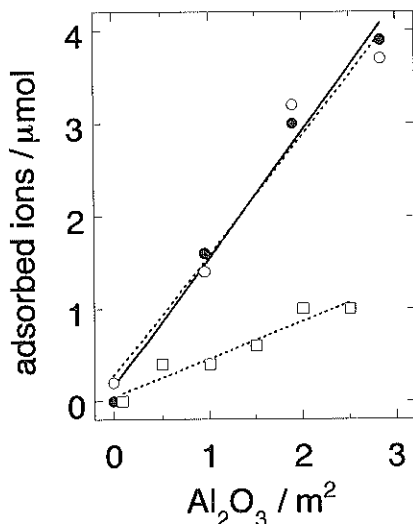


Fig. 5 Relationship between surface area of dispersed Al_2O_3 particles and quantities of adsorbed ions on Al_2O_3 at pH 3: adsorbed SO_4^{2-} ions in H_2SO_4 (○) and $\text{NaHCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (●) solutions and adsorbed ClO_4^- ions (□) in HClO_4 solutions.

NaHCO_3 を含む過塩素酸水溶液中での Al_2O_3 のゼータ電位は、pH 5~6の範囲で過塩素酸水溶液中での値よりもマイナス側にシフトする。硫酸イオンの化学吸着が SiO_2 や Al_2O_3 のゼータ電位をマイナス側にシフトさせることを鑑みると、 $\text{NaHCO}_3\text{-HClO}_4$ 水溶液中では、pH 5~6の範囲で、炭酸イオンあるいは炭酸水素イオンが Al_2O_3 表面へ化学吸着していると考えられる。

同じマイナスの電位をもつイオンが共存する系での Al_2O_3 のゼータ電位はどのようになるのであろうか? $\text{NaHCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中における Al_2O_3 のゼータ電位のpH依存性を見ると (Fig. 6)、共存系 ($\text{NaHCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液)でのゼータ電位は、測定したpH 3~6全領域で、 HClO_4 水溶液中での値にくらべて20 mV以上マイナス側にシフトしている (Fig. 6)。詳細に見ると、炭酸イオンあるいは炭酸水素イオンの化学吸着が予想されるpH 5~6の水溶液中では、 $\text{NaHCO}_3\text{-HClO}_4$ 水溶液中とほぼ同じ値を示している。このpH領域では炭酸イオンあるいは炭酸水素イオンのみが、単独系 ($\text{NaHCO}_3\text{-HClO}_4$ 水溶液)と同様に化学吸着していると考えられる。一方、pH 3~5の水溶液中では、硫酸イオンの吸着量が単独系 (H_2SO_4 水溶液)と共存系 ($\text{NaHCO}_3\text{-HClO}_4$ 水溶液)でほぼ等しいにもかかわらず (Fig. 5)、共存系 ($\text{NaHCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液)のゼータ電位は単独系 (H_2SO_4 水溶液)の値よりもさらに10 mV程度マイナス側にシフトしている。このシフトが何に由来するかについては、現在検討中である。

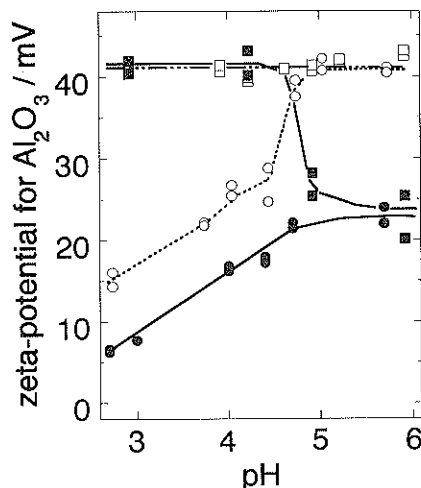


Fig. 6 The pH dependence of zeta-potential for Al_2O_3 in HClO_4 (□), $\text{NaHCO}_3\text{-HClO}_4$ (■), H_2SO_4 (○) and $\text{NaHCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (●) solutions. The total ionic strength is kept at 10 mmol/l.

4. ま と め

本研究で明らかになったことをまとめると、次のようになる。

(1) pH 3~6 の水溶液中で Si 酸化物表面に硫酸あるいは硫酸水素イオンが化学吸着し、マイナスに帯電している表面のゼータ電位はさらに減少する。pH 3~4 で Si 酸化物表面に吸着した硫酸イオン-硫酸イオン間距離は、70~190 Å と見積もられる。

(2) pH 4~10 の水溶液中の Al(III) アコイオンは、Si 酸化物表面に化学吸着することによりゼータ電位を大きくプラス側にシフトさせる。この Al(III) アコイオンとマイナスにシフトさせる硫酸イオンが水溶液中に共存する系では、Si 酸化物のゼータ電位はプラスにシフトするものの、Al(III) 単独系のような著しい変化は見られない。

(3) Al(III) アコイオン、硫酸イオンの Si 酸化物表面への吸着量は、単独系と共存系でほとんど変わらない。

(4) 酸性水溶液中における Al 酸化物表面への過塩素酸イオンと硫酸イオンの吸着量を比較すると、硫酸イオンの吸着量の方が 3~4 倍程度多い。この差は、硫酸イオンの化学吸着によるものと考えられる。

(5) Al 酸化物表面への硫酸イオンの化学吸着は、ゼータ電位の減少として観ることができる。

(6) NaHCO₃ を含む過塩素酸水溶液中での Al₂O₃ のゼータ電位は、pH 5~6 の範囲で過塩素酸水溶液中での値よりもマイナス側にシフトする。炭酸イオンあるいは炭酸水素イオンが Al₂O₃ 表面へ化学吸着していると考えられる。

(7) 化学吸着することによりゼータ電位をマイナス側にシフトさせる硫酸イオンと炭酸水素イオンが共存する水溶液中の pH と Al 酸化物のゼータ電位の関係は、各々のイオンが単独に存在する系でのプロファイルを足しあ

わせたものに類似する。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、多大な協力をいただいた(株)コベルコ科研 環境・化学分析室の竹村いずみ氏、染谷真理子氏、乾 道春氏に感謝いたします。また、(株)神戸製鋼所 化学環境研究所の大脇武史博士に有意義なディスカッションを賜りました。感謝いたします。

文 献

- 1) R.P. Madden, L.R. Canfield and G. Hass: J. Opt. Soc. Am. **53**, 620 (1963).
- 2) R.W. Fane and W.E. Neal: J. Opt. Soc. Am. **60**, 790 (1970).
- 3) J.H. Halford, F.K. Chin and J.E. Norman: J. Opt. Soc. Am. **63**, 786 (1973).
- 4) T. Ohwaki, M. Takeda and Y. Takai: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5507 (1997).
- 5) P. Sennett and J.P. Olivier: Ind. Eng. Chem. **57**, 33 (1965).
- 6) 近藤 保, 大島広行, 村松延弘: “生物物理化学” 第 6 章 (三共出版, 1992).
- 7) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行: “ゼータ電位” (サイエンティスト社, 1995).
- 8) 柳澤佳寿美, 増田 薫, 呉 淑芬, 西澤 節: 表面科学 **18**, 506 (1997).
- 9) T. Imae, E. Hasegawa and T. Iwamoto: J. Jpn. Oil Chem. Soc. **42**, 501 (1993).
- 10) T. Imae, K. Muto and S. Ikeda: Colloid Polym. Sci. **269**, 43 (1991).
- 11) F.J. Giessibl: Science **267**, 68 (1995).
- 12) S. Kitamura and M. Iwatsuki: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L 145 (1995).
- 13) H. Ueyama, M. Ohta, Y. Sugawara and S. Morita: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L 1086 (1995).
- 14) S. Ohnishi, M. Murata and M. Hato: Biophys. J. **74**, 455 (1998).