

ORIGINALS (2)

微粒子と溶解度および平衡蒸気圧

猪 股 吉 三

科学技術庁無機材質研究所 〒305 茨城県新治郡桜村並木 1-1

(1984年10月5日 受理)

Solubility and Vapour Pressure Equilibrate with Fine Particle System

Yoshizo INOMATA

National Institute for Research in Inorganic Materials
1-1, Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki, 305

(Received October 5, 1984)

Problems in the expression of the Thomson-Freundlich equation are discussed, and it is shown that solubility or the vapour pressure in equilibrium with the spherical particle must be expressed as follows,

$$\ln(X/X_0) = (3V\varepsilon_i/rRT)$$

and

$$\ln(P/P_0) = (3V\varepsilon_s/rRT)$$

Where, X is the solubility in the solution expressed in mole fraction of the material, P vapour pressure, r particle radius, V molar volume, ε_i interface free energy between solution and the spherical particle, ε_s surface free energy of the particle. The suffix zero attached to X or P means the equilibrium value of the solubility or vapour pressure for the system, $r = \infty$.

We can use molar surface or interface free energy instead of $(3V\varepsilon_s/r)$ or $(3V\varepsilon_i/r)$ for a crystalline particle having its own crystal habit. The value of the right hand side of the equation is 1.5 times larger than that from Thomson-Freundlich equation. Using these results, grain growth phenomena expected to occur in the suspension of spherical fine particles were studied theoretically.

1. 緒 言

物質は、微粒子化することによって活性化し、微粒子と平衡する物質の溶解度や蒸気圧は、Thomson-Freundlich の概念¹⁾により、微粒化に伴って増大すると考えられてきた。半径 r の球状微粒子を想定した Thomson-Freundlich 式は、通常次のように表わされる¹⁾。

$$\ln\left(\frac{X}{X_0}\right) = \left(\frac{2V\varepsilon_i}{r \cdot RT}\right) \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \left(\frac{2V\varepsilon_s}{r \cdot RT}\right) \quad (2)$$

ここに、 R : ガス定数

T : 絶対温度

V : 物質のモル容積

ε_i : 固液界面の界面自由エネルギー

ε_s : 固体ないし液体の表面自由エネルギー

X : 半径 r の微粒子と平衡する溶液中の物質のモル分率

X_0 : 十分に粗大な同じ物質粒子と平衡する溶液中のこの物質のモル分率

P : 半径 r の微粒子と平衡するこの物質の蒸気圧

P_0 : 十分に粗大な同じ物質粒子と平衡するこの物質の蒸気圧

しかしながら、既に指摘したようにこの関係式には問題がある^{2)~4)}。

Thomson-Freundlich 式を用いる場合には、通常微粒子を構成する物質の原子あるいは分子の化学ポテンシャルが、十分に粗大な粒子のそれに比べ $(2V\varepsilon_i/r)$ または $(2V\varepsilon_s/r)$ だけ増大するとして解釈されている¹⁾。しかしながら、微粒子系の化学ポテンシャル、換言すれば粗大な粒子系に対して微粒子系が保有する余剰エネルギー

は、微粒子の表面あるいは界面を構成する原子や分子に主として付随しているのであって²⁾、系内の原子や分子に一樣に割りつける操作は不自然である。

微粒子系をとり扱う際、我々は、この余剰エネルギーの表面への局在に留意する必要がある。このような状況で(1)式や(2)式にかわるべき表現があるのかどうか、あるとすればどのように表わされるべきかを以下で論理的に考えてみたい。

まず、表面で閉じた系が保有するエネルギーを結晶および液体について考え、ついで微粒子系と平衡する溶解度や蒸気圧がどうなるのかを考察し、得られた結論を用いて、溶液中に分散した微粒子の粒成長過程を論じてみたい。

2. 微粒子系が保有する余剰エネルギー

結晶粒子や液滴は、表面で閉じた系を構成する。この閉じた系が保有する余剰エネルギーを平衡欠陥しか含まない結晶粒子および液滴について考えてみる^{2), 3)}。なお、この項で述べる余剰エネルギーは、同じ構造を有する十分に粗大な系との比較で論じられるものとする。

2.1 結晶粒子の保有エネルギー

結晶は、原子配列に三次元の規則的繰り返し構造を有し、表面構造は内部構造に従属している。この為、表面だけが内部と独立に伸縮することはできず、結晶表面には、液体のような巨視的表面張力は働かない。表面自由エネルギーは、表面*に存在する原子あるいは分子の数とそれらの状態とに依存しているから、系の余剰エネルギーは、表面に局在しているとして取り扱える。

したがって、半径 r の“等方的構造を有する結晶”を仮定すると、表面自由エネルギーを ε_s 、モル容積を V として、この粒子から成る粒子系の余剰エネルギー ΔG は、次のように表わせる。

$$\Delta G = -(3V\varepsilon_s/r) \quad (3)$$

表面張力は働かないから、微粒子の内部圧力は増大せず、微粒子内部のエネルギーは粗大な粒子と殆んど同じである。

粒子が晶癖を有している場合や、球形でない粒子では、このような微粒子系に付随する全表面自由エネルギーを用いて ΔG を表わせばよい。

2.2 液滴の保有エネルギー

液滴は、内部に規則構造をもたないから、理想的な液体の表面構造は、内部と独立に変化し得る。液体に表面張力が働らくのはこの為である。液体の表面は、表面自由エネルギーを減少させるのに都合のよい配列をとり、

表面上の原子あるいは分子間隔を膨張させる。前者は表面に独特の構造を与え、後者は表面上の原子あるいは分子数を減少させ、液滴に付随する総表面自由エネルギーの減少に寄与し、表面張力を生む。理想的な液体の表面自由エネルギーと表面張力とは、単位系が同じなら、数値的に等しい。

したがって、液滴が保有する余剰エネルギーの評価の際には、表面自由エネルギーと同時に表面張力による液滴内部の圧縮に起因する内部エネルギーの評価にも注目する必要がある²⁾。この圧縮による内部エネルギーの増分 ΔG_e を、液体の体積弾性率を G 、液体の表面自由エネルギーを ε_s として、半径 r の球状液滴について計算すると次式のようになる。

$$\Delta G_e = -\left(\frac{2\varepsilon_s^2}{r^2 G}\right) \cdot V \quad (4)$$

(4)式を実際に計算してみると、この値は、一般に表面自由エネルギーの寄与分に比べ無視し得る程小さい。例えば、半径200 Å程度の液滴でも、表面自由エネルギーの寄与分の1/1000程度である。

したがって、液滴の保有する余剰エネルギーも、よい近似で(3)式により表わされることになる。こうして、微粒子系の余剰エネルギーに関し、液体は、結晶に類似しているといえる。

3. 微粒子と溶解度および平衡蒸気圧

当然のことだが、2章で述べたように、微粒子系の化学ポテンシャルを論ずる場合、系が保有する余剰エネルギーを系内に一樣に分布しているとして取り扱うことはできない。しかしながら、巨視的に微粒子系を獲え、余剰エネルギーが表面や界面に局在していることを意識した上で、微粒子系の化学ポテンシャルを論ずるとすれば、(3)式がこれを与えることになる。界面に余剰エネルギーが貯えられる場合には、式中の ε_s の代りに界面自由エネルギー、 ε_i を用いればよい。

例として、半径 r の球状微粒子と平衡する溶液中のこの物質の溶解度を考えてみる。閉鎖した微粒子分散系では、微粒子の溶解の進行は、一方で微粒子系に付随する界面面積を減少させ、この減少が、閉鎖した微粒子分散系の自由エネルギーの減少に寄与するが、他方で溶液系のこの物質の自由エネルギーを増大させるから、微粒子分散系の自由エネルギーの増大にも寄与する。

したがって平衡条件は、溶解の進行によるこの物質1モル当りの微粒子系と溶液系の前記した利得と損失とが釣り合う条件で示され、この条件は(3)式から、次式を満足する必要がある。

* 表面の第1層のみでなく、それに続く数層を考えてもよい。

$$RT \left(\frac{dX}{X} \right) = - \left(\frac{3V\epsilon_i dr}{r^2} \right) \quad (5)$$

∴ $\Delta X \sim 0$ の条件下で

$$RT \ln \left(\frac{X + \Delta X}{X} \right) = RT \left(\frac{\Delta X}{X} \right)$$

(5)式を, $r = \infty$ で $X = X_0$, r に対応する溶液中のこの物質のモル分率は X であるとして積分し,

$$\int_{X_0}^X \left(\frac{dX}{X} \right) = - \int_{\infty}^r \left(\frac{3V\epsilon_i}{r^2 RT} \right) dr \quad (6)$$

(6)式から次式が得られ,

$$\ln \left(\frac{X}{X_0} \right) = \left(\frac{3V\epsilon_i}{r RT} \right) \quad (7)$$

同様に, 平衡蒸気圧について次式が得られる。

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \left(\frac{3V\epsilon_i}{r RT} \right) \quad (8)$$

結晶粒子および液滴のいずれについても直径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上でよい近似が得られるだろう。粒子が晶癖を有している場合や, 球形でない場合には, (7)式および(8)式の $(3V\epsilon_i/r)$ および $(3V\epsilon_i/r)$ のかわりに, 注目する微粒子 1 モルに付随する全界面ないし全表面自由エネルギーを用いればよい。

(7)式および(8)式の結果は, (3)式で代表される微粒子系の余剰エネルギーと, これと平衡する溶液相ないし気相中のこの物質の余剰エネルギーとは等価であり, 微粒化に伴う溶液ないし気相中のこの物質の化学ポテンシャルの上昇分は, 微粒子系がこの微粒化によって獲得した自由エネルギーの増分と等しくなければならないとして直接導びいてもよい。

(7)式および(8)式の右辺は, 対応する(1)式および(2)式の右辺とエネルギー項が異なっていて, 前者は後者の1.5倍である。この違いは, Thomson-Freundlich 式が圧力 $(2\epsilon_i/r)$ ないし $(2\epsilon_i/r)$, 総容積 V のガスの保有エネルギーを計算し, 余剰エネルギーとしている為である。(1)式および(2)式の V は, ガスではなく, 液体や固体のモル容積であるべきだから, Thomson-Freundlich の関係式が不適当な表現をとっていることになる。

4. 液中に分散した微粒子の液中拡散に律せられた粒成長

系を単純化し, 粒度分布を有する球状粒子から成り, 粒界を形成せず, よく分散している希薄な粒子分散系を想定し, このような系内で液中拡散に律せられた物質移動が可能な場合, この移動を誘起するエネルギー^{5),6)}がどうなるのかをまず考える。

注目した時点に於けるこの粒子系の体面積平均半

径^{*}を r_{cr} とすると, この粒子系 1 モルに付随する界面の総面積 S は,

$$S = (3V/r_{cr}) \quad (9)$$

と表わされ, この粒子系が溶液中にあって保有する余剰エネルギー ΔG_i は, 固液の界面自由エネルギーを ϵ_i として(3)式から,

$$\Delta G_i = -(3V\epsilon_i/r_{cr}) \quad (10)$$

と表わせる。この時点での溶液中の物質の濃度を系内で平均化して C とし, 粗大な粒子系と平衡するこの濃度を C_0 とすると, $|\Delta G_i| \ll RT$ の条件下で(7)式から次式を導くことができる。

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = \left(\frac{3V\epsilon_i}{r_{cr} \cdot RT} \right) \quad (11)$$

(11)式は, r_{cr} なる体面積平均半径を有する粒子は, この平均化した濃度の溶液と丁度平衡することを示している。

この状況下で, $r > r_{cr}$ を満たす粒子の体面積平均半径を r_g とすると, r_g の粒子から成る系が保有する余剰エネルギー ΔG_g は,

$$\Delta G_g = -(3V\epsilon_i/r_g) \quad (12)$$

となり, $r > r_{cr}$ を満たす粒子の粒成長を促すエネルギーは,

$$\Delta G = \Delta G_i - \Delta G_g = -3V\epsilon_i \left(\frac{1}{r_{cr}} - \frac{1}{r_g} \right) \quad (13)$$

粒成長速度を r_g の粒子に注目して論ずるとすれば, 液中のこの物質の自己拡散係数を D_s , この物質の密度を ρ , 実効拡散断面積を a_s , 実効拡散距離を λ_s として, 物質移動の自由エネルギー理論^{5),6)}から

$$\left(\frac{dr_g}{dt} \right) = \left(\frac{C \cdot D_s}{\rho} \right) \left(\frac{a_s}{4\pi r_g^2 \lambda_s} \right) \left\{ 1 - \exp \left(\frac{\Delta G}{RT} \right) \right\} \quad (14)$$

であり, 通常 $|\Delta G| \ll RT$ であるから

$$\left(\frac{dr_g}{dt} \right) = \left(\frac{C \cdot D_s}{\rho} \right) \left(\frac{a_s}{4\pi r_g^2 \lambda_s} \right) \left(\frac{3V\epsilon_i}{RT} \right) \left(\frac{1}{r_{cr}} - \frac{1}{r_g} \right) \quad (15)$$

と簡略化できる。(15)式は(7)式を基本として, Fick の法則を用いて導くこともできる。

λ_s に平均粒子間距離をとり, これを L とすると, a_s は近似的に次のように表わされるから,

$$a_s \doteq \frac{4\pi L^3}{3} \cdot \frac{1}{L} = \frac{4\pi L^2}{3} \quad (16)$$

この関係を(15)式に代入し, 次式を得る。

$$\left(\frac{dr_g}{dt} \right) \doteq \left(\frac{C \cdot D_s \cdot L}{\rho \cdot r_g^2} \right) \cdot \left(\frac{V\epsilon_i}{RT} \right) \left(\frac{1}{r_{cr}} - \frac{1}{r_g} \right) \quad (17)$$

(17)式の r_{cr} および r_g は注目した時点に於ける粒度分布を実測することによって得られる。

初期条件として特定の粒度分布を与えた時, 系内に分

* 体積基準の比表面積に基づく平均半径。

散した粒度の分布が時間的にどのような変遷をたどるのかという問題も重要な研究対象である⁷⁾が、ここでは、粒成長過程の考え方の基本を記すに止めたい。

5. 考 察

Thomson-Freundlich の概念は、微粒子系が関与する物質移動をとり扱う場合には必ず引用される関係式であった。例えば、溶解現象、結晶成長過程の初期段階、核形成、焼結による緻密化、粒成長、蒸発、凝縮等を取り扱う場合がそうである。

この関係式には、粒子の表面や界面に起因する微粒子系の余剰エネルギーの獲え方の問題点がよく表われている。(7)式および(8)式の右辺のエネルギー項は、Thomson-Freundlich 式のその1.5倍である。溶解度や蒸気圧を推算してみるだけなら、高々1.5倍としてすませてもよいが、伝統的焼結論⁸⁾では、Thomson-Freundlich の概念で求められる余剰エネルギーを微粒子を構成する原子や分子に様に割りつけたり、表面や界面の曲率に依存して、粒子内に化学ポテンシャルの幾何学的勾配が生じると考えたりした為に、理論体系を不自然なものとしてしまっている⁹⁾。このような例では、高々1.5倍などといってすませることはできないだろう。

6. 総 括

Thomson-Freundlich 式の問題点について述べ、球状粒子の溶解度あるいはこの粒子と平衡する蒸気圧は、それぞれ次のように表わされることを示した。

$$\ln(X/X_0) = (3V\epsilon_i/rRT)$$

および

$$\ln(P/P_0) = (3V\epsilon_s/rRT)$$

ここに X は、モル分率で表わしたこの物質の溶液中の溶解度、 P は蒸気圧、 r は粒子半径、 V はモル容積、 ϵ_i は粒子と溶液の界面自由エネルギー、 ϵ_s は粒子の表面自由エネルギーである。 X および P に付した添字ゼロは、 $r=\infty$ に対応する溶解度ないし蒸気圧の平衡値の意である。

晶粒を有する結晶粒子に対しては、 $(3V\epsilon_i/r)$ または $(3V\epsilon_s/r)$ の代りに、粒子モル当りの表面ないし界面自由エネルギーを用いることができる。この関係式の右辺の値は、Thomson-Freundlich 式からの値の1.5倍である。

これらの結果を用い、球状微粒子分散溶液中で起ると考えられる粒成長過程を理論的に取り扱った。

文 献

- 1) R. A. Swalin: "Thermodynamics of Solids", (John Wiley & Sons Inc., 1962) p. 143-148.
- 2) 猪股吉三: 表面科学 4, 223(1983).
- 3) 猪股吉三: 窯業協会誌 91, 318(1983)
- 4) 猪股吉三: 材料科学 20, 250(1984).
- 5) 猪股吉三: 表面科学 4, 102(1983).
- 6) 猪股吉三: 表面科学 5, 308(1984).
- 7) I. M. Lifshitz and V. V. Slezov: Soviet Phys. JETP, 35, 331(1959).
- 8) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: "Introduction to Ceramics", 2nd Ed. (John Wiley & Sons Inc., 1976) p. 186, 452, 471.