浸漬熱法による酸化物並びに粘土鉱物の表面積の測定

奥田 進*・井上 圭吉*・上井 勲*

Susumu Okuda, Keikichi Inoue and Isao Uei: Determination of Surface Area of Several Oxides and Clay Minerals by the Heat of Immersion Method. The heat of immersion method devised by Harkins-Jura¹⁾ in 1944 has such a significant disadvantage that the method is accompanied by an unavoidable error with the powders that have capillary condensation in adsorption of vapor of the liquid in which the powders are immersed. Previously, the authors have been presented²⁾ an approvable means to develop the applicability of the heat of immersion method to many kinds of powders not as a standard method but as a common use independently of the capillary condensation phenomenon.

On the basis of the foregoing results, the surface areas of several kinds of oxide powders together with clay minerals were determined and the obtained results were compared with those from the other methods, briefly the B. E. T. method. Simultaneously, the effect of pretreatment of the powder samples on their surface area values was investigated.

The obtained conclusions are digested as follows:

(1) The heats of immersion in water for the powder samples which are equilibrated at an unsaturated water vapor pressure near before capillary effect provide surface area values that are in considerable agreement with those from the B. E. T. method using nitrogen as adsorbate.

(2) Though of course precise data could not be expected, the heat of immersion method may be capable of being extended to many kinds of powders as routine work regardless of the capillary condensation.

(3) The surface area values of silica gel, anatase and kaolinite are affected considerably by the condition of pretreatment (degassing temperature).

緒 言

粉体の反応性、粒子表面の高次構造などを考えてゆく場合表面積の値が必要になってくる。表面積の測定には数多くの方法が用いられているが、Harkins-Jura¹⁾の考案した浸漬熱法は理論的に仮定がほとんどないから、最も正しい表面積が得られるとされており、絶対法(Absolute method)とも呼ばれている。Harkinsらは、この方法を用い、Anatase (TiO_2)については注意深い測定を行ないこれを標準として、比表面積測定法の一つであるBET法のための N_2 の分子断面積の値を提出している。このように浸漬熱法は極めて巧妙なしかも正確な方法であるにもかかわらず、その後本方法による測定例が余りみられない。

著者らはすでに、浸漬熱法を広い分野にまたがる数種の微粉体に適用しその信頼性を検討し²⁾、また本方

法の最も大きい缺点である毛管凝縮現象の著しい場合でも、表面積を概算する方法について論じた³⁾。これらの結果を基礎として本報では、各種窯業用酸化物並びに粘土鉱物に浸漬熱法を適用し、BET法の結果と比較検討した。なお測定前の試料粉末の乾燥前処理(Degas)の条件が表面積の絶対値(BETによる)に及ぼす影響をしらべ、表面積の測定上有用な資料を得たのであわせ報告する。

測定原理

粉体をある液体の蒸気中におくと、粒子表面に吸着膜ができる。飽和蒸気の場合はその吸着膜の全表面エネルギーは液体のそれに等しいと考えられる。今、これを液体中に浸漬させるとこの吸着膜の表面は消失し、全表面エネルギーに相当する熱を発生する。この

* 京都工芸繊維大学窯業工学教室

熱量 (hE) をはかり、液体の全表面エネルギー、例えば水の場合 118.5 erg/cm^2 で割れば吸着膜の表面積が得られる。真の粒子表面積は吸着膜の厚さから推算することができるが、この補正值は極めてわずかで、通常実験誤差内である。hE は次式¹⁾で与えられる。

$$hE = \left(\gamma_{se} - T \frac{\partial \gamma_{se}}{\partial T} \right) - \left(\gamma_{sL} - T \frac{\partial \gamma_{sL}}{\partial T} \right) \dots \dots \dots (1)$$

ここに

γ_{se} : 吸着層をつけた固体表面自由エネルギー

γ_{sL} : 固体、液体間の界面エネルギー

T : 絶対温度

$$\text{また } \gamma_{se} = \gamma_L + \gamma_L \cos \theta \dots \dots \dots (2)$$

ここに

γ_L : 液体表面自由エネルギー

θ : 接触角

なる関係があ。(1), (2)式より

$$hE = \left(\gamma_L - T \frac{\partial \gamma_L}{\partial T} \right) \cos \theta + T \gamma_L \sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial T} \dots \dots \dots (3)$$

を得る。しかるに液体の飽和蒸気圧と平衡にある固体表面では、 $\theta \rightarrow 0$ と考えられるから(3)式は

$$hE = \gamma_L - T \frac{\partial \gamma_L}{\partial T} = hL$$

となる。ここに hL は液体の全表面エネルギーであり、上記の如く、吸着膜の全表面エネルギーは液体のそれに等しいことになる。

測定方法

浸漬熱を測るには、試料を前処理して調製するための装置及び精密な熱量測定用カロリメーターが要るが、何れも前報²⁾に述べたものと全く同一である。カロリメーターは広口ジュワービン、試料入りガラス球保持器、温度測定用サーモパイル、及び恒温槽よりなり、測定熱量は 0.5 cal 以上、測定の精度は百分率誤差約 ± 5 % である。

浸漬する液体としては全部水を用いた。取り扱いが簡単である上発生熱量が大きく、用いた試料は親水性

のものであるからである。

浸漬法では $P/P_s = 1$ (但し P : 蒸気圧, P_s : 飽和蒸気圧) での蒸気中であらかじめ試料粉体を平衡にしておかなければならないが、このとき毛管凝縮現象が起こればそれだけ表面積は少なくなり、誤差となる。シリカゲルのようなときは浸漬熱は 0 に近くなる。このようなとき $P/P_s = 0.3 \sim 0.6$ 程度の毛管凝縮がみられない比蒸気圧を用いれば、実験誤差の程度で表面積の測定が可能であることがわかっている³⁾ので、毛管凝縮の有無大小にかかわらず本実験では $P/P_s = 0.3 \sim 0.5$ を用いた。

なお毛管凝縮は粒子内部の亀裂、気孔などに凝縮する場合と粒子間隙に凝縮する場合とがあり、後者の場合は等温吸着脱着曲線からは判断しにくい⁴⁾。また亀裂や気孔をもたない多孔性でない微粉体でも後者の毛管凝縮は多くの場合起りうるとされている⁴⁾。本研究に用いた試料についてもこの種の毛管凝縮を予想した。

なお BET 法は、 -196°C における N_2 の吸着を測定し、 N_2 分子の断面積としては $16.2 \text{ \AA}^2$ を用いた。また、沈降法(アンドリアゼンピペット法)による粒度分析には解膠剤としてピロ磷酸ソーダの 2/1000 モル液を用い 1 % 懸濁液について行った。比表面積の計算は Andreasen⁵⁾ によった。

試料

用いた試料は、粘土鉱物では、関白カオリンおよび雲南セリサイト水箴物である。これらを湿式(セリサイト 1 日、3 日粉砕のもののみ乾式)にて 1 日、3 日、7 日間ポットミル(磁器製ポット、ボールはジントールコルンド使用)粉砕したものを用いた。

酸化物試料は Table 1 に集録した。

結果及び考察

測定結果は Table 2 に集録した。浸漬熱の測定結

Table 1 The oxide samples

Sample	Chemical formula	Manufacturer	Method of preparation, etc.
Z	Zirconia	ZrO ₂	Kindai Kagaku
S	Silica	SiO ₂	—
T	Rutile	TiO ₂	Ishihara Sangyo
F	Ferric oxide	Fe ₂ O ₃	—
A-1	Alumina	Al ₂ O ₃ (Amorphous)	Merck
A-2	"	" "	"
A-3	"	γ -Al ₂ O ₃	Nihon Keikinzoku
A-4	"	α -Al ₂ O ₃	"
Pb-1	Lead oxide	PbO	Kobe Denki
Pb-2	"	"	"
Ti-1	Anatase	TiO ₂	Ishihara Sangyo
Si-1	Silica gel	SiO ₂ nH ₂ O	Columbia Chem.

Table 2 The experimental results

Sample		Milling time	P/Ps*	Heat of immersion cal/g	Specific surface area m ² /g			
					Heat of immersion method	BET method	Pipette method	
Clay minerals	Sericite	Not milled	0.35 0.39	0.17 0.18	6.1 6.4	5.3	1.9	
		1 days	0.34 0.38	0.25 0.28	9.1 10.0	9.5	6.1	
		3 days	0.43 0.35	0.38 0.39	13.6 13.8	14.0	—	
		7 days	0.29	0.75	28.1	31.4	—	
	Kaolinite	Not milled	0.35 0.36	0.44 0.42	15.6 15.1	13.9	6.9	
		3 days	0.31 0.35	0.56 0.56	20.0 20.0	—	—	
		7 days	0.32 0.31	0.72 0.72	25.6 26.1	—	—	
		Oxides	Z	100 hours	0.47	0.36	12.7	15.0
	S		"	0.41	0.20	7.2	7.9	—
	T		"	0.52	0.11	4.0	3.9	—
F	—		0.51	0.21	7.3	7.2	—	
A-1	—		0.29	2.14	76.2	101	—	
A-2	100 hours		0.37	2.36	84.0	122	—	
A-3	"		0.39	0.66	23.3	28.1	—	
A-4	200 hours		0.44	0.13	4.7	3.8	—	
Pb-1	—		0.55	0.18	6.3	5.4	—	
Pb-2	—	0.53	0.22	7.8	4.8	—		

* Relative vapor pressures at which the samples were equilibrated before immersion.

果の一例を Fig. 1 に示す。Fig. 2 は沈降法による粒度分析結果である。粘土鉱物における浸漬熱法による比表面積と BET 法並びにアンドリアゼン法を比較

Fig. 1. An example for heat of immersion measurement with Al_2O_3 (A-1).
P/Ps=0.29, Specific surface area=76.2 m²/g Mean surface diameter =23 μ

したものが Fig. 3. 酸化物での BET 法との比較は Fig. 4 に示した。

粘土鉱物では浸漬熱法は BET 法とよく一致するが、粒度が微細になってくると浸漬熱法の方はやや小さい値を示す。水蒸気吸着は P/Ps=0.3 附近で行われたから毛管凝縮の影響は考えにくい。沈降法による比表面積は浸漬熱法のその約1/2~1/5になっている。しかし、Andreasen⁵⁾も報告しているように、沈降法による比表面積に測定物質特有の factor を乗ずれば BET 法、浸漬熱法と近似の値がえられることがわかる。

酸化物でも粘土鉱物においても同様に、微細な粉体になるにつれて浸漬熱法は BET 法よりわずかに小

Fig. 2. Accumulative particle size distributions for kaolinite and sericite obtained by the sedimentation method.

さい値を与える。また酸化鉛では、浸漬熱法の結果は BET 法より少少比表面積は大きい値を示している。

以上の結果から、浸漬熱法と BET 法と何れが真に近い値かを断定することは不可能である。

ここで、粉体の表面積の正確な測定に関連して一考を要することがある。それは、乾燥前処理(Degas)の条件で表面積が変わりしななということである。BET 法にしる浸漬熱法にしる、粉体はあらかじめ Degas しなければならない。Degas が完全になる程

Fig. 3. Comparison of the specific surface areas of the clay minerals estimated by the heat of immersion method with those by the B.E.T. method and by the Sedimentation method.

Fig. 4. Comparison of the specific surface areas of oxides obtained by the heat of immersion method with those by the B.E.T. method.

表面積は大きくなるだろうし、逆に粒子が凝集して表面積が小さくなることもある。この点を明らかにするため、前処理の条件(温度)によって BET 法による表面積がどれ程変化するかを二、三の試料について調べた。結果は Table 3 に示す。何れも 10^{-4} mm Hg に同一時間 Degas したもののについての測定値である。

Table 3 より、Degas の温度は表面積に相当大きい影響をもたらすことがわかる。カオリナイト及びシリカゲルでは乾燥温度の上昇とともに表面積は減少し、Anatase では逆に増大している。カオリナイトでは吸着陽イオンの種類によっても若干違ふようである。カオリナイトの乾燥温度による表面積の減少については二、三の報告^{9,10)} がみられる。著者らの結果もそれらとはほぼ同程度である。

このように粉体の種類によって、Degas の温度とともに表面積は増減する。これは、Degas の程度増大により粒子が凝集することと同時に、Cleaning が進んで表面積が増大するという二つの因子のいずれが支配的かということによるものと思われる。

以上のように Degas の条件によって比表面積は数%以上も増減する。そこで、どのような条件を選ぶべきかは極めて微妙な問題である。測定目的、測定の精度、試料の特性、などからそれぞれの場合最も合理的な Degas の条件を決めなければならない。また同一試料について二つ以上の測定方法と絶対値を比較しようとするときは、Degas 条件が同一でないと意味がなくなる。以上は粉体の表面積測定にとって極めて重要である。

最後に著者らの装置による浸漬熱測定の実差は最大 $\pm 5\%$ 程度であるが、他の方法例えば透過法などと比べれば正しい値が期待できる。なお浸漬熱法は Harkins らの主張するように標準の値を得ようとするには、十分なカロリメーターの精度が要するが、数%程度の誤差が許されるなら、本方法は比較的簡便で再現性もよく、かつ又毛管凝縮による大きな誤差ものができるから、通常の方法として広い分野での応用の可能性があると思われる。

Table 3 Effect of degassing temperature on the specific surface area with kaolinite, anatase and silica gel

Degassing temperature (°C)	Specific surface area m ² /g			
	Li-Ibusuki kaolin	K-Ibusuki kaolin	Anatase	Silica gel
30	15.6	17.4	8.4	79.8
70	14.0(−10%)	15.8(−9.2%)	—	—
150	13.7(−12%)	15.7(−9.5%)	9.6(+14%)	74.8(−6.3%)

Li-Ibusuki kaolin denotes Ibusuki kaolin saturated with Li⁺ only.

結 論

本研究により次の結論がえられた。

1. 酸化物や粘土鉱物では、毛管凝縮を起さないような不飽和水蒸気中であらかじめ平衡に保った後浸漬熱を測定すれば BET 法 (N_2) とかなりよく一致した表面積がえられる。

2. 浸漬熱法は広い分野の粉体に対し、標準になるような正しい比表面積を与えることは困難であるが、比表面積の概算を試みるには、比較的簡便で再現性があり、有力な方法である。

3. 比表面積測定前の粉体 (カオリナイト, アナターゼ, シリカゲル) の脱気条件によって、得られる値は相当変化する。

謝 辞

有益な助言を賜った京都大学化学研究所水渡英二教授に深謝する。なお本研究は、文部省科学研究費並

びに旭化学工業奨励金によった。ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) W. D. Harkins and G. Jura: *J. Am. Chem. Soc.*, **66** (1), (1944) 1362—66
- 2) 奥田進, 上井勲: 窯協誌., **67** (10), (1959) 321—25
- 3) 奥田進, 上井勲: 日化誌., **80** (10), (1959) 1102—1105
- 4) C. Pierce, J. Mooi and R. E. Harris: *J. Phys. Chem.*, **62** (6), (1958) 655—57
- 5) A. H. M. Andreasen and B. Nielsen: *Ber. Deut. Ker. Gesel.*, **29** (11), (1952) 377—79
- 6) R. T. Martin: *Clays and Clay Minerals (Proceed. of the 5th National Conference on Clays and Clay Minerals)*, (1958), P. 23—38
- 7) M. J. Brown and S. J. Gregg: *Clay Minerals Bulletin*, **1** (7), (1952) 228—235

会 告

昭和36年度春期大会講演募集

- 開 催 日 36年4月下旬或は5月上旬の予定
- 場 所 東京都において
- 講 演 時 間 講演25分以内, 討論5分
- 申 込 締 切 昭和36年3月10日
- 講 演 概 要 の 記 述 要 領
- 講演概要には次の三項目を記載する
 - I 目 的 II 方 法 III 結 果
 - 字数は必ず600字以上1000字以内 (英文でも差支えない)
 - 題目 (英文題目も共に必ずつける), 勤務先, 氏名 (英字共), 講演希望時間, 幻燈の有無
 - 上記要領に添わないものは受理しない。
- 申 込 先 粉末冶金技術協会事務局宛
- なお, 詳細は追って連絡致します。

2 月 役 員 会、分 科 会

- 場 所 東京大学学士会館新館
- 日 時 2月27日 (月) 午前 役 員 会
- 午後 試験測定法分科会
(超微粉体, 核燃料合同分科会小委員会)
- 2月28日 (火) 午前 機械部品, 軸受合同分科会
(磁性材料分科会小委員会)
- 午後 磁性材料分科会