

昇温脱離法測定における粉体試料の SiC 希釈による効果

西出 利一^ª,常盤 聡子^b ^a日本大学工学部生命応用化学科 ^b日本大学工学部工学研究所分析センター

(受取日:2013年12月25日,受理日:2014年4月18日)

Dilution Effect of SiC on Measurement of Powder Samples by Temperature Programmed Desorption

Toshikazu Nishide^a and Satoko Tokiwa^b ^a Department of Chemical Biology and Applied Chemistry, College of Engineering, Nihon University ^b Research Institute of Engineering, College of Engineering, Nihon University,

(Received Dec. 25, 2013; Accepted Apr. 18, 2014)

The dilution effect of SiC on the measurement of zirconia gel powder samples by temperature programmed desorption (TPD) was investigated for the purpose of reducing the pressure in the analysis chamber of the apparatus and for obtaining sharper TPD curves similar to that of the corresponding zirconia gel film. Zirconia gel powder was added to SiC GC#1500 (Shinano Electric Refining). Mixed powder samples of 49, 59 and 81 wt% SiC were used in this study. When the samples were measured in the TPD apparatus, the pressure in the analysis chamber decreased depending on the amount of SiC added. The peak intensity and temperature of the TPD curves of the samples decreased and the peak temperature also shifted to a lower level corresponding to the SiC content. The TPD curve of a mixed powder sample of zirconia-81wt% SiC was similar to that of the zirconia gel film. These results indicated that small quantities of gases evolved uniformly from the powder, resulting in the decrease of the pressure and the peak temperature shift to a lower level. An FE-SEM analysis of the samples revealed that zirconia gel particles adhered to SiC particles.

Keywords: dilution effect, temperature programmed desorption, zirconia powder, SiC, TPD curve



西出 利一 Toshikazu Nishide E-mail: nishide@ce.nihon-u.ac.jp



常盤 聡子 Satoko Tokiwa E-mail: tokiwa@ao.ce.nihon-u.ac.jp

1. 緒 言

昇温脱離法 (TPD) は, 超高真空下に設置された試料 (一般的には1 cm×1 cmの大きさ)を赤外線で加熱し, 試料表面から脱離する物質を四重極質量分析計 (QMS) で解析する方法である。その特徴は,① 微量分析であり 10⁻⁹~10⁻¹¹ モルの脱離ガスを分析できる,② 表面吸着物質の解析,表面組成および表面構造の解析ができる,ことである。その特徴を活かし,これまで半導体材料や触媒材料の表面吸着物質,表面組成や構造解析に応用されてきた。¹⁻³ また,粉体試料表面の吸着物質の解析にも使用されている。⁴)

ところで、最近、粉体試料の組成や構造を TPD により解 析するニーズも高まってきた。しかし、粉体試料の解析に は大きな問題点がある。すなわち、① 粉体試料では測定に 用いる試料量が多いので、脱離ガスが多量となり QMS の 測定上限を超える可能性もある、② 測定に用いる粉体試料 は容量が大きいので、試料全体を均一に加熱することが困 難である、③ 粉体試料の内部からの拡散を考慮に入れねば ならない、である。⁵⁾

粉体試料においては、粒子形態と加熱方法を理想的にす ることにより、理想的な TPD 測定を設定することができる。 粒子形態は、凝集していない粒子 1 個、または単分散粒子 を基板上に 1 粒子ずつ配列した膜(単粒子膜)である。半 径 100 µm の粒子で比重を 1 とすると、1 個の質量は 4.2 × 10^3 mg である。半径 1 µm で比重 1 の真球粒子が 1 cm × 1 cm 基板上にすき間なく配列されていると、その質量は 1.05 × 10^3 mg である。一般的な表面材料だと試料の大きさは 1 cm × 1 cm である。試料厚さ=1 nm とし比重=1 とすると、そ の質量は 1 × 10^4 mg である。薄膜材料だと試料の大きさは 1 cm × 1 cm である。試料厚さ=100 nm とし比重 = 1 とす ると、質量は 1 × 10^2 mg となる。上述の粒子の質量はこの 範囲に入る。このように試料を調製すると TPD 測定は可能 である。

試料の理想的な加熱方法は,試料下部,側面および上部 から均一に加熱することである。粉末試料は一般的には SiC 製焼結皿に入れる。通常の測定では焼結皿の下部から 赤外線を照射する。赤外線は SiC に吸収され試料を加熱す る。粒子はある大きさを持つから,下部からのみの加熱だ と試料上部や側面の温度は下部とは異なる可能性がある。 だから,理想的には試料の全方位からの加熱である。

このような理想的状況でも,粉体試料からは,試料表面 からの脱離に加えて,試料内部からの脱離(内部から表面 へ移動しての脱離)がある。内部から表面への物質移動に は時間がかかるので,内部物質の脱離は,表面からのそれ より時間がやや遅れる(温度が上昇する)。従って,粉体の TPDカーブは,表面からの脱離と内部からの脱離が合成さ れるので,理想的な状態でも表面試料や薄膜試料とは異な り,ピーク温度はやや上昇しカーブ形状はやや幅広くなる と考えられる。

実際の粉体試料の TPD 測定では理想的な測定は不可能 である。現実に用いる系では粒径が変化した多分散粒子を 使うことが多い。さらに粒子は凝集しており粒子間には強 い凝集力が働いており,粒子どうしは密着している。測定 する試料量は秤量の精度を考慮すると1mgが下限である。 しかし,この量は上述の表面材料や薄膜材料の質量と比べ ると100~10,000 倍である。そうなると,TPD 装置内への 脱離物質量は薄膜試料のそれよりきわめて多量になり,真 空装置と QMS への負荷が大きくなり,装置の性能維持上 大きな問題点となる。事実,粉体試料の測定後は装置の真 空度が劣化するので,ベーキングなどの後処理が必要であ る。さらに,試料の容量も表面材料や薄膜より大きいのだ から, 試料下部からのみの加熱では, 試料を均一に加熱することが困難である。

このような状況下で試料を加熱すると, 試料からのガス の脱離は大きくばらつく。具体的には, ① 異なる粒子表面 からの脱離のばらつき(不均一加熱, 凝集粒子による脱離 阻害), ② 異なる粒子内部からの脱離のばらつき(表面ま での移動距離の差異, 表面に脱離物質が到達しても凝集粒 子による移動の阻害), などである。これらがすべて QMS で測定されるので, その TPD カーブは, これらの成分を含 み表面試料や薄膜試料のそれに対して, ピーク温度は大き く上昇しカーブ形状も幅広くなる。

測定の目的にもよるが、このような TPD カーブだと詳細 な解析が困難である。従って、測定する試料量をできるだ け少量とし凝集の少ない粒子を用いて、できるだけ理想的 な系に近づけ、単一粒子や単粒子膜に近い TPD カーブを得 ることが必要である。

粉体試料の TPD 測定をより理想的な状態に近づけるた めには、上で述べたように単一粒子や単粒子膜を作製する 方法もあるが、これは技術的に困難であり、実用的ではな い。そこで、試料粒子とは異なる組成で試料測定に悪影響 を与えない粒子で希釈することが考えられる。しかし、TPD 測定における粒子希釈に関する知見を我々は有していない。

そこで、本研究の目的は、SiC 粒子を希釈剤として、ジ ルコニアゲル粉体の TPD 測定における希釈効果を調べる ことである。

SiC を選択した理由は以下のとおりである。

a) 適切な粒径の SiC は熱に安定で, 真空下での加熱 (800 ℃ まで) により分解しない, と考えられる。

b) SiC は化学的反応性に乏しく,試料中に分散された状態で,試料との相互作用や化学反応がないと判断される。

c) SiC は高熱伝導性 (α-SiC:410-213 W/(m・K) (293-1273 K), β-SiC: 226-155 W/(m・K) (293-1273K)⁶, α-SiC: 490 W/(m・K))⁷⁾ であり, 試料中に分散することにより試料の均一加 熱が期待される。

本研究では SiC GC#1500(信濃電気製錬)を用いて検討 した。この SiC は平均粒径 8 µm であり,空気中の焼成で 850 ℃まで安定であることが分かっているからである。

また,試料粒子としてジルコニアゲル粒子を用いた。類 似のハフニアゲル薄膜を含め,ジルコニアゲル薄膜とゲル 粒子の TPD 解析の実績があり,それらとのデータ検討が可 能である。^{8,9}

2.実験

2.1 試料の作製

2.1.1 SiCの前処理

SiC GC#1500 (信濃電気製錬) 96.2 mg を室温のトルエン 100 mL に加え, 10 分間超音波洗浄し, ろ過後風乾した。 試料を真空デシケーター中で保存した。この SiC 粉体を 石英ガラス基板上に薄く広げ, 室温の電気炉に入れて, 20 ℃/min で 800 ℃まで昇温し 30 分間焼成した。その後, 300 ℃以下まで自然放冷した後電気炉から取り出し, サン プルビンに入れ密封して室温で保管した。

2.1.2 ジルコニアゲル粉体の作製

塩化酸化ジルコニウム八水和物 5.48gをH₂O 32.0gに溶 解した。この溶液に29%アンモニア水 3.5 mL をゆっくり 添加し、白色沈殿物(水酸化ジルコニウム)を得た。この 白色沈殿物を吸引ろ過し,pH7以下になるまでH₂Oで洗浄 した。洗浄済みの白色沈殿物にH₂O 20.0gを加えた後,35% HCl 1.90gを添加し、さらに98%ギ酸 4.4gを撹拌しなが ら加えた。反応液の全量が 80.0g となるようにH₂Oを加え、 オートクレーブを用いて 140 ℃で 6 時間水熱合成した後, 冷却してジルコニアゾルを得た。得られたゾルをロータリ ーエバポレーターで 50~60 ℃で濃縮乾固してジルコニア ゲル粉体を得た。

2.1.3 ジルコニアゲル薄膜の作製

上で作製したジルコニアゾルをシリコンウェーハ上にス ピンナー法により塗布してジルコニアゲル薄膜を得た。

2.1.4 TPD 測定試料の調製

ジルコニアゲル粉体に上記 SiC GC#1500 を混合し,それ をメノウ乳鉢で約1分間粉砕して,SiC を 49,59 および 81 wt%含む混合粉体を得て,これを TPD 測定用混合試料とし た。この混合試料から約2 mg を採取し測定に用いた。

2.2 測定

TPD カーブは、昇温脱離ガス分析装置 EDM-WA1000S/W (電子科学)を用いて測定した。前処理した SiC 試料およ び SiC 添加ジルコニアゲル粉体約2 mg を SiC 製焼結体皿に 入れ、超高真空 (5.4×10^8 Pa)の装置内に置き、真空度が 安定(約 1×10^7 Pa)になった後(約20分後)測定を開始 した。 $50 \sim 800$ Cまで昇温速度 20 C/min で加熱して、試料 から脱離したガスを QMS で測定し、TPD カーブを得た。 QMS のイオン化は電子イオン化法($4 \rightarrow 20$ C mg およびジルコニアゲル薄膜($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$)を用いて同様に 測定した。混合試料はそれぞれ2種類作製して TPD 測定し、 比較試料は 1 種類を測定した。

TPD 測定前後のジルコニアゲル粉体および SiC 添加ジル コニアゲル粉体の形態は,電界放射形電子顕微鏡 (FE-SEM) JSM6500F(日本電子)を用いて観察した。試料の元素分析 は FE-SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析(EDS)装置 JED2200(日本電子)を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 SiC GC#1500 からの脱離物質

SiC GC#1500 からいくつかの物質の脱離が 50~400 Cの 温度領域で観測された。代表的なものとして m/z 15, 18, 28 および 44 の TPD カーブを Fig.1 に示す。m/z 18 は H₂O であり SiC の吸着水である m/z 15, 28 および 44 は, それ ぞれ CH₃, CO または C₂H₄, および CO₂ または C₃H₈ であり, SiC の吸着物質の脱離に対応している。図に示すように, H₂O を除く脱離物質の強度は低く, 10⁻¹¹ A 以下のオーダー である。H₂O でも強度は 10⁻¹⁰ A オーダーであり大きくない。



Fig.1 Typical TPD curves evolved from SiC GC#1500 powder sample.

粉体試料からの脱離物質の示す強度は 10⁻⁷~10⁻⁸ A であるから, SiC からの脱離物質は,粉体測定に関しては無視してよい低さである。

この結果より,SiC は焼成することにより,粉体の TPD 測定に関しては,充分な清浄性を示すと考えられる。以上 の結果より,SiC GC#1500 は粉体試料の希釈剤として用い ることができると判断される。

3.2 SiC 希釈試料測定時の装置内の圧力と温度

表面材料や薄膜試料の TPD 測定では,装置内の圧力は測 定前は $10^{-8} \sim 10^{-7}$ Pa であるが,加熱による物質の脱離に対応して,圧力は 10^{-5} Pa オーダーまで高くなる。ジルコニア ゲル薄膜では 1.3×10^{-5} Pa である (Fig.2)。ところが,ジル コニアゲル粉体では圧力は 2.5×10^{-4} Pa まで上昇し(Fig.2), TPD 装置への負担は大きい。それに対して,SiC GC#1500 を添加した混合粉体では圧力は低下し(Fig.2),49 wt%添 加で 10^{-5} Pa オーダーになり,81 wt%添加では 5×10^{-5} Pa と なり,薄膜試料のそれに近くなり,装置への負担は軽減される。



Fig.2 Maximum pressure measured for zirconia gel powder samples diluted with SiC.

3.3 *m/z* 28 の TPD カーブと SiC 添加量

ジルコニアゲルにはギ酸が含まれており,その脱離は*m/z* 28 (CO) をプローブとして観測できる。⁸⁾ そこで,*m/z* 28 (CO) の TPD カーブについて,SiC 希釈の効果を調べた。 *m/z* 28 のピーク温度と SiC 添加量の関係を Fig.3 に示す。



Fig.3 Relationship between peak temperatures of m/z 28 and SiC content of samples.

ジルコニアゲル粉体の TPD カーブのピーク温度は 301 ℃であり、ジルコニアゲル薄膜のそれは214 ℃である。 それに対して、SiC を添加した混合試料のピーク温度はSiC 添加量と共に低下し、49 wt%添加では262~275 ℃であり、 81 wt%添加では252~255 ℃となった。このことは、SiC 添 加により m/z 28 (CO)の脱離はジルコニアゲル薄膜のそれ に近くなることを示す。これらのデータは一次近似線 (Fig.3 中に表示)で近似され、SiC 添加とピーク温度は一 次、すなわち添加量に依存して直線的に低下することが分 かった。

このことは、単一粒子や薄膜試料が得られない試料でも、 SiC 量を変えて粉体試料を希釈して TPD 測定することにより、仮想的な単一粒子や薄膜試料の TPD カーブのピーク温度を、外挿して近似的に求められることを示唆している。

SiC 含有率と m/2 28 の脱離量(mol) との関係を, 試料 1 mg に規格化して Fig.4 に示す。ジルコニアゲル粒子の脱離 量は 1.29×10^5 mol/mg である。ジルコニアゲル薄膜の実測 値は 3.11×10^7 mol であるが, 薄膜の質量を正確に測定する ことは困難なので, 図示していない。薄膜はこの測定値で 考察する。薄膜の脱離量は対応する粉体のそれより 2 ケタ 低い。SiC を添加すると脱離量は減少し, 49 wt%添加では $3.22 \sim 4.89 \times 10^6$ mol/mg, 81 wt%添加では $1.48 \sim 2.27 \times 10^6$ mol/mg となり, 薄膜のそれに近いオーダーとなった。



Fig.4 Relationship between normalized evolved amount of m/z 28 and SiC content.

次に, TPD カーブの形状について考察する。Fig.5 に本研 究で測定したすべての試料の m/z 28 の TPD カーブを示す。 SiC 希釈試料は 2 種類測定したが, SiC 添加によるカーブの 変化を見やすくするために,任意の 1 種類を示す。SiC 希 釈の程度に依存して TPD カーブは小さくなり,ピーク強度 も低温側にシフトした。SiC 添加によりカーブ形状が変化 し対応する薄膜に近いカーブとなることが分かった。



Fig.5 TPD curves of m/z 28 of all the samples measured in this study.

そこで、添加効果をさらに検討するために、ゲル粉体の m/z 28の TPD カーブと SiC を 81 wt%含有した混合粉体お よびゲル薄膜のそれらと比較する。Fig.6 にジルコニアゲル 粉体の TPD カーブ, 81 wt%希釈試料およびゲル薄膜のピー ク温度をゲル粉体のそれに規格化した TPD カーブを示す。 ゲル薄膜の約400 ℃のピークはノイズである。ゲル薄膜の ピーク温度は214 ℃であるが、ゲル粉体のそれは301 ℃で あり高温にシフトしている。また,カーブ形状は薄膜はシ ャープであるが、ゲル粉体のそれは高温側に幅広く広がっ ている。これは粉体では粒子内部や凝集粒子内部からの脱 離が遅れるので、見かけ上高温側で脱離するカーブとなっ たのである。81 wt%希釈試料のそれは、ピーク上部が細く なっている。ピーク上部のシャープな形状は SiC による希 釈の効果を表している。すなわち、SiC 希釈により凝集粒 子が小さくなり, 粒子内部からの脱離物質の拡散が低減し た。さらに、SiC による熱線の再輻射効果も加味されてシ ャープな形状になったと考えられる。



Fig.6 TPD curves of m/z 28 of gel powder and normalized curves of mixed gel powder diluted with SiC (81wt%) and of gel film.

3.4 粉体の形状

TPD 測定前後の試料の形態を FE-SEM で調べた。SiC で 希釈しないジルコニアゲル粉体の FE-SEM 写真を Fig.7 に 示す. ゲル粒子の大きさは 0.20~8.7 μm まで分布しており, 0.20~0.75 μm の粒子が最も多く存在していた。2.5~8.7 μm の粒子も観測され, それらは小さな粒子の凝集体であった。 一方, SiC で希釈した試料では, ジルコニアゲル粉体は SiC 粒子上に付着しており, 測定前後で形態は同様であっ た。なお, 試料の元素分析はFE-SEM 付属の EDS で行った。 TPD 測定後の 81 wt%希釈試料の FE-SEM 写真を Fig.8 に示 す。ジルコニアゲル粒子の TPD 測定後の平均粒径は 0.70 μm であった。SiC 粒子との粉砕によりジルコニアゲルは小 粒子化したと考えられる。SiC 粒子は平均長径 19 μm, 平 均短径 12 μm の大きさであった。

FE-SEM 観察は、ジルコニアゲル粉体のみおよび SiC で 希釈したジルコニアゲル粉体の TPD 結果を支持する。すな わち、ジルコニアゲル粉体のみでは粒径が広く分布してい るから、TPD カーブは幅広くなりピーク温度も上昇した。 それに対して、SiC 希釈ではゲル粒子が小さいので粒子内 部からの拡散が少なくなり、さらに SiC 表面にゲル粒子が 付着しているので熱線の再輻射効果および近傍の SiC から の再輻射も加味され、TPD カーブはシャープな形状になっ たと考えられる。



⊢ 1µm

Fig.7 FE-SEM image of zirconia gel powders.



Fig.8 FE-SEM image of zirconia gel powder on SiC in mixed gel powders diluted with SiC (81 wt%) after TPD measurement.

以上の結果より,SiC が添加された混合ゲル粉体は,SiC による希釈効果が現れ,少ない試料量でよりゲル薄膜に近い TPD カーブを示したと考えられる。

4. まとめ

ジルコニアゲル粉体を SiC GC#1500 粉体で希釈し,その TPD 測定に対する効果を調べた。

- ① SiC GC#1500 粉体は電気炉で 800℃/30 分焼成することにより吸着物質は少なくなり, TPD 測定ではその物質の脱離については,考慮しなくてもよいレベルの清浄度になった。また,GC#1500 は TPD 装置内の加熱により分解されないので,粉体試料の測定に悪影響を与えないと判断される。
- ② ジルコニアゲル粉体を SiC で希釈することにより, TPD 装置の圧力は減少し, 81 wt%添加ではジルコニアゲル薄 膜のそれに近くなった。ジルコニアゲル粉体の TPD 測定 に対する負荷は減少した。
- ③ ジルコニアゲル粉体を SiC で希釈することにより, m/z
 28 のピーク温度は低下し, 81 wt%添加ではジルコニアゲ

ル薄膜のそれに近くなった。SiC 含有率とピーク温度は 一次近似線で近似された。また,脱離量(mol)も同様 に減少した。ジルコニアゲル粉体を SiC 粉体 GC#1500 で 希釈することにより,ジルコニアゲル粉体は対応するゲ ル薄膜に近い TPD カーブを示すことができた。

④ FE-SEM 観察によれば,SiC 希釈試料ではジルコニアゲル粉体はSiC 粒子上に付着していた。TPD 測定後のジルコニアゲル粒子の平均粒径は0.70 µm であり,SiC 粒子は平均長径19 µm,平均短径12 µm の大きさであった。

文 献

- 1) 高木英行, 炭素 237, 67-71 (2009).
- 2) G. Tzveitov and F. P. Netzer, Sur. Sci. 613, 95-101 (2013).
- C. Weilach and S. M. Kozlov, J. Phys. Chem. C 116, 18768-18778 (2012).
- 4) J. Plsek and Z. Bastl, J. Cat. 299, 109-118 (2013).
- 5) S. E. Donnelly and D. G. Armour, *Vacuum* 27, 21-25 (1976).
- 6) 木島弌倫, 耐火物 47, 40-53 (1995).
- P. Warrier, Y. Yuan, M. P. Beck, and A. S. Teja, *AIChE* 56, 3243-3256 (2010).
- T. Nishide, T. Meguro, S. Suzuki, and T. Yabe, J. Ceram. Soc. Jpn. 113, 77-81 (2005).
- 9) 西出利一, 表面技術 57, 412-415 (2006).