非晶質カルコゲン化ヒ素の表面自由エネルギー

李 潔・小笠原敏文*・服部 信

(広島大学 工学部)
(* マツダ (株))

硫化ヒ素とセレン化ヒ素の非晶質粉体につき、水のほか数種の有機液体の接触角 θ を測定した。表面自由エネルギー（表面張力）を、分散力成分 γ^D と極性成分 γ^P に分け、界面張力に幾何平均近似を適用して、固体の表面張力を試算した。ただし、 $\cos \theta$ と $(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1}$ は直線関係になること（ γ_L は液体の表面張力）、 $\cos \theta = 1$ では γ^P が無視できること、 $\theta > 0^\circ$ のとき表面圧は無視できること、などを仮定した。As₂S₅ と As₂Se₃ では $\cos \theta$ vs. $(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1}$ プロットは γ_s^D だけを含む直線となり（ γ_s は固体の表面張力）、こう配から求めた γ_s^D はそれぞれ 34.4 mJ・m⁻² と 37.5 mJ・m⁻² である。As₂S₃ の場合は分散成分と極性成分 γ_s^P を含むこう配となり、 γ_s^D は 25 mJ・m⁻² である。 γ_s^P は 1~8 mJ・m⁻² の範囲となり、分散力成分よりかなり小さいと推定される。この結果より、これらのカルコゲン化物は低表面エネルギーであると考えられる。 (1985年2月25日受付)

Surface Free Energies of Amorphous Arsenic Chalcogenides

Jie LI, Toshibumi OGASAWARA* and Makoto HATTORI

(Faculty of Engineering, Hiroshima University)
(Saijo-cho, Higashi-Hiroshima-shi 724)
(* Mazda Motor Corporation)

Contact angle measurements have been carried out on powders of amorphous arsenic chalcogenides using water, formamide, ethylene glycol, 1, 3-butanediol and 1-nitropropane as wetting liquids. The dispersion and polar components of the surface free energy, γ_s^D and γ_s^P , have been calculated from the geometric mean equation. Three approximations have been made in the present approach: (1) The relation between $\cos \theta$ and $(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1}$ is linear (γ_L is the surface tension of the wetting liquid), (2) Near $\cos \theta = 1$ the polar contribution is negligible as compared to the dispersion contribution, (3) The surface pressure is not taken into account for the case of $\theta > 0^\circ$. The plots of $\cos \theta$ of As₂S₅ and As₂Se₃ against $(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1}$ lie on the straight lines which can be obtained in the case where only the dispersive interaction is present. The γ_s^D 's of As₂S₅ and As₂Se₃ obtained from the slopes of the lines were 34.4 and 37.5 mJ・m⁻², respectively. In the case of As₂S₃ both dispersion and polar components are considered to be present. The estimated γ_s^D was 25 mJ・m⁻², while γ_s^P varied from liquid to liquid and was in the range of about 1 to 8 mJ・m⁻². The present results are compared with those of organic polymers of low surface energies. [Received February 25, 1985]

Key-words: As-Chalcogenide, Contact angle, Surface tension, Surface free energy

1. 緒 言

固体材料を機能的に活用しようとするとき、その表面の性質を知ることは重要である。粉体の焼結現象はもちろん、吸着や表面が介在する化学反応に、表面状態が深い係わりをもつことはいうまでもない。酸化物表面は、セラミック材料や固体触媒の化学と関連して、これまでに広く研究対象とされてきた。しかし、近年新しいセラミック原料として注目されている炭化物や窒化物のよう

な非酸化物については、その表面性状に関する研究が極めて少ない。

表面では原子や分子をかこむ状況が、内部におけるものと大きく異なるため、表面あるいは界面は広義の構造欠陥である。内部に比べて常に過剰なエネルギーをもち、不安定であることが表面の活性の原因となる。表面積に比例して増減するこの過剰エネルギーが、表面エネルギーと呼ばれるものである。焼結や吸着の現象も、結果

的には表面エネルギー減少の方向への変化として、熱力学的な説明が与えられる。表面エネルギーは、単位面積だけ表面を増加させるのに必要なエネルギーとして定義できる。液体の場合は、分子の移動が容易なため、表面積を増加しても直ちに平衡状態に到達するため、表面エネルギー、あるいは表面張力の直接測定が容易である。固体の場合、原理的には結晶をへき開するときのエネルギーから、そのへき開面の表面エネルギーを直接求めることができる。しかし、原子やイオンの移動が液体のように容易ではなく、ひずみの残留等のためその値がどれだけ正しいかは問題が残る。

一方、間接的な方法として従来もっとも多く用いられているのは、表面張力の分っている液体との接触角を測定し、固液界面張力に近似を適用して固体の表面張力を算出するやり方である。極性が少なく低エネルギーの表面、例えばポリエチレンやテフロンのようなものの表面にこの方法を適用した例が多く、ある程度成功している。しかし、表面エネルギーが液体の表面張力をはるかに上回る固体では、接触角が0になってしまうので、この方法は使えないことになる。セラミック材料を対象とした報告が極めて少ない理由の一つである。

著者らは、炭化物、窒化物、硫化物等の非酸化物無機粉体の浸漬熱や接触角を測定し、表面性状を界面熱力学の立場から考察する一連の研究を行っている。炭化物としてSiC、窒化物としてSi₃N₄、硫化物として硫化ヒ素を取り挙げ、成果の一部を公表した^{1)~3)}。本研究はその一環として行ったものであり、疎水性で低エネルギーの表面をもつと思われるAs₂S₃、As₂S₅及びAs₂Se₃を対象とし、水及び数種の有機液体の接触角を測定し、表面エネルギーの分散力成分と極性成分の算出に対する、従来の接触角法の適用性を検討したものである。

2. 実 験

2.1 試料

As₂S₃及びAs₂S₅は沈澱法によって調製した。As₂Se₃はシリカガラスアンプル中にAsとSeの単体を割合封入し、揺動電気炉中で融解したのち室温まで急冷して得たガラスを粉砕して用いた。As₂S₃及びAs₂S₅は、それぞれAs^{III}O₃⁻及びAs^VO₄⁻イオンを含む酸性溶液に、H₂Sを通じて沈殿させた。As₂S₅の調整に際し、酸濃度が低すぎたり、H₂Sを流すときの冷却が穏やかすぎると、しばしばAs₂S₃とSに分解するので、この点に特に注意した。

以上の3試料は、いずれも非晶質の粉末X線回折図を与えた。調製操作は前報¹⁾に述べたとおりである。

接触角測定には水のほかにホルムアミド、エチレングリコール、1,3-ブタンジオール及び1-ニトロプロパンを用いた。有機液体は市販特級試薬を脱水して用いた。水

はイオン交換水を2回蒸留したものを用いた。

2.2 接触角測定

接触角は平滑な固体表面に液滴を形成し、拡大したプロファイル写真上で測るか、ゴニオメーター付きの望遠鏡で直接測定するのが普通である。しかし、著者は粉体としての表面性状を調べることを目的としているので、粉末法によって間接的に測定した。粉末法にも幾つかの方法があるが、ここでは粉体を充てんしたカラム中を液体が浸透する速度から求める方法を用いた。

下端に濾紙をはった内径の均一なガラス管に試料をつめ、鉛直に支持して下端を液面に接触させる。読み取り顕微鏡を用いて、浸透液前線の到達距離、 l 、を時間、 t 、の関数として測定する。 l^2 を t に対してプロットすると、原点を通る直線になる^{4),5)}。すなわち、次式が成り立つ。

$$l^2 = \gamma_L \cos \theta \, r t / 2 \eta \quad (1)$$

ここで γ_L は液体の表面張力、 θ は接触角、 r は粉体カラムに毛細管をたばねたモデルを適用したときの毛管の半径、 η は液体の粘性係数である。表面を完全にぬらす($\theta=0$)液体については、(1)式は

$$l^2 = \gamma'_L r t' / 2 \eta' \quad (2)$$

となる。 γ'_L 、 t' 、 η' はすべて $\theta=0$ の液体についての数値である。(1)式と(2)式から r を消去すると

$$\cos \theta = K \times (t'/t) \quad \text{ただし} \quad K = \gamma'_L \eta / \gamma_L \eta' \quad (3)$$

となる。したがって、 $\theta=0$ の液体と θ が未知の液体について浸透実験を行い、ある設定した l まで到達するのに要した時間 t' 及び t を測定すれば、(3)式によって θ を求めることができる。

本実験では、2 mlのメスピペット(内径約3 mmのもの)の中から、内径の均一なものを選び(水の重量から検定した)、試料粉体を充てんした。充てん密度ができるだけ等しくなるようにして、1種類の液体につき5本のカラムで測定して平均した。 $\theta=0$ の標準液にはトルエンや四塩化炭素がよく用いられる。本実験ではこの両者を用いた結果が、非常に近い結果となったので、平均したものを測定値とした。測定値のばらつきは10%以内であった。測定はすべて25°Cで行った。

3. 結果と考察

3.1 接触角

接触角 θ の測定値を表1に示す。As₂S₅とAs₂Se₃のカラムでは、水の浸透上昇は起こらなかった。すなわち $\theta > 90^\circ$ であることが分った。このような場合の便法として、水/アルコールの混合液の θ を測定し、水100%に外そうして求める方法が報告されている⁶⁾。ここでもそれにならって、メタノール/水混合液の θ を測定した。メタノールのモル分率 X_m に対する $\cos \theta$ の依存性は、図1から分るようにメタノールの低濃度域でよい直

Table 1. Observed contact angles

Liquid	Contact angles θ /deg		
	As ₂ S ₃	As ₂ S ₅	As ₂ Se ₃
Water	79	109	102
Formamide	71	85	73
Ethylene glycol	62	69	63
1,3-Butanediol	56	50	40
1-Nitropropane	39	38	30

Fig. 1. $\cos \theta$ of methanol-water solution on As₂S₅ and As₂Se₃. X_m =mol fraction of methanol

線性を示したので $X_m=0$ の外そう値を As₂S₅ 及び As₂Se₃ と水の接触角とした。

3.2 接触角と表面張力

平滑な固体面に接触角 θ で安定な液滴が形成されたとすると (図 2), つり合いの条件から

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \quad (4)$$

が成り立つ。ここで, γ_{sv} は固体/蒸気の界面張力で, γ_l は液体の表面張力である。固体面に蒸気が吸着すると, 固体の表面張力 γ_s は π_e (表面圧) だけ低下する。すなわち

$$\gamma_{sv} = \gamma_s - \pi_e \quad (5)$$

界面張力 γ_{sl} を直接測定することは困難なので, 界面で接している 2 相の表面張力で表そうとする近似が幾つか提出されている。そのうちでもっとも多く用いられているのは, 幾何平均近似である。表面張力は, 表面にある分子等が分子間等の凝集力で, 内部に引っ張られるこ

Fig. 2. Illustration of wetting ($\theta < 90^\circ$) liquid on a solid

とによって生ずると考えることができる。界面では相 1 の表面張力 γ_1 と相 2 の表面張力 γ_2 が働いているので, その合計が当然界面張力に寄与する。一方, 相 1 の分子と相 2 の分子の間には, 分散力そのほか引力が働いているので, その分を γ_1 と γ_2 から差し引かなければならない。この引力相互作用に基づく寄与が $(\gamma_1 \gamma_2)^{1/2}$ に等しい, とするのが幾何平均近似である⁷⁾。

すなわち, 相 1 と 2 の界面張力 γ_{12} を

$$\begin{aligned} \gamma_{12} &= \gamma_1 - (\gamma_1 \gamma_2)^{1/2} + \gamma_2 - (\gamma_1 \gamma_2)^{1/2} \\ &= \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1 \gamma_2)^{1/2} \end{aligned} \quad (6)$$

とする。この近似を用いると

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s \gamma_l)^{1/2} \quad (7)$$

と書くことができる。(5) 式, (7) 式を (4) 式に代入すると,

$$\cos \theta = -1 + 2(\gamma_s \gamma_l)^{1/2} \cdot \gamma_l^{-1} - \pi_e \cdot \gamma_l^{-1} \quad (8)$$

となる。表面張力は分散力による成分 γ^D と, 静電的相互作用や水素結合等の極性成分 γ^P からなるとし, 界面張力も同様と考えると, (8) 式は

$$\begin{aligned} \cos \theta &= -1 + 2(\gamma_s^D \gamma_l^D)^{1/2} \cdot \gamma_l^{-1} + 2(\gamma_s^P \gamma_l^P)^{1/2} \\ &\quad \cdot \gamma_l^{-1} - \pi_e \cdot \gamma_l^{-1} \end{aligned} \quad (9)$$

となる。ここで γ_s^D と γ_l^D はそれぞれ固体及び液体の表面張力の分散成分を, γ_s^P と γ_l^P は極性成分を表す。したがって, γ_l^D と γ_l^P が既知の液体を作業液体として固体の接触角を測定し, 更に π_e が分れば, (9) 式によって固体の表面張力を分散力成分と非分散力成分に分けて求めることができる。

3.3 As₂S₃, As₂S₅, As₂Se₃ の γ_s 試算

2 種類以上の液体の接触角から (9) 式によって固体の表面張力を求めるには, 作業液体の γ_l^D と γ_l^P の値のほかに π_e の値も関係する。ここで選んだ液体の表面張力としては, 表 2 に引用した値を用いた。 π_e については, $\theta > 0^\circ$ の場合はこれを無視できるとする近似⁷⁾を用いた。したがって (9) 式を

$$\cos \theta = -1 + 2(\gamma_s^D \gamma_l^D)^{1/2} \cdot \gamma_l^{-1} + 2(\gamma_s^P \gamma_l^P)^{1/2} \cdot \gamma_l^{-1} \quad (10)$$

とする。(10) 式に基づいて γ_s の試算を行った結果を以下に述べる。

3.3.1 As₂S₃

γ_s が分散力成分 γ_s^D だけを含むときは (10) 式は

$$\cos \theta = -1 + 2(\gamma_s^D \gamma_l^D)^{1/2} \cdot \gamma_l^{-1} \quad (11)$$

Table 2. Surface free energies of the wetting liquids¹⁾

Liquid	Surface free energy/mJ m ⁻²		
	γ_L	γ_L^D	γ_L^P
Water	72.0	23.2	48.8
Formamide	58.3	32.3	26.0
Ethylene glycol	48.9	33.4	15.5
1,3-Butanediol	39.1	32.5	6.6
1-Nitropropane ²⁾	30.2	21.0	9.2

Fig. 3. Plot of $\cos \theta$ vs. $(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1}$ for As_2S_3 . (a) and (b) : in the text

となるので, $\cos \theta$ を $(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1}$ に対してプロットすると, $2(\gamma_s^D)^{1/2}$ のこの配をもつ直線が得られ, このこの配から γ_s^D を求めることができる. As_2S_3 についてプロットすると, 図3の(a)で示す直線が得られる. 接触角が0すなわち $\cos \theta = 1$ の近くでは, 分散力成分 γ_s^D だけが相互作用に寄与しているとする Birdi ら¹⁰⁾の近似に従えば, 直線図3(a)が $\cos \theta = 1$ をよぎる点, つまり図3の破線との交点では, 分散力による寄与だけが働いていると考えることができる.

一方, (11) 式で $(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1} = 0$ のとき $\cos \theta$ の切片は -1 である. したがって, 図3の直線(b)は, 分散力成分 γ_s^D だけが働くときの相関性を表すことになる. 言い換えれば, 固体の表面張力が分散力による寄与だけである場合 ($\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P$ で $\gamma_s^P = 0$) は, $\cos \theta$ と $(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1}$ のプロットは図3(b)の上ののらなければならない. 図3のように θ の実測値によるプロット(a)が(b)と一致しないのは, $\gamma_s^P \neq 0$ の寄与が加わるためであると考えることができる. したがって, (10) 式から (11) 式を引いた

$$(\cos \theta_{DP} - \cos \theta_D) = 2(\gamma_s^P \gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1} \quad (12)$$

によって極性成分 γ_s^P を求めることができる. (12) 式で θ_{DP} は分散力成分と極性成分の両方が相互作用に寄与している場合を表し, θ_D は分散力成分だけが寄与している場合を表す.

図3の(a)は,

$$\theta_{DP} = 6.02(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1} - 0.23 \quad (13)$$

Fig. 4. Plot of $\cos \theta$ vs. $(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1}$ for As_2S_5 and As_2Se_3

で表されるので, $\cos \theta = 1$ のとき $(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1}$ は0.2となる. $(\cos \theta, (\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1})$ が $(1, 0.2)$ と $(-1, 0)$ を結ぶ直線図3(b)のこの配は10である. すなわち $2(\gamma_s^D)^{1/2} = 10$ であるから, $\gamma_s^D = 25 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ が得られる.

一方, ここで用いた作業液体について (12) 式で求めた $\gamma_s^P / \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ は, それぞれ 7.8 (水), 4.6 (ホルムアミド), 3.8 (エチレングリコール), 1.0 (1,3-ブタンジオール) 及び 2.1 (1-ニトロプロパン) であった. 液体によってかなり異なるが, いずれにしても γ_s^P に比較してかなり小さいことは推定できる. $\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P$ から, 接触角から求めた As_2S_3 の γ_s は $26 \sim 33 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度ということになる.

3.3.2 As_2S_5 及び As_2Se_3

As_2S_3 と同様に $\cos \theta$ を $(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1}$ に対してプロットすると, 図4に示す直線となり, それぞれは

$$\text{As}_2\text{S}_5 : \cos \theta = 12.61(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1} - 1.15 \quad (14)$$

$$\text{As}_2\text{Se}_3 : \cos \theta = 12.01(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1} - 0.96 \quad (15)$$

にフィットする. $(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1} = 0$ での $\cos \theta$ の切片はどちらも -1 に近い. 3.2 節で述べた近似に従えば, 切片を -1 とすると As_2S_5 と As_2Se_3 の表面張力は分散力成分だけを含むことになる.

(14), (15) 式の直線が $\cos \theta = 1$ を切る点は, $(\gamma_L^D)^{1/2} \cdot \gamma_L^{-1} = 0.17$ 及び 0.16 である. これらの点と $(-1, 0)$ を結ぶ直線のこの配が $2(\gamma_s^D)^{1/2}$ に等しいとして求めた γ_s^D の値は, それぞれ $34.4 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ (As_2S_5) 及び $37.5 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ (As_2Se_3) であった.

4. 結 論

水にぬれにくい性質等から、低エネルギー表面をもつと推測される硫化ヒ素及びセレン化ヒ素粉体について、水及び4種の有機液体の接触角を測定した。界面張力に幾何平均近似を用いて、これら固体の表面張力を求めた結果、いずれも $30 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 前後で、低表面エネルギーの有機高分子に近い値であった。

As_2S_5 と As_2Se_3 は水の接触角が 90° より大きく、また本研究で用いた近似では分散力成分のみを含むとみなすことができる。一方、 As_2S_3 の表面張力には極性成分が含まれるが、分散力成分に比較してかなり小さいと推定される。

以上の結果は、粉体カラム浸透法によって測定される接触角の精度、表面圧無視の妥当性等の吟味を加えたうえで、今後更に検討すべき余地を残している。

謝 辞 本研究の一部は文部省科学研究費補助金（課題番号：58208025）によったことを付記し、謝意を表する。

文 献

- 1) M. Hattori and T. Ogasawara, *Thermochim. Acta*, **63**, 51-58 (1983).
- 2) J. Li and M. Hattori, *ibid.*, **88**, 267-72 (1985).
- 3) M. Hattori T. Ogasawara, and J. Li, *J. Colloid Interf. Sci.*, in press.
- 4) P. M. Heertjes and N. F. Kossen, *Powder Techn.*, **1**, 33-42 (1967).
- 5) M. L. Studebaker and C. W. Snow, *J. Phys. Chem.*, **59**, 973-76 (1955).
- 6) D. T. Hansford, D. J. W. Grant and J. M. Newton, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*, **76**, 2417-31 (1980).
- 7) F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, **56**40-52 (1964).
- 8) G. Zografi and S. Tam., *J. Pharm. Soc.*, **65**, 1146-49 (1976).
- 9) J. Panzer, *J. Colloid Interf. Sci.*, **44**, 142-61 (1973).
- 10) K. S. Birdi and J. Jeppesen, *Colloid Polym. Sci.*, **256**, 261-65 (1978).
- 11) H. J. Busscher and J. Arends, *J. Colloid Interf. Sci.*, **81**, 75-79 (1981).