固気界面現象と粉体特性

近 沢 正 敏*, 武 井 孝*
Masatoshi CHIKAZA WA, Takashi TAKEI

Key Words : Water Vapor Adsorption, Solid-Vapor Interface, Powder Characteristics, Surface Physical Property

1. はじめに

日常身近で起こる各種界面現象, たとえば粉体における付着・凝集, 潮解・固結, 溶解・析出, 触媒や吸着剤の活性変化, セメントや石膏の硬化, 金属における腐食, 高分子材料などにおける吸湿・膨潤, 電子材料における導電性変化, あるいは絶縁抵抗や耐電圧の低下, さらには固体材質の力学的強度や摩耗, 化学的耐久性の変化, 複合材料におけるなじみ, そして接着剤や塗膜の接着強度の変動等の様々な界面現象は, 吸着水分に大きく影響される。粉体を取り扱うとき, 特別な場合を除けば固気界面における主な問題は, 水蒸気と固体表面との相互作用であろう。また粉体現象に関して眺めた場合, 粉体の付着凝集, 流動性, 充填性の変動, 偏析, 閉塞, その他力学的特性変化等の解釈, そしてその利用や応用, あるいはそれが不都合である場合にはその発生防止の処置等をより有効に行うためにも固体表面と水蒸気との間の界面化学的解明は是非必要である。各種気体を用いての表面積測定, 表面の幾何学的構造評価は固気界面現象の一つの利用方法といえる。ここでは無機粉体を対象とし, 各種の粉体現象を左右する水蒸気の吸着状態, 吸着層の厚みとその物性変化および水蒸気吸着に付随して引き起こされる固体表面の各種物性変化について述べる。

2 吸着現象

一般に固体表面への気体分子の吸着現象は, 物理吸着と化学吸着とに分類される。前者は, 表面と吸着分

子との相互作用力が van der Waals 力に起因したもので, 固体表面と吸着質とのどのような組み合わせにおいても観測される力である。一方後者は化学結合の生成に基づく吸着で, 特定の組み合わせで始めて起こる。一般に物理吸着は化学吸着に比較して吸着熱は小さく, 吸着速度は速く, 吸着質の沸点以下の温度での吸着はかなり起こる。また吸着は可逆的である。物理吸着現象はしばしば BET 式で評価される場合が多いのでその式を用いて考えてみる。相対圧が低い領域での種々の圧における吸着量は, 固体表面と吸着質との間の相互作用力の大小の違い, すなわち BET 式中の C 値の差異により図 1 のように変化する。 C 値が小さくなり固体表面の吸着力が弱くなるにしたがって, 吸着量は, 同一相対圧で比較すると減少していることがわかる。また単分子層形成の終了点(B点)がはっきりしなくなる。固体表面が親水性で毛管凝縮が起こるような高圧領域まで考慮したモデル的水蒸気吸着等温線を考えると図 2 (a) のように示され, 疎水性表面に対しては, 図 2 (b) のようになる。

図 1 BET 式より予想される吸着等温線

昭和62年9月8日受付

第23回夏期シンポジウムにて発表(1987年7月, 函南)

* 東京都立大学工学部 (〒158 東京都世田谷区深沢2-1-1)

TEL 03-717-0111 内線 4647

図2 粉体表面への水蒸気モデル的吸着等温線

一方活性化吸着である化学吸着の場合、吸着熱は物理吸着に比較して大きく、吸着速度は遅い。また吸着は化学結合の形成が必須であるため、図3に示すように高温ほど起こり易いが、最適温度以上になると脱離反応が逆に優勢となるため見掛け吸着量は少なくなる。さらに化学吸着は固体表面と吸着質との間に化学結合の形成が不可欠になるゆえ、被覆率 θ (吸着量と単分子吸着量の比 V/V_m)は1以上になり得ない。また化学吸着は不可逆的現象である。

固体表面に水蒸気が吸着して引き起こされる様々な表面の物性変化は、固体の表面状態、すなわち表面の構成元素の種類やその配列、分布状態、結合の種類やその強度、さらに幾何学的表面構造などにより大きく影響される。またその物性変化は、水蒸気吸着における水分子の配向、吸着力の強さ、そして吸着量などにより左右されるところの吸着水の物性に強く依存する。ここでは共通因子としての水分子自体の物性について、また固体表面の概略についても述べる。水分子は大きな双極子能率をもち、プロトンドナーとプロトンアクセプターとしての性質を有し、正四面体配置の

三次元的水素結合が可能な点に最大の特徴がある。したがって固体表面と水分子との相互作用においては表面電場への双極子の配向、多分子層吸着においては、三次元水素結合の有無あるいはその強弱により吸着層の液体構造は構造形成的あるいは構造破壊的構造となる。固体表面や界面の性質はこのような吸着水膜の物性変化に大きく左右される。

一方固体表面は、内部とは異なり固体の連続構造がとぎれ、表面に存在するイオン、原子、分子の間の相互作用が不飽和な状態の配列となり、その分エネルギー状態は高い。この不飽和性が表面の吸着性、反応性等のいわゆる表面活性に密接に関係している。粉体では単位重量当たりの表面積が著しく大きくなる。たとえばシリカゲルや活性炭では比表面積が $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ になる場合もある。仮にそれらが球形粒子の集合体よりなっていると仮定すると粒子はおおよそ数 10 Å の直径と計算される。この場合粒子表面に存在する原子の割合は、全体の原子数の数 10% にも達する。したがって粉体が小さくなるにつれその表面特性を無視することができないことは明らかであろう。

ハロゲン化アルカリ結晶の(100)面では陰イオンが表面から露出し、陽イオンは逆に埋没し、電気二重層が形成され表面は安定化している¹²⁾。この時の両イオンの表面に対する垂直方向の変動距離の和は約 0.2 Å にも達し、このような格子位置の変化が起きている領域は約5~6分子層までおよぶとされている。金属Niでは二原子層までが変化領域といわれている²⁾。一方共有結合からなる SiO_2 では格子の乱れはさらに内部まで起こっており、摩砕するとそれは $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ まで達しているとの報告もある^{3~5)}。また表面にはステップ、キンク、エッジ、欠陥、転位などの表面不均質部分が存在し、種々の表面物性はそれらに密接に関

図3 物理吸着、化学吸着における吸着量と温度との関係

係している。さらにたとえば同一物質であっても結晶面が違えば表面飽和度も当然異なり表面エネルギーに差異が生じる。ハロゲン化アルカリについての例を表1に示す⁶⁻¹⁰⁾。

一般に大気中に金属酸化物を放置するとその表面には水酸基が形成されたり、物理吸着が起こる。表面水酸基は次のように酸化物表面に水蒸気が化学吸着することにより生じたものである。

表面水酸基は固体の表面物性、たとえば反応性、吸着性、導電性、誘電性に著しく大きな影響を与えるので、その表面濃度や化学的性質は重要である。通常表面水酸基の除去は加熱処理により行われる。またアルコール類¹¹⁾やシラン類^{12,13)}を用いて酸化物試料を処理することによっても表面水酸基をなくすことは可能でありこれらの処理法は粉体の表面改質に利用されている^{14,15)}。

図4にZnO、TiO₂(ルチル)粉体に対する水蒸気の化学吸着、物理吸着等温線を示す¹⁶⁾。これらの場合は吸着機構がわかっている典型的な例である。まず加熱により表面水酸基のない表面を作り、その表面に対する水蒸気の吸着を行う。この場合水蒸気の化学吸着と物理吸着が同時に起こる。その後室温で減圧脱気すると物理吸着した水分子のみが除去される。したがって第二回目の水蒸気吸着では物理吸着のみが起こっていることになる。ZnOの場合相対圧 $P/P_0 = 0.24$ 付近で階段状のステップが認められた。このような水蒸気吸着におけるステップはZnOのほかSnO₂¹⁷⁾、Cr₂O₃^{17,18)}の表面においても観察され、二次元凝縮に起因したものと解釈されている。またNaF^{19,20)}、NaCl^{20~22)}、NaBr²³⁾、KCl²⁴⁾の水蒸気吸着においても二次元凝縮

(a): TiO₂
○: 第1回目吸着(化学吸着量+物理吸着量)
●: 第2回目吸着(物理吸着量のみ)
(b): ZnO
○: 第1回目吸着(化学吸着量+物理吸着量)
●: 第2回目吸着(物理吸着量のみ)

図4 ZnOおよびTiO₂(ルチル)への水蒸気吸着等温線¹⁶⁾

は認められている。森本^{25,26)}らは、ZnO表面に対する水蒸気の化学吸着、物理吸着を詳細に検討し、ステップ発生のメカニズムを次のように結論している。結晶性の良い六角柱状のZnO試料において等温線に大きなステップが現れ、不均一表面では消失していることから、二次元凝縮の発生はZnO粉体表面の(10 $\bar{1}$ 0)面に閉じた構造の水素結合(Closed hydrogen bonding)が形成されたため表面の吸着活性が小さくなったことによると考えた。すなわち表面の酸素原子は内部原子と同じように正四面体配位を完成し、一方水素によって生じた水酸基のすべての水素原子は水素結合を形成している構造をとる。このとき表面水酸基は1個当たり3個の水素結合を形成していることになる(図5(b))²⁵⁾。この構造の傍証として微分化学吸着熱の測定結果がある(図5(a))²⁵⁾。微分化学吸着熱は水蒸気の化学吸着量とともに増大し、化学吸着の単分子層形成後急激に減少した。水素結合の形成による付加的熱量の増大は、OH $\cdots$ O型水素結合エネルギー21~25 kJ/molの約3倍となり上述したClosed hydrogen bondの結果を支持する値となった。一般に化学吸着量は物

表1 ハロゲン化アルカリの各種結晶面における表面エネルギー[erg/cm²](0 K計算値)¹⁰⁾

(hkl)	NaF	NaCl	NaBr	NaI	KF	KCl	KBr	KI	文献 No.
100	265	77	76	79	149	56	54	58	6
—	176	87	69	51	—	—	—	—	7
—	171	155	145	132	160	134	124	111	8
—	—	152	—	—	—	—	—	—	9
110	784	350	—	—	—	—	—	—	6
—	209	189	177	161	—	—	—	—	8
110	—	—	—	—	195	163	151	136	8
111	640.5	445.3	396.2	337.9	483.1	352.3	316.7	273.6	8

(a) 微分化学吸着熱
 —: ZnO 600°C 処理, ----: ZnO 700°C 処理
 ...: ZnO 900°C 処理, - · - ·: TiO₂(ルチル)
 (b) 水酸化された ZnO の (1010) 面
 ...: 水素結合を表す
 斜線部分は下の原子を示す。

図 5 ZnO 表面への水蒸気の化学吸着²⁵⁾

図 6 SiO₂ 表面上の水酸基のタイプ²⁷⁾

図 7 TiO₂ 表面上の水酸基のタイプ²⁸⁾

質によっても異なるし、また同一物質でも結晶面や表面の安定性が違えば当然異なる。一方物理吸着量は、化学吸着量、すなわち表面水酸基の濃度や質の違いに大きく左右される。たとえば SiO₂²⁷⁾、TiO₂²⁸⁾ の表面水酸基には図 6、7 に示すようなタイプが存在する。各々の表面水酸基の吸着活性および酸強度は当然異なっている。

3. 吸着水膜の物性

水蒸気吸着によって形成された水膜の物性はその厚みとともに変化し、またそれは当然固体表面の物性変化や、表面が関与する各種の界面現象に、すなわち粉体特性に密接に関係している。したがって水膜の物性に関する知見を整理しておくことはそれらを理解する上で必要であろう。固体表面上に吸着した水分子の状態や、厚みとともに変化する水膜の液体構造および物性に関する知見は、吸着層の相変化温度^{29, 30)}、比熱³¹⁾、表面張力の変動^{32, 33)}、あるいは IR^{27, 34~36)}、NMR^{39, 40)}、誘電率^{39, 40)}などの機器分析や物性測定からも調べる。

図 8 に α -Fe₂O₃ 粉体 ($S_{H_2O}/S_{N_2} = 0.50$, S_{H_2O} , S_{N_2} はそれぞれ H₂O, N₂ 吸着にもとづく表面積値) 表面上に物理吸着した多分子吸着層の相変化温度に与える吸着層の厚みの影響を示す⁴¹⁾。物理吸着量は BET 式の適用から求められた単分子吸着量 (V_m) を基準にしている。吸着量が約 $1.7V_m$ 以上の吸着量で相変化温度すなわち Clausius-Clapeyron プロットに接点が認められ、吸着熱も高温側と、低温側のそれぞれの直線の傾きから二通りの値が求められた。高温側の値は水蒸気の液化熱に、また低温側のそれは水の昇華熱に近い値を示した。このような吸着層の相変化はおよそ単分子以上の吸着層、すなわち吸着水分子同士が接触し合い二次元的集合状態となって始めて現われるものと考えられる。また相変化温度は $2V_m \sim 3V_m$ の間で -35°C から -20°C へ急上昇し、以後吸着量の増大につれゆるやかに 0°C に近づいた。

図 8 α -Fe₂O₃-H₂O 系における等量吸着熱および相変化温度⁴¹⁾

表2 多孔質ガラス表面上の吸着水の相変化温度⁴²⁾

処理温度 [°C]	表面水酸基量 [個 / 100 Å ²]	V_m における 被覆率 θ ($\theta = S_{H_2O} / S_{N_2}$)	相変化温度 [°C]		
			V_m	$2V_m$	$3V_m$
180	~ 5	0.70	-	-29	-25
800	~ 1	0.24	-33	-16	-11

S_{H_2O} , S_{N_2} : H_2O , N_2 吸着による表面積, H_2O , N_2 の分子断面積はそれぞれ $\sigma_{H_2O} = 10.5 \text{ Å}^2$, $\sigma_{N_2} = 16.2 \text{ Å}^2$
 V_m : BET プロットより求めた H_2O の単分子吸着量

吸着層の相変化温度は、吸着量ばかりでなく固体表面の状態にも左右される。その一例を表2に示す⁴²⁾。たとえば800°Cで脱気した多孔質ガラス表面には、水酸基は非常に少なく、freeタイプの水酸基がおおよそ1コ/100Å²存在する。このような水蒸気親和性の小さい表面の場合でも被覆率 $\theta = 0.24$ と少ない吸着量で相変化温度は認められた。したがって、この場合水蒸気は表面水酸基の周囲に島状に吸着していると判断される。一方表面水酸基の量も多く、水蒸気吸着熱も大きい180°C脱気多孔質ガラスの場合、相変化温度は同一吸着量と比較しても800°Cのそれより低かった。水分子が固体表面に強く吸着し束縛されている程相変化温度は低くなることがわかる。

4. 各種表面物性変化

4.1 固体表面の付着性

粉体の付着凝集は、粉碎、分級、混合、輸送、貯蔵などの種々の単位操作におけるトラブルの発生要因となったり、商品価値を著しく低下させる。一方集塵、造粒、薬剤の打錠、粉体の成形などは付着力の有効利用である。したがって粉体の付着性を任意にコントロールできればそれは工学的に非常に重要なことといえる。

粉体の付着凝集力として van der Waals 力、静電引力、吸着水膜の形成にもとづく付着力、固体橋による付着力等が主なものとして挙げられる。表3に等大球間に生じる各種の付着力を求める式を示す。

固気界面現象から眺めた場合重要な付着力は液体架橋に起因した付着力といえよう。しかし他の付着力においても固気界面現象、すなわち水蒸気吸着によって付着力は変動する。たとえば van der Waals 力に関しては、水蒸気の化学吸着により表面の組成は当然変わるし、表面エネルギーも当然変動するので、式中の Hamaker 定数は違った値となる。したがって付着力は変化するはずである。雲母の表面に脂肪酸を単分子層吸着させると van der Waals 力が約25%減少する

表3 等大球間における各種の付着力

力の種類	位置関係	計算式
van der Waals 力		$F = \frac{rH}{12a^2}$
静電引力		$F = \frac{4\pi r^4 \sigma^2}{\epsilon_0(a+2r)^2}$
液架橋力		$F = \pi R_1^2 r \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) + 2\pi R_2 r$

r : 球の半径, H : Hamaker 定数, σ : 表面電荷密度,
 a : 粒子間距離, ϵ_0 : 空気中の誘電率, R_1, R_2 : 凝縮液体の液面の曲率半径, 凹面は正, 凸面は負, 但し液体橋の接触角は0°とした, γ : 表面張力

とされている⁴³⁾。また静電引力による付着力の場合、その大きさは表面の帯電量に密接に関係している。一般に固体表面における帯電量は表面電導度に著しく左右される。それゆえ水蒸気吸着は、固体の表面電導度を大きく変動させるという点から非常に重要である。図9に水蒸気吸着量(湿度)による帯電量の変化を示す⁴⁴⁾。

一方固体橋の形成は、温度、圧力、水蒸気吸着、その他の各種の要因で起こる^{45, 46)}。しかし固気界面現象にかぎらず水蒸気吸着にもとづく固体橋形成、すなわち水溶性塩類の吸湿・固結が主なものといえる。以上液体架橋以外の要因による付着力においても水蒸気の吸着の影響が著しいことを指摘した。

次に液体架橋にもとづく付着力に関して若干述べる。粉体の接触点に形成された液体架橋にもとづく付着力は、凝縮液体を破壊するのに必要な力に等しく、それは凝縮液体の負圧と表面張力にもとづく力の和で表わされる。またそれぞれの力は凝縮液体の形状や破壊面の形状によって異なる。付着力に与える湿度の影響の一例を図10に示す⁴⁷⁾。また表3の式を利用して求め

図9 帯電量に及ぼす含水率の影響⁴⁴⁾

図10 ガラスビーズの付着力(引張り破断)

た付着力を表4に示す⁴⁸⁾。

通常観察される付着力は湿度の上昇にしたがい、いったん増大したのち減少する。一方同一球形粒子間の液体架橋力は表4のように凝縮液体量の増大につれ単調に減少する。この傾向は実験的にも確かめられている⁴⁹⁾。液体架橋にもとづく付着力のこのような不一致は粒子の形状効果や吸着水の物性変化によって説明されている^{33, 50)}。

4.2 導電性

付着力発生の一つの要因である帯電は表面の導電性と密接に関係する。水蒸気吸着にもとづく固体表面の導電性増大の要因として、表面イオンあるいは吸着イオンの吸着水膜への溶出、吸着水の解離によるイオンの生成、水の電子供与体としての働き等が考えられる。水溶性塩類の吸湿において、導電性は著しく変動すると同時に表面の幾何学的構造も溶解析出により変化する

るのでその解析は複雑といえる。図11に水不溶性物質であるシリカゲルの表面電導度を示す⁵¹⁾。表面電導度の対数と、水蒸気圧の対数との間にはほぼ直線的関係が成立している。また同一水蒸気圧下において導電性は表面水酸基量の増大とともに減少した(図12)⁵¹⁾。表面水酸基量が增大すると同一湿度で比較した場合水蒸気吸着量は増加する。したがってこれらの結果は次のように解釈される。表面水酸基量が增大すると水蒸気吸着量は増加し、それは導電性を増大させる。一方表面水酸基量が多いと吸着水分子は強固に配向吸着しているので分極しにくくなる。この点は逆に導電性を低下させる。このように表面水酸基の増加は二つの相反する作用を引き起こす。導電性に与える影響は水蒸気吸着量よりも吸着水膜の物性変化の寄与の方が多いため図12のような結果が得られたものと判断される。

4.3 誘電性

固体表面に化学的あるいは物理的に吸着した水分

図11 シリカゲルの表面導電性におよぼす水蒸気吸着量の影響

表4 半径100 μmの球状粒子間付着力に与える湿度の影響(25℃)⁴⁸⁾

平衡水蒸気圧 〔% rH〕	吸着層数 $n^a)$	吸着層の厚み $t_{ad}^b)$ 〔nm〕	Kelvin半径(R_k) ^{c)} 〔nm〕	液体橋の厚み $2R_p$ 〔nm〕	α 〔degree〕	負圧 F_c 〔N〕	表面張力 F_s 〔N〕	付着力 F 〔N〕
60	2.5	0.73	1.03	3.52	0.340	7.69×10^{-5}	2.7×10^{-7}	7.72×10^{-5}
70	2.9	0.84	1.47	4.62	0.389	7.06×10^{-5}	3.1×10^{-7}	7.09×10^{-5}
80	3.8	1.10	2.35	6.90	0.476	6.58×10^{-5}	3.7×10^{-7}	6.62×10^{-5}
90	6.0	1.74	4.98	13.44	0.664	6.03×10^{-5}	5.2×10^{-7}	6.08×10^{-5}
95	8.5	2.47	10.23	25.40	0.913	5.51×10^{-5}	7.2×10^{-7}	5.58×10^{-5}

a) ガラスビーズへのH₂O吸着等温線より算出, b) $t_{ad} = 0.29 \times n$, c) $\ln(P/P_0) = -(V\sigma \cos \theta / RT R_k)$ より算出, 後述の表面張力の変動は考慮しない

図12 シリカゲルの表面導電性におよぼす表面水酸基量の影響⁵²⁾

子により物質の誘電率は著しい変化を受ける。この変化は吸着状態、すなわち吸着力、吸着量、水分子の特殊な配列構造、あるいは吸着層の物性変化にもとづく導電性変化に起因したものと解釈されている。したがって水蒸気を吸着した粉体の誘電率を測定し、その温度や周波数、さらに吸着量依存性を検討することにより吸着水分子の吸着状態や吸着水膜の物性に関する知見が得られ、固体表面の誘電性変化のメカニズムを理解することができる。

一般に有極性分子の吸着の場合、定性的には第一分子層内の分子は固体表面に強固に吸着し、その上の第二分子層目の吸着は弱く分子の回転の自由度は大きい。そのため第二分子層の吸着分子の実効分極は増大するので誘電率は増加する。一方細孔をもつ吸着剤使用の場合はより複雑となる。

4.4 溶解、析出、表面積変化、固結

水溶性塩類の表面に水蒸気が吸着し水膜が形成されると水和イオンが生成される。このような水和イオンの生成は、表面不安定イオンの拡散を容易にする。水蒸気圧が上昇し表面上に飽和溶液膜が形成されると、マクロ規模の水和イオンが生成され表面積の減少、潮解、固結が引き起こされる。NaClの再結晶微粉体を一定水蒸気圧下に12時間放置しその後減圧脱気した場合の微粉体の表面積をN₂吸着により測定すると、相対圧約0.47まで表面積に変化は認められないが、それ以上になると表面積は急激に減少した(図13)⁵²⁾。NaClのCRH(臨界相対湿度) $P/P_0 = 0.75$ に比較して、非常に低水蒸気圧下で表面イオンの拡散が可能になっていることになる。同じような現象は、他のハロゲン化

図13 NaCl粉体の水蒸気吸着による表面積変化⁵²⁾

アルカリ(KBr, KI)においても認められている⁵³⁾。水分子の分子断面積として、液体密度より求めた10.5 Å²の値を用い、各々のハロゲン化アルカリに対する水蒸気吸着等温線より、表面積減少開始に必要な吸着水層の厚みを求めると1~1.3分子層となった。非常に少ない吸着水層で表面イオンの拡散が可能になる点は注意を要する。これらの現象はハロゲン化アルカリの再結晶試料で認められた現象で、表面のある程度安定な系である。それ故粉砕等で得た試料ではさらに低水蒸気圧下で、上記のような固結の最初期すなわちマイクロ規模の固結は起こりうる。

4.5 膨張、収縮、強度変化

粉体およびその成形体は、水蒸気を吸着するとその吸着量に応じて寸法変化する。このような現象については多孔質ガラス³⁰⁾、ポルトランドセメント⁵⁴⁾、Ca(OH)₂⁵⁵⁾、CaCO₃⁵⁶⁾、CaSO₄・1/2 H₂O⁵⁷⁾などの試料を用いて検討されている。吸湿による変形は成形体や物質の機械的強度を大きく左右する。またガラス等においては、水蒸気あるいは、液体の水がガラス表面にふれるとその強度は乾燥試料の場合に比べて減少する⁵⁸⁾。たとえば空気中で傷を作ったガラスを各種の雰囲気下で荷重を加えて放置すると割れの進行は、水中や空気中で起こるがスピンドル油中では進行しないことなどが報告されている⁵⁹⁾。

一方薬学的見地から眺めれば吸湿による成形体の寸法変化はコーティング錠や素錠のクラックの原因となるので重要な問題である。一般に低水蒸気圧下において、粉体の成形体は物理吸着した水蒸気の二次元圧により次式のように膨張する。

$$\Delta F = \left(\frac{1}{\lambda}\right) \left(\frac{\Delta l}{l}\right) = RT \int_0^P (S/P) dp \quad (2)$$

ここで ΔF : 自由エネルギー変化, S : 吸着量(gmol/cm²), P : 水蒸気圧, λ : 物質の弾性に関する定数, $\Delta l/l$: 長さの変化率, 水蒸気圧が増大し毛管凝縮が起こる領域になると、粉体粒子間隙に凝縮した液体の表面形状の差異によって大きさが異なるところの負圧や

表面張力による収縮力が加わるので膨張率に変化が生じる。一方吸着水を脱離させると成形体は収縮する。この収縮曲線は膨張曲線とは一致せずヒステリシスとなる場合が多い。

4.6 臨界表面張力の変化

固体表面に、種々の表面張力をもつ同一系列の液体をのせると色々な接触角を示す。一般に、液体の表面張力と接触角($\cos \theta$ とする)との間の関係は直線となる。この時、 $\cos \theta = 1$ に対する液体の張力を臨界表面張力 γ_c という。すなわち固体はその臨界張力より小さい表面張力をもつ液体ではぬれるということになる。この臨界表面張力 γ_c は、水蒸気雰囲気下すなわち固体表面に水蒸気が吸着することで変化する。その様子を図14に示す。水蒸気圧が高いほど γ_c は小さくなることわかる⁶⁰⁾。

図14 臨界表面張力 γ_c に与える水蒸気圧の影響⁶⁰⁾

4.7 反応性

金属酸化物は、しばしば顔料、触媒などに利用される。その場合固体表面の酸・塩基の性質が重要である。表面のこのような性質すなわち酸・塩基の強度、あるいは量的割合は、表面水酸基や吸着水分に密接に関係している。酸化物の表面水酸基は構成元素の電気陰性度の差異により解離のようすは異なるものの、次式のよう解離する。Mの電気陰性度が大きであるとOH結合

$$-M-OH \rightleftharpoons -M-O^- + H^+ \quad (3)$$

$$-M-OH \rightleftharpoons -M^+ + OH^- \quad (4)$$

の電子がM側に引き寄せられるのでOH基はプロトンを出し易くなり、したがってBrønsted酸点となる。一方Mの電気陰性度が小であるとき式(4)のようにOH⁻を放出し、金属原子自体がLewis酸としての働きを示す。しかしこれらの酸・塩基の性質は、反応する物質の酸・塩基の強さ、表面における結合のひずみ、環境の違いにより当然変化する。

水蒸気を吸着しているCaF₂を加熱していくと、表面は、加水分解されHFが脱離し、水酸化化される。さらに高温に処理するとこの水酸基は脱水され、酸化物表面となる⁶¹⁾。また300℃以上で加熱すると焼結による表面積減少が起こる⁶¹⁾。一方水溶性塩類の次式のような複分解反応は、物理吸着水の非局在的な単分子層が形成されて始めて起こり、吸着水がないと全く反応しなかった⁶²⁾。

以上粉体特性を左右する固気界面現象を概説した。

引用文献

- Verway, E. J. W. : *Rev. Trav. Chim.*, **65**, 521 (1946)
- Benson, G. C., P. I. Freeman and E. Dempsey : *J. Chem. Phys.*, **39**, 302 (1963)
- Rieck, G. D. and K. Koopmans : *Brit. J. Appl. Phys.*, **15**, 419 (1964)
- Dempster, P. B. and P. D. Ritchie : *Nature*, **169**, 538 (1952)
- Nagelschmidt, G. : *Nature*, **169**, 539 (1952)
- Lennard-Jones, J. E., and P. A. Taylor : *Proc. Roy. Soc., (London)*, **109A**, 476 (1925)
- Biemüller, J. : *Z. Physik*, **38**, 759 (1936)
- Schuttleworth, R. : *Physical Society Proceedings*, **A62**, 167 (1949)
- Fricke, R. : "Handbuch d. Katalyse", IV (1943)
- 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宗八郎 : "粉体一理論と応用一", p. 323, 丸善(1972)
- 宇津木弘 : 表面, **11**, [10], 591 (1973); [11], 654 (1973)
- Hair, M. L. and W. Hertl : *J. Phys. Chem.*, **73**, 2372 (1969)
- Hair, M. L. and W. Hertl : *J. Phys. Chem.*, **73**, 4269 (1969)
- 小磯純, 角田光雄 : "粉体の表面化学", p. 147, 日刊工業新聞社 (1975)
- 宇津木弘 : 色材, **56**, [8], 556 (1983)
- 森本哲雄 : 熱測定, **7**, [2], 43 (1980)
- Morishige, K., S. Kittaka and T. Morimoto : *Surface Sci.*, **109**, 291 (1981)
- Kittaka, S., J. Nishiyama, K. Morishige and T. Morimoto : *Colloid and Surface*, **3**, 51 (1981)
- Yao, Y. Y. : *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 376 (1968)
- Barracough, P. B. and P. G. Hall : *Surf. Sci.*, **46**, 393 (1974)
- 海保守, 近沢正敏, 金沢孝文 : 日化, **1972**, 1386 (1972)
- Rad, R. A. : *Surface Sci.*, **12**, 37 (1968)
- 近沢正敏, 金沢孝文 : 材料, **26**, 833 (1977)

- 24) 近沢正敏, 金沢孝文: 粉体工学会誌, **16**, 646 (1979)
- 25) Nagao, M., K. Yunoki, H. Muraishi and T. Morimoto: *J. Phys. Chem.*, **82**, 1032 (1978)
- 26) Morimoto, T. and M. Nagao: *J. Phys. Chem.*, **78**, 1116 (1974)
- 27) 土屋勲: 表面, **7**, 160 (1969)
- 28) 岡崎進: 色材, **60**, [6], 333 (1987)
- 29) Litvan, G. G.: *J. Colloid Interface Sci.*, **45**, 154 (1973)
- 30) Litvan, G. G.: *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 75 (1972)
- 31) Plooster, M. N. and S. N. Gitlim: *J. Phys. Chem.*, **75**, 7322 (1971)
- 32) Chikazawa, M., T. Yamaguchi and T. Kanazawa: Proceeding of International Symposium on Powder Technology, p.202, The Soc. Powder Technology, Japan (1982)
- 33) Chikazawa, M., T. Kanazawa and T. Yamaguchi: *KONA, Powder Sci. and Tech. in Jpn.*, [2], 54 (1984)
- 34) Little, L. H. (長谷川正知, 原納淑郎, 松下薫一訳): 吸着と赤外線吸収スペクトル, p. 270, 化学同人 (1971)
- 35) 長谷川正知: 表面, **7**, 572, 637 (1969)
- 36) Kiselve, A. V.: *Discuss Faraday Soc.* [52], 14 (1972)
- 37) Mays, J. M. and G. W. Brady: *J. Chem. Phys.*, **25**, 583 (1956)
- 38) Zimmerman, J. R. and J. A. Lasater: *J. Phys. Chem.*, **62**, 1157 (1958)
- 39) McIntosh, R. L.: "The Solid-Gas Interface (Ed. Flood, E. A.)", Vol. 2, p. 515 Marcel Dekker, Inc. (1967)
- 40) McCafferty, E. and A. C. Zettlemoyer: *Discuss. Faraday Soc.*, [52], 239 (1972)
- 41) 金沢孝文, 近沢正敏, 次田章: 表面, **19**, 301 (1981)
- 42) 向笠和夫, 近沢正敏, 金沢孝文: 第37回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, p. 298 (1984)
- 43) Israelachvili, J. N. and D. Tabor, F.R.S.: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 331**, 19 (1972)
- 44) 高分子学会編: "静電気ハンドブック", p. 369, 地人書館 (1982)
- 45) 金沢孝文: 石膏と石灰, [106], 29; [108], 57 (1970)
- 46) 金沢孝文: 粉体工学会誌, **7**, 561 (1970)
- 47) 西野操, 荒川正文: 材料, **22**, 663 (1973)
- 48) 奥山喜久夫, 増田弘昭, 東谷公, 近沢正敏, 金沢孝文: 粉体工学会誌, **22**, 451 (1985)
- 49) Gillespie, T. and G. D. Rose: *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 246 (1968)
- 50) 井伊谷鋼一, 村元薄司: 材料, **16**, 70 (1967)
- 51) Anderson, J. H. and G. A. Parks: *J. Phys. Chem.*, **72**, 3662 (1968)
- 52) 海保守, 近沢正敏, 金沢孝文: 日化, **1973**, 914 (1973)
- 53) 近沢正敏, 海保守, 金沢孝文: 日化, **1972**, 1339 (1972)
- 54) Feldman, R. F. and P. J. Sereda: *J. Appl. Chem.*, **14**, 87 (1964)
- 55) Romachandran, V. S. and R. F. Feldman: *J. Appl. Chem.*, **17**, 328 (1967)
- 56) Sered, P. J. and R. F. Feldman: *J. Appl. Chem.*, **13**, 150 (1963)
- 57) Feldman, R. F. and P. J. Sereda: *J. Appl. Chem.*, **13**, 158 (1963)
- 58) Milligam, H.: *J. Soc. Glass Technol.*, **13**, 351 (1929)
- 59) 小達進, 川平康郷, 小原明: 応用物理, **33**, 125 (1964)
- 60) Shafrin, E. G. and W. A. Zisman: *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 478 (1967)
- 61) Amphlett, C. B.: *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1206 (1958)
- 62) 海保守, 近沢正敏, 金沢孝文: 日化, **1974**, 1457 (1974)