論文特集「無機材料の化学」

(日本化学会誌, 1981, (10), p. 1669~1675)

© 1981 The Chemical Society of Japan

 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の加熱過程での粉体表面物性の変化

(1981 年 4 月 1 日 受理)

金澤 孝文・近沢 正敏・次田 章^{*,**}

$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (DMP 3) の加熱過程での、比表面積と細孔分布の変化を、77 K における窒素の吸脱着等温線から調べた。DMP 3 の脱水による非晶質 MgHPO_4 の生成、さらに後者の縮合による非晶質 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の生成とその結晶化という反応の進行にともない、比表面積はいちじるしく増大し、700°C で極大に達した。300~500°C では 20~50 Å ぐらいのメソポアが生成し、600~700°C ではその径が拡大した。細孔容積は 700°C まで顕著な増加を示した。

粒子密度の測定を行なった結果、400°C 以上になると、上述の反応による若干の減量と結晶化によって、試料粉体中に多数の一次粒子が生成し、さらにその体積収縮が起こるため、一次粒子間に空隙が形成されると考えられた。この間、もとの粉体の外形はたもたれていると推定された。このことによって細孔構造が発達し、比表面積が増大した、と判断される。一方、700°C 以上での比表面積の減少は、焼結による結晶子の成長によるものと説明される。

1 緒 言

リン酸水素マグネシウム ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 以下 DMP 3 と略記する) は、200~300°C で加熱すると脱水し、X 線的に非晶質の MgHPO_4 (以下 $\text{MgHPO}_4(\text{A})$ と略記する) が生成することが知られている¹⁾。300°C 以上では 2 個の HPO_4^{2-} イオンの縮合により H_2O 1 分子が脱水し $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ となる。X 線回折によれば、より低温では非晶質が主で、温度の上昇により結晶質に転化する¹⁾。ESR を用いた研究^{2,3)} により、 HPO_4^{2-} イオンが“over-condensation”し、いったん $[\text{MgO} + \text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}]$ を与えたのち、非晶質 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (以下 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{A})$ と略記する) になるような複雑な反応過程も存在することが確認されている。DMP 3 の摩砕⁴⁾ によっても非晶質化が起こる。ただしこの場合は脱水と縮合とが同時に生じ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{A})$ となると報告されている⁴⁾。 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の加熱あるいは摩砕により、結晶質の CaHPO_4 の生成が認められる⁵⁾ のに対し、無水 MgHPO_4 の結晶質の生成や存在はいままで確認されていない⁶⁾。

含水リン酸塩固体の加熱処理によって非晶質が得られるケースは少なくない。リン酸マグネシウム系統がその一典型で、上述の

DMP 3 以外にも、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ の加熱脱水によって非晶質 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ が生じることなどの知見がすでに著者ら^{7,8)} により得られている。リン酸カルシウム系よりリン酸マグネシウム系の方が、同じ条件ではより非晶化しやすいことが一般的傾向として指摘できるであろう。原料熔融冷却方式のガラス質ではない各種の非晶体の存在がいろいろと知られてきた現在、その部面の代表である加熱脱水方式によるところの、DMP 3 からの非晶化物の生成過程を詳細に追求することは有益と考える。

材料としての非晶質粉体は、一般に大きい比表面積を示し、また原則として表面の活性が高いはずである。それらの性質を活用した工業的利用——たとえばシリカ-アルミナ触媒、シリカゲル吸着剤——がなされているゆえんである。しかし、非晶質リン酸塩の利用は、その調製条件が未確立であったり物性が不明であったりしたためもあって、現実化されているケースは少ないようである。そのような背景のもとに、DMP 3 の加熱によって生成する非晶質の物性を知る手がかりを得るとともに、DMP 3 の加熱過程での粉体物性変化を界面化学的に調べようと考え、本研究を行なった。

2 実 験

2.1 試 料

$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (DMP 3) は関東化学製試薬一級品をそのまま用いた。窒素吸着法による比表面積は 0.15 m²/g であった。DMP 3 の加熱はつぎのように行なった。アルミナルツボに入れ、所定温度に保持したカンタル線電気炉中に所定時間放置し、取り出し

7) 金澤孝文, 梅垣高士, 岩瀬 誠, 石膏と石灰, No. 131, 7(1974).

8) 金澤孝文, 梅垣高士, 近沢正敏, 高橋光男, 佐藤重昭, 石膏と石灰, No. 145, 3(1976).

東京都立大学工学部工業化学教室, 158 東京都世田谷区深沢

** 鐘紡株式会社化粧品研究所, 250 小田原市寿町

1) 金澤孝文, 化学の領域, 24, 222(1970).

2) H. Kawazoe, N. Nishino, H. Hosono, K. Isozaki, K. Ametani, M. Imai, T. Kanazawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 2882(1978).

3) H. Kawazoe, K. Ametani, M. Imai, T. Kanazawa, *ibid.*, 51, 2886(1978).

4) 荒井康夫, 安江 任, 日化, 1972, 198.

5) 荒井康夫, 安江 任, 工化, 74, 1343(1971).

6) 金澤孝文, 梅垣高士, 化学, 31, 895(1976).

たものをシリカゲルデシケーター中に保存した。各試料を表わす記号は、たとえば 300°C で 1 時間加熱したものを M_{300-1} などとする。必要に応じこれらの走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察も行なった。

2.2 粉末法 X 線回折

X 線回折結果から、生成物の定量と結晶子径測定を行なった。試料中の α - $Mg_2P_2O_7$ の定量は、 $1^\circ/8 \text{ min}$ で記録された α - $Mg_2P_2O_7$ の最強ピーク ($d=3.02 \text{ \AA}$) と、 α - $Mg_2P_2O_7$ の標準試料 (DMP 3 を 1000°C で 12 時間加熱して得たもの) の積分強度の比から求めた。既知量添加法⁹⁾ による予備的検討の結果、ピーク面積 (積分強度) が α - $Mg_2P_2O_7$ の含有率 (wt%) に比例することが確認された。 α - $Mg_2P_2O_7$ の結晶子径 (D) は、前述の $d=3.02 \text{ \AA}$ のピークの半値幅より Scherrer の式¹⁰⁾ を使って求めた。

2.3 比表面積および細孔分布の測定

試料を入れたバイレックスガラス製容器を真空ラインに接続し、減圧下で 150°C にたもち、 10^{-6} Torr に達したのち、さらに 1 時間脱気した。通常容量法を用い、77 K において N_2 ガスの吸脱着を行なわせ等温線を得た。BET 式を適用し比表面積 (S_{BET}) を求めた。さらに Cranston-Inkley 法¹¹⁾ にしたがって、脱着等温線のデータから細孔分布を計算した。

2.4 粒子密度の測定

木村ら¹²⁾ の報告した真密度測定装置の改良型を作製した。既知量の試料をピクノメーターに入れ、150°C で 10^{-6} Torr に達したのち、1 時間脱気をつづけた。十分に脱気した溶媒 (トルエン、水、またはメタノール使用) の蒸気を真空ラインを経由してピクノメーター部に導入し、試料の細孔内および粉体間の空隙に溶媒を凝縮させることによって満たしたのち、液だめから溶媒の流下を行なった。ここでは、粒子密度は、表面に通じるき裂や細孔の体積を粒子の体積から除外し粒子内の閉じた空洞を粒子体積に含めて、単位体積あたりの質量を求めたものであるという定義¹³⁾ にしたがう。閉じた空洞がない場合は粒子密度は真密度に等しくなる。

3 結果と考察

3.1 加熱による生成相の変化

表 1 に加熱による重量減 (脱水率)、 α - $Mg_2P_2O_7$ の結晶子径、および試料中の各生成相の含有率を示す。重量減は DMP 3 を基準にした。以後加熱時間 1 時間で加熱温度を 300°C から 1000°C まで変化した実験系列について考える。300°C、1 時間での脱水率は、DMP 3 の結晶水が完全に脱離したときの脱水率理論値 (31.00%) にほとんど一致しており、生成物は X 線の非晶質であることが確認された。したがって、 M_{300-1} はほぼ $MgHPO_4(A)$ のみからなると思われる。600°C 以上の脱水率はほぼ一定であり、 $MgHPO_4(A)$ のピロ態への変化が完了したさいの DMP 3 基準の脱水率にほぼ合致した。

Table 1 The contents of phases and the crystallite size (D) of α - $Mg_2P_2O_7$

Sample ^{a)}	Weight loss (wt%)	D ($\text{\AA}$)	Content of phases (wt%)		
			Amorphous $MgHPO_4$	Amorphous $Mg_2P_2O_7$	α - $Mg_2P_2O_7$ ^{b)}
M_{300-1}	31.1	—	100	0	0
M_{400-1}	33.7	440	50	44	6
M_{500-1}	35.9	450	5	59	36
M_{600-1}	36.1	450	1	14	85
M_{700-1}	36.3	420	0	0	100
M_{800-1}	36.2	620			
M_{900-1}	36.3	890			
M_{1000-1}	36.6	—			

a) e.g., M_{300-1} indicates the sample obtained by heating $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ at 300°C for 1 h.

b) Contents of α - $Mg_2P_2O_7$ determined by X-ray diffraction were $100 \pm 3\%$ for the samples heated at 700~1000°C.

一方、 α - $Mg_2P_2O_7$ の最強ピークは、400°C ぐらいから幅広いピークとして現われ、400°C から 700°C に昇温することによりほぼ一定の半値幅を示したままピーク高さが増した。700°C 以上では、高温ほど鋭いピークとなったが、積分強度はほとんど変わらなかった。 α - $Mg_2P_2O_7$ の結晶子径は 400~700°C の間では約 450 $\text{\AA}$ 一定、それより高温で結晶子の成長が見られた (図 7 参照)。表 1 中の α - $Mg_2P_2O_7$ の含有率は X 線回折による定量値である。また、脱水率から

の反応率がわかる。したがって、各試料中の $MgHPO_4(A)$ 、 $Mg_2P_2O_7(A)$ の量が推定できる。図 1 に各生成相の含有率の温度変化を示した。

図 1 から、加熱による反応過程はつぎのようになる。

1) 300°C までに

の反応がほぼ完了する。2) $Mg_2P_2O_7(A)$ は 300°C 以上で出現し、約 500°C で含有率が極大に達し、約 700°C で消滅する。3) 一方、 α - $Mg_2P_2O_7$ の含有率は 400~700°C の間で急激に増加し、

Fig. 1 Changes in the contents of phases during the thermal treatment of $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$

▽: $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, ○: Amorphous $MgHPO_4$,
▲: Amorphous $Mg_2P_2O_7$, □: α - $Mg_2P_2O_7$

9) G. W. Brindley, S. Udagawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 59(1960).

10) P. Scherrer, *Göttingen Nachrichten*, 2, 98(1918).

11) R. W. Cranston, F. A. Inkley, *Adv. Catal.*, 9, 143 (1957).

12) 木村典夫, 神村民雄, 井伊谷鋼一, *化学工学*, 21, 178 (1957).

13) 三輪茂雄, *粉体工学研究会誌*, 6, 115(1969).

Fig. 2 Adsorption isotherms of N_2 on the samples obtained by heating $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

□, ○, △, ◇: Adsorption, ■, ●, ▲: Desorption

- a) □, ■: M_{400-1} , ○, ●: M_{300-1}
 b) △, ▲: M_{600-1} , ○, ●: M_{500-1} , □, ■: M_{400-1}
 c) ◇: M_{1000-1} , □: M_{900-1} , ○: M_{800-1} ,
 △, ▲: M_{700-1}

700°C 以上では生成相が $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ だけとなる。

3.2 吸着等温線, 比表面積および細孔分布

77 K における $M_{300-1} \sim M_{1000-1}$ の各試料の N_2 吸着等温線を図 2-(a), (b), (c) に便宜上 3 分割して示す。 $M_{300-1} \sim M_{700-1}$ については脱着実験も行なった。加熱温度を 300°C から 600°C まで上昇させることにより, 全圧力範囲にわたって吸着側等温線の窒素の吸着量が増加した。 M_{300-1} は小さいヒステリシスを示し, 加熱温度が 400, 500°C になると次第にヒステリシス面積が大となった。 M_{400-1} , M_{500-1} はいずれも相対圧約 0.5 でヒステリシスが閉じた。Kelvin 式から, この相対圧は細孔径約 20 Å に相当する。600°C になると, 脱着等温線の吸着量の急低下する圧力が高压側に移動した。このことは細孔径の広がり意味着している。また, M_{700-1} の吸脱着等温線は M_{600-1} と同様の傾向を示した。加熱温度がさらに上昇すると, 吸着量は次第に低下した。

表 2 および図 3 に BET 法により求めた比表面積値 (S_{BET}) の加熱温度による変化を示す。700°C までは温度の上昇により S_{BET} が増大し, とくに 400°C と 600°C の間でその変化がいちじるしかった。 M_{300-1} の S_{BET} 値は DMP 3 のその約 7 倍, M_{500-1} は約 67 倍になった。また 600~700°C あたりで S_{BET} は極大を示し, DMP 3 のその約 140 倍に達した。 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の結晶化は 400~700°C 間で進行するので, S_{BET} の極大はこの結晶化の終了時期と一致する。700°C を超えると S_{BET} は低下していく。これは前述の結晶子径の増大傾向に対応し, 結晶子間の焼結によるも

Table 2 Surface area^{a)} (m^2/g) of various samples

Sample	S_{BET}	S_t	S_D
DMP 3	0.15	—	—
M_{300-1}	1.04	1.22	—
M_{400-1}	2.00	1.97	—
M_{500-1}	10.1	10.4	—
M_{600-1}	21.1	21.8	—
M_{700-1}	21.5	21.8	46
M_{800-1}	16.1	17.5	31
M_{900-1}	10.7	11.0	22
M_{1000-1}	3.80	4.12	—

- a) S_{BET} : Determined from BET equation,
 S_t : Determined from $V-t$ plots,
 S_D : Calculated from crystallite size.

Fig. 3 Changes in the surface area (S_{BET}) and the pore volume (V_p) of the samples with temperature

Fig. 4 Pore size distributions of the samples

- a) ---: M_{300-1} , —: M_{400-1}
 b): M_{400-1} , —: M_{500-1}
 ---: M_{600-1} , - - -: M_{700-1}

のと解釈される。

図 4-(a), (b) は細孔分布を示す。 V_p は細孔容積である。また r_p は細孔半径を示す。 M_{300-1} , M_{400-1} , M_{500-1} では、大半の細孔が数 10 Å の径のものであった。約 20 Å で分布のピークを示し、これより小さい細孔はほとんどないことがわかる。加熱温度が 600~700°C になると、分布のピークは次第に大きい径の方へ移動し、インキつば型の細孔モデルを仮定した場合、細孔の入口の径が拡大することを意味している。

細孔容積 (V_p) を吸着等温線の相対圧 1 における吸着量から求めると、表 4 中に示すように 700°C までの昇温により飛躍的に増大した。また図 3 に示すように、 S_{BET} の増大と V_p の増大との間には密接な関係があると思われる。なお、 M_{700-1} の V_p は、吸着等温線の高圧部を相対圧 1 に補外して求めたものであるため誤差を含む。

3.3 V-t プロット

吸着等温線の $V-t$ プロットによる吟味は de Boer ら¹⁴⁾ によって提案されたもので、細孔構造の解析に有力な方法である。 $V-t$ プロット作成の基準となる t 曲線——窒素の吸着層の厚み (t) と相対圧の関係——は de Boer ら¹⁴⁾ の “universal t curve” を用いた。得られた $V-t$ プロットを図 5-(a), (b) に示す。低圧側 (t の少ない側) は原点を通る直線上にほぼあった。このことはミクロポアが存在しないことの証拠となる。 M_{400-1} ~ M_{700-1} の $V-t$ プロットが直線よりも上方向にいちじるしくずれているのは、メソポア内への毛管凝縮によるものである。

$V-t$ プロットの原点を通る直線 (図 5 の破線) の傾きから算出される比表面積値 (S_t) は、BET 式からの S_{BET} 値とほぼよく一致した (表 2)。 S_{BET} , S_t のいずれにせよ、ここで得られた比表面積値は外表面積およびメソポア内面の面積の総和である。

14) B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. de Boer, *J. Catal.*, 3, 32(1964).

Fig. 5 $V-t$ plots

V : The volume of N_2 adsorbed
 t : The statistical thickness of adsorbed N_2 layer

- a) □: M_{1000-1} , △: M_{900-1} , ◇: M_{800-1} , ▽: M_{700-1}
 ○: M_{600-1} , ●: M_{500-1} , ■: M_{400-1}
 b) ■: M_{400-1} , ▽: M_{300-1}

Fig. 6 Scanning electron micrographs

- a): $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (DMP 3)
 b): Sample obtained by heating DMP 3 at 700°C for 1 h

SEM による観察 (図 6) の結果、 M_{700-1} の粉体の輪郭は、DMP 3 結晶の外形を見かけ上もっていることが確認され、粉体粒子が加熱により微細化されるような傾向は必ずしも見いだされな

った。この観察知見により、700°C までの比表面積の顕著な増大は、ほとんどが加熱により生成した細孔の寄与によるもの、との推論がなり立つ。

3.4 粒子密度

表3に各試料の粒子密度を示す。 ρ_{Tot} , $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$, ρ_{MeOH} はそれぞれトルエン、水、メタノールを溶媒として得られた粒子密度である。細孔径が小さく、しかも $0.058\text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積をもつ M_{500-1} について ρ_{Tot} と ρ_{MeOH} の両者はよく一致した。分子サイズの差および極性基の有無の点から見て、メタノールの方が細孔内に入り込みやすいと考えられる。上記の測定値の一致は、トルエン分子がメタノールと同様細孔内に十分浸入していることを示すと思われ、ミクロポアがないことから当然の結果といえる。 ρ_{Tot} , ρ_{MeOH} は24時間後でも測定誤差範囲内の変動しか与えず、このことからミクロポアのないことが裏付けられる¹⁷⁾。また M_{700-1} の ρ_{Tot} と $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ もよく一致した。

M_{300-1} および M_{500-1} はピクノメーター中での水の吸収がいく

Table 3 Density of the particles (g/cm^3) of the sample powder

Sample	ρ_{Tot}	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	ρ_{MeOH}	$\rho(\text{calcd.})$
DMP 3	—	—	—	2.12 ^{b)}
M_{300-1}	1.93	— ^{a)}	—	—
M_{500-1}	2.31	— ^{a)}	2.29	—
M_{600-1}	2.92	—	—	—
M_{700-1}	3.08	3.07	—	—
$\text{M}_{1000-12}$	—	3.06	—	3.08 ^{c)}

a) Since M_{300-1} and M_{500-1} were observed to absorb much water, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ could not be determined.

b) Density calculated from lattice constants¹⁵⁾.

c) Density calculated for $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ from lattice constants¹⁶⁾.

Fig. 7 Density of the particles (ρ) of the sample powder and the crystallite size of $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{D})$

$\triangle$: $\rho(\text{calcd.})$, $\diamond$: ρ estimated from the density of other samples, $\circ$: ρ_{Tot} , $\square$: $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$

15) D. J. Sutor, *Acta Crystallogr.*, 23, 418(1967).

16) C. Calvo, *ibid.*, 23, 289(1967).

17) S. J. Gregg, E. G. J. Willing, *J. Chem. Soc.*, 1951, 2921.

じるしく、経時的に $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ が見かけ上上昇した。このことはなんらかの反応の存在を示唆している。そこで粉末X線法で調べた結果、上記試料中の $\text{MgHPO}_4(\text{A})$ が水和し DMP 3 にもどる反応が生じていることが確認された。図7中に加熱温度による ρ の変化を示す。 ρ は DMP 3 の $2.12\text{ g}/\text{cm}^3$ から、温度の上昇によりいったん低下し、その後700°Cにかけてその値を増加させた。 ρ の急上昇は、 S_{BET} の場合と同様400~600°Cの間でいちじるしく生じることが判明した。この温度領域は、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の結晶化が急激に進行する領域に相当する。700°C以上の加熱物の ρ は、 $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の ρ 値 ($3.08\text{ g}/\text{cm}^3$) によく一致した。このことは、700°C以上の加熱物がほぼ $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ のみからなるというX線回折の結果とよく対応し、内部に閉じた細孔を含まないことを示している。

表3の粒子密度値と表1の加熱試料の組成とから、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{A})$ の密度を見積もってみる。 $\text{MgHPO}_4(\text{A})$ の ρ は M_{300-1} の ρ 値より $1.93\text{ g}/\text{cm}^3$ 、また $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の ρ は $3.08\text{ g}/\text{cm}^3$ とする。 M_{500-1} および M_{600-1} のデータに基づき計算すると $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{A})$ の ρ はそれぞれ 2.03 , $2.28\text{ g}/\text{cm}^3$ となった。もしもこの値が正しいとするならば、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の非晶質と結晶質の密度比は $0.66\sim 0.74$ となる。この数値は無機化合物や有機高分子の非晶質と結晶質の密度比の多くが $0.8\sim 0.9$ ぐらいであるのと比較すると小さい値である。このことから $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{A})$ の ρ 推算値 ($2.03\sim 2.28\text{ g}/\text{cm}^3$) が正しいとする考え方以外に、 M_{500-1} , M_{600-1} 試料中に出口を断たれた細孔が存在し、その影響が上記 ρ 値の見かけ上の低下をもたらしたとの考え方もなり立つ。

そこで M_{500-1} の各 0.5 g をメノウ乳ばちで5分間粉碎し、計 6 g とした試料を粒子密度測定に供した。この操作により約 $20\text{ }\mu\text{m}$ (DMP 3 の S_{BET} 値と ρ 値から計算) の粉体粒子が光学顕微鏡によると $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子となった。粉碎は細孔を通る破断面を形成して起こりやすいと考えられるので粉体内部の細孔は大幅に減少することが期待される。ここでの粉碎処理は、 $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ のピーク強度に関するかぎり、変化をもたらさなかった。粉碎処理により ρ_{Tot} は $2.31\text{ g}/\text{cm}^3$ から $2.34\text{ g}/\text{cm}^3$ に変化した。この差は V_p で $0.005\text{ cm}^3/\text{g}$ に相当する。しかしこの粉碎によっても消失しない内部細孔が残存する可能性もある。したがって M_{500-1} 中の内部細孔量を正確に見積もることはできない。

3.5 DMP 3 の加熱物の状態についての考察

表4に DMP 3 の加熱による細孔容積の変化を示す。 W は

Table 4 Pore volume (V_p)—comparison of $V_p(\text{obsd.})$ with $V_p(\text{calcd.})$ —

Sample	$V_p(\text{obsd.})^a)$ (cm^3/g)	ρ (g/cm^3)	$W^b)$ (g)	$V^c)$ (cm^3)	$V_p(\text{calcd.})^d)$ (cm^3/g)
DMP 3	—	2.12	100	47.2	—
M_{300-1}	0.0056	1.93	68.9	35.7	—
M_{400-1}	0.019	2.02	66.3	32.8(= V_0)	0
M_{500-1}	0.058	2.31	64.1	27.7	0.080
M_{600-1}	—	2.92	63.9	21.9	0.17
M_{700-1}	0.22	3.08	63.7	20.7	0.19

a) Pore volume obtained from adsorption isotherm.

b) Amount of sample obtained by heating DMP 3 of 100 g.

c) Volume occupied by W g of sample. $V=W/\rho$.

d) $V_p(\text{calcd.})=(V_0-V)/W$.

DMP 3 の 100 g を加熱して得られた重量である。 M_{400-1} の ρ は $Mg_2P_2O_7(A)$ と $MgHPO_4(A)$ の ρ をそれぞれ 2.03, 1.93 各 g/cm^3 とし M_{400-1} の組成から推定した値である。400°C までの加熱によって V が DMP 3 のその 30% も減少するにもかかわらず、 M_{400-1} の V_p 実測値は 0.019 cm^3/g に過ぎない。このことから 400°C までは、脱水による減量に相当する空間がほとんど押しつぶされたことが察しられる。

V_p 計算値はつぎのように求めた。 V_p 実測値が 400°C 以上で急増する事実に基づき、400°C 以上の温度での加熱により試料粉体粒子の外形の体積は変化を受けず (V_0 一定)、脱水と縮合反応による減量と結晶化のために粉体中の微粒子の体積収縮 ($V_0 \rightarrow V$) だけが起ると仮定する。そうすると、($V_0 - V$) は微粒子間に生成した空間の体積に相当するから細孔容積が計算される。400°C 以上の V_p 計算値と V_p 実測値とを比較すると、両者はほぼ対応した値を与えていることがわかる (表 4)。

一方、300°C の段階から試料粉体粒子の外形の体積は変化を受けないと仮定 (M_{300-1} の V を V_0 と仮定) し、同様の計算を行なうと、400°C より上の温度で V_p 計算値は V_p 実測値を大きく上まわった (この仮定での $M_{400-1} \sim M_{700-1}$ の V_p 計算値は、0.044, 0.125, 0.216, 0.235 各 cm^3/g)。このことは外形の体積を過大に見積ったためといえ、逆に 300~400°C の間、外形の体積はいくぶん収縮していると推定される。また、500°C まで外形の体積の収縮が生じ、500°C 以上で一定化すると仮定 (M_{500-1} の V を V_0 と仮定) すると、 M_{600-1} , M_{700-1} の V_p 計算値は 0.091, 0.11 各 cm^3/g となり V_p 実測値を大きく下まわった。このことは、上記の仮定では外形の体積を過少評価していることに相当しており、400~500°C 間で外形の変化は大して生じていないと判断される。

以上の検討の結果、400°C 以上での細孔容積の急増は、外形の体積が 400°C 以上ではほぼ変動しない状態で密度が増加すること、および若干の脱水、縮合反応が進行することによってもたらされていると推論される。ただし、細孔容積の増加には内部の閉じた細孔が加熱によって開口した分の寄与も含まれていることになる

う。また 700°C においては内部細孔が認められないことから、より低温で存在の可能性がある内部細孔の開口は 700°C では完了していると判断される。

図 4 で示した 500~700°C 間のネック径の拡大は、上述の微粒子の体積収縮により粒子間空隙が広がったため、と説明されよう。つぎに、 M_{700-1} の状態を密度 (ρ)、比表面積 (S_{BET})、結晶子径 (D) の各値から考察する。 M_{700-1} はほぼ $\alpha-Mg_2P_2O_7$ からなり $\rho=3.08 g/cm^3$, $D=420 \text{ \AA}$ である。この数値を用い、結晶子を球とみなし完全に分散していると仮定すると、 $S_D=6/\rho D$ 式から比表面積 (S_D) は約 46 m^2/g となる。この値は比表面積の実測値 ($S_{BET}=21.5 m^2/g$) の約 2 倍である (表 2 参照)。 S_D 値が正しいとすれば、 M_{700-1} は約 420 $\text{\AA}$ の $\alpha-Mg_2P_2O_7$ の結晶子の凝集体からなり、全表面積の約半分が結晶子同士の融着により失われた状態になっていることになる。

表 4 に示すように V_p は 0.22 cm^3/g である。もっとも比表面積が大となった M_{700-1} の極限状態から考えて、400~700°C 間の S_{BET} の増大は主として粉体粒子内の構成微粒子の加熱による体積収縮が細孔構造を発達させ、外界と接する微粒子の総表面積が飛躍的に増大していくためと推論される。 S_{BET} の極大となった温度は $Mg_2P_2O_7$ の結晶化が完了し、体積収縮が終了した時点 (700°C) に対応した。400~700°C の温度領域では $\alpha-Mg_2P_2O_7$ の結晶子径がほぼ一定値 (約 450 $\text{\AA}$) をたもった。

この原因の一つとして、細孔の存在が焼結を阻害することが挙げられよう。また 400~700°C で $\alpha-Mg_2P_2O_7$ の結晶子径が約 450 $\text{\AA}$ で一定であったことは、 $\alpha-Mg_2P_2O_7$ の前駆体の非晶質微粒子が、上述の結晶子とオーダー的に同等の——あるいは密度比から考えてやや大きい——サイズで存在していることを示唆している。800°C 以上になると焼結による結晶子径の増大が開始し、そのため比表面積が減少したといえる。この点は S_{BET} と S_D の減少がほとんど平行に起こっていることから妥当といえよう。

本研究を遂行するにあたり、有益な討議と助言をいただいた東京都立大学工学部工業化学教室の梅垣高士氏、川副博司氏に感謝の意を表する。

Special Articles on Chemistry of Inorganic Materials

Change in Surface Properties during Thermal Treatment of Powderly $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$

Takafumi KANAZAWA, Masatoshi CHIKAZAWA
and Akira TSUGITA*,**

Department of Industrial Chemistry, Faculty of
Technology, Tokyo Metropolitan University;
Fukasawa, Setagaya-ku, Tokyo 158 Japan

** Cosmetics Laboratory, Kanebo, Ltd.; Kotobuki-
cho, Odawara-shi 250 Japan

Changes in surface area and pore size distribution during the thermal treatment of $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (DMP 3) were investigated by nitrogen adsorption-desorption at 77 K. The surface area and pore volume were found to increase markedly up to 700°C in the course of a dehydration-

condensation and subsequent crystallization process as shown below :

Between 300 and 500°C mesopores of mainly 20~50 Å radii were formed, and widened above 600°C.

On the basis of the results from density measurements, it is considered that primary particles are produced in the original powder and contracted during the reactions and the crystallization above 400°C, while the apparent morphology of the powder remains unchanged. The increase of the surface area up to 700°C may be due to the pore structure developed by the contraction. On the other hand, the decrease of the surface area above 700°C will be explained in terms of crystallite growth due to sintering.