窒素ガスおよび水蒸気吸着に基づく粉体の キャラクタリゼーション

Characterization of Powder by Adsorption of Nitrogen Gas and Water Vapor

直 野 博 光*
Hiromitsu NAONO

Key Words : Adsorption Apparatus, Standard Isotherm, Pore Size Distribution,
Surface Hydrophilicity

1. はじめに

粉体に対する気体吸着等温線は、よく知られているようにI型からVI型の6種類に分類される^{1a)}。これらの等温線を解析することにより、粉体のキャラクターに関する種々の情報が得られる。粉体のキャラクターを評価する第一歩は、再現性のよい吸着等温線を詳細に測定することである。最近、全相対圧領域にわたって吸・脱着等温線が2,3の気体や蒸気について自動測定できるようになった。また、等温線を解析するプログラムも順次整備されてきている。このため、等温線の測定・解析が自動吸着装置を利用して容易にできるようになり、気体吸着による粉体表面または粉体のキャラクターの評価が、これまでに比べて速やかにかつ詳細にできるようになった。

この報告では、吸着等温線の自動測定と等温線の解析に関して、我々がこれまで進めてきた研究を中心に紹介する。吸着質として窒素分子と水分子を取り上げる。窒素分子は粉体表面を均一に覆う吸着質である。

このため、窒素ガスの吸着等温線に基づいて粉体の表面積を求めることができる。一方、水分子は粉体表面の親水性サイトに優先的に吸着する特異な吸着質である。水蒸気吸着等温線と粉体の表面積から、粉体表面の親水性サイトの数を評価することができる。窒素分子と水分子は吸着能に著しい差異があるのに加えて、分子のサイズが異なる。この差異を利用して、粉体中のマイクロポアを評価することもできる。ここでは非多孔性、多孔性吸着剤に対する窒素ガスおよび水蒸気の等温線を測定し、その等温線に基づいて粉体の細孔構造や表面の親水性を調べる。

2. 吸着装置

窒素ガス自動吸着装置：現在研究室で使用している窒素ガス自動吸着装置の概略図を図1に示す²⁾。図に基づいて、試作した窒素ガス自動吸着装置の特徴を記す。試料セル(J)と参照セル(K)への窒素ガスの注入・排気はコントロールバルブ(A-D)とストップバルブ(E-G)により行う。これらバルブはパーソナル・コンピュータで制御されている。コントロールバルブは窒素ガスの注入・排気速度を任意に制御できるため、装置内部への粉体の飛散を防止することができる。圧力測定にはMKS社製の高精度圧力計を2個(H,I)利用している。平衡圧は圧力計(H)により、飽和蒸気圧は圧力計(I)により測定される。装置は空気恒温槽(M)により $30 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ に制御されている。

ここで、液体窒素温度における窒素ガスの飽和蒸気

平成2年9月11日受付

* 関西学院大学理学部(〒662 西宮市上ヶ原1 番町1-155)

TEL 0798-53-6111 内線 5259

<著 者 紹 介>

生年月日：1936年生

所 属：関西学院大学理学部 教授

研究分野：気体吸着

学 歴：広島大学大学院理学研究科

博士課程中退(1963年)

図1 窒素ガス自動吸着装置概略図

圧について注意しておきたい。飽和蒸気圧を、一般に 760Torr (1Torr = 133.3Pa) とみなして利用することがあるが、それは正しくない。飽和蒸気圧は測定日より 20Torr 近くも変動し、測定中でも数 Torr 変動している。図 1 の装置では、吸着平衡に到達した同時刻の飽和蒸気圧を参照セル (K) で測定して相対圧を求めている。その結果として、相対圧 0.99 までの等温線を測定することが可能となった (図 3 参照)。等温線を精度よく測定する条件のもう一つに、ジュワー瓶 (L) の液体窒素のレベル制御がある。液体窒素のレベルを精度よく制御するため、液体窒素レベルコントローラ³⁾を開発した。試作したレベルコントローラでは液体窒素のレベルを $\pm 1\text{mm}$ で制御することができる。

窒素ガス自動吸着装置では、前処理した試料セルを装置にセットし、コンピュータの CRT 画面に表示されるメニューにしたがって測定条件をキーボードより入力すれば、後は窒素ガスの吸・脱着等温線が 77K で自動的に測定できる。測定点の数および相対圧の範囲は研究の目的に応じて任意に選択できる。詳細な等温線を求めるには、吸着点・脱着点合わせて 50~80 点程度を設定する。相対圧の範囲は 0.001 から 0.99 である。測定時間は測定条件に依存するが、10 時間から 20 時間を要する。測定が終了すると、吸着データはフロッピーディスクに自動的に保存される。BET プロット、 t プロット、細孔分布曲線などのグラフを、試作した解析プログラムを利用して、X-Y プロットで描くことができる。

水蒸気自動吸着装置：MKS 社製の高精度圧力計を

図2 水蒸気自動吸着装置概略図

用いて、水蒸気の吸着等温線を測定しようとする際、水蒸気が圧力計の内壁に吸着する。この吸着量が未知であったため、粉体に対する吸着量を正確に求めることができなかった。我々は、圧力計の内壁に対する吸着量を測定する方法を見だし、信頼できる水蒸気吸着等温線の自動測定を可能とした⁴⁾。

水蒸気自動吸着装置の概略図を図 2 に示す。この装置は図 1 に示した装置に改良を加えたものである。水蒸気の吸着等温線の測定には、窒素ガス等温線の測定に比較して 2 倍から 3 倍の時間がかかる。効率よく測定するため、2 系列並行して自動測定できる装置を考案した。2 本の試料セル (P, Q) への水蒸気の注入・排気はコントロールバルブ (A-D) とストップバルブ (E-K) により、窒素ガスの場合と同様に行う。水蒸気圧の測定には MKS 社製の高精度圧力計を 2 個 (L, M) 利用している。恒温槽 (R) は 5°C から 40°C の範囲で $\pm 0.03^{\circ}\text{C}$ 以内で制御できる。吸着装置全体は二重空気恒温槽 (S) に納められ $40 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ に保たれている。バッファーフラスコ (N, O) を閉じれば、小さい表面積 ($0.5\text{m}^2/\text{g}$ まで) の粉体に対しても吸着等温線が得られる。図 2 の装置を利用すれば、詳細な水蒸気の吸・脱着等温線が簡単に測定できる。等温線の解析も、窒素ガスの場合と同様単純な操作で行うことができる。

3. 窒素ガス吸着等温線の解析

II 型標準吸着等温線：窒素ガス吸着等温線に基づいて粉体のキャラクターを評価しようとするとき、II 型の標準吸着等温線が基本となる。これまで、II 型の窒素ガス標準等温線が非多孔性シリカや非多孔性アルミ

図3 非多孔性シリカへの窒素ガスの標準 t 曲線(77K)

ナなどについて測定され、それらの標準等温線がマイクロポアーやメソポアーの解析に利用されてきた。

従来、相対圧0.9までの標準等温線が多くの研究者により報告されている。今回、非多孔性シリカに対する標準等温線を相対圧0.99まで測定し、等温線より t (吸着層の厚さ)を式(1)により求めた⁵⁾。得られた t 曲線を図3に示す。

$$t = 0.354 (V/V_m) [\text{nm}] \quad (1)$$

ここで、 $V(\text{m}^3(\text{STP})/\text{g})$ は任意の相対圧での吸着量、 V_m はBETプロットより求めた単分子吸着量である。図3の標準 t 曲線は未知粉体の等温線を解析する際の標準データとなる。非多孔性シリカに対するSingらの標準データ^{1b)}は、相対圧0-0.90の範囲で図3に示したデータとよく一致している。

図3のデータに加えて、非多孔性の酸化鉄、アルミナ、カーボンブラックに対する標準 t 曲線のデータも測定し、フロッピーディスクに保存してある。保存している標準 t 曲線から適当なものを選んで、未知粉体に対して t プロットや α_s プロット^{1c)}を行うと、メソポアーやマイクロポアーに関する情報を得ることができる。

メソポアーおよびマイクロポアーの評価：粉体粒子の内部にメソポアーが存在する試料や、凝集した粉体粒子間にメソポアーの隙間が形成されている試料では、IV型の等温線が得られる。ここでは、窒素ガスのIV型等温線を基にして、凝集した粉体の細孔分布を計算し、粉体の凝集状態を検討する。

直径14nmの均一球形シリカ粒子(Aerosil 200)を錠剤成形器で加圧し、それに対する窒素ガスの等温線を77Kで測定した。細孔径の計算にはKelvin式(2)と

図3の標準 t 曲線を利用した。

$$\ln(P/P^\circ) = -2\gamma V_l / RT r_k \quad (2)$$

ここで、 r_k はKelvin半径、 γ は吸着質の表面張力、 V_l は吸着質のモル体積、 R と T はそれぞれ気体定数と測定温度(K)である。脱着等温線を用い、円筒モデルを仮定してDollimore & Heal法⁶⁾で細孔分布を計算した。

シリカ粒子を80から600 kg/cm²で加圧した5個の試料について、その細孔分布曲線を図4に示す。圧力の増加につれて粒子間の隙間が狭くなってゆく様子が明確にわかる。粒子の凝集状態について知見を得るため、充填モデル⁷⁾との比較を試みる。図5に示した6配位モデルでは、細孔容積0.42cm³/g、隙間の距離10nmと計算できる。この数値は600 kg/cm²で加圧したシリカ粒子の細孔体積(0.45cm³/g)と細孔分布のピーク値(9.7nm)に近い。600 kg/cm²で加圧すると、シリカ粒子は6配位に近い状態で凝集していると評価できる。また、100kg/cm²と200 kg/cm²の間で、シリカ粒子は4配位に近い状態で凝集していることも、充填モデルとの比較よりわかる。

先に述べたように、測定できる等温線の範囲が相対圧0.99まで拡大した。それに応じて、算出できる細孔径の範囲が10から100nmへと拡大した。粒子サイズ

細孔容積(cm³/g): 1.16 (80kg/cm²), 1.04 (100kg/cm²), 0.78 (200kg/cm²), 0.58 (400kg/cm²), 0.45 (600kg/cm²)

図4 圧縮シリカ微粒子の細孔分布

図5 球状シリカ粒子の充填モデル(6配位)

が150nmまでの粉体に対しても、細孔分布と充填モデルの比較から、粉体の凝集状態が評価できるであろう。

粉体中のマイクロポーアはde Boerの t 法やSingの α_s 法¹⁰⁾によって解析できることはよく知られている。これまで、 α -、 β -、 γ -FeOOH、Mg(OH)₂粉体を熱分解した際、粒子内部にどのようなマイクロポーアが生成するかを報告してきた^{3, 8-11)}。ここでは、Mg(OH)₂の熱分解を取り上げる。Mg(OH)₂(S1)とその熱分解生成物(S2~S8)に対する窒素ガス等温線を図6に示す。等温線は熱分解の進行につれて並行して上昇してゆくが、吸着等温線と脱着等温線にヒステリシスが見られない。熱分解生成物(S2~S8)に対する等温線は、II型等温線にI型の等温線が重なったものと見なすことができる。この等温線を t 法により解析した結果を表1に示す。熱分解が始まると表面積(S_t)が急激に増加するが、その増加は主に細孔面積(S_p)に基づくことが明らかである。図6の等温線を t プロットすると、細孔の幅は0.7~0.9nmと見積ることができる。ほぼ同じサイズのマイクロポーアが熱分解の進行と共に粒子内部に生成することがわかる。

Mg(OH)₂以外、他の水酸化物、酸化水酸化物粉体の分解生成物中にマイクロポーアが存在していることが、窒素ガス吸着等温線の解析で判明している。0.43nm

(窒素分子の直径)から1nmまでのマイクロポーアを有する粉体の評価には、窒素ガス等温線が有効に利用できる。0.43nm以下のマイクロポーアの検出には水蒸気吸着が有効であることを後で述べる。

4. 水蒸気吸着等温線の解析

表面の親水性・疎水性およびマイクロポーアの評価：はじめにも指摘したように、水分子は表面の親水性サイトに優先して吸着する特異な吸着質である。したがって、吸着等温線は親水性サイトの表面密度に依存して大きく変化する。図7にはシリカとアルミナに対する水蒸気吸着等温線を示す。ここで、縦軸は単位窒素面積当りの水分子の個数($\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$)で表している。AとBはII型の等温線を与えている。AとBの等温線に対してBETプロットを行い、物理吸着水の単分子容量(V_m)を求めると、Aで $3.3\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ 、Bで $6.4\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ となる。この値より、アルミナ表面の親水性サイト数はシリカ表面のそれに比較して約2倍あることがわかる。

Cの水蒸気吸着等温線は特異である。Cに対する窒素ガスの等温線はII型を与え、窒素分子ではCは非多孔性と判定できる。それに対して水は異常に多い吸着量を与える。BETプロットで求めた V_m は $14.2\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ となり、水分子が表面を最密充填して覆った場合の吸着量($10\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$)よりも多い。この結果は、Cには窒素分子が到達できないマイクロポーアが多数存在していることを示唆している。このような現象が生じる原因は、窒素分子のサイズ(直径0.43nm)に比較して水分子のサイズ(直径約0.2nm)が小さいことに基づいている。一般に、シリカ表面の親水性サイトは $3\sim 5\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ と見積られているので、 $9\sim 11\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ の吸着水がマイ

図6 Mg(OH)₂(S1)と熱分解生成物(S2~S8)に対する窒素ガス吸着等温線(77K)

表1 Mg(OH)₂微粒子の熱分解

試料 番号	分解率 (%)	表面積 (m²/g)		
		S_t	S_{ext}	S_p
S1	0	37	37	0
S2	11	61	43	18
S3	26	98	46	52
S4	39	133	51	82
S5	52	192	52	130
S6	62	225	55	170
S7	79	296	64	232
S8	88	331	67	264

A: 非多孔性シリカ(S_{BET} : $145\text{m}^2/\text{g}$)
B: 非多孔性アルミナ(S_{BET} : $4.00\text{m}^2/\text{g}$)
C: ウルトラマイクロポーアシリカ(S_{BET} : $83\text{m}^2/\text{g}$)
真空前処理: 20°C , 4h

図7 シリカおよびアルミナに対する水蒸気吸着等温線(20°C)

クロポアーへの吸着と評価できる。

以上のように、水分子の吸着では、窒素分子の吸着では検出できない、微細な細孔も検出できる点に特徴がある。セメントなどにも微細な細孔が存在することが知られており、そのような粉体の評価には水蒸気吸着が重要な役割をはたすものと考えられる。

粉体表面の親水性サイトが減少すると、粉体は疎水性となり、水蒸気の吸着等温線はⅡ型からⅢ型へと変化する。このような等温線の変化は高温で処理したシリカにおいて観察されている¹²⁾。親水性サイトの数が少ない粉体に対する水蒸気吸着等温線を図8に示す。相対圧0から0.15の領域でBETプロットを行うと直線を与える。求めた V_m は、Aで $0.7\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ 、Bで $0.4\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ 、Cで $0.03\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$ となった。この結果から、シリカを高温処理すると親水性サイトが著しく減少することや、グラファイト化したカーボンブラックの親水性サイトは極端に少ない(アルミナのサイト数のわずか0.5%)ことなどが判る。

Ⅱ型およびⅢ型の水蒸気吸着等温線を低圧領域より精度よく測定し、等温線をBET法で解析することにより、粉体表面の親水性・疎水性を定量的に評価することが可能である。最近、酸化物粉体の表面を有機物などで修飾することがさかに行われているが、修飾の程度を評価するのに、水蒸気吸着等温線が有効に利用できるであろう。

メソポアーの評価：メソポアー領域の細孔を有する粉体では、窒素ガスの場合と同様に水蒸気吸着等温線でもⅣ型を与える。図9には多孔性シリカガラスに対する水蒸気の吸・脱着等温線を示した。この等温線の測定には50時間を要した。従来の手動式の吸着装置で、

図8 シリカおよびカーボンブラックに対する水蒸気吸着等温線(20°C)

S_{BET} : $133\text{m}^2/\text{g}$, 真空前処理: 30°C, 4h

図9 多孔性シリカガラスに対する水蒸気吸着等温線(30°C)

このように詳細な等温線を測定することは不可能に近い。図9の脱着等温線を利用して多孔性シリカガラスの細孔分布を計算する。水蒸気の等温線を利用してメソポアー領域の細孔分布を調べた報告は、Hagymassyらの研究¹³⁻¹⁵⁾以外にほとんど見あたらない。

細孔分布を求めるには、窒素ガスの場合と同様にKelvin式(2)と t 曲線が必要である。30°Cの水に対する r と V_t を用いてKelvin式(2)の $2rV_t/RT$ を求めると 1.03nm となる。これより、相対圧 P/P^0 とKelvin半径 r_k の関係を算出できる。細孔半径 r_p は、 r_k と t の和として求まるが、問題は t 曲線をどう選ぶかである。Hagymassyらも指摘しているように¹³⁾、水蒸気の等温線を利用して細孔分布を求める際には、BET c 定数のほぼ同じ吸着剤に対する t 曲線を利用する必要がある。今回、 t 曲線として利用したアルミナは、BET c 定数および親水サイトの数共に多孔性シリカガラスのそれに近い。

円筒モデルを採用し、脱着等温線から細孔分布をDollimore & Heal法⁶⁾で計算した(図10)。今回利用

図10 水蒸気脱着等温線より求めた多孔性シリカガラスの細孔分布

した多孔性シリカガラスは細孔半径 3.3nm に鋭いピークをもつ。また、等温線の $P/P^0=1$ より求めた細孔容積は $0.193\text{cm}^3/\text{g}$ である。77K での窒素ガス等温線より求めた結果では、細孔半径 2.8nm に鋭いピークをもち、細孔容積は $0.183\text{cm}^3/\text{g}$ である。細孔半径、細孔容積共に窒素ガスで求めた値は小さい。これらの違いは測定温度に関連しているものと推定している。

これまでほとんどの場合、77K での細孔分布が計算されていたが、水蒸気吸着等温線を利用することにより常温付近での細孔分布が算出できるようになった。低温で収縮が起こる試料では、ありのままの細孔構造を窒素ガス等温線の解析から求めることは困難である。このような試料では、水蒸気吸着等温線に基づいて細

孔構造を評価することは有意義と考える。

5. おわりに

以上、窒素ガスおよび水蒸気の等温線を利用して粉体のキャラクターを評価する方法の一端を述べた。これら気体吸着の自動測定は開始したばかりで、解析例もほんのわずかである。自動吸着装置は簡単な操作で詳細な吸着等温線が得られるのが特徴である。このため、この装置は多くの研究分野に利用できると考えられる。最後に、ここに紹介した吸着装置の開発にあたって、研究室の仲井和之氏(現日本ベルKK)と白曼雅子氏に協力していただいた。ご協力に感謝します。

引用文献

- 1a) Gregg, S. J. and K. S. W. Sing : Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Ed., Academic Press p.4 (1982)
- 1b) *ibid.*, p.90
- 1c) *ibid.*, p.94
- 2) Naono, H., K. Nakai and M. Hakuman : International Symposium on Adsorption (Kyoto), Abstracts, p.121(1988)
- 3) Naono H. and K. Nakai : *J. Colloid and Interface Sci.*, 128, 146(1989)
- 4) 直野博光, 白曼雅子 : 第3回日本吸着学会研究発表会講演要旨集, p.78(1989)
- 5) Lippens, B. C., B. G. Linsen and J. H. de Boer : *J. Catal.*, 3, 32(1964)
- 6) Dollimore, D. and G. R. Heal : *J. Colloid Interface Sci.*, 33, 508(1970)
- 7) Iler, R. K. : "The Chemistry of Silica", Wiley Interscience, p.480. (1979)
- 8) Naono, H. and R. Fujiwara : *J. Colloid Interface Sci.*, 73, 406(1980)
- 9) Naono, H., K. Nakai, T. Sueyoshi and H. Yagi : *J. Colloid Interface Sci.*, 120, 439(1987)
- 10) Naono, H., R. Fujiwara, H. Sugioka, K. Sumiya and H. Yanazawa : *J. Colloid Interface Sci.*, 87, 317(1982)
- 11) Naono, H., : *Colloids & Surfaces*, 37, 55(1989).
- 12) Naono, H., R. Fujiwara and M. Yagi : *J. Colloid Interface Sci.*, 76, 74(1980)
- 13) Hagymassy, Jr., S. Brunauer, and R. Sh. Mikhail : *J. Colloid Interface Sci.*, 29, 485(1969)
- 14) Hagymassy, Jr. J. and S. Brunauer : *J. Colloid Interface Sci.*, 33, 317(1970)
- 15) Hagymassy, Jr. J., I. Odler, M. Yudenfreund, J. Skalny and S. Brunauer : *J. Colloid Interface Sci.*, 38, 20(1972)

Nomenclature

P : 測定蒸気圧	(Pa)	T : 測定温度	(K)
P^0 : 飽和蒸気圧	(Pa)	V : 任意の相対圧での吸着量	(m^3 (STP) $\cdot \text{g}^{-1}$)
r_k : Kelvin 半径	(nm)	V_p : 吸着質の モル体積	($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
R : 気体定数	($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	V_m : BETプロットより求めた単分子吸着量	(m^3 (STP) $\cdot \text{g}^{-1}$)
S_{BET} : BET式で求めた表面積	($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	α_s : 相対圧 0.4 の 吸着量を 1 とした相対吸着量 $\alpha_s = V/V_{0.4}$	(-)
S_{ex} : 外部表面積	($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	γ : 吸着質の表面張力	($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)
S_p : 細孔表面積	($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	δr_p : r_p と $r_p + \delta r_p$ 間の 細孔容積	($\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
S_t : 全表面積	($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	δr_p : r_p と $r_p + \delta r_p$ 間の 細孔半径	(nm)
t : 吸着層の厚さ	(nm)		