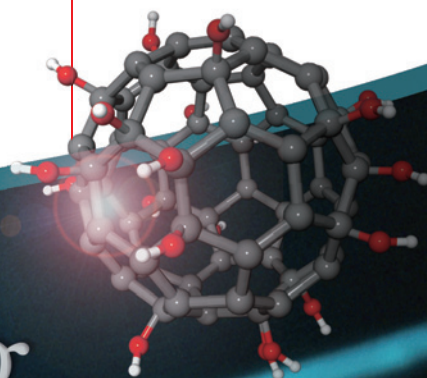


材料科学の基礎

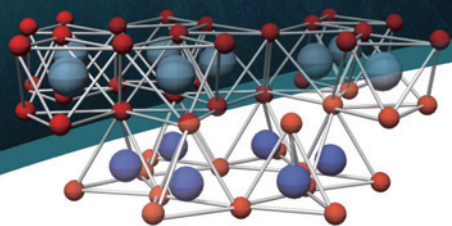
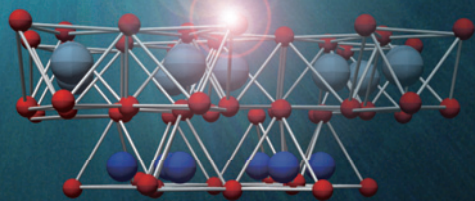
第5号

ALDRICH
Materials Science

ナノ粒子(粒度分布、比表面積)測定法



Ag
Au
C
SiC
Si
CuO
Fe₃O₄
ZrO₂
CuO₂
Al₂O₃
TiO₂
ZnO



粒度分布測定法

レーザ回折・散乱法
動的散乱法・光子相関法
IG法、他

比表面積・細孔分子測定法

ガス吸着法、水銀圧入法

ナノ粒子(粒度分布、比表面積)測定法

鷲尾 一裕

株式会社 島津製作所 分析計測事業部応用技術部
東京アプリケーション開発センター

目次：

1. はじめに	2
2. 粒度分布測定法	2
2-1 粒子の大きさ・粒度分布	2
2-2 レーザ回折・散乱法	2
2-3 動的光散乱法・光子相関法	5
2-4 IG(誘導回折格子)法	5
2-5 その他の測定法	8
3. 比表面積・細孔分布測定法	9
3-1 ガス吸着法	9
3-2 水銀圧入法	13
3-3 ガス吸着法と水銀圧入法の比較	14
4. おわりに	14
5. 参考文献	14

1. はじめに

ナノ粒子が示す特別な性質や効果は、まさにその大きさがナノサイズ(100 nm以下)であることに起因しており、さらにシングルナノ(10 nm以下)の領域において、全く新たな特性や効果を発現する可能性が指摘されている。ナノ粒子を生成し、その大きさを安定的に維持して利用・活用するためには、開発・製造・在庫・流通の各プロセスにおける粒子径および粒度分布の測定が、重要かつ本質的な課題である。一方で、ナノ粒子の悪影響(ナノリスク)を解明するためにも、正確に粒子径を測定する必要がある。また、ナノ粒子は状態が不安定で、時間や粒子濃度などの条件によって分散・凝集などの変化を起こしやすい測定対象である。その実態を把握するためには、各種の測定法の特徴を知って使い分けることも必要になる。

ナノ粒子のもうひとつの主な性質は、表面積が大きいことである。また、様々な先端材料と組み合わせて使用される際には、微細な隙間(細孔)を構成する場合も多い。これらを評価する代表的な尺度が比表面積や細孔分布などの物性情報である。

2. 粒度分布測定法¹⁾

2-1 粒子の大きさ・粒度分布

粒度分布とは、測定対象となるサンプル粒子群の中に、「どのような大きさ(粒子径)の粒子が、どのような割合(全体を100%とする相対粒子量)で含まれているか」を示す指標(表現手段)である。粒子量の基準(次元)としては、体積、面積、長さ、個数があるが、体積基準を用いることが比較的多い。

図1に粒度分布の例を示す。対象となる粒子径の範囲を分割

し、それぞれの粒子径区間に存在する粒子量を%で表示するのが、頻度分布である。これに対して、特定の粒子径以下の粒子量が全体の何%であるかを表わしたものが積算分布(フルイ下)である。逆に、特定の粒子径以上の粒子量が全体の何%であるかを表わしたものが積算分布(フルイ上)である。

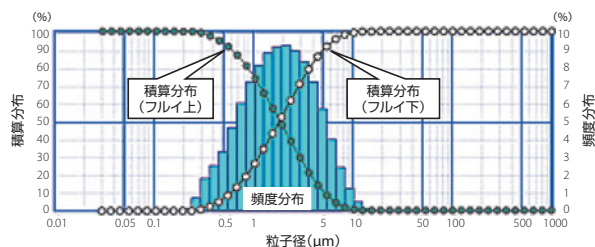


図1 粒度分布の例

粒度分布という概念を導入するには、まず「粒子径」を定義する必要がある。ほとんどの粒子の形状は、球や立方体といった単純かつ定量的に表現できるものではなく、複雑かつ不規則であり、直接的に粒子径を定義することはできないため、「球相当径」という間接的な定義を用いる。これは、ある測定原理で、特定の粒子を測定した場合、同じ結果(測定量またはパターン)を示す球体の直径をもって、その被測定粒子の粒子径とするというものである。例えば、沈降法では、被測定粒子と同じ物質の直径1 μmの球と同じ沈降速度をもった被測定粒子の粒子径(stokes径、沈降相当径などという)は1 μmとしている。レーザ回折・散乱法の場合には、直径1 μmの球と同じ回折・散乱光のパターンを示す被測定粒子の粒子径(光散乱相当径)は、その形状によらず1 μmとして扱っている。

このことは、測定原理が異なれば、粒子径の定義すなわち測定の基準となるスケールそのものが異なっていることを意味する。つまり粒度分布という名称は同一であっても、全く異なった測定結果を得ているため、測定原理そのものをひとつのスケールあるいは基準として考えざるを得ないのが現実である。測定原理あるいは測定装置の選択においては、実際に測定しようとする対象と、測定の目的を明確に認識し、それに対して、測定装置の特性、例えば測定範囲、分解能および測定時のサンプルの状態などが、本当に適しているかどうかを十分に検討する必要がある。

以下に、ナノ粒子を主たる測定範囲として含む測定手法として、レーザ回折・散乱法、動的光散乱法・光子相関法、新しい測定法であるIG法を中心に解説する。

2-2 レーザ回折・散乱法

2-2-1 測定原理

ナノ粒子から1mm以上の粗大粒子まで幅広い測定範囲を有するのがレーザ回折・散乱法である。ISOでは、Laser Diffraction Methodと呼ばれている。レーザ回折・散乱法では、測定対象となる粒子を、粒子とは異なる屈折率をもつ媒体中におき、レーザ光を照射すると、粒子から散乱光が発せられる。この散乱光の散

乱角度に依存した光強度の空間的な変化(光強度分布パターン)を検出して粒子径(粒度分布)を測定する。この手法は、現在最も普及している粒度分布測定法である。

図2に、波長375 nmのレーザ光を用いた場合の「粒子径と光強度分布パターン」の関係を示す。例えば1 μm の粒子から発せられる散乱光は、前方方向に集中している。1 μm よりもさらに粒子径が大きくなると、さらに散乱角度の狭い範囲に散乱光は集中するようになる。

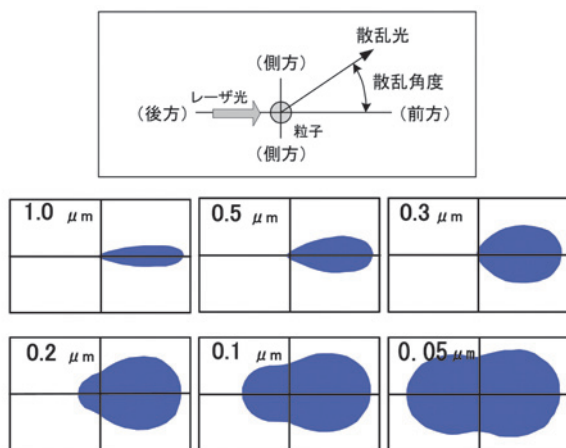


図2 粒子径と散乱光の光強度分布パターンとの関係

粒子径が小さくなると、散乱光が発せられる角度が広がり、粒子径が0.2 μm 以下になると、側方や後方の散乱光も強くなっていく。さらに、0.05 μm (50 nm)になると後方と前方の散乱光強度がほとんど変わらなくなってくる。このように散乱光の光強度分布パターンは粒子径に依存して変化するので、逆に光強度分布パターンを利用すれば粒子径を特定できることになる。

粒子径が0.01 μm (10 nm)以下になると、粒子径がさらに小さくなっても、散乱光の光強度分布パターンはほとんど変化しなくなり、粒子径の差異を識別できなくなる。また、散乱光強度は粒子径の6乗に比例して急速に減少するので、測定に必要な信号量が得られなくなる。これらは「レーザ回折・散乱法」において測定下限が存在する主な理由である。

厳密に言えば、光強度分布パターンは粒子径 d ではなく、粒子径パラメータ $\alpha = \pi d/\lambda$ に依存する。ここで λ は入射光の波長である。波長 λ を短くすれば α の減少を抑制し、より小さな粒子径まで光強度分布パターンが変化するので、粒度分布が測定できるようになる。これは測定下限付近での分解能の向上につながる。また、検出される光強度は波長の逆数の4乗に比例するため、粒子径が一定であれば、短い波長のレーザを用いたほうが強い散乱光が得られる。例えば、波長680 nmの場合に比べて、波長375 nmを用いると、同じ大きさのナノ粒子を測定しても、10倍程度強力な散乱光強度が得られる。これは、感度の向上である。

実際の測定対象は、大きさの異なる多数の粒子からなる粒子群であり、粒子群をセル(回分セルまたはフローセル)内の媒液中に分散させて測定を行う。この粒子群に、レーザ光(平行ビーム)を照射すると、粒子群から発せられる散乱光は個々の粒子から発せられる散乱光の重ね合わせとなる。これを図3に示す光学系を用いて検出する。このうち前方散乱光は、レンズによって集光され、焦点距離の位置にある検出面に、リング状の回折・散乱

像を結ぶ。これを同心円状に検出素子を配置した前方散乱光センサで検出する。また、側方および後方散乱光は、通常複数の側方/後方散乱光センサで検出する。このように各種検出素子を用いて光強度分布パターンを検出して光強度分布データを得る。

実際の装置の例を図4に示す。この例では、分散槽内で液中に粒子群を分散させ、ポンプによってフローセルを通して光学系に循環供給している。粒度分布測定の最も基本的な方式の一つである。フローセルのところに、より容量の少ない回分セル(図5)、光路長の短い高濃度対応セル(図6)、乾いたまま粒子群を供給するための乾式分散器などを取り付けることにより測定のパリエーションを広げることができる。

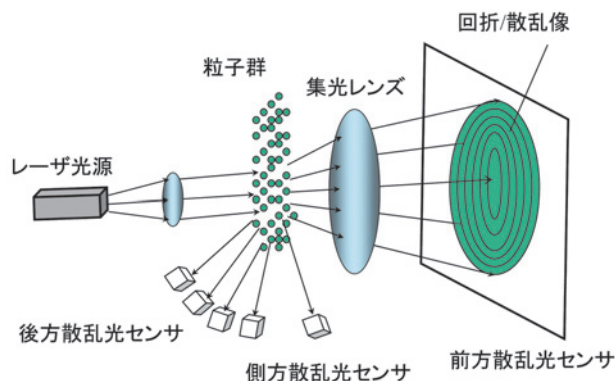


図3 レーザ回折・散乱法の基本光学系

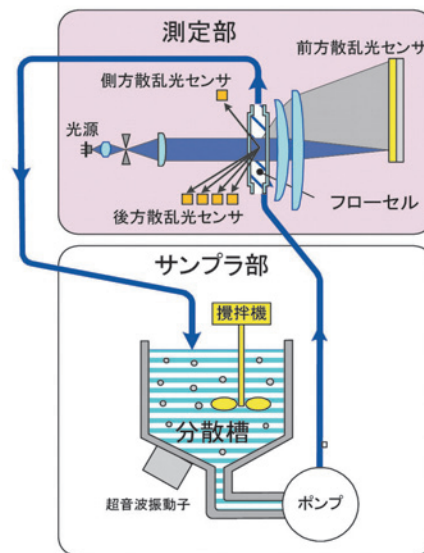


図4 フローセルを用いた装置構成例

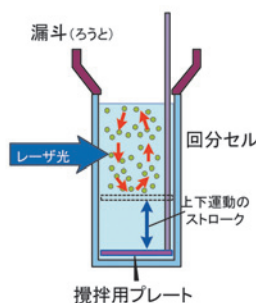


図5 小容量の回分セル

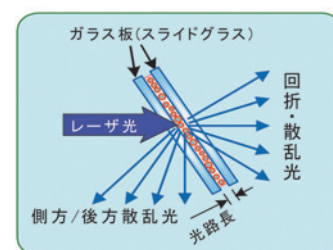


図6 高濃度対応セル

2-2-2 応用測定データ例

図7には、20 nm、30 nmおよび50 nmのポリスチレンラテックス粒子の測定結果(積算%と差分%)を示す。これらのサンプル粒子は、分散が容易で、しかもコンタミもほとんど含まれていないが、一般的なナノ粒子の測定結果のイメージは図8のように考えられる。数100 nm以下の1次粒子以外に、その凝集体やコンタミ成分も含まれている。これらは数 μm から数10 μm にもおよぶ。ナノ粒子を様々な用途や目的に利用するためには、凝集体やコンタミの存在をも十分に評価しておかなければならない。

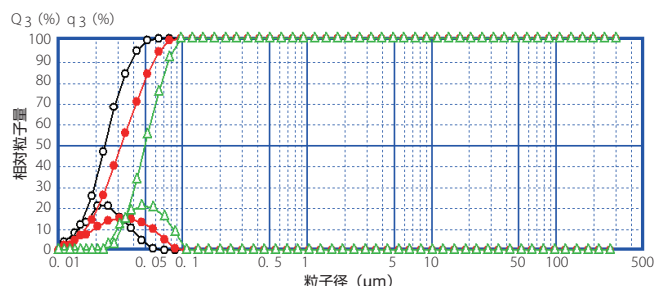


図7 20 nm、30 nm、50 nmの粒子の測定結果

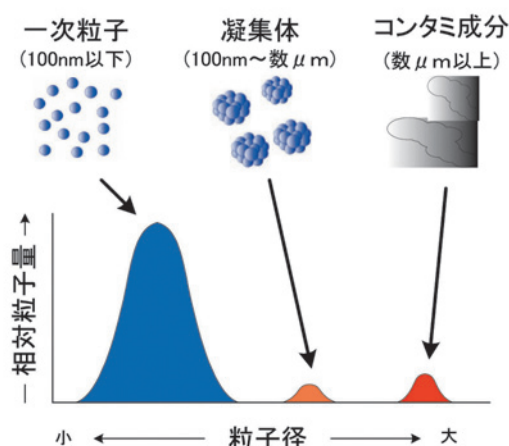


図8 ナノ粒子測定結果のイメージ

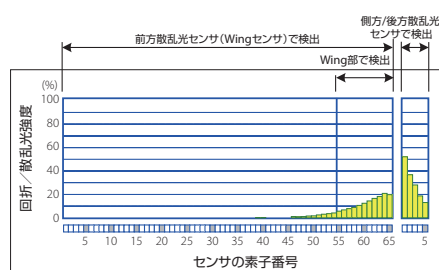
レーザ回折・散乱法では、特に波長の短い紫外線半導体レーザを光源として使用することにより、10 nm ~ 300 μm の広い測定範囲を有する装置も市販されており、1次粒子と凝集体さらにコンタミ成分を同時に測定できる。この特長を示すために、90 nm(0.09 μm)と5 μm の粒子(ポリスチレンラテックス)を用いて実験を行った。その結果を図9 ~ 11に示す。

それぞれの図の上側(a)は、光強度分布データ(検出結果)であり、下側(b)が粒度分布データ(測定結果)である。この光強度分布データは図2に示した空間的な散乱光の光強度分布パターンを図3の光学系を用いて検出した結果である、これを用いて右側の粒度分布データが得られる。

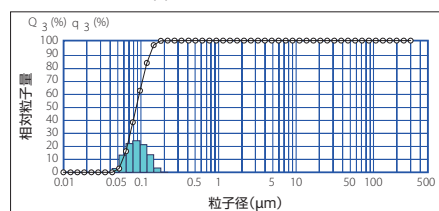
光強度分布データの縦軸は散乱光の強度であり、横軸は、検出素子番号である。素子番号の小さいほう(左端)が前方散乱光センサの中心であり、素子番号が大きくなるにつれてセンサの外側すなわち散乱角度の大きいほうになる。

90 nmの粒子(図9)では44番目の素子から散乱光が検出され、側方/後方に強い散乱光が検出されている。5 μm の粒子(図10)では、14番目の検出素子から散乱光が検出され、ファーストピークやファーストボトム、セカンドピークが認められる。平均粒子径が100 nm以上で、粒度分布の分布幅が狭い場合、このような傾向の光強度分布データが検出される。ファーストピークの位置(素子番号)は、粒子径にのみ依存し、屈折率の影響をほとんど受けないが、ファーストボトム以降は、屈折率の影響を受ける。分布幅が広がると、明確なファーストボトムやセカンドピークが見られなくなる。このように、光強度分布データも粒子径や粒度分布に依存してその形状が変化する。

そこで、90 nmの粒子に少量の5 μm の粒子を加えると、図11に示すように、90 nmと5 μm の粒子の光強度分布データを一定の比率で重ね合わせた光強度分布データが得られる。これは明らかに90 nm粒子だけの形状とは異なり、大きな粒子が含まれていることが確認できる。このことは、検出された生データである光強度分布データにおいても、凝集体が存在するかどうかを確認できることを意味している。つまり、測定結果として得られた粒度分布データに凝集体やコンタミ成分が存在する場合、

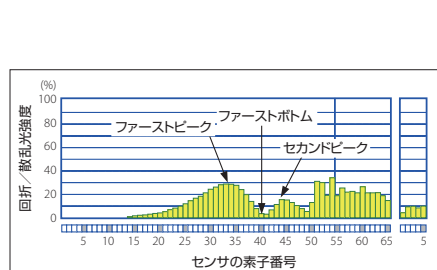


(a) 光強度分布データ

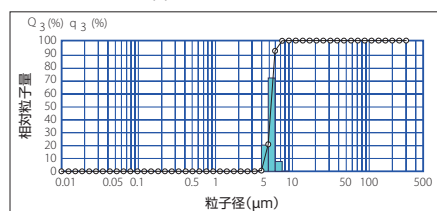


(b) 粒度分布データ

図9 90 nm(0.09 μm)粒子の測定結果

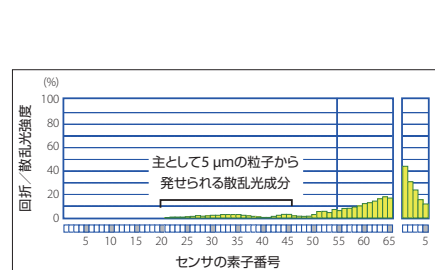


(a) 光強度分布データ

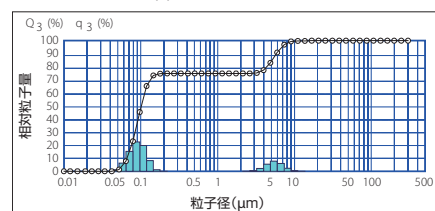


(b) 粒度分布データ

図10 5 μm 粒子の測定結果



(a) 光強度分布データ



(b) 粒度分布データ

図11 90 nmと5 μm の粒子の混合物の測定結果

光強度分布データを見ることによって、粒度分布の測定結果の妥当性を検証できることを示唆している。

2-3 動的光散乱法・光子相関法

2-3-1 測定原理

動的光散乱法(Dynamic Light Scattering Method)は、ナノ粒子の粒子径および粒度分布の測定方法としてよく知られた技術であり、この測定原理に基づく測定装置は25年以上前から販売され広く普及している。その頭文字をとってDLSと呼ばれることも多い。

基本的には粒子のブラウン運動の程度を散乱光の時間的変化(ゆらぎ)として検出し粒子径を求めている。散乱光のゆらぎを光量子増倍管で光子数の変化の自己相関関数として捉えデータ処理を行っていたことから光子相関法と呼ばれることもある。

図12に示すように小さな粒子は激しく運動し、大きな粒子は緩やかな運動をする。

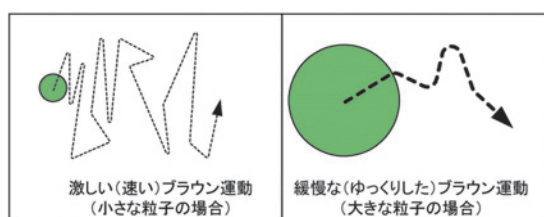


図12 粒子の大きさに依存するブラウン運動

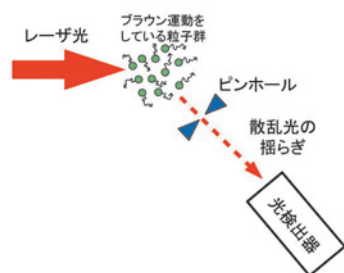


図13 散乱光のゆらぎの検出

図13に示すようにブラウン運動を行っている粒子群にレーザー光を照射して一定角度の散乱光を検出すると、粒子径に依存したゆらぎが検出できる。粒子がブラウン運動によって絶えずその位置を変えているため、個々の粒子から発せられる散乱光は干渉しその強度はゆらぎを生じている。このゆらぎのデータ(自己相関関数)から拡散係数 D が求められ、さらに下記に示すストークス・アインシュタインの関係式を適用すると粒子径 d を計算することができる。ここで k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η は媒液の粘性係数である。

$$d = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

動的光散乱法の測定範囲は実質的には10 nm ~ 1 μm程度である。

散乱光の場合、粒子1個あたりの強度では粒子径の6乗に比例し、同一濃度でも粒子径の3乗に比例するため、粒子径が小さくなると極端に散乱光強度が減少しこれによる感度・分解能の低下によって実質的な測定下限が決定される。一方粒子径が大きくなるとブラウン運動より沈降の影響が強くなるため、これによって実質的な測定上限が決定される。動的光散乱法を利用する場合、凝集体などの測定範囲外の大きな粒子の存在に配慮すべきである。通常ナノ粒子と考えられているものでも多くの場合かなり多くの凝集体が含まれており、そのまま測定した場合、当然測定範囲内の測定結果がえられているため、サンプル実態が正確に把握できないことになる。このような状況に気づいていないケースも少なくない。

2-4 IG(誘導回折格子)法²⁾

2-4-1 新しいナノ粒子の測定法

レーザ回折・散乱法、動的光散乱法、光子相関法など、従来から存在するナノ粒子径測定技術・装置の多くは、粒子から発せられる散乱光を検出信号として用いているため、粒子径が小さくなると信号量が極端に減少するという根本的な問題を解決できていない。具体的には、粒子1個あたりの信号量(散乱光強度)は粒子径の6乗に比例し、同じ粒子濃度(体積濃度)のサンプルと比較しても信号量は粒子径の3乗に比例するため、1 nmの粒子サンプルから得られる信号量は100 nmの粒子サンプルから得られる信号量の100万分の1にまで極端に減少してしまう。これはシングルナノ領域の粒子径測定の実現において深刻な問題となっている。

ここで紹介するのは、従来技術の延長線上ではなく、全く新しい粒子径測定技術であるIG法(Induced Grating Method、誘導回折格子法)である。IG法では測定に散乱光を用いず、粒子で回折格子を生成し、その拡散スピードを回折光の時間的変化として検出しているため、信号量は粒子径には依存せず、1 nmの粒子サンプルからでも十分な信号量が得られる。

一般的なナノ粒子のサンプルは、図8に示すように一次粒子以外にも凝集体やコンタミ成分が含まれている。例えば、1 nmの粒子サンプル(測定対象)に対して100 nmの凝集体が1%(体積基準)含まれている場合、散乱光を用いる従来の手法では、わずか1%に過ぎない凝集体の信号量が測定対象の信号量の1万倍になってしまうため適正な測定は成立しない。しかし、IG法ではこの場合でも凝集体の信号量は測定対象の信号量の1%に過ぎないため、1 nmの測定において大きな支障は生じない。散乱光を用いる従来技術に比べて、IG法は以下の特長および優位性を有している。

- (1) 10 nm以下のシングル(一桁)ナノ粒子の粒子径も高感度かつ再現性よく測定できる。
- (2) 分布幅の広いサンプルを正確に測定できる。大きな粒子の存在を強調して小さな粒子が測定できないという現象は起きない。
- (3) 一次粒子以外の凝集体やコンタミ成分が含まれていても、微量であれば測定結果に影響を与えない。クリーンルームのような特別な環境を必要とせず、通常の実験室の環境下で測定が可能であり、徹底した前処理(ろ過)も不要である。

- (4) 粒子そのものの屈折率や色の影響をほとんど受けない。
- (5) 生データ(回折光強度の時間的変化)を用いて測定結果の妥当性が検証できる。

これらの優れた特長を生かすことによって、ナノ粒子とくにシングルナノ粒子に対する従来とは全く異なるアプローチが可能になる。

2-4-2 測定原理

図14にIG法の基本的なイメージを示す。液中に一樣に分散している多数のナノ粒子に外力を作用させて、周期的な粒子濃度の変化(粒子回折格子)をつくり、外力を停止した後に、一樣な分散状態に復帰するスピードすなわちナノ粒子の拡散スピードから粒子径を求めている。この外力としては誘電泳動を用いる。なお、図14に示すように粒子回折格子にレーザー光を照射し、その一次回折光強度の時間的変化(図15)を検出してナノ粒子の拡散スピードを求める。一次回折光強度の変化を観察すると、大きな粒子でつくられた粒子回折格子はゆっくり拡散し、小さな粒子でつくられた粒子回折格子は急速に拡散することがわかる。ストークス、アインシュタインの式に基づいて、一次回折光強度の時間的変化を解析すれば、粒子回折格子を構成していたナノ粒子の粒子径を求めることができる。

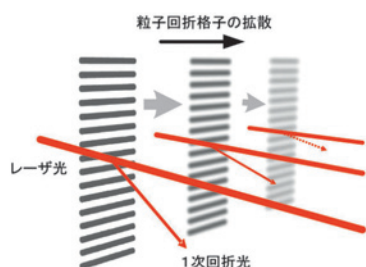


図14 粒子回折格子が拡散するイメージ

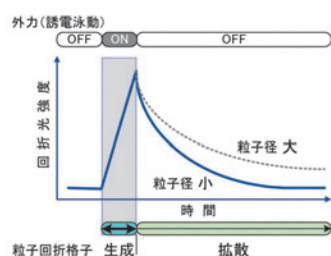


図15 1次回折光の時間的強度変化の検出

IG法では、個々の粒子からの散乱光ではなく粒子回折格子からの回折光を用いているので、信号量は粒子径に依存しない。したがってシングルナノ粒子からも十分な信号量が得られ、粒子径を高感度かつ再現性よく測定できる。これがIG法の最も重要な特長である。

さて、ナノ粒子を集め、粒子回折格子をつくるために図16に示す「くし型電極」を用いる。電極線は10 μm のピッチでガラス基板上に配置されており、これを「電極基板」と呼ぶ。

実際の測定では、図16に示すように、回分セル内にサンプル(液中に分散されたナノ粒子)を投入し、さらに電極基板を挿入

して測定を行う。電極に交流電圧を印加すると誘電泳動の作用で左右の電極が対峙する部分の粒子濃度が高まり、周期的な粒子濃度の変化すなわち粒子回折格子が生じる。交流電圧を停止すると粒子回折格子を構成していたナノ粒子が拡散をはじめるのでそのスピードから粒子径を求めることができる。

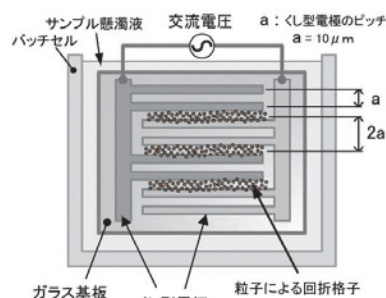


図16 くし型電極基板のイメージ

図17は、5 nm、8 nm、18 nm、28 nm、46 nm、60 nmそして100 nmの7種類のサンプルの1次回折光強度の時間的変化をそのまま示している。これがIG法で検出される生データであり、このデータに基づいて粒子径が求められる。グラフの縦軸は回折光強度であり、対数スケールで表わされている。横軸は時間であり、単位はmsである。グラフの縦軸を対数スケールにすると、サンプルの分布幅が狭い場合、1次回折光強度の減少プロセスはほぼ直線になり、粒子が小さくなるにつれて傾きが大きくなることがわかる。これは、粒子回折格子は、粒子が小さくなるほど早く拡散することを明確に示している。

このように実際に検出した1次回折光強度の時間的変化をグラフ上に重ねてみると、その傾きの大きさから粒子径の大小関係を容易に確認することができる。

さらに、傾きのデータから拡散係数を求め、およそその粒子径を求めることができる。これは市販の表計算ソフトを用いて比較的容易に実現でき、測定結果の妥当性を検証することも可能になる。

ただし、誘電泳動を用いているので、使用できる媒液の導電率は約400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (マイクロジーメンス毎センチメートル)以下でなければならない。また、低極性溶媒(トルエン、ヘキサンなど)は使用できない。

なお、粒子回折格子の生成過程の挙動は、印加電圧、周波数、印加時間に依存する。現状では粒子回折格子の拡散過程から粒子径を求めているが、生成過程の挙動から何らかの粒子特性を評価する可能性も考えられる。

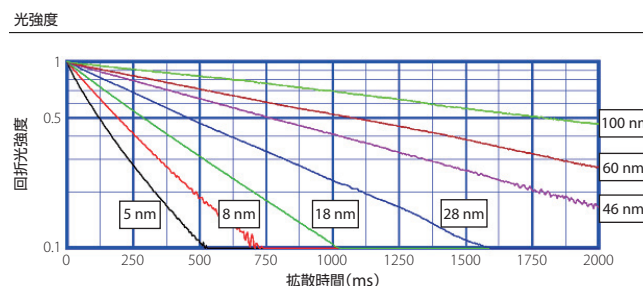


図17 粒子径と回折光強度の時間的変化の関係

2-4-3 応用測定データ例

水酸化フラーレンの測定結果を、積算分布%と頻度分布%(ヒストグラム)で図18に示す。縦軸は相対粒子量であり、左側は積算分布%のスケールで、右側は頻度分布%のスケールになる。横軸は粒子径のスケールであり、単位はnmである。

水酸化フラーレンはシングルナノ粒子の代表例ではあるが、平均粒子径が1 nm程度ときわめて小さいため、従来技術では、安定な測定が困難だったが、IG法を用いると高感度かつ再現性よく測定できる³⁾。フラーレン化合物を光増感物質として癌の光線力学的治療法(フォトダイナミックセラピー PDT)に利用しようという試みがある。このような場合、水への分散性が重要であり、その評価にIG法を用いることができる。

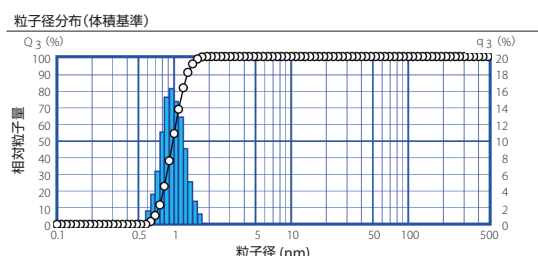


図18 水酸化フラーレンの測定結果

図19は、インクジェットプリンタで用いられている4色(黒色、マゼンタ、黄色、シアン)の顔料インクの測定結果(積算分布%)を示している。IG法では、粒子回折格子からの回折光強度を用いているため、粒子からの散乱光を用いる手法に比べて、粒子の色の影響が少なく、黒色インクの測定も十分な信号量を得ることができ安定した測定が可能である。また、この測定例では、黒色、マゼンタ、黄色はほぼ同じ粒度分布を示しているが、シアンだけが少し小さくなっていることがわかる。

散乱光を用いる従来の方法では粒子の屈折率や吸収率が測定に大きな影響を与える場合があり、粒子径が小さくなるほどこの影響も拡大するが、IG法では、粒子回折格子からの回折光を検

出信号として利用しているため、これらの影響はほとんど無く、測定条件のパラメータにも屈折率は含まれていない。

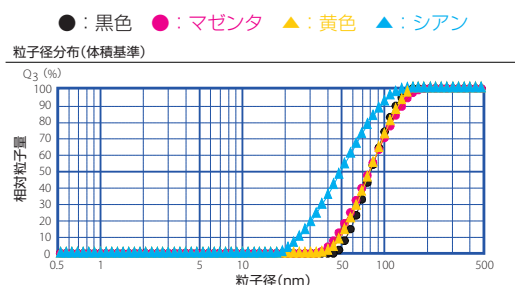


図19 インクジェットプリンタで用いられている顔料インクの測定結果

図20はリポソームの一種を測定した結果である。これはIG法にとっては測定上限に近い領域である。IG法を用いた市販の装置の測定範囲は0.5 ~ 200 nmであるが、これは平均粒子径での表示である。分布範囲としてはもう少し大きいところまで測定できる。

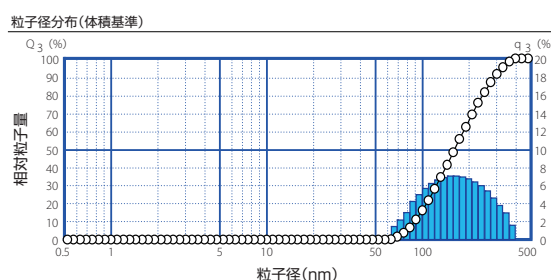
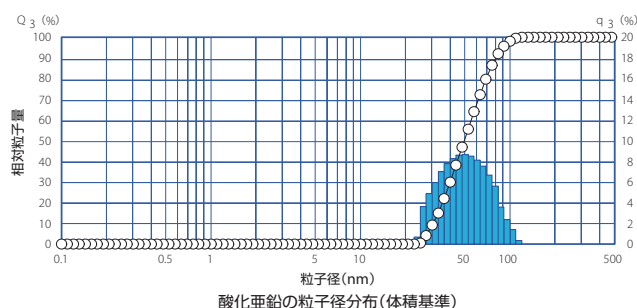
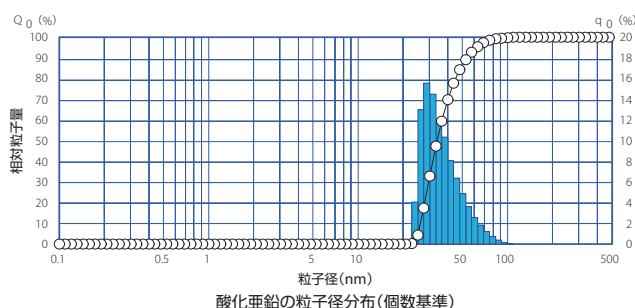


図20 リポソームの測定結果

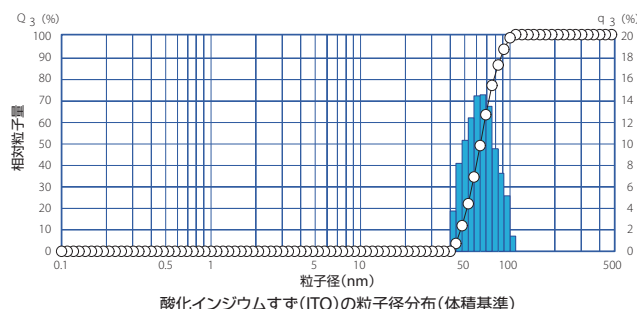
図21は酸化亜鉛(Aldrich製品番号 721077)と酸化インジウム(ITO, Aldrich製品番号 700460)ナノ粒子の測定結果である。これら金属酸化物は、太陽電池などの分野で用いられるが、均一な膜を形成するためには粒子の分散状態が良好に保たれることが重要である。なお図21では体積基準のデータを左



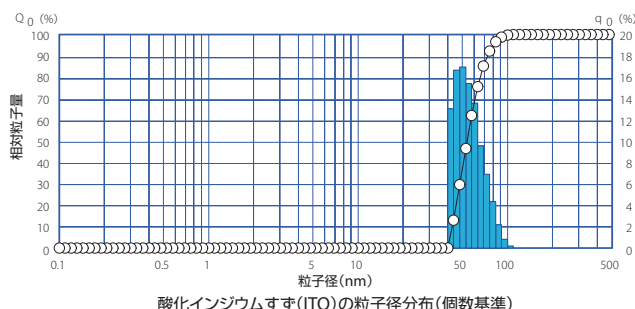
酸化亜鉛の粒子径分布(体積基準)



酸化亜鉛の粒子径分布(個数基準)



酸化インジウム(ITO)の粒子径分布(体積基準)



酸化インジウム(ITO)の粒子径分布(個数基準)

図21 酸化亜鉛、酸化インジウム(ITO)の測定結果

に、個数基準のデータを右にそれぞれ示している。IG法では通常体積基準でデータを出力するが、個数基準への換算も可能である。体積基準と個数基準では、分布パターンや代表径などが変化する。異なる手法のデータを比較する場合には、この点に注意が必要になる。

2-5 その他の測定法

一般的にナノ粒子は直径が1 nm ~ 100 nmの粒子と定義されている。直径が100 nm ~ 1 μmの粒子はサブミクロン粒子と呼ばれている。粒子径や粒度分布測定のために様々な測定原理や手法が存在し、それに基づく測定装置が開発され販売されているが、ナノ粒子を測定できるものは限定される。

「電気的検知法」、「遠心沈降光透過法」や「遮光法」などの粒子径測定手法は、ミクロン領域での測定手法としては有効であったが、ナノ粒子が測定対象となると実用的ではなく事実上測定できない。せいぜいサブミクロン領域までの手法である。ところ

が前述したように、ナノ粒子といってもその中には凝集体やコンタミなどの大きな(ミクロン領域)の粒子が含まれていることが多く、これらの存在をスクリーニングするという重要な役割がある。

小角X線散乱法は、ナノ粒子測定に用いられることがあるが、用途は限定的である。基本的な考え方はレーザ回折・散乱法に似ており、レーザ光の代わりわりにX線を用いるということではあるが、レーザ光に比べ波長があまりにも短い(約3000分の1)こともあり、粒子径測定にはあまり適していないのかもしれない。

また、画像解析法においてもそもそも画像データを取り込む段階でナノ粒子が対象となると光学顕微鏡は使用できず、SEM(走査型電子顕微鏡)、TEM(透過型電子顕微鏡)、AFM(原子間力顕微鏡)が必要になる。基本的には、限定された領域での限定された粒子数が測定対象となり、前処理の煩雑さなどもあり、媒液中に分散されたナノ粒子をサンプリング誤差の影響を受けずに測定することは困難である。当然のことながら粒度分布を測定する手法ではなく個々の粒子の形状を見る手法である。

株式会社島津製作所 関連製品一覧

●粒子径分布測定装置

装置名	型名	測定範囲 [μm]	備考
シングルナノ粒子径測定装置	IG-1000	0.0005~0.2	IG法によるシングルナノ粒子対応
ナノ粒子径分布測定装置	SALD-7100	0.01~300	ナノ粒子から凝集体、コンタミの測定
レーザ回折式粒度分布測定装置	SALD-2200	0.03~1000	SALDシリーズのスタンダードモデル
	SALD-3100	0.05~3000	粗い粒子、比重の大きい粒子対応
	SALD-300V	0.1~350	微粒子対応普及型
	SALD-200V ER	0.25~350	普及型

●比表面積 / 細孔分布測定装置

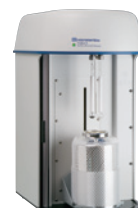
装置名	型名	備考
自動比表面積/細孔分布測定装置	トライスター II 3020シリーズ	測定部3ポート独立同時測定
高機能比表面積/細孔分布測定装置	アサップ2020シリーズ	最上位機種。多様な用途に対応
高機能比表面積/細孔分布測定装置	アサップ2420シリーズ	測定部6、前処理部12のマルチポート
自動比表面積測定装置	ジェミニVII2390シリーズ	動的定圧法による高感度検出
流動式比表面積測定装置	フローソープIII 2305/2310	BET1点法比表面積の迅速測定



シングルナノ粒子径測定装置
IG-1000



ナノ粒子径分布測定装置
SALD-7100



自動比表面積/細孔分布測定装置
トライスター II 3020

上記製品は、以下に直接お問合せください。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部 〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

●アプリケーション開発センター(応用技術部) 京都: 604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1 電話: 075-823-1153
東京: 259-1304 秦野市堀山下380-1(秦野テクノパーク内) 電話: 0463-88-8660

☆島津製作所様の粉体計測関連機器のご案内は、下記のURLをご参照ください。

<http://www.shimadzu.co.jp/powder/>

3. 比表面積・細孔分布測定法

3-1 ガス吸着法

3-1-1 吸脱着等温線

吸着とは、ガス分子が気相から固体表面に取り去られる現象であり、その原因から、物理吸着と化学吸着に分類できる。物理吸着は低温での分子間力による吸着で、化学吸着は高温での化学的作用に基づく吸着である。比表面積や細孔分布測定法として利用されるのは前者であり、金属触媒の金属分散度などの測定には後者が利用される。なお、吸着温度が一定であれば、吸着するガス分子の数は、圧力に依存し単調性を有する(図22)。

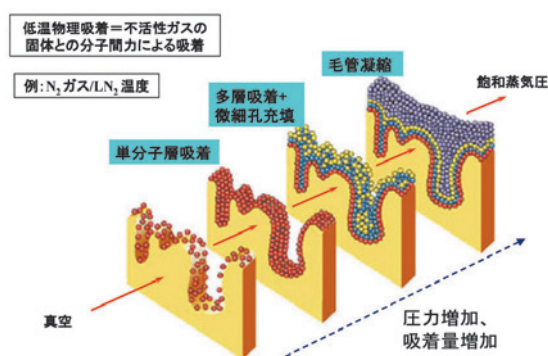


図22 物理吸着プロセス

圧力を変化させ、そのときの吸着量を測定し、横軸に相対圧(=吸着平衡状態の圧力と飽和蒸気圧の比)、縦軸に吸着量をとってプロットしたものを等温線といい、特に圧力増加の方を吸着(側)、圧力減少の方を脱着(側)と区別する。

等温線は、細孔の有無やその大きさ、吸着エネルギーの大小などによりその形が変わる。図23にIUPACの等温線分類⁴⁾を示す。I型はマイクロポア(開口部の大きさが2 nm以下の細孔)、IV型とV型はメソポア(同2 ~ 50 nmの細孔)の存在の可能性を示し、II型とIII型は細孔が存在しないかまたはマクロポア(同50 nm以上)の存在の可能性を示す。VI型は細孔の無い平滑表面への段階的な多分子層吸着を示す。比表面積や細孔分布の測定を行う際に最もよく使用されるのが、液体窒素温度における窒素ガスの吸着あり、これは物理吸着になる。この場合は、図23のように6つのパターンではなく、I型、II型、IV型の3つのパターンのいずれか、もしくはこれらを組み合わせた形や中間的な形になることが殆どである。つまり、等温線のパターンさえわかれば、I型ならマイクロポア、II型ならマクロポア(もしくは細孔が無い)、IV型ならメソポアというように、その試料のおおよその細孔サイズがわかる。

ガス吸着法で試料のキャラクタライズを行う場合は、等温線を測定することが基本となる。比較的高圧領域の挙動からメソポアやマクロポアの情報が、低圧領域の挙動からマイクロポアもしくは比表面積に関する情報がそれぞれ得られる。つまり、等温線の全域あるいは目的に応じた部分を測定すれば後は数値解析により各種物性を導き出すことができる。

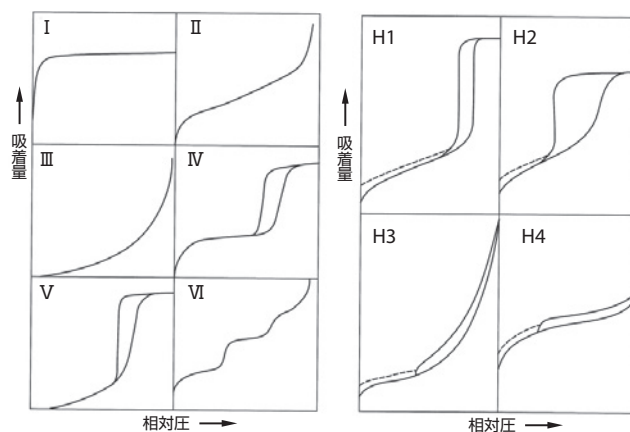


図23 吸脱着等温線のIUPAC分類

図24 ヒステリシスの分類

3-1-2 ヒステリシス

吸着等温線と脱着等温線の履歴をヒステリシスという。IV型、V型で顕著なヒステリシスは、メソポア領域での毛管凝縮と関連付けられることが多い。細孔の形状を仮定し、そのモデルにおける凝縮と蒸発の不可逆なプロセスを説明する試み²⁾がなされている。したがって、ヒステリシスの形状から細孔の形状や構造を類推する手掛かりを得ることができる。但し、ヒステリシスのパターンも色々あり、ヒステリシスループの閉じる点の有無(=低圧部ヒステリシスの有無)、この閉じる点の相対圧が吸着温度と吸着ガスの組み合わせによって決まるという考え方(tensile strength effect)⁵⁾など注目すべき点が多い。ヒステリシスの分類としてIUPACの分類⁴⁾を図24に示す。H1型は、大きさの揃った球形粒子の凝集体(あるいは塊)の場合に見られる。H2型はある種のシリカゲルなどで見られるものであるが、細孔径や形状を特定するのが難しい。H3型あるいはH4型はスリット型細孔の存在を示し、またH3型は平板状粒子の凝集体などに見られることがある。H4型は等温線のI型同様マイクロポアが存在する場合に見られる。

3-1-3 測定手法と前処理

吸着等温線の検出手法は大別すると、容量法、重量法、流動法以下の3つに分類できる(表1)。

表1 吸着量測定手法の比較

	容量法 (定容法、定圧法)	流動法	重量法
測定内容	圧力、温度、体積	ガスの濃度変化	試料重量変化
主な用途	吸脱着等温線 比表面積/細孔分布 各種応用測定	1点法比表面積、 短時間測定 パルス法、TPDなど	特殊な雰囲気下 特殊なガス・蒸気吸着 用、基礎研究用
試料セル	フラスコ型	U字型	不要、 雰囲気制御は必要
使用ガス	吸着ガス、 ヘリウム(体積測定)	吸着ガスとキャリア ガスの混合ガス	吸着ガス
メーカー、 代理店	(株)島津製作所、マイクロメリティックスジャパン、日本ベル(株) スペクトリス(株)、(株)マウンテック 他		

容量法は、吸着前後のガスの状態変化から吸着量を求める方式。ガスの状態方程式を活用する。一定容積内の圧力変化に着目する方法が特に定容法と呼ばれ、現在市販されている自動化された装置の大半がこの方式である。吸着等温線全域、ヒステリシス測定、細孔容積測定など応用範囲は広い。

重量法は、吸着による試料の重量変化を直接測定する手法である。

流動法は、吸着ガスとキャリアガスの混合ガスを試料に流通させながら、吸着前後の濃度変化を検出する方式であり、比表面積の簡便法として広く利用されている。測定時間が短いのが特長で、吸着等温線全域の測定には不向きである。

いずれの測定手法を採用した場合でも、試料表面の不純物を除去することが不可欠である。表面の不純物を取り除く前処理を脱ガス処理と呼び、特に水分を除去することが重要になる。脱ガス処理は、加熱しながら不活性ガスをパージする方法と、加熱しながら真空排気する方式のいずれかを使用する。

加熱温度によっては試料が変質する場合があるため、加熱温度の上限や加熱方法については注意を払う必要がある。

3-1-4 吸着等温線の解析方法－比表面積、細孔分布の計算

BET法－代表的な比表面積計算法

比表面積 S [m^2/g] は、単分子層を形成するのに十分な吸着量＝単分子層吸着量 V_m [cm^3/g at STP] と、吸着したガス分子が固体上で占める面積＝分子占有断面積 [nm^2] が判れば計算できる。(図25)

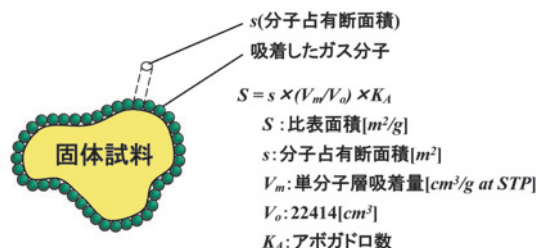


図25 比表面積の求め方

窒素ガスの液体窒素温度での吸着の場合、分子占有断面積は 0.162 nm^2 であるから次式で算出できる。

$$S = 4.35 V_m \quad \text{式1}$$

ここで [cm^3/g at STP] は、標準状態 (0°C 、 1 atm) 換算の単位重量あたりの吸着量を意味する。

等温線データから V_m を計算する手法として BET 法がよく用いられる。Brunauer⁶⁾ らは、Langmuir⁷⁾ の単分子層吸着理論を多分子層吸着に拡張するため、次の3つの仮定を設け、式2、式3を導いた。

- ・吸着第1層を除き他の層で吸着熱と凝縮熱は等しい。
- ・吸着第1層を除き他の層で蒸発、凝縮定数比は等しい。
- ・ $P/P_0 = 1$ の時、吸着層の数は無限大になる。

$$\frac{x}{V_a(1-x)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)x}{V_m C} \quad \text{式2}$$

$$\text{但し、} C \propto \exp\left(\frac{Q_1 - Q_L}{RT}\right) \quad \text{式3}$$

x : 相対圧、 V_a : 相対圧 x のときの吸着量

C : 吸着パラメータ、 Q_1 : 吸着第1層の吸着熱

Q_L : 吸着ガスの凝縮熱＝第2層～の吸着熱

実際の吸着等温線から x と V_a と得て、横軸に x 、縦軸に $x/V_a(1-x)$ としてプロットすれば、勾配が $(C-1)/V_m C$ 、切片が $1/V_m C$ の直線を得ることができ、ここから V_m と C を決定できる。このグラフの事を BET プロットと呼ぶ。 V_m を式1に代入すれば比表面積を求めることができる。事実、多くの等温線で相対圧が $0.05 \sim 0.30$ の範囲で良好な直線関係が得られる。これが BET 法もしくは BET 多点法と呼ばれる比表面積決定方法である。

式3で示す C は、吸着第1層と第2層以降の吸着熱の差を示すパラメータである。窒素ガス吸着では、 C は $50 \sim 300$ 程度の値を取ることが多く、BET プロットにおける切片 $1/V_m C$ は0に近い値をとることになる。測定をより簡便にするために、この切片を0に近似する方法がある。切片が0であるため、一組の(相対圧 x 、吸着量 V_a) データのみで原点を通る直線を決定できる。これが BET1 点法と呼ばれる方法である。つまり、式2において、 $C \gg 1$ ゆえに、 $1/V_m C \approx 0$ 、 $C-1 \approx C$ とすると、

$$\frac{x}{V_a(1-x)} = \frac{x}{V_m} \Rightarrow V_m = V_a(1-x) \quad \text{式4}$$

となる。ここで求められる V_m は、多点法で得られるものよりも原理上小さめの値になる。

比表面積が $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 C が 300 以上もしくは負の値をとる時は、マイクロポアが存在が考えられる。このような場合、BET 法による比表面積は真値を示しているとはいえない。というのは、マイクロポアでの吸着メカニズム(マイクロポアフィリングという)は、BET 法の多層吸着理論の仮定とは矛盾する点が多いからである。しかし、現実的には、BET 法で相対圧の適用範囲を低圧領域にシフトして直線性の良いところで計算する方法がとられていることが多い。

tプロットとMP法－実験式に基づくマイクロポア評価法

tプロット法⁸⁾は、吸着層の厚み t に着目した方法である。吸着層の厚みと相対圧との関係はいくつかの実験式が提案されているのでそれを使用する。実際の等温線において、相対圧を吸着層厚みに変換し、吸着等温線を書き直したものが t プロットである。その形は以下の3種類に分類できる(図26)。

- ①原点を通る直線：ノンポーラス
 - ②原点を通る直線から上へずれるもの：メソポーラス
 - ③原点を通る直線から下へずれるもの：マイクロポーラス
- 特に③の場合、原点を通る直線から下へずれたところで直線を引き外挿して求めた切片がマイクロポアの容積に相当する。

tプロットの考え方によれば、縦軸が容積で横軸が厚みであるからその勾配は面積を示すことになる。図27に示すように、マイクロポアが存在する場合の t プロットにおいて、各点の勾配の変化を求めていけば、それがすなわち表面積の変化とみなすことができる。細孔形状を円筒やスリットと仮定すれば、表面積の

変化から体積変化を計算でき細孔分布を得ることができる。これがMP法⁹⁾である。

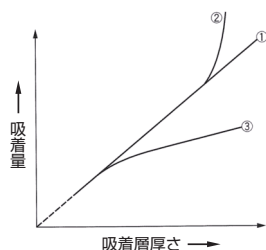


図26 tプロット

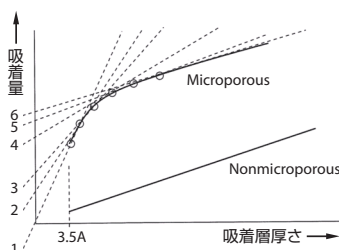


図27 MP法

Horvath-Kawazoe法(HK法)他— マイクロポア分布解析法

Horvathと川添¹⁰⁾は、モレキュラーシーブカーボンのスリット状マイクロポアの細孔分布を求める方法を提案した。(以下HK法と略す)彼らは、EverettとPowllによる、グラファイト2層間にガス分子が1個入った時のポテンシャル関数のモデル¹¹⁾を拡張し、グラファイト層間もしくはスリット状細孔にガス分子が満たされた場合の自由エネルギーの変化を求め、相対圧とグラファイト層間距離の関係を以下の式で表現した。

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = K \frac{N_g A_g + N_A A_A}{\sigma^4 (l-d)} \left[\frac{\sigma^4}{3(l-d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l-d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d/2)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d/2)^9} \right] \quad \text{式5}$$

但し、K：アボガドロ数

N_g ：単位面積あたりの固体原子数

N_A ：単位面積あたりのガス分子数

A_g, A_A ：Kirkwood-Mullerの定数(J/molecule)

σ ：ガス原子と相互作用エネルギーが零の面との距離

l ：グラファイトの層間距離(スリット細孔の幅)

d ：固体原子の直径+吸着ガス分子の直径

また、 $N_g A_g + N_A A_A$ を特に相互作用パラメータ(the interaction parameter)と呼ぶ。

有効細孔径は、グラファイト層間距離(l)—カーボン原子の直径とみなせる。吸着等温線上で、ある相対圧において式5により導かれる有効細孔径よりも小さい細孔には吸着ガスが満たされていると仮定すれば、吸着等温線を細孔分布に書き換えることが可能になる。これがHK法である。

SaitoとFoley¹²⁾は、円筒細孔を有するゼオライトにもHK法を適用できる方法を提案した(SF法)。同じ相対圧に相当する円筒形細孔の大きさは、スリット状細孔のそれより大きな値を与える。各種ゼオライト(Y型他)のアルゴン吸着等温線からSF法で得られる細孔径は、(HK法で得られる細孔径に比べ)X線回折による細孔径などと良い相関関係がある。

ChengとYang¹³⁾は、フォーチャサイト型ゼオライトなどの球形の空隙を評価するためHK法を拡張したモデルを構築した(CY法)。同時にHK法、SF法の補正項を提案している。これは、ガス

分子が吸着した状態を二次元的な理想気体とみなしている点を補正したものである。この補正はスリット状、円筒形、球形全ての理論式に適用可能である。

マイクロポア分布解析法の使い分けと制約

MP法は、窒素吸着等温線を測定できる多くの装置で使用できる簡便な方法である。しかし、窒素分子の単分子吸着層(0.354 nm)の2倍が適用下限になるため、細孔直径約0.7 nmが下限となる。

HK法・SF法・CY法では、主に窒素、アルゴン、炭酸ガスの吸着に使用できる。現在細孔直径0.4 nm程度までの測定が可能である。但し、2 nm以上の細孔には適用すべきでない。また相対圧が $10^{-6} \sim 10^{-7}$ の極低圧域での測定が必要であるため、高真空ポンプや高分解能圧力測定が不可欠であり、測定時間も長い。各種パラメータの中には、ガスや固体の分子サイズ、磁化率などのパラメータも必要になる。しかしながら、現時点では、極低圧領域を正確に測定するためのハードウェアとソフトウェアが準備できるのであれば、HK法・SF法・CY法が最も情報量の多い結果を得ることができる。

毛管凝縮現象を利用する方法—メソポア、 マクロポアの解析方法

Ⅱ型、Ⅳ型等温線では、圧力増加に伴い、単分子層吸着から多分子層吸着と進行し、さらに高圧域においては吸着量の急激な増加がみられる。この急激な増加は吸着ガスが細孔中に毛管凝縮していることに起因する。また、凝縮が起こっていない、より大きな径をもつ細孔には、多分子層吸着が継続して起こっていると考えられる。この毛管凝縮と多分子層吸着を組み合わせると細孔分布を求めることができる(Wheelerの考え方¹⁴⁾)。つまり、ある相対圧において、半径 r_p より大きい口径をもつ円筒形の細孔は、厚さ t の多分子層吸着が起こっており、 r_p より小さい口径の細孔では毛管凝縮が起こっていると考える。毛管凝縮が起こっている細孔のメニスカスの半径 r_k は、細孔の半径から多分子層吸着の厚みを差し引いた値となる。ケルビンの毛管凝縮理論を適用すると、 r_k は式6のように表現することができる。

$$r_k = r_p - t = \frac{-2\sigma V \cos \theta}{RT \ln(P/P_0)} \quad \text{式6}$$

但し、 σ ：表面張力、 θ ：接触角

ここで、半径 r と $r+dr$ の間にある細孔の円筒長さを $L(r)dr$ とすると、ある相対圧における物質収支は、次のようになる。

$$V - V_x = \int_{r_p}^{\infty} \pi(r-t)^2 L(r) dr \quad \text{式7}$$

但し、 V ：全細孔容積

V_x ：ある相対圧での吸着量(液体換算値)

つまり、全細孔容積とある相対圧における吸着量の差は、その相対圧において毛管凝縮していない細孔(半径 r_p より大)の空の部分の総和である。 V と V_x は測定値であるから、相対圧と t の関係を示す実験式を用いれば、 $L(r)$ 、つまり細孔分布を求めることができる。式7がWheelerの基本式であり、この積分を解く方法

として、CI法¹⁵⁾、DH法¹⁶⁾、BJH法¹⁷⁾などがある。これら3つの計算法は、採用している t の式の違いによる影響が大きい。 t の式さえ統一すればこれら3つの方法は殆ど同じ結果を与える。

DFT法(Density Functional Theory)¹⁸⁾

いままで述べてきた古典的手法や現象学的な手法と異なり、近年注目されているのがDFT法である。これは分子動力学シミュレーション法とも呼ばれる方法のひとつで、吸着現象を分子レベルの統計的・熱力学的理論から解析するものである。

たとえば、固体の細孔が全て均一な幅を持っていると仮定する。吸着ガス分子はランダムに細孔内に入り込むものの、表面付近では分散力もしくは分子間力が強く働きその影響を受ける。その結果、平均的には表面に一番近いところで長い時間存在することになる。また表面から離ればその影響が弱まる。このことから吸着ガス分子の存在している密度に分布(密度関数)が生じる。

吸着ガス、固体表面の物質、温度、細孔形状を決定すれば、複数の細孔サイズに対してそれぞれ密度関数から求まる等温線モデルが計算可能である。実際の等温線は、この等温線モデルの重ね合わせであるから、実際の等温線を解析すれば細孔分布を求めることができる。

DFT法は、マイクロポアやメソポア・マクロポアの区別無く適用できる唯一の方法といわれ、最近最も研究されている方法であろう。但し、基本の等温線モデルが確立していない未知なる固体材料についての適用には注意が必要である。

3-1-5 応用測定データ例

ナノ粒子は、リチウムイオン二次電池などの電極材料としても利用されている。電極材料では、反応性、電解質に対する濡れ性、電池容量などの性能を向上あるいは維持するために、比表面積、細孔分布、粒子径(粒度分布)などの物性値の最適化が図られている。ガス吸着法は、材料粉末から電極組立品にいたるまで、その表面の構造を簡単に比較できる有効な手法である。

負極材としても活用されているチタン酸リチウム(Aldrich製品番号702277)と酸化チタン(Aldrich製品番号637254)、導電助剤としての導電性カーボンブラックの3点をガス吸着法で測定した。図28と図29に吸脱着等温線とBET法による比表面積解析結果を示す。吸脱着等温線はⅡ型からⅣ型のパターンを示しており、このデータだけであってもメソポア～マクロポアの細孔の存在とBET法が有効であることを示している。図29はBETプロットであり良い直線性を示している。図30は、脱着側データを用いてBJH法を適用し細孔径分布を求め、横軸に細孔直径、縦軸に $dV/d(\log D)$ 微分値をとったものである。酸化チタンに10 nmの細孔ピークがあることが特徴的である。

比表面積が求めれば、密度に関する情報と併せて平均粒子径の計算が可能である。図31に粒子の凝集・分散状態のモデル図を示す。凝集状態(図左)でも分散状態(図右)でも、ガスの吸着量は等しいと考え、全ての一次粒子が球体で単分散と仮定すれば、次式で平均粒子径 D を求めることができる。

$$\text{平均粒子径 } D = 6 / (\text{密度} \times \text{比表面積})$$

実際に平均粒子径を計算すると、チタン酸リチウム62 nm、導電性カーボンブラック13 nm、酸化チタン20 nmとなる。分散が困難な粒子の場合には、比表面積と密度から算出した粒子径も有効な手法になりえることが多い。

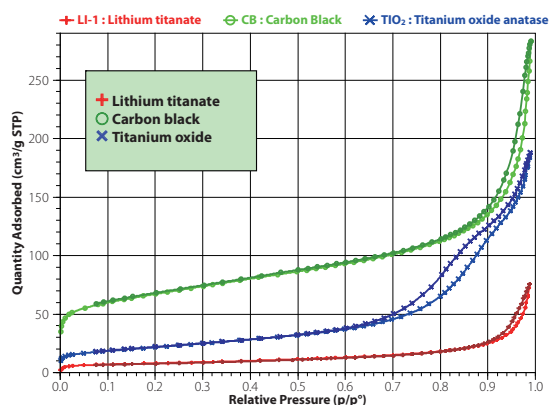


図28 吸脱着等温線

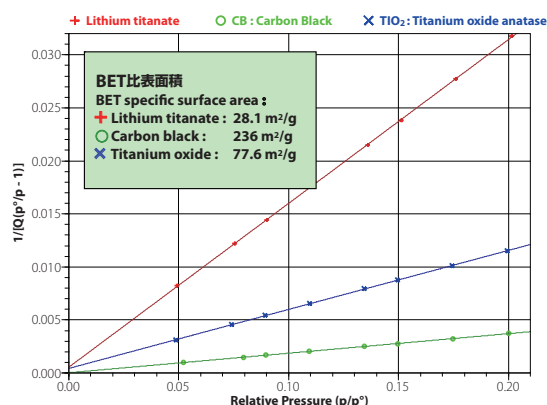


図29 BETプロット

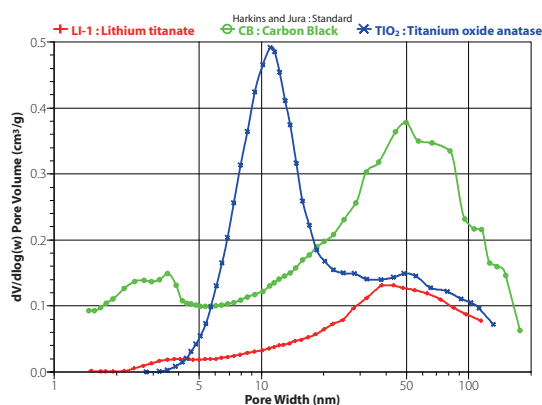


図30 BJH法による $dV/d(\log D)$ 微分細孔分布

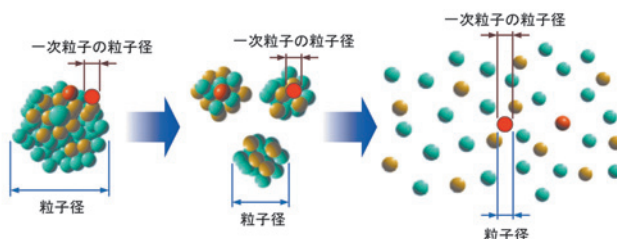


図31 凝集状態と分散状態

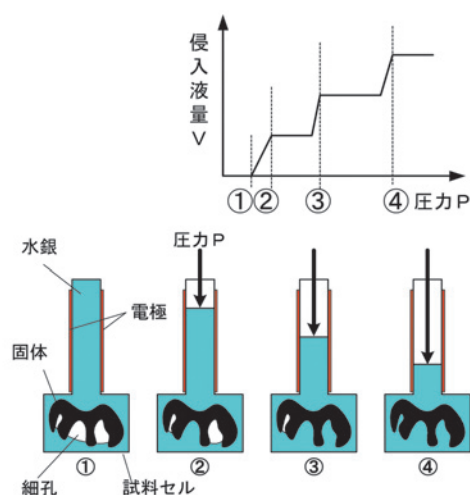


図 32 P-V 曲線

3-2 水銀圧入法

3-2-1 測定原理

液体が固体を濡らすということは、液体の固体に対する接触角が 90° より小さいということであり、 90° 以上の接触角では、固体が液体をはじくことになる。水銀の場合、表面張力が大きくほとんどの固体に対して 90° 以上の接触角を示す。このため、固体表面に毛細管があり、そこに一般の液体が接触すれば、その液体は毛細管内部に侵入するが、水銀の場合は逆に毛細管は水銀を押し出そうとする。水銀圧入法はこの現象を利用している。

細孔内に水銀が侵入し得る条件は、圧力 P 、細孔直径 D 、水銀の接触角と表面張力をそれぞれ θ と σ とすると、力の釣り合いから次式で表せる。(Washburn 式)

$$PD = -4\sigma \cos \theta \quad \text{式 8}$$

すなわち圧力 P とそのとき水銀が侵入し得る細孔直径 D は反比例する。実際の測定においては、圧力 P とそのときに侵入する液量 V (圧力 P で侵入しうる細孔径よりも大きい口径を有する細孔体積の総和) を、圧力を変えて測定することにより、 P - V 曲線 (図 32) を求める。 P - V 曲線の横軸は、そのまま式 8 から細孔直径に置き換えることができる。通常水銀の接触角は $130 \sim 140^\circ$ 、表面張力は $480 \sim 490 \text{ mN/m}$ 前後の値が用いられることが多い。例えば大気圧であれば、約 $10 \text{ 数 } \mu\text{m}$ 以上の細孔に水銀が侵入しえることになる。

3-2-2 測定上の注意事項

水銀圧入法は、原理上の仮定が単純で、かつ広い範囲で細孔分布が得られることから、さまざまな分野で利用されている。しかしながら、以下に挙げる問題点や注意点も理解しておく必要がある。

(1) 細孔形状

円筒細孔をモデルとすることが普通だが、実際の細孔は単純に円筒形であることは殆どない。細孔形状は時に、ヒステリシス(昇圧と降圧プロセスの履歴)と密接に関連付けられる。このことから逆にヒステリシスから細孔形状を解析しようとする手法も考えられている。

(2) 特殊な雰囲気(高压)

4000 気圧以上という高压になるため、試料・試料セル・水銀・測定室などがいろいろな影響を受けやすくなる。具体的には、高压による圧縮変形、断熱圧縮による温度上昇(またはこれに伴う体積膨張)、比誘電率の変化などである。これらをどのように補正するかが問題で、特に水銀侵入量が比較的少ない場合には注意が必要である。

(3) 接触角・表面張力

これらの物性値は一定値として扱われるのが普通で、接触角が $130 \sim 140^\circ$ 、表面張力が $480 \sim 490 \text{ mN/m}$ である。特に接触角は、 130° と 140° で、同一圧力による細孔直径が計算上 15% 以上異なるため注意が必要である。

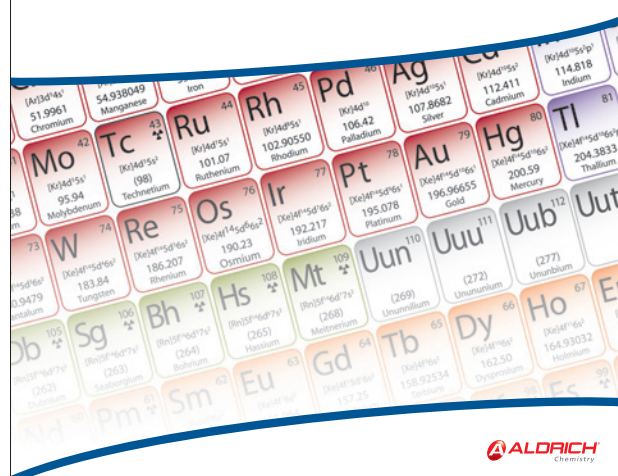
(4) 空隙の評価

原理上、空隙(試料間の隙間や、試料と試料容器の隙間)と、試料の細孔との区別ができない。これを識別するには、試料の形状や粒度分布などの物性が必要になる。

(5) 安全性

水銀の取り扱いには充分な注意が必要になる。装置によって、水銀注入の簡便さ、大型トレイの設置、装置前面の空気吸引機構他の安全対策が施されている。しかし、万一のために、床の選定、換気設備、ドラフトチャンバの設置や届け、作業主任者の任命等は必要条件である。

Interactive Periodic Table



無機・有機金属化合物製品を「周期表」で検索が可能です！

これらの製品を周期表の元素をクリックすることで簡単に検索できるようになりました。

- 純金属
- 金属塩類
- 金属酸化物
- ナノマテリアル
- ソルゲル法用有機金属・無機塩類
- 蒸着用有機金属前駆体

www.sigma-aldrich.com/metallceramic-jp からお試しください

3-3 ガス吸着法と水銀圧入法の比較

ガス吸着法と水銀圧入法の比較を表2に示す。基本的には細孔直径の測定範囲によって使い分ける。また測定例として、シリカアルミナ、カーボンブラック、その混合したものを対象に、ガス吸着法で測定した等温線と細孔分布を図33に、水銀圧入法による細孔分布を図34にそれぞれ示す。

表2 ガス吸着法と水銀圧入法の比較

比較項目	水銀圧入法	ガス吸着法
細孔測定範囲	メソポア～マクロポア	マイクロポア～メソポア
測定時間	短い	長い
測定済試料の再利用	不可	可能
測定・計算方法	仮定・パラメータが少ない。 PVカーブからの計算が簡単。	仮定・パラメータが多い。 等温線からの計算が複雑。
試料の制約	アマルガムを作るもの不可	特に無し
細孔分布以外に 得られる物性	かさ密度、見かけ密度、気孔率 細孔表面積(円筒モデル)他	比表面積、吸着特性
注意点	空隙と細孔の区別、 特殊な雰囲気、安全性、 細孔形状他	前処理条件、吸脱着の区別、 各種パラメータの設定、 マイクロポア解析法の選定他

4. おわりに

ナノ粒子測定法の代表的なものとして粒度分布、比表面積・細孔分布の測定法を紹介した。

ナノ粒子は、化粧品やスポーツ用品など身近な商品から、エレクトロニクス・エネルギー分野やライフサイエンス分野での応用範囲は拡がり続けている。ただ、分散・凝集状態のコント

ロールが難しいことや、そのサイズによる危険性(ナノリスク)も解消されていない問題として残っている。これらを解消し、新しい技術を安全に発展させるための研究開発はこれからもその重要さを増していくだろう。今回紹介した測定法は研究開発から品質管理までいろいろな用途で実際に使用されているが、IG法のように新しい手法も提案されている。今後のナノ粒子の普及と共にこれらの測定法が広く活用されることを期待している。

末筆ながら、本稿執筆を助けていただいたシグマアルドリッチジャパン(株)の吉田氏に感謝する。

5. 参考文献

- 1) 粉体工学会編、粒子計測技術 p.145～167, 日刊工業新聞社, 1994.
- 2) 十時、島岡、島津評論 65(3・4) p.211～218, 2009.
- 3) K.Kokubo et al. *ACS Nano* **2007**, 2, 327～333.
- 4) K. S. W. Sing, et al. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- 5) S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London, 2nd edition, **1982**.
- 6) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- 7) I. Langmuir *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361.
- 8) J. H. deBoer, B. G. Linsen, Thvander Plas, G. J. Zondervan *J. Catalysis* **1965**, 4, 649.
- 9) R. Sh. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 45.
- 10) G. Horvath, K. Kawazoe *J. Chem. Eng. Japan* **1983**, 16, 470.
- 11) D. H. Everett, J. C. Paul *J. Chem. Soc. : Faraday Trans. 1* **1976**, 72, 619.
- 12) A. Saito, H. C. Forey. *AIChE Journal* **1991**, 37, 429.
- 13) L. S. Cheng, R. T. Young *Chemical Engineering Science* **1994**, 49, 2559.
- 14) A. Wheeler, "Catalysis Vol II", Reinhold, New York, **1955**.
- 15) R. W. Cranston, F. A. Inkley *Adv. in Catalysis* **1957**, 9, 143.
- 16) D. Dollimore, G. R. Heal *J. Appl. Chem.* **1964**, 14, 109.
- 17) E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
- 18) P. A. Webb, C. Orr, "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Micromeritics, USA, **1997**.

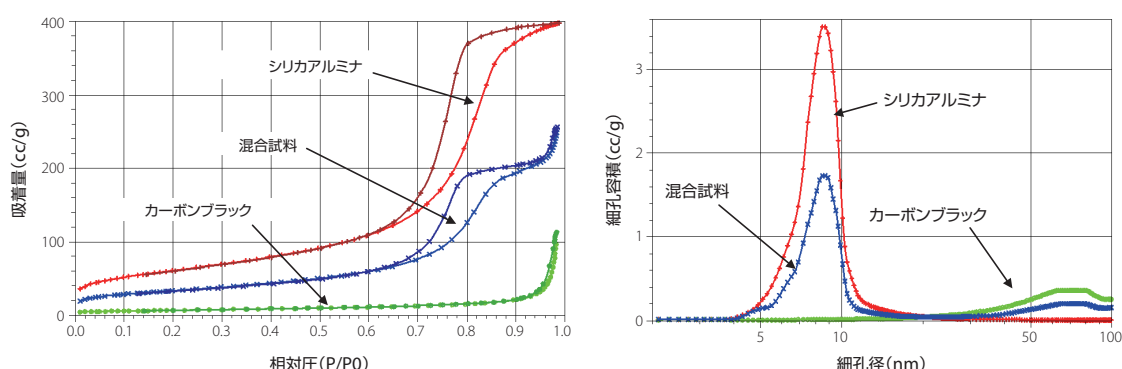


図33 ガス吸着法による測定例 左：吸脱着等温線、右： $dV/d(\log D)$ 脱着側細孔分布

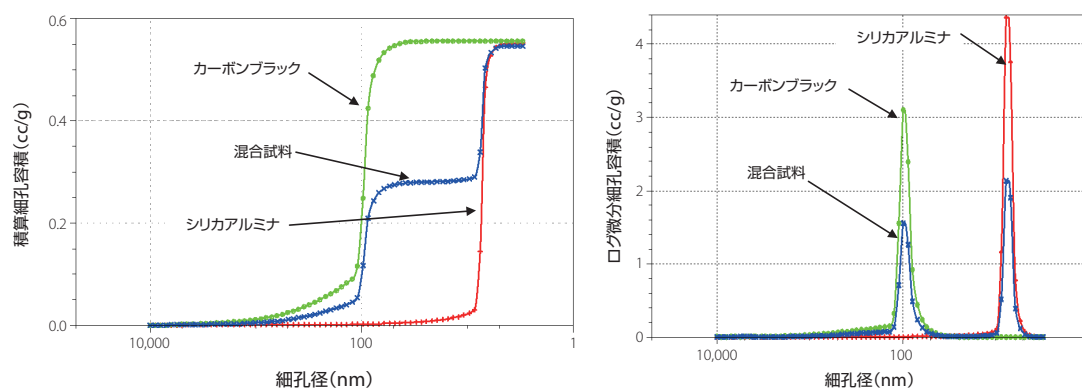


図34 水銀圧入法による測定例 左：積算細孔分布、右： $dV/d(\log D)$ 細孔分布

ナノ粒子

以下の製品以外にも幅広いナノ粒子の取り扱いがございます。

ナノ粒子の最新製品リストは、www.sigma-aldrich.com/nano-jp をご覧ください。

酸化チタン、酸化亜鉛ナノ粒子

化合物名	外観	形状	純度、その他	CAT.NO.
Titanium(IV) oxide (Aeroxide P25)	nanopowder	約21 nm	99.5+% trace metals basis	718467-100G
Titanium(IV) oxide, anatase	nanopowder	<25 nm	99.7% trace metals basis	637254-50G 637254-100G 637254-500G
Titanium(IV) oxide, rutile	nanopowder	<100 nm	99.5% trace metals basis	637262-25G 637262-100G 637262-500G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	nanopowder	<100 nm (BET)	99.5% trace metals basis	634662-25G 634662-100G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	dispersion, 45-47 wt. % in xylene	<100 nm (DLS)	99.9% trace metals basis	700339-100G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	dispersion, 33-37 wt. % in H ₂ O	<150 nm (DLS)	99.9% trace metals basis	700347-25G 700347-100G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	paste, 53-57 wt. % in diethylene glycol monobutyl ether/ethylene glycol	<250 nm (DLS)	99.9% trace metals basis	700355-25G
Zinc oxide	nanopowder, 6 % Al as dopant	<50 nm (BET)	>97%	677450-5G
Zinc oxide	nanopowder	<100 nm		544906-10G 544906-50G
Zinc oxide	dispersion, 40 wt. % in ethanol	<35 nm (APS), <130 nm (DLS)		721085-100G
Zinc oxide	dispersion, 50 wt. % in H ₂ O	<35 nm (APS), <100 nm (DLS)		721077-100G
Zinc oxide	dispersion, 40 wt. % in butyl acetate	<35 nm (APS), <110 nm (DLS)		721093-100G
Zinc oxide	dispersion, 40 wt. % in butyl glycol	<35 nm (APS), <120 nm (DLS)		721107-100G

磁性ナノ粒子

化合物名	外観	形状	純度、その他	CAT.NO.
Cobalt, Carbon coated (magnetic)	nanopowder	<50 nm (TEM)	≥99%	697745-500MG
Iron oxide	dispersion, 20 wt. % in EtOH	<110 nm (DLS), <30 nm (APS)		720712-100G
Iron oxide, magnetic nanoparticles solution	5 mg/mL in toluene	18-22 nm (TEM), 20nm (average)		700304-5ML
Iron oxide, magnetic nanoparticles solution	5 mg/mL in H ₂ O	4-6 nm (TEM), 5nm (average)		725331-5ML
Iron oxide, magnetic nanoparticles solution	5 mg/mL in H ₂ O	9-11 nm (TEM), 10nm (average)		725358-5ML
Iron oxide, magnetic nanoparticles solution	5 mg/mL in H ₂ O	18-22 nm (TEM), 20nm (average)		725366-5ML

銀ナノ粒子

銀ナノ粒子の詳細については、sigma-aldrich.com/nano-jp から「銀ナノ粒子」のページをご覧ください。

化合物名	外観	形状	純度、その他	CAT.NO.
Silver	Dispersion, 0.02 mg/mL in aqueous buffer	10±4 nm (TEM)		730785-25ML
Silver	Dispersion, 0.02 mg/mL in aqueous buffer	20±4 nm (TEM)		730793-25ML
Silver	Dispersion, 0.02 mg/mL in aqueous buffer	40±4 nm (TEM)		730807-25ML
Silver	Dispersion, 0.02 mg/mL in aqueous buffer	60±4 nm (TEM)		730815-25ML
Silver	Dispersion, 0.02 mg/mL in aqueous buffer	100±7 nm (TEM)		730777-25ML
Silver (SunTronic Silver)	dispersion, 20 wt. % in organic solvents	<150 nm (DLS)		719048-5ML 719048-25ML

金ナノ粒子

金ナノ粒子の詳細については、sigma-aldrich.com/nano-jp から「金ナノ構造体」ページをご覧ください。

化合物名	外観	形状	純度、その他	CAT.NO.
Gold	nanopowder	<100 nm	99.9% trace metals basis	636347-1G
Gold colloid solution, ~0.01% HAuCl ₄	~0.75 A ₅₂₀ units/mL	3.0-5.5 nm mean (monodisperse)		G1402-25ML
Gold colloid solution, ~0.01% HAuCl ₄	~0.75 A ₅₂₀ units/mL	8.5-12.0 nm mean (monodisperse)		G1527-25ML
Gold colloid solution, ~0.01% HAuCl ₄	~0.75 A ₅₂₀ units/mL	17-23 nm mean (monodisperse)		G1652-25ML
Gold nanorods, amine terminated	colloidal suspension, 1.8 mg/mL in H ₂ O	10 nm diameter	absorption/808 nm	716871-1ML
Gold nanorods, carboxyl terminated	colloidal suspension, 1.8 mg/mL in H ₂ O	10 nm diameter	absorption/808 nm	716898-1ML
Gold nanorods, methyl terminated	colloidal suspension, 1.8 mg/mL in H ₂ O	10 nm diameter	absorption/808 nm	716901-1ML
Gold microrods	colloidal suspension, 50 µg/mL in H ₂ O	diam. x L: 200 nm x 1000 nm		716960-10ML

多成分ナノ粒子

化合物名	外観	化学式	形状	純度、その他	CAT.NO.
Indium tin oxide	nanopowder	In ₂ O ₃ : 90%, SnO ₂ : 10%	<50 nm		544876-5G 544876-25G
Indium tin oxide	dispersion, 30 wt. % in isopropanol	In ₂ O ₃ : 90%, SnO ₂ : 10%	<100 nm (DLS)		700460-25G 700460-100G
Lithium titanate, spinel	nanopowder	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	<100 nm (BET)	>99%	702277-25G

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com



材料科学のポータルサイト

Aldrich Materials Science Web Portal

ナノ材料/有機エレクトロニクス材料/代替エネルギー材料/
高分子材料/無機材料/ナノエレクトロニクス材料

- 新製品情報、最新テクノロジーの解説
- ニュースレター「Material Matters™」、「材料科学の基礎」
- 製品検索（構造式、化学名、CAS 番号など）
- Web 製品カタログ
- ニュースレター、E-mail ニュース定期配信の申し込み

<http://www.sigma-aldrich.com/ms-jp>

Material Matters™

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

バックナンバータイトル

- ナノ材料とその合成方法(4-1)
- 先端セラミック材料(4-2)
- 有機および分子エレクトロニクス(4-3)
- 代替エネルギー 2(4-4)
- 最新高分子合成(5-1)
- ナノ材料(5-2)
- 生物医学用材料(5-3)
- 代替エネルギー 3(5-4)
- ナノパターニングおよびリソグラフィ技術(6-1)
- 希土類化合物(6-2)

定期送付のお申し込みは下記 URL から

<http://www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp>

または、「Material Matters 定期送付希望」と明記の上、sialjp@sial.comへ電子メールにてご連絡ください。



©2011 Sigma-Aldrich Co. All rights reserved. SIGMA, SAFC, SIGMA-ALDRICH, ALDRICH, FLUKA, and SUPELCO are trademarks belonging to Sigma-Aldrich Co. and its affiliate Sigma-Aldrich Biotechnology, LP. Material Matters is a trademark of Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co.

・本カタログに掲載の製品及び情報は2011年8月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。最新の情報は、弊社Webサイト(sigma-aldrich.com/japan)をご覧ください。
・掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。
・弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品原料並びに工業用原料等としてご購入の際は、弊社ファインケミカル事業部までお問い合わせ願います。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社
アナリティカル&ケミストリー事業部

〒140-0002 東京都品川区東品川2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ