

酸化アルミニウム粉末上にコーティングされた二酸化ケイ素の 拡散反射フーリエ変換赤外分光法による定量

柘植 明[®], 上養義則, 山東睦夫, 砥綿篤哉*

(1991 年 6 月 20 日受理)

酸化アルミニウム粉末上にコーティングされた二酸化ケイ素の迅速定量分析法とし、拡散反射 FT-IR (DRIFT) の応用を試みた。数種類のコーティング試料を測定した結果、コーティング量と Kubelka-Munk 関数で表した二酸化ケイ素の拡散反射強度の間には直線的関係が得られた。又、ナノメーターオーダー径の二酸化ケイ素微粉末の拡散反射強度とコーティング試料中の二酸化ケイ素の拡散反射強度は一致し、標準試料として必ずしも酸化アルミニウム上にコーティングした試料を用いなくてもよいことが分かった。濃度未知のコーティング試料 2 種類について、二酸化ケイ素の定量分析を行ったところ、アルカリ融解/ICP-AES による結果と一致した。

1 緒 言

近年、酸化物半導体の製造における焼結助剤の均一添加や、複合強化セラミックスにおける分散材の均一分散などを目的として、液相中沈着反応を利用した複合粒子製造の研究が活発に行われている^{1)~5)}。これらの複合粒子はマトリックス粉末の表面水酸基²⁾³⁾あるいは吸着水膜⁴⁾⁵⁾を利用して金属アルコキシドを加水分解し、粒子表面に修飾化合物のコーティングを行うものである。コーティング量の制御は、金属アルコキシドの添加量あるいは表面吸着水膜生成量の制御によってなされているが、いまだ十分な制御できる段階にいたっておらず製造した複合粒子を化学分析することによってコーティング量を把握しておくことは重要である。現在、これらの複合粉末の化学分析は、アルカリ融解/ICP-AES など¹⁾⁵⁾により行われているが、試料の溶液化には煩雑な操作を必要とし、迅速性に欠けるという問題がある。

著者らは、コーティング量のより迅速な分析法として、拡散反射 FT-IR (DRIFT: diffuse reflectance infrared Fourier transform) の応用を試みた。この方法は、煩雑な試料処理を必要とせず大気圧下で迅速に測定できる長所がある^{6)~8)}。そこで、吸着水膜を用いた加水分解反応により二酸化ケイ素を酸化アルミニウム粒子表面にコーティングした試料について、拡散反射法によ

る二酸化ケイ素の定量を試みた。以下に実験の詳細及び結果について報告する。

2 実 験

2・1 試料及び前処理

実験に供した試料は、大明化学製酸化アルミニウム粉末 (比表面積測定から求めた粒子径: 約 0.1 μm) に加湿容器中で最大 10 wt% 水分を吸着させ、ヘキサン中に 10 v% 混合したテトラエトキシシランと反応させた後、600°C で加熱することにより有機物を除去して調整した。その際、分散剤としてヘキサン中 0.02 M のステアリルアミン又はステアリン酸を用いた。二酸化ケイ素のコーティング量はアルカリ融解/ICP-AES によりケイ素を測定して求めた。

標準試料として用いた二酸化ケイ素微粉末は、北興化学製の非晶質二酸化ケイ素 (比表面積測定から求めた粒子径: 約 2 nm) である。

各試料は、200 メッシュ以下に粉碎した臭化カリウム粉末中 1 wt% に希釈した。希釈試料の濃度 1 wt% は試料の光散乱係数を臭化カリウム粉末の光散乱係数に近似させるために決められた量である。希釈試料は、ポリメタクリレートビーズ 1 個を入れたサンプル瓶中で 10 分間振動して均質化した後、DRIFT スペクトルの測定に供した。用いた臭化カリウム粉末は光散乱係数の違いによる定量性への影響を除くため、多量に粉碎し均質化したものを用意し、一連の測定はすべてこれを用いて行っ

* 工業技術院名古屋工業技術試験所: 462 愛知県名古屋
市北区平手町 1-1

た。

2・2 装置及び測定条件

DRIFT スペクトルは、日本分光製 FT-IR/5 M 型 (広帯域 MCT 検出器 MCT-5 WT 型付属) と同社製 DR-500 型拡散反射アタッチメントを用い、積算回数 100 回、分解能 4 cm^{-1} で測定した。得られた DRIFT スペクトルは定量的取り扱いを容易にするため拡散反射強度を Kubelka-Munk 関数で表した。この関数は次式で表され、透過法における吸光度と同様、濃度に対して直線性を示す^{(6)~(8)}。

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{2.303ac}{s} \quad (1)$$

ここで R_{∞} は臭化カリウムに混合した試料の拡散反射強度と臭化カリウム粉末のみの拡散反射強度の比、 a , c 及び s は、それぞれ試料のモル吸光係数、モル濃度、及び光散乱係数である。

ICP-AES の測定は、日本ジャーレル・アッシュ製 ICAP-1000S 型によった。

試料の混合には Spex 製 8000 型ミキサーミルを用いた。

3 結果と考察

3・1 DRIFT スペクトル

何も被覆されていない酸化アルミニウム粉末と二酸化ケイ素を 14.3 wt% コーティングした酸化アルミニウム粉末の DRIFT スペクトルを Fig. 1 の A 及び B に、両者の差スペクトルを C に示す。参考のため、臭化カリウム中 0.0015 wt% に希釈した非晶質二酸化ケイ素粉末のスペクトルを Fig. 1 の D に示す。

二酸化ケイ素をコーティングした試料の DRIFT スペクトルでは、 $1200\sim1000\text{ cm}^{-1}$ 領域に Si-O の非対称伸縮振動ピークが観測され、 $900\sim550\text{ cm}^{-1}$ 領域に観測される Al-O の非対称伸縮振動ピークと重ならないことが分かる。差スペクトル C において、 $1000\sim900\text{ cm}^{-1}$ 領域にケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5) に起因すると考えられる小さなピークが認められる⁹⁾。報告されているケイ酸アルミニウムの IR スペクトルにおいて、Si-O 及び Al-O 振動ピークは、二酸化ケイ素及び酸化アルミニウムのそれとは波長位置やピーク幅が異なっているので、もしこのケイ酸アルミニウムが大量に生成すれば、二酸化ケイ素や酸化アルミニウムのピークの形に影響を及ぼすものと考えられる。しかし、Fig. 1 において差スペクトル C と二酸化ケイ素標準試料のスペクトル D を比較すると Si-O 振動ピークの形はよく一致している。

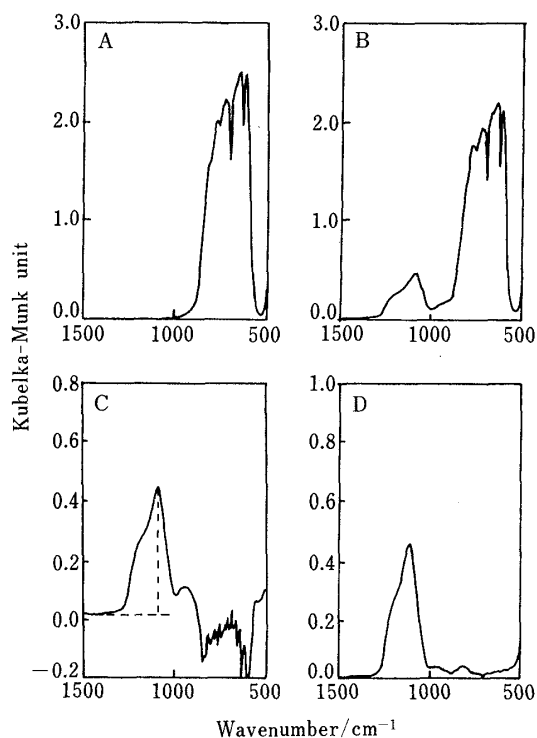


Fig. 1 DRIFT spectra of silicon dioxide coated on aluminium oxide (1 wt% in KBr)

(A) Al_2O_3 ; (B) SiO_2 (14.4 wt%)/ Al_2O_3 ; (C) subtraction A from B; (D) SiO_2

すべての試料の拡散反射スペクトルについて Fig. 1A との差スペクトルを求めたところ、この Si-O 振動ピークは、コーティング量が少なく、強度が小さくなくても形状に変化が認められなかった。このことから、生成したケイ酸アルミニウムはわずかであり、ほとんどのケイ素は二酸化ケイ素として存在しているものと考えられる。

上述したように、コーティング量にかかわらず Si-O 振動ピークの形状は一定であったので、各試料について差スペクトルの 1090 cm^{-1} の拡散反射強度を測定した。Si-O 振動ピークの低波数側 (900 cm^{-1} 以下) では平坦なベースラインが得られなかったため、Fig. 1C 中の破線で示すように Si-O 振動ピークの高波数側 (1200 cm^{-1} 以上) のベースラインを延長してベースラインとした。低波数側に平坦なベースラインが得られないのは以下の理由による。この領域には強い Al-O 振動ピークが存在し、二酸化ケイ素のコーティング量の変化により試料中の酸化アルミニウム量も変化するので Fig. 1A に示される Al-O 振動ピークとは強度が異なってくる。更に酸化アルミニウムの濃度は拡散反射測定における定量性のある領域を超えており、ピーク頂点部の形にゆが

みが生じ, Fig. 1A のスペクトルに適当な係数をかけて頂点の高さを揃えても Al-O 振動ピークの形状が一致しないためである.

3.2 検量線

酸化アルミニウム粉末上にコーティングされた二酸化ケイ素定量のための検量線をつくる目的で, 分散剤としてステアリルアミンを用い, 二酸化ケイ素のコーティング量を変えた幾つかの試料の測定を行った. 得られた拡散反射強度とコーティング量の関係を Fig. 2 に示す. 横軸の二酸化ケイ素のコーティング量はアルカリ融解/ICP-AES によって求めた Si 含有量から計算した. 各プロット及びプロット上の縦線は各々 5 個の試料測定の平均値と標準偏差を示す. 良好な直線関係が得られている.

拡散反射法により粉末試料の定量分析を行う際に問題となることの一つは, 試料中への光の進入深さを一定にすることが難しいことである. 試料中への光の進入深さは, 主として粉末の光散乱係数 [式 (1) 中の s] に依存する. この問題を解決するため, 著者らは一連の試料を同じ臭化カリウム粉末中 1 wt% に希釈することによって上記結果を得た^{6,7)}.

拡散反射測定による粉末試料の定量分析において障害となるもう一つの要因は, 測定対象物の粒子径が吸光係数 [式 (1) 中の a] に影響を及ぼすことである. 粒子径が大きい (μm オーダー以上) 場合, 吸光係数は小さくなり, 粒子径が十分小さく (nm オーダー) になると, 測

定される吸光係数は物質固有の吸光係数に一致することが知られている^{10,11)}. 本研究で対象としている二酸化ケイ素は, 電子顕微鏡による観察の結果, 酸化アルミニウム粒子上にコーティングされた数 nm の粒子径の微粒子であった. 従って吸光係数に及ぼす粒子径の影響は無視できると考えられる.

酸化アルミニウムマトリックスの存在が二酸化ケイ素の拡散反射強度に及ぼす影響を検討するため, 臭化カリウム中に分散した二酸化ケイ素微粒子のみの DRIFT スペクトルを測定した. 二酸化ケイ素微粒子を臭化カリウム中に希釈混合 (0.5, 0.10 及び 0.15 wt%: それぞれコーティング試料中二酸化ケイ素の 5, 10 及び 15 wt% に相当する) して拡散反射強度と濃度の関係を求めた. 結果を Fig. 3 示す. 各プロット及びプロット上の縦線は, 各々 5 個の試料測定の平均値と標準偏差を示している. 良好な直線関係が得られ, その傾きは, 0.031 ($K-M$, wt%) であった. Fig. 2 の直線の傾きは 0.030 ($K-M$, wt%) であり, 各プロットにおける誤差を考慮すると, Fig. 2 の直線と Fig. 3 の直線の傾きは一致していることが分かった. この結果から, 酸化アルミニウムマトリックスの存在は二酸化ケイ素の拡散反射強度にほとんど影響を及ぼさず, Fig. 3 の直線が酸化アルミニウム上にコーティングされた二酸化ケイ素の定量のための検量線として使えることは明白である. このようにコーティング量が明らかな標準試料を用いて検量線を作成する必要はなく, 二酸化ケイ素粉末を臭化カリウム中に希釈するだけで検量線を得ることができることは, 迅

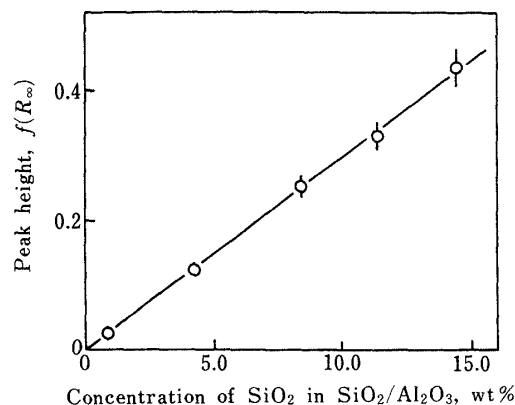


Fig. 2 Relationship between the peak height at 1090 cm^{-1} and the concentration of SiO_2 in $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ powders

Each plot and the vertical line on each plot represents the mean value and the standard deviation obtained for five sample determinations.

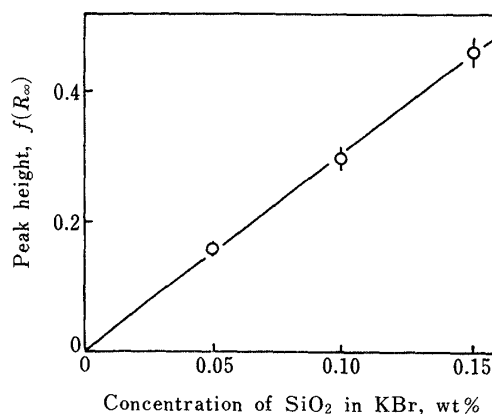


Fig. 3 Relationship between the peak height at 1090 cm^{-1} and the concentration of pure SiO_2 in KBr

Each plot and the vertical line on each plot represents the mean value and the standard deviation obtained for five sample determinations.

Table 1 Analytical results of SiO₂ in SiO₂/Al₂O₃ powders (wt%)

Sample	DRIFT method	ICP-AES
1	4.55 ± 0.13 [†]	4.68
2	2.33 ± 0.19	2.23

[†] Average of five sample determinations ± standard deviation.

速な定量分析のために非常に有用である。

3・3 実試料への応用

以上の様に酸化アルミニウム粉末上にコーティングされた二酸化ケイ素の定量は、微粒子の二酸化ケイ素による検量線を用いて行えることが分かったので、実試料として、ステアリン酸を分散剤に用いて作製したコーティング試料 2 種類について DRIFT 分光法による定量分析を行った。分散剤としてステアリン酸を用いると、ステアリンアミンを用いた場合に比べて、吸着水分量と二酸化ケイ素コーティング量の相関性が悪化することが報告されており⁴⁾⁵⁾、コーティング量の分析の必要性がより高い試料である。検量線は Fig. 3 の直線を用いた。結果を Table 1 に示す。Table 中の結果は 5 個の試料測定の前平均値及び標準偏差である。参考のため、アルカ

リ融解/ICP-AES により求めた結果も併記する。両者の値は誤差の範囲内で一致しており、こうした系の迅速分析法として本法は十分有用であると考えられる。

文 献

- 1) B. Fegley, Jr., P. White, H. K. Bowen: *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C60 (1985).
- 2) 平野 一, 林 卓, 加藤千景: 粉体および粉末冶金, **37**, 191 (1990).
- 3) 平野 一, 林 卓, 加藤千景: 材料, **39**, 53 (1990).
- 4) 山東睦夫, 淡野正信, 上菴義則, 桑原好孝: 粉体工学会誌, **27**, 34 (1990).
- 5) M. Sando, A. Towata, M. Awano, Y. Uwamino: Proceedings of the 2nd World Congress on Particle Technology, Sept. 19~22, 1990, Kyoto, Vol. 3, p. 353 (1990).
- 6) M. P. Fuller, P. R. Griffith: *Anal. Chem.*, **50**, 1906 (1978).
- 7) M. P. Fuller, P. R. Griffith: *Appl. Spectrosc.*, **34**, 533 (1978).
- 8) A. Tsuge, Y. Uwamino, T. Ishizuka: *Appl. Spectrosc.*, **40**, 310 (1986).
- 9) J. R. Ferraro: "The Sadtler Infrared Spectra Handbook of Minerals and Clays", Spectr. No. 224, 236 and 243 (1982), (Sadtler Res. Lab., Pennsylvania).
- 10) G. Duyckaerts: *Spectrochim. Acta*, **7**, 25 (1955).
- 11) B. Filder: *Helv. Chim. Acta*, **47**, 488 (1964).



Determination of silicon dioxide coated on aluminium oxide powder by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectrometry. Akira TSUGE, Yoshinori UWAMINO, Mutsuo SANDO and Atsuya TOWATA (Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi 462)

Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectrometry was applied to the determination of silicon dioxide (SiO₂) coated on aluminium oxide (Al₂O₃) powders. Each sample was diluted with KBr powder to 1 wt%, after which the DRIFT spectrum was measured. The SiO₂ peaks observed in the 1200~1000 cm⁻¹ region and did not overlap with those of Al₂O₃ in the 900~550 cm⁻¹ region. The peak height at 1090 cm⁻¹ was measured and compared with the concentration of SiO₂. A linear relationship was obtained between the peak height and SiO₂ concentration in the range of 0~15 wt% SiO₂. The slope of the line agreed well with that of the line for pure SiO₂ fine powder in the same concentration range. The concentration of SiO₂ coated on Al₂O₃ powder was determined by using the calibration line for pure SiO₂ fine powder. The analytical results agreed well with the values obtained by ICP-AES.

(Received June 20, 1991)

Keyword phrases

FT-IR; diffuse reflectance spectrometry; determination of silicon dioxide coated on aluminium oxide powder.