無機粉体粒子表面水の低温相転移

中 村 雅 彦*, 阪 根 英 勝*, 辻 井 清 司*

The Low Temperature Phase Transition of Water on the Surface of Inorganic Powder Particles

by

Masahiko NAKAMURA[†], Hidekatsu SAKANE[†], Seiji TUJII[†]

The cooling DSC technique was employed to measure the heat of freezing H of water present in the vicinity of the surface of ceramic powder particles. The powders used were α - Al_2O_3 , ultrafine SiO_2 , kaolin-clay and ZrO_2 being partially stabilized with Y_2O_3 (Y-PSZ). The thermodynamic stability of the vicinal water was in the order of ultrafine $\text{SiO}_2 \gg \text{kaolin clay} > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \geq \text{Y-PSZ}$. The differences were also clearly seen in the relationship of H to T_f (freezing onset temperature) and to t (thickness of the water molecule layer on the surface).

Key Words : Vicinal Water, Phase Transition, Low Temperature DSC, Structured Water, Ceramic Powder

1. 緒 言

水が固体表面と接すると表面近傍にはバルクとは性質の異なる水膜層(以後、束縛水と呼称)が形成される。束縛水の性質は、①セラミックス粉体の水分散系のレオロジー挙動、分散系中での凝集粒子の構造形成、②無機多孔体内での凍結挙動、③ヒドロゾル中での脱水時の結晶化挙動など、多くの物理化学的過程と深くかわり合いを持っている。このような束縛水膜の特性異常は、比熱¹⁾、誘電率²⁾、密度³⁾、移動度⁴⁾、吸着熱⁵⁾、相関時間⁶⁾などの多くの物理的特性の測定を通して確認されている。しかし、このような物理学的な諸知見が、実際の工業材料製造用原料の特性管理や工程管理に十分に活用されてはならず、更に束縛水膜の特性異常を無機固体種の違いや固体表面からの水膜厚さ t と対応させて検討した報告も粘土/水系に関する研究^{7,8)}以外にはきわめて少ない。

本研究では数種のセラミックス原料粉体/水系を対象に、冷却時の水の相変化開始温度 T_f と発熱エンタルピー H を測定して、粉体表面構成イオンと水分子との静電結合、水素結合やvan der Waals結合などによる束縛水の粒子表面からの束縛性が粉体種の違いによってどのように相違するかを明らかにすることを目的とした。実験には冷却式の示差走査熱量(DSC)分析法を用い、水の束縛性の程度が粒子表面からの距離によってどのように相違するかについては、系の水分量を変えて水膜の平均的厚さ t を調節することによって調べた。

2. 実 験

2.1 試 料

セラミックス用原料として利用されている数種類の市販原料(**Table 1**)を試料として用いた。各原料とも水に対する親和性や結晶構造が異なる代表的なセラミックス粉体である。実験に使用した水はすべて0.1 μS のイオン交換水を煮沸蒸留して用いた。

特にシリカ試料については、表面水酸基とアルコールとの反応を利用して以下に示すような疎水化表面上

1992年 6月 25日 受付

* 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) TEL. 075-724-7540

[†] Kyoto Institute of Technology,

(Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606)

Table 1 Chemical compositions and physical properties of ceramic powder samples used.

Powder	Spec. surface area(m ² /g) #1	Mean diam. (μm) #2	Composition (%)
α-Alumina	6.8	0.38	99.99
Zirconia (Y-PSZ)	16	0.30	ZrO ₂ =94.8 Y ₂ O ₃ =5.1
Kaolin-clay	11	0.11	Pure Halloysite
Ultrafine silica	319	0.011	99.9

#1 : from BET adsorption of N₂ at -195℃

#2 : from TEM observation

の吸着水の低温相転移についても検討した。Table 1中のシリカは予備実験の結果、水酸基の表面密度は2.3/nm²である。この表面水酸基を直鎖基長が異なる各種アルコールで**Table 2**のように置換して、置換官能基の表面密度 D_s が異なる7種の表面改質シリカ試料を準備した。改質は100℃乾燥シリカ試料3gと各種改質用アルコール(n-C₄H₉OH, n-C₈H₁₇OH, n-C₁₂H₂₅OH各20cm³)とをHexane(沸点68℃)あるいはHeptane(沸点98℃)100cm³の熱媒液中に加えTable 2中に示した条件で行なった。改質直後のシリカ粉はアセトンで数回洗浄し未反応付着改質剤を除去し、130℃で24時間乾燥して低温DSC測定に供した。Table 2中の置換官能基の表面密度 D_s は、5℃/minで加熱して得られる高温DSC曲線上の発熱ピーク面積から算出した燃焼アルキル基分子数と超微粒子シリカの比表面積値から求めた。

2.2 粉体/水系の低温相転移挙動の検討

各試料は105℃で24時間乾燥しP₂O₅乾燥剤保持のデシケータ内で室温に冷却保存して実験に供した。乾燥試料をDSC測定用の重量既知の密封型アルミニウム容器(直径4mm, 深さ2mm)に入れ、精秤して乾燥採取試料重量を求めた。マイクロシリンジで粉体を軽く湿潤させる程度に水を注ぎ、25.0±0.1℃に保持した恒温

槽内で重量変化を精密に連続的に追跡した。希望する含水率になった時点でアルミニウム蓋を圧着密封して、表面での水分吸着量が既知の試料を準備した。表面疎水化したシリカ試料の場合には試料は水に浮上するため、水蒸気吸着法により粒子表面に水分を付着させた。すなわち、水蒸気圧が一定に保持された恒温槽中で表面改質シリカ試料を長期間保持し、高感度天秤で吸着平衡の達成を確認して槽内でアルミニウム容器中に密閉した。

低温冷却式DSC装置(理学電機社DSC-10A型)を用い、標準試料は測定試料と同種の乾燥粉体とした。室温から液体窒素温度の範囲内で冷却速度は7℃/minとし、測定感度は発熱ピーク面積の大小に応じて全記録紙幅に対して0.25~1.0mcal/sのレンジを使い分けた。

装置定数は蒸留水を上述のアルミニウム容器内に精秤採取の後、密封して冷却時に測定した相転移開始温度 T_i の発熱エンタルピー H と、2.3項で後述する同温度での氷点降下自由水の相転移理論発熱エンタルピー H' との比の値として求めた。

吸着水膜の平均厚さは、DSC測定用のアルミニウム容器内に封入した水分の総重量 w と粉体の総表面積 A から算出した w/A の値を基に、水の密度を1g/cm³および1分子層の厚さを0.31nmとして、平均分子層厚さ $t=w/0.31A$ (単位は分子層)で表現した。

2.3 氷点降下自由水の相転移理論発熱エンタルピー(H')の算出

水は水蒸気/水界面が平面の場合には熱力学的平衡論からは、1気圧ではほぼ0℃で凍結する。しかし、微細水滴系では3重点は通常水の位置(P_0 , T_0)から低温度に移動して氷点降下を示す。ここで、水を非圧縮性流体と仮定すると、半径 R の球状水滴が低温相転移を起こす場合のエントロピー変化 $\Delta S'$ は次式で表すことができる。

Table 2 Conditions of surface modification and property of ultrafine silica powder.

Sample name	Modifier (b.p.)	Heating medium	Condition of reflux-boiling	Surfacial density of substituted alkyl group, D_s (1/nm ²)
C ₄ -1	C ₄ H ₉ OH (117℃)	Hexane	68℃, 24hr	0.6
C ₄ -2		Heptane	98℃, 24hr	1.0
C ₄ -N		—	117℃, 24hr	1.1
C ₈ -1	C ₈ H ₁₇ OH (195℃)	Hexane	68℃, 24hr	0.6
C ₈ -2		Heptane	98℃, 24hr	0.7
C ₁₂ -1	C ₁₂ H ₂₅ OH (257℃)	Hexane	68℃, 24hr	0.4
C ₁₂ -2		Heptane	98℃, 24hr	0.5

$$\Delta S' = \Delta S_0 - \int_{P_0}^{P_1} (\partial V_L / \partial T)_P dP + \int_{T_0}^{T_1} (C_L / T) dT \\ - \int_{P_0}^{P_1} (\partial V_S / \partial T)_P dP + \int_{T_0}^{T_1} (C_S / T) dT \quad (1)$$

$$\Delta S' = \Delta S_0 - \int_{T_0}^T [(C_S - C_L)_P / T] dT + \{(\partial V_L / \partial T)_P \\ - (\partial V_S / \partial T)_P\}_T (P_S - P_0) + \{(\partial V_L / \partial T)_P\}_T (P_L - P_S) \quad (2)$$

但、 ΔS_0 は通常水の低温相転移エントロピー、 C , V , T , P は比熱、体積、温度、圧力を示し、添え字の S および L は、氷および水を意味する。

水滴の $\Delta S'$ におよぼす水滴の寸法効果は、水/氷界面エネルギーを γ_{SL} とすると、水滴系の水理半径 R とLaplace式によって以下のように関連付けることができる。

$$P_L - P_S = -2\gamma_{SL} / R = - \int_{T_0}^T (\Delta S' / V_L) dT \quad (3)$$

したがって、Eqs. (1)~(3)を当てはめることのできる水滴の相転移時の理論発熱エンタルピー $-H'$ は次式で与えられる。

$$H' = T_i \Delta S' \quad (4)$$

水の相転移開始温度 θ ($^{\circ}\text{C}$)= T_i (K)-273として、各比熱その他の特性値の温度関数をEq. (2)中に代入すると次式Eq. (5)を得る。

$$H' = (273 + \theta) [-1.2227 - 4.889 \ln(1 + \theta / 273) \\ + 10.126 \times 10^{-3} \theta + 1.256 \times 10^{-5} \theta^2] / \\ [1 - 4.556 \times 10^{-5} (\theta - 0.227 \theta^2)] \quad (5)$$

3. 結果および考察

Table 1に掲げた各粉体種に対して、含水率の異なる試料の冷却時の代表的なDSC曲線をFig. 1に比較して示す。含水率を変えた試料系の低温相転移の全測定発熱エンタルピー $-H$ を、水膜の相転移開始温度 T_i 或は平均分子層厚さ t と関係づけて示すとそれぞれFig. 2およびFig. 3となる。上記Eq. (5)で計算される氷点降下自由水滴に対する H' の T_i 依存性をFig. 2中に実線で併記した。これらの結果を総合して試料種毎にまとめると以下のようなものである。

(1)超微粒子シリカ/水系では、シリカ質多孔質レンガ⁹⁾、セメント硬化体¹⁰⁾、ALC¹¹⁾や親水性有機ポリマ

ー¹²⁾/水系中の水の場合と同様に、冷却過程で2つの温度域に分かれて発熱ピークが出現する。これら諸材料/水系の結果を参考に考えると、比較的多量の水が存在する場合に現れる低温側のピークは束縛水の相転移、高温側のピークは束縛水と連続して存在する自由水の相転移にそれぞれ由来すると思われる。水分量の増加と共に高温側ピークの発熱開始温度は高温側へシフトするが、低温側ピークの面積はおおむね一定となる傾向も上述の工業用材料/水系の場合と同様である。

これらの結果を総合すると、シリカ表面上で水は熱力学的安定性が2種に異なる状態で表面からの距離に応じて存在し、束縛水と接する自由水の固体表面からの束縛の程度は、固体表面からの距離の増大と共に徐々に低下することが分かる。

しかし、表面水酸基を直鎖長の異なる炭化水素基でTable 2に示すように置換率を変えた全試料の H は、Fig. 2およびFig. 3中のシリカ試料に対して一本の測定曲線にプロット(各図中には煩雑さを避けるために、個々のプロット点の試料名の記入を避けた)できることより、疎水化シリカ表面上では、吸着水は無改質表面と同程度に拘束されているものと思われる。

Fig. 3から明かなように、本実験で用いた試料の内でも最も束縛状態が強い系で、特に $t=9\sim10$ 分子層までの水はきわめて高度な束縛状態に置かれていることが分かる。 $t\approx10$ 分子層近辺に H 値にステップ状の増大が存在するようにも見受けられるが、現段階ではこの点についての詳細には言及出来ない。

(2)ジルコニア/水系では、水分量の増加と共に T_i はシリカ試料の場合と同様に、自由水の氷点降下状態に対応する相転移温度域に上昇していく。しかし、アルミナ試料と同様に単一の発熱ピークしか出現しない。Fig. 3においてシリカと著しく異なり $t=2\sim6$ 分子層で急峻な束縛性の低下を示し、 $6 < t < 16$ では変化は少なく、更に $16 < t$ で氷点降下自由水の相転移の理論発熱量 H' へと近づき、徐々に束縛性は軽減していく。

(3)アルミナ/水系では、水分量が増加しても T_i はほとんど変化せず、発熱ピークの面積のみが増大していく。 T_i は上述のシリカ/水系で観察される氷点降下自由水の相転移温度域に対応する。表面水の束縛の程度はジルコニアとシリカとのほぼ中間的であるが、水膜の増加と共にジルコニアよりも急激に束縛の程度を低下させて自由水の H' へと漸近していく。

(4)カオリン/水系では、水分の増加と共に2つの温度域にわたる2つの発熱ピークが現われ、低温側の発

Fig. 1 Comparison of low temperature DSC thermograms during cooling of several ceramic powders having different amount of water.

Fig. 2 Comparison of measured exothermic heat (H) in freezing of water in different ceramic powder/water samples, which were expressed as a function of an onset temperature (T_i) in freezing of the water.

Fig. 3 Comparison of measured exothermic heat (H) in freezing of water in different ceramic powder/water samples, which were expressed as a function of a statistical thick (t) of the water film.

熱ピークは水分量の増加にかかわらずば一定の面積を示すが、高温側のピークは水分の増加と共に T_f は高温側へシフトする。この相転移挙動は本実験で得られたシリカ/水系や上述の工業用材料/水系の場合と同様に、カオリン表面の水も表面からの距離に応じて熱力学的安定性が2種に異なる状態で存在し、束縛水と接する自由水の固体表面からの束縛の程度は、固体表面からの距離の増大と共に徐々に低下するものと考えられる。しかし、カオリン/水系ではシリカ、アルミナおよびジルコニア/水系と異なり同一水膜厚さの場合でも測定される H 値に散らばりが著しいのが特徴的である。この原因としては以下の要因が考えられる。すなわち、カオリンはギブサイト層とシリカ層とからなる代表的な2層構造鉱物であるため、水分は底面や端面の外表面への吸着すると同時に層間への侵入(層間膨潤, Interlayer swelling)の両形態で存在する。層間侵入水分は不凍水として存在するため相転移には全く関係せず、外表面に形成される水膜が本実験での低温相転移挙動に関係してくると考えられる。したがって、与えられた水分の層間内侵入量が試料毎に変動するために、 H 値が大きく散らばるものと推定される。

Fig. 3において実測値 H が水膜の熱力学安定性を反映した特性であるとみると、全試料に対して本実験で得られた最も安定した状態($H \div 400 \text{ cal/mol-H}_2\text{O}$)に対応する水膜の厚さ t は、超微粒子シリカ $\gg$ カオリン $>$ アルミナ $\geq$ ジルコニアである。水膜の安定性はセラミックス粉体/水系の可塑性の発現、すなわち、練り土成形時の成形能に密接に関連する。上述の粒子のごく近傍での水膜の安定性の順位は、Pendular状態お

よび低含水側のFunicular状態での系の可塑性¹³⁾と対応するものと考えられる。

上述のように、本研究で採用した冷却過程中的の水の相転移(凍結)挙動を高精度にとらえることのできる低温DSC解析手法は、粉体/水系で粉体粒子表面相の水の存在状態を水膜厚さ t の関数として定量的に把握できる利点があることを実験的に確認した。

4. 結 論

冷却式低温DSC分析法を用いて、セラミック粉体粒子表面に隣接する異常水の熱力学安定性を、統計的厚さを変えて低温相転移挙動(凍結)から検討した結果、以下の知見を得た。

(1)本研究で採用した4種のセラミックス粉体表面にきわめて近い水は、超微粒子シリカ表面上で最も安定した状態にあり、カオリン粘土、アルミナ、ジルコニアの順に各粒子表面からの束縛性を低下した状態で存在している。これら粉体粒子表面からの水の束縛性の違いを表面からの距離の関数として明らかにした。

(2)表面水酸基を直鎖長の異なる炭化水素基で置換率を変えて改質した超微粒子シリカ表面上では、表面改質の違いによる水の低温相転移挙動の差異は現れないことが分かった。したがって、本実験での表面改質条件内で調製した超微粒子シリカ表面上では、水は無改質表面上と同程度の拘束状態にあるものと思われる。

(3)本研究で採用した冷却式低温DSCによる水の低温相転移挙動の解析は、無機粉体の種類に応じて各表面吸着水の熱力学的安定性や水膜厚さの違いの識別に有効な手法であることが分かった。

Nomenclature

A : total surface area of powder sample (m ²)	T : temperature (K)
C : specific heat of water or ice at T (cal/mol)	T_0 : ideal freezing temperature of normal bulk water (K)
D_s : surfacial density of functional organic groups (nm ⁻²)	T_f : onset freezing temperature of adsorbed water (K)
H : measured exothermal heat on freezing of adsorbed water (cal/mol)	t : statistical thickness of water molecular layer on the surface (—)
H' : theoretical exothermal heat on freezing of normal bulk water (cal/mol)	V : molar volume of water (cm ³)
P : partial pressure of water vapor at T (Pa)	w : total mass of water (g)
P_0 : saturation pressure of water vapor at T (Pa)	γ_{SL} : interfacial energy per unit surface area between water and ice (erg/cm ²)
R : hydraulic radius of spherical water drop (cm)	θ : temperature (°C)
ΔS_0 : molar entropy change on freezing of normal bulk water at T (cal/K)	Subscripts
$\Delta S'$: molar entropy change on freezing of spherical water drop at T (cal/K)	S : ice
	L : water

References

- 1) Plooster, M. N. *et al.* : *J. Phys. Chem.*, **75**, 7322 (1971)
- 2) Hall, P. G. *et al.* : *J. Chem. Soc. Farad. Tr. I*, **81**, 847(1985)
- 4) Hoekstra, P. *et al.* : *J. Coll. Interf. Sci.*, **25**, 166 (1967)
- 5) Nagao, M. *et al.* : *J. Phys. Chem.*, **82**, 1032(1978)
- 6) Steytler, D. C. *et al.* : *Mol. Phys.*, **48**, 1031(1983)
- 7) Okuda, S. *et al.* : *Surface*, **9**, 40(1971)
- 8) Suzuki, K. *et al.* : *J. Clay Sci.(Japan)*, **27**, 1(1987)
- 9) Nakamura, M. *et al.* : *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1567(1985)
- 10) Setzer, M. J. : "Interaction of Water with Hardened Cement Paste", *Ceram. Tr.*, vol. **16**, p. 415, *Am. Ceram. Soc.*(1990)
- 11) Tada, S. : "Pore Structure and Moisture Characteristics of Porous Inorganic Building Materials", *Adv. In AAC*, Wittmann(ed.), p. 53, Balkema(1992)
- 12) Nakamura, K. *et al.* : *Textile Res. J.*, **51**, 607(1981)
- 13) Arakawa, M. "Funtai Seikei Handbook" Ed. by Nihon Funtai Kogyo Gijutu Kyokai, p. 87, Nikkan Kogyo Shinbunsha(1987)