

比表面積，細孔分布，粒度分布測定

ナノ粒子やナノ細孔を持った材料が，近年大きく発展をしている。これらの材料に使われる粒子を，その組成や構造から評価することは極めて重要ではあるが，このような材料はむしろ，表面積の大きさによってその活性が左右されることが少なくない。表面積は粒子自身の大きさ，そして粒子が持つ細孔の大きさによって決まる。本稿では，表面積測定，細孔分布測定，および粒度分布測定を，実際の測定例をまじえながら解説する。

野呂 純二，加藤 淳

1 はじめに

触媒をはじめとする粉体材料は，古くから環境保護や化学合成の分野で発展し，最近では材料の高機能化の一助を担うようになってきている。このような粉末材料の活性や選択性を調べることは，粉末材料の更なる高機能化を促進するためには極めて重要である。これらを分析的に評価する手法を図1に概念図として示した。もちろんこれがすべてではないが，一般的によく行われる分析，評価方法を列記してみた。本図の中の化学分析法などによる定性，定量分析，およびX線などにより結晶構造を同定する手法は，粉末材料を評価する上では極めて重要ではあるが，試料のバルクの性質のみしか把握できない。従って，いくつかの材料をこれらの手法で分析し，例えばそれらの結果が同じであったとしても，性質が全く異なったものができるということも珍しくない。触媒をはじめとする粉末材料は，そのほとんどの場合，反応が粉末表面で進行すると考えてよい。このため，表面積が大きくなるほどその活性は相対的に高くなると考えることができる。粉末材料の粒子が小さいほど，また，試料に孔が開いていて，その孔が小さくなるほど，表面積は大きくなる。このために，図1の比表面積そのものの測定，粒子の大きさを測る粒度分布測定，そして孔の大きさを測る細孔分布測定は粒子を評価する上で極めて重要となる。

粒度分布や細孔分布の測定は粉末材料だけにはとどまらない。例えばシリコンウェハー上の機能性材料の一つである絶縁性の機能を持つ有機薄膜は，膜に存在する孔の大きさや分布によりその絶縁性能が左右されるといわれている。このため，膜に含まれる孔の細孔分布の測定が必要となる。またゴムなどに添加されるカーボンブラックやシリカなどは，その大きさがゴムの強度を左右

Analysis of Surface Area, Pore Size Distribution, and Particle Size Distribution.

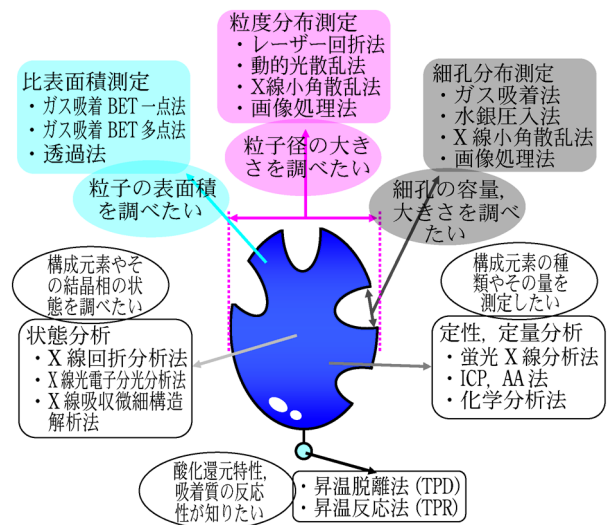


図1 粉末材料の評価方法

するということが知られているため，ゴム内に存在するこれらの粒子の粒度分布の測定が必要となる。

本稿では，表面積測定，細孔分布測定，および粒度分布測定を，実際の測定例を交えながら解説する。細孔分布測定，および粒度分布測定は測定対象の試料，そしてその粒子や細孔の大きさにより様々な測定手法を使い分ける。図2に粒子，および細孔の大きさと，今回解説を行う測定手法との関係を示した。今回は比較的一般的なもの，および最近注目を浴びてきているものを取り上げるが，このほかにも優れた測定方法が数多くあることを記しておく。

2 ガス吸着法による表面積測定，細孔分布測定

固体の表面と気体，あるいは液体との相互作用には，一般的には物理吸着と化学吸着があるが，ガス吸着法による表面積測定，および細孔分布測定は主として物理吸着に対応するもので行われる。図3に，ある圧力 p に

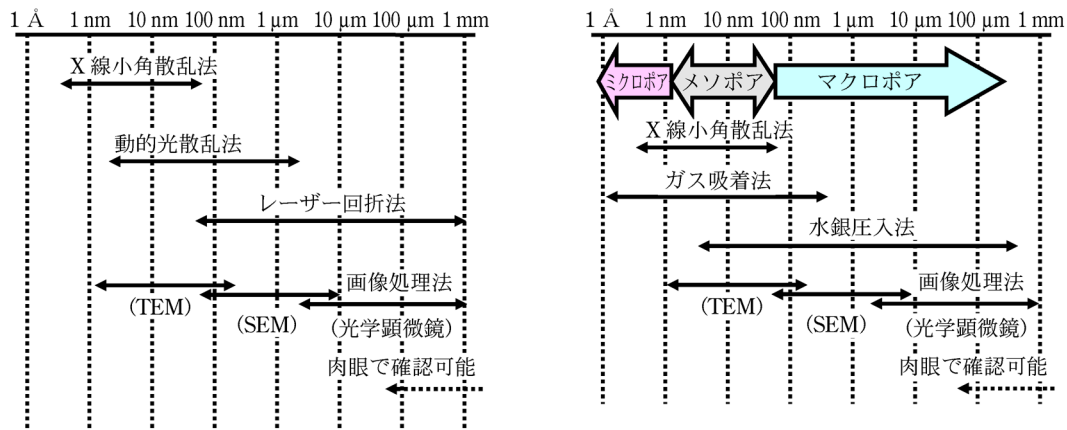


図2 粒度分布（左図），および細孔分布（右図）の各測定方法の評価範囲

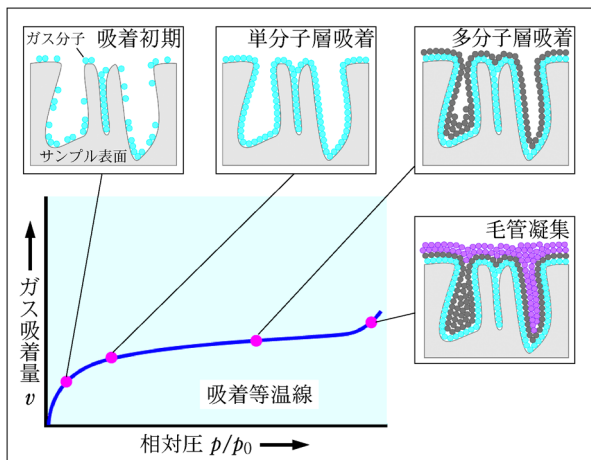


図3 ガス吸着プロセス

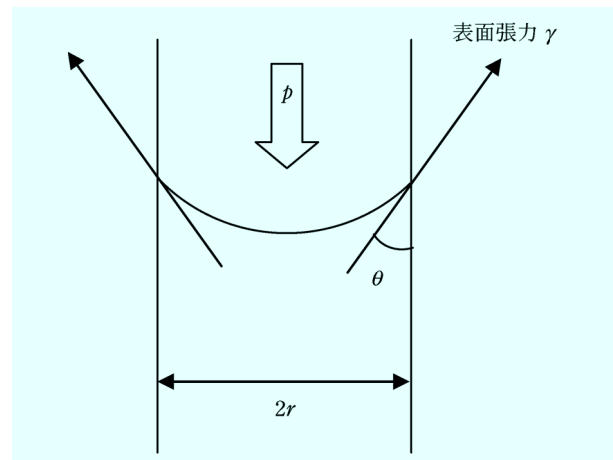


図4 ガス吸着法における Kelvin の式の導入図

おける吸着する気体分子（吸着質）が固体表面に吸着するときのガス吸着量 v と p/p_0 （相対圧， p_0 ：飽和蒸気圧）との関係（吸着等温線），および吸着の概念図を示す。

比表面積の測定においては Langmuir の局在性単分子吸着理論¹⁾を拡張し，吸着過程を動力的に解析した BET 理論を適用する。BET 理論の詳細は文献を参照されたい²⁾。BET 理論によって以下の関係式が導かれる。

$$p/\{v(p_0-p)\} = 1/v_m c + (c-1)/v_m c \cdot p/p_0 \dots\dots(1)$$

ここで v_m は単分子層吸着量（図3の単分子層吸着のガス量）， c は吸着分子の凝縮係数である。 p/p_0 と $p/\{v(p_0-p)\}$ をプロット（BETプロット）することにより，式(1)から直線が得られる。この直線の勾配，および切片から v_m と c を求めることができる。 v_m を求めることができれば，図3の単分子層吸着の概念図からわかるように，分子の占有面積やアボガドロ定数から比表面積を計算することができる。一般的に吸着質には窒素を利用するが，窒素の優れている点は，窒素が液体で存在する温度で多くの固体に対して大きい c 値を示すことである。すなわち， $c \gg 1$ の場合，式(1)は以下のように近似することができる。

$$p/\{v(p_0-p)\} = 1/v_m \cdot p/p_0 \dots\dots\dots(2)$$

すなわち，式(2)より BET プロットは原点を通り，この直線の勾配が単分子吸着量に逆比例する。従って，測定点は一つだけでよいことになり，測定時間もかなり短縮される（流動法）。測定を多点で行うか，一点で行うかは試料，要求される精度などによって使い分ける。また，低い比表面積を測定したい場合は窒素よりも飽和蒸気圧がはるかに小さいクリプトンガスを使用する。

図3の吸着等温線において，細孔内部で吸着質の量が多くなると，吸着質は液体として存在することがある。これを毛管凝縮と呼ぶ。この毛管凝縮段階においては Kelvin の式

$$\ln(p/p_0) = -2 V_L \gamma \cos \theta / rRT \dots\dots\dots(3)$$

が成立する³⁾。図4に毛管凝縮時の Kelvin の式の導入図を示す。 V_L は毛管凝縮によって液化したガス分子のモル体積， γ は表面張力， θ は接触角， r は細孔の半径である。ガス吸着法による比較的大きい細孔の分布測定はこの現象を利用する。式(3)をもとに，ある相対圧 p/p_0 における細孔容積と細孔半径 r をガス吸着量から

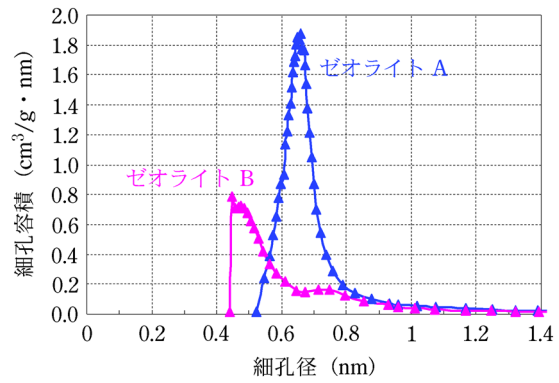
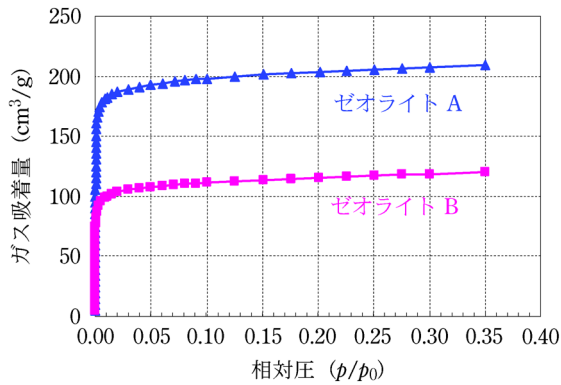


図5 アルゴン吸着による2種のゼオライトの吸着等温線(左図)と細孔分布プロット(右図)

解析し、これらの関係をプロットしたものが細孔分布プロットとなる。この解析方法には、細孔の長さに着目した Dollimore-Heal の方法 (DH 法)⁴⁾、BET 理論から求められる物理吸着と毛管凝縮を結びつけた Wheeler の理論⁵⁾、吸着質が脱離するときの相対圧と吸着量の関係である脱着等温線から細孔径を求める BJH 法⁶⁾、この BJH 法を改良し、吸着、脱着等温線のどちらにも適用し、BET 法を使わずに解析を行う CI 法⁷⁾などがある。細孔径が凝縮分子径に近い小さい細孔内では表面と吸着質の相互作用の影響が無視できなくなるため、Kelvin の式が適用できなくなる。この相互作用を半経験的な計算から評価してミクロな細孔分布を評価する方法、理論も Horvath-Kawazoe 法⁸⁾⁹⁾、Saito-Foley 法¹⁰⁾、Dubinin-Radushkevich の理論 (DR 理論)¹¹⁾や本理論の発展理論¹²⁾¹³⁾など、数多くあるので、参照されたい。

ガス吸着法によって 1 nm 程度のみクロな細孔分布を測定するためには、吸着質に窒素を使用するよりも、アルゴンを使用するほうが適しているといわれている。図5に 1 nm 以下の細孔を持つ2種類のゼオライトの細孔分布を測定した例を示す。解析は Horvath-Kawazoe 法⁸⁾⁹⁾により行った。ゼオライト A は細孔分布のメディアン径 (中心径) が 0.66 nm、細孔容量が 0.25 cm³/g といった結果が得られ、はっきりとした細孔分布プロットが測定されている。一方、ゼオライト B の細孔分布プロットは 0.4 nm 付近で切れてしまっているが、これは測定下限がここのためである。ただし、平均的な細孔径が 0.5 nm であるといった情報を得ることが可能である。このようにガス吸着法により Å 単位の細孔の大きさの測定が可能となる。

3 水銀圧入法による細孔分布測定

水銀圧入法は、ガス吸着法では測定ができないような比較的大きな細孔分布測定に適していると同時に、最近の装置では数 nm 程度の小さい細孔も捕らえることが可能となってきたため、汎用的な細孔分布装置として活躍をしている。図6に示すように、円筒形の細孔(半径 r)

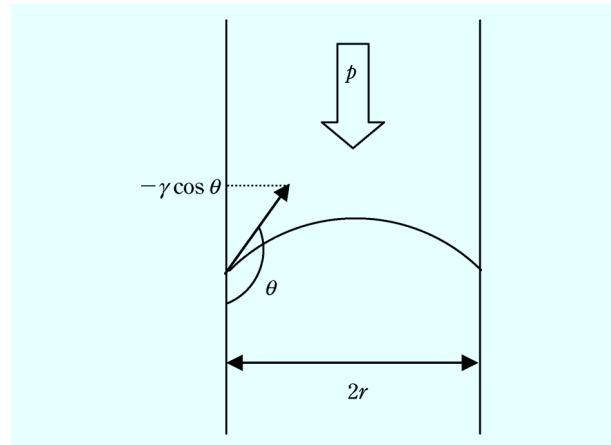


図6 水銀圧入法における Washburn の式の導入図

に表面張力 γ 、接触角 θ の液体が入ると、平衡状態では表面張力により液体を押し出す方向に働く力、 $-2\pi r \cos \theta$ が発生する。この力に対して液体を押し込む方向に加わる力、 $\pi r^2 p$ は等しくなる。従って、

$$\pi r^2 p = -2\pi r \cos \theta \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$r p = -2\pi \cos \theta \quad \dots\dots\dots (5)$$

といった式が成立する (Washburn の式)。水銀の接触角 θ は 140°¹⁴⁾ なので、加えた圧力から式(5)により細孔径を計算することができる。このときの細孔に侵入した水銀の容積を求め、これらの関係から細孔分布を得ることができる。nm オーダーの小さい細孔を測定するためには、100 万 kPa に近い高压が必要となるが、最近の装置では 3 nm 程度の細孔まで測ることが可能となってきた。測定の際に大量の水銀を使用する本法は、近年の世界的な環境保護の観点からだいぶ敬遠されるようになってきていることも事実ではあるが、ガス吸着法から得られる情報とはまた違った観点から細孔を見ることができる手法であるため、今後の発展も大いに望めると考えてよいであろう。

図7に、2種類の発泡ゴムの細孔分布を水銀圧入法により測定した例を示す。また同図に、走査型電子顕微鏡

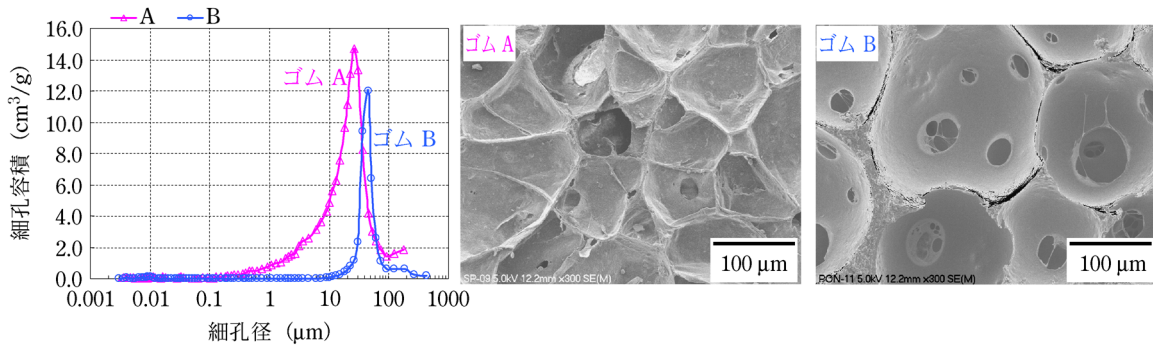


図7 水銀圧入法による2種の発泡ゴムの細孔分布プロット(左図)とSEM観察写真(中央図, および右図)

(SEM)で試料表面を観察した写真も示した。ゴムAの細孔のメディアン径は21 μm , 細孔容量が9.9 cm^3/g に対して, ゴムBはそれぞれ42 μm , 3.3 cm^3/g であったが, ゴムAが幅広い細孔分布を持つのにに対し, ゴムBは均一な細孔を持っていることが把握できる。

4 レーザー回折法, 動的光散乱法による粒度分布測定

粒度分布を測定する手法として最も一般的な方法がレーザー回折法である。本法は溶液内に分散している粒子にレーザー光を照射すると, 粒子から散乱光が生じるが, この散乱光の強度パターンは粒子径に依存する。この強度パターンを検出し, 光散乱理論(Mie散乱理論)に基づいて解析することにより粒度分布を求めることができる。直径 D の粒子に光が入射した場合, 散乱光強度は粒径パラメーター α^* と粒子の屈折率によって決まる($\alpha^* = \pi D/\lambda$, 粒子の周長と入射した光の波長 λ の比で定義されるパラメーター)。図8に示すように, 散乱の方向は粒子径が大きければ前方に集中し, 粒子径が小さくなるにつれ角度が広がって行く。より小さな粒子になると側方や後方を含め, 全方位への散乱となる。これら散乱光強度や散乱方向の特性を散乱光強度パターンと呼ぶ。実際の測定では, 溶液中で攪拌されている粒子群にレーザー光を照射し, 様々な径の重なりあった回折強度パターンを複数の検出器により検出・解析して粒度分布を求める。測定時の注意点として, 粒子が溶液内で凝集や溶解することを極力防ぐために, 分散媒の選定, 界面活性剤の添加, 超音波装置による分散などが必要となることが挙げられる。また, 回折データから粒度分布の演算のために, 溶媒と粒子のレーザー光に対する屈折率の物性値が必要となる。

レーザー回折法では測定ができないようなnmオーダーの粒度分布の測定には, 最近, 動的光散乱法がよく利用される。本法は溶液内でブラウン運動している粒子にレーザー光を当てると, ドップラーシフトといわれる入射光の周波数とは位相の異なる散乱を起こして, 光の波長が変化することを利用する。図9に示すように,

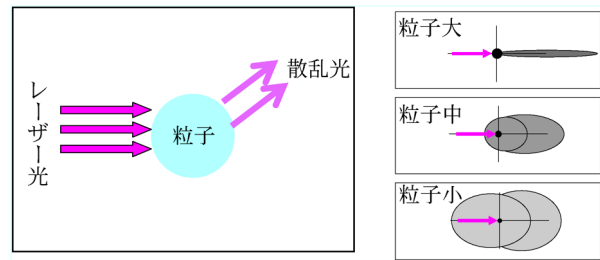


図8 レーザーを粒子にあてたときの散乱光(左図)と回折強度パターン(右図)

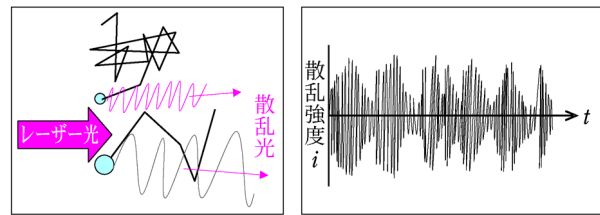


図9 ブラウン運動をする粒子(左図)と散乱強度の揺らぎイメージ(右図)

溶液中でブラウン運動している粒子の動きは粒径が大きいと遅く, 小さいと速くなる。ドップラーシフトにより発生した入射光の散乱による揺らぎから, 動的光散乱理論(ストークス-アインシュタイン式)¹⁵⁾に基づいて解析をすることにより粒度分布を測定することができる。本法では, 溶媒と試料の屈折率の情報のほかに, 溶媒の粘度値も粒度分布算出のためのパラメーターとして必要となる。

図10に金コロイド粒子を動的光散乱法により測定した例を示す。図10には次項で解説するX線小角散乱法により同試料を測定したのも一緒に示してある。透過型電子顕微鏡(TEM)による観察例から推定される直径とほぼ一致した結果が得られることがわかる。

5 X線小角散乱法による粒度分布, および細孔分布測定

粒子や細孔が存在する領域はいわゆる母相とは密度が

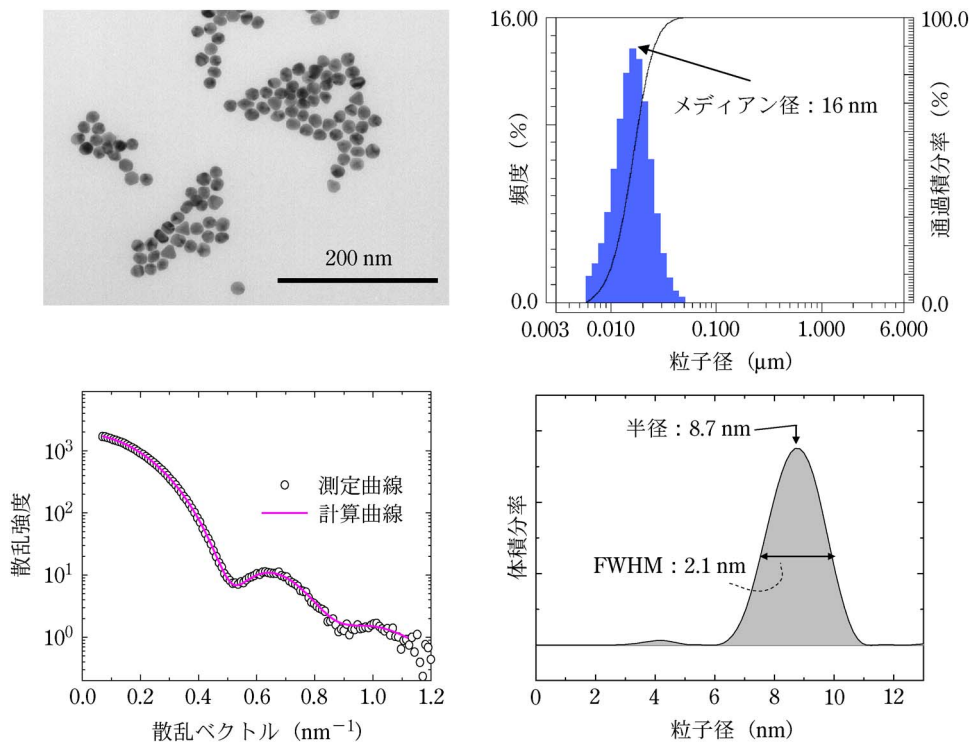


図 10 金コロイド測定例（上左図：TEM 観察写真，上右図：動的光散乱法による測定結果，下左図：X 線小角散乱曲線，下右図：X 線小角散乱法による測定結果）

異なる領域と考えてよいが，この領域に X 線が当たると，入射した X 線方向に散漫な散乱（中心散乱）が生じる。この中心散乱は粒子や細孔等の内部の結晶構造には基本的には無関係で，粒子や細孔の大きさや形状を反映している。この散乱は，散乱角度が $0^\circ \sim 5^\circ$ 程度の小さい角度領域で観測されることから，X 線小角散乱（small angle X-ray scattering; SAXS）と呼ばれ，今日まで様々な理論^{16)~18)}が展開され，発展してきた。

孤立した粒子に X 線が入射した場合，X 線は粒子内の電子により散乱される。このとき粒子内の異なる位置において散乱された X 線には光路差が生じるため，X 線の位相がずれることになる。そのため，観測される散乱 X 線は位相差を持った波の重ね合わせとなり，散乱角度に対し散乱 X 線の強度が減衰する散乱プロファイルとなる。粒子サイズが大きいくほどこの位相差は大きくなるため，散乱強度の減衰は急になるが，逆に粒子サイズが小さい場合には徐々に強度が減衰する散乱プロファイルとなる。図 11 に散乱プロファイルのイメージを示すが，本図のようにこのプロファイルには粒子や細孔の大きさや分布に関する情報が含まれている。散乱プロファイルの形状を様々な手法を用いて解析することにより，粒子や細孔のサイズ，形状，サイズ分布などを求めることができる。本法は，対象試料中に電子密度の異なる領域が存在すれば適用可能であり，母相が電子密度の高い粒子を含む系（例えば溶媒中のナノ粒子，金属母相中のナノ析出物など）だけでなく，母相よりも電子密度の小さい粒子を含む系（例えば母相中にナノ細孔が存在

する場合）も同様に評価可能である。

一般的な実験室の装置を用いた場合には，数十 nm 以下の微細な粒子や細孔が測定対象となるが，放射光施設などではサブミクロンオーダーの構造を評価する超小角散乱測定も実施されている。SAXS 法の利点として，試料の状態に自由度があることが挙げられる。例えば，加熱しながらなど環境を制御した *in-situ* 測定が可能である。また，動的光散乱法では困難な濃厚系試料などにも適用が可能である。なお，ここでは詳細は述べないが，SAXS 法は粒度分布や細孔分布測定のほか，結晶性高分子のラメラ構造の解析やポリマーブレンドの相分離構造の評価など，高分子の高次構造の解析にも広く用いられている。

図 10 に示した金コロイド粒子の SAXS 法による測定では粒子半径が 8.7 nm といった結果が得られ，本結果は TEM 観察，および動的光散乱法から測定されたメディアン径（直径）の 16 nm とよく一致する。

6 三次元画像解析法による粒度分布，および細孔分布測定

今まで解説をしてきた各種測定方法は，粒子にレーザーや X 線をあてたときの散乱を測定したり，ガスや水銀の圧力や量などを測定し，得られたデータから理論計算によって分布を見積るものであった。従って，その理論が適用できない場合や，粘度や屈折率といったパラメーターが間違っている場合には正しい結果が得られないといった欠点がある。しかし，ここで解説する画像解

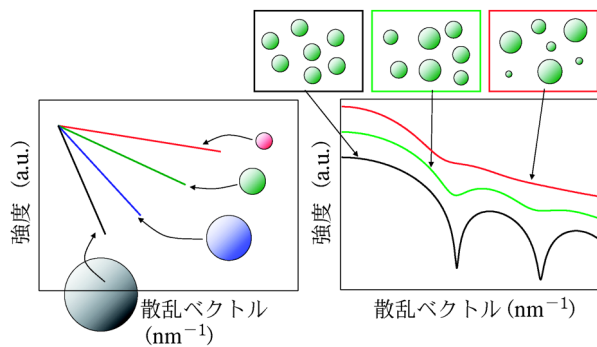


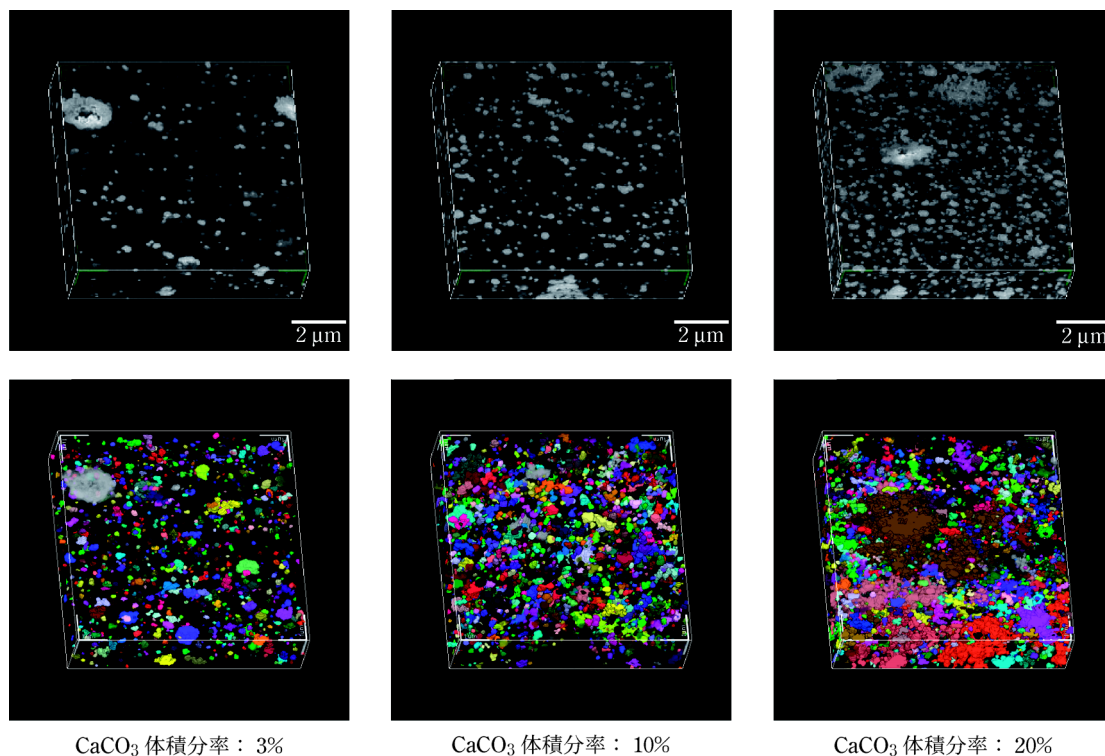
図 11 散乱プロファイルのイメージ

析法は粒子や細孔を直接顕微鏡で観察し、その大きさをいわゆる定規のようなイメージでダイレクトに測定するため、精度の高い結果が得られる。欠点としては顕微鏡で捕らえる場所以外の情報は全く得られないということになるため、バルクでの評価が必要な場合は適さないことがある。

二次元の写真から画像解析を行い、粒度分布を測定する手法は従来から行われているが、二次元では粒子の1方向からの大きさしか捕らえることができず、なおかつ、SEM や TEM で観察を行う際に研磨やスライスをするのが、このとき観察する粒子が端部などでスライスされると全く異なった情報を得てしまうといった欠点があった。しかし、三次元による画像解析法であればこれらの問題を解決でき、また、分布情報以外にもネットワーク構造評価など様々な情報を得ることが可能である。

三次元画像構築の基本的な考え方^{19)~21)}は、試料の二次元観察画像を連続的に観察し、それらを三次元再構築するものである。観察に SEM を使用する場合は、試料を精密に加工することができる集束イオンビーム (FIB) を利用して試料を加工し、加工された全試料の観察 (断面像観察) を行い、最後にこれらを集積する。また、観察に TEM を使用する場合は、連続的に傾斜させた超薄片試料に電子線を照射することにより、各角度における連続傾斜像を取り込む。これらの傾斜像は単純にスライスされた二次元イメージではなく、試料の質量密度分布の二次元投影像である。続いて、観察試料上の金コロイドをマーカーとして用いて画像の位置や傾斜角度を的確に合わせる。このようにして得られた連続傾斜像をフーリエ変換、逆フーリエ変換することにより、三次元像を構築する^{21)~23)}。

測定例として、図 12 に変性 SEBS [ポリ {スチレン-(エチレン-ブタジエン)-スチレン-スチレンコポリマー}]/PP (ポリプロピレン) 複合材料に、炭酸カルシウムを 3 種の体積分率で配合させたものを FIB/SEM により三次元観察をした結果を示す。上図は三次元構築をした SEM 集積画像で、白色の粒子が炭酸カルシウムである。下図は観察された炭酸カルシウムを、連結していない凝集体ごとに抽出し、別々に色をつけてイメージ化したものである。図 12 のすべての図は、コンピュータ上で自由に回転やスライスさせることが可能である。さらに、このデータから粒径と頻度を抽出して、



CaCO₃ 体積分率：3%

CaCO₃ 体積分率：10%

CaCO₃ 体積分率：20%

図 12 CaCO₃/変性 SEBS/PP 複合材料の FIB/SEM 像画像処理イメージ (上図：SEM 観察集積像，下図：粒径範囲ごとに抽出しイメージ化した図)

粒度分布プロットを構築することも容易である。このように、三次元画像処理法によって、粒度分布や細孔分布だけではなく、大きさ別の粒子の偏在度合や粒子のネットワーク構造なども把握することが可能である。なお、TEMによる三次元画像処理法による粒度分布測定例に関しては過去の本誌の解説²⁵⁾²⁶⁾を参照されたい。

7 おわりに

現在、世の中ではナノテクノロジーの進歩により、高い性能を持つ製品が数多く開発されている。しかし、これらの開発を支えるものは材料そのものの高機能化であり、これらを推進するものは分析の技術にほかならない。粉末材料の表面積は活性にダイレクトに効いてくるので、表面積の大きさを左右する粒度分布や細孔分布の測定技術は必要不可欠である。今回、解説をした各方法の中には、サブ nm オーダーサイズの粒子や細孔を捕らえることが可能なものが多くあり、材料の高機能化に大きく貢献をしていると考えてよいであろう。今後、数 Å サイズの測定が可能となるような、すなわち、元素一つ分程度のサイズでも捕らえることができるような粒度分布や細孔分布の理論、および測定技術が展開されることを期待したい。

文 献

- 1) I. Langmuir : *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
- 2) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller : *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- 3) S. J. Gregg, S. W. Sing : "Absorption Surface and Porosity", p. 160 (1967), (Academic Press, London).
- 4) D. Dollion, G. R. Heal : *J. Appl. Chem.*, **14**, 109 (1964).
- 5) E. P. Wheeler : *Catalysis*, **21**, 118 (1955).
- 6) E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Halenda : *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
- 7) R. W. Cranston, F. A. Inkley : *Advances in Catalysis*, **9**, 143 (1957).
- 8) G. Horvath, K. Kawazoe : *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16**, 470 (1983).
- 9) R. J. Dombrowski, C. M. Lastoskie, D. R. Hyde : *Colloids Surf., A*, **187**, 23 (2001).

- 10) A. Saito, H. C. Foley : *Microporous Mater.*, **3**, 531 (1995).
- 11) M. M. Dubinin : *Chem. Rev.*, **60**, 235 (1960).
- 12) M. M. Dubinin, V. A. Astakhov : *Adv. Chem. Series*, **102**, 69 (1970).
- 13) H. F. Stoeckli : *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 184 (1977).
- 14) H. L. Ritter, L. C. Drake : *Ind. Eng. Chem. Anal.*, **17**, 782 (1945).
- 15) A. Einstein : *Annalen der Physik*, **17**, 549 (1905).
- 16) A. Guinier : *Ann. Phys.*, **12**, 161 (1939).
- 17) O. Kratky : *Naturwiss.*, **26**, 94 (1938).
- 18) R. Hosemann : *Z. Phys.*, **113**, 752 (1939).
- 19) 加藤 淳 : プラスチック成形加工学会誌, **19**, 164 (2007).
- 20) 加藤 淳 : 可視化情報学会誌, **28**, 35 (2008).
- 21) 加藤 淳 : "新材料・新素材シリーズ 高分子表面・界面分析法の新展開", 西岡利勝, 黒田孝二, 遠藤一央編, pp. 138-163 (2009), (シーエムシー出版, 東京).
- 22) J. Frank (Ed.) : "Electron Tomography: Three-Dimensional Imaging with the Transmission Electron Microscope", (1992), (Plenum Press, London).
- 23) J. R. Kremer, D. N. Mastrorarde, R. McIntosh : *J. Struct. Biol.*, **116**, 71 (1996).
- 24) D. N. Mastrorarde : *J. Struct. Biol.*, **120**, 343 (1997).
- 25) 野呂純二, ぶんせき, **2006**, 322.
- 26) 野呂純二, ぶんせき, **2007**, 38.

野呂純二 (Junji Noro)



(株)日産アーク研究部化学分析グループ (〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町1)。
東京理科大学理学部第一部化学科卒。理学博士。《現在の研究テーマ》自動車用材料の分析法の研究, 溶媒抽出, イオン交換法の研究。《趣味》剣道, テーマパーク巡り, カラオケ。

加藤 淳 (Atsushi Kato)



(株)日産アーク研究部材料解析センター (〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町1)。
東北大学理学部理学博士後期課程修了。理学博士。ポリマーアロイ相分離, およびナノフィラー分散状態の三次元的可視化。《主な著書》"高分子先端材料 One Point 別巻 高分子分析技術最前線" (分担執筆) (共立出版)。《趣味》山歩きと山菜採り。

会員の拡充に御協力を !!

本会では、個人(正会員：会費年額9,000円+入会金1,000円、学生会員：年額4,500円)及び団体会員(維持会員：年額1口79,800円、特別会員：年額30,000円、公益会員：年額28,800円)の拡充を行っております。分析化学を業務としている会社や分析化学関係の仕事に従事している人などがお知り合いにおられましたら、ぜひ本会への入会を御勧誘くださるようお願い致します。

入会の手続きなどの詳細につきましては、本会ホームページ (<http://www.jsac.or.jp>) の入会案内をご覧ください。

◇〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号 (株)日本分析化学会会員係
〔電話：03-3490-3351, FAX：03-3490-3572, E-mail：memb@jsac.or.jp〕