

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 電気化学法ではかる

March 1994 ■ No.8

電位差滴定法による粉体の特性評価

Evaluation of Characteristic of Powder by
Potentiometric Titration Method

田里伊佐雄

Isao TARI

(Pages4-9)

株式会社 堀場製作所

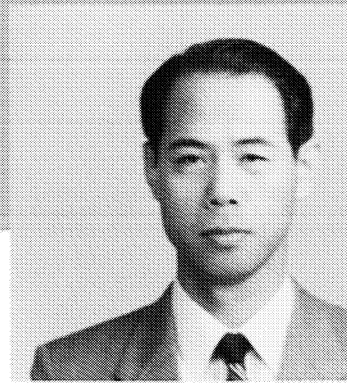
1. はじめに

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。例として、乾電池の正極材料(正極活物質)に用いられている粉体である電解二酸化マンガンを取り上げてみても、鉱物として産出する二酸化マンガンや電気分解で製造する二酸化マンガン(電解二酸化マンガン)や化学的方法で製造する二酸化マンガンなどがあり、これらを活物質として用いると、電池性能に優劣があることがよく知られている。すなわち、電池用二酸化マンガンの特性評価は、電池を作製して電気化学的に特性を調べるのがもっとも確かな方法である。しかし、一步踏み込んで「なぜ特性が異なるのか」、「どのような二酸化マンガンが電池活物質として優れているのか」などを明らかにしようとする、放電実験に加えて種々の実験が必要となり、多くの研究者によって、多くの研究がなされてきた。主だったものでも結晶構造、比表面積、イオン交換挙動、酸・塩基的性質、不純物などが調べられてきた。しかし、これらの研究成果と二酸化マンガンの電気化学特性との関係で不明な点が多く、それらについて第214回電池技術委員会で討論がなされ、電池技術委員会資料58-7に「二酸化マンガンに関するQ&A」としてまとめられている。内容を熟読し、二酸化マンガンの特性は界面化学と電気化学の両方の見方を合体した方法論に基づいて調べる必要があるという思いを一層強くした。電位差滴定法(pH滴定法)で電解二酸化マンガン(二酸化マンガン国際共通試料No.1とNo.9)の性質を調べているとき、偶然電解液に KNO_3 溶液と LiNO_3 溶液(溶液の初期pHを硝酸で3に調整)を用いて得た滴定曲線が大きく異なることを見つけたが、当初その理由を説明できなかった。電解二酸化マンガンの放電特性について種々報告されていることを念頭に置き、種々考察し、滴定曲線に電解二酸化マンガンの特性が特徴的に反映されていることを見出した¹⁻⁴⁾。電位差滴定で電解二酸化マンガン粉体の特性の評価ができるという確信を得てからは、二酸化マンガン以外の粉体の特性評価にまで枠を広げ、さらに金属酸化物-水溶液界面の有力な研究方法として電位差滴定を位置付ける試みをしている。

2. 粉体が存在する溶液系での電位差滴定

電位差滴定としてはセンサに応答する化学種をビュレットから滴下して行うものを対象とする。センサとしてはイオン電極として市販されているものを使用することができる。センサの数に見合う電位差滴定が可能であるが、ここではpH応答ガラス電極を用いる滴定(pH滴定)に絞って話を進める。

粉体には無機系、有機系のものがある。これらの粉体を水溶液あるいは非水溶液



岡山大学教授

田里 伊佐雄

Isao Tari, Dr.Eng.

工学博士(京都大学)

<略歴>

1960年：神戸大学工学部卒業

1965年：京都大学大学院博士課程修了

1965年：京都大学工学部助手

1969年：岡山大学助教授

1984年：岡山大学教授

<研究業績>

電気化学協会佐野進歩賞受賞(1969年)

に分散して滴定を行うことができるが^{5,6)}、ここでは簡単のため、水に難溶性の金属酸化物粉と水溶液の系を取り上げる。金属酸化物には電気絶縁性のものや導電性のものがあり、一般に多結晶で不純物があり、複合酸化物と言われるものもある。一方、水溶液にも種々の電解質溶液と非電解質溶液がある。濃度や温度まで考慮すると、粉体と溶液の組み合わせは膨大になる。しかし、粉体の使用目的や使用条件などを考慮すると、採用すべき溶液や実験条件は絞られ、実験系の数は少なくなる。

3. pH滴定でどのような情報が得られるか

- (1) 金属酸化物の表面が一様(化学的および物理的性質に関して一様)であるか、一様でないかということに関する情報が得られる。これは大変重要な情報で、表面(界面という方が妥当である)が一様であるか、一様でないかで滴定実験の結果の考察の仕方が変わるし、粉体を用いた他の実験結果の考察の仕方まで影響されることがある。
- (2) pH滴定曲線に、水溶液中での金属イオンと配位子(キレート試薬を含む)との反応性(錯体の安定度)が反映されるということはよく知られている。従来、金属酸化物にイオンが吸着するとして扱われてきた現象を、粉体表面(表面水酸基)が配位子として作用して金属イオンに配位すると見なすと、滴定曲線に粉体表面の性質が反映されると考えられる。即ち、界面での化学種の存在状態を錯体の配位子に注目し、吸着というより錯体の安定度という観点から界面を見ることができ、このような考察に滴定曲線が役立つ。
- (3) 界面で化学反応が起き、化合物が生成すると、構造変化が起き、その結果界面の状態は大きく変化する。そのことに関する情報が滴定曲線に反映される。
- (4) 多孔性粉体の孔に関する情報を入手できる。(測定例5.1の所で具体的に述べる。) 滴定曲線から読み取れる情報をより豊にするために、他の機器分析法を併用する必要がある。この逆も当然考えられる。筆者の経験内ではあるが、界面、表面に関する研究に電位差滴定法を導入すると、実験結果の考察が容易になる場合が多い。

4. 金属酸化物の酸・塩基的挙動とpH滴定

酸・塩基の定義は、ブレンステッドとローリィによると、 H^+ 供与体が酸で、 H^+ 受容体が塩基であり、ルイスによると、孤立電子対の受容体が酸で、孤立電子対の供与体が塩基である。pH滴定の対象になるのは前者の定義による酸・塩基であり、例と

して塩酸や水酸化ナトリウムを上げることができる。一方、金属酸化物粉体の酸・塩基的性質は以下のように考えられる。酸化物が塩基として挙動するのは、表面水酸基が溶液中の H^+ と結合する(その結果酸化物は正に帯電する)と考え、酸として挙動するのは、酸化物表面の水酸基が溶液中の塩基 OH^- と反応し水酸基から H^+ が溶液側へ放出される(その結果酸化物は負に帯電する)と考えている。酸化物が酸的挙動するpH域と塩基的挙動するpH域の境のpH(溶液pH)値を電荷零点⁷⁾あるいは等酸点⁸⁾といい、金属酸化物の酸・塩基的性質を表す特性値と見なされている。

pHメータを用いて粉体が存在しない溶液で滴定を行い、横軸にビュレットからの酸あるいは塩基の滴下量を取り、縦軸に溶液pHをとってグラフを書くと、滴定曲線が得られる。次に溶液に金属酸化物(あるいは水酸化物)粉体を存在させて滴定を行う。得られた滴定曲線を比較すると、粉体が酸・塩基反応に関与することが一目瞭然である。粉体が関与する酸・塩基反応には、上述の酸化物表面の水酸基に由来する酸・塩基反応に加えて、a)粉体に存在する可溶性不純物(例えば、塩)に起因する界面での酸・塩基的挙動、b)酸・塩基反応に起因する酸化物の溶解反応、c)金属酸化物中の陽イオンと溶液中の H^+ のイオン交換反応も考えなければならない。これらa)~c)の反応が起きたか否かは結果を考察する上で大変重要であるので、適切な実験で確認しなければならない。

5. 測定例

5.1 pH滴定による二酸化マンガンの特性評価

図1に示すような滴定セルを用い、セルに水溶液を、例えば100ml入れ、マイクロビュレットを用いて温度一定で滴定を行う。セルの底が漏斗のような形をしているのは、マグネティックスターラーでは攪拌しにくいような、粒径が大きく、沈みやすい粉では、窒素雰囲気にするために導入する窒素ガスで粉を攪拌し、粉が沈んでも斜面をずり落ち、再び窒素ガスで溶液中に吹き上げられるようにするためである。溶液の初期pHが酸性側に調整されている場合には塩基の所定量を滴下し、窒素ガスで所定時間(この時間が結果に関係する)攪拌し、pHメータでpH値を読む。この操作を繰り返す³⁾。通常使用する電解質は1価-1価のものであり、KCl, NaCl, KNO_3 , $NaNO_3$ などが多い。図2に二酸化マンガンを得られた結果を示す。二酸化マンガ人には、電解二酸化マンガンの一つである国際共通試料No.1(ICNo.1)と、化学的に合成した二酸化マンガンの一つである国際共通試料No.12(ICNo.12)を用いた。これらの二酸化マンガンは、表面の性質が一樣でなく、物理的および化学的特性についても不明な点が多く、その上製造工程から入ってくる可溶性不純物も含んでいる。

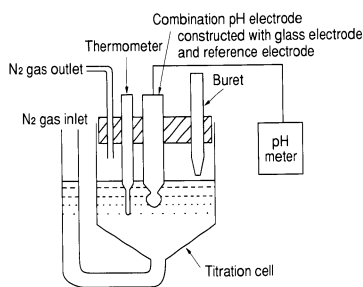


図1 電位差滴定装置の模式図
Schematic representation of titration apparatus

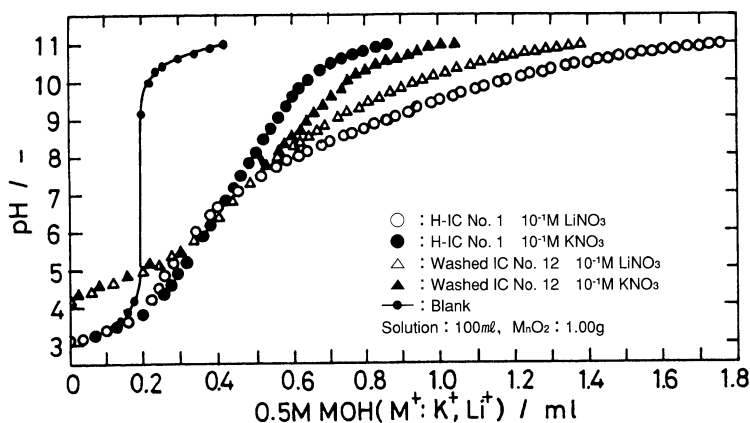


図2 電位差滴定曲線
Potentiometric titration curves

滴定に使う電解質は強電解質とし、滴定pH域が主に二酸化マンガが負に帯電する領域であることとイオンの大きさを考慮して、陽イオンにはイオンサイズの違う K^+ と Li^+ を選び、陰イオンには NO_3^- を選んだ。H-ICNo.1は酸処理、水洗、乾燥したICNo.1, washed ICNo.12は水洗、乾燥したICNo.12で、これらの処理は可溶性成分を除去するためのものである。滴定の間隔は5分間であり、滴定曲線を得るためには時間が掛かるので、自動滴定装置があると、便利である。

H-ICNo.1とwashed ICNo.12の滴定曲線を比較すると、a)ブランク滴定曲線との交点のpHから(H-ICNo.1で3付近, washed ICNo.12で5付近)ICNo.1の方が酸性的性質が強く、したがって大きな起電力を与える(100mV以上の差があると考えられる)⁹⁾, b) KNO_3 溶液での滴定曲線の比較からICNo.12の方がブランク滴定曲線からの離れ方(例えばpH10での離れ方)が大きく、したがって比表面積が大きい, c)同一二酸化マンガでの KNO_3 溶液と $LiNO_3$ 溶液での滴定曲線のpH10付近での離れ方から細孔に関する知見(ICNo.1の方が、イオン半径の小さい Li^+ が侵入できるが、イオン半径の大きい K^+ が侵入できない細孔を多く有している。このような孔が多数存在すると、放電性能が良いと考えられる)が得られることが分かる。さらにH-ICNo.1にはpH3から7の領域と7より高いpH域とで KNO_3 溶液での滴定曲線と $LiNO_3$ 溶液での滴定曲線のブランク滴定曲線に対する位置関係が異なる。このことはICNo.1には酸・塩基挙動の大きく異なる部分、即ち界面化学的に性質の大きく異なる部分が存在することも分かる。これらの結果は、ICNo.1とICNo.12を用いて作製したアルカリマンガ乾電池の放電特性の違い、即ち、ICNo.1の放電特性がICNo.12の特性より優れていることを考察するのに大変有用であることが明らかになっている。pH滴定の結果は、このように従来から行われて来た研究の成果をより深く考察することに役立つだけでなく、どのような特性を有する二酸化マンガが電池用正極活物質として優れているかを示唆するのに役立つ。図2の滴定曲線は一見複雑に見えるが、そこに二酸化マン

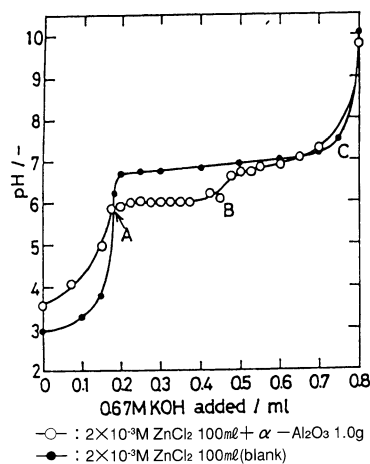


図3 電位差滴定曲線
Potentiometric titration curves

ガンの電池活物質としての性能を反映していると考えられる。

電解質濃度は $10^{-1}M$ であるが、もっと濃くしたり、あるいは薄くしたりすると、それに応じて滴定曲線はブランク滴定曲線から離れるように、あるいは近づくように移行するので、電解質濃度には粉体特性の評価に適したものを選ぶ必要がある。なお、粉が共存する場合の滴定曲線とブランク滴定曲線の交点のpHは濃度を変えてもほとんど変わらない。

5.2 2価陽イオン共存でのpH滴定

水溶液中の金属酸化物の特性評価を、2価陽イオンの沈澱反応を利用してpH滴定で行うことができる。2価イオンの水酸化物生成に酸化物がどのような関わりを持つかで滴定曲線が変化するので、滴定曲線の考察から酸化物表面を評価できる。2価イオンとして Zn^{2+} を取り上げて多くの実験をしてきた。高純度アルファ型アルミナを $ZnCl_2$ 溶液に分散し、バッチ法で一点一点求めた滴定曲線を図3に示す。比較のためにアルミナを共存させていない溶液についても滴定曲線(ブランク曲線)を求め、図3に示している。図中のAとBの間では滴定曲線は比較的平坦で、なおかつブランク曲線よりpHで0.8~1程低い方に移行している。平坦性は粉体の表面の一様性を反映しており、点AとBの長さは粉体の表面積に関係している。アルミナの代わりにICNo.1を用いて $Zn(NO_3)_2$ 溶液(Cl^- とICNo.1との反応を避けるため、陰イオンを変えた。)で滴定曲線を求めると、滴定曲線は図3のようにはならず、階段状になり、前節の測定例で述べたようにICNo.1の表面特性は一様でないこと、さらに各段のpH値と長さで特性を検討できることも分かる。粉体表面の一様性については1価の陽イオンの溶液を用いるよりも2価の陽イオンの溶液を用いる方がよい。図中の点Bを越えた所で滴定曲線がブランク曲線に急激に近付き、点C付近で水酸化亜鉛生成の反応は完了している。このような曲線の形は、アルミナ表面に水酸化亜鉛の一層がまず生成し、さらにその上に水酸化亜鉛が生成するのはブランク滴定曲線から判断して水酸化亜鉛の上に水酸化亜鉛が生成するのと同程度に起きにくい、即ち、下地のアルミナの影響が水酸化亜鉛の一層でかなり遮蔽されていると見なせる。 Zn^{2+} や水酸化亜鉛のこのような性質に注目すると、粉体表面の特性を滴定で調べられる。

酸化物複合化の例として湿式法フェライト生成反応や共沈反応をpH滴定で調べてみると、特性評価というより研究手法として有用であることが分かる。

6. おわりに

金属酸化物粉体と水溶液とが接すると、酸、塩基反応が起きるので、このことを利用すると、以下のような実験も可能である。即ち、中性付近のpHを有し、pH緩衝

作用の乏しい水溶液の所定量(例えば100ml)に難溶性金属酸化物粉を少しづつ添加すると、一般に溶液pHが変化し、あるpH値に段々近付く。これも一種の滴定と考えることができ、酸化物(表面)に関する情報が得られる。

粉体の特性を的確に評価するのは難しいが、実験結果が再現しないとか、仮に粉体を扱う工程でトラブルが発生したというような場合には、再現する粉体としない粉体、あるいは、トラブルが発生した粉体とそうでない粉体とで滴定を行い、滴定曲線を比較してみると、問題解決の糸口が見えてくることがある。もし問題が解決するようなら、次に研究手法として電位差滴定法を採用して頂きたい。

参考文献

- 1) 田里伊佐雄, 鈴木聖二, 平井竹次 “電解質水溶液中の電解二酸化マンガンの酸・塩基的性質Ⅰ: 国際共通試料No.9-硝酸カリウム溶液系” 電気化学, Vol.56, No.2, p.124-129(1988).
- 2) 田里伊佐雄, 中西隆史, 平井竹次 “電解質水溶液中の電解二酸化マンガンの酸・塩基的性質Ⅱ: 国際共通試料No.9-硝酸リチウム溶液系” 電気化学, Vol.56, No.10, p.886-891(1988).
- 3) 田里伊佐雄, 頭巾靖, 中原隆, 平井竹次 “電解質水溶液中の電解二酸化マンガンの酸・塩基的性質Ⅲ: 国際共通試料No.1-RNO₃(R⁺:Li⁺, K⁺)溶液系” 電気化学, Vol.57, No.7, p.707-711(1989).
- 4) 田里伊佐雄, 平井竹次 “アルカリ水溶液中での電解二酸化マンガンの放電特性へのアルカリ金属イオンの影響Ⅰ: 国際共通試料No.1-MOH(M⁺:Cs⁺, K⁺, Na⁺, Li⁺)溶液系” 電気化学, Vol.57, No.7, p.703-706(1989).
- 5) 小林敏勝, 筒井晃一, 池田承治 “両性アルキド樹脂の顔料分散性に対する酸・塩基相互作用の影響” 色材, Vol.61, No.12, p.692-698(1988).
- 6) 田里伊佐雄 “化学反応と分散” 顔料, Vol.37, No.1, p.2281-2288(1993).
- 7) 虫明克彦, 増子 昇 “酸化物-水系の等電点(iep)と零電荷点(pzc)” 生産研究(東京大学), Vol.29, No.1, p.2-7(1977).
- 8) 平井竹次, 田里伊佐雄 “分子レベルからみた界面の電気化学: 分散系の電気化学” 化学総説No.7, 学会出版センター(1975) p.111~132.
- 9) 田里伊佐雄, 平井竹次 “電解二酸化マンガンの等電点とその意義” 電気化学, Vol.52, No.8, p.498-502(1984).

Evaluation of Characteristics of Powder by Potentiometric Titration Method

This paper gives a brief outline on evaluation of characteristics of powder composed of metal oxide by analyzing titration curves obtained for aqueous suspensions containing the powder and electrolyte.

