

“TG-GC” による熱重量・反応ガス定量分析

本橋 輝樹*, 河原 由輝*, 新井 健司*, 鈴木 健太*, 齋藤 美和*

1. はじめに

熱重量 (TG) 分析は、無機化合物の基礎特性を調べる上で最も有力な手法の一つである。対象の化合物について、反応温度と重量変化量の情報から試料の熱挙動や気相との相互作用を調べることが可能である。ただし、複数種のガスが反応に関与する場合、TGのみで熱挙動を考察することは困難であり、TGと反応ガスの同時分析が有効である。一般には熱天秤と四重極型質量分析計 (Q-MS) を組み合わせたTG-MSが広く用いられているが、TG-MSにはQ-MSに由来するいくつかの弱点がある。すなわち、(i) 発生ガスの定量性が乏しい、(ii) イオン化の際にガス分子の断片化が起こり、データ解釈を誤る可能性がある、(iii) 差動排気を必須とするため分析時の雰囲気ガスの制限される、などである⁽¹⁾。多様な無機化合物の熱分析においては幅広い雰囲気条件下で反応ガスを定量分析することが望まれ、TG-MSの弱点を補った分析法が必要となる。

筆者らは、ガス分析装置としてQ-MSの代わりにガスクロマトグラフィ (GC) を用いた“TG-GC”を着想し、装置開発に取り組んでいる。以下に述べるように、TG-GCはTG-MSと明確に異なる特徴を備えており、TG-MSとの相補的な利用が期待される。本稿では、

まず我々のTG-GC装置概要と開発状況を述べた後、TG-GCを用いたいくつかの分析事例を紹介する。

2. TG-GCの装置概要

TG-GCの装置概念図を図1に示す。本装置は、TGとGCをガス配管によって直接接続した単純な構造を有する。TG, GCとして、株式会社リガクTG-DTA 8122とインフィコン株式会社3000 Micro GCまたはMicro GC Fusionをそれぞれ用いた。キャリアガスを高気密性のTGへ導入し、試料室から排出される反応ガスをGCで分析する。TGの背面側に接続されたポンプによりガスの一部を排気し、TG内に滞留したガスが反応ガスへ混入するのを防いでいる。ガス導入部とガス排出部の両配管にマスフローコントローラ (ガス流量計) を設置することにより、キャリアガス導入量 x [mL min^{-1}]、背面ガス排出量 y [mL min^{-1}]、反応ガス流量 $x-y$ [mL min^{-1}] を精密に制御する。これによって反応ガス中の測定対象ガスの流量を正確に測定することが可能となる。

GCとして高速タイプの装置 (いわゆるマイクロGC) を利用することがTG-GCの技術的なポイントである。マイクロGCは、カラムおよび検出器のダウンサイジングにより分析時間の大幅な短縮を実現してい

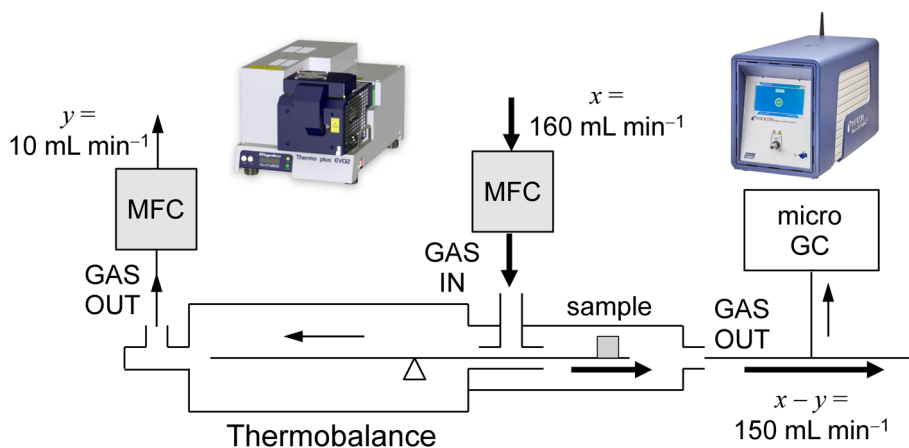


図1. TG-GCの装置概念図。

* 神奈川大学工学部物質生命化学科

る。本研究で用いた装置では、一回の分析（計測＋解析）が1–2分間で完了する。したがって、例えば毎分5 Kの速度で昇温しながらGCの連続分析を行えば、5–10 K刻みで発生ガス種を調べることができる。もし通常のGCで同様の実験を行えば、一回の分析に10–20分を要するため測定間隔が50–100 Kになってしまい熱挙動と反応ガスの関連付けは困難となる。すなわち、TG-GCの確立にはGCの技術革新が重要な役割を果たしていると言えよう。マイクロGCは、並列したゼオライト系とポリマー系のカラムを用いることにより、 N_2 , H_2 , O_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 を分析できる。GCによるガス分析はQ-MSに比べて定量性が高く、各ガスの発生量と熱重量変化率を関係付けられるのが特長となる。

3. TG-GC法の開発：

標準試料を用いたガス定量性の検証

単純な熱挙動を示す標準物質を用いてTG-GCのガス定量性を検証した。例として、窒素気流中における酸化銅（II）の熱還元反応（式1）の分析結果を図2に示す。



CuO は高温で Cu^{2+} から Cu^+ への還元反応を起こし、それに伴い酸素ガスを放出する。800°C～1000°Cにおいて、TGの重量減少と同時にGCで酸素ガスの発生が観測されており、両データはよく対応している。41.38 mgの CuO について4.20 mg（10.15%）の重量減少が観測された。この値は、GCで観測された酸素ガス流量の積算値から見積もられた発生量4.19 mgと極めてよく一致しており、我々のTG-GCが酸素ガスに

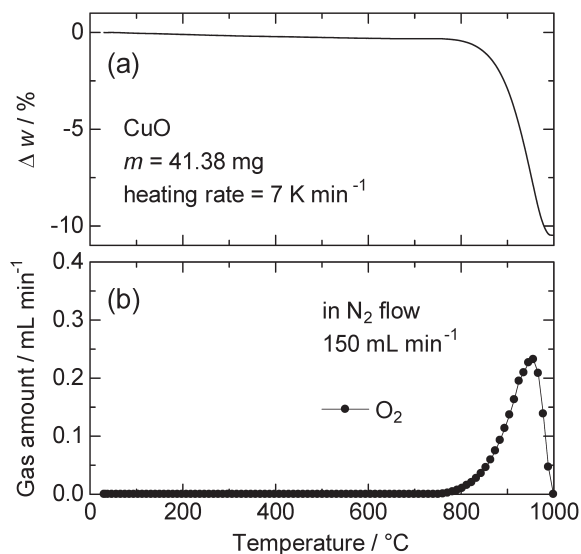


図2. 酸化銅 CuO の熱還元反応時のTG-GC分析結果。(a) TG, (b) GC.

ついて高い精度で定量できることを示している。

上記の酸素ガスと同様、二酸化炭素については炭酸カルシウムの脱炭酸反応（式2）、水（水蒸気）についてはシュウ酸カルシウム–水和物の脱水反応（式3）をそれぞれTG-GC分析し、TGにおける重量減少とGCにおける脱離ガス発生量が定量的に一致することを確認した。



ただし、水の分析についてはキャリアガス導入量 x [$mL \min^{-1}$]と背面ガス排出量 y [$mL \min^{-1}$]などを調整する必要がある。測定条件によってはGCによる水蒸気の検出量が低下することが判明した。これは水分子がTG装置の内壁に吸着しやすいため、反応ガス流量 $x-y$ [$mL \min^{-1}$]が相対的に少ないと発生した水蒸気が背面から排出されてしまうためだと考えられる。試行錯誤の結果、TG-GCの測定条件を表1に示す値に設定した。

TG-GCが複数種のガス分析に対応できることを確認するため、シュウ酸カルシウム–水和物の熱挙動を広い温度範囲で測定した。この化合物では、式3の脱水反応に続き脱カルボニル反応（式4）、さらに高温で炭酸カルシウムの脱炭酸反応（式2）が連続して起こることが知られている。



図3に示すように、シュウ酸カルシウム–水和物のTG曲線には3ステップの重量減少が観測され、低温側から順に水、一酸化炭素、二酸化炭素の生成がGCによって確認された。2ステップ目に見られる微量の二酸化炭素は、一酸化炭素がTG内の残存酸素と反応して生成したと考えられる。特筆すべきは、TGとGCの結果から見積もられるガス発生量が互いによく一致している点である。GCデータによるガス発生量はTGデータに基づく計算値に対して、1, 2, 3ステップ目についてそれぞれ100%, 97%, 98%であった。以上の結果より、複数種のガスが同時に発生する反応に関しても、TGに加えてGCを併用すれば各ガス発生量の決

表1. TG-GCの測定条件.

設定項目	設定値
キャリアガス導入量 (x)	160 mL min^{-1}
背面ガス排出量 (y)	10 mL min^{-1}
反応ガス流量 ($x-y$)	150 mL min^{-1}
昇温速度	7 K min^{-1}
GC測定時間	1.5 min

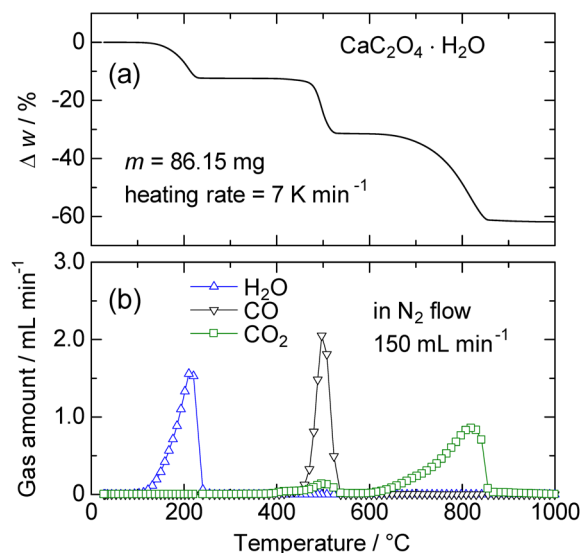


図3. シュウ酸カルシウム一水和物 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の (a) TG 図, (b) GC 図.

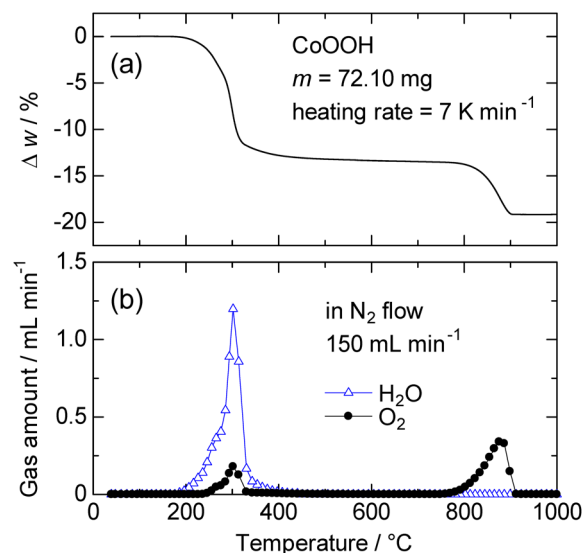


図4. コバルト酸水酸化物 CoOOH の (a) TG 図, (b) GC 図.

定が可能であると考えられる.

4. TG-GC の分析事例1: コバルト酸水酸化物の熱挙動

上記のように, TG-GC における一番の特長は, TG と GC の併用による優れたガス定量性である. 本分析法は, 近年注目を集めている“複合アニオン化合物”⁽²⁾ に対して威力を発揮する. 当該化合物は結晶中に複数種のアニオンを内包し, さまざまなガス種が化学反応に関与する可能性があるため, 熱重量変化とガス種の関連付けが不可欠である⁽³⁾. 以下に複合アニオン化合物の一種である酸水酸化物 (oxy-hydroxides) の分析事例を紹介する.

コバルト酸水酸化物 CoOOH は, 2次元的な CoO_2 ブロックが層間プロトンによる水素結合を介して積層した化合物である⁽⁴⁾. CoOOH は, 中性またはアルカリ性水溶液中において酸素発生反応 (OER) に対して高い触媒活性を示すことから, 電解・光触媒による水分解反応を用いた酸素・水素製造や, 金属空気電池の空気極への応用が期待されている⁽⁵⁾. 試料を硝酸コバルト (II) 水溶液の酸化・沈殿生成によって合成し, 熱挙動を調べた. 既報では, 生成物の TG-MS 分析に基づいて昇温時に下記の2段階反応が起こると結論づけられている⁽⁶⁾.



TG-GC 分析結果を図4に示す. TG 曲線には2ステップの重量減少が見られ, GC 分析により1ステップ目では水と酸素, 2ステップ目では酸素の脱離が起こっており, 式5, 6の見解がおおむね正しいことを示して

いる. 分析後にコバルト酸水酸化物が全て反応し CoO へ変化したと仮定すると, GC データに基づく化学組成は $\text{CoO}_{0.96(0)}(\text{OH})_{0.98(0)}$ と見積もられ, この化合物がほぼ定比組成をもつことがわかった. 一方, 低温側 (1ステップ目) のガス脱離挙動を詳しく見ると, 重量減少初期の $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ では水のみが放出され, 式5に示すような水/酸素の量論比 (6/1) が保たれていないことが判明した. これは, CoOOH の分解が未知の多段階過程からなる可能性を示しており, 高温 XRD などその場観察による研究が望まれる.

5. TG-GC の分析事例2: 水酸化アルミニウム・炭酸水素化物の化学組成分析

第2の TG-GC 分析事例として, 多核水酸化アルミニウムイオン由来の超微粒子における化学組成分析を紹介する. 多核水酸化アルミニウムイオンとして知られる $[\epsilon\text{-Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+} = \text{“Al}_{13}\text{”}$ は, 吸着点や反応活性点となりうる水酸基や配位水を豊富に含んだ興味深い化学種である. 最近内田らは, Al_{13} を含む水溶液へ炭酸水素塩水溶液を混合し, さらに塩基で pH 調整することにより非晶質の超微粒子を得ることに成功した⁽⁷⁾. 生成物は非常に大きな比表面積 ($200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上) をもつことから, 繊維工業廃水から有害色素分子を除去する吸着剤としての応用が期待されている. 比表面積の大きさは合成に用いる炭酸水素塩や塩基の種類に依存するため, 生成物の化学組成に対する合成条件の影響を詳しく調べる必要がある. そこで, TG-GC を用いて水と二酸化炭素の定量を試みた⁽⁸⁾.

炭酸水素塩・塩基として NaHCO_3 と NaOH をそれぞれ用いて “I-NaOH” を得た. また, NH_4HCO_3 と NH_3 の使用により “I-NH₃” も同様に合成した. 両試料における TG-GC 結果を図5に示す. いずれの試料におい

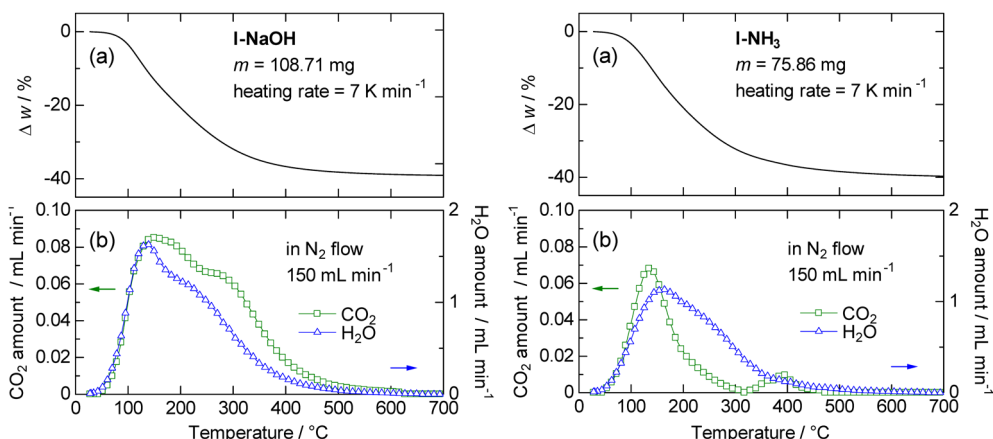


図5. TG-GC データ. (左) I-NaOH 試料, (右) I-NH₃ 試料.

でも 50°C ~ 500°C の広い温度範囲で穏やかな重量変化が見られ, 各ガス種の脱離を個別に割り当てることは不可能である. 一方, GC から水と二酸化炭素の脱離が確認され, それぞれのガス発生総量から H₂O/CO₂ 含有量を決定した.

I-NaOH: H₂O/CO₂ = 34.0/5.3 wt%

I-NH₃: H₂O/CO₂ = 34.6/2.9 wt%

これらの値は, 元素分析結果から推定される化学式 (下記) とほぼ一致する.

I-NaOH = [Al₁₃O₄(μ -OH)₂₄(H₂O)_{6.5}(OH)_{5.5}] (HCO₃)_{1.5}

I-NH₃ = [Al₁₃O₄(μ -OH)₂₄(H₂O)₆(OH)₆] (HCO₃)

興味深いのは, 水と二酸化炭素の脱離が I-NaOH と I-NH₃ の間で大きく異なる点である. また, 水と二酸化炭素のいずれも脱離が 2 ステップで行われており, 化合物中で異なる結合状態の化学種が存在することが示唆される. この知見は, 各試料の分子吸着能を議論する上で有用な情報となりうる.

6. おわりに

本稿では, 熱重量・脱離ガス分析のための熱天秤と高速ガスクロマトグラフィーを組み合わせた新しい多機能分析装置 “TG-GC” を紹介した. 本装置を用いることにより, 試料から脱離する複数種のガスを重量変化と関連付けながら定量可能であることが示された. 我々の TG-GC は, 従来の TG-MS と明確に異なる特徴を備えており, 後者が不得手な研究対象や分析時雰囲気での利用が期待される. 例えば, TG-MS は質量の近いガス分子を見分けられないため, 代表的な脱離ガス種である窒素と一酸化炭素 (いずれも分子量 28) の同時分析が困難である. 複合アニオン化合物の一種である酸窒化物 (oxy-nitrides) の合成実験ではこれらのガス発生がしばしば起こるため, TG-GC を用いた熱分析が有効である. 過去に筆者らは, SrCO₃ と Ta₃N₅

表2. TG-GC と TG-MS の比較.

分析法	TG-GC	TG-MS
分析ガス種	△	◎
検出感度	○	◎
時間分解能	△	◎
定量性	◎	△
実験条件の柔軟性	◎	×
装置導入の容易さ (コスト)	○	△

の混合物から酸窒化物 SrTaO₂N が生成する反応において, TG-GC により窒素と一酸化炭素の同時発生の検出に成功している⁽⁹⁾.

TG-GC と TG-MS の特徴を表 2 にまとめた. 高速 GC が Q-MS に比べて安価で取り扱いが容易であることから, TG-GC が TG-MS より身近な熱分析法として活躍する可能性があり, 一体型機器としての開発・改良が望まれる.

謝辞

本装置の開発にあたり, 多くの方々に多大な援助ならびに助言をいただきました. 大竹智士氏, 上村雄基氏 (株式会社リガク) および奥田充氏, 三澤義知氏 (インフィコン株式会社) に感謝申し上げます. また, 多核水酸化アルミニウム・炭酸水素化合物の分析において内田さやか准教授 (東京大学大学院総合文化研究科) に議論いただきました. 本研究の一部は, 日本学術振興会 科学研究費補助金 新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と新機能」(16H06439, 17H05490, 19H04707) の補助により行いました. ここに改めて御礼申し上げます.

参考文献

- (1) 有井 忠: マテリアルインテグレーション, **15**

- (2002), No. 6, 60–63.
- (2) H. Kageyama, K. Hayashi, K. Maeda, J. P. Attfield, Z. Hiroi, J. M. Rondinelli and K. R. Poeppelmeier: *Nat. Commun.* **9** (2018), 772.
- (3) M. Saito, K. Arai, N. Uekusa, N. Tominaga and T. Motohashi: *J. Ceram. Soc. Jpn.* **127** (2019), 777–784.
- (4) A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry Fifth Edition*, Clarendon Press Oxford, (1984), Chapter 14, 643.
- (5) N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu and H. M. Chen: *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017), 337–365.
- (6) C.-W. Tang, C.-B. Wang and S.-H. Chien: *Thermochem. Acta* **473** (2008), 68–73.
- (7) Y. Kinoshita, R. Osuga, J. N. Kondo, Y. Ogasawara, and S. Uchida, *Chem. Lett.* **47** (2018), 668–670.
- (8) Y. Kinoshita, Y. Shimoyama, Y. Masui, Y. Kawahara, K. Arai, T. Motohashi, Y. Noda and S. Uchida, *Langmuir* **36** (2020), 6277–6285.
- (9) S.-K. Sun, T. Motohashi, Y. Masubuchi and S. Kikawa, *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** (2014), 4451–4455.