1 緒言

高機能・高信頼性セラミックスの製造には原料粉体の凝 集状態の制御が不可欠であるが、その調整は半ば経験的 に行われているのが現状である。粒子の凝集状態が重要 となる現象としては異常粒成長や気孔成長が挙げられ る。焼結時に消滅することなく成長した気孔や異常粒成 長は低密度、不均一を起こし強度を低下させてしまう。 一方で、小さすぎる粒子も熱力学的には不安定であり安 定な状態に移行しようとして凝集する。しかし粒子を水 溶液中に懸濁させると電気二重層を形成し、その作用に より1種類の粒子の場合、斥力を受け凝集しにくくなる。 この斥力の支配因子の一つは表面電荷量である。表面電 荷量の絶対値が大きいほど分散性が良いといえる。そこ で本研究では典型酸化物や非酸化物の粉体について等 電点や表面電荷量が簡単に決定できる酸・塩基中和電位 差滴定法について検討した。

2 実験方法

2.1 試料;試料は市販の -Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、

-Fe2O3、Cr2O3、MgO、CaCO3、SiC、Si3N4、AIN、 BN の粉末を用いた。また、表面水酸基の影響を調べる ためにゾル・ゲル法により SiO2 ゲルを作成し、焼成温 度を変化させることで水酸基の量を変化させた。SiO2 ゲルは H2O、HNO3、C2H5OH を混合しマグネット式 スターラーにて攪拌。攪拌後、テトラエトキシシランを 加え、溶液が透明になるまでさらに攪拌。透明になった 後、約 80 に加熱しながら1日乾燥。乾燥後、メノウ 乳鉢にて粉砕し、種々の温度で1時間焼成した。

2.2 比表面積測定;試料を U 字管にいれ BET1 点法で 測定した。吸着ガスとして 30%N₂、70%Ar 混合ガスを 使用した。

2.3 電位差滴定法;始めに 0.02mol/l の KOH 水溶液 50mlに100 で24h乾燥させた上記の粉体試料を所定 量加え、スターラーにて攪拌しながら電位差自動滴定装 置を用いて0.1mol/lのHClまたはHNO3水溶液を20ml 滴下し滴定曲線を作成した。また滴下速度を変化させた 場合、および試料の量を変化させた場合についても滴定 を行った。

2.4 赤外吸収スペクトル;測定 KBr 錠剤法を用い測定 した。

2.5 表面電荷量;ブランク滴定曲線と試料を懸濁させたときの滴定曲線(Fig.1)において、同一 pH における両滴定曲線の滴定量の差 V は、等電点(ブランク曲線と粉体入り懸濁曲線との交点)よりも高い pH 域では試料表面からの H+イオンの脱離量に、また、それよりも低

環境無機化学研究室 11-415 篠田 真克

い pH 域では試料表面への H+イオンの吸着量に比例す る。これより、式(1)を用いて表面電荷量を見積もるこ とが出来る。この値の絶対値が大きいほど斥力が大きく なることより、分散性を評価できると考えられる。

$_{0} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{V} / (\mathbf{m} \cdot \mathbf{S})$ (1)

ここで、M は滴下水溶液の濃度(mol/l)、 V はある pH における滴下量の差、F はファラデー定数(96500C/mol)、 S は試料の比表面積(m²/g)、m は試料重量(g)を表す。



Fig.1 典型的な滴定曲線

3 実験結果・考察

すべてを載せることが出来ないので、今回は -Al₂O₃ とゾル・ゲル法により作成した表面水酸基量の異なる SiO₂の二種類の試料の結果を述べる。

3.1 異なる滴下速度での -Al₂O₃ 滴定曲線

- Al₂O₃ 粉末について、滴下速度を変化させて測定し た滴定曲線を Fig.2(a)(b)に示す。滴下速度が 40ml/h と 速い場合(a)、滴定曲線にばらつきが大きく再現性が乏 しいのに対して、20ml/h で滴下した場合(b)の滴定曲線 は高い再現性を示した。滴下速度が速いと H⁺イオンの 脱吸着が未完了であるところにさらに酸が滴下される ため安定な滴定曲線が得られず再現性は低いが、滴下速 度が遅いとその都度、定常状態が達成されており、安定 な滴定曲線が得られたと考えられる。

3.2 試料重量を変化させた時の -Al₂O₃ 滴定曲線 Fig.3 に示したように試料重量を変えても等電点は 6.3(文献値は 9.1[1])とほぼ変化は見られなかった。しか し、0.5g と 1.0g では滴定曲線に違いが現れた。これは、 試料自体の比表面積は一定であっても試料重量が増す ことによって試料全体で表面積が増大したため、H+イ オンの脱離吸着量に差が出たと考えられる。また、1.0g と 2.0g の滴定曲線にあまり差が見られないのは試料が ビーカーの底で沈殿してしまったためと考えられる。 3.3 -Al₂O₃の表面電荷量 Fig.4 は各 pH における -Al₂O₃の表面電荷量を示した。 -Al₂O₃ は酸性、塩基性側にそれぞれ符号のことなる表面電荷を持っていることが分かる。これは -Al₂O₃ は両性酸化物であるためと考えられる。酸 性側より塩基性側での表面電荷量の絶対値が大きくなっており、塩基性側で分散性が良いと言える。



Fig.3 滴定曲線の試料重量依存性

 (試料= -Al₂O₃,滴下速度=20ml/h)

 3,4 種々の温度で焼成した SiO₂の滴定曲線

 焼成温度が異なるゾル・ゲル由来の SiO₂ はかなり異なる滴定曲線(Fig.5)を与えた。これは表面状態の差

によるものと考えられるので、赤外吸収スペクトル を測定した。Fig.6 により、焼成温度の上昇に伴って 表面水酸基に帰属される 960cm⁻¹付近のピーク d の 強度が減少していることが分かる。これより、焼成 温度が異なると表面に残存する表面水酸基の量が異 なるため滴定曲線が変化したと考えられるが、両者の定量関係についてはさらに検討を要する。



Fig.5 種々の温度で焼成した SiO2の滴下曲線



a;O-Si-OorSi-O-Si の変形 b;Si-O の対称伸縮振動 c;Si-O の非対称伸縮振動 d;Si-OH の伸縮振動 Fig.6 種々の温度で焼成した SiO₂ の赤外スペクト ル

4 総括

酸・塩基中和電位差滴定法で、粉体の表面物性を高 い再現性で決定できた。つぎにゾル・ゲル法で作製 したシリカ粉体の焼成温度と滴定曲線には表面水酸 基の残存が大きく影響することが分かった。また比 表面積の測定を行うことで表面電荷量が算出でき, 懸濁液 pH と表面電荷量との関係が得られた。

5 参考文献

[1] 日本セラミックス協会編, "セラミック工学ハン ドブック" (技報堂, 2002) p.157