



IIC における物性分析サービスの紹介

Uchimura Hiromichi

内村 大道^{*1}

当社で実施している物性分析として、比表面積測定、細孔径分布・容積測定、密度測定、粒度分布測定について、測定原理や得られる結果、分析にあたっての注意点を紹介する。

キーワード： 物性、比表面積、細孔径分布、細孔容積、密度、粒度

1. 緒言

当社では日頃よりさまざまな分析を行っているが、今回は「物性」に関する分析を紹介する。物性とは物質の物理的性質のことであり、熱的、電氣的、機械的性質など、物質そのものが持つ固有の特性を指す。それらの性質を把握することは、性能評価や材料開発、劣化調査など、さまざまな用途で必須である。物性といっても幅が広く、分析方法も多種多様であるが、本稿ではその中でも比表面積測定、細孔径分布・容積測定、密度測定、粒度分布測定の4項目を紹介する。

2. 比表面積測定

比表面積とは、物質がもつ単位重量あたりの表面積のことを指す。例えば脱臭剤などに使用される活性炭は1gあたり数百～数千 m^2 という非常に大きな表面積を持っており、それによって吸着材として機能している。ほかにもシリカゲルや各種触媒において、比表面積はそれら材料の性能に

直接つながる重要な指標となる。一般的な物質には数 nm ～数百 μm の径の微細な穴（細孔）が存在しており、比表面積の大きさは細孔の多寡に強く影響される。その細孔を含めた表面積を測定する手法として吸着質にガスを使用したガス吸着法が広く採用されている。

2.1 ガス吸着法

サンプルセル内で冷却した試料に対して可逆吸着（化学反応を伴わず、原子間力のみで分子が表面に吸着する現象）するガスの圧力を変化させながら導入し、試料表面に吸着させることで比表面積を測定する手法である。一般的に、液体窒素温度に冷却した試料に対し窒素ガスを吸着質とする場合が多い。

吸着のイメージを図1に示す。吸着質の量が少ない（サンプルセル内におけるガスの相対圧が低い）とき試料表面ではまばらな付着であるが、量が増えるにつれて試料表面全体がガスで覆われた

^{*1}：計測事業部 化学・材料部 化学グループ 第一種放射線取扱主任者

状態となり、さらに吸着を進めると、ガスが層状に重なった状態となる。この過程において、試料表面が単層のガスで覆われた状態の吸着量がわかれば、吸着質の大きさは既知であるから、試料の表面積が求まる。

しかし、測定中に単層吸着になったタイミングは判断できず、また実際には付着していない箇所や多層吸着が進んでいる箇所が存在する。そこで BET (Brunauer-Emmett-Teller) の式^[1]を用いた計算によって単層吸着したときの吸着量を求める。BET の式では、ガスが多層吸着する状態における圧力と吸着量の関係を式 (1) で表現する。

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

P : 平衡圧、
v : 気体の吸着量、
C : BET 定数

P₀ : 飽和蒸気圧
v_m : 単分子層吸着量

式 (1) において、ある相対圧 (P/P₀) に対する左辺の値を実験的に求めてグラフ上に複数点プロットすると、その直線の切片と傾きから v_m が求められ、比表面積が得られる。実際の BET プロット測定例を図 2 に示す。この図において横軸が相対圧、縦軸が式 (1) における左辺である。BET プロットは相対圧 0.05 ~ 0.3 の間で直線性がよいため、通常その範囲で測定して結果を得る。

試料としては粉体や固体が測定可能であるが、サンプルセル (直径が最大 φ10mm) に入る形状であること、圧力を制御して測定するため試料から脱ガスがないことが必要で、また試料により耐熱温度などが異なるため、加熱温度や処理時間にも注意が必要である。

本測定は活性炭やシリカゲルなどの多孔質材料、メタネーション用途などの各種触媒の測定に適用することが多い。

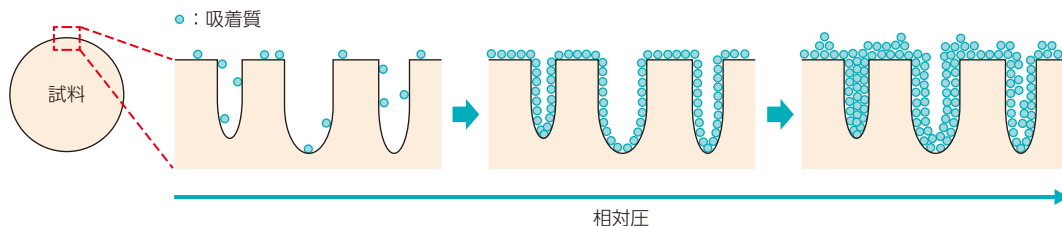


図 1 比表面積測定 吸着イメージ

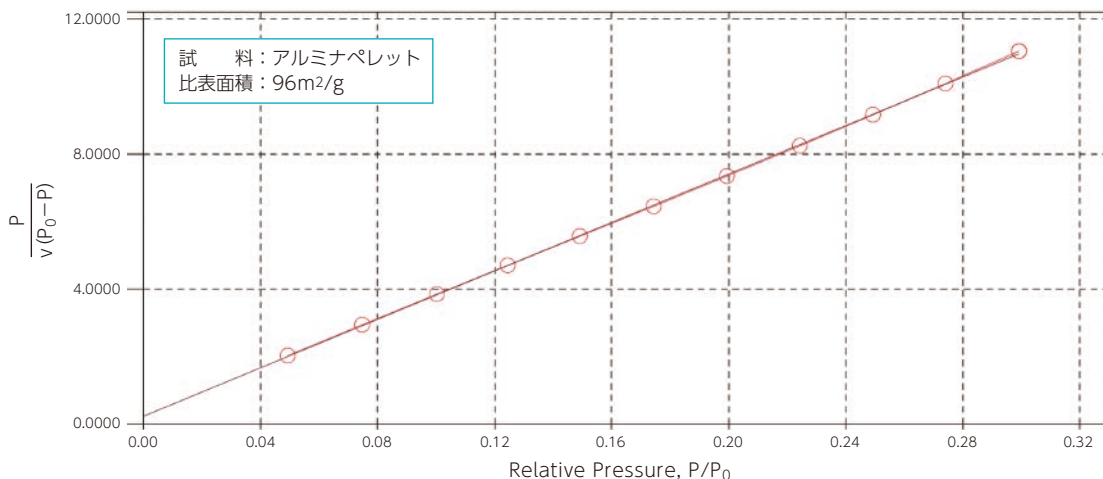


図 2 比表面積測定例 (BET プロット)

3. 細孔径分布・容積測定

比表面積と同様に、細孔の容積も材料の性能を決める重要な要素である。前項で示したように物質表面には細孔が存在するが、その径の分布や容積を測定する方法としてガス吸着法と水銀圧入法の2つを紹介する。

3.1 ガス吸着法

ガスを吸着させることで比表面積が求められるが、さらに吸着を進めると毛細管現象による液化が生じ、吸着質で細孔が埋まる。その時の相対圧と細孔径に関係があることを利用し、細孔径の分布と全細孔容量を求める方法である。比表面積よりも広範囲の相対圧で測定することにより、数nm～数百nmの径の細孔を調べることができる。

本測定はシリカゲルや触媒など、特に径の小さい細孔を含む試料を対象とすることが多い。

3.2 水銀圧入法

水銀は常温で液体の金属であり、非常に大きな表面張力を持つ。この性質を利用し、細孔径分布や細孔容積を調べる手法である。水銀圧入法における測定のイメージを図3に示す。試料の入ったサンプルセルに水銀を充填すると、試料が水銀で覆われた状態となる。ただし水銀は表面張力が大

きいため、そのままでは細孔には入らない。水銀に対して徐々に圧力を付加していくと、比較的径の大きい細孔から順に水銀が浸入していく。水銀が浸入すると、サンプルセルに入った水銀の高さに変化が生じる。この変化を電氣的に測定して水銀浸入量を求めることで、細孔容積がわかる。

また、付加された圧力と、水銀が浸入する細孔の直径には式(2)に示す相関がある^[2]。この関係から、細孔径分布を求めることができる。

$$PD = -4\sigma \cos \theta \quad \cdots (2)$$

D : 細孔直径 (m)
 σ : 水銀の表面張力 (N/m)
 θ : 水銀の接触角 (deg)
P : 圧力 (Pa)

実際の測定例を図4に示す。横軸が細孔径、縦軸が水銀浸入量 (V) の微分値である。数nm～数百 μ mの範囲の細孔容積や平均径、モード径(最頻値)などを求めることができる。

試料としては、サンプルセルの径(最大 ϕ 10mm)に入る粉体や固体に対応可能である。ただし水銀注入前にサンプルセルや細孔中の気体を除去する目的で真空引きをすることから、粉体の場合は真空吸引速度に注意が必要であり、場合によってはカプセルに詰めて飛散防止をしたうえで測定する必要がある。

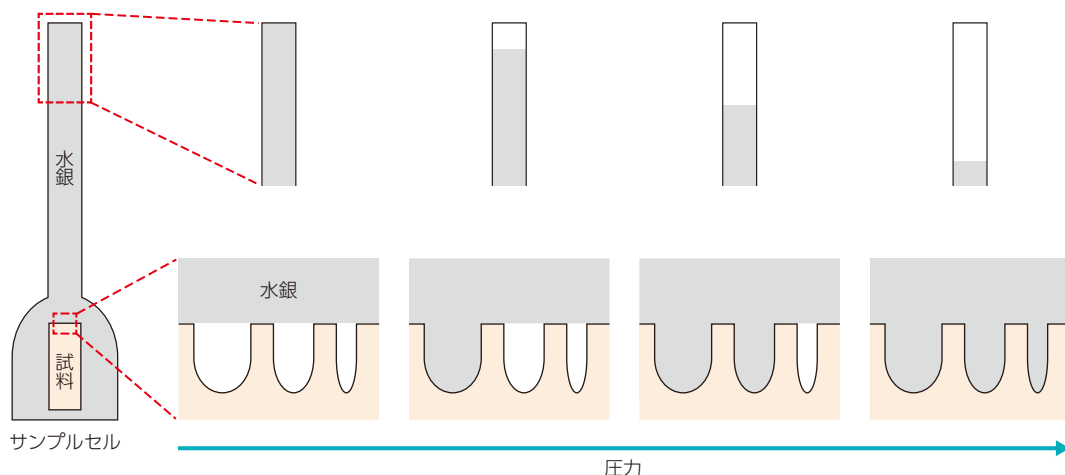


図3 水銀圧入法 測定イメージ

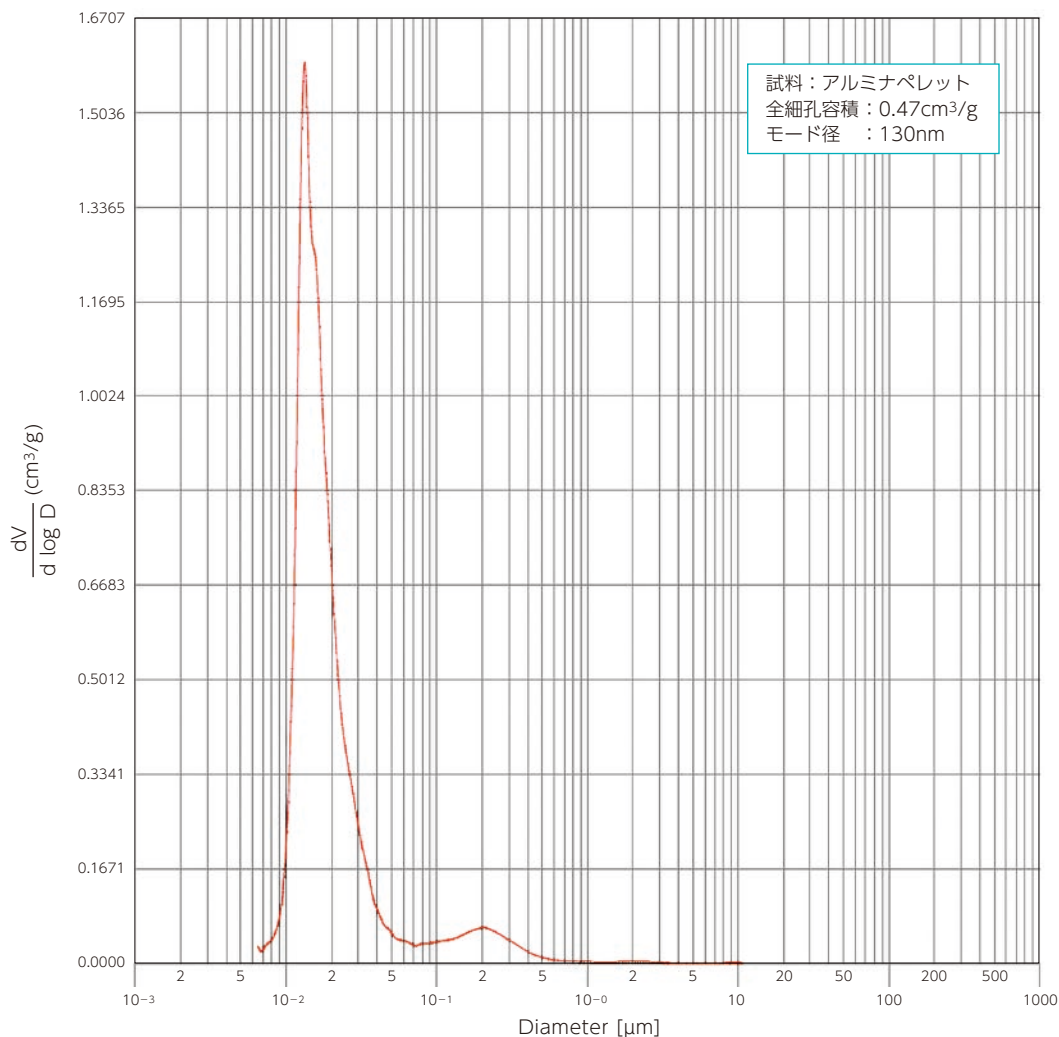


図 4 水銀圧入法 測定チャート

適用事例としては、比表面積と同様に触媒などの多孔質材料が多い。その他、溶射被膜中の細孔容積を計測するなどさまざまな物質に適用できる。

4. 密度測定

単位体積当たりの質量である密度は、物質が持つ固有の値であり、各材料の基礎データである。物質の中の気孔を体積に含めるかどうかなどによって、定義の異なるいくつかの密度があり、分析手法も、比重瓶を用いる方法や気体置換法など、多種多様である。本稿では代表的な 4 つの密度測定手法を紹介する。それぞれの試験の器具・装置

写真は図 5 に示す。

4.1 シリンダー法

メスシリンダーを用いた手法である。メスシリンダーの上から測定対象の粉末を落として充填する。このとき充填した粉体重量を計測し、また充填された容積をメスシリンダーから読み取ることで密度を求める。この方法で求められた密度は「かさ密度」と呼ばれる。また、充填後にメスシリンダーを一定の高さから落とすことを繰り返して粉体を密に充填し、その時の密度を求める手法があり、その手法は「タップ密度」や「重装かさ密度」と呼ばれる。

本手法は、固体燃料や燃焼灰などの粉体を対象とすることが多い。

4.2 水銀圧入法

水銀圧入法でも密度を求めることができる。水銀のみが充填されたサンプルセルに対し、試料＋水銀が充填されたサンプルセルの重量を比較する。このとき、試料の体積分だけ水銀が押しのけられたことになる。水銀の密度は既知であるから、差分の重量から、試料によって押しのけられた水

銀体積が求められ、試料重量を除いて密度が求められる。また、圧力をかけて試料の細孔容積を求め、その容積を除いて計算することで細孔体積を除外した密度を計算で求めることができる。こうして求められた密度は、「見掛け密度」と呼ばれる。

本手法は触媒や溶射被膜がある金属ブロックなど、多孔質材に適用されることが多い。

4.3 液中秤量法

物質を水中に沈めると、その体積に応じた浮力

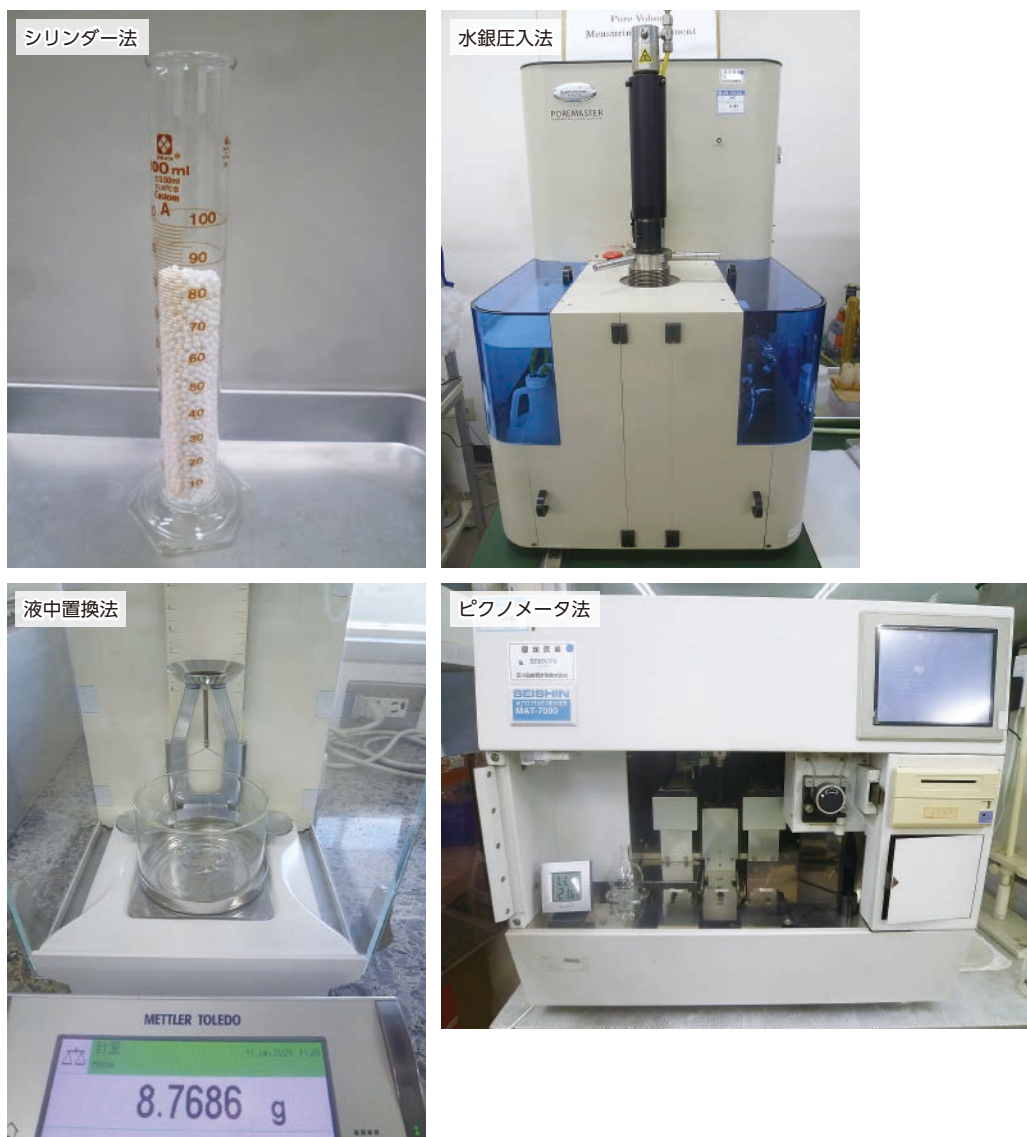


図5 密度測定に使用する器具、装置

を受けて重量が変化する（アルキメデスの原理）。これを利用して密度を求める方法である。まず試料固体を空气中で秤量する。その後、治具を用いて試料を水に浸し、秤量する。こうして得られた重量から、式 (3) ^[3] にて密度を求める。

$$\rho_t = \frac{W_1}{W_1 - W_2} (\rho_s - \rho_{\text{air}}) + \rho_{\text{air}} \quad \dots (3)$$

ρ_t : 温度 t における試料の固体密度 (g/cm³)

W_1 : 空气中での試料固体の秤量値 (g)

W_2 : 試料固体の標準物質（水）中での秤量値 (g)

ρ_{air} : 空気の密度 (g/cm³)

ρ_s : 温度 t における標準物質（水）の密度 (g/cm³)

治具の形状を工夫することで、水に浮く試料も計測することができる。ただし、試料表面に気泡があると浮力が変化するため、気泡の付着には注意が必要である。また水の密度は温度によって変化するため、実験室の温度を一定に保つ、あるいは温度を測定して密度を補正する必要がある。

本手法は金属片やカーボン材に適用されることが多い。

4.4 ピクノメータ法

比重瓶に試料と溶媒を入れ、脱気することで試料の細孔に溶媒を充填する。その後、比重瓶の標線まで溶液を充填し、秤量する。こうして得られた重量から、式 (4) ^[4] にて密度を求める。

$$\rho_{s,t} = \frac{m_s \times \rho_{\text{IL}}}{m_1 - m_2} \quad \dots (4)$$

$\rho_{s,t}$: 試験片の密度 (g/cm³)

m_s : 試験片の重量 (g)

m_1 : ピクノメータを満たすのに必要な浸漬液の重量 (g)

m_2 : 試験片を入れた状態で、ピクノメータを満たすのに必要な浸漬液の重量 (g)

ρ_{IL} : 浸漬液の密度 (g/cm³)

前処理として試料を微粉碎して、試料内部に閉気孔（外部とつながっていない、閉じ込められた孔）が無い状態にしておけば物質そのものの密度に限りなく近い値を得ることができるため、「真密度」と呼ばれる。

適用事例は、金属片やガラスビーズ、燃焼灰などさまざまである。

5. 粒度分布測定

粉体の粒度は、その製品の品質や管理に影響するため重要なパラメータである。粒度分布も測定手法はさまざまで、篩法やコールターカウンタ法、画像解析法などが存在する。本稿ではレーザー回折法について紹介する。

5.1 レーザー回折法

粉体が分散した溶液にレーザーを照射すると回折現象が起こる。このとき、粒形に応じて回折パターンが変化する。試料中にさまざまな粒形の粒子が混在していると回折パターンも重なり合った複雑なものになるが、解析によって分離し、粒度分布を求めることができる。実際の測定例を図 6 に示す。横軸が粒子径、縦軸が頻度（体積 %）である。粒度分布チャートやメディアン径（中央値）、モード径（最頻値）などの情報が得られる。

装置内を循環する溶媒の中に粒子を入れて分散させ、そこにレーザーを照射することで測定するが、溶媒は、粉体がよく分散し、かつ溶解しないよう適切なものを選択する必要がある。また、粉体同士の凝集が激しい試料は装置に付随する超音波処理機能を用いて分散させる。ただし超音波処理で粉体粒子自体が碎けて微細化する可能性もあり、超音波処理の強度や時間は適宜調整する必要がある。溶媒での分散が適さない試料などは、乾式測定も可能である。乾式測定は、試料を試料供給口から装置に導入し、エアフローの空気圧で分散させ、測定する手法である。

適用事例は懸濁液、燃焼灰、金属粉末、砂などの粉体である。

6. まとめ

今回、物性分析として比表面積測定、細孔径分布・容積測定、密度測定、粒度分布測定を紹介した。物性値は各種材料の基本データであり、非常に重要な分析項目である。

分析にあたっては手法の使い分けや、試料調製方法などにノウハウが必要となる。当社では長年の経験に基づき、目的に応じた最適な手法の選択と的確な条件での分析が可能である。

参考文献

- [1] 藤田勇三郎：BET 法による表面積決定法、真空、第6巻 第5号、1963、pp.169-176
- [2] 鷲尾一裕：粉体表面物性測定技術 ガス吸着法～水銀圧入法、日本画像学会誌、第46巻 第6号、2007、pp.482-488
- [3] JIS Z 8807、固体の密度及び比重の測定方法、2012
- [4] JIS K 7112、プラスチック―非発泡プラスチックの密度の求め方―第一部：水中置換法、液体ピクノメータ法及び浮沈法、2023

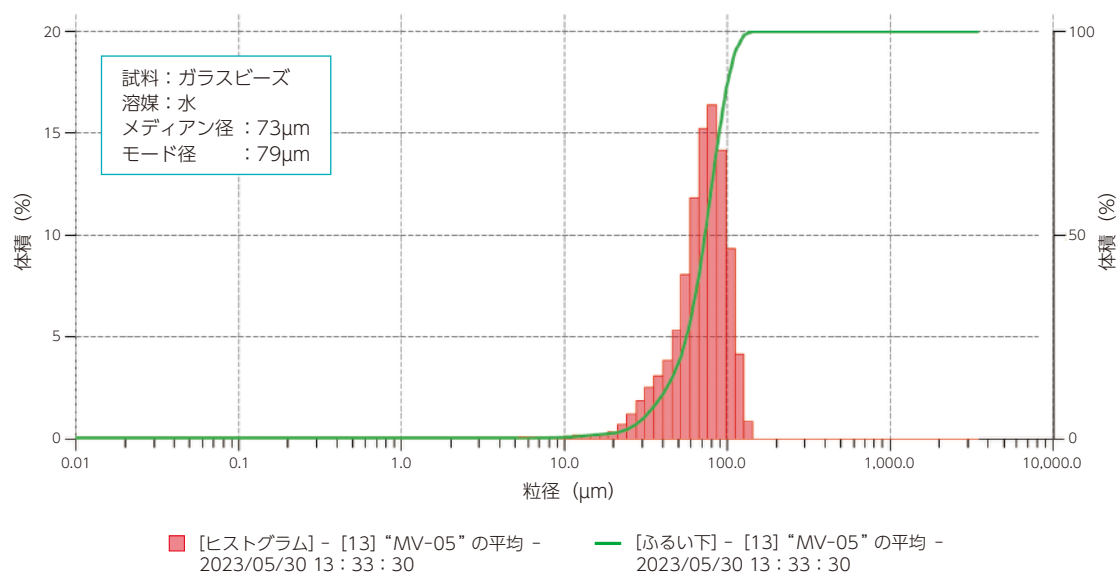


図6 粒度分布測定チャート



計測事業部 化学・材料部
化学グループ 第一種放射線取扱主任者

内村 大道

TEL 045-791-3516

FAX 045-791-3542