

テーマ B 固体粉末の分析

[概説と予習]

1. 目的

固体物質の分析法として広く用いられている、熱重量分析 (TG-DTA)、粉末エックス線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型蛍光エックス分析 (EDS) の各種分析方法を習得する。

2. TG-DTA 測定原理及び構成

2.1 TG の測定原理及び構成

TG (Thermogravimetry ; 熱重量測定) は試料の温度を上げたとき、あるいは一定の高温に保ったときに生じる重量変化を、試料の温度または時間に対して熱天秤により連続的に検出記録するもので、熱分解の研究に有力な武器である。

TG には熱天秤を用いる。図 1 に標準的な熱天秤の概念図を示す。試料を天秤ビームの一端の試料ホルダー上にのせ電気炉の中心になる位置に置く。試料ホルダーは保護管で囲まれ、窒素、酸素、アルゴンなどの単一気体、または分圧制御した混合気体を流すことにより測定雰囲気制御をすることができる。電気炉は PID 回路により温度制御される。試料に重量変化が起こると、天秤ビームが傾きスリットの位置が変位し、この変位を光電素子が検出し、再び天秤を平衡位置に保つようフィードバックコイルに電流を流し電磁力を発生させる。試料の重量変化はこの電流値に比例し、基準分銅を用いて校正され、記録される。試料の温度は、試料容器に接している測温用熱電対と冷接点補償器により熱起電力として検出され、データ処理部で温度に変換される。得られた重量及び温度の情報はデータ処理部で使用目的に応じて編集、計算、解析され、記録計またはプロッター等へ出力される。

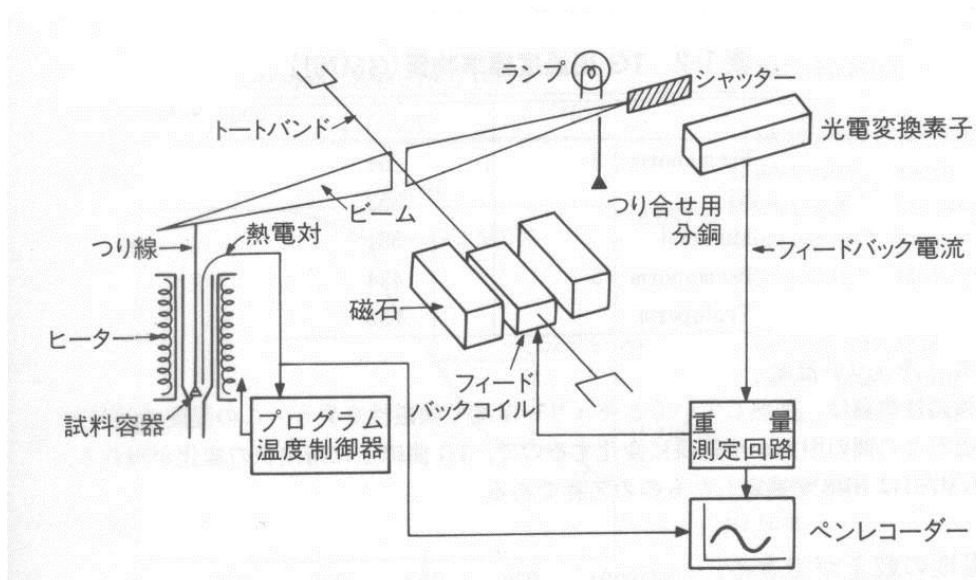


図 1 TG の原理図

熱天秤の構造は、天秤と試料のある電気炉の位置関係により、上皿型、吊り下げ型、水平型に分けられる。上皿型は天秤ビームの上方に試料と電気炉を置く構造で、吊り下げ型より浮力の影響が大きい。試料の設定、取り出しが簡単であり、炉の熱の影響が少なく、分解ガスの捕集も容易である。吊り下げ型は、天秤ビームの下に白金線あるいは石英ガラス線(腐食性雰囲気用)などで試料容器を吊り下げ電気炉の中に置くもので、炉の熱や分解ガスが天秤室に影響を与え易いが、浮力の影響が少なく、雰囲気制御が容易で、また多量の試料を用いるときにも有利である。水平型は天秤ビームの延長上に試料と電気炉を置く構造で、浮力と天秤ビームの熱膨張による誤差に注意を要するが、炉の熱や対流による影響が少ない。その他、対流と浮力の誤差を小さくするために差動型の天秤が用いられる。これは測定試料と基準物質を天秤ビームの両端や、二本の天秤ビーム上にのせ同一の炉の中で加熱し、試料側と基準側で発生する対流と浮力の影響を相殺して測定精度を上げている。

2.2 DTA の測定原理及び構成

DTA (differential thermal analysis ; 示差熱分析) は試料の熱的挙動を温度変化として検出する方法で、試料の吸熱ならびに発熱現象や化学反応が確認できる。

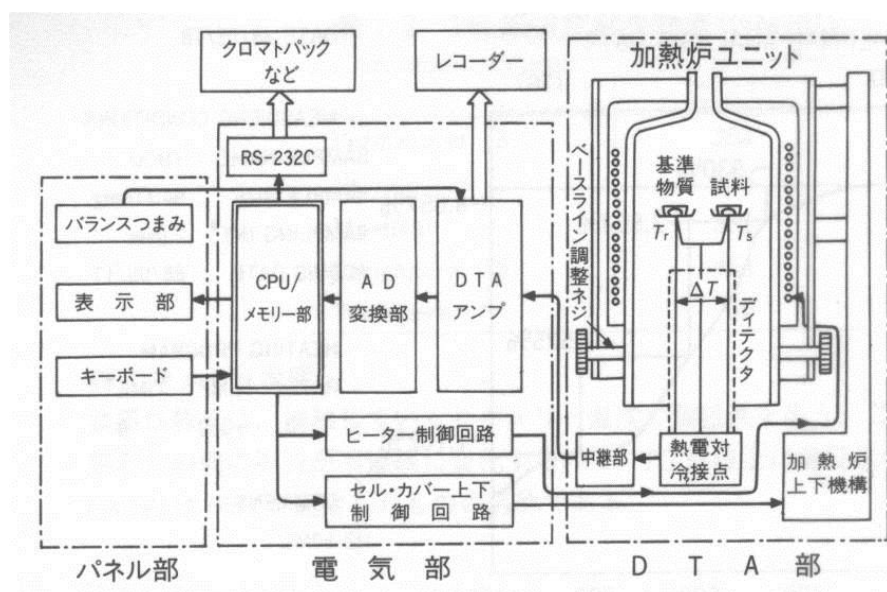


図2 DTA装置の概念図

試料及び熱的に不活性な基準物質とを対称的に炉内におき、炉と昇(降)温させると基準物質は炉の温度に少し遅れて昇(降)温するが、試料は転移・融解・反応などのとき、定常的な昇降温とは異なる温度変化を行うので、両者の温度差をとると、転移・融解・反応などの熱的变化を反映して、温度差はピーク状の変化を示す。

この温度差の変化から試料の熱的变化が観察できる。

試料及び基準物質に流れ込む熱量は、試料や基準物質と炉壁との温度差に比例し、一方、そ

の熱量は試料や基準物質の昇温に使われる。そこで、次の式が成り立つ。

$$C_s \frac{dT_s}{dt} + \Delta H \frac{dx}{dt} = K_s (T_f - T_s) \quad (1.1)$$

$$C_r \frac{dT_r}{dt} = K_r (T_f - T_r) \quad (1.2)$$

ここで、C、T、t、 ΔH 、x、Kはそれぞれ、熱容量、温度、時間、転移・融解・反応などのエンタルピー、試料の重量、熱伝達係数であり、添え字 s、r、f はそれぞれ試料、基準物質、炉を示す。両者の差をとり、整理することにより、次式を得る。

$$\frac{d\Delta T}{dt} + \frac{\Delta H dx}{C_s dt} = \frac{(\Delta T_b - \Delta T)}{\tau} \quad (1.3)$$

$$\Delta T = T_s - T_r$$

$$\tau = \frac{C_s}{K_s}$$

$$\Delta T_b = \frac{(C_r - C_s) dT_r / dt + (K_s - K_r)(T_f - T_r)}{K_s} \quad (1.4)$$

この式が示差熱分析の原理を導く基本式である。 τ は装置の分解能の目安となる。

いま熱的变化が無い($dx/dt=0$)となると、(1.3)式より

$$\Delta T = \Delta T_b - \Delta T_b \exp(-t/\tau) \quad (1.5)$$

となる。

(1.5)式の第2項は時間と共に零に近づくので、温度差 ΔT は十分長い時間が経てば ΔT_b の値となる。温度差が ΔT_b のとき熱的变化が始まり、温度差がピーク状に変化して再び ΔT_b に戻る場合について式を積分して解くと、次式を得る。

$$\Delta H \cdot M = K_s \cdot A$$

ここで、M、A は、それぞれ熱的变化を行った試料量、ピーク面積である。この式は、示差熱分析によりピーク面積と K_s とから熱量を求める根拠とされているが、 K_s の内容について十分な吟味が必要である。

DTA 本体は、試料と基準物質とを対称的におくための支持体と炉体とからできている。温度と温度差を測定する熱電対が試料と基準物質の容器に密着するように取り付けられている。熱電対の熱的接触が悪いときは、温度測定精度も低下する。図2に示したように DTA 本体の他、温度差を増幅する直流増幅器、温度と温度差を記録する記録計と定速昇降温のための温度制御装置が付け加える。

3. エックス線回折（XRD）の測定原理および構成

3.1 XRD の概説

X線を用いる機器分析法は、X線透過法、X線分光法およびX線回折法に大別される。X線透過法は主として医学や材料試験に用いられる。X線分光法は元素の特性X線の波長の差に基づいて元素分析を行うもので、蛍光X線分光法では塊状、粉末、液体または溶液状の試料について原子番号が Na 以上の元素の定性・定量が可能であり、X線マイクロアナライザーによれば、固体試料表面の微小部分（数 μ 四方）の元素分析ができる。X線回折法は、結晶によりX線回折現象を利用するもので、単結晶X線回折法は主に物質の結晶構造解析に用いられ、粉末X線回折法は物質分析や結晶構造に関連する問題の研究に使用されている。

表 1 X線分析法の分類

分類	主な種類	原理	特長・応用
X線透過法	ラジオグラフィー マイクロラジオグラフィー X線吸収分析 X線顕微鏡	物質によるX線の吸収の差を利用する	X線の波長にはあまり影響されない。主として医学、材料実験、材料検査等に用いられる。
X線分光法	蛍光X線分光分析 X線マイクロアナライザー 電子励起X線分光分析	元素の特性X線の波長差を利用する	物質の化合状態に関係なく高感度で元素分析ができる。
X線回折法	単結晶X線回折法 粉末X線回折法	結晶のX線の回折現象を利用する	特定波長のX線を用い、物質の結晶構造や結晶状態についての情報が得られる。

X線回折装置では、多結晶状態の固体試料（無機物、有機物、ポリマー、金属、鉱物など）に特定波長のX線を照射し、試料からの回折X線の回折角と強度との関係を自動記録する。得られる回折図形は試料物質の結晶構造に関係し、分光分析や化学分析などの元素分析法とは本質的に異なる分析法である。X線回折計による物質分析は次の特色を持っている。

①試料として少量の粉末または多結晶の固体物質を使用し、非破壊的に分析できる。②単なる元素分析ではなく、物質の結晶状態や化合状態の違いについて調べるものである。③この意味で数千種類の物質の同定（定性）や定量を行うことができる。④他の手段では分析することの難しい相状態や結晶状態に関する知識が得られる。⑤しかしながら一般的には 1% 程度以下の混入物の検出は難しく、非晶質の物質ではさらに検知しにくい。

(2) X線の発生

X線は波長が 0.1 から 10Å 程度の電磁波で、X線管球において高電圧を印加し、真空中でフィラメントを加熱して得られる電子を高速で金属陽極（対陰極）に衝突する際に発生する。管球に対陰極金属の励起電圧以上の高電圧を印加すると、連続X線に重なって何本かの強い線スペクトル、示性X線（特性X線）が現れる。この主なものは K α 線と K β 線の 2 つで、K α 線は K α 1 と K α 2 の二重線から成る。フィラメントから発生した電子が十分に加速され、そ

の運動エネルギーが対陰極物質の元素の内殻軌道電子の結合エネルギー以上であれば、加速電子が軌道電子をたたき出す。K殻、L殻・・・の電子をたたき出すのに必要なエネルギーをK吸収端、L吸収端・・・という。このとき、内殻軌道に生成した空位を埋めるべく、外殻軌道から電子が遷移しその結果、外殻軌道と内殻軌道のエネルギー差に相当するX線が発生する。このX線が固有X線である。

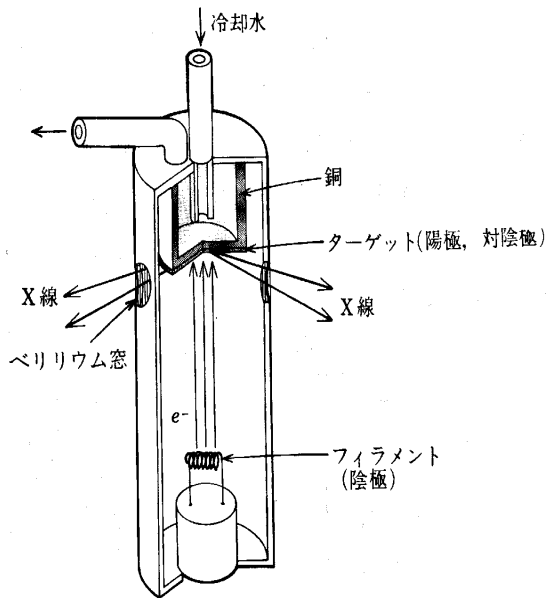


図3 X線の発生

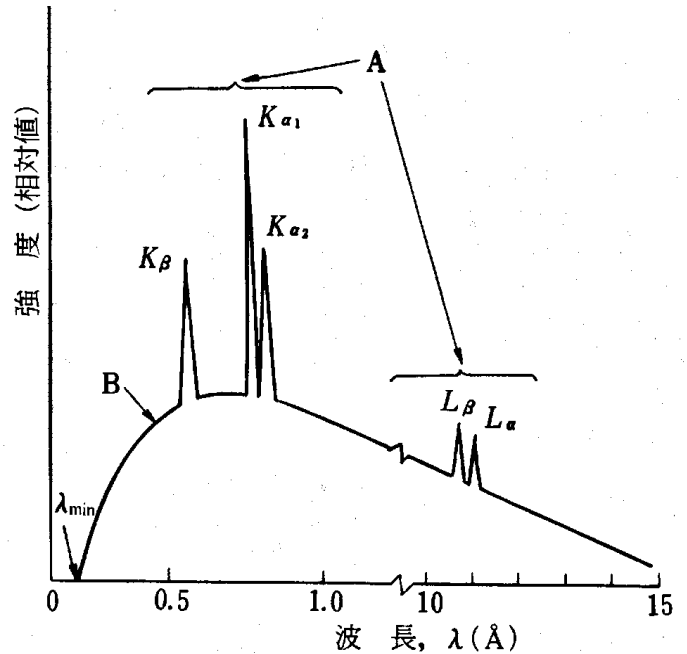


図4 X線スペクトル (模式図)

A: 特性X線 (固有X線) B: 連続X線

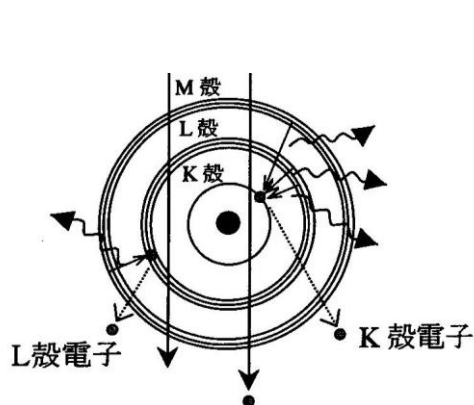


図5 特性X線 (固有X線) の発生機構

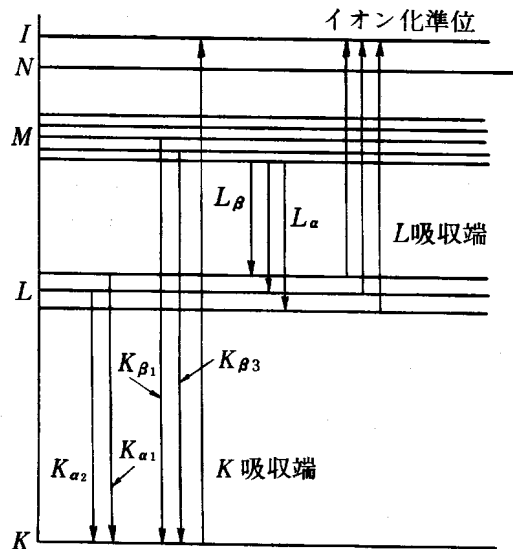


図6 軌道エネルギー準位と固有X線スペクトル

表 2 特性X線の波長と励起電圧

ターゲット		波長(Å)			K 系列吸収 端波長(Å)	K 線の励起 電圧(kV)
物質	原子番号	K α_2	K α_1	K β_1		
Cr	24	2.29351	2.28962	2.08480	2.070	5.98
Fe	26	1.93991	1.93597	1.75653	1.743	7.10
Co	27	1.79278	1.78892	1.62075	1.608	7.71
Cu	29	1.54433	1.54051	1.39217	1.380	8.86
Mo	42	0.71354	0.70926	0.63225	0.6198	20.0

(3) X線回折

物質にX線を入射するとX線は吸収されたり散乱されたりするが、散乱されたX線を二次X線と呼ぶ。

散乱にはいくつか種類があるが、X線回折に用いられるにはトムソン散乱と呼ばれる弾性散乱であり、二次X線の波長は一次X線（入射X線）と変わらない。この散乱は物質の原子核ではなく、周りの電子雲によって起こり、X線回折が原子の種類によらず、結晶構造のみに依存する。

いま簡単のために結晶は一種類の原子からできていると考える。結晶は原子の並んだ面が一定の間隔で重なっているものとみなされる。その間隔を d とする。原子面に波長 λ のX線が原子面と角 θ をなして入射するとする。その時、まず一枚の原子面についてみると、反射角が入射角に等しければ、各散乱波の位相はそろっており、波は干渉し互いに強め合う（鏡面反射）。

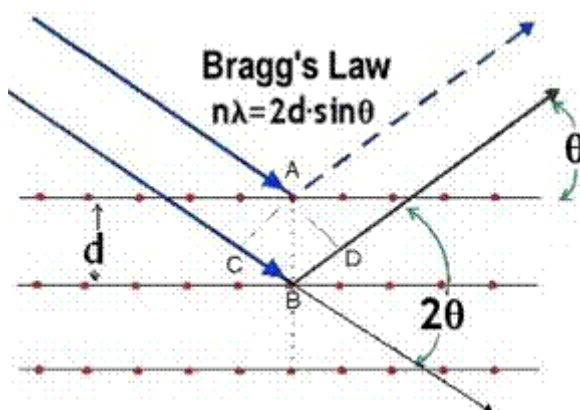


図 7 Bragg の条件

つぎに、異なった面より鏡面反射を受けた波の干渉を考えてみると、異なった面による散乱波は隣り合う面からの散乱波の行路差 $2d\sin\theta$ が波長の整数倍に等しければ、

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{ブラッグ条件})$$

の関係から位相がそろって波は強め合い回折が起こる。

格子面間隔 (d) : 物質中の同様な原子面間の距離、単位 : Å

結晶表面への X 線ビームの入射角 (θ)、単位 : °

X 線の波長 (λ)、単位 : Å

(4) X線回折装置

X線回折装置は、測定する試料により粉末法と単結晶法に、また検出器によって写真法とカウンタ法に分けられる。測定の方法や目的に応じて様々なX線回折装置があるが、カウン

タによる自動記録方式を用いるX線回折装置にことをディフракトメータという。粉末X線回折法ではこのディフракトメータが広く利用されている。

ディフракトメータは、大きく分けて4つの部分から構成される。

- ①X線発生装置：X線管球、高圧電源および制御回路からなる
- ②ゴニオメータ：回折角度を測定する装置でギアおよびメータからなる。
- ③計数記録装置：計数管、計数回路からなる。
- ④制御演算装置：制御装置よコンピューターからなる。

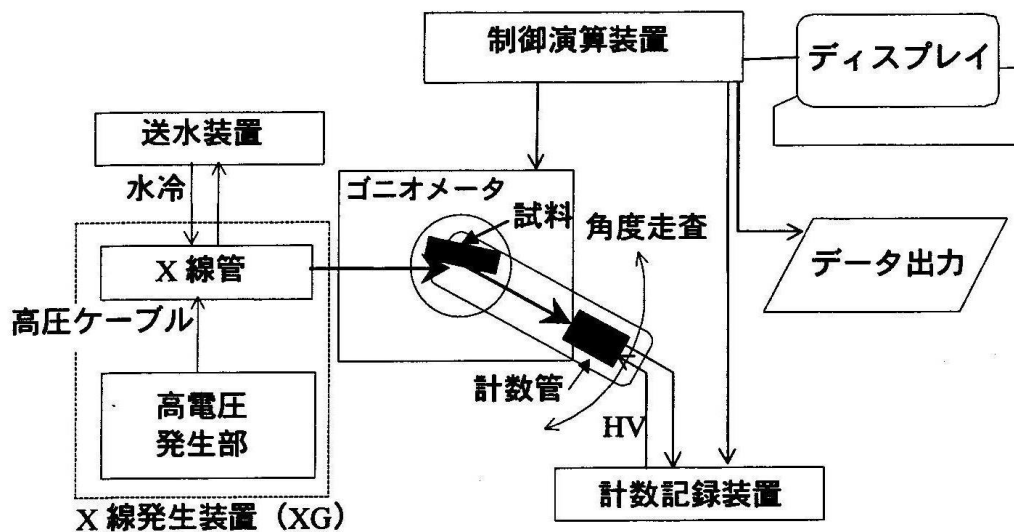


図8 ディフракトメータの構成

X線管からのX線はゴニオメーターのスリットを通して回転軸上の平板状試料を照射し、回折X線は集中法の条件を満たして計数管に到達する。

スリット系は、入射側にソーラースリットおよび発散スリット (DS:Divergence Slit)、受光側に散乱スリット (SS:Scattering Slit)、ソーラースリットおよび受光スリット

(RS:Receiving Slit) の順に置かれる。入射X線は水平方向だけではなく、垂直方向にも発散しているため、回折線にも広がりを生じる。これをアンブレラ効果という。ソーラースリットは、多数の薄い金属板を層状に狭い間隔で平行に重ね合わせたもので、入射X線および回折X線の垂直の発散を制限する。

計数管は試料台の2倍の速度で回転し、入射角と反射角とは常に等しい。計数管の走査速度は同定の場合には速く ($1-2^{\circ}/\text{min}$)、精密測定の際にはゆっくりする。走査する角度範囲は試料の種類、測定の目的等に応じて設定する。簡単な化合物は低角には回折線が現れないが、複雑な化合物ではかなり低角度まで走査する必要がある。格子定数の精密測定にはできるだけ高角度の回折線について測定を行うことが望ましい。

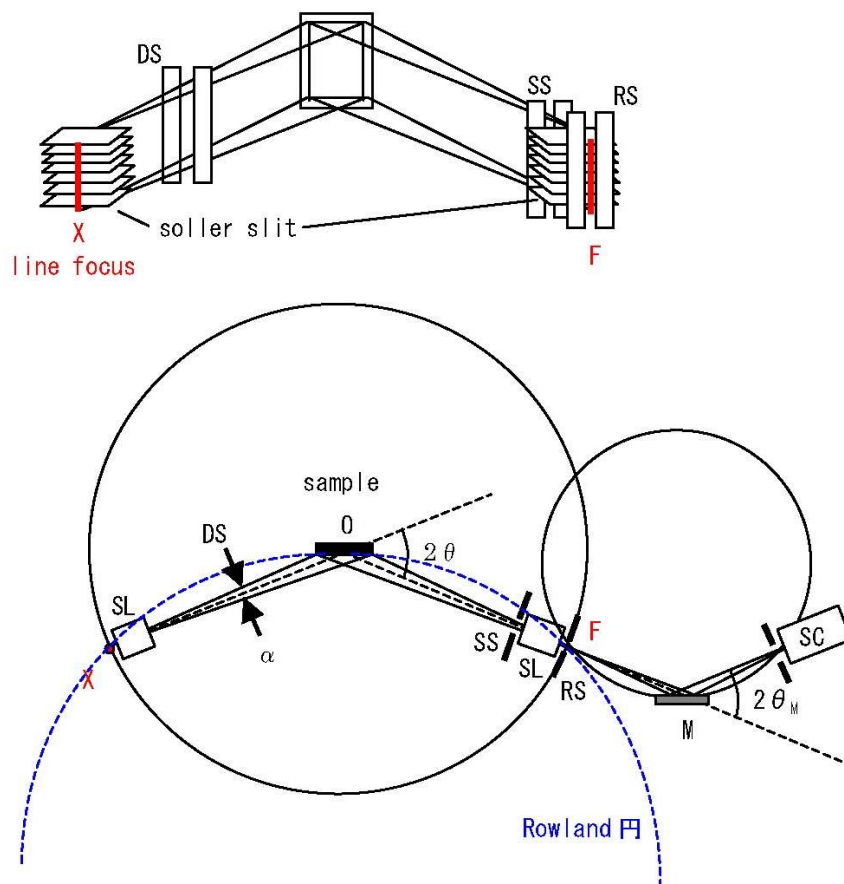


図9 粉末回折計の光学系

SL: ソーラーズリット、W: モノクロメーター、SC: シンチレーションカウンター、
DS: 発散スリット、SS: 散乱スリット、RS: 受光スリット

4. 走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散型エックス線分光法 (EDS)

4.1 電子顕微鏡の原理

通常の光学顕微鏡では、光を用いて観察対象を拡大するため、分解能は光の波長程度に制限される。これに対して、光の代わりに電子線を用いる顕微鏡が電子顕微鏡である。電子線の波長は、電子の加速電圧をあげれば短くなり、分解能も上げることができる。

電子顕微鏡の分解能は主に電子レンズの球面収差によって決まる。近年、球面収差を補正する技術が進歩しつつあり、透過型電子顕微鏡(TEM)については 0.1nm を切る程度に向上している。

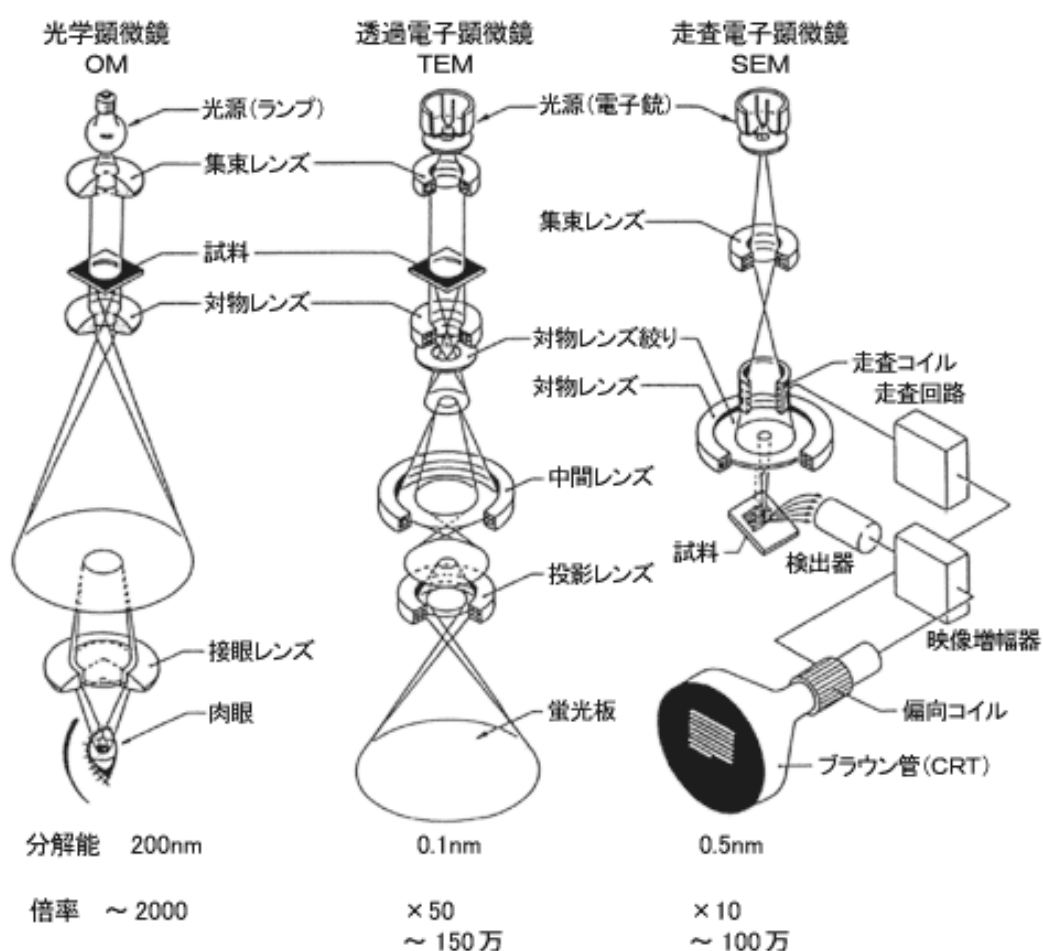


図 10 顕微鏡のしくみ（光学顕微鏡・透過型電子顕微鏡・走査型電子顕微鏡）

電子顕微鏡は以下の 3 タイプに大別できる。

(1) 走査型電子顕微鏡 (SEM)

走査型電子顕微鏡 (SEM) では、サンプルに電子線を照射し、反射電子または二次電子を集めた信号を像にする。電子線の当てる場所を走査して像にするため、「走査型」の名を持つ。表面形状を観察するのに向く。

サンプルが不導体の場合、電子線を当て続けることで表面が帯電してしまうことがある。こうなると正常な象の観察が行えないので、あらかじめ表面をオスミウムや炭素でコーティングしておくことがある。

(2) 透過型電子顕微鏡 (TEM)

透過型電子顕微鏡 (TEM) では、サンプルに電子線を照射し、透過してきた電子を像にする。サンプルの構造や組成によって電子線が散乱、回折を受けたり、あるいは位相が変わったりすることでコントラストが生まれる。

(3) 走査型透過電子顕微鏡 (STEM)

走査型透過電子顕微鏡 (STEM) では、TEM のようにサンプルを通過してきた電子を観察するが、SEM のように細く絞った電子線でサンプル上を走査する。TEM に付属する場合と、SEM に付属する場合がある。

4.2 エネルギー分散型エックス線分光法 (EDS:Energy Dispersive Spectroscopy)

サンプルに電子線を当てると、反射電子、二次電子のほか、特性 X 線が発生する。特性 X 線は、内殻の空孔に外郭電子が落ちるときに放出する X 線で、そのエネルギーは元素に固有なので、特性 X 線のエネルギーを調べることで、元素分析することができる。

SEM や STEM と組み合わせることで微小領域の分析も可能だが、位置分解能は一般に SEM や STEM の分解能に劣る。これは弾性または非弾性散乱した電子が観測領域以外に当たって特性 X 線が発生するためで、測定モードや電子線の加速電圧によっても左右される。

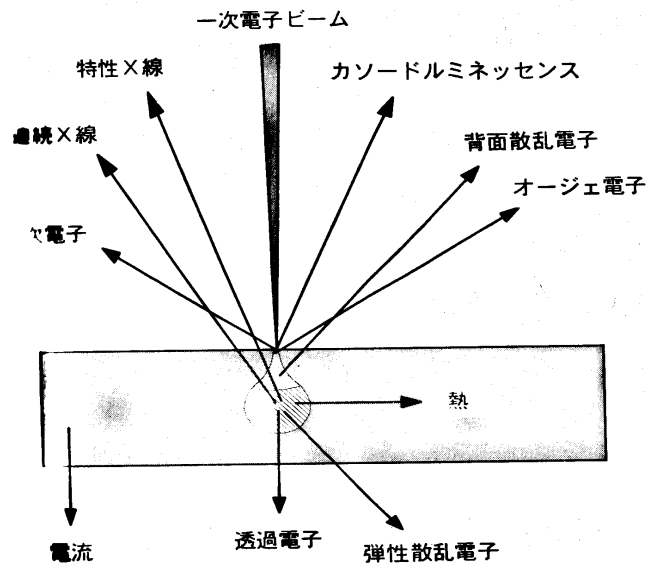


図 11 入射電子と物質の相互作用

4.3 走査型電子顕微鏡の構造

走査電子顕微鏡は、透過電子顕微鏡とは違い、電子銃で発生した電子線を収束させた細い電子線で試料表面を走査し、電子線を照射された部位から発生する 2 次電子を (凹凸の情報を含む) 検出し、増幅拡大させて CRT に映し出します。そのため「電子銃とアノード」、「照射系 (収束レンズ、対物レンズ) 」と試料表面で電子線を走査するための「走査コイル」、2 次電子を検出する「2 次電子検出器」から構成されます。

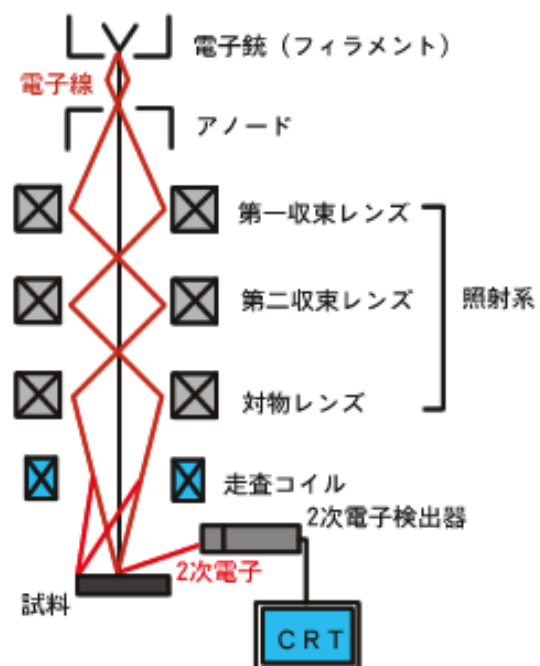


図 12 走査型電子顕微鏡の構造

【 前試問 】

1. 酸化チタン、シュウ酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウムの JCPDS カード (資料 - 1)における d (Å) の値より 2θ を計算する。エックス線の波長 λ は、CuK α_1 の値を使用すること。
2. シュウ酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウムにおける熱分解の反応生成物を予測し、重量減少量 (%) を計算する。
3. 酸化チタン、シュウ酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウムの構成元素を予測する。

【 実験方法 】

1. 1 班を 3 チュームに分け、試料 1 (a, b, c)、試料 2 (a, b, c) からそれぞれ試料を選ぶ
試料 1. 組成が同一：酸化チタン (a：アナターゼ、b：ルチル、c：ブルックライト)
試料 2. 主成分が同じである：
a：シュウ酸カルシウム、b：炭酸カルシウム、c：水酸化カルシウム
2. 上記試料 (2 種類) に対して、“TG-DTA”、“SEM-EDS”、“XRD”をそれぞれ測定する、
3. 得られた実験データを解析し、試料の同定を行う。

【 後試問 】

1. TG-DTA 曲線から得られた結果からの試料の同定
2. XRD パターン得られた結果からの試料の同定
3. SEM-EDS 測定から得られた結果からの試料の同定
4. 上記 3 種類の分析法の測定結果からの最終的な試料の同定およびその理由
5. 上記 3 種類の分析法の欠点等について
6. その他事項

<資料 - 1>

Anataze TiO ₂						Calcium Hydeoide Ca(OH) ₂					
No	d	I	h	k	l	No	d	I	h	k	l
1	3.5163	100	1	0	1	1	4.9280	71.5	0	0	1
2	2.4307	6.1	1	0	3	2	3.1139	18.0	1	9	9
3	2.3786	18.6	0	0	4	3	2.6324	100	0	1	1
4	2.3322	7.0	1	1	2	4	1.9322	42.5	0	1	2
5	1.8921	24.2	2	0	0	5	1.7978	27.5	1	1	0
6	1.7001	15.0	1	0	5	6	1.6889	15.1	1	1	1
7	1.6662	14.8	2	1	1	7	1.4848	10.9	2	0	1
8	1.4808	11.0	2	0	4	8	1.4529	12.1	1	0	3
9	1.3642	4.7	1	1	6	9	1.3162	8.6	2	0	2
10	1.3379	5.1	2	2	0	10	1.1447	7.8	1	2	1
11	1.2646	7.7	2	1	5	11	1.1300	4.0	0	2	3
Rutile TiO ₂						Calcium Carbonate CaCO ₃					
No	d	I	h	k	l	No	d	I	h	k	l
1	3.2485	100	1	1	0	1	3.0289	100	0	1	2
2	2.4876	41.9	1	0	1	2	2.4902	14.2	1	1	0
3	2.2970	6.5	2	0	0	3	2.2801	16.1	1	1	3
4	2.1875	16.0	1	1	1	4	2.0905	13.2	2	0	2
5	2.0545	5.8	2	1	0	5	1.9079	17.8	0	1	8
6	1.6876	44.2	2	1	1	6	1.8713	17.1	1	1	6
7	1.6242	12.7	2	2	0	7	1.6011	8.8	1	2	2
8	1.4785	5.7	0	0	2						
9	1.4527	5.8	3	1	0						
10	1.3600	13.7	3	0	1						
11	1.3464	6.7	1	1	2						
Brookite TiO ₂						Calcium Oxalate CaC ₂ O ₄					
No	d	I	h	k	l	No	d	I	h	k	l
1	3.5109	100	2	1	0	1	5.9307	100	1	0	0
2	3.4640	78.2	1	1	1	2	5.7927	30.2	0	2	1
3	2.9000	92.6	2	1	1	3	3.6458	76.5	0	4	0
4	2.4772	23.9	1	0	2	4	2.9653	43.6	2	0	0
5	2.4071	15.4	0	2	1	5	2.8389	11.3	-1	4	2
6	2.2443	14.3	2	0	2	6	2.4393	23.9	-2	2	3
7	2.1319	12.2	2	2	1	7	2.3552	25.7	0	0	1
8	1.9695	17.1	3	0	2	8	2.0742	13.4	-1	4	4
9	1.8922	27.4	3	2	1	9	1.9769	10.7	3	0	0
10	1.6885	18.5	2	3	0						
11	1.6832	11.0	1	3	1						
12	1.6614	27.1	4	2	1						
13	1.6105	12.9	1	1	3						
14	1.4602	10.4	5	2	1						
15	1.4334	11.3	1	2	3						