

# 電位差滴定法を用いたナノ粒子分散機能電極材料の界面特性評価

## The Evaluation of the Interfacial Characteristics for Electrode Materials by using a Potentiometric Titration Method

児子英之・川端浩二・藤井英司・橋本英樹\*・渡辺理文\*・藤原 佳代\*\*・高田 潤\*

Hideyuki NIGO, Koji KAWABATA, Eiji FUJII, Hideki HASHIMOTO\*,  
Yoshifumi WATANABE\*, Kayo FUJIWARA\*\* and Jun TAKADA\*

キーワード 材料／電極／電位差滴定  
KEY WORDS Material／Electrode／Potentiometric Titration

### 1 はじめに

各種材料において、コストの低減、機能付与、物性の改善などの目的から無機粉体を用いられているが、粉体には様々なものがあり、その特性を評価するのは一般に困難なことである。

例えば、色素増感太陽電池の電極として用いられている粉体である酸化チタンにしても、ルチル、アナターズなどの結晶構造があり、さらには様々な粒径を有している。これらを用いた場合、電極性能に優劣があることがよく知られており、結晶構造、比表面積などの様々な評価方法が検討されており、さらには実際に電極を作製し多くの実験がなされてきている。

しかしながら、これらの特性が異なる原因は何か、どのような粉体を用いればよいのかという点を明らかにするためにはこれらを調べるのみではまだ不明な点が多く残る。

我々は、これまで電位差滴定法<sup>1,2)</sup>を用いて無機酸化物粉体の表面改質挙動の評価が可能であることを見いだしてきた。<sup>3)</sup>

そこで本研究ではこの電位差滴定法を用いて電極材料として用いる無機粉体の特性評価を試みた。

### 2 実験方法

#### 2.1 電位差滴定

図1に硝酸でpH3に調製した水溶液中に粉体を懸濁させた系のpH滴定曲線を示している。粉体を懸濁させていない系での滴定曲線（中和滴定曲線）と粒子を懸濁させた系の滴定曲線の交点は等酸点と呼ばれている。等酸点より酸性領域では粒子表面は溶液側のH<sup>+</sup>を吸着し、プラスに帯電している。一方、等酸点よりアルカリ側では、粒子表面での水酸基はH<sup>+</sup>を溶液側へ放出し、粒子がマイナスに

帯電している。電位差滴定法を用いることにより粉体の持つ等酸点を知ることができ、各pHにおける粉体表面の酸・塩基特性を評価することができる。

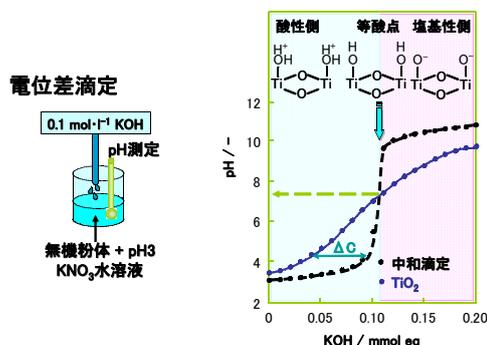


図1. 粉体表面の表面官能基の界面化学評価

#### 2.2 試料調製

電位差滴定には、電位差自動滴定装置（京都電子工業（株）製 AT-510WIN）を用いた。滴定溶液は、硝酸（HNO<sub>3</sub>，試薬特級，和光純薬（株）製）（または水酸化カリウム（KOH，試薬特級，和光純薬（株）製））を用い、pH 3.0（またはpH 11.0）に調製した水溶液に、支持電解質として0.01 mol/lの硝酸カリウム（KNO<sub>3</sub>，試薬特級，和光純薬（株）製）を加えたものを用いた。純水は、超純水製造装置（日本ミリポア（株）製MILLI-Q SP. TOC.）により調製したものを用いた。実験は、25℃で溶液100 mlに4種類の電極用酸化チタン0.5 g（または酸化鉄）を懸濁させ、窒素ガスバブリングをおこない0.1 mol/l 水酸化カリウム溶液（KOH，試薬特級，和光純薬（株）製）（または0.1 mol/l 硝酸（HNO<sub>3</sub>，試薬特級，和光純薬（株）製））を滴下することにより行った。

### 3 結果と考察

図2、図3にA（平均粒径6.8nm，比表面積190m<sup>2</sup>/g），B（同20nm，69m<sup>2</sup>/g），C（同6.0nm，237m<sup>2</sup>/g），

\* 岡山大学大学院自然科学研究科

\*\* 岡山大学工学部

D (同30nm, 68m<sup>2</sup>/g) の4種類の酸化チタンの電位差滴定により得られた滴定結果を示す。

図2の酸化チタンAと酸化チタンBの滴定曲線を比較すると、ブランク滴定曲線との交点のpHからこの2種類の酸化チタンの特性は、等酸点が共にpH 6.5と等しいことから表面官能基の酸性的性質はどちらの酸化チタンも等しく、またブランク曲線からの等pHでの離れ方が酸化チタンAの方が大

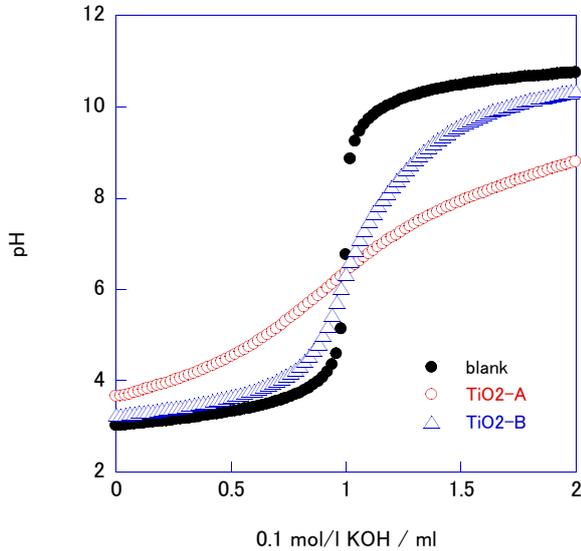


図2. 電位差滴定曲線

きいことより表面官能基の量的な違いに起因すると考えられる。

また、図3の酸化チタンCと酸化チタンDでは等酸点が大きく異なっている。このことは、それぞれの粉体の表面官能基の酸性的性質が、等pHの環境において大きく異なっていることを示している。これらの結果は、これら4種類の酸化チタンを電極として用いた際の電極特性を考察するのに大変有用であることがわかる。

次に、電位差滴定法を、類似した結晶構造を持

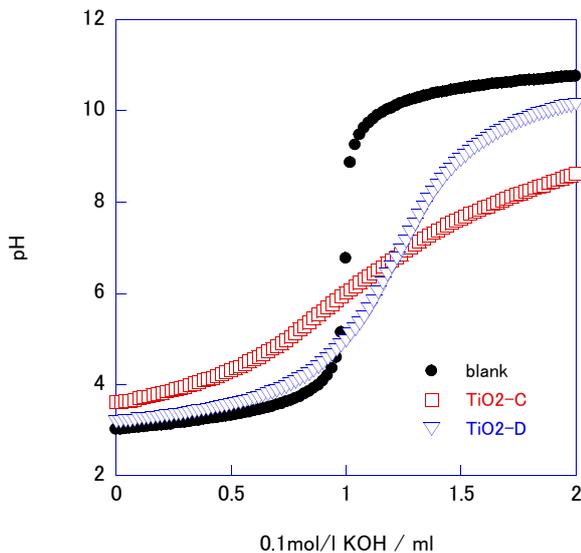


図3. 電位差滴定曲線

つ2種類の酸化鉄の評価に用いた結果を図4に示す。酸化鉄での滴定の場合、酸性側pHで溶解することが考えられるため、アルカリ性側からの滴定を行った。このため、溶存二酸化炭素の影響がブランク曲線に変曲点が2点の曲線として現れている。酸化鉄A、酸化鉄Bは結晶構造的には近い材料であるにもかかわらず、その酸・塩基的挙動は両者で大きく異なっており、酸化鉄AはpH 6付近で酸・塩基的な挙動が変化し、塩基的な挙動が発現するのに対し、酸化鉄BではpH 3.5付近まで酸・塩基的挙動が変わらないことがわかった。このことからこれらの材料のpH 6付近での電荷特性に大きな影響を及ぼすと考えられる。

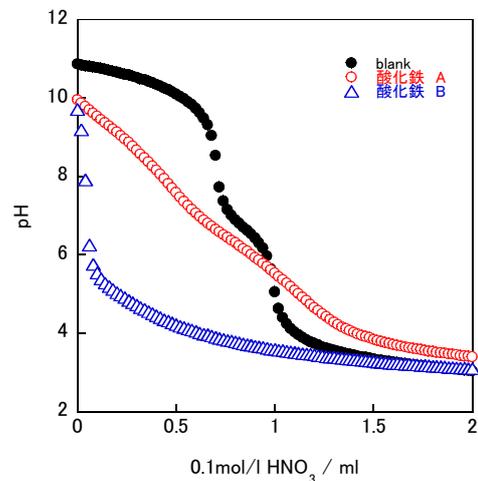


図4. 電位差滴定曲線

実際にはこれら粉体が関与する酸・塩基反応に加えて、粉体に存在する可溶性の不純物に起因する界面での酸・塩基的挙動、酸・塩基反応に起因する酸化物の溶解反応、金属酸化物中の陽イオンと溶液中のH<sup>+</sup>のイオン交換反応も考えなければならぬため、さらなる検証が望まれる。

#### 4 まとめ

電位差滴定の結果は、他の評価方法で評価できない材料の界面特性について考察する事に役立つだけでなく、色素増感太陽電池の電極の特性に大きく影響を及ぼす酸化チタンの分散性を制御するのに有効であることがわかった。

#### 参考文献

- 1) 虫明克彦, 他: 生産研究 (東京大学), 29, (1), 2 (1977).
- 2) 平井竹次, 他: 化学総説7, 学会出版, p111, (1975).
- 3) 児子英之, 他: 日本接着学会誌, 39, (7), 248 (2003).