

課題番号 :F-13-AT-0078  
 利用形態 :技術代行  
 利用課題名 (日本語) :D-SIMS による深さ方向に対する金属成分の拡散定量分析  
 Program Title (English) :Quantitative analysis of depth profile for metal cations using D-SIMS  
 利用者名(日本語) :磯貝 俊介, 大友 順一郎  
 Username (English) :S. Isogai, J. Otomo  
 所属名(日本語) :東京大学大学院新領域創成科学研究科  
 Affiliation (English) :Graduate School of Frontier Science, The University of Tokyo

### 1. 概要 (Summary)

ケミカルループ燃焼法における酸素キャリア材料は、担体材料上に金属酸化物を担持することで構成される。その金属酸化物/担体材料界面における金属成分の拡散現象の解明を目的として、D-SIMS を用いて深さ方向への定量分析を行った。酸素キャリア材料に酸化・還元各雰囲気下で熱処理をかけることで、金属成分の拡散がケミカルループ燃焼法のどの反応過程において起きるのか考察を行う。

### 2. 実験 (Experimental)

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub>、CuO/CaTiO<sub>3</sub> の 2 種の酸素キャリア材料に加え、比較対象として一般的な担体材料である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について、酸化・還元雰囲気下で熱処理をかけ測定試料とした。各試料の界面における金属成分の拡散係数の算出を目的として、D-SIMS を用いて深さ方向の定量分析測定を行った。測定イオン種には Cs を用いると共に、帯電中和や Pt イオンコーターを利用することで、チャージアップによる影響を最小化した。尚、分析後の深さ方向の換算には、エッチング跡を触針式段差計にて測定し、エッチングレートの算出を行った。

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

本実験によって得られた結果の一例として、CuO/CaTiO<sub>3</sub> を酸化雰囲気下(空气中)で熱処理した試料における結果を Fig.1 に示す。このような測定結果を解析し、金属酸化物/担体界面での拡散係数を算出した。

得られた結果から、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub>、CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については、還元処理したものの方が大きな拡散係数を示した一方で、CuO/CaTiO<sub>3</sub> では、酸化処理の方が拡散係数は大きかった。しかし、いずれの場合も拡散係数に大きな差はなく値としても比較的小さかったことから、この試料における金属成分の拡散は、バルクへの拡散ではなく粒界への

拡散が支配的であると推察され、ケミカルループ法における CaTiO<sub>3</sub> の劣化挙動に関する重要な知見が得られた。

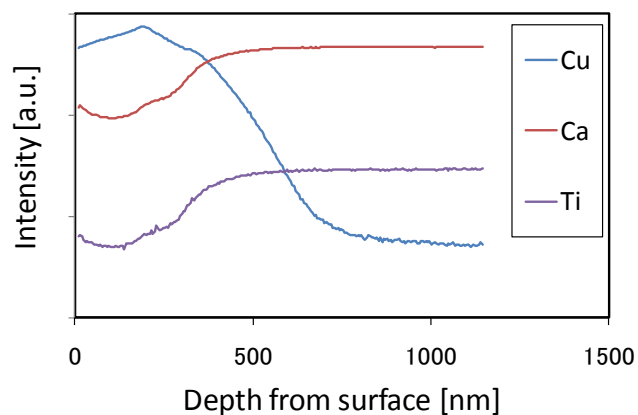


Fig.1 SIMS spectra of CuO/ CaTiO<sub>3</sub> after annealing in the air.

Table.1 Diffusion coefficient of Sample.

No.	Sample name	Anneal Condition	Diffusion coefficient of Metal
1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaTiO <sub>3</sub>	Oxidization	4.4 × 10 <sup>-20</sup>
2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaTiO <sub>3</sub>	Reduction	7.1 × 10 <sup>-19</sup>
3	CuO/CaTiO <sub>3</sub>	Oxidization	6.8 × 10 <sup>-19</sup>
4	CuO/CaTiO <sub>3</sub>	Reduction	4.8 × 10 <sup>-19</sup>
5	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxidization	1.4 × 10 <sup>-19</sup>
6	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reduction	3.4 × 10 <sup>-19</sup>

### 4. その他・特記事項 (Others)

本研究は、東京ガス株式会社との共同研究によるものであり、産業技術総合研究所 NPF および東京大学物性研究所において行われましたことをここに記し、関係者各位に深く感謝致します。

### 5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

(1) 化学工学会第 79 年会, 平成 26 年 3 月 19 日

### 6. 関連特許 (Patent)

なし。