

解 説 (6)

実表面とフラクタル

金子 克 美

千葉大学理学部 〒260 千葉市弥生町 1-33

(1990年8月23日 受理)

Real Solid Surfaces and Fractal

Katsumi KANEKO

Department of Chemistry Faculty of Science, Chiba University

1-33 Yayoi, Chiba-shi 260

(Received August 23, 1990)

フラクタル幾何学を固体表面に適用すると実表面のラフネスが表面フラクタル次元で表わされる。表面フラクタル次元を実験的に決定するには、分子サイズの異なる蒸気分子について吸着等温線を決め、BET プロットから単分子容量を得て、 $\log$ (単分子容量) vs. $\log$ (分子占有面積) プロットをすればよい。このようにして得られた表面フラクタル次元は2から3の間の値をとる。表面フラクタル解析例として、酸化鉄表面の水酸基をチタネート化すると表面フラクタル次元が大きくなる事とマイクロポーラスカーボンでの表面フラクタル次元決定上の問題が述べられている。

1. はじめに

自然界に存在する物質系は必ず階層構造を持っているが、固体表面の階層構造は特に界面現象に大きな関わりを持つとみられる。固体を手に取り観察してみると、表面がでこぼこしているものや、滑らかなものがある。肉眼でみると平坦な表面でも、光学顕微鏡で観察すれば、ラフネスが見える事がある。更に走査電子顕微鏡で順次倍率を上げていくと、表面像が変わっていく。分解能の異なる観察手段によって、表面の像が変わる事は階層構造の現れである。表面の階層構造には更に電子的構造も含めて考えるべきであるが、原子配列に基づく幾何学的構造の階層性をフラクタルで表現する試みがある。可能ならば肉眼で観察される表面の組織構造のレベルから、表面原子構造レベルまでをフラクタルで橋渡し出来ればよい。表面解析にフラクタルを適用した D. Avnir らは、このような試みを続けているが、まだ十分とは言えない。

近年新素材開発につれて、単結晶表面だけでなく、微粒子、多孔体、微粒子焼結体および粉末という種々の存在様式の固体が開発され、それらが特色ある性質を示す事が注目され、学問的アプローチが待たれている。このようなアプローチに一役買う事が出来るのが表面フラクタル解析であろう。本解説では表面フラクタル次元、表面フラクタル次元決定法、表面改質による表面フラクタル次元変化およびマイクロポーラスカーボンの表面フラクタルを示す。

2. 表面フラクタル次元

ユークリッド幾何学によれば自然界は1次元、2次元および3次元の整数次元の空間に分けられる。Mandelbrot¹⁾ は幾何学的実体を表現するのに非整数次元の導入が必要である事を示した。例えば図1(a)は4本の線分から成っているが、(a)図を1/3に縮尺して(a)の各線分と置き換えると(b)図が得られる。同様に(b)を1/3に縮尺して(a)の線分を換えると(c)図になる。この操作を無限に繰返していくと(d)図(コッホ曲線)が得られる。このコッホ曲線の一部を拡大すると、より大きな部分と同形である。このような性質は自己相似性と言われ、自己相似性を持つ図形が全体を $1/x$ に縮小した相似図形の x^D 個で構成されていると、 D がフラクタル次元と言われる。コッホ曲線では全体を1/3にした図形4個で構成されているので、

$$4=3^D \quad (1)$$

$$D=\log 4/\log 3=1.2618\cdots \quad (2)$$

から、コッホ曲線のフラクタル次元 $D=1.2618\cdots$ と得られる。コッホ曲線は1次元の直線ではなく、部分的に2次元平面を覆っており、上の値は物理的直観にも良く合う。線分、正方形および立方体につき考えると、各々を1/2に縮尺すると、 2^1 個、 2^2 個および 2^3 個から成っている。つまり、線分、正方形および立方体のフラクタル次元は1、2および3次元となり、ユークリッド次元とも一致する。ユークリッド次元はフラクタル次元の特別の場合である事がわかる。それでは自己相似性を持つ

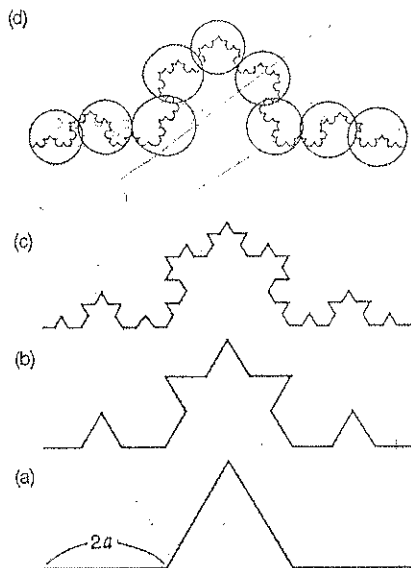


図1 コッホ曲線とコッホ曲線を円で覆う方法。

ていないとフラクタル次元が定まらないのかと言うそうではない。

図1(d)のコッホ曲線を半径 r の円で覆うとする。図1(d)の左端から右端までをコッホ曲線上に中心がある円で覆う。この時コッホ曲線は少くとも一つの円に収まるように円を次々と描くとする。このようにしてコッホ曲線を覆うに必要な円の個数を $N(r)$ とする。基準の円の大きさ(基準長さに対応するのでヤードスティックとも言われる)を変えたと $N(r)$ も変化する。 $N(r)$ と r との関係を試みよう。図1(a)の線分の長さを $2a$ とすると、図1(d)のコッホ曲線を $r=a$ の円で覆う円の個数は4個 [$N(a)=4$] であり、 $r=a/3$ では 4^2 個 [$N(a/3)=4^2$]、 $r=(a/3)^2$ では 4^3 個 [$N(a^2/3^2)=4^3$] である。 $(1/3)-\log_3 4=4$ なので、

$$N(r) \propto r^{-\log_3 4} \quad (3)$$

の関係にある。ここで $\log_3 4 = \log 4 / \log 3$ はコッホ曲線のフラクタル次元 D であるから、

$$N(r) \propto r^{-D} \quad (4)$$

が成立している。(4)式がフラクタル図形の一般的定義であり、自己相似性図形はフラクタル図形の特別の場合である。(4)式で定義されるフラクタル次元は正確に言うところ容量(フラクタル)次元と呼ばれているが、ここでは単にフラクタル次元と呼ぶことにしよう。

Avnir ら^{2,3)} は分子吸着データを固体表面のフラクタル次元決定に応用した。図1(d)の円の代わりに吸着分子を並べてみる。分子の大きさが異なると表面を覆う分子数が違ってくる。ただし分子中心を表面上に置く訳にはいかないので(4)式の近似的関係が得られる。固体表面を覆う分子数は単分子容量 m と言われ、物理吸着等温線に BET プロットを適用して決定される。従って、大きさの異なる分子吸着実験を行い、各々の m を決定すれば、

$$m \propto r^{-D_a} \quad (5)$$

の関係が成立するか否かを調べる。(5)式が成立すれ

ば、固体表面はフラクタルであると判断でき、 D_a は表面フラクタル次元と呼ばれる。ここで m は単位質量あたりの分子数の単位(例えば mmol/g)で表す。いま分子占有面積を σ とすれば、(5)式は

$$m \propto \sigma^{-D_a/2} \quad (6)$$

となる。そこで(6)式の数値関係(7)が得られる。

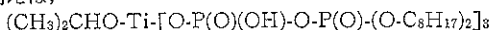
$$\log m \propto -(D_a/2) \log \sigma \quad (7)$$

つまり、 $\log m$ vs. $\log \sigma$ プロットの勾配から表面フラクタル次元 D_a が決定される。Avnir ら⁴⁾ を始めとして、(7)式の直線関係の成立は数多くの固体物質で認められており、通常 D_a は2から3の間を取る。層状構造を持ち表面が平坦とみられるグラファイト、雲母、モンモリロナイトの D_a は2に近く、比表面積の大きい細孔性のシリカ、アルミナ、活性炭の D_a は3に近い。 D_a が3に近いという事は、プローブ分子の周囲に固体表面が存在する事を示しており、多孔性状態を良く記述している。

さて(7)式を用いる時に注意する事がある。まず、明瞭なB点を持つII型吸着等温線を与える蒸気分子を選んで m を決める必要がある。多分子層吸着をしない超臨界ガスでは正確な m が得られないし、活性炭への水蒸気吸着等温線のようにB点を持たない場合も具合が悪い。更に、分子の形状はなるべく球形が良い。Fripiat ら⁵⁾ のシミュレーションによれば、平面分子や直線分子では D_a が決まらない。但し、平面分子や直線分子であっても、表面と特異的作用をせず配向性が無い場合には問題はなさそうである。分子占有面積 σ にも分子吸着から決定された値を用いるのがよい。ファンデルワールス半径と結合距離から決めた σ 値は合理的な D_a 値を与えないようである。このように(7)式は簡単なものであるが、 m と σ の両方に検討すべき問題がある。

3. 酸化物の表面改質と表面フラクタル次元変化

薄板状の α -FeOOH を空気中 400°C で加熱すると、水酸基からの脱水が起こり、薄板状 α -Fe₂O₃ が得られる。このようにして得られた α -Fe₂O₃ の表面酸素は水酸基になっている事が多い。酸化物の実表面が水酸基で覆われ⁶⁻⁸⁾、表面水酸基は酸化物の化学吸着性・電子的特性に深く関係している⁹⁻¹¹⁾。薄板状 α -Fe₂O₃ について、水とベンゼンを用いて分散嗜好性を調べてみると、 α -Fe₂O₃ は水層に分散する。チタネートは表面水酸基との反応性が高く、容易に表面を改質する性質がある¹²⁾。例えば、



というチタネートのベンゼン溶液で α -Fe₂O₃ を処理すると、親油性を持つようになる¹³⁾。シランアルコールによる表面改質¹⁴⁾より容易である。チタネート化 α -Fe₂O₃ の分散嗜好性をみると、今度はベンゼン層に分散する。水蒸気吸着性においても、チタネート化 α -Fe₂O₃ では図2に示すような著しい吸着量低下がみられる。この表面状態を、更に N₂、ベンゼン、プロパノール吸着から調べてみると、どの等温線もII型である。BET プロットから単分子容量 m を決定し、 $\log m$ vs. $\log \sigma$ 関係を見ると図3のようになる。測定点にばらつきはあるが、大まかには直線関係がみられるので、 D_a を決定してみると、もとの α -Fe₂O₃ の $D_a=1.9 \pm 0.2$ 、チタネー

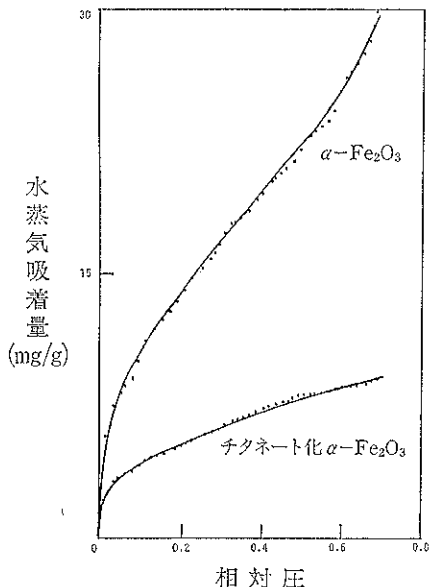


図 2 表面チタネート化に伴う $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の水蒸気吸着等温線の変化 (25°C)。

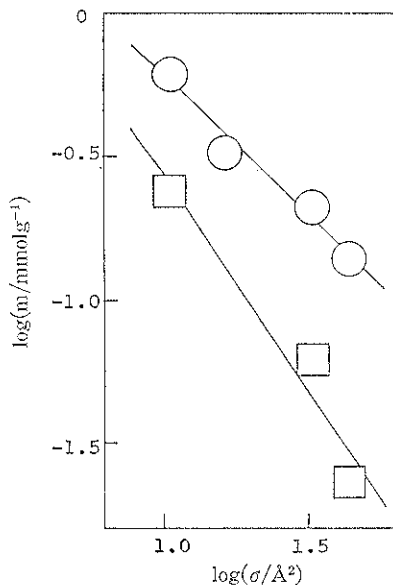


図 3 チタネート化 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のフラクタル関係。

○: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, □: チタネート化 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

ト化 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $D_a = 3.0 \pm 0.2$ である。このことはチタネートのアルキル基が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面の水配基と交換して、棒の様に立っており、ラフネスの大きい表面となっている事を想像させる。

4. マイクロポーラスカーボンの表面フラクタル

活性炭は様々な大きさの細孔を持ち、ランダムな表面を持つ代表的固体である。Avnir らによる最初の論文²⁾

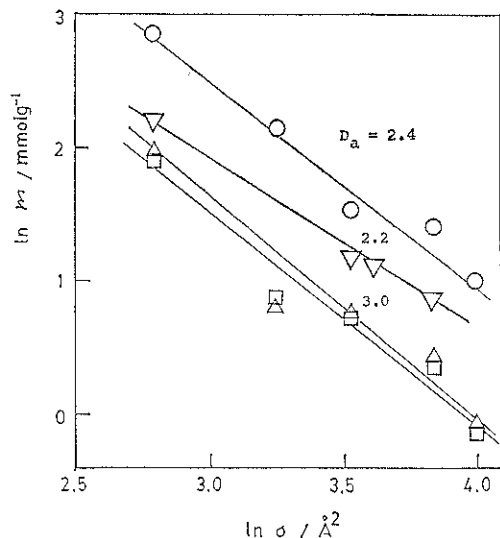


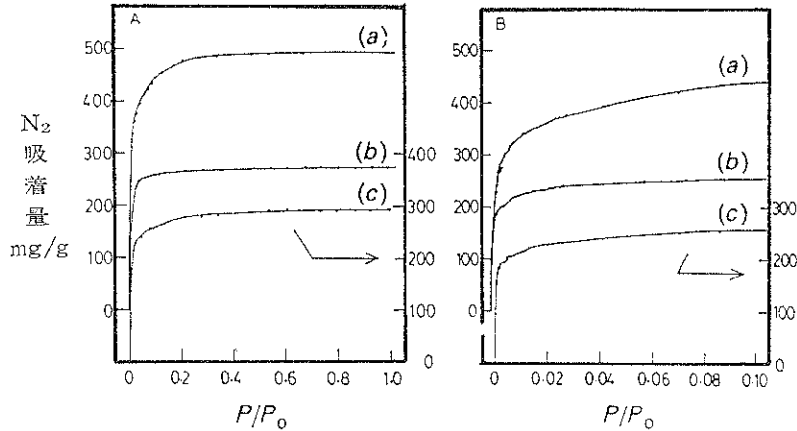
図 4 活性炭素繊維と活性炭のフラクタル関係。

○: セルロース系, △: PAN (ポリアクリロニトリル) 系, □: ピッチ系 ACF, ▽: やし殻活性炭

中にも、賦活条件の異なる活性炭の D_a があげられている。彼等の結果によれば、平坦な表面を持つグラファイトは D_a が 2.1 であるが、賦活につれて D_a が 3 に近づく。この結果は合理的なものであるが、活性炭の D_a 決定には大きな問題がある。活性炭は 20 Å 以下のマイクロポアを多数持っており、マイクロポア中への分子吸着には BET 理論が適用できないとされている。金子ら¹⁵⁾はマイクロポアへの分子吸着過程にも単分子層吸着過程が存在し、詳細な吸着等温線から単分子容量決定が出来る事を示した。これは Sing らのモデル¹⁶⁾を包含する多段マイクロポアフィリング機構に基づいている。更に少なくとも、マイクロポア中で 2 分子層以上の吸着が可能な吸着質分子をプローブ分子として用いる必要がある。以上の事を考慮して、活性炭素繊維のフラクタル解析を行ってみた¹⁷⁾。活性炭素繊維 (ACF) は約 10 Å のスリット型細孔を持ち、外表面の全表面に占める割合は 0.03 以下である。プローブ分子にはマイクロポア中に 2 層以上で入れる N_2 , ベンゼン, ノナン等を用いた。 σ には液体の密度と分子量とから算出した。マイクロポア中では分子が液体に近い状態にあるとみられているためである¹⁸⁾。図 4 に種類の異なる ACF とやし殻活性炭における $\ln m$ vs. $\ln \sigma$ 関係を示す。ピッチ系と PAN 系の ACF の D_a は 3 に近く、十分に活性化が進みマイクロポアが立体的に交錯した構造になっている事を示している。

マイクロポアへの分子吸着はマイクロポアフィリングと呼ばれ、強調された物理吸着である。このため、Avnir らに提唱された方法を形式的に適用する訳にはいかない事は先に述べた。Avnir と Jaroniec は 2 分子層マイクロポアフィリングの理論的取扱いと表面フラクタルの考えとを結合して、マイクロポアの充てん率 θ と相対圧との関係にフラクタル次元が関わってくる事を理論的に示した¹⁹⁾。

$$\theta = \kappa [\ln(P_0/P)]^{-\nu} \quad (\nu = 3 - D_{AF}) \quad (8)$$

図 5 活性炭素繊維の N_2 吸着等温線。

(a)セルロース系 (b)ピッチ系 (c)ポリアクリロニトリル系

(8)式が Avnir と Jaroniec の結論であり、古くから知られている Frenkel-Halsey-Hill 式に一致する。ここで、 D_{AJ} はマイクロポラス固体表面のフラクタル次元であり、 D_s と記号上区別してある。この理論が正しければ、一種類の分子吸着等温線の解析から D_{AJ} が求められるので、大変有用である。しかし、吸着質分子は十分小さい必要があり、Avnir と Jaroniec は N_2 分子が適していると考えている。また、マイクロポアへの単分子層吸着完了（つまり 2 分子層マイクロポアフィリング）付近をモデルに数学的取扱いをしているので、実際の適用には θ の選定が重要である。金子らは図 5 のような ACF の低相対圧領域から 100 点近い静的 N_2 吸着等温線を得ている。これに(8)式を適用し、多段マイクロポアフィリング解析からの単分子層完了付近について、 θ と D_{AJ} との関係を調べた²⁰⁾。ここで単分子層完了は $\theta = 0.8$ である。そこで最適の θ 領域を決めるために、 $\theta = 0.8$ 付近における(8)式の適用性を検討した。図 6 は(8)式から D_{AJ} を求めたものである。図 6(a)では $\theta = 0.5$ から所定の θ までの、 $\log \theta$ vs. $\log[\log(P_0/P)]$ プロットの勾配から決定した D_{AJ} である。これによると $\theta = 0.5$ からの直線性がよくなく、適用範囲を絞る必要がある。図 6(b)には $\theta = 0.8$ から $\theta = 1.0$ にかけての(8)式の適用性が示されている。単分子層吸着完了か

ら少し分子吸着が進行したあたりが(8)式の適用性良好である。このようにして D_{AJ} を決定してみると、先に述べた何種類かの分子吸着等温線の解析から得た D_s に比較的近い値となる ($D_{AJ} = 2.6$, $D_s = 2.3$)。

多孔性固体の表面フラクタル次元は X 線小角散乱の解析によっても得られる。Bale と Schmidt²¹⁾ は散乱曲線の広角側について、

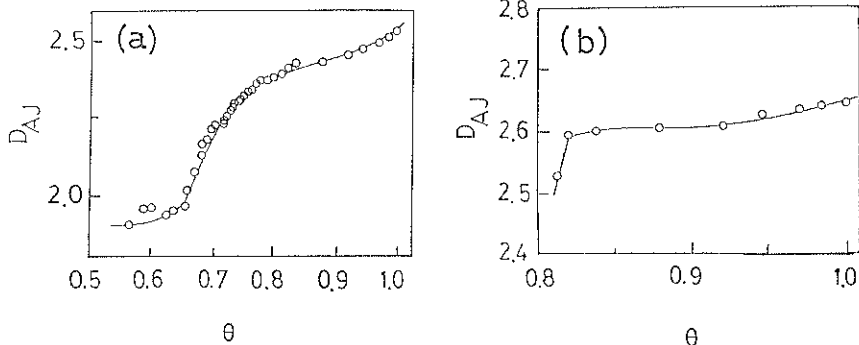
$$I(s) \propto s^{-(6-D_s)} \quad (9)$$

が成立する事を示した。 s は散乱パラメーター ($s = 4\pi \sin \theta/\lambda$) であり、 $I(s)$ は散乱強度である。この場合 $\log I$ vs. $\log s$ のプロットの勾配からフラクタル次元 D_s が求められる。上述のセルロース系 ACF について真空中の X 線小角散乱から求めた D_s は 2.5 となり、他の方法から決定した値に近い。

マイクロポラス固体の表面フラクタル解析はまだまだ解決されるべき問題を含んでいるが、表面のラフネスとマイクロポアの“高次構造化”を数量化できそうになったと言ってよいであろう。

5. 最後 に

フラクタルは表面解析だけでなく、界面化学においてもゲル形成等に応用されている。幅広い化学へのフラクタルの応用は Avnir の編集した成書⁴⁾を参照して載き

図 6 セルロース系活性炭素繊維の N_2 吸着に対する D_{AJ} と充てん率 θ との関係。

たい。最後に簡便な微粒子表面のフラクタル次元決定法について触れておきたい。Avnir らは、粒子径 R の微粒子の単分子容量 m は (10) 式の関係にある

$$m \propto R^{D_r-3} \quad (10)$$

と言う。節を用いて R の異なる試料を得、特定の分子吸着から m を決定して、 D_r を求める。この D_r をラフネスフラクタル次元と呼び、 D_a と同じような意味を持つと考えられている²²⁾。実用固体には微粒子が多いので、この方法もフラクタル次元決定に有用である。ただし私はこの方法を採用していない。(10) 式の物理的イメージが明瞭でない面があるからである。

表面フラクタル解析は勿論完全なものではない。最近始められた試みであり、各々の専門家から見ると種々の問題を含んでいよう。しかし、フラクタル解析は表面ラフネスを数値で与えると共に、実表面像をより明瞭にしたと思われる。実表面はフラクタルであると考えて、研究を開始すると新しい展開が続々と生まれるのではないだろうか。最近届いた *J. Colloid Interface Sci.* にもフラクタル表面での濡れに関する論文²³⁾が載っている。私はフラクタルの研究者ではないが、フラクタルは実在表面のキャラクター化に欠かせぬ概念と考えている。界面化学における“フラクタルの成長”に期待したい。

文 献

- 1) B. B. Mandelbrot: "The Fractal Geometry of Nature, フラクタル幾何学" 広中平祐監訳 (日経サイエンス, 1988).
- 2) P. Pfeifer and D. Avnir: *J. Chem. Phys.* **79**, 3558 (1983).
- 3) D. Avnir, D. Farin and P. Pfeifer: *J. Chem. Phys.* **79**, 3566 (1983).
- 4) D. Avnir and D. Farin: "The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry" D. Avnir ed. (John Wiley & Sons, New York, 1989) chap. 4.
- 5) J. J. Fripiat, L. Gatineau and H. Van Damme: *Langmuir*, **2**, 562 (1986).
- 6) H. P. Boehm: *Adv. Catal.* **16**, 179 (1966).
- 7) V. F. Kiselev and O. V. Krylov: "Adsorption Processes on Semiconductor and Dielectric Surfaces I" (Elsevier, Amsterdam, 1985) chap 3.
- 8) E. McCafferty and A. C. Zettlemoyer: *Dis. Faraday Soc.* **1971**, 239 (1971).
- 9) T. Morimoto, Y. Yokota and S. Kittaka: *J. Phys. Chem.* **82**, 1966 (1978).
- 10) K. Kaneko, M. Serizawa, T. Ishikawa and K. Inouye: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 1764 (1974).
- 11) T. Sakata and T. Kawai: 表面 **17**, 618 (1979).
- 12) 土屋栄吾, 岩月 誠: 色材 **59**, 657 (1986).
- 13) T. Hotta, S. Ozeki, T. Suzuki and K. Kaneko: *Langmuir* 投稿中.
- 14) F. T. Micale, D. Kiernan and A. C. Zettlemoyer: *J. Colloid Interface Sci.* **105**, 570 (1985).
- 15) K. Kakei, S. Ozeki, T. Suzuki and K. Kaneko: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 371 (1990).
- 16) P. Atkinson, A. I. McLeod and K. S. W. Sing: *J. Chim. Phys.* **81**, 791 (1981).
- 17) K. Kaneko: *Langmuir* **7**, 109 (1991).
- 18) M. Jaroniec and R. Madey: "Physical Adsorption on Heterogeneous Solids" (Elsevier, Amsterdam, 1988) chap. 8.
- 19) D. Avnir and M. Jaroniec: *Langmuir* **5**, 1431 (1989).
- 20) K. Kaneko, M. Sato, T. Suzuki, Y. Fujiwara, K. Nishikawa and M. Jaroniec: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 179 (1991).
- 21) H. D. Bale and P. W. Schmidt: *Phys. Rev. Lett.* **53**, 596 (1984).
- 22) D. Farin and D. Avnir: "Characterization of Porous Solids", K. K. Unger eds. (Elsevier, Amsterdam, 1988) p. 421.
- 23) R. D. Hazlett: *J. Colloid Interface Sci.* **137**, 527 (1990).