

フラクタル構造を持つ多孔質シリカのキャラクタリゼーション

松嶋 景一郎, 佐々木 雄真, 浦 晴雄, 内山 智幸, 眞山 博幸*, 小野 祐輔**
István Furó***, Alexander I. Sagidullin***, 池田 弘****, 辻井 薫**

Characterization and Structural Investigation of Fractal Porous-silica Over an Extremely Wide Scale Range of Pore Size

Keiichiro MATSUSHIMA, Takema SASAKI, Haruo URA, Tomoyuki UCHIYAMA
Hiroyuki MAYAMA*, Yusuke ONO**, István Furó***, Alexander I. Sagidullin***
Hiroshi IKEDA****, Kaoru TSUJII**

抄 録

アルキルケテンダイマーをテンプレート粒子として用い、オルトケイ酸テトラメチルのゾル-ゲル反応を利用して、フラクタル構造を持つ多孔質シリカ材を製造した。また、細孔構造のキャラクタリゼーションを目的として、1 nm~100mmの広範囲にわたる細孔を対象に、水銀圧入法、¹H NMRクライオポロメトリー、窒素ガス吸着法を用いて細孔分布、空隙率及び比表面積を測定した。さらに、SEM画像を用いて、シリカ材断面のフラクタル次元を解析した。これらの結果から、シリカ材が細孔径100nm~10mmの広い範囲で、メンガースポンジと同様のフラクタル階層構造を有していることがわかった。

キーワード：フラクタル、細孔分布、比表面積、階層多孔構造

Abstract

We have succeeded in creating Menger sponge-like fractal body, i.e., porous-silica samples with Menger sponge-like fractal geometries, by a novel template method utilizing template particles of alkylketene dimer and a sol-gel synthesis of tetramethyl orthosilicate. We report here the first experimental results on characterization and structural investigations of the fractal porous-silica samples prepared with various conditions such as calcination temperature and packing condition of the template particles. In order to characterize the fractal porous-silica samples, pore volume distribution, porosity and specific surface area were measured over an extremely wide scale from 1 nm to 100 mm by means of mercury porosimetry, ¹H NMR cryoporometry, and nitrogen gas adsorption experiments together with direct evaluations of cross-sectional fractal dimension. We have found that the pore volume distribution and specific surface area of the fractal porous-silica samples can be discussed in terms of different fractal porous structures at different scale regions.

KEY-WORDS : Fractal, Pore size distribution, Specific surface area, Hierarchical porous structure

1. はじめに

リアス式海岸や雲など自然界にある複雑な形状をしたもの
のなかには、一部分に注目し尺度を段階的に変えて見てみる

と、全体とよく似た形が繰り返し現れるものがある。こうした形状の規則性、相似性を表す概念がフラクタルである^{1,2)}。また、この相似性を数値化したものがフラクタル次元であり、ある図形が自分自身の1/nの大きさの図形m個で構成されて

* 旭川医科大学, * Asahikawa Medical University, ** 北海道大学, ** Hokkaido University

*** スウェーデン王立工科大学, *** Royal Institute of Technology, **** 九州大学, **** Kyushu University

事業名：経常研究

課題名：フラクタル構造を持つ多孔質材料に関する研究

いるとき、フラクタル次元 D は次式で表される。

$$D = -\log m / \log(1/n) \quad (1)$$

図1は完全自己相似形のフラクタルの例であるが、フラクタル次元 D は、それぞれ(a)コッホ曲線が $D = -\log 4 / \log(1/3) = 1.26$ 、(b)シェルピンスキーのガスケットは $D = -\log 3 / \log(1/2) = 1.59$ 、(c)メンガーのスポンジは $D = -\log 20 / \log(1/3) = 2.73$ となる。

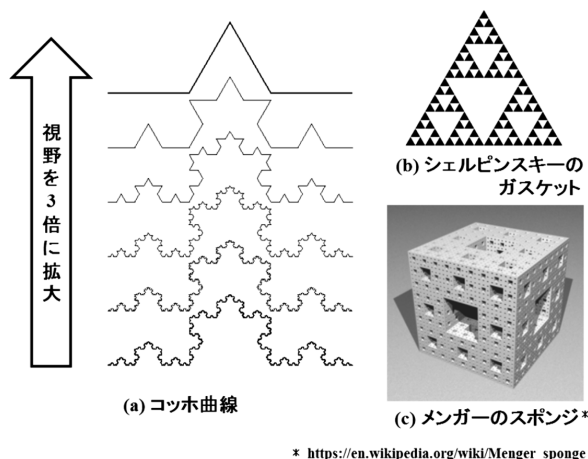


図1 完全自己相似形のフラクタル

フラクタルの考え方は、我々が通常使っている整数次元にも適用できる。例えば直線（1次元）の場合、長さを2等分したとき、もとの直線は2個で構成されるため $D = -\log 2 / \log(1/2) = 1$ である。同様に、正方形（2次元：平面）は2分の1サイズを用いると4個でもとの大きさになるので、 $D = -\log 4 / \log(1/2) = 2$ 、立方体、すなわち3次元も2分の1サイズをもとにすると $D = -\log 8 / \log(1/2) = 3$ ということになる。これまで図形を用いてフラクタルの概念を説明してきたが、フラクタルはこのような形だけでなく、1/fノイズ、DNAの塩基配列、臨界現象、バクテリアのコロニー形成や市町村の人口分布といった様々な現象を表すことが可能である³⁻⁷⁾。

一方、表面をフラクタル構造にすることにより超撥水性や超撥油性を発現させることができるなど、フラクタルの概念が材料設計において有効であることがわかってきた⁸⁻¹⁵⁾。例えば、アルキルケテンダイマー（AKD）とトリグリセリドのワックスは、固化する際に表面がフラクタル構造をとることで面積が増大し、超撥水性を示すようになる^{8-10, 12-14)}。また、空隙をメンガーのスポンジのような階層構造にすることで、電磁波を閉じ込めることが可能な材料が開発されている¹⁶⁾。

共同研究者である眞山のグループは、細孔のテンプレートとしてAKD粒子を用い、メンガーのスポンジと同様のフラクタル階層構造を持つ多孔質シリカ材の製造法を開発した¹⁷⁾。

この製法は、①AKD粒子をベッセルに投入し、圧力をかけ適正な圧縮比 (r_c) で充填し、②オルトケイ酸テトラメチル (TMOS) のゾル-ゲル反応を用いて粒子間空隙にシリカ材の骨格を形成させ、③適切な焼成温度でAKD粒子を焼失させることで多孔質シリカ材が得られる（詳細は2章で後述）。得られたシリカ材の細孔は50nm~30 μ mの範囲で分布し、かつフラクタル構造を有していた。さらに、多孔質シリカ材の断面フラクタル次元 D_{CS} 及び空隙率を解析し、メンガースポンジをもとに立体構築をモデル化して評価した結果、シリカ材のフラクタル構造が粒子の充填条件に依存し、そのフラクタル次元 D は2.73（メンガースポンジ、圧縮比： $r_c=1$ ）から2.5（メンガースポンジの変形モデル、圧縮比： $r_c=3$ ）まで変化することがわかった。すなわち、テンプレート粒子の充填条件によりフラクタル構造を制御することが可能になった。さらに、超小角中性子散乱、小角中性子散乱及び小角X線散乱により、1nmから100 μ mの広範囲にわたって細孔構造を評価し、シリカ材の立体フラクタル次元 D を解析した¹⁸⁾。細孔径100nm~1 μ mの範囲で得られた D の値は、前述の立体構造をモデル化して求めた結果と近い値を示した。

機能性多孔質材料を開発する上で、細孔及び表面積のキャラクター化は極めて重要である。上述のように、 r_c の増加により材料のフラクタル次元 D が減少することから、 r_c によって細孔径及び分布、表面積が変化していると考えられる。また、シリカ骨格を形成するゾル-ゲル反応において、焼成温度 T_{cal} は、特に微小な細孔に大きな影響をおよぼすことが予想される。そこで、本研究では、 r_c 及び T_{cal} を変化させフラクタル多孔質シリカ材を調製し、水銀圧入法、NMRクライオポロメトリー¹⁹⁻²²⁾、窒素ガス吸着法、及び走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて行って1nmから100 μ mの広範囲にわたる細孔のキャラクター化を行い、フラクタル構造と r_c 、 T_{cal} との相関関係を示した。

2. 実験

2.1 フラクタル多孔質材の製造

前述の既往の報告で構築した方法に則ってフラクタル多孔質材を調製した¹⁷⁾。①あらかじめn-ヘキサン（和光純薬工業㈱）を用いて再結晶・精製しておいたアルキルケテンダイマー（AKD、荒川化学工業㈱）を、5wt%でn-ヘキサンの再溶解させ原料AKD溶液を調製した。②AKD溶液を窒素ガス（ガス流量：3 L/min）を用いて噴霧・微粒化し、AKDを含有した微小液滴を作製した。③液滴を室温で数日放置しn-ヘキサンを蒸発させた。このとき、図2に示すように表面にフラクタル構造を形成しながらAKD粒子が析出した。④フラクタル表面を持つAKD粒子をベッセルに投入し、圧縮比 $r_c=1, 2, 3$ の条件で加圧充填した。ここで、 $r_c=1$ は加圧無し、 $r_c=2, 3$ は体積比が $1/r_c$ となるように加圧充填したことを示

す。⑤オルトケイ酸テトラメチル (TMOS, 信越化学工業(株)) 溶液を超純水とメタノールを用いて、モル比でTMOS : 超純水 : メタノール = 1 : 4 : 5 (pH = 6.86) になるよう調製した。⑥TMOS 溶液をベッセル内のAKD粒子間空隙に充填し、ゾル-ゲル反応 (室温, 3日間) を進行させた。⑦温度 $T_{\text{cal}} = 500^{\circ}\text{C}$ ($r_c = 1$), 650°C ($r_c = 1, 2, 3$), 700°C ($r_c = 1, 2, 3$), 800°C ($r_c = 1, 2, 3$), 900°C ($r_c = 1, 2, 3$) の条件で2時間焼成し, AKD テンプレート粒子を焼失除去した。

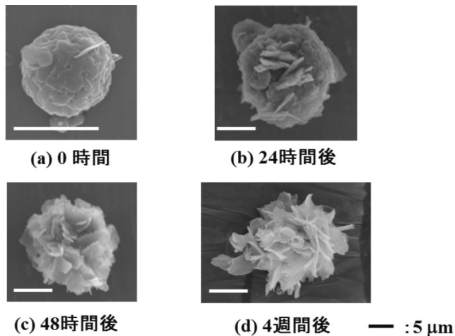


図2 アルキルケテンダイマー表面の経時変化 (Bloomingによるフラクタルの形成)

以上の操作により, AKD粒子のフラクタル構造が転写された細孔を有する多孔質シリカ材が得られた。

2.2 フラクタル次元解析

断面フラクタル次元 D_{CS} は, SEMによる観察及び画像解析により求めた。多孔質シリカ材を粉碎して得られた数ミリ程度の大きさの試料について, 集束イオンビーム (FIB : Hitachi-2100) により明瞭な断面を切り出し, SEM観察用のサンプルとした。画像処理により断面のSEM画像を2値化し, この画像を用いてbox-counting法により断面フラクタル次元 D_{CS} を求めた。

2.3 細孔分布, 空隙率及び比表面積の測定

多孔質シリカ材の細孔分布は, 異なる細孔径範囲に適した3つの手法, すなわち水銀圧入法 (細孔径 : 4 nm ~ 1 mm), ^1H NMRクライオポロメトリー (細孔径 : 3 nm ~ 1 μm), 及び窒素ガス吸着法 (細孔径 : 1 nm ~ 100nm) を用いて測定した。また, 空隙率は水銀圧入法より, 比表面積は窒素ガス吸着法より算出した。

2.3.1 水銀圧入法

水銀圧入法による細孔分布及び空隙率の測定は水銀ポシメーター (Pascal 140, 440, CE Instruments社) を用いて行った。数mmまで粉碎した多孔質シリカ材をディラトメーターに投入し真空下で脱気した後, 水銀を200MPaまで圧入した。水銀圧入法において, 外部から加える圧力 P と細孔

径 r の関係は(2)式で表される²³⁾。

$$r = -4\gamma \cos \theta / P \quad (2)$$

γ は水銀の表面張力で $\gamma = 484\text{mN m}^{-1}$, θ は水銀とシリカの接触角で $\theta = 140^{\circ}$ である。なお, 図7 (a) に原理の概念図を示した。また, 細孔はシリンダー型と仮定した。

2.3.2 ^1H NMRクライオポロメトリー

物質は微小な細孔に取り込まれると, 融点が降下する。 ^1H NMRクライオポロメトリーはこの現象を利用して細孔分布を測定する。融点降下温度 ΔT_m と細孔径の関係は(3)式で表される²⁰⁾。

$$\Delta T_m = \frac{2v\gamma_{sl}T_m^0}{\Delta H} \cdot \frac{1}{r} \quad (3)$$

ここで ΔT_m は $T_m - T_m^0$ であり, T_m^0 はバルク, T_m は細孔内での融点である。 r は球状孔の細孔径, v は物質のモル体積, γ_{sl} は固体と液体との界面エネルギー, ΔH は融解潜熱であり, プロブ液として測定に使用したオクタメチルシクロトキシロキサソ (OMCTS) においては, $v\gamma_{sl}T_m^0/\Delta H = 56.5\text{K}\cdot\text{m}$ となる ($v = 279.8 \times 10^{-3}\text{mol}^{-1}$, $\gamma_{sl} = 13.7\text{mJ m}^{-2}$, $T_m^0 = 290.4\text{K}$, $\Delta H = 19.7 \times 10^3\text{mol}^{-1}$)²¹⁾。固体と液体では緩和時間 T_2 が大きく異なるため, T_m を測定することができる。また, 細孔容積はNMRのシグナル強度から求められる。以上より, 温度を変えて ^1H NMRを測定することで積算細孔分布を測定することができる。

圧縮比 $r_c = 1$, 焼成温度 $T_{\text{cal}} = 650^{\circ}\text{C}$ で調製した多孔質シリカ材を数mmサイズまで粉碎し, 5 mmのNMR サンプルチューブに充填した。充填した試料を125 $^{\circ}\text{C}$ で15 h加熱した後, 室温で真空脱気した。この段階で測定した試料重量は15.0 mgであった。OMCTSを69.1mgチューブに投入し, 90 $^{\circ}$, 4.8 sパルス長の条件で ^1H NMRクライオポロメトリーを測定した (DMX500, Bruker社)。試料を160Kまで冷却後, $\pm 0.1\text{K}$ の精度, 最大昇温速度0.5K min^{-1} で段階的に昇温し, 所定の温度になってから5分以上経過後にNMRを測定した。液体NMRのシグナル強度は, 180 $^{\circ}$ パルスを5.36ms間照射しCar-Purcell-Meiboom-Gill spin-echo-train filterにより測定した。得られるパルスシーケンスでは固体のシグナルがキャンセルされるため, 液体NMR強度の温度依存性を検出することができる。ある T_m におけるシグナル強度は, (3)式を用いて得られる細孔径以下の全細孔容積と相関する。すなわち, 液体NMRシグナル強度の温度依存性を測定することで, 積算細孔分布を求めることができる。

2.3.3 窒素ガス吸着法

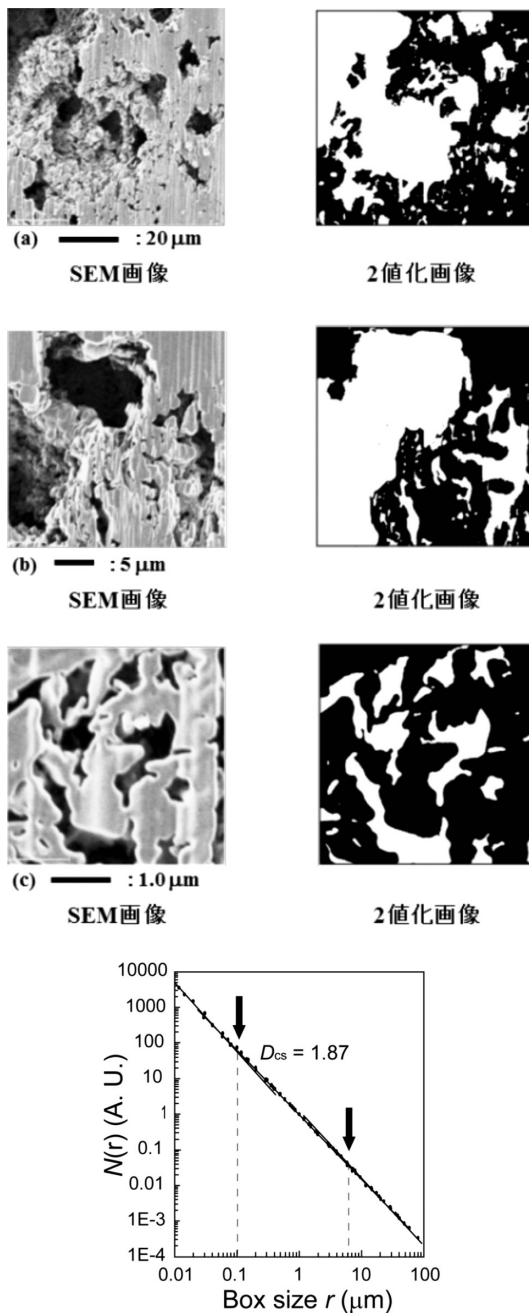
窒素ガス吸着法 (Autosorb 6AG, ユアサ アイオニクス(株)) による細孔分布及び比表面積は、数mmまで粉砕し真空下で120°C、2 h脱気処理した多孔質シリカ材に対し、-196°Cで窒素ガスを吸着させ得られた吸着等温線より求めた。比表面積はB.E.T. 式、細孔分布はDollimore-Heal (DH) 法²⁴⁾より算出した。

3. 実験結果

圧縮比 $r_c = 1$ 、焼成温度 $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ で調製したフラクタル多孔質シリカ材の断面SEM画像及び2値化画像の例を図3(a)–(c)に示す。断面には大きさ、及び形の異なる細孔が分布しており、倍率を変えた観察で同様の分布パターン、すなわち細孔の自己相似性が確認できた。また、図3(a)、(b)にて観察される細孔はテンプレートAKD粒子そのものの大きさ由来し、高倍率のSEM画像で見られた長く薄い細孔は、粒子表面のりん片状の結晶に起因すると考えられた。

2値化画像を用いてbox-counting法により求めた断面フラクタル次元の解析結果を図3(d)に示す。box-counting法において、 $N(r) \propto r^{-D_{CS}}$ (D_{CS} : 断面フラクタル次元, r : ボックスの一辺の長さ, $N(r)$: シリカが含まれるボックスの数) の関係にあるとき、フラクタルが成立する。矢印で示した100nm及び6 μm に変曲点がみられたが、その間の範囲では $D_{CS} = 1.87$ であった。変曲点、すなわち境界値である100nm及び6 μm は、それぞれAKD粒子表面のりん片の厚さ、粒子の最大径と一致する値であり、シリカ多孔質材の細孔構造がテンプレート粒子に由来していることが明確となった。一方、100nmより小さい細孔径、及び6 μm より大きい細孔径の範囲では、断面フラクタル次元 D_{CS} が2.0であった。

圧縮比 r_c を2, 3と変化させ、焼成温度 $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ で調製したフラクタル多孔質シリカ材の断面SEM画像と断面フラクタル次元解析の結果を、それぞれ図4, 5に示す。圧縮比 $r_c = 1$ と比較し、明らかに小さな細孔が観察された。また、 $r_c = 2, 3$ の断面フラクタル次元は、それぞれ $D_{CS} = 1.87, 1.84$ であった。



(d) Box-counting法による解析結果

図3 圧縮比1・焼成温度650°Cで調製したフラクタル多孔質シリカの断面構造解析

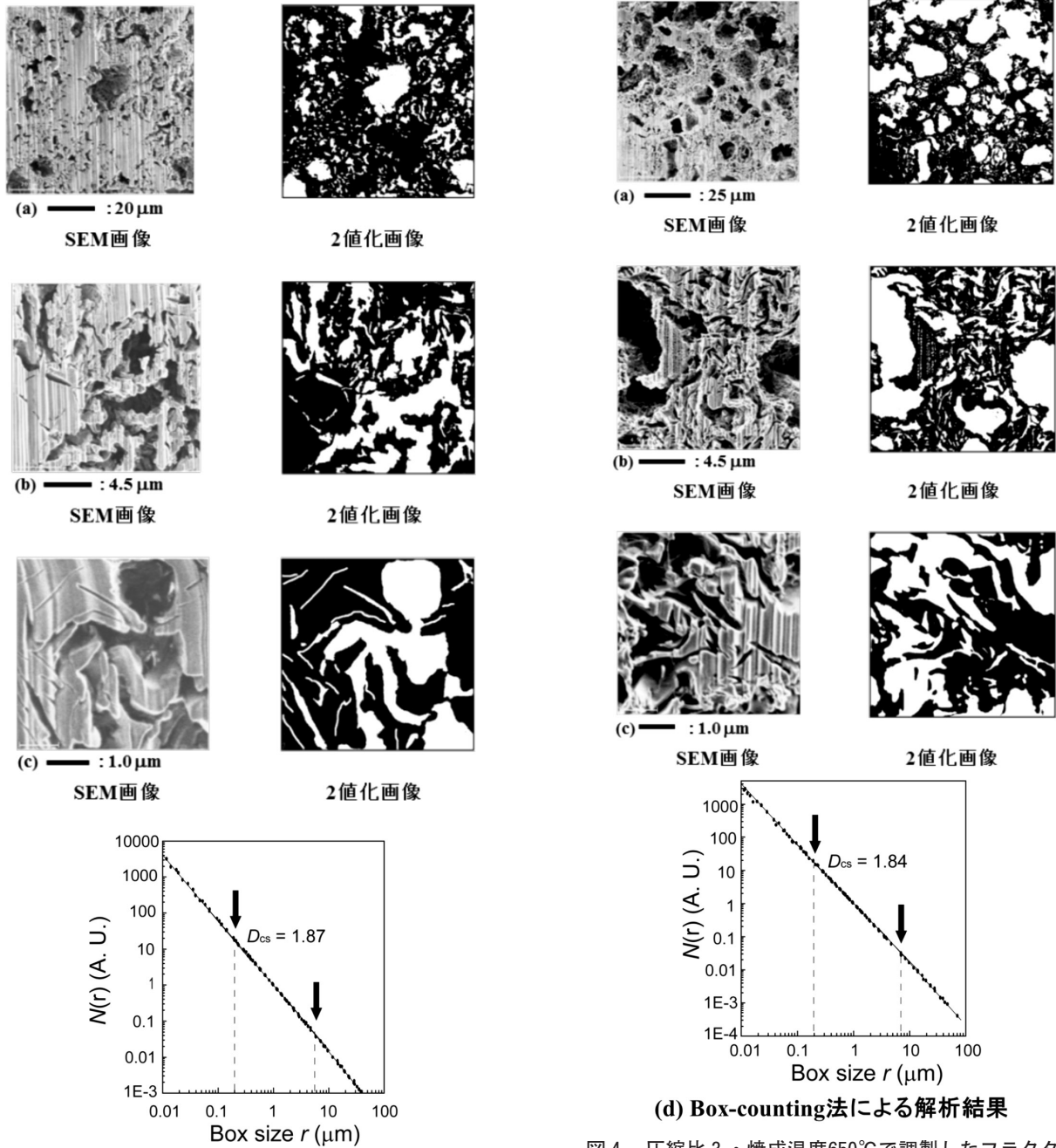


図4 圧縮比2・焼成温度650°Cで調製したフラクタル多孔質シリカの断面構造解析

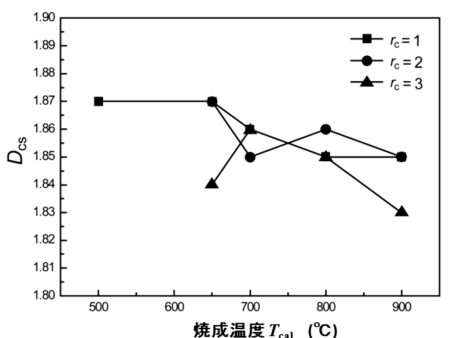
図4 圧縮比3・焼成温度650°Cで調製したフラクタル多孔質シリカの断面構造解析

断面フラクタル次元 D_{CS} と、圧縮比 r_c 及び焼成温度 T_{cal} の関係を図6 (a) に示す。以前の報告と異なり、 T_{cal} が一定の条件下において、 D_{CS} の r_c 依存性が明確には見られなかった。一方、 D_{CS} は T_{cal} の増加に伴い減少する傾向が見られた。焼成温度 T_{cal} と、境界の上限値 L 及び下限値 l の関係を図6 (b) に示す。これまでの研究と同様に L と l の r_c に対する依存性は確認できたが、 T_{cal} に対しては傾向が見られなかった。このことについては、多孔質シリカ材の構造解析で述べる。

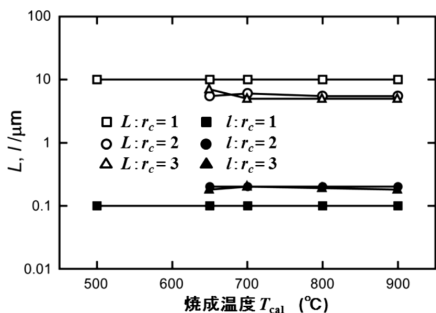
焼成温度 $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ で調製したフラクタル多孔質シリカ材 ($r_c = 1, 2, 3$) 及び、比較のためテンプレートAKD粒子

を用いずに調製したシリカ材 ($r_c = 1$) について、水銀圧入法より求めた細孔分布と積算細孔容積を図7に示す。図7(a) - (c) に示したように、フラクタル多孔質シリカ材は10 nmから10 μm までの広い範囲にわたる細孔を有していた。圧縮比 $r_c = 2, 3$ の細孔分布は、10nm~1 μm の範囲では $r_c = 1$ と一致した。一方で、より大きな細孔範囲では分布が異なり、最大細孔径は、 r_c の増加に伴い5 mmから200 μm まで増大した。この原因は圧縮時のテンプレートAKD粒子の崩壊によるものと考えられた。

積算細孔容積は、 r_c の増加に伴って1,200 $\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$ から4倍以上の5,200 $\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$ まで増加した。AKD粒子を用いずに調製したシリカ材の積算細孔容積は、フラクタル多孔質シリカ材と比べ著しく小さく、 $r_c = 1$ の同条件で調製した多孔質シリカ材の3.8%であった。また、ゾル-ゲル反応によるシリカ骨格形成の際にテンプレート粒子によらない微細な細孔も形成されるが、積算細孔容積にはほとんど影響しなかった。なお、焼成温度によって細孔分布のパターンに変化は見られなかった。この結果は、焼成温度の上昇によってシリカ材が等方的に収縮するためと考えられた。



(a) 焼成温度 T_{cal} と断面フラクタル次元 D_{CS} の関係



(b) 焼成温度 T_{cal} と変曲点 L, l の関係

図6 焼成温度がフラクタル構造におよぼす影響

各 r_c における多孔質シリカ材とテンプレート粒子なしシリカ材について、水銀圧入法により測定した全細孔容積 V_{Hg} と T_{cal} の関係を図8(a)に示す。 V_{Hg} は r_c に大きく依存するが T_{cal} に対する依存性は小さく、 T_{cal} の増加に伴い僅かに減少する傾向が見られた。

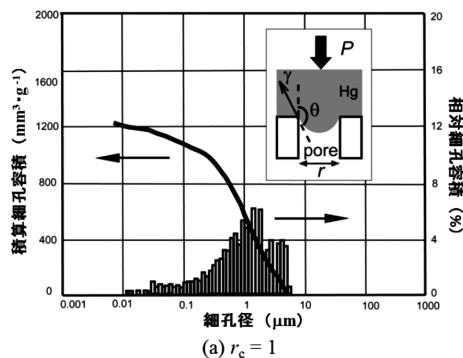
空隙率 p と T_{cal} の関係を図8(b)に示す。空隙率 p (%)

は試料の真密度 ρ (シリカ: $\rho = 2.4 \text{g cm}^{-3}$)、及び V_{Hg} から(4)式を用いて求めることができる。

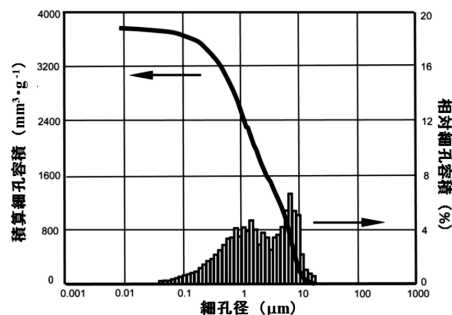
$$p = \frac{V_{\text{Hg}}}{V_{\text{Hg}} + V_{\text{material}}} \times 100 \quad (4)$$

ここで、 V_{material} は比容積であり、密度 ρ の逆数である。

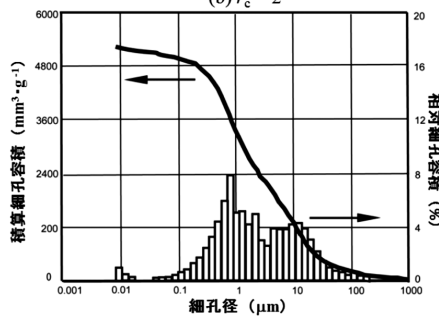
前述のように、 r_c が D_{CS} におよぼす影響は明確ではなかったが、 r_c 及び T_{cal} の増加に伴い p は減少した。



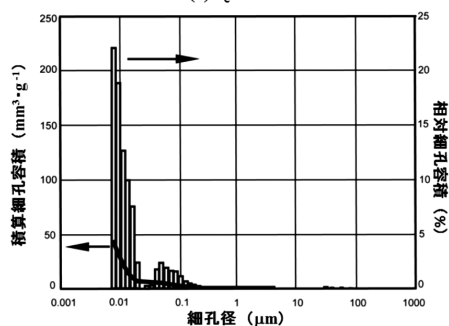
(a) $r_c = 1$



(b) $r_c = 2$



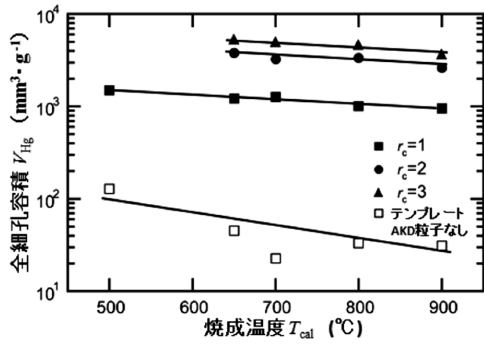
(c) $r_c = 3$



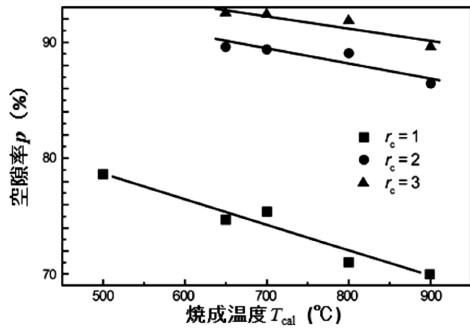
(d) テンプレート粒子なし, $r_c = 1$

図7 焼成温度650°Cで調製したシリカ材の細孔分布

圧縮比 $r_c = 1$, 焼成温度 $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ で調製したフラクタル多孔質シリカ材について, ^1H NMRクライオポロメトリーより測定した積算細孔容積及び細孔分布を図9 (a), (b) に示す。細孔径100nm以上と, 10nm以下の2つの範囲で細孔分布のピークが確認された。前者のピークはテンプレートAKD粒子によるフラクタル構造に, 後者はゾル-ゲル反応において形成されたシリカ骨格の構造に由来すると考えられた。

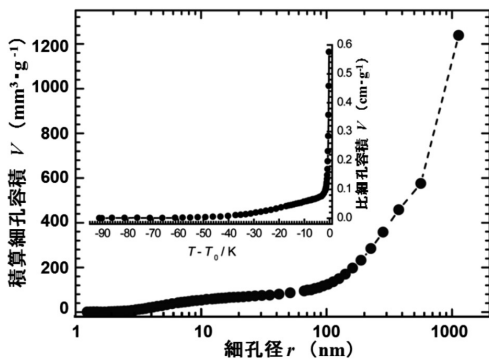


(a) 焼成温度と細孔容積の関係

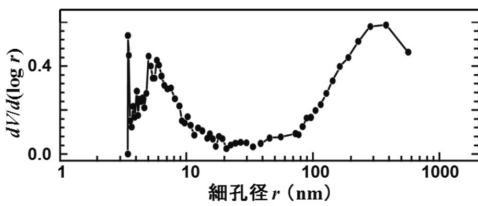


(b) 焼成温度と空隙率の関係

図8 焼成温度が細孔におよぼす影響



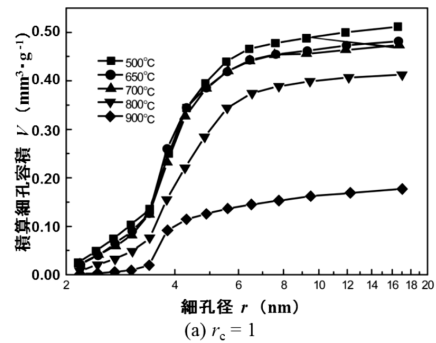
(a) 細孔容積



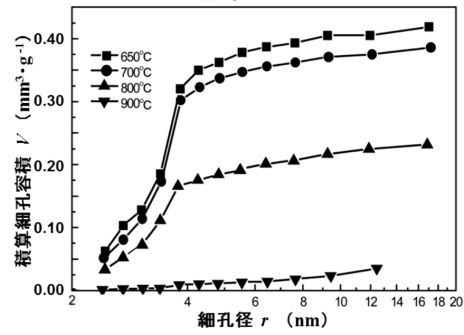
(b) 細孔分布

図9 ^1H NMRクライオポロメトリーの測定結果

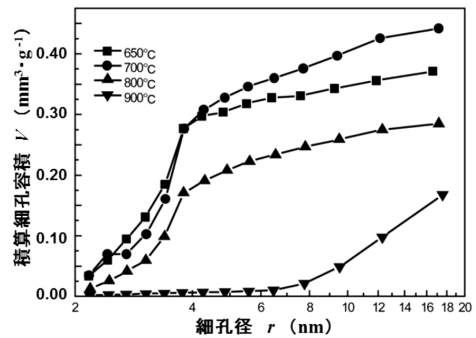
窒素ガス吸着法より求めた積算細孔容積 V と焼成温度 T_{cal} の関係を図10 (a) - (c) に示す。圧縮比 r_c に関わらず, T_{cal} の増加に伴い V は減少した。この現象は特に 4 nm以下の微小な細孔範囲で顕著に見られ, このことが図10 (d) に示した T_{cal} の増加に伴う比表面積 S の急激な減少の原因と考えられた。一方で, 圧縮比 r_c と比表面積 S に明白な関係性は見られなかった。以上の結果から, フラクタル多孔質シリカ材の細孔構造は, 微小な細孔範囲ではテンプレート粒子なしで調製したシリカ材と同等であることがわかった。



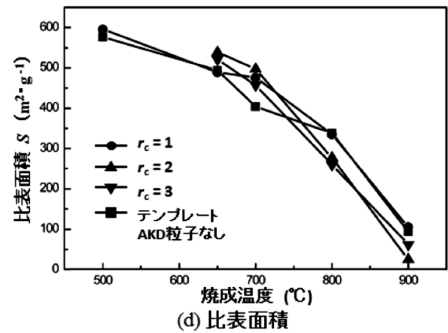
(a) $r_c = 1$



(b) $r_c = 2$



(c) $r_c = 3$



(d) 比表面積

図10 焼成温度が細孔容積及び比表面積におよぼす影響

水銀圧入法, ^1H NMRクライオポロメトリー, 及び窒素ガス吸着法により求めた $1\text{ nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ の広範囲にわたる細孔分布を図11に示す。細孔径 $r = 1 \sim 10\text{ nm}$ と $100\text{ nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ の2種類の分布が確認され, 窒素ガス吸着法からは, $r = 4\text{ nm}$ にピークを持つシャープな分布が観測された。

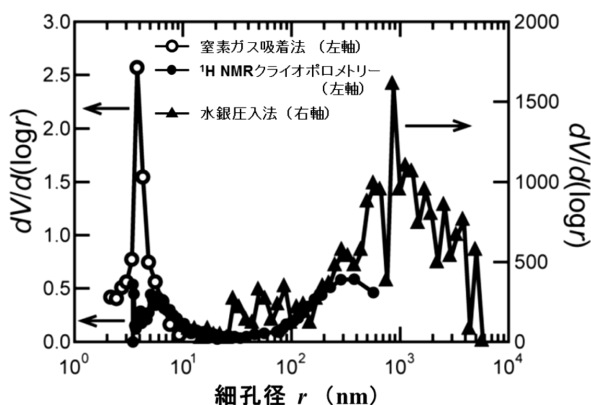


図11 圧縮比 $1 \cdot$ 焼成温度 650°C で調製したフラクタル多孔質シリカの細孔分布

得られた実験結果を以下にまとめた。

- (1) SEMによる断面フラクタル次元 D_{CS} の解析から (図6: 測定範囲; $10\text{ nm} \sim 100\ \mu\text{m}$), D_{CS} の焼成温度 T_{cal} 及び圧縮比 r_c に対する明確な依存性は見られなかった。また, フラクタル構造が成り立つ細孔範囲の境界値は r_c に依存し, T_{cal} には影響されないことがわかった。
- (2) 水銀圧入法より (図7, 8: 測定範囲; $10\text{ nm} \sim 100\ \mu\text{m}$), 細孔径範囲の異なる2種類の細孔が確認された。微小範囲 ($10\text{ nm} \sim 1\ \mu\text{m}$) では, r_c 及び T_{cal} に依存しない細孔が広範囲で分布していることがわかった。一方, $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲にある大きな細孔は, r_c により異なる分布を示した。また, 細孔容積 V_{Hg} と空隙率 p は, T_{cal} の増加に伴って減少した。 r_c が同じであれば T_{cal} を変化させても分布のパターンが変化しないことから, フラクタル多孔質シリカ材は, T_{cal} の上昇にしたがって等方収縮することがわかった。テンプレート粒子を用いずに調製したシリカ材はフラクタル多孔質材とは大きく異なり, 図7 (d) に示したように 10 nm 付近にシャープな分布を持ち, V_{Hg} は極端に小さかった。
- (3) ^1H NMRクライオポロメトリー測定から2種類の細孔分布が観測され ($r_c = 1$, $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$, 図9: 測定範囲; $10\text{ nm} \sim 1\ \mu\text{m}$), $r > 100\text{ nm}$ の範囲は水銀圧入法の結果と, $r > 10\text{ nm}$ においては窒素ガス吸着法の結果と一致した (図11)。
- (4) 窒素ガス吸着法の結果から (図10: 測定範囲; $2\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$), フラクタル多孔質シリカ材の積算細孔容積 V と表面積 S は, T_{cal} の増加に伴い減少することがわかった。ま

た, フラクタル多孔質材はテンプレート粒子を用いずに調製したシリカ材と同等の比表面積 S を持ち, 4 nm にシャープな細孔分布を有していた。

4. 考察

4.1 2種類の細孔が容積及び比表面積におよぼす影響

図11に示したように, フラクタル多孔質シリカ材には2種類の細孔が存在する。1つはテンプレートAKD粒子に由来するフラクタル構造を有した細孔で, $100\text{ nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲に分布する。もう1つの細孔はゾル-ゲル反応により形成され, 4 nm にシャープな分布を持つ。

シリカ材の特性に対し, 2つの細孔はそれぞれ異なる影響をおよぼす。フラクタル構造を持つ大きな細孔は細孔容積に大きく作用するが (図7, 9), 比表面積には影響しない。そのため, フラクタル多孔質シリカ材とテンプレートなしのシリカ材の表面積は同等の値を示し (図10 (d)), 4 nm 付近の微小な細孔のみにより表面積が決定される。

4.2 圧縮比 $r_c = 1$, 焼成温度 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ で調製した多孔質シリカ材の細孔構造

前節で述べたように, 本研究で調製した多孔質シリカ材が有する細孔は2種類あり, $100\text{ nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲のフラクタル構造を持つ細孔と, 4 nm のシャープな分布の細孔である。この事実を踏まえ, 多孔質材の構造をモデル化する。まず, 断面フラクタル次元 D_{CS} 及び空隙率 p の情報をもとに, フラクタル構造の推定を試みる。すなわち, 平面のフラクタル次元にあたる D_{CS} から立体フラクタル次元 D を求める。

はじめに, 断面フラクタル次元 D_{CS} がメンガースポンジと近い値が得られている $r_c = 1$, $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ で調製した多孔質シリカ材の構造について考察する。

メンガースポンジは以下のような構造になっている。①図12 (a) に示すように20個の立方体で作られたユニットがある (first generation)。②大きさを $1/3$ (縮尺比 $r_{\text{size}} = 1/3$) にしたユニットを20個用いて, 図12 (b) のsecond generationにあたる穴の空いた立方体モデルを作る。③図12 (c), すなわち3rd generationは, 図12 (b) のモデルを $r_{\text{size}} = 1/3$ で縮尺して同様に作ったものである。この操作を無限に繰り返してできる構造がメンガースポンジである。このメンガースポンジの D_{CS} は, (5)式で求められる。

$$D_{CS} = -\log 8 / \log (1/3) = 1.89 \quad (5)$$

前述のように, 得られたシリカ材の D_{CS} はメンガースポンジに近い 1.87 であった。

フラクタル構造のモデル化には断面フラクタル次元 D_{CS} だけでなく, 境界値 L , l 及び空隙率 p も考慮する必要がある

る。これらのパラメーターは互いに密接な関係にあるが、まず p と階層構造の関係について述べる。メンガースポンジの空隙率 p と体積縮尺比の関係は(6)式で表される。

$$p = 1 - (20/27)^n \tag{6}$$

ここで、 n は階層構造の generation number, $20/27$ はメンガースポンジの体積縮尺比である。つまり、 n を見積もることができれば推定モデルと比較評価することが可能になる。細孔の縮尺比と境界値の関係は(7)式で表される¹⁷⁾。

$$(1/3)^{n-1} = l/L \tag{7}$$

この式は、 D_{CS} が一定の範囲がわかれば、 n が計算できることを意味している。この(6)、(7)の2式を用いて多孔質材料の構造を解析する。

境界の上限値 $L = 6 \mu\text{m}$, 下限値 $l = 100\text{nm}$ を用いると、(7)式より $n \sim 5$ となり、(5)式より空隙率 $p = 78\%$ が得られる。この結果は水銀圧入法より求めた実測値75%とよく一致しており(図8)、細孔径100nm~6 μm の範囲では、 $r_c = 1$, $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ で調製した多孔質材がメンガースポンジと同様のフラクタル構造を有していると考えられる。

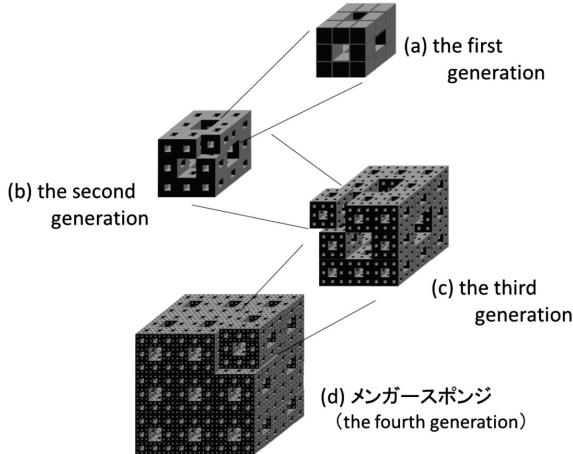


図12 メンガースポンジの階層構造

次に、積算細孔容積の測定結果を考慮した構造解析へと議論を進める。メンガースポンジモデルにおいて、第1階層になる一辺の長さ $3L$ の立方体には、長さ L の穴(細孔)が空いており、空隙の容積は $7L^3$ である。よって、第2階層の空隙容積は、 $7(L/3)^3 \times 20 = 7L^3 (20/27)$ となる。故に、 n -th generationの細孔容積 v_n は次式で表される。

$$v_n = 7L^3 \left(\frac{20}{27}\right)^{n-1} = 7 \times 20^{n-1} l_n^3 \tag{8}$$

ここで、 $20/27$ は体積縮尺比、 $l_n = L/3^{n-1}$ であり、generation numberの増加にしたがって v_n は減少する。よって、メンガースポンジにおける n -th generationまでの全細孔容積 V_n , すなわち v_n の合計は次式で求められる。

$$V_n = \sum_{n=1}^n v_n = 27L^3 \left[1 - \left(\frac{20}{27}\right)^n \right] \tag{9}$$

(9)式から明らかなように、 $n \rightarrow \infty$ となれば、細孔容積は全体積の $(3L)^3$ に、すなわち体積がゼロになる。

階層構造が n 段まで発達した材料の単位質量あたりの全細孔容積 V は(10)式で表される。

$$V = \frac{V_n}{(3L)^3 f_n \rho} \tag{10}$$

ここで、 ρ は材料の密度(シリカ: 2.4 g cm^{-3}), f_n はメンガースポンジの n -th generationの体積比で、次式で求められる。

$$f_n = \left(\frac{20}{27}\right)^n \tag{11}$$

細孔分布の測定結果をもとに、上記の(8)–(11)式を用いて、多孔質シリカ材のフラクタル構造をモデル化する。なお、計算を簡潔にするため、細孔の形状を立方体と仮定する。

積算細孔容積と相対細孔容積について、 $L = 1.3 \mu\text{m}$ と仮定し(8)–(11)式より求めた推定モデルの結果と測定結果の比較を図13に示す。破線は推定モデルの計算結果で、実線とヒストグラムは図7(a)にも示した測定結果である。さらに、図7(a)の測定結果を、縮尺比1/3の階層構造として再計算し求めたヒストグラムもあわせて示す。

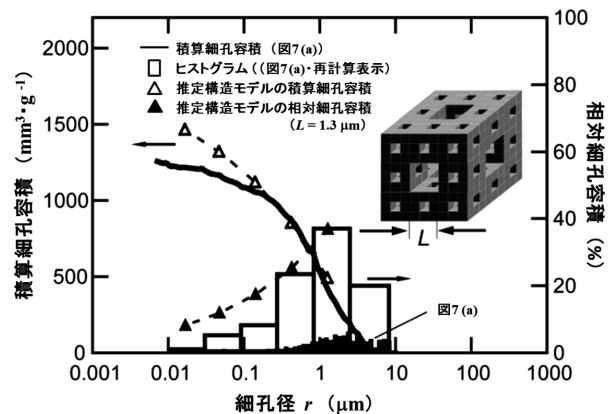


図13 $r_c = 1$, $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質シリカ材の構造モデルと実験値の比較

再計算表示したヒストグラムは細孔径 $1 \mu\text{m}$ にピークを持ち、階層構造にしたがって $1/100$ の大きさまで分布を示す。計算で求めた推定モデルの結果と測定結果は、積算細孔分布及び相対細孔容積ともに良好に一致しているが、細孔が小さくなると計算値が測定値に比べ大きな値を示すようになる。しかしながら、これは 100nm 以下の細孔がフラクタル構造を有していないことによる当然の結果である。一方、実測と最もよく一致した L の値は $1.3 \mu\text{m}$ であり、図 3 に示した境界の上限値である $6 \mu\text{m}$ とは異なる。この相違は実際の細孔は立方体ではなく「ボトルネック型」のものがあ、水銀圧入法において細孔径の値が小さく測定されてしまうためと考えられる。以上より、 $r_c = 1$ 、 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ で調製したフラクタル多孔質シリカ材の D は、 2.73 となる。

4.3 圧縮比 $r_c = 2, 3$ 、焼成温度 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ で調製した多孔質シリカ材の細孔構造

前節に続き、 $r_c = 2, 3$ 、 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ で調製した多孔質シリカ材の構造について細孔容積の測定結果をもとに考察する。

まず、 $r_c = 2$ 、 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質材から始める。実験結果より、 $D_{\text{CS}} = 1.87$ 、 $l \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、 $L \sim 6 \mu\text{m}$ 、 $p = 89\%$ が得られている。 D_{CS} はメンガースポンジに近い値であるが、これでは(6)、(7)式より得られる空隙率 p を説明することはできない。一方、 l 、 L 及び p の値は、共同研究者の以前の報告と同等の値である ($D_{\text{CS}} = 1.84$ 、 $l \sim 0.05 \mu\text{m}$ 、 $L \sim 2 \mu\text{m}$ 、 $p = 92\%$)。以上のことから、画像解析の誤差により断面フラクタル次元を大きく推定しまったと結論づけざるを得ない。これらのことについて推定モデルをもとに議論する。

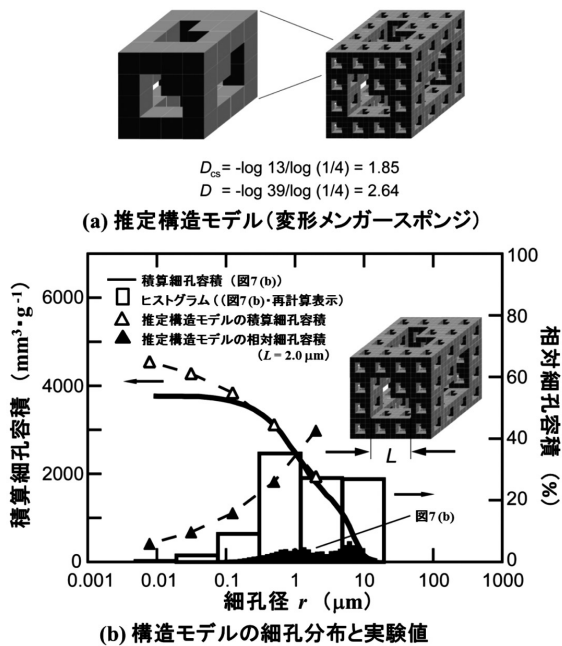


図14 $r_c = 2$ 、 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質シリカ材の構造モデルと実験値の比較

$r_c = 2$ 、 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質材の構造として推定したスポンジモデル ($D_{\text{CS}} = -\log 13/\log (1/4) = 1.85$ 、 $D = -\log 39/\log (1/4) = 2.64$) を図14 (a) に示す。このモデルの空隙率 p をもとに考察を進める。

体積縮尺比と p の関係は(12)式で表される。

$$p = 1 - (39/64)^n \tag{12}$$

空隙率 $p \sim 90\%$ であるから、 $n = 5$ が得られる。また、 l 、 L と n の関係は(13)式で表される。なお、このモデルの縮尺比は $1/4$ である。

$$(1/4)^{n-1} = l/L$$

この関係式から $n = 4$ となり、(12)と(13)式で異なる値になったことから、画像解析において誤差が生じていることがわかる。

そこで積算細孔容積の観点から、このモデルの妥当性について議論する。このモデルでは、 n -th generationの細孔容積 v_n は(14)式で表される。

$$v_n = 25 \left(\frac{L}{2} \right)^3 \left(\frac{39}{64} \right)^{n-1} \tag{14}$$

よって、 n -th generationまでの全 v_n の合計は(15)式で求められる。

$$V_n = 64 \left(\frac{L}{2} \right)^3 \left[1 - \left(\frac{39}{64} \right)^n \right] \tag{15}$$

以上より単位質量あたりの全細孔容積 V は(16)式で表される。

$$V = \frac{V_n}{(2L)^2 f_n \rho} \tag{16}$$

ここで、体積比 f_n は $(39/64)^n$ である。

$L = 2 \mu\text{m}$ とし、(14)–(16)式より求めた積算細孔容積及び細孔分布の計算結果と、実験結果の比較を図14 (b) に示す。細孔径 $2 \sim 0.125 \mu\text{m}$ の範囲で、推定モデルの積算細孔容積の結果は測定結果をよく再現している。以上より、 $r_c = 2$ 、 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質材の立体フラクタル次元 D を 2.64 と推定できる。

次に $r_c = 3$ 、 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質材の構造について考察する。実験結果は、 $D_{\text{CS}} = 1.84$ 、 $l \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、 $L \sim 7 \mu\text{m}$ 、 $p = 93\%$ であった。この結果をもとに推定したスポンジモデル ($D_{\text{CS}} = -\log 12/\log (1/4) = 1.79$ 、 $D = -\log 32/\log (1/4) = 2.5$) を図15 (a) に示す。体積縮尺比と p の関係は(17)式で表される。

$$p = 1 - (32/64)^n \tag{17}$$

空隙率 $p = 92.5\%$ より、 $n \sim 4$ が得られる。また、 l, L と n の関係は(18)式で表される。なお、このモデルの縮尺比は $1/4$ である。

$$(1/4)^{n-1} = l/L \tag{18}$$

この関係式から $n \sim 4$ となり、(17)と(18)式で値が一致する。このモデルも積算細孔容積の観点から妥当性について議論する。 v_n は(19)式で表される。

$$v_n = 32 \left(\frac{L}{2} \right)^3 \left(\frac{32}{64} \right)^{n-1} \tag{19}$$

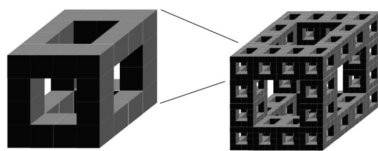
よって、 n -th generation までの全 v_n の合計は(20)式で求められる。

$$v_n = 64 \left(\frac{L}{2} \right)^3 \left[1 - \left(\frac{32}{64} \right)^n \right] \tag{20}$$

以上より単位質量あたりの全細孔容積 V は(21)式で表される。

$$V = \frac{V_n}{(2L)^3 f_n \rho} \tag{21}$$

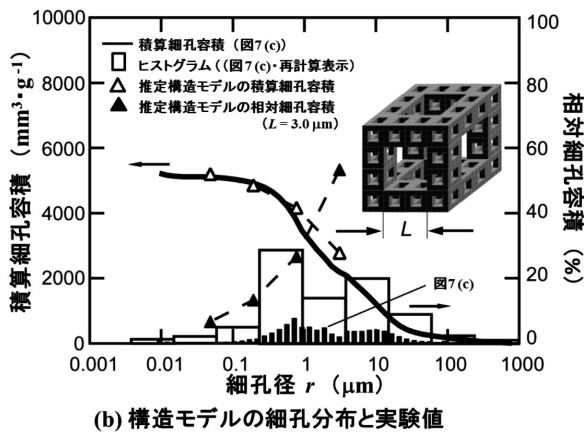
ここで、体積比 f_n は $(32/64)^n$ である。 $L = 3 \mu\text{m}$ とし、(19)–(21)式より求めた積算細孔容積及び細孔分布の計算値と、実験値の比較を図15 (b) に示す。



$$D_{CS} = -\log 12 / \log (1/4) = 1.79$$

$$D = -\log 32 / \log (1/4) = 2.50$$

(a) 推定構造モデル (変形メンガースポンジ)



(b) 構造モデルの細孔分布と実験値

図15 $r_c = 3 \cdot T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質シリカ材の構造モデルと実験値の比較

細孔径 $3 \mu\text{m}$ 以下の積算細孔容積の測定値と、図15 (a) の推定モデルから求めた結果とは非常によく一致している。以上より、 $r_c = 3$ 、 $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質材の立体フラクタル次元 D は2.5となる。

4.4 細孔径 4 nm にシャープな分布を持つ細孔の構造

比表面積 S の測定結果をもとに、4 nm にシャープな分布を持つ細孔の構造について考察する。議論の簡略化のため、一辺の長さが d の立方体に直径 d の球形の細孔があるとすするラフなモデルを考える。この場合、体積 d^3 あたりの表面積 s と空隙率 p はそれぞれ $4\pi(d/2)^2$ 、 $4\pi(d/2)^3/3d^3$ となるので、比表面積 S について次式が成立する。

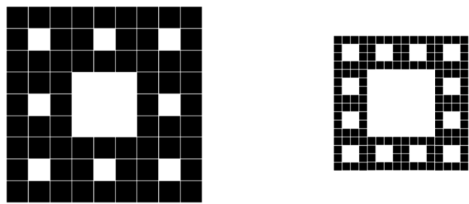
$$S = \frac{s}{\rho(1-p)d^3} = \frac{\pi}{0.476\rho d} \propto 1/d \tag{22}$$

よって $d=4 \text{ nm}$ のとき $S=688 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と求められる。焼成温度 $T_{cal}=650^\circ\text{C}$ で得られた S の実測値は $\sim 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であったので、4 nm の細孔が均一に分布しているとする、細孔同士の間隔の距離は、理論上4.4 nm となる。また、 $S \propto 1/d$ の関係にあるため、100 nm 以上の大きな細孔が S に与える影響は無視することができる。以上のラフモデルから、本研究で調製した多孔質シリカ材の比表面積 S は、階層構造を持たない4 nm 付近のシャープな細孔によって決定されると結論づけられる。なお、一般的なシリカゲルの比表面積は $\sim 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であることが知られており、本研究で調製したシリカ材は同程度である²⁵⁾。

4.5 焼成温度と圧縮比がフラクタル細孔構造に与える影響

これまで焼成温度 $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ 、圧縮比 $r_c = 1, 2, 3$ の条件で調製したシリカ材の、細孔構造とフラクタル次元について議論した。シリカ材のフラクタル構造は T_{cal} と r_c の条件によって変化するはずである。そこで、まず焼成温度 T_{cal} の影響について、空隙率 p 、細孔分布、細孔容積 V 及び比表面積 S の結果をもとに考察する。

実験結果で述べたように、フラクタル次元 D_{CS} (図6 (a))、全細孔容積 V (図8 (a))、空隙率 p (図8 (b)) 及び比表面積 S (図10 (d)) は、 T_{cal} の増大に伴って減少する。これらの結果は、焼成温度の上昇によってシリカ材が収縮し、微細な細孔の消失が促進されるためである。フラクタル次元 D_{CS} の減少を例に挙げて説明する。図14は、縮尺比 $r_{size}=1/3$ 、単位数 $N=8$ であるシェルピンスキーのカーペット (図16 (a)) と、その変形モデルである ($r_{size}=1/4$, $N=12$)。シェルピンスキーのカーペットは $D_{CS} = -\log 12 / \log (1/3) = 1.89$ で、その変形モデルは $D_{CS} = -\log 12 / \log (1/4) = 1.79$ となる。この図から、シリカ材の微細な細孔が焼成によって潰れることで、フラクタル構造が変化することが推察できる。



$$D_{cs} = -\log 8/\log(1/3) = 1.89 \quad D_{cs} = -\log 12/\log(1/4) = 1.79$$

(a) シェルピンスキーのカーペット (b) 変形シェルピンスキーモデル

図16 シェルピンスキーのカーペットとその変形モデル

次に圧縮比 r_c の影響について考察する。共同研究者の眞山のグループは、細孔径50nm~20 μ mのフラクタル構造が r_c により変化することを報告している¹⁷⁾。たとえば、 $r_c = 1$ ($T_{cal} = 500^\circ\text{C}$)、 2 ($T_{cal} = 650^\circ\text{C}$) 及び 3 ($T_{cal} = 650^\circ\text{C}$) のときの $D_{CS}(p)$ は、それぞれ1.89 (85%)、1.84 (92%)、1.80 (96%) である。この理由は、細孔のフラクタル構造を決定するAKD粒子が圧縮されることにより、空隙率や径の大きさ等の細孔構造が変化するためである。しかし、本研究結果は、 p に関しては以前の報告と同等の値を示したが (89% : $r_c = 2 \cdot T_{cal} = 650^\circ\text{C}$, 93% : $r_c = 3 \cdot T_{cal} = 650^\circ\text{C}$)、 D_{CS} の r_c 依存性は見られなかった。この原因は、ベッセル内のテンプレートAKD粒子の充填構造が、圧縮時に異方性を生じてしまったためと考えられる。多孔質シリカ材の構造は当然この異方性が反映されるため、切断方向が違う断面は D_{CS} が異なり、その結果 D_{CS} の値がばらついてしまい傾向が見られなかったと推察される。

5. 結論

アルキルケテンダイマー粒子をテンプレートとして用い、粒子充填時の圧縮比と骨格形成の焼成温度を変化させ、フラクタル構造を持つ多孔質シリカ材を調製した。ナノ~ミクロンの4桁オーダーにわたる広範囲の細孔について、SEMによる画像解析、水銀圧入法、¹H NMRクライオポロメトリー、及び窒素ガス吸着法により、断面フラクタル次元とその細孔範囲、空隙率及び細孔容積、細孔分布、比表面積を求め、構造に関する幾何学的考察を行った。

その結果、圧縮比 $r_c = 1, 2, 3$, 焼成温度 $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ で調製した多孔質シリカ材について、①メンガースポンジと同様のフラクタル階層構造を持ち、100nm~10 μ mに分布する細孔、②4nmにシャープな分布を持つ細孔、の2種類があることがわかった。また、焼成温度は10 μ m以下の細孔構造に大きな影響をおよぼすことがわかった。一方、圧縮比は主に空隙率の変化に寄与するが、フラクタル次元への明確な影響は見られなかった。

活性炭やバイコール、エアロゲルといった多孔質材がフラクタル構造を有していることは知られているが、その細孔は

10nm付近に、細孔径変化が10倍程度の狭い分布しか持っていない²⁶⁻²⁹⁾。これに対し本研究でテンプレート粒子を用いて調製したフラクタル多孔質シリカ材は、100nm~10 μ mの極めて広い範囲でフラクタル構造を有している。しかしながら、理想的なフラクタル構造を有する多孔質材料の調製には、細孔径 $r = 10\sim 100\text{nm}$ の範囲での構造設計技術が必要である。この技術が開発できれば、ナノからミクロンオーダーの広大な範囲でフラクタル構造を有する細孔を持ち、かつ広大な表面積を保有する体積がほぼゼロの材料を作ることができる。この理想的な材料は相転移などの重要な物理現象の解析に有用であり、本技術の追求が高機能多孔質材料の開発に留まらず、物理学の発展に大きく寄与することが期待できる^{30,31)}。

引用文献

- 1) B. B. Mandelbrot : The Fractal Geometry of Nature, Freeman, 468PP., (1977)
- 2) S. Lovejoy : Area-Perimeter Relation for Rain and Cloud Areas, Science, Vol 216 Iss 4542, pp. 185 - 187, (1982)
- 3) H. -O. Peitgen & D. Saupe : The Science of Fractal Images, Springer-Verlag, 312PP., (1988)
- 4) R. F. Voss : Evolution of Long-range Fractal Correlations and 1/f Noise in DNA Base Sequences, Rev. Lett., vol. 68 No. 25, pp. 3805 - 3808, (1992)
- 5) H. E. Stanley : Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Clarendon Press, 336PP., (1971)
- 6) H. Shimada, T. Ikeda, J. Wakita, H. Itoh, F. Hiramatsu, M. Nakatsuchi, Y. Yamazaki, T. Matsuyama and M. Matsushita : Dependence of Local Cell Density on Concentric Ring Colony Formation by Bacterial Species Bacillus subtilis, J. Phys. Soc. Jpn., vol. 73 Iss 4, pp. 1082 - 1089, (2004)
- 7) Y. Sasaki, H. Kunitake, N. Kobayashi and M. Matsushita : Characteristics of Population Distributions in Municipalities, J. Phys. Soc. Jpn., vol. 76 Iss 7, pp. 074801 -6, (2007)
- 8) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii : Super-Water-Repellent Fractal Surfaces, Langumir, vol. 12 Iss 9, pp. 2125 - 2127, (1996)
- 10) S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda and K. Tsujii : Super Water - and Oil-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure, J. Colloid, Interface Sci., vol. 208 Iss 1, pp. 287 - 294, (1998)
- 11) K. Kurogi, H. Yan, H. Mayama and K. Tsujii : Super Water-Repellent Poly (alkylpyrrole) Films Having Environmental Stability, J. Colloid, Interface Sci.,

- vol. 312 Iss 1, pp. 156 - 163, (2007)
- 12) T. Minami, H. Mayama, S. Nakamura, S. Yokojima, J. -W. Shen, and K. Tsujii : Formation Mechanism of Fractal Structures on Wax Surfaces with Reference to Their Super Water-Repellency, *Soft Matter*, vol. 4 Iss 1, pp. 140 - 144, (2008)
 - 13) W. Fang, H. Mayama, and K. Tsujii : Spontaneous Formation of Fractal Structures on Triglyceride Surfaces with Reference to Their Super Water-Repellent Properties, *J. Phys. Chem. B*, vol. 111 Iss 3, pp. 564 - 571, (2007)
 - 14) W. Fang, H. Mayama and K. Tsujii, : Formation Mechanism of Super Water-Repellent Fractal Surfaces of Alkylketene Dimer, *Colloid Sci. A*, vol. 316 Iss 3, pp. 258 - 265, (2008)
 - 15) K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda and S. Satoh : Super Oil-Repellent Surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 36 Iss 9, pp. 1011 - 1012, (1997)
 - 16) M. W. Takeda, S. Kirihara, Y. Miyamoto, K. Sakoda and K. Honda : Localization of Electromagnetic Waves in Three-Dimensional Fractal Cavities, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92 Iss 9, pp. 093902, (2004)
 - 17) H. Mayama and K. Tsujii : Menger Sponge-like Fractal Body Created by a Novel Template Method, *J. Chem. Phys.*, vol. 125 Iss 12, pp. 124706, (2006)
 - 18) D. Yamaguchi, H. Mayama, S. Koizumi, K. Tsujii, and T. Hashimoto : Investigation of Self-Assembled Fractal Porous-Silica over a Wide Range of Length Scales Using a Combined Small-Angle Scattering Method, *Eur. Phys. J. B.*, vol. 63 Iss 2, pp. 153 - 163, (2008)
 - 19) J. H. Strange and M. Rahman : Characterization of Porous Solids by NMR, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71 Iss 21, pp. 3589 - 3591, (1993)
 - 20) O. Petrov and I. Furó : Curvature-Dependent Metastability of the Solid Phase and the Freezing-Melting Hysteresis in Pores, *Phys. Rev. E.*, vol. 73 Iss 1, pp. 011608, (2006)
 - 21) D. Vargas-Florencia, O. V. Petrov and I. Furó : NMR Cryoporometry with Octamethylcyclotetrasiloxane as a Probe Liquid. Accessing Large Pores, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 305 Iss 2, pp. 280 - 285, (2007)
 - 22) O. V. Petrov, D. Vargas-Florencia and I. Furó : Surface Melting of Octamethylcyclotetrasiloxane Confined in Controlled Pore Glasses: Curvature Effects Observed by ^1H NMR, *J. Phys. Chem. B*, vol. 111 Iss 7, pp. 1574 - 1581, (2007)
 - 23) L. C. Drake : Pore-Size Distribution in Porous Materials, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 41 Iss 4, pp. 780 - 785, (1949)
 - 24) D. Dollimore and G. R. Heal : An Improved Method for the Calculation of Pore Size Distribution from Adsorption Data, *J. Appl. Chem.*, vol. 14 Iss 3, pp. 109 - 114, (1964)
 - 25) K. C. Chen, T. Tsuchiya, and J. D. Machenzie : Sol-Gel Processing of Silica; The Role of the Starting Compounds, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 81 Iss 2, pp. 227 - 237, (1986)
 - 26) A. Bóta, K. László, L. G. Nagy and T. Copitzky : Comparative Study of Active Carbons from Different Precursors, *Langmuir*, vol. 13 Iss 24, pp. 6502 - 6509, (1997)
 - 27) D. W. Schaefer and K. D. Keeper : Structure of Random Porous Materials; Silica Aerogel, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56 Iss 20, pp. 2199 - 2202, (1986)
 - 28) D. Rojansky, D. Huppert, H. D. Dacai, P. W. Schmitt, D. Farin, D. Seri-Levy and D. Avnir : Integrated Fractal Analysis of Silica: Adsorption, Electronic Energy Transfer, and Small-Angle X-ray Scattering, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56 Iss 23, pp. 2505 - 2508, (1989)
 - 29) P. W. Schmidt, A. Höhr, H. -B. Naumann, H. Kaiser, D. Avnir and J. S. Lin : Small - Angle X - Ray Scattering Study of the Fractal Morphology of Porous Silicas, *J. Chem. Phys.*, vol. 90 Iss 9, pp. 5016 - 5023, (1989)
 - 30) Y. B. Melnichenko, G. D. Wignall, D. R. Cole and H. Frielinghaus, : Adsorption of Supercritical CO_2 in Aerogels as Studied by Small-Angle Neutron Scattering and Neutron Transmission Techniques, *J. Chem. Phys.*, vol. 124 Iss 20, pp. 204711, (2006)
 - 31) Y. B. Melnichenko and G. D. Wignall : Density Fluctuations near the Liquid-Gas Critical Point of a Confined Fluid, *Phys. Rev. E*, vol. 69 Iss 5, pp. 057102, (2004)