

粉体物性

愛媛事業所 近石 一弘
山口 拓哉

1 はじめに

固体表面はその化学構造や幾何学的構造により吸着性，触媒作用，付着性，濡れ性等様々な特性を有するが，単位重量当たりの表面積（比表面積）の大きい微粒子（粉体）や多孔性物質ではこれらの性質が顕著に現れる．粉体や多孔性物質の吸着性は脱色材，消臭材等に，触媒作用は各種の化学反応に利用されている．これらの材料を開発するに当たって表面の化学構造を明らかにしながら進めるのも重要であるが，微粒子の表面の化学構造等を解析するのはかなり困難である．そこでこれらの特性を比較的簡単な方法で数値化して，それを最適化するように開発を進めるのが効率的である．このような特性（粉体物性，表面物性）を評価する方法については多くの成書^{1)~3)}がすでに出ているので，ここでは最も基本的な物性値である比表面積，細孔分布，吸着剤の吸着特性，触媒表面の酸・塩基性の評価法を紹介する．また，吸着剤や触媒の表面物性とは異なるが，粉体のハンドリングの際に問題となる粉体層の付着性の評価法についても紹介する．

2 比表面積・細孔分布

比表面積や細孔分布は直接計測できないので，吸着現象等があるモデルのもとに関係式を導き計算する．したがって実験データを異なったモデルに適用できる関係式を用いて計算しても，それは比表面積や細孔分布とは言えない数値が得られる．このため比表面積や細孔分布を測定する試料は，あらかじめ電子顕微鏡等で形態を観察したり，等温吸着曲線のパターンがどうか等を調べ，どのモデルが適当なのか検討しておくのが好ましい．

2.1 比表面積

比表面積のもっとも一般的な測定方法は窒素ガス吸着法である．液体窒素温度（77K）下での窒素ガスの等温吸着曲線からBET式を用いて比表面積を計算する．BET式はS.Brunauer, P.H. Emmett, E.Tellerらによって提出された．表面に窒素分子の多分子層が形成されるモデルから導き出されたもので以下の式で表される．

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_o}$$

V_m ：第一層に吸着したガス容積
 V ：吸着されたガスの容積， P ：サンプルセル内の圧， P_o ：飽和蒸気圧

この式は P/P_o が0.05～0.35の範囲で適用され横軸に P/P_o ，縦軸に $P/V(P_o - P)$ を取りプロットすると直線（BETプロット）が得られる．この直線の切片と傾きから V_m が求められる．BET比表面積は次の式により求められる．

$$SA = V_m \times N \times A_m$$

SA ：試料の表面積， V_m ：第一層に吸着したガス容積， N ：アボガドロ数
 A_m ：窒素ガス1分子の占める面積（0.162nm²）

一方， $C \gg 1$ であるので，BET式は次のように簡略化できる．

$$V_m = V(1 - P/P_o)$$

この式を使えば1点のデータから V_m が求まる．通常 $P/P_o = 0.3$ で測定を

行い，直線からもとめるBET多点法に対しBET1点法と呼ばれる．この方法で得られる比表面積はBET多点法からの比表面積より小さくなるが，その程度は P/P_o と C の値による． $P/P_o = 0.3$ で C が50，100のとき，それぞれ多点法の0.955，0.977倍となる．実験的にも多点法と1点法が5%以内で一致することが確かめられている⁴⁾

1m²/g以下の粉体の比表面積は窒素ガス吸着法では精度良く測定できなくなるので，吸着ガスにArまたはKrを使って測定するか，まったく違った原理の空気透過法で測定する．

空気透過法は粒子充填層を透過する空気の透過性と粒子比表面積との関係を示す次のKozeny-Carmanの式から比表面積を求める．しかし，この方法では空気が流れない粒子の細孔部の表面積は考慮されない特徴を持つ．

$$S_w = \rho_p \sqrt{\frac{PA_t}{k\mu LQ(1 - \epsilon)^2}} = 1 - \frac{W}{\rho_p AL}$$

S_w ：粉体の比表面積， ϵ ：粉体充てん層の空隙率， ρ_p ：粒子密度， μ ：空気の粘度， L ：充てん層高さ， Q ：透過空気量， P ：粉体充てん層の圧力損失， A ：試料層の断面積， W ：試料の重量， t ：透過空気量 Q の空気が粉体充てん層を透過するのに要する時間， k ：Kozeny 定数 流路のねじれに関する定数 一般的に5を使用．

この方法による測定例を表1に示す．

表1 空気透過法による粉体の比表面積測定結果

| 試料名 | サンプル重量 (g) | 試料層厚さ (cm) | 測定時間 (sec) | 空気粘度 (g/cm·sec) | 粒子密度 (g/cm ³) | 空隙率 | 比表面積 (cm ² /g) |
|-----|------------|------------|------------|-----------------|---------------------------|------|---------------------------|
| 試料A | 0.948 | 0.76 | 3.2 | 0.00018 | 1.01 | 0.38 | 1816 |
| 試料B | 1.892 | 1.53 | 23.9 | 0.00018 | 1.10 | 0.44 | 4322 |
| 試料C | 1.901 | 1.66 | 110.3 | 0.00018 | 1.10 | 0.48 | 11028 |
| 試料D | 2.050 | 1.21 | 3.7 | 0.00018 | 1.18 | 0.28 | 722 |

2.2 細孔分布

2.2.1 窒素ガス脱着法

液体窒素温度下での窒素ガスの等温脱着曲線から細孔分布を求める方法である。この方法はある相対圧においては、半径Rpより大きい口径をもつ円筒形の細孔は厚さtの多分子層吸着が起こっており、Rpより小さい口径の細孔では毛管凝縮が起こっているとして等温脱着曲線を解析して細孔分布を求める。相対圧とRp、tの関係はケルピンの式で与えられる。

$$Rp - t = - \frac{2 V \cos}{RT \ln(P / Po)}$$

Rp：細孔半径，t：多分子吸着層の厚み， γ ：液体の表面張力，V：液体のモル容積， θ ：液体の接触角，R：気体定数，T：絶対温度

この考え方で細孔分布を計算する方法にはBJH(Barrett-Joyner-Halenda)法，CI(Cranston-Inkley)法，DH(Dollimore-Hel)法などがある。しかし毛管凝縮理論が適用できるのは細孔の大きさが1～2nmまでとされている。これ以下の細孔は等温吸着曲線からMP法やHK法等で解析する。このように窒素ガスによる細孔分布の解析法がいろいろあるので、データを比較する場合何法で解析したのか確かめておく必要がある。(この点は比表面積の場合も同様である。)

アルミナの等温吸脱着曲線とBJH法により計算した細孔分布曲線を図-1に示す。

試料：アルミナ(脱気温度300℃)
BET比表面積：158m²/g
細孔容積：0.43ml/g

2.2.2 水銀圧入法

水銀と他の物質の接触角は90°より大きい。そのため水銀は加圧しなければ粒子細孔に侵入出来ない。圧力と細孔半径の関係は次のケルピンの式で与えられる

$$-2 \gamma \cos \theta = PRp$$

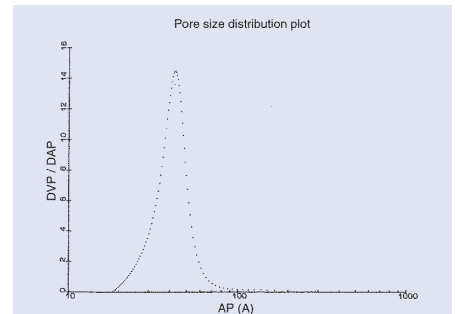
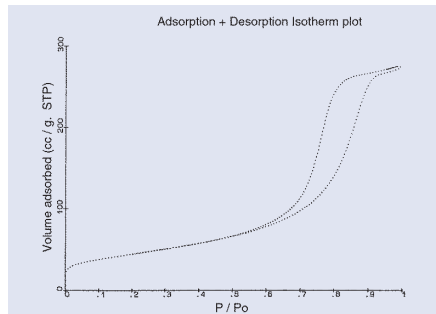


図1 アルミナの等温吸着・脱着曲線(左)と細孔分布曲線

γ ：水銀の表面張力， θ ：接触角，
P：圧力，Rp：細孔半径

これを基に圧力と水銀の侵入量から細孔を円筒形と仮定して細孔分布を計算する。円筒形を仮定しているのはBJH法と同じである。一般的には、窒素ガス吸着法は1～100nm、水銀圧入法は2nm～100μmの細孔に適用できる。しかし1nm付近は水銀圧入法では60,000psiaもの高圧がかかっているため試料によっては細孔の破壊や収縮の影響が出たりするので注意が必要である。

図2にアルミナの細孔分布測定結果を示す。

全積細孔容積：0.84ml/g
平均細孔半径：0.011μm
かさ密度：1.07g/ml
見掛け密度：9.73g/ml

3 吸着特性

液相や気相中の固体表面には種々の物質が吸着するが、吸着量は固体表面の構造、温度、被吸着物質の濃度、圧力等さまざまな要因に支配される。一般的

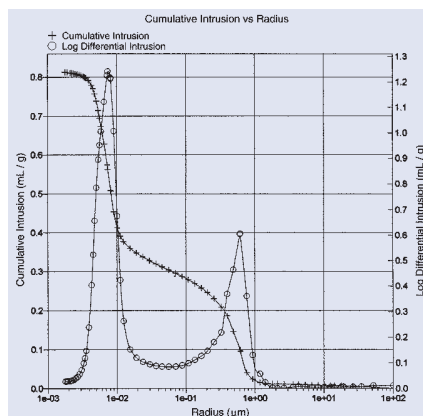


図2 アルミナの水銀圧入法による細孔分布



図3 粒状活性炭のヨウ素等温吸着曲線

に吸着特性は等温吸着曲線で評価される。等温吸着曲線の求め方はさまざまな成書に記載されているが、ここではJISに規定されている方法を紹介する。⁵⁾

3.1 液相等温吸着曲線

液相での等温吸着曲線は、一定温度での液相の被吸着物質の平衡濃度と吸着量との関係を示すもので次式のフロイントリッヒの経験式に良く当てはまる。

$$M = kC^{1/n} \text{ あるいは } \log M = \log k + 1/n \log C$$

M：吸着量，C：その時の溶液の平衡濃度，k，n：定数

縦軸に液相の平衡濃度，横軸に単位重量あたりの吸着量を取った両対数グラフで表現すると直線になる。

操作は簡単で試験溶液に所定量の試料を添加し、所定温度を保ちながら吸着平衡に達するまで試料と試験溶液を接触させ、被吸着物質に適した定量法で定量し平衡濃度を求める。活性炭試験方法(JISK1474)では被吸着物質としてヨウ素とメチレンブルーを規定し、ヨウ素の場合平衡濃度が2.5g/Lのときの吸着量をヨウ素吸着性能としている。図3に市販活性炭のヨウ素の等温吸着曲線を示す。このときのヨウ素吸着能は340mg/gであった。

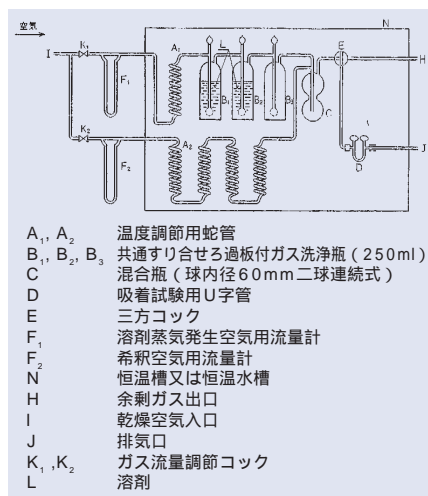


図4 溶剤蒸気吸着装置

3.2 気相等温吸着曲線

気相等温吸着曲線は一定温度での蒸気の相対圧力に対する吸着量をプロットしたものである。種々の溶剤の等温吸着曲線を自動的に測定出来る装置も市販されているが、JIS K 1474では図4に示す装置で平衡吸着量を測定するよう規定している。Iから乾燥空気を送り込み、A₁系列で溶剤の飽和空気を作りCで乾燥空気を混合し任意の相対圧にする。それをDの吸着試験用U字管に導き平衡吸着量を測定する。

この装置を製作し市販の粉末活性炭、シリカゲルについて水蒸気とトルエン蒸気の等温吸着曲線をもとめた。実験は相対圧0.1, 0.2, 0.3の3点でおこなった。得られた等温吸着曲線を図5から図8に、相対圧0.2での吸着量とトルエンの吸着量からBET式で計算した比表面積を表2に示す。トルエン吸着量から求めた比表面積は粉末活性炭、シリカゲルともよく一致するのに対し、粉末活性炭の表面積1m²当たりの水蒸気吸着量はシリカゲルの7.8 × 10⁻²倍である。このことから活性炭表面はシリカゲルに比し親水性の弱い表面といえる。このように等温吸着曲線から各種溶剤に対する親和性を定量的に議論する事が出来る。

4 触媒の酸性・塩基性

触媒の酸性・塩基性は昇温脱離法(TPD; Temperature Program-

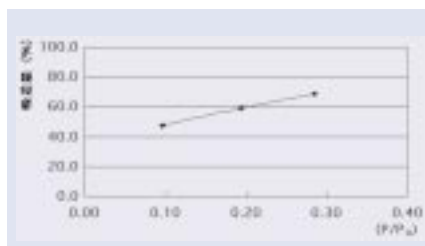


図5 粉末活性炭のトルエン蒸気吸着等温線

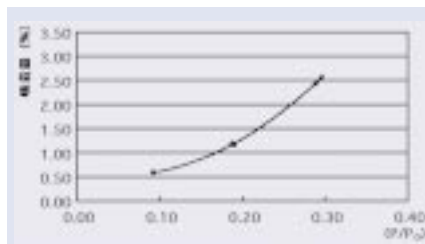


図6 粉末活性炭の水蒸気吸着等温線

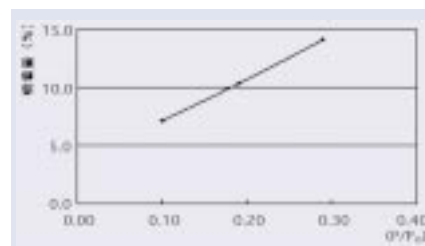


図7 シリカゲルのトルエン蒸気吸着等温線

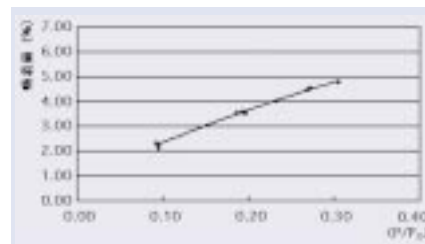


図8 シリカゲルの水蒸気吸着等温線

表2 粉末活性炭, シリカゲルの蒸気吸着実験結果

| 比表面積(m ² /g) | 粉末活性炭 | | シリカゲル | |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|------|
| | 水蒸気 | トルエン | 水蒸気 | トルエン |
| 1,560 | 1.2 | 59.1 | 3.6 | 10.3 |
| トルエン吸着量から求めた比表面積(m ² /g) | | 1,560 | | 370 |

med Desorption) で評価できる。TPD法はアンモニアや炭酸ガスなどを表面に化学吸着させた後、一定の昇温速度で加熱し脱離してくるガスを定量してアンモニアで酸性度(NH₃-TPD)を、炭酸ガス(CO₂-TPD)で塩基性を評価する方法である。アンモニアTPDの測定条件標準化について1984年から1989年にかけて触媒学会参照触媒委員会で検討がなされ、アンモニアTPD法は

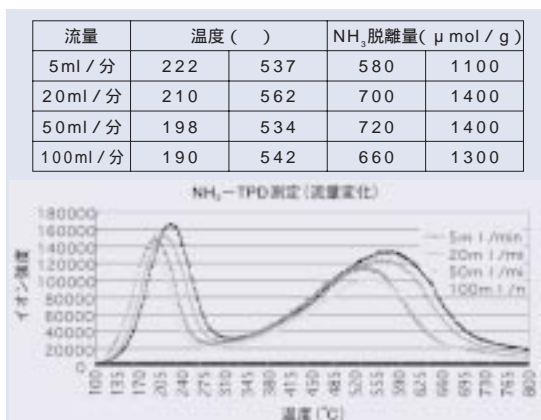


図10 キャリヤーガス流量変化によるTPDスペクトルの変化

酸量の測定法として適当である。酸強度とピーク温度との相関性については、さらに検討が必要である。ことが明らかにされた。⁶⁾ 図9にゼオライト触媒のNH₃-TPDスペクトルを示す。低温側にI-ピークが高温側にh-ピークがみられる。I-ピークはきわめて弱い吸着アンモニアで、ゼオライトの酸点からの脱離アンモニアはh-ピークであると言われている。このスペクトルは測定条件(前処理, 昇温速度, キャリヤーガス流量)で変化する事が知られている。キャリヤーガス流量を変化させたときのTPDスペク

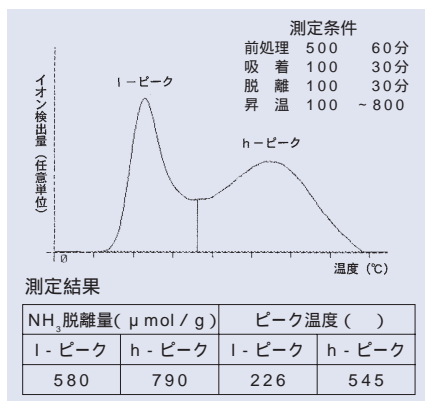


図9 ゼオライトのNH₃-TPD

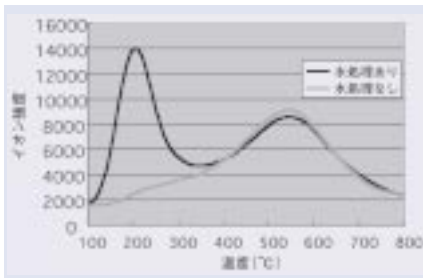


図11 NH₃-TPD測定(水処理の効果)

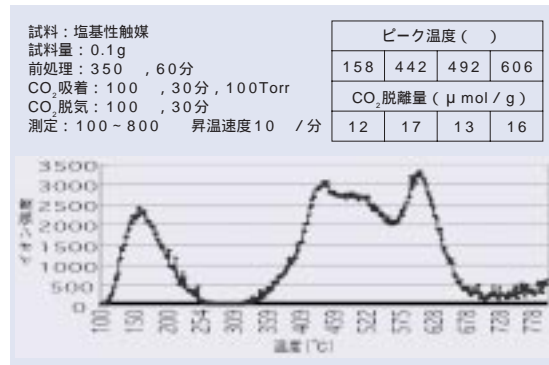


図12 塩基性触媒のCO₂-TPD

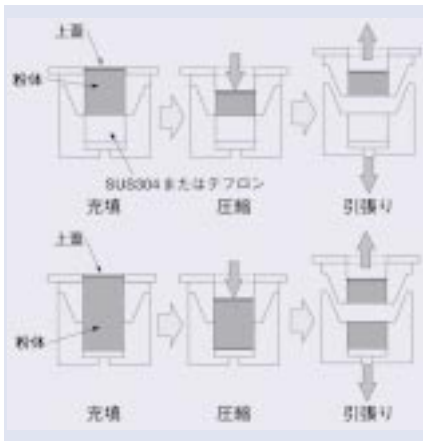


図13 粉体層の引張り破断試験(上)
粉体-壁面付着試験(下)

トルの変化を図10に示す。このため試料間の比較をするときには常に一定の条件で測定しなければならない。また、試料を水蒸気で処理するとh-ピークが消失するため、酸点からの脱離アンモニアであるh-ピークのみ評価する事が出来る。⁷⁾水蒸気処理前後のNH₃-TPDスペクトルを図11に示す。触媒の塩基性を評価した例として図12にCO₂-TPDスペクトルを示す。

5 粉体の付着性

粉体を大量に取り扱う際の粉体の付着・凝集・固結を予防するために、粉体の付着性を定量的に評価する方法を紹介する。

5.1 粉体層の圧縮・引張り試験

図13に示す上下に二分割できる容器(セル)に粉体を充填・圧縮した後上下にセルを鉛直方向に引張り、粉体層が破断する時の力を計測して付着性を評価する。また、下部セル内にステンレス平面

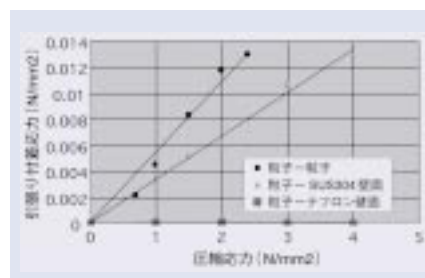


図14 圧着・引張り試験結果

またはテフロン平面等をセットし、上部セルに粉体を充填して同様の試験をすれば、粉体とそれぞれの壁面との付着力が測定出来る。図14に測定結果の例を示すが、明らかにテフロン壁には粉体がまったく付着しないことが解る。またこの装置で一定圧力下での粉体層付着力の経時変化の測定も出来る。

5.2 粉体層のせん断特性

図15に示すJenikeセルと呼ばれる二分割セルに充填した粉体層のせん断試験を行うことにより、粉体層内部の粒子同士の摩擦力を測定し、さらに同様の方法で粉体と壁面との摩擦力も測定する。これらの摩擦係数データから粉体の流動性を評価し、粉体を取り扱

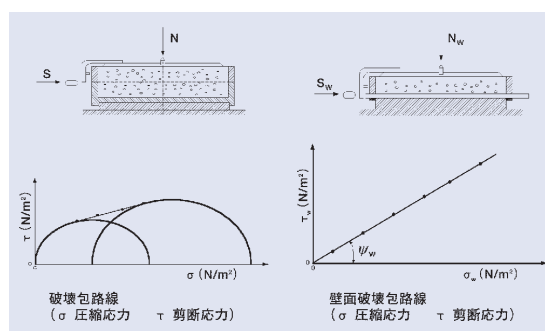


図15 粉体層・粉体-壁面のせん断試験

う貯槽や輸送機の設備設計に利用されている。

6 おわりに

「粉体物性」と題していくつかの評価手法を紹介してきたが、各評価法ともに一冊の成書で収めきれないほどの研究、検討がなされているものである。しかも粉体物性の評価法は注目する物性に対して

種々の方法が提案されており、その数は膨大なものである。そういった面からみると本稿は舌足らずな紹介になってしまったが、今後機会をみて一つの手法について詳しい紹介をしたいと考えている。

文 献

- 1) 神保 元二ら：「微粒子ハンドブック」朝倉書店(1991)
- 2) 早川 宗八郎編：「粉体物性測定法」朝倉書店(1978)
- 3) (社)日本粉体工業技術協会、粉体工学会編：改訂、増補「粉体物性図説」日経技術図書(1985)
- 4) JIS Z 8830 気体吸着による粉体の比表面積測定方法
- 5) JIS K 1747 活性炭分析方法
- 6) 触媒学会参照触媒委員会編：参照触媒利用の手引き(1998)
- 7) A.W.Chester, J.B.Higgins, G.H.Kuehl, J.L.Schlenker and G.L.Woolery 第11回参照触媒討論会, p6(1987)



近石 一弘
(ちかいし かずひろ)
愛媛事業所



山口 拓哉
(やまぐち たくや)
愛媛事業所