粒子表面のキャラクタリゼーション

武井 孝

東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻 192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

(2003 年 5 月 12 日受理)

Characterization of Particle Surfaces

Takashi TAKEI

Division of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University
1-1 Minami-ohsawa, Hachioji, Tokyo 192-0397

(Received May 12, 2003)

Recently, preparation of nano-sized particles and construction of nano-structure on particle surfaces have been vigorously studied. The effects of surface and interface on nano-sized particles are emphasized, and surface modification is useful to control the characteristics of particles. Information of structure and properties of particle surfaces is necessary to design the surfaces. In this review, characterizations of particle surfaces, especially oxide surfaces, has been discussed. Evaluations of functional groups on the surfaces, mainly hydroxyl groups, and adsorption properties observed by FT-IR have been reviewed. The problems in the specific surface area measurement by gas adsorption have been noted. Fractal analysis of solid surface that is a new concept of surface morphology has been explained.

1. は じ め に

近年、ナノテクノロジーが隆盛をきわめる中、粒子を扱う分野においてもナノ粒子の作製あるいは粒子表面におけるナノスケールでの構造制御に関する研究が盛んに行われている。ナノオーダーの粒子においては、表面が粒子の特性に及ぼす効果は絶大である。したがって粒子表面のナノオーダーの制御は、新たな機能性付与や粒子のマクロ物性制御を可能とする。このとき粒子表面のキャラクタリゼーションが粒子の特性制御や粒子表面設計において重要な役割を果たすといえる。本稿では酸化物粒子の表面のキャラクタリゼーションについて、測定法や問題点について解説する。

2. 微粒子の特異性

粒子を材料として活用する場合、表面・界面特性の利用やそれらの特性を制御する必要が生じる、あるいは微粒化により、表面・界面が関与する粒子物性変化が観測

されるケースは非常に多い。Table 1 に粒子の表面・界面特性を利用した応用例を示す。特に微粒子の場合、単位重量あたりの表面積は著しく増大し、表面・界面をきわめて有効に利用することが可能になる。一方、微粒化することによって粒子間付着力は無視できなくなり、凝集や流動性の劣化を生じることになり、ハンドリングや成形の点で大きな問題を生じることになる。

Fig. 1 に種々の酸化物を添加して作製した SnO_2 ガスセンサーの結晶子径と感度の関係を示す¹⁾。酸化物の添加によって結晶子径が小さくなると感度が飛躍的に増大する。この理由として SnO_2 表面近傍に形成される空間電荷層の深さであるデバイ長さが結晶子径と等しくなることに由来すると考えられている。表面におけるガスの吸着現象と粒子サイズ効果を巧みに利用した例といえる。金属粒子の融点が粒子サイズに依存し、バルクのそれよりも低下することはよく知られている^{2, 3)}。酸化物微粒子の焼結によって作製されるセラミックスは、1 次粒子が小さいほど系の表面エネルギーが増加し、低温での焼結速度が速くなる。Fig. 2 に種々の粒子径をもつアルミナ粒子の焼結温度と焼結体の相対密度を示す⁴⁾。粒

E-mail: takei-takashi@c.metro-u.ac.jp

Table 1 Application of particles, and key words of surface and interface properties.

Application	Key words
Gas sensor	Adsorption properties, surface conductivity
Inorganic-polymer composite	Interaction at interface
Pigment, cosmetics	Homogeneous dispersion, masking effect
Dosage (pharmaceuticals)	Adhesion force, solubility, controlled release
Magnetic particles	Homogeneous dispersion
Toner	Electrification properties

Fig. 1 Relationship between gas sensitivity and crystallite size of SnO_2 .¹⁾ Elemental symbols represent additives to SnO_2 . **Fig. 2** Relative density as a function of sintering temperature for ground alumina powders with various average particle size.⁴⁾

子径の小さなアルミナ粒子ほど低温で緻密化が達成されていることがわかる。低温での緻密化は省エネルギーや粒成長の抑制に効果がある。

金は化学的に安定であり、触媒としては不活性であると考えられているが、ナノ粒子とすることにより、特異な触媒活性が発現することが報告⁵⁾されている。また、酸化チタンの酸強度が粒子の大きさに依存することが報告⁶⁾されている。これらの場合、触媒活性は粒子表面あるいは粒子界面の構造に大きく支配されることが予想される。

このように粒子の微細化に伴って生じる特異な現象は数多く報告され、これらの現象の制御や理解のためには、粒子表面の構造や物性を詳細に検討する必要がある。

3. 表面官能基

粒子表面の官能基は表面の吸着性や粒子同士の相互作用に大きな影響を及ぼす。また、表面に各種機能を付与するために所望の官能基を導入する表面処理が行われている。これらの官能基の量や存在状態を把握することは粒子表面で起こる現象の理解や効率よく表面改質を行うために欠かせない。表面官能基の量や存在状態を評価するためには、赤外吸収スペクトルや官能基に炭素を含む場合には¹³C 固体 MAS-NMR スペクトルの測定が有効である。粒子表面の赤外吸収スペクトルを測定する方法は試料自身をペレット成形し、透過法で測定する方法 (Self-Supporting 法)、成形ができない場合は拡散反射法 (DRIFTS 法: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) や光音響法 (PAS 法: Photoacoustic Spectroscopy) が用いられる。各方法の詳細については成書^{7, 8)}を参照願いたい。いずれの方法も試料の真空加熱やガス導入が可能なセル⁹⁾を利用することにより、吸着水分の影響を除去した固体表面のスペクトル、固体表面に吸着した分子のスペクトルを観測することができる。拡散反射法は、ペレット成形が困難な粒子、比表面積の小さな粒子に対してきわめて有効な方法であるが、そのスペクトルの解析には注意を要する。通常、拡散反射スペクトル強度は透過率あるいは吸光度ではなく、K-

M (Kubelka-Munk) 関数で表される。K-M 関数は次式で表される。

$$KM = (1 - R)^2 / 2R = k/s$$

ここで R : 光の拡散距離に対して十分厚い試料における絶対拡散反射率, k : 吸収係数, s : 光散乱係数

試料からの光束中には拡散反射光のみならず, 正反射光も含まれること, 光散乱係数 (s) が試料の粒径, 形状, 充填状態に依存するために, 定量性やピークの同定にはこれらの要因を十分考慮しなければならない。

大気中に暴露されている酸化物粒子には表面水酸基が存在する。酸化物の表面水酸基に関する報告は膨大な数にのぼることからも, その重要性が認識される。表面水酸基の役割として①物理吸着サイト②化学修飾サイト③表面電位決定サイト④Brönsted 酸サイトがあげられる。表面水酸基は赤外吸収スペクトルによって O-H の伸縮振動として, $3800 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ に観測される。また, 水酸基同士が近接してお互いに水素結合を生成するとさらに低波数側にブロードなバンドとして観測される。水素結合を形成しない自由水酸基の O-H 伸縮振動数は, 酸化物の金属イオンの種類のみならず, 水酸基の酸素原子に配位する金属イオンの数に依存する¹⁰⁾。Fig. 3 に 6 配位の NaCl 型構造を示す MgO と CaO の赤外吸収スペクトルを示す¹⁰⁾。これらの酸化物表面には金属イオンの異なる配位数を有するいくつかの水酸基のタイプが予想できるが, (100) 面が優先的に露出するために, 1 つの金属イオンが配位する type I と 4 つの金属イオンが配位する type IV の 2 つの水酸基のピークが観測され, 同じタイプの水酸基でも金属イオン種によってピーク値が異なることがわかる。

Table 2 に表面水酸基の各種測定法と特徴を示す。いずれの方法も一長一短があり, 試料特性や目的に応じた方法を選択し, できれば複数の方法を採用することが望

ましい。

赤外吸収スペクトルや固体 MAS-NMR などの一般的な測定から得られる情報は平均的な情報であり, 表面官能基の表面における分布状態に関する報告はほとんどない。筆者らは, ジケトン分子の吸着からシリカの表面水酸基間の距離を推定し, 高温で脱水酸化化したシリカの自由表面水酸基は, 平均的に算出される距離よりも互いに近接して存在することが予想された¹¹⁾。近年, 固体表面のナノ構造が観察できる AFM によって官能基の識別が可能であることが示され¹²⁾, 官能基の 2 次元マッピング

Fig. 3 Infrared spectra of surface OH groups of MgO and CaO after evacuation at 723 and 773 K, respectively.¹⁰⁾

Table 2 Evaluation of hydroxyl groups on oxide surfaces.

Method		Distinction between surface and interior OH	Quantitative analysis
Spectroscopy	IR	×	△
	NMR (²⁹ Si)	×	△* (○**)
Ignition-loss	Gravimetry	×	△
	Volumetric analysis	×	△
Chemical reaction	Organometallic compounds	○	○
	Alkylsilane compounds	○	△
Substitution by D ₂ O	Gravimetry	○	○
	IR	○	△

○: good, △: poor, ×: bad, *: CP/MAS-NMR, **: MAS-NMR.

グが可能となってきた。分解能の点や後述する粒子への応用など改善すべき点はあるが今後期待される手法である。

4. 吸着特性

固体表面に対する吸着は固体表面の特性に深く関わり、工業的に広く有効に利用される一方、粒子の固結・凝集といったトラブルの原因にもなる重要な界面現象のひとつである。固体表面に対する吸着は物理吸着と化学吸着に分類され、両者の特徴はいくつかあげられる。物理吸着は表面と吸着分子に化学結合が形成されないが、化学吸着は表面と吸着分子間に化学結合を生成し、吸着分子は固体表面の一部となることが大きな違いである。粒子表面の吸着特性評価として、気相あるいは液相吸着等温線の測定があげられる。IUPAC では気相吸着等温線をその形状から Fig. 4 に示す 6 つのタイプに分類している¹³⁾。気相吸着等温線は吸着質の圧力の関数として表され、液相吸着等温線では溶質濃度の関数として表される。これらの吸着等温線の形状からある程度固体表面の吸着特性を把握することが可能である。液相吸着においては、溶媒となる分子との競争吸着となるため、溶媒の選択や影響に注意を払う必要がある。

固体表面との相互作用を示すパラメーターとして吸着熱があげられる。吸着熱は熱量計による直接測定や異なる吸着温度での吸着等温線からの算出も可能である。吸着等温線と吸着熱を組み合わせることにより、吸着サイトの密度を予想することができる。IR スペクトルによる吸着分子のスペクトル測定から吸着分子の吸着サイトの特定、吸着サイトとの相互作用の強さの評価が可能である。Fig. 5 にシリカ表面へのジクロロメタンの吸着前後の IR スペクトルを示す。ジクロロメタンの表面水酸基への吸着により 3747 cm^{-1} の自由水酸基ピーク強度が減少し、 3676 cm^{-1} にジクロロメタンの吸着により摂動

を受けた水酸基のピークが新たに観測される。吸着による摂動バンドのシフト量が大きいほど吸着サイトとの相互作用が強い¹⁴⁾。一方吸着した分子のスペクトル解析からも吸着分子との相互作用や吸着形態に関する情報を得ることができる。このとき表面への吸着量により吸着分子同士の相互作用力が異なることから、モル吸光係数に吸着量依存性が表れることがあるので定量性を検討する場合は注意しなければならない。

5. 比表面積および表面の幾何学的構造

粒子の比表面積は種々の表面・界面現象を解析する上で重要な基本物性である。粒子の比表面積測定法として気体吸着法（いわゆる BET 法）が使用される。液体窒素温度における窒素を用いた吸着法による表面積測定は他の測定法との比較からその妥当性が確かめられているが、測定技術も含めたいくつかの問題点も指摘されている¹⁵⁻¹⁷⁾。BET 法における表面積測定の問題点は単分子吸着量の妥当性と分子断面積の評価に大きく分けられる。Jelinek ら¹⁸⁾は固体表面上の窒素吸着分子の充填構造が表面性状によって変化するために、表面性状によって窒素の見かけの分子断面積が変化することを指摘している。気体吸着によって算出された比表面積の持つ意味をよく吟味する必要がある。液相吸着による比表面積測定は気相吸着に比べ簡便であり、低比表面積の測定も可

Fig. 4 IUPAC classification of gas adsorption isotherms.¹³⁾ P_0 represents a saturated vapor pressure at measuring temperature.

Fig. 5 Infrared spectra of free surface OH groups before and after adsorption of CH_2Cl_2 on fine silica powder degassed at 1073 K.

Fig. 6 Monolayer amount (n) of adsorbed molecules as a function of cross-sectional areas (σ) of adsorbed molecules.²⁵⁾

能であるが、吸着分子断面積の評価や溶媒の吸着などを十分検討する必要がある。

Avnir ら^{19, 20)}は固体表面がフラクタル性（自己相似性）をもつことを指摘した。固体表面のフラクタル次元は2~3の値を示し、グラファイトのような平坦表面では2、活性炭などの細孔が発達している材料では3に近い値を示すことが報告されている。固体表面のフラクタル次元の測定には、分子吸着やSPM（走査型プローブ顕微鏡）^{21, 22)}、SAXS（X線小角散乱法）^{23, 24)}などの手法が用いられている。分子吸着による測定では、異なる大きさの分子による吸着を行い、単分子吸着量と分子断面積の対数プロットから表面フラクタル次元を算出する。いま表面フラクタル次元をDs、吸着分子の占有面積を σ 、単分子吸着量を n とすると、次式が成り立つ。

$$\log n = -(Ds/2) \log \sigma + \text{const.}$$

したがって、 $\log n$ と $\log \sigma$ のプロットからDsを求めることができる。Fig. 6に活性炭に対する数種の分子吸着から活性炭のDsを求めた結果²⁵⁾を示す。

粒子表面の幾何学的構造は光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡で直接観察される。STM（走査型トンネル顕微鏡）あるいはAFM（原子間力顕微鏡）の登場により、数多くの固体表面構造を原子レベルで観察できるようになったが、粒子表面の観察例は少ない^{26~28)}。

6. お わ り に

今後、粒子表面のナノレベルでの組成制御や構造制御、複合化がますます求められると思われる。従来の固体表面評価法の粒子への応用や新しい評価法の開発、また粒子に特有の評価法の開発も必要であろう。

酸化物粒子表面の評価には、本稿で紹介した項目の他

に表面自由エネルギー^{29, 30)}、表面電位（ゼータ電位）^{31, 32)}、酸・塩基性³³⁾、付着力^{34, 35)}、帯電特性^{36, 37)}などがあげられる。紙面の都合上、すべての評価法については触れることができなかった。解説や成書^{38, 39)}を参考に願いたい。

文 献

- 1) C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe: Chem. Lett. 441 (1990).
- 2) P. Buffat and J-P. Borel: Phys. Rev. A **13**, 2287 (1976).
- 3) S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath and L.H. Allen: Phys. Rev. Lett. **77**, 99 (1996).
- 4) K. Yokota and Y. Kondo: J. Ceram. Soc. Jpn. **106**, 855 (1998).
- 5) 春田正毅: 触媒 **38**, 196 (1996).
- 6) K. Nishiwaki, N. Kakuta and A. Ueno: J. Catal. **118**, 498 (1989).
- 7) 田隅三生: “FT-IR の基礎と実際 第2版” (東京化学同人, 1994).
- 8) H. Günzler and H.U. Gremlich: “IR Spectroscopy An Introduction” (Wiley-VCH, 2002).
- 9) A.T. Bell: “Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces”, ed. by J.T. Yates, Jr. and T.E. Madey (Plenum Press, New York, 1987) p. 116.
- 10) A.A. Tsyganenko and V.N. Filimonov: J. Mol. Structure **19**, 579 (1973); Reprinted from Journal of Molecular Structure, Vol. 19, A.A. Tsyganenko and V.N. Filimonov: Infrared Spectra of Surface Hydroxyl Groups and Crystal-line Structure of Oxides, Copyright (1973), p. 585, with permission from Elsevier.
- 11) T. Takei, H. Sumiya, M. Fuji, T. Watanabe and M. Chikazawa: Abstracts of Int. Conf. Colloid and Surface Science (2000) p. 465.
- 12) E.W. van der Vegte and G. Hadzioannou: Langmuir **13**, 4357 (1997).
- 13) K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol and T. Siemieniewska: Pure Appl. Chem. **57**, 603 (1985).
- 14) G. Curthoys, V.Y. Davydov, A.V. Kiselev and S.A. Kiselev: J. Colloid Interface Sci. **48**, 58 (1974).
- 15) 金澤孝文, 近沢正敏, 次田 章: 表面 **19**, 301 (1981).
- 16) 近沢正敏, 金澤孝文: 色材 **57**, 28 (1984).
- 17) 近沢正敏, 武井 孝: 科学と工業 **66**, 191 (1992).
- 18) L. Jelinek and E. Kováts: Langmuir **10**, 4225 (1994).
- 19) P. Pfeifer and D. Avnir: J. Chem. Phys. **79**, 3558 (1983).
- 20) D. Avnir, D. Farin and P. Pfeifer: Nature **308**, 261 (1984).
- 21) J.M. Williams and T.B. Beebe: J. Phys. Chem. **97**, 6249 (1993).
- 22) J.M. Williams and T.B. Beebe: J. Phys. Chem. **97**, 6255 (1993).
- 23) D. Rojanski, D. Huppert, H.D. Bale, X. Dacai, P.W. Schmidt, D. Farin, A. Seri-Levy and D. Avnir: Phys. Rev. Lett. **56**, 2505 (1986).

- 24) S.B. Ross, D.M. Smith, A.J. Hurd and D.W. Schaefer: *Langmuir* **4**, 977 (1988).
- 25) D. Avnir and D. farin: *J. Chem. Phys.* **79**, 3566 (1983).
- 26) 中野 寧, 杉山和夫, 竹内 康, 松田常雄: *表面科学* **14**, 342 (1993).
- 27) S. Yamamoto, O. Matsuoka, I. Fukada, Y. Ashida, T. Honda and N. Yamamoto: *J. Catal.* **159**, 401 (1996).
- 28) 山本貞明: *触媒* **39**, 619 (1997).
- 29) 堤 和男: *洗浄設計*, 2 (1982).
- 30) 亀山浩一: *材料技術* **15**, 111 (1997).
- 31) 北原文雄, 渡辺 昌: “界面電気現象—基礎・測定・応用—”(共立出版, 1986).
- 32) 柳沢佳寿美: *表面* **37**, 476 (1999).
- 33) 近沢正敏, 藤 正督: *粉体工学会誌* **33**, 71 (1996).
- 34) 金澤孝文, 近沢正敏, 次田 章: *Gypsum & Lime* **171**, 35 (1981).
- 35) 金澤孝文, 近沢正敏, 次田 章: *Gypsum & Lime* **173**, 31 (1981).
- 36) 小口寿彦: *表面* **23**, 320 (1985).
- 37) 小口寿彦: *表面* **33**, 141 (1995).
- 38) 日本化学会編: “コロイド科学IV. コロイド科学実験法”(東京化学同人, 1996).
- 39) 日本化学会編: “現代界面コロイド化学の基礎 講義と測定マニュアル”(丸善, 1997).