

吸着の科学(細孔容積と比表面積の測定)

溝上 浩 (技術部 試験三課)

1. はじめに

吸着とは、普段あまり意識されないが我々の日常生活においては身近な現象である。海苔やせんべいを空気中に放置しておくと湿気てしまう。これは空気中の水分を吸着してしまうからである。また、煙草の煙や食品などの臭いが衣類についてしまうことがあるが、これも衣類の繊維にタバコの煙や食品中の臭いが吸着されるからである。墨で紙に字が書けるのは、炭素の粒子が紙の繊維に吸着するからで、炭素粒子が吸着しないプラスチックには墨で字を書くことはできない。

活性炭やゼオライトなどは、吸着能を利用して工業材料として広く用いられており、分析化学の分野では、液体クロマトグラフやガスクロマトグラフでの分離技術には必須の現象である。

2. 吸着とは¹⁾

吸着という現象を科学的に説明すると、固層、液層、気層の各界面において物質が捕捉され濃度が平衡に達する現象をいう。このとき、吸着される物質を吸着質、吸着する物質を吸着媒という。上の例では海苔やせんべいが吸着媒、空気中の水分が吸着質ということになる。工業的に吸着媒は吸着剤と呼ぶのが一般的である。

吸着には、大別して物理吸着と化学吸着がある。物理吸着はファンデルワールス吸着とも言われ、分子間に働く「分子間力」という弱い結合力によるものである。化学吸着は分子間での電子の授受による化学的な相互作用によるもので、物理吸着よりも結合力は強い吸着である。

3. 比表面積の測定

吸着という現象を利用して物質の比表面積(単位質量あたりの表面積)を測定するのが比表面積計である。これはゼオライト等の吸着媒に窒素ガスを吸着させて物質の表面積を測る装置である。

吸着は物質表面での現象であるため、表面積の測定には簡易で感度も良く、信頼もおける方法である。

また、計算法としてBET※¹吸着等温式やFHH※²吸着等温式を適用するが、これらの方法で得られる表面積は物理吸着を利用していることから試料の化学組成や欠陥にはほとんど依存せず、測定操作自体もさほど熟練を要するものでないことなども本法を用いるメリットである。反面、結果が得られるまで長時間を要する(1~2日)ことがデメリットといえる。

実際の測定原理として最も代表的なBET表面積測定法について述べる。まず試料を試料管(吸着セル)に入れ加熱しながら真空排気し、脱ガス後の試料重量を測定する。再び装置に吸着セルを取りつけセル内に窒素ガスを送り込む。試料表面に窒素ガスが吸着し、吹きこむガスの量を増やしていくと試料表面はガス分子で覆われていく。そしてガス分子が多重に吸着していく様子を圧力の変化に対する吸着量の変化としてプロットする。このグラフから試料表面にだけ吸着したガス分子吸着量をBET吸着等温式より求める。窒素分子はあらかじめ吸着占有面積がわかっているのでガス吸着量より試料の表面積を測定することができる。

※1 BET: 吸着等温式の提案者Brunauer, Emmett及びTellerの頭文字

※2 FHH: 算出法の提案者Frenkel, Halsey及びHillの頭文字

4. 細孔分布の測定²⁾

細孔分布の測定法としては水銀圧入法がある。これは試料に水銀を大気圧から徐々に圧力を上げ充填していく。そして、各圧力における水銀の吸着量から試料の細孔容積分布を測定するものである。水銀は物質を濡らさない性質があるが、加圧していく事により水銀は物質の細孔に浸入していく。圧力をあげるに従い大きな孔から順に小さな孔へ水銀が満たされていく。圧力に対する孔の大きさは理論値が求められているので圧力と水銀の圧入量から試料の細孔容積分布を測定することができる。

なお、この方法は測定が簡易で測定時間も比較的短い(2時間程度)メリットもあるが有害物質である水銀を使用するため注意を要する。

5. 吸脱着等温線³⁾

吸着している分子が気層に戻ることを脱着、一定圧力で吸着の進行が止まったように見える状態を吸

着平衡状態、そのときの圧力を吸着平衡圧、吸着平衡圧と飽和蒸気圧の比のことを相対圧という。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、縦軸に吸着量をプロットしたものを等温線という。ガス吸着法において比表面積や細孔分布を求める基となるもので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している。この形からだけでも、ある程度吸着の進行具合や細孔の状態を予測することができる。IUPAC^{※3}では、典型的な吸脱着等温線を図1のように6種類に分類している。

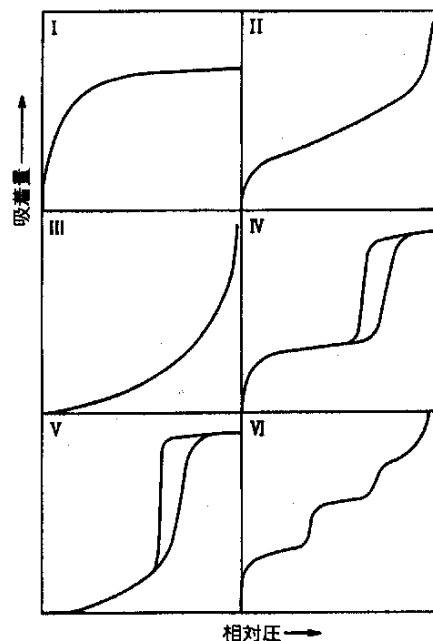


図1 吸脱着等温線の分類³⁾

I型はラングミュア型と呼ばれ、吸着量は圧力の増加とともにある一定値になる。マイクロポア(直径2nm以下の細孔)の存在を示している。

II型はBET型と呼ばれ、多分子層を形成する物理吸着の等温線である。細孔が存在しないかまたはマクロポア(直径50nm以上の細孔)の存在を示している。

III型はII型と同様に多分子層吸着に適用される物理吸着の等温線である。細孔が存在しないかマクロポアの存在を示している。

IV型は吸着平衡圧を順次増加(吸着)して得られる吸着量と、平衡圧を順次減少(脱着)させて得られる吸着量とが異なる場合(ヒステリシスをもつという)の等温線である。メソポア(直径2.0～50nmの細孔)の存在を示す。

V型はIV型と同じくヒステリシスをもつ等温線である。メソポアの存在を示す。

VI型は稀なタイプで階段型吸着等温線と呼ばれ、細孔の存在しない平滑表面への段階的な多分子層吸着を示す。吸着分子間の引力が大きい物理吸着に見られる。

図2に実際に測定を行った試料の吸着等温線を示す。

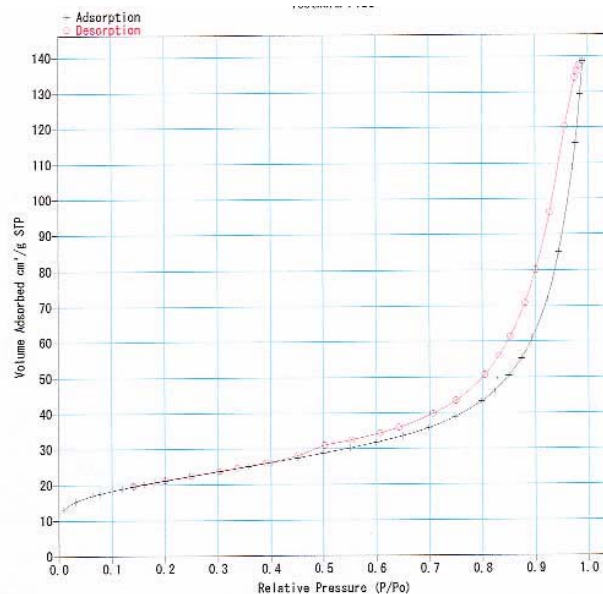


図2 窒素ガス吸着法を用いた人工ゼオライトの測定例

この試料では比表面積 $45.5\text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径 7.2nm の結果が得られた。

※3 IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

表1 吸着現象を利用した製品・応用例

物質名	製品や技術・応用例
シリカゲル	吸湿剤(お菓子の袋等に入っている)
活性炭	脱臭剤(メチルメルカプタン等の臭気成分の吸着)
天然ゼオライト	建材(室内の湿度調整機能をもつ。内装パネルなど)
人工ゼオライト	工場廃水の重金属回収
活性アルミナ	湿気又は油蒸気の吸着除去
イオン交換樹脂	廃水からのフェノールの除去
カーボンナノチューブ	自動車用燃料電池の燃料(水素)の貯蔵用

6. おわりに

最後に吸着現象を利用した製品や応用例をいくつか紹介する。

表1に示した例はほんの一部にすぎない。このように吸着現象の利用は食品、医療、工業、環境、エネルギー分野など非常に広範囲に及ぶ。また現在、吸着現象を利用した開発途上の技術もある。吸着剤は我々の身近な場所ではシリカゲル等の乾燥剤や活性炭を用いた脱臭剤、工業的にはゼオライトなど非常に広い分野で使われている。表面積や細孔分布は、その吸着剤の基礎的な物性データとして極めて重要な指標である。当社が実施した表面積や細孔分布の測定結果が多くの産業で活用され、貢献することを期待する。

参考文献

- 1) 前野昌弘 微粒子から探る物性七変化 講談社ブルーバックス(2002)
- 2) 小野嘉夫・鈴木勲 吸着の科学と応用 講談社サイエンティフィク(2003)
- 3) 鷲尾一裕 島津評論 別刷 第48巻 第1号 島津製作所(1991)

電子顕微鏡のはなし

今村 直樹（技術部 試験一課）

1. はじめに

物質表面の物性を知る方法として、その表面構造を拡大観察するのが一つの手段となる。一般的には光学顕微鏡(Optical Microscope)が使用されているがより高倍率な像が必要な場合には電子顕微鏡が用いられる。

光学顕微鏡と電子顕微鏡の違いは、前者が光(可視光線)をあてて拡大するのに対し、後者は電子(電子線)を用いて観察することである。可視光線の波長(400～800nm)よりも電子線の波長が格段に短いため、高い倍率での観察が可能なのである。

表1 加速電圧と電子線の波長

加速電圧(kV)	波長(nm)
100	0.0037
500	0.0014
1000	0.00087
2000	0.0005
3000	0.00035

ここでは、詳細な解説等は専門書に委ねるとして、日頃質問の多い事項を中心に述べる。

1. 電子顕微鏡の種類

電子顕微鏡は大きく二種類に大別できるが、ミジンコ等を観察する顕微鏡に近い電子顕微鏡が透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)と呼ばれる。透過電子顕微鏡は薄片状に加工した試料に電子線を透過させ、透過した電子を拡大して顕微鏡像を得ている。図1のようにガラスに挟んだ試料に上から光をあて、下からレンズを覗く様子に似ている。

一方、ルーペ等で物質を拡大し観察する場合に近いのが、走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)である。SEMは物質に電子線を照射し、物質から発生する二次電子等を検出器で検出し像を得ている。

いずれの顕微鏡も波長が一定の電子線を用いて像を観察しているため、得られる像は白黒になる。最近、新聞などでカラーの電子顕微鏡写真をみることがあるが、実際には画像処理などで着色している。

また、電子顕微鏡の鏡筒内部は真空中に保たれているが、これは電子線の透過力が極めて小さいためである。

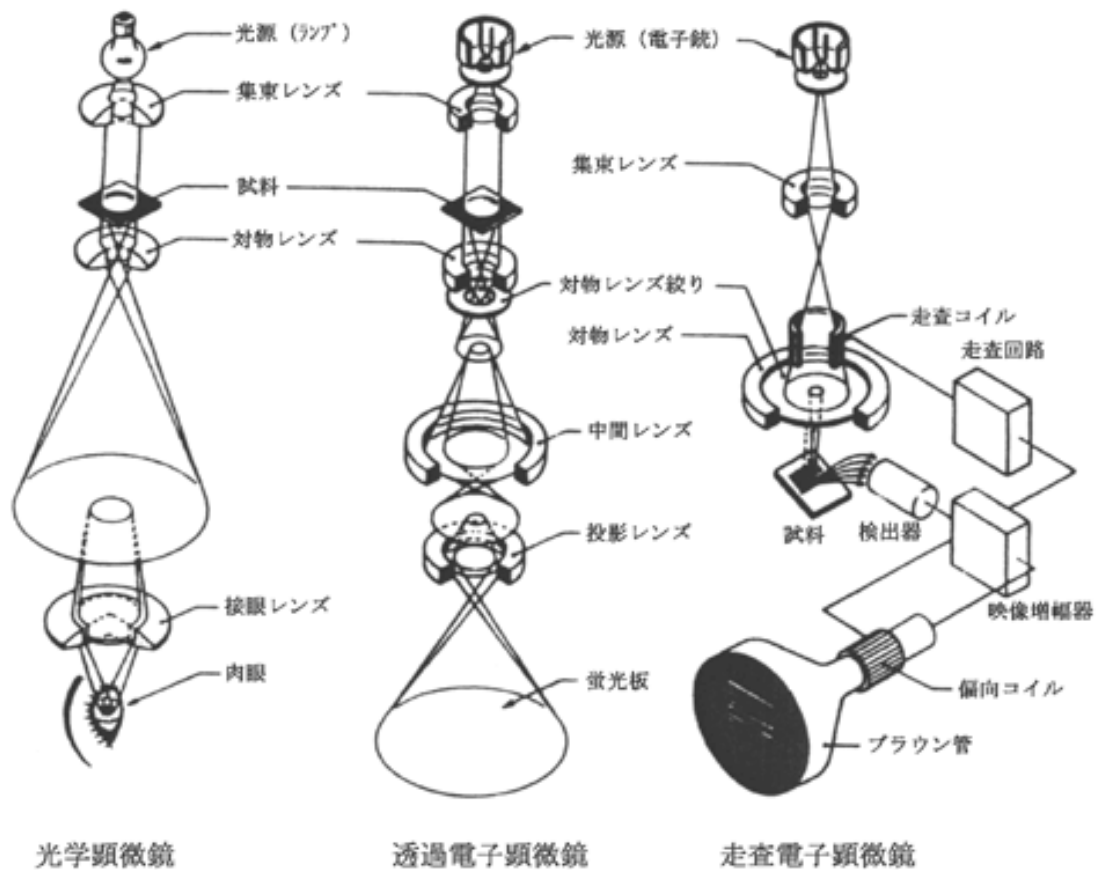


図1 各種顕微鏡の原理図³⁾

2. 走査電子顕微鏡

(1) 観察できる物質

装置の中は真空中に保たれているため、真空中で形状が変化しないものが観察可能となるが、植物など水を含んだ試料でも形状を変化させず乾燥させる処理がいろいろ検討されている。装置内の真空度が低い状態でも観察可能な装置も開発されている。

電子線を照射するため、導電性の物質なら問題ないが、電気を通さない物質の場合、帯電が生じるため(チャージアップ)、金や炭素などの導通処理を施してから観察を実施する。



図2 走査型電子顕微鏡の一例

2) 原理

物質表面に、電子線を照射すると相互作用により、様々な情報が発生する。図3に示すように、物質から上方に放出される情報を利用している。俗にSEM写真と呼ばれているものは、多くの場合二次電子を利用して像にしたものである。その他、発生する信号と、発生原因、利用方法を表2にまとめた。

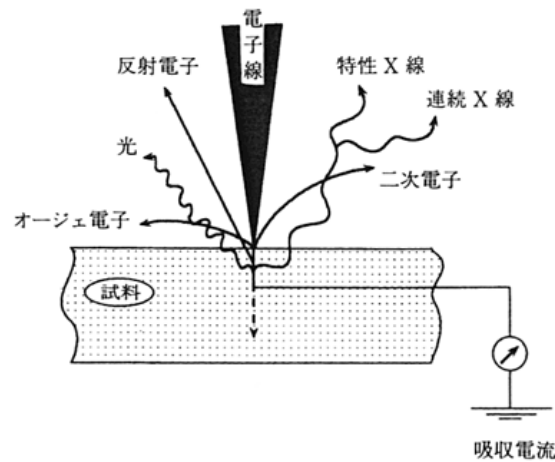


図3 電子線照射による発生信号²⁾

表2 発生信号と利用方法

発生信号	発生原因	利用方法
二次電子	表面構造	SE(二次電子)像
反射電子	組成、凹凸、結晶状態	COMP(反射電子組成)像、TOPO(反射電子凹凸)像
吸収電子・電流	試料に照射される電流	電流のモニター
オージェ電子	表面の元素分布	元素分析、化学状態分析、オージェ像
光(カソードルミネッセンス)	結晶性試料の格子欠陥	カソードルミネッセンス像
特性X線	元素分布	元素分析、定量分析、X線像
連続X線	特性X線のバックグラウンド	利用されない

(3) 像の解釈

①SE像(二次電子像): 二次電子の情報を多く含み表面構造を反映した焦点深度の深い像になる。検出器の位置が斜め上方に取り付けられている装置では、反射電子の信号も一部検出されるため、表面の組成による影響も反映した像になる。

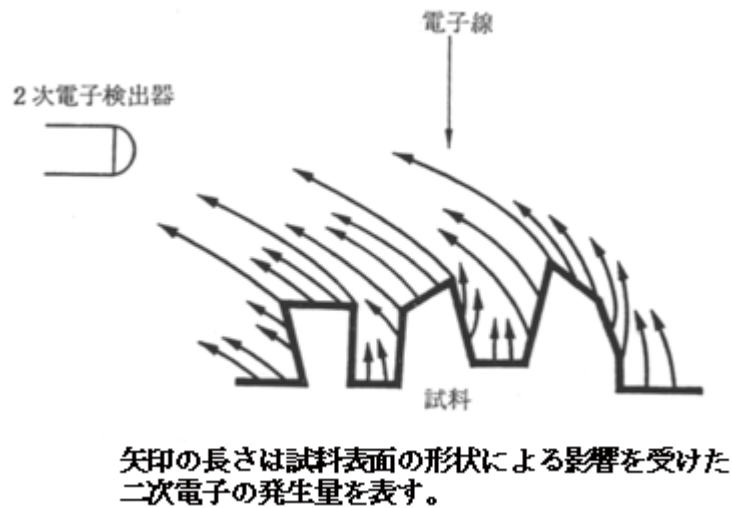


図4 二次電子の発生図¹⁾

SE像のコントラストは、図4のように二次電子放出量の大小に大きく影響を受ける。凹凸が大きければその放出量も増加しコントラストが強くなる。また、試料の組成の影響も受けるため、走査電子顕微鏡写真の中では一番多くの情報を含んだ像である。

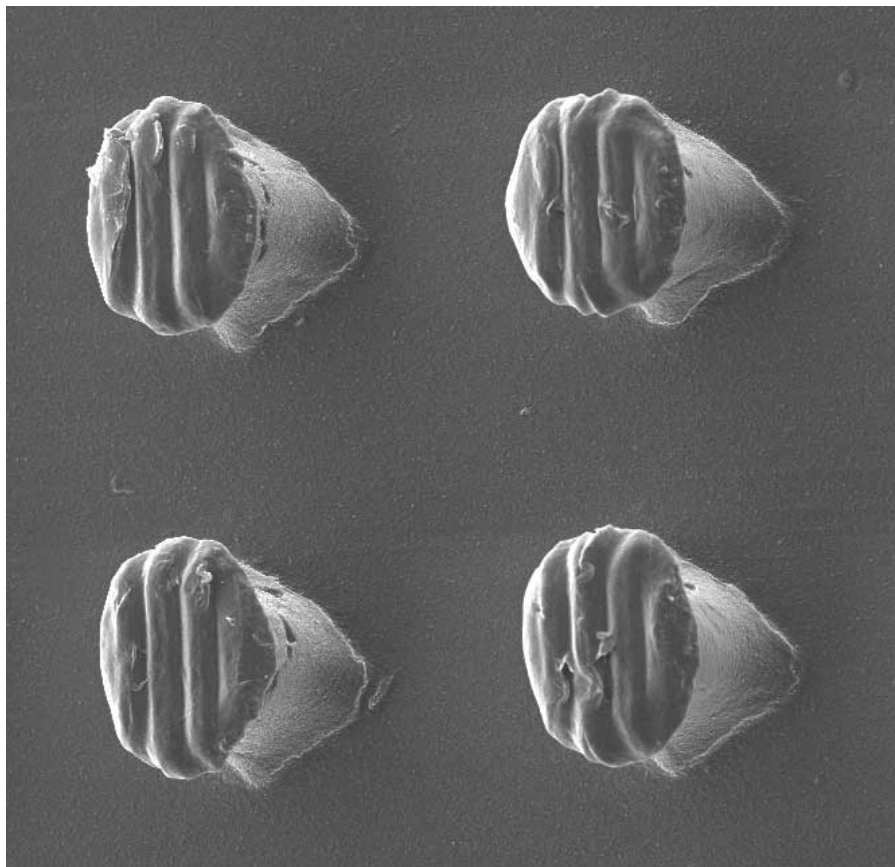


図5 SE像

図5はマジックテープの突起を傾けた状態で観察した写真である。焦点深度の深い像が得られている。この場合の検出器の位置は図4のような試料の左斜め上方にある。

②COMP像(反射電子組成像): 反射電子の情報を含み、原子番号の大きい元素ほど白いコントラストになる。原子番号の大きい元素はより反射電子を多く放出するためである。金属中の介在物などの発見、多層メッキの境界などがよく分かる像である。

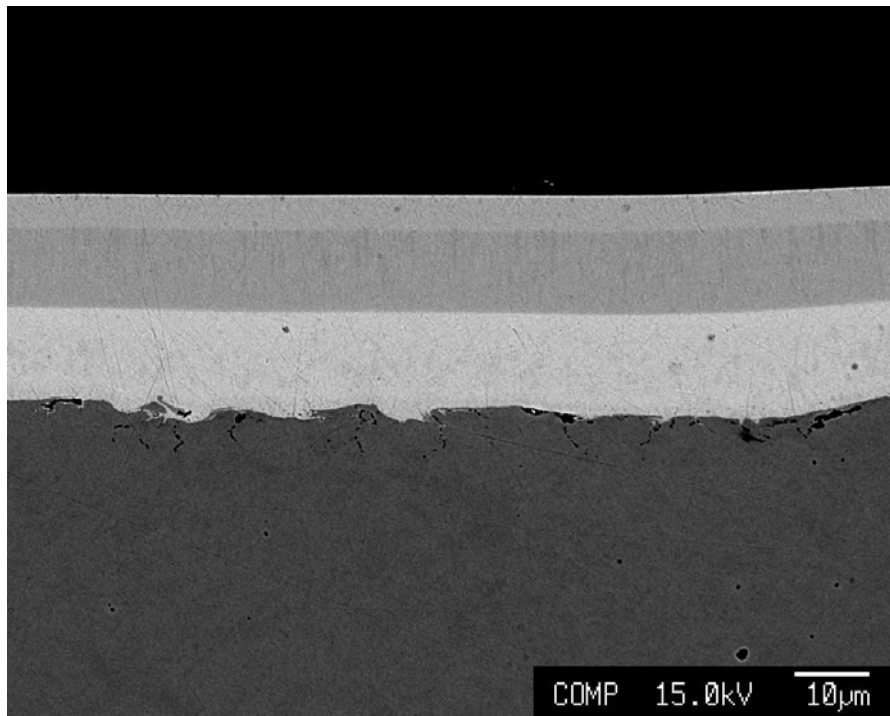


図6 COMP像 反射電子組成像

③TOPO像(反射電子凹凸像): 表面の凹凸を強調した像で、原子番号の影響はなくなる。微小な凹凸の判断に利用される。

(4)分析機能

電子線を照射し、発生する信号が様々あるが一般的な走査電子顕微鏡に付属する装置では、特性X線を利用して元素分析を実施している。

元素分析装置には、エネルギー分散型(EDS :Energy Dispersive Spectrometer)、波長分散型(WDS :Wave Dispersive Spectrometer)の二種類が存在する。それぞれの特徴を表3に示す。

表3 EDSとWDSの特徴の比較

	WDS	EDS	コメント
①分析限界濃度 ${}_{5}\text{B} \sim {}_{9}\text{F}$ ${}_{11}\text{Na} \sim {}_{92}\text{U}$	0.01~0.05wt% 0.001~0.01wt%	1~10wt% 0.1~0.5wt%	・厳密な数値ではない。 ・概してWDSの方が優れる。
②エネルギー分解能	~10eV	~150eV	・EDSは定性分析時、重元素に注意。また状態分析不可。
③分析電流	多い	少ない	・EDSは二次電子観察条件で分析、微小領域の定性分析に優れる。
④表面凹凸試料	不可	可	・ただし定性分析に限る
⑤分析元素	${}_{4}\text{Be}$ 以上	${}_{5}\text{B}$ 以上	・EDSは通常の検出器では ${}_{11}\text{Na}$ 以上となる。
⑥定性分析時間	遅い	速い	・ただし、①~⑤に同じ。
⑦低倍率分析(電子線走査)	500倍~	20倍~	・試料移動の場合は同条件
⑧定量分析精度	同	同	・定量値に対する精度

走査電子顕微鏡は電子線を走査できるため、電子線を固定した点領域の元素分析、線状に電子線を走査させた線分析、面状に走査させた面分析が実施できる。ステージの制御機能が付いた装置では、広い領域での面分析が可能である。いずれの分析に於いても、電子顕微鏡(SEM)写真と対比して結果の解釈が可能である。特性X線以外に分析に利用できる信号として、オージェ

電子、カソードルミネッセンスがあるが、一般的な走査電子顕微鏡に分析機能が付属するケースが少ないので、ここでは省略する。

3. 透過電子顕微鏡(TEM)

(1) 観察できる物質

走査電子顕微鏡と同じく、真空中で形状が変化しないものが対象となる。材料関係の開発・研究の他、生物や医学の分野でも用いられる事が多く、組織の染色や固定の処理が必要な場合もある。いずれの場合も電子線を物質に透過させるため、試料を薄片状にする加工が必要となる。

(2) 原理

薄片状にした物質中を電子線が透過し、透過した電子を対物レンズ等で拡大し、像を蛍光板上に得て観察する。図7に示すように走査電子顕微鏡と同じく、透過電子の他に二次電子や特性X線も放出されている。

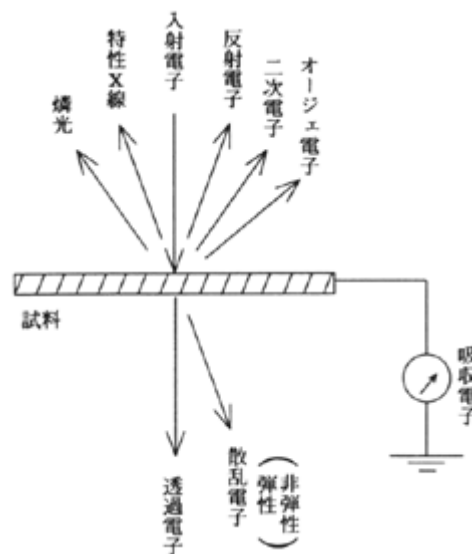


図7 電子線照射による発生信号 ⁴⁾

(3) 顕微鏡像の解釈

顕微鏡像には明視野像には明視野像と暗視野像があるが、対物絞りの位置を移動させることで像を選択している。明視野像と暗視野像のコントラストは反転の関係にあり、暗視野像は、直接透過する電子線をさえぎり、散乱した電子線のみを利用して像を観察している。暗視野像では、結晶粒界や双晶面など各種の境界線が明瞭になる特徴がある。

明視野像のコントラストは、物質が厚い場合これにあたった電子線は、吸収や散乱により透過してこない。透過してくる電子線のみが蛍光板を光らせて、物質の形が黒く映る。

比較的薄い試料や、生物超切片などでは、次に示すいろいろな原因でコントラストを生じる。

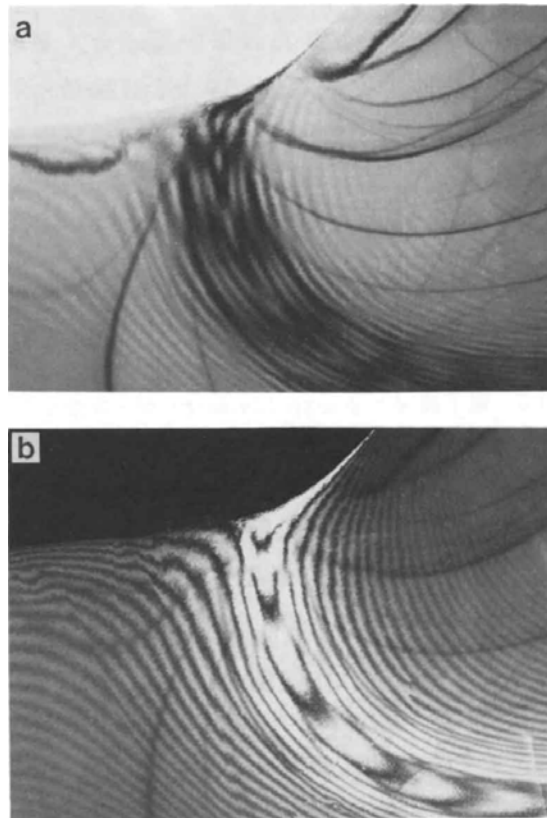


図8 暗視野像(a)と明視野像(b) 5)

①回折コントラスト: 電子線と原子核の間の散乱による影響。結晶性薄片を観察する際に見られる多くの縞模様は回折コントラストにより生じる。

②散乱吸収コントラスト: 試料中の厚さの違い、密度の違いに比例して散乱吸収の度合いが異なる。つまり試料の厚いところ、密度が高いところは電子線の透過度が小さいため暗くなる。また散乱された場合でも、レンズの絞りより大きな角度で散乱された電子線は像形成に関与しないので吸収された場合と同じになり、像に暗い部分を生じる。生物試料を重金属で染色した場合、染色剤が存在する部分が強く散乱されてコントラストが強まり観察しやすくなる。

③位相コントラスト: 試料が非常に薄い場合(数nm以下)、コントラストが消失してしまう。このような場合、焦点をわずかにずらすとコントラストが現れることがある。これは直進した透過波と、絞りを通過した散乱・回折波が干渉しあいコントラストを生じるためである。双方の波の位相が異なるため、位相コントラストと言われている。無構造と思われるカーボン膜なども、焦点をずらして何枚か写真を撮ると、小さい複雑な粒子状構造を示しているのが見られる。

(4) 電子回折

電子回折から、結晶学的な内部構造を知ることができる。

電子回折法には大きく分けて二通りの方法がある。多結晶からデバイシェラー環※1を得て分析する高分解能電子回折(全視野電子回折)と、特定視野から回折像を得る制限視野電子回折がそれにあたる。後者は、顕微鏡像を観察しながら視野を制限できるため、混在物中の成分を別々に同定できる特徴がある。

※1 デバイシェラー環: 多結晶薄膜に平行性のよい電子線を入射させたとき、ブラッグ反射によってできる同心円状の回折環。

(5) 分析機能

元素分析装置として、特性X線を利用するエネルギー分散型(EDS)の装置。透過電子のエネルギーを測定する電子エネルギー損失分析装置(EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy)が存在する。元素分析装置で元素を同定し、電子回折で結晶構造を解析する手法が一連の分析の流れとなっている。

EDSとEELSの違いについて表4にまとめる。EELSは軽元素の分析を行うのに適している、しかし非常に薄い試料を必要とするため適用範囲が限られている。

最近の装置には、透過電子顕微鏡に走査機能をもたせたSTEM: Scanning Transmission Electron Microscopeと呼ばれる装置もある。走査機能があることで、任意の位置で電子線を止めることができるため、より微小な領域での分析が可能となってきた。

表4 EDSとEELSの特徴の比較

	UTW ^{※2} /EDS	EELS
① 分析試料条件	任意	薄膜(～λp)
② 検出元素範囲	₅ C～ ₉₂ U	₅ Li～ ₉₂ U
③ エネルギー分解能	90～100eV(N) 140～155eV (標準試料)	2eV
④ 分析エネルギー範囲	0～40keV	0～10keV
⑤ S/B比	70～80(N)	0.2～0.3
⑥ 元素マッピング	容易	画像処理必要
⑦ 操作性	非常に容易	容易
⑧ 保守性	検出器取扱注意	容易

※2 UTW: Ultra thin window(薄膜タイプ)

4. 終わりに

最近の機器は、走査電子顕微鏡と透過電子顕微鏡の両方の機能をうまく融合させた分析電子顕微鏡が登場している。そんな状況の中、オペレーターもより高度の知識が要求される。

当社は、電子顕微鏡をはじめとする表面分析装置を使った各種の調査・分析を受託している。調査結果の解釈に、少しでもこの記事を役立てて頂ければ幸いです。

参考図書:

- 1) 滝山一善著 電子顕微鏡分析法 共立出版(1985)
- 2) 日本表面科学会編 電子プローブ・マイクロアナライザー 丸善(1998)
- 3) テクノアイ編 固体表面微量分析法 経営開発センター出版部(1986)
- 4) 日本表面科学会編 透過電子顕微鏡 丸善(1999)
- 5) 日本電子顕微鏡学会編 電子顕微鏡技法 朝倉書店(1991)