導電性を有する板状試料のゼータ電位↑

(I) 測定法の開発

呉 淑芬・柳澤佳寿美^{*}・西澤 節^{*}

Industrial Technology Research Institute of Taiwan W 100 ERL/ITRI Bldg. 24, 195 6 Sec. 4, Chung Hsing Rd., Chutung Hsinchu Taiwan 310, R.O.C *(株) 沖戸製鋼所化学環境研究所 壺 651 2271 兵庫県神戸市西区高塚台 1 5 5

(2001年3月3日受付;2001年4月24日掲載決定)

Zeta Potential of Conductive Plates

(I) Development of a Zeta Potential Determination Method

Shu Feng WU, Kasumi YANAGISAWA* and Takashi NISHIZAWA*

Industrial Technology Research Institute of Taiwan

W 100 ERL/ITRI Bldg. 24, 195 6 Sec. 4, Chung Hsing Rd., Chutung Hsinchu Taiwan 310, R.O.C *Chemical & Environmental Tech. Lab., KOBE STEEL, LTD., 1 5 5 Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651 2271

(Received March 3, 2001; Accepted April 24, 2001)

 ζ -potentials of insulating plates, e.g., quartz and sapphire plates, have been measured by means of the plane interface technique. This technique involves determining the electro-osmotic flow velocity-depth profile of reference (polystyrene latex) particles inside a cell. The electro-osmotic velocity at the lower boundary of the cell, referring to the sample surface-solution interface, permits to calculate the ζ -potential of the sample. However, this method is inapplicable to electrically conductive plates such as metal, because its conductivity results in electrolysis of water and disturbs to establish the electro-osmotic velocity profile. It is proved to be efficient for measuring the ζ -potential of metallic plates by inserting an insulator between the cell and the conductive plate. The size of the spacer is 4 mm inside width and 45 μ m thick. The precision and accuracy of this method were proved to be ± 10 mV. This method is applicable to evaluate the adsorption between the aqueous ions and the aluminum alloy plates.

1.はじめに

近年,固体における表面・界面の分析は種々の機能性 付与の観点から重要性を増して来ている。分析手法とし ては,走査型電子顕微鏡(SEM),透過型電子顕微鏡 (TEM),X線光電子分光法(XPS)や赤外全反射法(ATR) などがよく用いられるが,これらは通常,真空下あるい は不活性雰囲気下で測定される。一方,溶液中における 固体表面の評価法は限られており,古くから用いられて いるゼータ電位測定が現在も利用されている。

ゼータ電位は,溶液中の分散粒子やコロイド粒子のような表面の帯電状態をあらわす値であり,溶液中での分

散,凝集の指標として利用されている。この手法により 板等の表面への溶液中粒子の付着をゼータ電位により評 価しようとすると,分散粒子およびバルク試料双方のゼ ータ電位測定が必要となる。バルク試料のゼータ電位測 定に関しては絶縁性板状試料(石英板など)の測定法が 開発されている。板状試料をセルの一壁面として用い, ゼータ電位既知の粒子(モニター粒子)と板状試料表面 との相互作用により生じる粒子の泳動速度変化から板表 面のゼータ電位を求めるというものである。

しかし,金属試料板等の導電性試料はこの方法を直ち に適用することはできない。導電性板の場合,電圧をか けると電極と試料板の間に電流が流れ,水の電気分解が 起きてしまうからである。本研究では,窓を開けた絶縁 性のスペーサーを導電性板試料上に設け,レーザー光路 付近の金属試料面のみを露出させることにより試料板へ

⁺ 第 20 回表面科学講演大会(2000 年 11 月 29 日~12 月 1 日) にて発表

E-mail: 900393@itri.org.tw

の電流の流れを防ぐという方法を試みた。金属試料の露 出幅に関しては,水の電気分解を抑制することができる 程度まで狭くする必要があるが,一方では,スペーサー のゼータ電位への影響が無視できるほどに露出幅を広げ る必要がある。また,スペーサーの厚みのゼータ電位へ の影響も考えられる。本報ではスペーサーの厚み,窓幅, 材質について種々の被測定板試料を用いて検討した結果 を報告する。さらに,ここで確立した導電性板試料測定 手法を用いて,これまで報告のなかった板状試料のゼー タ電位測定データの信頼性を粒子のゼータ電位との比較 により検討した結果についても言及する。

2. 板状試料のゼータ電位の測定原理

本研究ではゼータ電位は電気泳動法により測定した が、この方法では粒子分散液に電場をかけ粒子の移動速 度を測定することで、下記に示す Smoluchowskiの式(1) を用いてゼータ電位(ζ)を求める。

泳動速度 = $ε E \zeta / 4 \pi \eta$ (1)

 $\zeta: ゼータ電位, E: 電場, <math>\varepsilon$: 誘電率, η : 粘度

平板セルの上下壁面が帯電している場合,印加電場に よる溶液の流動(電気浸透流)が発生する。その結果, 観測される粒子の泳動速度(Vobs)は,粒子の真の泳動 速度(Vp)と電気浸透流速度(Voom)の和となる。

 $V_{obs} = V_p + V_{osm}$ (2) $V_{osn}(z) = AV_0(z/b)^2 + \Delta V_0(z/b) + (1 - A)V_0$ (3) z: セル中心からの距離

A: 1/(2/3 - 0.420166/k)

- k:a/b(2aと2bは電気泳動セル断面の横と縦の長 さ,ただしa>>b)
- V₀: セルの上下壁面における浸透流速度の和
- △V₀: セルの上下壁面における浸透流速度の差

ゼータ電位が既知の粒子の泳動速度(*Vobs*)を z を変え て測定すると,式(2)と式(3)により,試料界面の電気泳 動速度が求まり,そこからセル表面のゼータ電位を求め ることができる。したがってセル底面を試料板とするこ とにより板状試料のゼータ電位の測定が可能となる²。

3.実 験

3.1 試料

スペーサーには,ポリプロピレン(PP),エチレン酢 酸ビニル(EVA)フィルムを用いた。フィルム厚とし て45,180µm(PP),200µm(EVA),露出幅に関して は2,4および8mmについて検討した。

用いた被測定試料板は,絶縁材である石英板,サファ イア板,アルミナ焼成板,ガラス板を,また,導電性板 試料として Al と Au をガラス板に蒸着したもの,およ び,等方性人造黒鉛板6種(IG-11,-110,-430,ISO-630,-880及び,ISEM-30。いずれも東洋炭素(株))である。

黒鉛板は測定前にアセトンで洗浄後,120,3時間 真空乾燥を施し測定に供した。比較試料として用いた黒 鉛粒子は,人造黒鉛板を乳鉢にて粉砕後120,3時間 真空乾燥を行った。

また Al と Au の蒸着板試料については,ガラス板全面 に蒸着したもの(スペーサー使用)とスペーサー露出部と 同形状に蒸着した試料(スペーサー不使用)を用意した。

3.2 ゼータ電位測定

ゼータ電位の測定は大塚電子社製 ELS 800 型装置を 用い,レーザードップラー法により行った。導電性を有 する板状試料の測定時には,Fig.1(a)に示すように, 試料,スペーサーと平板セルをセルユニットにセットし た。モニター粒子としてはポリスチレンラテックス(大 塚電子社製)を用いた。また,ラテックス分散液はイオ ン濃度を一定に保つために,10 mMの NaCl,HCl およ び NaOHにより pHを調製し,印加電圧としては20 V を用いた。ゼータ電位測定は各試料につき2回行い,そ の平均値を測定値とした。一方,粒状試料の印加電圧に は75 V を用いた。

4.結果と考察

4.1 スペーサーの露出幅及び種類

スペーサーの露出幅が2mmと4mmの場合,水の電



Fig. 1 Schematic diagrams of a cell unit for conductive plates using a spacer (a), and a spacer (b).

気分解に伴う気泡発生が観察されず,セル定数も21 cm⁻¹と規格値である23±2 cm⁻¹を満足している。一方, 8 mmの場合,気泡の発生が観察され,セル定数も12 cm⁻¹と規格値から大きくはずれた。以上より,露出幅 が4 mm以下であれば測定は可能であることがわかる。

Fig. 2 に露出幅を変化させたときの石英板とサファイヤ 板のゼータ電位を示す。両試料とも,スペーサー無しの 値を基準値とすると,露出幅2mmと4mmのいずれの 場合においても,±15mV以内に収まっている。Fig. 3 は,Fig. 2のデータをスペーサーの種類の影響を調べる ために並べ替えたものである。この図より,石英板とサ ファイヤ板とともに,PPとEVAによる差は±10mV以 内であり,いずれの材質も問題がないと考えられる。

以上よりスペーサーの露出幅として2~4mmであれ

ば導電性板状試料のゼータ電位の測定が可能であること,また,スペーサー種としては PP, EVA のいずれで も±15 mV 以内でスペーサーを用いずに測定した結果と 同じ値が得られることがわかった。

4.2 スペーサーの厚み及び測定精度

4.2.1 45 µm 厚のスペーサー

45 µm 厚スペーサーが電気浸透流に与える影響をガラ ス板とアルミナ焼結板を用い調べた結果を Fig.4 に示 す。アルミナ焼結板においてはスペーサーの影響はほと んど無く,また,ガラス板においても±10 mV 以内でス ペーサーを用いずに測定したデータと一致している。

導電性試料に関しても以下の方法でスペーサーの影響 について調べた。ガラス板に Al あるいは Au を蒸着さ せたものを試料として用い,スペーサーを使用して測定



Fig. 2 Effect of inside width of a spacer on ζ -potential., 2 mm; , 4 mm; , as-received without using a spacer; , PP film; and , EVA film.



Zeta potential/mV

Zeta potential/mV

-120

2

4

Fig. 3 Effect of spacer materials on ζ -potential., PP spacer; , EVA spacer; , as-received without using a spacer; , PP film; and , EVA film.

6

pН

8

10

12

する場合はガラス板全面にこれらの金属を蒸着したもの を,スペーサーなしで測定する場合にはスペーサーの窓 に相当する部分のみ蒸着させたものを用いた。結果を Fig.5に示すが,両蒸着板共にスペーサーの有無による ゼータ電位の差異は絶縁板の結果と同じく±10 mV 以内 で一致している。

また,前節のスペーサー幅の検討データにおいては, 石英及びサファイア板に関して,スペーサーの有無によ る測定値の差異は±15mV以内であった。

4.2.2 180 µm 厚のスペーサー

180 µm 厚のスペーサーがゼータ電位に与える影響に 関しては石英板とサファイア板を用い45 µm 厚のスペ ーサーの測定値と比較し検討した。Fig.6 に示すように



Fig. 4 Comparison of ζ-potential for alumina plate and glass plate, with (,) and without (,) using a spacer.



Fig. 5 Comparison of ζ -potential for metal deposited plates, with (,) and without (,) using a spacer.

両者は±15mV以内で一致している。

以上の結果よりスペーサー厚が 180 µm 以下であれば スペーサーを使用しないで測定した値と±15 mV 以内の 精度で一致するといえる。なお,膜の材質調査際に用い た EVA フィルムが 200 µm であったことを考慮すると, スペーサー厚みとしては 200 µm 以下であれば問題ない と考えられる。また,アルミナ焼結板のような表面が鏡 面でない試料についてもこの方法で測定可能であること もわかった。



Fig. 6 Effect of thickness of a spacer on ζ -potential., 45 μ m; , 180 μ m; , as-received without using a spacer; and , PP film.

4.3 測定値の信頼性

前節までで,窓を開けた絶縁スペーサーを用いて板状 試料のゼータ電位測定を行う方法について検討し,窓幅 として2~4mm,スペーサー厚みが200µm以下,スペ ーサー材質としてPPあるいはEVAを用いると,スペ ーサーなしで測定した結果と±15mV以内の精度で両者 が一致することがわかった。しかしながら,板状試料の 測定データの信頼性についてはこれまで報告されたこと はない。そこで,粉末試料と板状試料のゼータ電位と比 較するという方法で板状試料測定データの信頼性を検討 することとした。始めに,SiO2 とAl2O3 に関して,粒子 と板状試料のゼータ電位を調べた結果をFig.7 に示す。 SiO2 の板と考えられる石英板においては,SiO2 粒子の



Fig. 7 Comparison of ζ-potential between plates and particles. , quartz plate without using a spacer; , SiO₂ particles; , sapphire plate without using a spacer; , Al₂O₃ particles.

ゼータ電位と±10mV以内で一致しているが,Al₂O₃の 板と考えられるサファイア板のゼータ電位はAl₂O₃粒子 のそれと大きく異なっている。この結果からは,次の2 つの可能性が考えられる。

(1)板のゼータ電位が正しく測定された結果,石英板 とSiO2粒子のデータは一致している。一方,サファイ ア板に関しては表面がAl2O3粒子とは異なっており,そ れがゼータ電位に両者表面構造の相違が反映されてい る。

(2) Al₂O₃ 粒子とサファイア板表面は同じであり同じ 値が得られるべきところを,板試料の測定に問題がある ために電位が異なって観測されている。一方の石英板に ついては表面が SiO₂ 粒子とは異なった構造になってお り本来異なった電位が観測されるべきであったにもかか わらず,測定の誤差と偶然キャンセルしあい両者の値が ほぼ一致した。したがってこのデータからは板状試料の ゼータ電位の信頼性に関する判断はできない。

そこで,本報で確立した導電性板のゼータ電位測定法 を用い,板試料のゼータ電位の測定値に対する信頼性評 価を行った。

導電性材料である人造黒鉛板は、コークスを微粉砕し、



Fig. 8 Comparison of ζ -potential between graphite plates () with a spacer and graphite particles ().

コークスの原料であるピッチをバインダーとして成形 後,約3000 の熱処理を施すことにより黒鉛化(結晶 化)させたものである。フィラー,バインダーとも熱処 理後は黒鉛となるため,ほぼ均質な材料と考えられる。 さらに,この試料は微粉をバインダーで固めたものであ るため,粉砕しても本質的な変化は何も起きないと考え られる。

Fig.8に6種類の黒鉛板についてPPスペーサーによ り測定した結果,およびその粉砕粒子のゼータ電位を示 す。図に見られるように全ての黒鉛板と黒鉛粉砕粒子の ゼータ電位は±15mV以内で一致している。この結果よ り,板状試料及び板状試料にスペーサーを使用して測定 したゼータ電位は粉末のデータと基本的には一致してい ること,また両者間の最大誤差は±15mVであることが わかった。

5.ま と め

スペーサーを用いたときの実験誤差を調査するため, できるだけ多くの試料を用いて,そのゼータ電位の再現 性,スペーサーの影響,実験精度,測定データの信頼性 について検討した。

その結果,金属板を始めとする導電性板のゼータ電位 測定は絶縁スペーサーを使用することによって可能であ ること,用いるスペーサーの条件として,材質はPPあ るいは EVA,露出幅は 2~4 mm,厚さは 200 µm 以下で あればよいことがわかった。一般論としてスペーサーの 露出幅は広ければ広いほど,また,厚さは薄ければ薄い ほどその影響は少ないと考えられるため,スペーサーと しては PP フィルムを用い,露出幅 4 mm,厚さ 45 µm を測定の標準条件とするのがよいと考えられる。また, 露出幅 4 mm は 2 mm 幅に比して,試料の露出面の中心 をレーザー光路位置にセットするのが容易になるという 利点も有している。

さらに,ここで確立した導電性板試料測定法を人造黒 鉛板に適用することにより,板状試料のゼータ電位測定 値の信頼性について検討した。この結果とスペーサーの 影響について検討した結果から,スペーサーを用い導電 性板試料を測定するという手法による測定確度及び信頼 性に関しては,最大誤差として±15 mVを見積もればよ いことがわかった。

北原らによると、レーザードップラー法でゼータ電位 を測定する場合、適度の電気泳動速度を確保するために は端子間電圧を数十 V 程度(4~5 V/cm)とる必要があ るとされている²⁾。ここで確立した測定法の最大誤差が ±15 mV と少々大きな値となっているが、その一因とし てこの条件が満たされていないことが考えられる。今回 の測定条件ではあらゆる試料の測定が可能であるが、酸 化皮膜の厚い試料等,耐電圧性の高いあるいは導電性の 低い試料を測定する場合は,端子間電圧を高くすること により測定精度を向上させることができるものと思われ る。

スペーサーを設けることにより金属板のゼータ電位の 測定が可能となったが,金属表面のゼータ電位は多くの 場合その表面に存在する酸化皮膜/水酸化皮膜に依存し ていると考えられる。この金属表面の酸化膜/水酸化膜 は純粋な酸化物/水酸化物とは異なっていると考えられ, これが実際どのようなものであるかは興味のあるところ である。今回確立した手法はゼータ電位により金属表面 の実際の酸化膜について調べることを可能とした。この 詳細については「導電性を有する板状試料のゼータ電位 (II)」で報告するが,そこで触れているように,金属板 のゼータ電位は塗装性の評価や熱交換器での閉塞しにく い材料の検討等への幅広い応用が期待される。

文 献

- 1) 森 祐行, 岡本壽夫: 浮選 27, 117 (1980).
- 2) 北原文雄,古澤邦夫,尾崎正孝,大島広行:"ゼー 夕電位"(サイエンティスト社,1995).