超微粒子酸化物粉体/水系の冷却 DSC 分析

中村雅彦・上松秀樹・塩見治久

京都工芸繊維大学工学部物質工学科, 606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

Cooling DSC Analysis on the Samples of the Water/Ultrafine Oxide Powder

Masahiko NAKAMURA, Hideki UEMATSU and Haruhisa SHIOMI

Department of Chemistry and Materials Technology, Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606

The thermodynamic stabilities (i.e., bound strength from the solid surface) of water on the surface of three kinds (alumina, silica and titania) of ultrafine oxide particles were evaluated using the cooling DSC by changing the statistical thickness of water layers t and the crystalline state through heat treatment at high temperature. The water layers on the surface of amorphous particles showed two exothermic peaks on the thermograms. Judging from the relation of peaks and t , one peak P_L at lower temperature resulted from the structural change of the most stable water layer on the surface. Another peak P_H at higher temperature resulted from freezing of quasi-stable water layers, stabilities of which decrease with the distance from the surface of particles towards the bulk state of water. The water layers on the surface of the particles crystallized by heat treatment showed only P_H without peak of P_L . The difference in enthalpy changes Ht on the P_H of the surface water between amorphous and crystalline states of the particles was the most remarkable in silica powder among three kinds of ultrafine powders used in the present experiment.

[Received July 17, 1997; Accepted October 3, 1997]

Key-words: Cooling DSC, Surface water, Freezing enthalpy, Crystallization, Amorphous, Ultrafine oxide powder, Bound water

1. 緒 言

酸化物固体表面近傍の水は、表面水酸基や表面露出元素種と水素結合を形成して熱力学的に安定した状態で水膜を形成する。特に水分子は極性が強く表面との相互作用のために強固に束縛され“異常水”あるいは“束縛水”などと呼ばれている¹⁾。著者らは結晶性酸化物粉体を用いて、固体表面水の安定化(束縛性)は表面を構成する陽イオン及び酸素とのイオン結合性の強さ²⁾や表面の親水性³⁾に支配されることを明らかにした。

本研究では出発試料に超微粒子粉体を用いて非晶質粉体/水系の粒子表面水の熱力学安定性が、粉体の非晶質状態が結晶質状態へ変化した場合にどのように変化するかを検討することを目的とした。研究手段には著者らが従来^{1)~8)}より一貫して採用している熱的方法、すなわち、示差走査熱量計(DSC)分析法を用いた。特に、過冷却や凝固点降下などの熱的非平衡状態下での相変化現象、例えば“凍結”のような統計的現象をとらえることのできる冷却法を採用した。

2. 実 験

2.1 粉体試料調製と評価

実験には表1に示すように、化学組成の異なる三種類の市販超微粒子粉体を用いた。非晶質超微粒子粉体の結晶性を変化させる場合には電気炉にて大気中で表2に示した条件で加熱した。加熱温度は予備的に各種温度で1h保持加熱して粉末回折X線分析で明確な結晶性回折ピークが出現する最低温度とした。水はイオン交換水(電気伝導度=0.1 μ S)を煮沸蒸留したものを用いた。

2.2 冷却 DSC 分析

分析には熱量補償型DSC(理学電機製, DSC-10D型)を用い、粉体試料は105°Cで24h乾燥、室温に冷却後実験に供した。乾燥試料をDSC測定用の重量既知の密封型アルミニウム製セル(直径4mm, 深さ2mm)に入れ精秤後、マイクロシリンジで粉体を水で湿潤させ25.0 $\pm$ 0.1°Cの恒温槽内で重量変

化をモニターし希望する含水率になった時点でアルミニウムのふたを圧着密封して水分量が既知の試料を調製した。標準試料は測定試料と同種の乾燥粉体を用い、測定温度域は室温から液体窒素温度までとし、冷却速度は7°C/minとした。

装置定数は蒸留水をアルミニウム容器内に精秤採取し密封後、冷却相変化時の単位水分当たりの発熱エンタルピーと同温度での氷点降下自由水の相変化理論発熱エンタルピー⁹⁾との比の値として決定した。

吸着水膜厚さは、DSC測定用のアルミニウム容器内に封入した水の総重量 W 、粉体の総重量 w 、比表面積 S_w を基に、水の密度を ρ 及び水1分子層の厚さを δ として、(1)式で求まる統計的平均分子層厚さ(t , 単位は分子層)¹⁰⁾で表現した。

Table 1. Characteristics of the Starting Amorphous Ultrafine Oxide Powders

Sample symbol	Chem. comp.	Purity (mass%)	Sw*1 (m ² /g)	Synthesis process	D*2 (nm)	Cryst. state*3
UF-S	SiO ₂	> 99.9	319	F.H*4	9	Amorp.
UF-T	TiO ₂	~ 90	91	H.A*5	20	Amorp.
UF-A	Al ₂ O ₃	> 99.6	87	F.H*4	18	Amorp.

*1: Specific surface area by BET method, *2: Primary particle diameter observed by SEM, *3: Confirmed by XRD,

*4: Flame hydrolysis, *5: Hydrolysis of alkoxide

Table 2. Characteristics of the Oxide Powders Crystallized by Heating

Sample symbol	Chem. comp.	Heat temper. & hold (°C, hr)	Sw*1 (m ² /g)	Cryst. state*2
UF-S'	SiO ₂	1400, 1	7	α -Cristobalite
UF-T'	TiO ₂	500, 1	91	Anatase
UF-A'	Al ₂ O ₃	1300, 1	14	α -Alumina

*1: Specific surface area by BET method after heat treatment,

*2: Confirmed by XRD after heat treatment

$$t = W/w \cdot S_w \cdot \rho \cdot \delta \quad (1)$$

ここで、 $\delta = 0.31 \text{ nm}$ 及び $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ を用いた。

3. 結果と考察

表1に示した三種類の酸化超微粒子粉体/水系を冷却していくと、いずれの試料も、例えば t に換算して数十分子層程度の多量の水分が系内にある場合、超微粒子シリカ (UF-S) の場合を例示すると図1(a)のように発熱ピークが高温側 P_H と低温側 P_L の二種の温度領域に分かれて DSC チャート上に出現する。形状が非対称の P_H は水分の減少とともにピーク面積を減少させながら相変化開始温度 Tr は低温側へ移行し、ピークの形状は P_L と同様な左右対称型へと徐々に変化する。他方、ピーク形状が左右対称の P_L は、超微粒子シリカ (UF-S) では比較的低感度 (例えば、25 cm 幅記録紙の全幅に対する出力感度 $R = 20 \text{ mJ/FS}$) でも明白に検出できるが、超微粒子アルミナ (UF-A) 及び超微粒子チタニア (UF-T) では $R = 4 \text{ mJ/FS}$ 程度の高感度でも P_L のピーク強度は弱い。しかし、UF-S でも極めて低水分量 ($t \leq 1$ 分子層) では P_L のピークは検出されず、最大でも $t \sim 2$ 分子層に相当する一定ピーク面積 Ht がほぼ一定温度 ($Tr \sim -45^\circ\text{C}$) から出現する。他方、 $t \sim 2$ 分子層に相当する水分量で P_H が現れない試料でも P_L のみが現れることより、 P_L は粒子表面で極めて安定した状態で存在する水が冷却とともに更に安定な組織に移行する際に放出するエンタルピーと考えられる。

前述の P_H は、(i) 系内水分の減少とともに Ht が減少すること、(ii) 多量の水分系ではピーク形状が明確に左右非対称である、などの事実よりバルク水の相変化 (凍結) に対応と考えられる。したがって、 P_H は上記の P_L を示す安定水膜に隣接してバルク状態水に向かって外表面へ形成される準安定水膜

層の凍結に由来するものと考えられる。

アモルファス試料 (表1) を加熱処理して結晶化 (表2) させると、例えば加熱 (UF-S') の場合を参考に示すと、図1(b)のように P_L は出現せず単一ピーク P_H しか検出されない。表1及び表2に示した六種類の試料粉体/水系の冷却 DSC 分析結果を Tr 及び Ht の t 依存性として図2にまとめて示す。 P_L ピークは $t \geq 1$ 分子層では t の大小にかかわらずほぼ一定の Tr 及び Ht を与えるので図2には P_L ピークは除き P_H ピークのみをプロットの対象とした。また、 P_H ピークは t の減少とともに P_L ピークに接近し重畳するので、この場合は P_H と P_L の両ピーク合算面積から P_L ピーク平均面積を差し引いて P_H 単独のピーク Ht を求めた。

図2から明らかなように、すべての粉体/水系で水分量が増加すると Tr 及び Ht ともに増大し Ht はバルク水の値へと漸近していく。すなわち超微粒子の表面水も結晶性酸化粒子表面の水²⁾と同様に粒子表面に近い程固体表面から強固に束縛を受けて極めて安定した状態で存在することが分かる。更に、アルミナではアモルファス状態と結晶状態との差異は見られないがシリカとチタニアではアモルファス状態よりも結晶化した粒子の表面水の方がバルク状態に近く粒子表面からの束縛性は低下している。特にシリカ試料の場合に粒子の結晶化による表面水の束縛性の低下 (安定化の喪失) は顕著である。著者らは先に結晶性シリカを乾式粉碎して非晶質化の程度を高めると表面水の安定化は喪失し Ht はバルク水の値へと漸近していくことを明らかにした³⁾。図2(b)の結果は前述の結晶性シリカ粉碎粉/水系の場合と一見矛盾するように見えるが以下のように解釈される。

結晶性シリカ粉碎粉の場合、粉碎の進行とともに表面水酸基の脱水縮合によるシロキサン結合の増加により水に対する浸漬熱は低下し粉体の親水性が失われて行く³⁾。他方、本実験で用いた市販超微粒子シリカ粉の表面孤立水酸基密度 σ は約 1.2 個/ nm^2 であるが 1100°C の加熱により約 0.3 個/ nm^2 程度に減少する報告¹¹⁾から判断すると、本実験では 1400°C の高温加熱を行っており前述の $\sigma = \text{約} 0.3$ 個/ nm^2 以下に減少していると考えられる。すなわち、結晶性シリカ及び超微粒子シリカのいずれの場合も粒子表面の親水性の低下が原因して表面水への束縛性の低下をもたらすものと考えられる。チタニア及びアルミナに関する表面親水性の資料がないのでシリカの場合のような定量的な解釈は現段階ではできないが、各種結晶性粉体/水系の比較実験²⁾で以下の事実を発見した。すなわち、酸化物を構成する陽イオン (M) と酸素イオン (O) との電気陰性度の差から求めた M-O 結合のイオン性 ψ の増大序列と表面水の Ht の減少序列との対応関係が存在する。換言すると、 ψ が低いほどその酸化物表面から水が束縛される程度は大きく熱力学的な安定性は高まることを意味している。表面化学的観点からは、特に高温での熱処理を受けていない酸化物表面にはバルク結合 (M-O-M) の切断露出結合 (M-O⁻) や水酸基 (M-OH) が局在すると考えられている¹²⁾。したがって、水中では前述の露出結合や表面水酸基をアンカー点として極性水分子が水素結合して表面水膜が形成される。M-O あるいは M-OH 結合部分のイオン性が弱いほど M-O あるいは M-OH 結合部分に隣接する水素結合が強固になり、結果的に表面水膜は極めて安定するものと考えられる。酸素と陽イオン結合のイオン性が最も弱いシリカに比較してチタニア及びアルミナはイオン結合性が強く従ってそれら粒子の表面水はシリカに比べて安定さは低い。したがって、加熱処理による表面水酸基密度の変化が生じてもシリカほどの顕著な表面水への束縛性の低下をもたらさな

Fig. 1. Example thermograms of cooling DSC on the samples of (a) the amorphous ultrafine silica powder/water and (b) the crystallized silica powder/water.

Fig. 2. Comparative plots of (Tr vs t) and (Ht vs t) on P_H peaks obtained from cooling DSC thermograms on the samples of various oxide powder/water.

いと考えられる。

4. 総 括

三種類（アルミナ、シリカ及びチタニア）のアモルファス超微粒子粉体とそれらを加熱処理して結晶化した粉体/水系を調製した。これら粒子表面水の熱力学安定性（すなわち、表面からの束縛の強さ）を、水分量（統計的水膜厚さ t として表現）を種々に変化させて冷却 DSC 法を用いた水のエンタルピー変化 Ht の測定から検討し以下の結論を得た。

(1) アモルファス超微粒子表面水は冷却 DSC 曲線上に二

本の発熱ピークをもたらす。低温側ピーク P_L は粒子表面で極めて安定した水膜の状態変化に起因し、高温側ピーク P_H は前述の安定水膜を覆ってバルク状態水に向かって外表面へ形成される準安定水膜の凍結に起因するものと考えられる。

(2) 加熱処理により粒子を結晶化させると冷却 DSC 曲線上から低温側ピーク P_L は消失し P_H ピークのみが現れる。アモルファス及び結晶状態が相違する粉体/水系の粒子表面近傍水の発熱エンタルピー変化 Ht は超微粒子シリカ粉末が最も顕著な差異を示す。

謝 辞 本研究は平成7~9年度文部省科学研究費補助金(試験研究B(1);研究課題番号 07555501;研究代表者 中村雅彦)を得て実施されたことを付記する。

文 献

- 1) F. Franks, "Water A Comprehensive Treatise," Vol. 7, Ed. by F. Franks, Plenum, New York (1982) Chap. 3, p. 220.
- 2) 中村雅彦, 上松秀樹, 瀬古亜紀子, 塩見治久, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 1141-45 (1997).
- 3) 中村雅彦, 上松秀樹, 塩見治久, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 103-05 (1998).
- 4) M. Nakamura, Y. Nabika and S. Okuda, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1567-70 (1985).
- 5) M. Nakamura, K. Takanashi, T. Makino and S. Okuda, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1116-19 (1987).
- 6) 中村雅彦, 山岡修司, *材料*, **39**, 764-69 (1990).
- 7) 中村雅彦, 阪根英勝, 辻井清司, *粉体工学会誌*, **30**, 843-49 (1993).
- 8) M. Nakamura, A Discussion on Frost Action from the Viewpoint of Porosity; Proc. of Int. Workshop on Mass-Energy Transfer and Deterioration of Building Components, —Models and Characterization of Transfer Properties—, Paris-CSTB Organized by BRI-Japan and CSTB-France (1995) pp. 114-34.
- 9) M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson and C. Eyraud, *Thermochim. Acta*, **21**, 59-88 (1977).
- 10) 中村雅彦, *粉体工学会誌*, **26**, 578-85 (1989).
- 11) E. Knözinger, P. Hoffmann and R. Echerhoff, *Microchim. Acta*, **2**, 27-32 (1988).
- 12) 金沢孝文, 近沢正敏, *表面*, **23**, 270-86 (1985).