

粉体の表面積測定に関する研究

Studies on the Measurements of Surface-area of Fine Particles

福田 義民・河添邦太郎・池田 憲治・竹沢 進

1. は し が き

ガス透過法は粉体の簡便な表面積測定法として使われるようになってきたが、その測定原理については、まだ問題が残されている。本研究は、この点に関して、球状粒子を用いて検討したものである。なお球状粒子としては前報⁶⁾と同じく、Structure をもたないサーマルブラック（熱分解カーボン）を使用し、その表面積は、電子顕微鏡および窒素吸着法（B.E.T. 法）によって測定し、内部表面積のないことを確認した。

2. 測定法および結果

(1) 顕微鏡法

顕微鏡によって粒径を測定するときには、粒径の定義を明確にしておかなければならない。粒径の定義には、相当径、有効径、統計径などがあるが、本実験においては、任意の一定方向の平行線が粒子に外接するときの距離をもって粒径とする Green の統計径を使用した。

比表面積平均径 d_{vs} は、(1) 式によって計算される。

$$d_{vs} = d_v^3 / d_{ms}^2 \quad (1)$$

ただし、 $d_{ms} = (\sum D_i^2 \cdot N_i / \sum N_i)^{1/2}$ 、 $d_v = (\sum D_i^3 \cdot N_i / \sum N_i)^{1/3}$ であり、 D_i は統計径、 N_i は粒子数である。

この d_{vs} と比表面積 S_w の関係は、粒子の密度を ρ_p 、形状係数を ϕ とすると、(2) 式のようになる。

$$S_w = \phi / d_{vs} \rho_p \quad (2)$$

本実験に使用した粒子の形状は、球形なので ϕ は 6 と考えてよい。

測定には、電子顕微鏡を使い、総倍率 20,000 倍でキャピネ板に焼き、誤差を少なくするため、各試料とも約 600 個をランダムに選んで測定した。統計径の粒径分布は前報⁶⁾のごとくで、これら粒子群の比表面積平均径を、第 1 表に示した。なお、真比重は、前報⁶⁾の数値を使用した。写真 1 は電子顕微鏡写真の一例である。

第 1 表 電子顕微鏡法による測定結果

試料	真比重	比表面積平均径 (μ)	比表面積(m^2/gr)
T-1	1.6251	0.1899	19.44
T-2	1.7618	0.2349	14.50
T-3	1.8644	0.2913	11.05

注：試料は三池合成製の熱分解カーボン

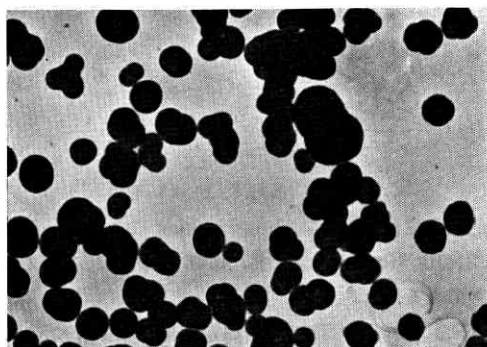


写真 1 電子顕微鏡写真例 (T-3)

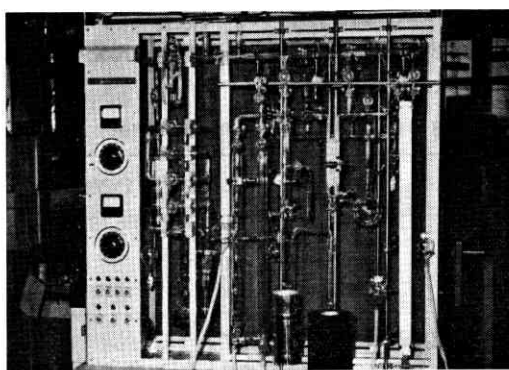


写真 2 B.E.T. の装置

(2) B.E.T. 法

1938 年、Brunauer, Emmett, Teller は Langmuir の単分子吸着理論を基礎として多分子吸着理論を提出し、これより単分子層を完結するに要する気体の容積を求めする方法を見出し、(3) 式のような関係式を求めた¹⁾。

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{c-1}{v_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

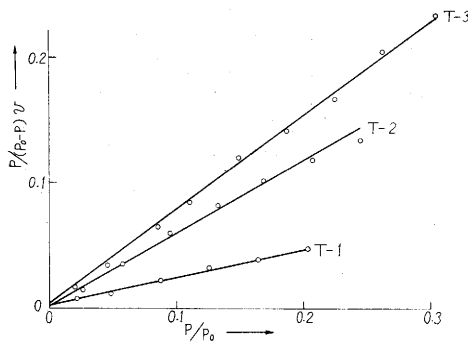
c は、B.E.T. の恒数^{3), 4)}といわれ、近似的に $c = \exp \{(E_1 - E_L) / RT\}$ で示される。(3) 式からわかるように、いろいろの圧に対する吸着量を求め、 $P / v(P_0 - P)$ と P / P_0 との関係プロットすれば、これは直線であって、その勾配および $P / P_0 = 0$ の交点から v_m が求まる。

測定は、写真 2 に示した B.E.T. の装置によって行ない、第 1 図の B.E.T. プロットから、単分子層完結時の吸着量 v_m を求め、(4) 式^{3), 4)}により表面積を求めた。なお、吸着ガスは窒素を使用した。

$$\text{吸着媒表面積 } A = a \times v_m / 22400 \times 6.06 \times 10^{23} \quad (4)$$

a は窒素ガス分子 1 個のしめる面積で、B.E.T. 法と

研究速報



第1図 B.E.T. プロット

熱的表面積測定法なる Jura-Harkins 法^{3),5)}の一致する $16.2 \times 10^{-16} (\text{cm}^2)$ を選んだ。 6.06×10^{23} は、アボガドロ恒数である。

B.E.T. 法による比表面積測定結果を第2表に示す。

前述したように、熱分解カーボンは、細孔および Structure をもたないとされているので、顕微鏡法とはほぼ一致した値を得るものと予想したが、第2表に見るように顕微鏡法より求めた数値と良く一致した。

第2表 気体吸着法による測定結果

試料	B.E.T. 法による比表面積 (m^2/gr)
T-1	19.0
T-2	14.3
T-3	11.1

(3) 空気透過法

粉体充填層に空気を透過させて、その透過率から、Kozeny-Carman の式を使って比表面積を算出する方法は、測定法や装置が簡単で迅速に結果が得られるので工業的に広く利用されている。しかし Kozeny-Carman 式は充填層中のガスの流れが viscous flow であると仮定しているため、充填層空隙が透過する空気分子の mean free path と比較し得るような微粒子になると誤差が大きくなる。標準状態における空気の mean free path は 0.11μ であるから 1μ 以下の粉体充填層に対してはその影響は無視できない。これらの点に着目して、Carman らは、迂り流動や分子流動の補正を含めて (5) 式を導き¹⁾さらに (5) 式中の k および $\delta k_0/k$ を実験からそれぞれ 5.0 および 0.45 として (6) 式を求めた²⁾。

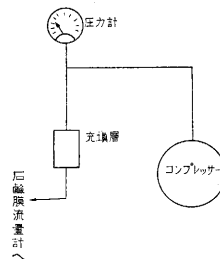
$$K \equiv \frac{P_1 V_1 L}{t A D P} = \frac{\bar{P}}{k \mu S_v^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} + \frac{\delta k_0}{k} \cdot \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \cdot \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon} \quad (5)$$

$$K \equiv \frac{P_1 V_1 L}{t A D P} = \frac{\bar{P}}{5 \mu S_v^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^3} + \frac{0.96}{S_v} \sqrt{\frac{R \cdot T}{M}} \cdot \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon} \quad (6)$$

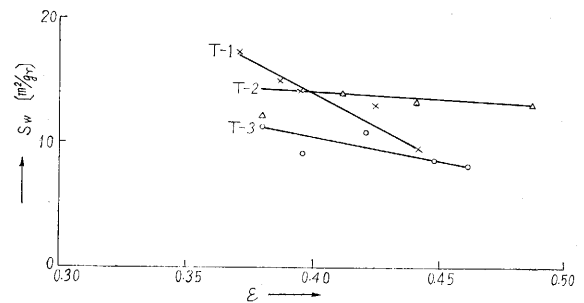
式中右辺第1項は粘性流動を表わす Kozeny 項であり、第2項は迂り流動や分子流動に対する Knudsen 項である。

顕微鏡による測定結果から明かなように、本実験に用いた各試料とも $0.2 \sim 0.3 \mu$ 程度の微粒子であるから、

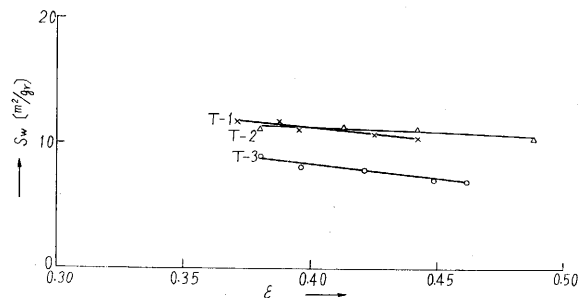
層内を流れる空気は、粘性流とともに、分子流によっても流れると考えられるので、第2図の装置によって、各種の平均圧力 (\bar{P}) における圧力差と流量の関係を求めた。これより横軸に平均圧力 (\bar{P}) をとり、縦軸に透過率 (K) をとってプロットすると、各種の空隙率 (ε) について、それぞれ異なる直線を得る。



第2図 測定装置 (透過法)



第3図 粘性流項より求めた比表面積と空隙率の関係



第4図 分子流項より求めた比表面積と空隙率の関係

(6) 式にしたがい、その直線の傾斜から Kozeny 項よりの比表面積を求め、また、縦軸の切片より Knudsen 項よりの比表面積を求めた結果を第3図、第4図に示す。

比表面積の計算値が、 ε の値によって若干変わること

第3表 Normal porosity を 0.40 として求めた比表面積

試料	分子流項より求めた比表面積 (m^2/gr)	粘性流項より求めた比表面積 (m^2/gr)
T-1	11.2	13.9
T-2	11.2	14.1
T-3	8.3	10.4

研究速報

は、(6) 式中の ε を含む項が必ずしも適当でないことを示している。また、 $\varepsilon=0.40$ における S_w の数値を計算すると第 3 表のごとくで、これらより、 $0.2\sim 0.3\mu$ 程度の粒径を持つ球形粒子の充填層においては、Knudsen 項から計算した比表面積、および、Kozeny 項から計算した比表面積のいずれも、電子顕微鏡および B.E.T. 法によって求めた数値より小さい値が得られることが判る。したがって、Carman らの実験的に定めた k および $\delta k_0/k$ の数値も検討を要するに思う。

3. あとがき

以上の結果から、透過法による表面積測定法は、かなり良い数値を与えるけれども、その計算式 (4) 式中の k , $\delta k_0/k$, ε の補正項等については、さらに検討を要するに思われる。今後の研究によって追究したい。

(1963 年 2 月 12 日受理)

Nomenclature

d_{vs} : 比表面積平均径 [μ]
 d_{ms} : 表面積平均径 [μ]
 d_v : 体積平均径 [μ]
 S_w : 比表面積 [m^2/gr]
 ρ_p : 密度 [gr/cc]
 K : 気体透過率 [cm^2/sec]
 P_1 : 大気圧 [kg/cm^2]
 V_1 : 気体流量 [cc]
 L : 充填層高さ [cm]
 t : 気体透過時間 [sec]
 A : 充填層断面面積 [cm^2]
 ΔP : 圧力降下 [kg/cm^2]

μ : 気体の粘性係数 [$kg/cm \cdot sec$]
 S_v : 単位容積当りの比表面積 [cm^2/cm^3]
 ε : 空隙率 [—]
 R : 気体定数 [$atm \cdot cm^2/gr \cdot mol \cdot ^\circ K$]
 T : 絶対温度 [$^\circ K$]
 M : 分子量
 k_0, k : 粒子の形状、通路のねじれに関する係数 [—]
 δ : 通路の壁と気体分子の拡散衝突による摩擦のパラメーター [—]
 P : 平均圧力 [$mmHg$]
 P_0 : 吸着温度 T における吸着ガスの飽和蒸気圧 [$mmHg$]
 v_m : 単分子層完結時の吸着ガス量 [cc]
 v : 圧力 P の下での吸着ガス量 [cc]
 c : B.E.T. 恒数 [—]
 E_L : 吸着ガスの液化熱 [cal]
 E_1 : 第 1 層の吸着熱 [cal]
 a : 窒素分子の 1 個の面積 [cm^2]

文 献

- 1) P.C. Carman and J. C. Arnell: Can. J. Research., **26 A**, 128 (1948)
- 2) P.C. Carman and P. le R. Malherbe: J. Soc. Chem Ind., **69**, 134 (1950)
- 3) 大山・下飯坂: 日本鉱業会誌, **69**, 78 (1953)
- 4) S. Brunauer, et al: J. Am. Chem. Soc., **60**, 309 (1938)
- 5) G. Jura. and W.D. Harkins: J. Chem. phys. **11**, 430 (1943)
- 6) 福田, 河添, 池田, 竹沢; 生産研究, **15**, 22 (1963)

次 号 予 告 (5月号)

退官記念講演

橋 福田 武雄

研究解説

建築における生産管理の実態調査 岩 下 秀 雄
 写真測定の水車形状の精密検査への利用 丸 安 隆 和
 大 島 太 市

研究速報

パルス式接地抵抗計 河 村 達 雄
 光線追跡から一次元収差函数を求める方法 朝 倉 利 光
 アキシャル・プランジャ形ポンプ, 同モータの性能 (第 2 報) 石原研究室・油
 圧研究グループ