

セラミック粉体雑考
—表面特性と濡れ—

武田 真一

武田コロイドテクノ・コンサルティング株式会社

1. はじめに

セラミック粉体の基礎を復習しようと思いたち、手元にあった少し古い本を読んできた。本の題目は「セラミックスの製造プロセス—粉末調製と成形—；窯業協会編集委員会講座小委員会編、1984年発行」である。約30年前の本であるが、その内容は今読んでも現在の課題と共通する部分が少なくない。私がとくに興味を持ったのは、京都工芸繊維大学の奥田進先生が書かれた章にある「成形技術上残されている諸問題」の部分である。その問題とは、1) ねかしと記憶現象、2) 成形に必要な有機材料の機能解明、3) 超微粉体の物性解明と成形技術、の三点である。なぜ興味を持ったかと言うと、どの問題もセラミック粉体の表面特性、とくに粉表面と溶媒との相互作用が密接に関係する事柄ばかりであったからである。本稿では、この古い問題と現在の課題との共通部分を解決する手法について考えてみたい。

最近、エネルギー材料やプリテッドエレクトロニクス材料の開発が活発化しているが、そのプロセスとして多用されているのがスラリーやインクと呼ばれる微粒子分散系である。この系では微粒子や100nm以下のナノ粒子と呼ばれる超微粒子も用いられるので、粒子表面の特性が調製された分散系の特性に強く反映される。とくに溶媒として有機溶媒が用いられるだけではなく、その有機溶媒に湿潤剤、分散剤、バインダー等が添加されるので粒子表面とそれら溶媒や添加剤分子との相互作用は非常に複雑化している。そこで、上記の三つの問題と比較してみよう。2) と3) の問題がまさに現在の課題と一致していることが分かる。でも賢明な読者は、奥田先生の時代から30年も経っているのだから、評価手法も種々開発されているので、課題に共通部分があれば近年開発された手法で先端材料も評価すれば良いのではないかと指摘されるかもしれない。しかし、実はこの問題を解決する手法はまだ未開発の状態、より正確に言うと、評価機器は開発されているが、まだその機器を用いて課題を解決する方法論が確立されていない状態なのである。

2. 従来の粉体表面評価装置と現状

粉体表面を評価する装置として、赤外線分光法、光電子分光法などの大気中や真空中で表面を調べる方法とゼータ電位計のように溶媒中の粒子—溶媒界面特性を調べる手法がある。いずれも優れた手法で、表面官能基の種類、表面元素割合、化学結合状態など局所構造や界面の電気化学的特性が容易にかつ正確に評価できるが、この30年間でかなりの進歩があった。その一方で、ロット間の均一性を短時間で正確に

調べる手法はまだ開発されているとは言い難い。もし、開発されていれば、歩留まりに係る原料粉体表面の均一性に関する評価は記載されているはずである。しかし、現状は組成や構造、比表面積などは検査表に記されているものの単位面積当たりの表面水酸基量や酸塩基点分布など製造工程での熱履歴や貯蔵状態によっても変化するような特性については記載がない。もし、溶媒や樹脂に対する濡れ性や親和性に関する特性の記述があれば、開発期間を短縮したり、品質管理をするのも容易になるのではないだろうか。

3. パルスNMR法による粒子/溶媒界面特性評価

本稿では、粉体に対する新規な評価手法を紹介しよう。前節にも書いたが、粉体のロット間の差を容易に検出したり、微粒子やナノ粒子の溶媒に対する濡れ性を評価したいという要望が最近多くなっている。紹介するのは、このような粒子と溶媒の界面特性を調べる手法でパルス NMR を用いた評価法¹⁾³⁾である。本手法は、比表面積も評価できるが、BET 法と比較して多くの優位点がある。例えば、測定時間は約 5 分で乾燥または脱気などの試料調製は必要がない。また、高濃度分散系でも希釈せずに原液の状態での測定可能である。

3.1 測定原理

本手法の測定原理は、粒子表面に接触または吸着している溶媒分子と溶媒バルク中の溶媒分子（粒子表面と接触していない自由な状態の溶媒分子）とでは、磁場の変化に対する応答が異なることに基づいている。一般に粒子表面に吸着している液体分子の運動は制限を受けるが、バルク液中のそれは自由に動くことができる。その結果、粒子表面に吸着している液体分子の NMR 緩和時間は、バルク液中の分子の緩和時間よりも短時間であり、桁違いに異なる場合もある。粒子分散液で測定される緩和時間は、粒子表面上の液体体積濃度と自由状態の液体体積濃度を反映した二つの緩和時間の平均値であり、次のような式から粒子の比表面積を計算できる。ここで、緩和時定数 R は、緩和時間 T の逆数であり、次式の関係が成り立つ。

$$R_{av} = P_s R_s + P_b R_b \quad (1)$$

R_{av} : 平均緩和時定数、 P_b : バルク液の体積濃度、 P_s : 粒子表面上の液体の体積濃度、 R_s : 粒子表面への吸着層液体分子の緩和時定数、 R_b : バルク液体分子の緩和時定数

また、比表面積 S と緩和時定数 R との関係は次式で表される。

$$R_{av} = \psi p S L_{pp} (R_s - R_b) + R_b \quad (2)$$

R_{av} : 平均緩和時定数、 ψp : 粒子体積濃度、 S : 単位重量当たりの表面積、 L : 粒子表面への液体吸着層の厚さ、 p : 粒子密度

$$\text{また、} R_{sp} = [R_{av}/R_b] - 1 \quad (3)$$

を計算すると、この値が溶媒に対して粒子表面の親和性の指標となり、比表面積が同じ時にはこの値が大きいほど親和性が高いことを示す。

さらに比表面積既知の試料を用いて、 $k_A = L_{pp}(R_s - R_b)$ を決定し、その界面特性と同一であると仮定できる場合には、次式より湿式法による比表面積が求まる。

$$R_{av} = k_A S \psi p + R_b \quad (4)$$

$$\text{比表面積 } S = \frac{R_{sp} R_b}{k_A \psi p} \quad \text{になる。}$$

3.2 評価方法ならびに装置の特徴

実験方法であるが、サンプルは約 0.7ml の懸濁液を NMR 試料管に入れ、装置に挿入する。NMR 管は 2 つの永久磁石の間のコイル中に配置され、試料液中のプロトンの磁場は一定の静磁場 B_0 により B_0 の方向に整列する。この過程は通常数秒で完了する。測定開始時約 14 MHz の電磁波(RF)パルスでコイルを励起すると大きな磁場が発生し、試料中のプロトンの磁場配向に一時的なシフトが誘導される。この誘導を停止すると、試料中のプロトンは再び静磁場 B_0 と整列する。この再編成によって、自由誘導減衰(FID)と呼ばれるコイルの電圧低下が生じる。特定のパルスシーケンス (RF パルスの回数及び間隔の組み合わせ) から、試料の T1 (縦緩和時間) および T2 (横緩和時間) が測定される。T1 と T2 は異なるが、粒子表面に吸着した液体とバルク液間のシフトは良く似ており、両方とも界面特性評価や比表面積測定に使用される。

次に本手法の特徴について以下に列挙する。

- 1) パルス NMR による湿式比表面積の測定；液相での比表面積を測定できるので、微粒子分散系の分散特性を評価できる。
- 2) 原液の測定－希釈不要、1,2%以上 (上限の制限なし)；分散系を破壊することなく原液で測定できるので、分散安定性や貯蔵安定性、粉碎や解砕・分散工程を高精度でモニターが可能。
- 3) 予備処理不要；熱処理や真空脱気など試料調製する必要がない。
- 4) 簡便・数分で測定可能；専用ソフトウェアによる自動測定モードを装備しているので簡便かつ短時間で測定できる。
- 5) コンパクトな設計；品質管理、研究開発両方で使用可能 (図 1 参照)。



図 1 粒子/溶媒界面特性評価装置 (米国 Xigo 社製 Acorn Area) の外観

3.3 測定例

Rohm & Haas 社製 Klebesol 30HB 25K は、シリコンウェハの研磨剤として使用されているナノ粒子シリカスラリーである。この 30wt%分散液は、単分散球形シリカ粒子からなり、粒子の比表面積は、 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ と報告されている。また、動的光散乱法による粒子径から得られた比表面積は、 $123 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。30 wt% の原液スラリーをパルス NMR 装置 (米国 Xigo 社製 Acorn Area) で測定すると、 $121 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

また、この手法により、粒子表面の親/疎水性評価も可能である。図 2 はその一例で、純水中でのアルミナ、シリカ、ポリスチレン粒子の緩和時間を測定した結果である。ポリスチレン、シリカ、アルミナの順に親水性が強くなっていくと緩和時定数 R_{sp} が大きくなってゆくの分かる。すなわち、親水性が強くなると粒子表面に吸着される水分子の量が増え、その結果、緩和時間が短くなるのである。従来、粉体の濡れ性評価は再現性に乏しかったり、準備が面倒であったりしてあまり品質管理には向いていなかったが、

本手法は測定に数分しか要しないので、界面特性評価を品質管理項目に取り入れることも期待される。

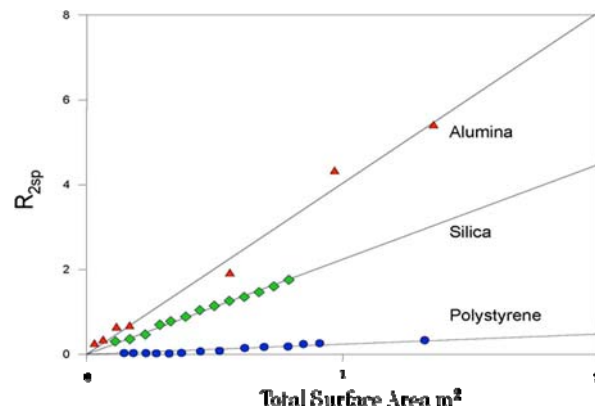


図2 粒子表面の親/疎水性評価の一例。緩和時定数 R_{2sp} 値が急速に増大するほど親水性が強い。

4. さいごに

今回紹介させて頂いたパルス NMR 法が古くからの課題解決や現在の先端分野に関する多くの粉体表面・界面の評価ならびに品質管理の一助となれば存外の喜びである。

参考文献

- 1) C.Flood and T.Cosgrove: Effects of electrolytes on adsorbed polymer layers: Poly(ethylene oxide)-silica system, *Langmuir*, **22**, 6923-6930 (2006)
- 2) C.Flood, T.Cosgrove, Y.Espidel, E.Welfare, I.Howell and P.Revell: Fourier-transform Carr-Purcell-Meiboom-Gill NMR experiments on polymers in colloidal dispersions: How many polymer molecules per particle? *Langmuir*, **24**, 7875-7880 (2008)
- 3) A.Nelson, K.S.Jack, T.Cosgrove, and D.Kozak: NMR solvent relaxation in studies of multicomponent polymer adsorption, *Langmuir*, **18**, 2750-2755 (2002)