

# 原子間力顕微鏡 (AFM) による 関白カオリンの粒子形態観察

山 口 一 裕

岡山理科大学理学部基礎理学科

(1998年10月5日 受理)

## 緒 言

粉体の粒度を測定する方法は、粉体原料を使用するセラミックス分野では重要であり、そのため極めて多くの方法が開発されている<sup>1,5)</sup>。種々の方法の中で顕微鏡法(影像処理法)は古くから利用されている方法である。この方法は測定している粒子の形態や粒子の集合状態を直接観察できることが特徴であり、測定できる粒径の範囲も、光学顕微鏡を用いると mm ~  $\mu\text{m}$  オーダーまで、さらに電子顕微鏡では、 $\mu\text{m}$ ~nm オーダーまでの測定ができる。しかし、顕微鏡法が投影法であるため、2次元画像データしか得られないこと、多数の粒子を測定するためには多くの時間が必要であることなど問題がある。特に、粉体粒子の特性を明確にするためには、3次元測定が必要であるが、多軸投影図形解析法や2次X線量測定などいろいろ試みられているが、まだ実用の段階ではない<sup>3)</sup>。

さまざまな材料の表面微細組織をナノスケールで観察できる顕微鏡に原子間力顕微鏡 (AFM) がある。AFM は、走査型トンネル顕微鏡 (STM) と違い絶縁体の試料でも観察でき、原子分解能を有しているので、珪酸塩鉱物の表面微細組織の観察に有効であると考えられ、種々の鉱物について主に表面微細組織や原子構造について研究されてきた。しかし、粘土鉱物等の微粒子の形態観察にはあまり用いられていない。AFM は、高さ方向の分解能にも優れているので、微細な粒子である粘土鉱物の粒子形態の3次元データが得られると考えられる。粘土鉱物の粒子形態、大きさ、粒子の集合状態などの微細組織の観察は、粘土鉱物の産状や成因の解明に役立つと考えられ、粘土鉱物研究にとって重要である<sup>6)</sup>。そこで本研究では、原子間力顕微鏡を用いて関白カオリン中の粒子形態の観察を行い、粒径と正確な厚さを測定するとともに、3次元データからパーソナルコンピュータにより3次元画像化された粒子形態について検討を行なった。

## 実 験

実験に使用した試料は、栃木県関白鉱山産の関白カオリン (日本粘土学会参考試料: JCSS-1101) を使用した。粉末X線回折の結果、カオリナイトが主成分で不純物として微量の石英が含まれていた。関白カオリンの走査型顕微鏡写真を図1に示す。輪郭のはつき

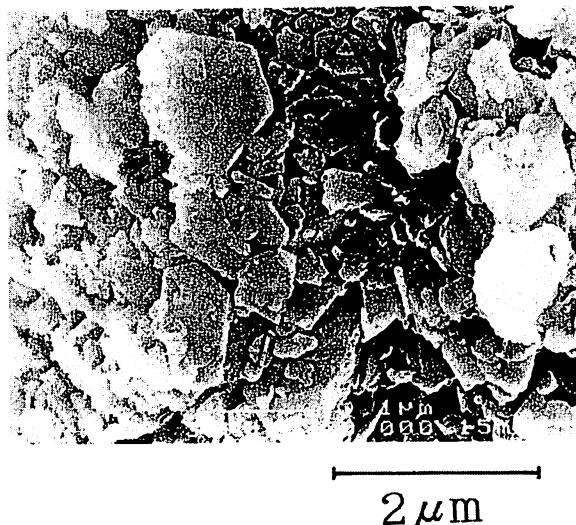


図1 関白カオリンの SEM 写真

りしたきれいな六角形の結晶外形をしていることが分かる。結晶の大きさは、種々のものが見られる。

AFM 観察の試料台として、原子レベルの広い平面がえられる白雲母のへき開面を使用した。塊状の関白カオリン試料をタングステン乳鉢中で軽く粉碎し、超音波分散装置を用いて10分間超音波分散を施し、蒸留水中に分散させた。カオリン鉱物粒子を分散させるために効果があると思われる分散剤は、粒子表面に付着して、AFM 観察において粒子表面の性質を変化させる恐れがあるので使用しなかった。

分散溶液を4時間放置後、上澄みの溶液をスポイドで採取し、白雲母基盤上に滴下した。白雲母へき開面上では液滴の凝集が見られず、ほぼ均一に分散乾燥できる。乾燥は、室内で自然乾燥した後、デシケーター内で12時間以上放置、乾燥させた。

AFM 装置は Digital instrument 社製 nanoscope II Atomic force microscope を使用し、観察は、すべて大気中（相対湿度60%）で行なった。画像処理は NanoScope II に付属している NanoScope II Ver. 5.5, 5 LIHT. 2 のソフトウェアを用いた。

## 結果と考察

関白カオリンの AFM 像を図2に示す。走査範囲は12000nm である。輪郭のはっきりした六角板状の外形をしたカオリナイト結晶が見られ、その大きさも種々のものが見られる。SEM 観察と同様の観察結果が得られた。SEM では、エッジ効果のため微少な凹凸の観察は困難であり、高さ方向（Z方向）の解像度は低い。それに対して AFM ではZ方向の解像度が高いので粒子の大きさとともに高さ方向の正確な測定も可能である。AFM 像では、画像の明暗で高低差が表現されている。カオリナイト結晶の部分は明るく表現され、

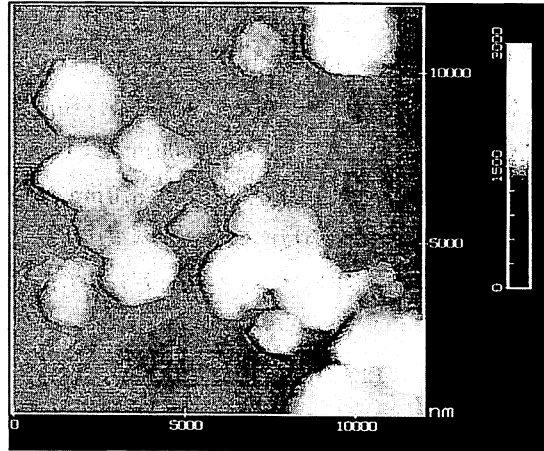


図2 関白カオリンの AFM 像

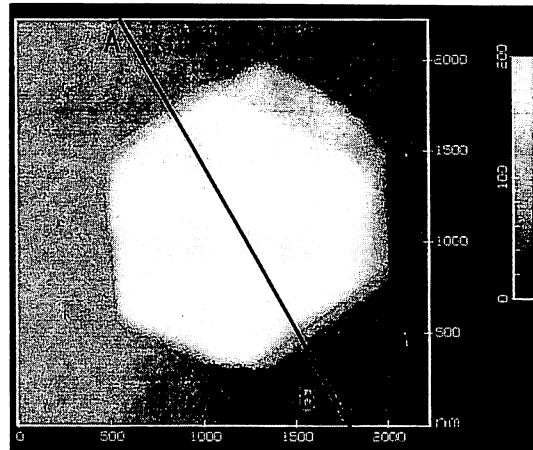


図3 カオリナイト結晶の AFM 像

白雲母は暗く表現されている。白雲母の基盤上にカオリナイト結晶が分散していることが分かる。

粒子の輪郭がきれいな六角形をしたカオリナイト結晶を AFM 観察した結果を図3に示す。粒径の表し方は、粒子の形によって種々な方法で定義されている<sup>7)</sup>。本実験では、観察した粒子がきれいな正六角形に近い形を成すカオリナイト結晶であるので、カオリナイト結晶の相対する頂点間距離をカオリナイト結晶の粒径とした。このカオリナイト結晶の粒径は1505 nm である。カオリナイト結晶の形態は、3次元デジタルデータとしてコンピュータに入力されるため、画像の任意断面形状測定が可能で、断面の任意の2点間の水平距離・垂直距離を測定することができる。図3のA-B線上で切った断面図を図4に示す。粒子の厚みは197 nm ある。このように、AFM 観察では、粒子の粒径とともに正確な厚みも測定できる。六角形をした重なり合っていない結晶を選び、AFM 観察を行ない、粒径

と厚みを測定した。その結果を図5に示す。結晶の粒径は360 nm～3570 nm の広い範囲に分布している。また、結晶の厚みは40 nm～410 nm と粒径と同様に広い範囲に分布している。結晶の粒径が大きくなると、厚みが増す傾向が見られる。結晶の粒径が1500 nm 以上になると急激に厚みが大きくなり、粒径の大きさが2000 nm 以上になると厚みは350～400 nm でほぼ一定になる。また、観察した範囲では粒径が3570 nm を超えるような粒子は観察されなかった。本試料のカオリナイトの粒度分布は、井上によってレーザー回折散乱法と遠心沈降光透過法により測定され、平均粒径として、それぞれ4990 nm と5250 nm の値

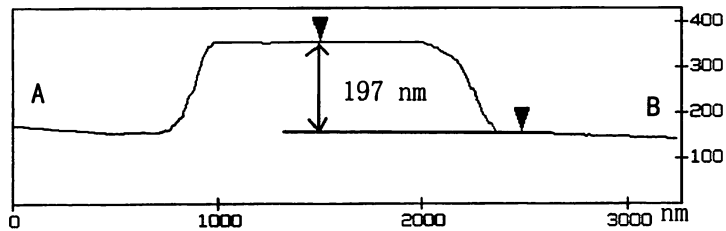


図4 カオリナイト結晶の断面図

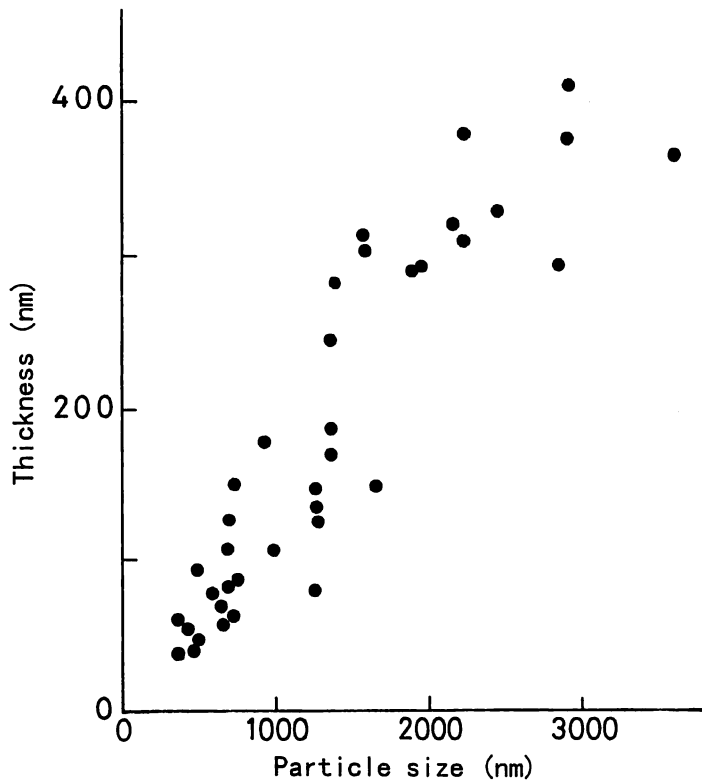


図5 カオリナイト結晶の粒子径と厚みの関係

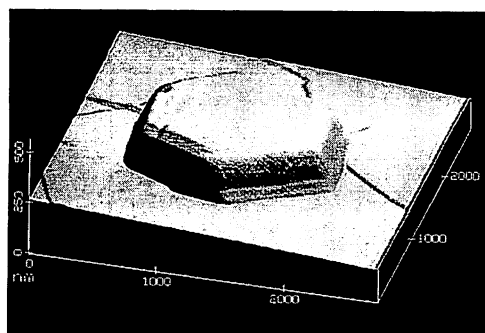


図6 カオリナイト結晶の AFM 像  
図3の AFM 像の3次元表示



図7 カオリナイト結晶の AFM 像 (3次元表示)

が得られている<sup>8)</sup>。一般に粒度分布は、測定方法が異なれば得られた粒径は全く異なった物理的意味を持っているといわれ、その結果は一致しない<sup>9)</sup>。本実験で得られたカオリナイトの粒径は、六角板状の外形を示している結晶を中心に測定したもので、レーザー回折散乱法と遠心沈降光透過法により測定され粒径値との相違は、複数のカオリナイト結晶が凝集した2次粒子の存在を示唆しているものと思われる。AFM 観察においても、いくつかのカオリナイト結晶が凝集していると思われる粒子が観察されている。

図3のカオリナイト結晶の3次元データを元に、画像処理により3次元画像化した結果を図6に示す。カオリナイト結晶粒子が白雲母上に乗っている様子が立体的に表現される。また、視点と光源の方向を自由に変えることが可能で、粒子表面の微細な組織の特徴をより詳細に観察ができる。図7に後方より光をあてて観察した別のカオリナイト結晶のAFM 3次元画像を示す。結晶表面に結晶成長パターンに似た微細な組織が観察できる。また、結晶の表面に小さい粒子の付着がみられる。粘土鉱物の結晶表面の微細組織や結晶成長パターンは、レプリカ法やデコレーション法により観察されている<sup>10,11)</sup>。しかし、これらの方法は複雑な試料調整が必要である。それに対してAFMでは簡単な試料調整で、結晶表面の微細組織を観察することが可能である。

以上のように、AFM 観察は、カオリナイト結晶の3次元形態の特徴を明らかにできることが分かった。また、得られた3次元データをパーソナルコンピュータに取り込んで画像解析することにより、3次元的な粒度分布測定への応用が可能になるとと思われる。

## 謝 辞

本研究を行なうにあたり種々の有益なご指導を賜りました本学理学部基礎理学科柿谷悟教授、三宅 寛教授ならびに有益なご助言を頂いた坂本尚史教授にお礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) 角田光雄：粘土ハンドブック 第二版 技報堂出版, 485-495 (1987).
- 2) 陶山容子：セラミックス, **22**, 8-14 (1987).
- 3) 神保元二：セラミックス, **25**, 1180-1183 (1990).
- 4) 神保元二：セラミックス, **26**, 52-53 (1991).
- 5) 神保元二：セラミックス, **26**, 156-163 (1991).
- 6) 須藤俊夫他編：粘土鉱物の電子顕微鏡写真図譜 講談社サイエンティフィック, 33-36 (1980).
- 7) 山口賢治：セラミックス, **19**, 962-968 (1984).
- 8) 井上厚行：粘土科学, **34**, 108-111 (1994).
- 9) Nayland G. Stanly-wood : *Analyst*, **104**, 97-105 (1979).
- 10) 須藤俊夫他編：粘土鉱物の電子顕微鏡写真図譜 講談社サイエンティフィック, 39-74 (1980).
- 11) 神山宣彦他：粘土ハンドブック第二版 技報堂出版, 427-428 (1987).

## Imaging of Fine Particles of Kanpaku Kaolin by Atomic Force Microscope

Kazuhiro YAMAGUCHI  
*Department of Applied Science,*  
*Faculty of Science*  
*Okayama University of Science,*  
*Ridai-cho 1-1, Okayama 700-0005, Japan*  
(Received October 5, 1998)

The fine particles of kanpaku kaolin were investigated by means of AFM. The particle size of the kaolinite crystal was measured by AFM. In addition, an accurate thickness of the kaolinite crystal were able to be measured from the AFM image. The kaolinite crystal was imaged as a hexagon. The particle size was in the range of 360 to 3570 nm, with a thickness of 40 to 410 nm. It was found that AFM has given accurate three-dimensional data for the fine kaolinite crystal. This result shows that AFM measurement can be applied to three dimensional size measurement of fine particles.