簡易ガス吸着法による金属粉末 の比表面積の測定*

高 柳 重 敏**

Shigetoshi Takayanagi: A Simplified Procedure for Measuring the Surface Area of Metal Powders by Gas Adsorption. (Study of the Surface States of Tungsten Powder (I)).

This article gives a description of a modification of the standard Brunauer-Emmett-Teller (BET) method for the determination of the surface area of metal powders. The modified procedure involves the use of CO_2 as adsorbate, the determination of adsorption isotherm from three measured points and other simplifications. The use of CO_2 for tungsten and molybdenum powders seems to give just as satisfactory results as in the case of conventional N_2 . It is shown that values within 2% of those by the standard method using CO_2 are obtained by this simplified procedure. One sample can be measured in about 1.5 hr with the result reproducible within 2%.

(Received August 10, 1959)

I. 緒 言

タングステン (W), モリブデン (Mo) を始め粉末冶金

に使用される金属粉末では、その化学的性質のほかに粉末粒子の大きさおよび分布、粒子の形状、集合状態などが粉末冶金の工程と重要な関係のある性質としてとり上げられている。そしてその測定と観察には見掛け比重の測定、

** 松下電子工業株式会社研究部

* タングステン粉末の表面状態の研究 (第1報)

空気透過法、沈降法による測定、X線、光学および電子顕微鏡による観察などが用いられている。しかしこれらの測定、観察法にはそれぞれ一長一短があつて、金属粉末の研究にはその目的の種類によつて適当な方法を選ぶ必要がある⁽¹⁾⁽²⁾。

最近 BET ガス吸着法⁽³⁾⁽⁴⁾が粉末冶金の領域でも盛んに用いられるようになった。しかしほとんどが粉末粒子の平均の大きさの尺度をきめる測定方法として用いられているようである。

BET 法では粉末などの固体表面へのガスの低温における物理吸着等温曲線から、その単分子吸着層量を求めることによりその比表面積の決定がなされる。したがつて、理論的には分子の大きさに近い表面の微小変化まで検知できる特徴がある。それ故この方法を粉末粒子の表面の粗さや、酸化、還元などの化学反応にとまらぬ表面状態の変化の測定に用いられもつと有用な知識が得られるであろう。しかし BET 法には測定操作が厄介で、かつ測定に時間がかかるという欠点がある。標準 BET 法では試料のガス出しに 6 hr 以上、実際の測定操作にも 6 hr 以上もかかるので、研究を進める上にブレーキとなることも屢々起るであろう。そのため BET 法についての最近の提案⁽⁵⁾⁽⁶⁾は単純化して時間を節約する方向にむけられてきた。その要点は次の如くなる。

(a) 排気時間を短縮する。

(b) 単分子層形成に要する吸着量 v_m (cm³) は BET 吸着等温式

$$P/v(P_s - P) = 1/v_m C - (C - 1)/v_m C \times P/P_s$$

P_s (mmHg): 吸着温度におけるガスの飽和蒸気圧

P (mmHg): 吸着平衡圧力

v (cm³): 圧力 P で吸着されたガス量

C : 吸着ガスの液化熱と気化熱に関係する常数

で $C \geq 1$ であるから C に対して 1 を無視すれば、 P/P_s が 0.1~0.3 の範囲で等温曲線の一点だけを測定し、それを原点と結び P/P_s と $P/v(P_s - P)$ の傾斜から求められる (1 点法)。

(c) 気相中に残るガスの容積 (死容積) は普通 He で実測するが、吸着容器の容積を予め測定しておき、粉末の比重はバルクの比重に等しいと仮定し計算で求める。このようにして 1 試料につき 1 hr 内外の短時間で測定でき、しかも工業的に利用できる精度が得られている。Emmett⁽³⁾

によれば (b) に基づく誤差は標準値の 5% 以内である。また Bugge, Kerlogue⁽⁷⁾ は (a) および (c) により標準値の約 3% の負誤差を生ずるといつている。したがつて、このような簡略化による最大誤差は標準法で求めた値のほぼ 10% (負誤差) に達するといわれている。しかし上に述べたような粉末粒子の微小変化を追跡するためには、もつと高い精度が必要であろう。また単純化法に用いられるガスは一般に N₂ である。この場合には液体酸素の沸点 -183°, または液体窒素の沸点 -195° の温度を使用しなければならないので、これらの液化ガスの入手し難い場合、実験遂行が困難になるなどの欠点がある。

著者は上に述べた諸点を考慮して吸着ガスとして CO₂ を使用し、比較的簡易に得られるドライアイス-アルコール寒剤の温度、-78° で測定できるように標準法を簡略化し、しかも精度の高い測定法を考案検討した。

CO₂ についてはすでに Schellinger⁽⁸⁾ が食塩、石英を始め Pyrite らの鉱物粉末の表面積測定に用いている。彼はこれらの粉末に対する CO₂ の吸着が BET 式を満足することを認め、N₂ と同じように使用できると述べている。しかし他の吸着ガスとの実験的比較や、精度、再現性などについてはふれていない。本報では金属粉末についてこれらの点を検討するとともに、考案した簡易 BET 吸着法による比表面積測定法について述べる。

II. 装置および測定方法

1. 標準 BET 吸着法

簡易法と比較するなどの目的で用いた標準 BET 法の装置は、普通に用いられる標準設計⁽³⁾のものである。測定操作の概要を述べると: (1) 試料を吸着容器に入れて装置に密封する。 (2) 試料に吸着している水分、ガスを除くためにまず室温で 1 hr、次いで試料を電気炉で 160° に加熱しつつ水銀拡散ポンプで 6 hr 以上排気する。最後の真空度は 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ mmHg (マクレオドゲージ) である。 (3) 排気終了後 He を用いて死容積を測定する。 (4) 20~210 mmHg の平衡圧力の範囲で 5~6 ケの吸着点を測定する。 (5) 吸着等温曲線から比表面積を算出する。 (3)~(4) の測定操作に約 4 hr かかった。

2. 簡易 BET 測定法

簡易法に使用した装置を Fig.1 に示す。ほとんど標準法に準ずるが次の点を変えた。 (1) 試料のとりかえを容易にするため、吸着バルブは擦り合わせて装置につなぐ。 (2) 金属粉末では小孔、微小亀裂などが少く、水銀の吸着の影響はほとんどないと考えられるので、吸着容器前の U 字トラップは除いた。また操作も簡略化した。すなわち、 (1) 排気は 160° で 1 hr 行う。 (2) 吸着容器、毛細管などは予め組立前水銀でその容積を測定しておき、死容積は He を使用しないで計算で求める。 (3) 測定点を 3 点とし、全測定を

(1) J.M.Dallavalle: *Micromeritics* 2nd Ed. Pitman Pub. N.Y (1948).

(2) Symposium on New Methods for Particle Size Determination in the Subsieve Range, ASTM, (1941).

(3) P.H.Emmett: *Advance in Colloidal Science*, vol. 1, chap.1

(4) 日本化学会編: 実験化学講座, 第 7 表, (1956), 48 (丸善).

(5) F.M.Starkweather and D.T.Palumbo: J.Electrochem. Soc., **104**(1957), 287.

(6) P.Hersch: J.Inst. Metals, **86**(1958), 509.

(7) P.E.Bugge and R.H.Kerlogue: J.Soc. Chem. Ind. London, **66**(1947), 379.

(8) A.K.Schellinger: Min. Eng., **4**(1952), 369.

40 min 以内で行う。

III. 実験結果および考察

Fig.1 Apparatus for the simplified B.E.T method(CO₂).

1. 標準法によつて測定したW粉末比表面積のガスの種類による差異の検討

鉄触媒を始め各種鉱物粉末に対し、CO₂が P/P_s ; 0.05 ~ 0.3 の圧範囲で BET 式を満足する等温吸着 (-78°) をすることはよく知られている⁽³⁾⁽⁸⁾。著者は W, Mo など

Table 1 Surface area obtained with different adsorbates.
(by the standard BET method)

Sample	N ₂ (-183°)		A(-183°)			CO ₂ (-78°)		
	v_m (cc/g)	S_{N_2} (cm ² /g)	a_m (cc/g)	S_A (cm ² /g)	$\frac{S_A - S_{N_2}}{S_{N_2}} \times 100$	v_m (cc/g)	S_{CO_2} (cm ² /g)	$\frac{S_{CO_2} - S_{N_2}}{S_{N_2}} \times 100$
A	0.0430	1,980	0.0440	1,715	-8.9	0.0426	1,960	-1.02
B	0.1880	8,640	0.2075	8,080	-6.7	0.2000	9,200	+6.26
C	0.2306	10,640	0.2618	10,200	-4.2	0.2315	10,720	+0.75

の金属粉末に対する CO₂ の等温吸着の結果も BET 式に適合することを確認した。次にこのような金属粉末の表面積決定に吸着ガスとして CO₂ を用いることの適否を調べるために、ガスの種類による比表面積値 S の差異を検討した。それには標準法で N₂, A および CO₂ を用いた場合の S を比較した。実験に用いた He, A および N₂ は帝国酸素より購入した純度 99.9 % 以上のもので、CO₂ は特級の NaHCO₃ 粉末を真空中で加熱分解し、塩化カルシウム、五酸化燐で脱水して用いた。W 粉末試料は普通工業的に行われるように連続炉で水素還元したもので、各種の S を得るために同じ粉末を次のように 3 種の液に

3 hr 浸漬後、純水洗滌、真空乾燥して用いた。

A : 5 % HF 溶液に浸漬処理したもの

B : 5 % HCl 溶液に浸漬処理したもの

C : 5 % H₂SO₄ 溶液に浸漬処理したもの

測定には粉末 15~20 g を使い、N₂ と A は -183°, CO₂ は -78° で吸着を行わせ S を求めた。但し S を算出するに当つて吸着分子 1 ケ当りの占有面積は

$$N_2 (-183^\circ); 17 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$A (-183^\circ); 14.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$CO_2 (-78^\circ); 17 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

の値を用いた。測定結果を Table 1 に示す。

Emmett, Brunauer らは N₂ のほかに A, O₂, CO, CO₂, C₄H₁₀ などのガスを用いてアンモニア合成用鉄触媒、熔銅触媒、シリカゲルなどの S を比較している。その結果によれば CO, CO₂ で求めた値は N₂ で求めた値に比較的良好一致している。すなわち N₂(-183°) で求めた S に対し CO₂(-78°) で求めた S は 0~+6.5 % であるのに比べ A(-183°) で求めた S は -4.9~-20.3 % となつてゐる。W 粉末についても上表からわかるように、CO₂ で求めた S は N₂ で求めた S に対し -1~+6 % で上述の結果とよく一致している。しかしアルカリ塩または珪酸カリウムなどをドープした W 粉末のように粒子表面に CO₂ を吸収する不純物が存在したり、また試料表面が化学的な吸着ないし吸収をおこすような場合にはその量に対する補正をしないと、単分子層形成に要する吸着量 v_m にかんがりの差異がでる。このようなときには物理吸着をおこなわせる前に一度 CO₂ を導入し、試料表面に吸収ないし化学吸着させて後一旦排気し、改めて吸着量を測定すればほとんど妨害を与えない。このような注意をすれば CO₂ ガスは W などの金属粉末の比表面積測定に十分使用すること

とができ、ほとんど補正しないでも従来の N₂(-183°) を用いた値と比較できるであろう。

2. 簡易法(CO₂ガス吸着法)による測定結果

(1) 標準法との比較

1 と同じ粉末試料 15~20 g を用いて簡易法で測定した S と、CO₂ ガスを用い標準法で求めた S との比較を Ta-

† CO₂ の分子占有断面積は -78° では固体状態の面積 $14.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ が適当であるとしているが、Emmett らの各種ガス比較結果を参照し、N₂(-183°) で測定した比表面積値と比較するためには、液体状態の面積 $17 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ を用いた方がよく一致するので便宜上この値を用いた。

ble 2 に示す。

Starkweather, Palumbo⁽⁵⁾ は N₂ ガス吸着による標

Table 2 Surface areas obtained by the standard and the simplified BET method.

Sample	Standard (cm ² /g)	Simplified (cm ² /g)	Dev. % of Standard value
A	1,960	1,950	-0.51
B	9,200	9,100	-1.09
C	10,700	10,500	-1.87

準法と、1 点法という極めて簡略化した簡易法を比較している。彼らによれば簡易法で求めた各種粉末の比表面積値は標準法より常に小さく -4~-10 % の相違がある。そしてこの誤差の原因は 1 点法を用いることと、試料の排気の不完全さにあるといっている。しかし 1 点法の代りに著者の用いた 3 点法にすれば吸着等温曲線の傾斜がもつと精度よく求められるので誤差は少くなるであろう。Table 3 は同じ試料について同一装置で CO₂ を用い 1 点法と 3 点法

Table 3 Surface areas obtained by the 1-point and the 3-points method.

Sample	3-points method (cm ² /g)	1-point method (cm ² /g)	Dev.% of the value of 3-points method
A	1,950	1,830	- 6.0
B	9,100	8,750	- 3.8
C	10,500	10,000	- 4.8
#11	19,500	18,200	- 6.7
#21	23,600	22,100	- 6.3

で測定した S の比較を示す。なお別の W 粉末の結果も併記した。ただし 1 点法は圧力 140 mm Hg で測定した。

Table 2 および Table 3 から 3 点法の方が標準法の S に近い値が得られることがわかる。また 3 点法を用いても最初の吸着点のほかは 1 点当りの吸着時間は 5~10 min で十分であった。したがって時間的にも 1 点法に比べて 15~25 min 長くなるにすぎない。なお簡易法で W 粉末の S を測定した実験において、排気条件の差が測定結果におよぼす影響を検討した結果、温度 140~160° では排気時間 1~7hr の間で測定値の相違は認められなかった (Table 4)。

Table 4 Effect of outgassing schedule on v_m .

Temp. (°C)	Time (hr)	v_m (cc/g)	Error, % of standard value
0	2	2.28	- 2.6
120	2	2.28	- 2.6
160	1/6	2.28	- 2.6
160	2	2.34	0
700	2	2.30	- 1.7
160*	7	2.34	*

* Standard outgassing schedule

これは W 粉末のように粒子の形が比較的簡単で小孔も少ない金属粉末では、比表面積もそれ程大きくないので排気は容易に行われるためであろう。

(2) 簡易法の再現性

Table 5, 6, 7 は簡易法の再現性を示すデータである。

同一試料を装置から取りはずすことなく 5 回繰り返し測定したときの平均偏差は 1.1 および 1.4 % であった。2 回繰り返し測定したときの平均偏差は Table 6, 7 に示すように同一試料では 0~0.5 %, 同じ粉末からとった 2 試料では 0~1.5 % であった。これらの偏差は標準法のそれとほとんど変らなかつた。したがって排気、加熱、その他取

Table 5 Reproducibility of the simplified BET determinations.

(same samples re-run without being removed from the apparatus)

# 1	# 2
4,700	1,900
4,720	1,930
4,720	1,930
4,810	1,930
4,810	1,950
4,752 ± 67	1,928 ± 22

Table 6 Reproducibility of the simplified BET determinations.

(Same samples used for runs 1 and 2)

Sample	S (cm ² /g)	avg. dev. (%)
# 3	2,050 2,040	0.25
# 4	5,670 5,670	0
# 8	5,820 5,820	0
# 9	6,180 6,230	0.40
#12	10,300 10,200	0.50

Table 7 Reproducibility of the simplified BET determinations.

(Different samples of same powders used for runs 1 and 2)

Sample	S (cm ² /g)	avg. dev. (%)
# 5	2,340 2,340	0
# 6	2,370 2,350	0.42
# 7	3,520 3,460	0.86
#12	10,300 10,000	1.48

扱い中の試料の変化に注意すれば再現性もすぐれているといえる。以上の結果を総括すると、この簡易法で測定した W 粉末の S の平均偏差は 2 % 以内で、CO₂ ガスを用い標準法で求めた S に対し -2 % 以内で一致させることができる。また CO₂ で求めた S は従来いわれているように普通の N₂(-183°) で求めた S より大きいのが近似しているので、従来のデータと比較するのに好都合であろう。

その後水素還元法で作った Mo, Ni, カーボニル Ni

などの金属粉末の S ($1,000 \sim 10,000 \text{ cm}^2/\text{g}$) の測定にこの簡易法を適用して、いずれも満足すべき結果を得た。

IV. 結 言

W 粉末の比表面積を短時間に、しかも精度、再現性を損うことなく測定できる簡易 BET 法について検討した。

CO_2 ガスを用いる 3 点法は測定操作が簡単で、1 点法とあまり変わらない時間で測定でき、しかも精度がすぐれてい

ることを明らかにした。この簡易法を用いて水素還元で作った直後の W 粉末粒子の比表面積や、洗滌処理、酸化、還元にもなう比表面積変化の様子を調べた結果、種々の新しい知識が得られた。それらについては次報で報告する。

本研究を行うに当つて終始懇切なる御指導を賜つた京都大学佐々木教授に対し深く感謝の意を表します。また発表を許可された松下電子工業株式会社および実験に協力された沢田良治氏に厚くお礼申し上げます。