

## 9) 高純度ジルコニアセラミックスの微量不純物分析技術の研究

志波雄三

本研究は高純度ジルコニアセラミックスの精度よい微量不純物分析技術を確立するため、試料溶解法、溶液調製などについて検討する。本年度は実試料測定の前段階として、実試料溶液に模した溶液を調製しマトリックスが微量成分に及ぼす影響を調べた。ICP 発光分光分析で測定した結果、元素の波長によってはマトリックスの影響による干渉を受け、慎重に波長選定を行うことが必要であった。またマトリックスの有無で各元素の検量線を作成したところ、すべての元素でマトリックス有の方が発光強度は20%程度低下することが分かった。

### 1. はじめに

近年、太陽電池や燃料電池などの新エネルギー関連製品やエレクトロニクス機器は高性能化が進み、これらを構成するセラミックス製品も高純度化が求められている。当県においても燃料電池関連部材を製造する企業がいくつか出てきており、製品の品質管理のため不純物成分の定量分析の依頼が増加してきている。

不純物成分は微量でも含有すると製品へ悪影響を及ぼすため、精度良く分析することが重要であり、企業からも強い要望がある。当センターにおいて微量分析はICP 発光分光分析で対応してきた。しかしながら最近、下限値0.001wt%程度が要望されているが、これに対応するための検証等が不十分で結果報告を行っていないのが現状である。

一方、高純度材料の微量分析においては、重要な課題としてマトリックス（主要成分）が微量成分へ及ぼす影響があることが知られている<sup>1)</sup>。燃料電池材料として用いられる安定化ジルコニアでもマトリックス成分の影響は否めない。このことに関して類似した報告例<sup>2,3)</sup>は数多くあるが、こうした分析手法等を適用するには、細かい点を調査整理し、さらには分析値の統計的検証を行うことで、依頼試験への適用が可能になると考えられる。

そこで本研究は微量成分を0.001wt%程度まで測定できる技術の確立を目的とし、最適な溶解(前処理)方法、溶液の調製やマトリックス成分が微量成分へ及ぼす影響などを調べることにした。

なお、今年度は実試料を取り扱う前段階として、マトリックス用高純度物質や検量線用標準液を準備して、ICP 発

光分光分析装置を使って「各元素の最適な波長の選択」、「各検量線のマトリックスによる影響」を調査した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 溶液濃度と試料の溶解

本研究では溶液濃度の表記を従来用いていた体積ベースから重量ベースとした。その理由は最近の国際標準の動向から重量基準へシフトしていること、電子天秤の性能が昨今格段に向上しているため、メスフラスコやピペットなどの体積計を使用するより天秤使用の方が誤差はかなり小さく、また気温による影響も非常に小さいためである。本研究では濃度表記として[mg/kg]とした。

基準とする実試料溶解状態は試料を約0.2g秤量しH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1+1) 10 mLで溶かし、純水を加え約100gにしたものを試料溶液とすることにした。なおH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は和光純薬超微量分析用を、純水は日本ダイオネクス社製超純水製造装置ICW-3000より取水したものをを使用した。

#### 2.2 試薬、測定元素について

対象とした材料はジルコニアのうち、燃料電池部材によく用いられているスカンジウム安定化ジルコニアとした。この材料の成分組成はZrO<sub>2</sub>が85%、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が11%であることからこの2成分をマトリックス成分とした。それぞれの試薬とは酸化ジルコニウムは(ZrO<sub>2</sub>, Puratronic<sup>®</sup>, 99.978%、Johnson Matthey社製)およびスカンジウム標準液(ICPスタンダード1000 mg/L Sc Certipur<sup>®</sup> Merck社製)を用いた。また今回微量成分として測定する元素は「Na、Al、P、K、Ca、Ti、Fe、Y」とし、これらの標準液はScと同じシリーズを

準備した。この標準液シリーズは微量分析を想定したもので溶媒もできる限り不純物を排除したものを使っており、非常に高純度な溶液となっている。

### 2.3 調製溶液と測定条件

ジルコニウムマトリックス溶液の調製は 2.2 で記した ZrO<sub>2</sub> の粉末を 2.1 の条件でマイクロ波水熱処理装置 (ETHOS1 マイルストーンゼネラル社製) により溶解した。温度プログラムは最高温度 250°C で 45 分保持して行った。検量線用の標準液系列は①微量成分のみ (マトリックスなし、No Matrix の略記として NMa から NMe と表記)、②マトリックス成分 + 微量成分 (マトリックスあり、Matrix の略記で Ma から Me と表記) の 2 系統を表 1 のように調製した。②の系列には実試料の含有量にマッチングするようジルコニウム溶液とスカンジウム溶液を添加した。また従来ホールピペットやメスフラスコなど体積計を使った標準液の分取や定容に当たる作業は電子天秤 (XP204、メラー社製) により重量を計って行った。なお、表 1 中における元素濃度は目安値であり、実際は(1)式により算出した濃度を元素ごとに求め検量線作成に使った。

測定は表 1 に示す調製溶液から適宜選択し、分光干渉の調査、最適波長の検討、また各系列溶液で元素ごとの検量線作成を ICP 発光分光分析装置 (ICPS-8100、島津製作所製) で用いて行った。なお、測定条件は表 2 に示す。

表 1 調製した標準液系列

元素濃度 [mg/kg]	0	0.25	0.50	1.0	2.0
マトリックスなし	NMa	NMb	NMc	NMd	NMe
マトリックスあり	Ma	Mb	Mc	Md	Me

元素濃度 [mg / kg]

$$= \text{標準液認証濃度} [mg / kg] \times \text{希釈倍率} \times \frac{\text{標準液分取重量} [g]}{\text{合わせ重量} [g]}$$

..... (1)

ただし、合わせ重量は約 100g

表2 ICP発光分光分析装置の測定条件.

項目	条件等
方式	ツインシーケンシャル
高周波出力	1.2 kW (Na, K 定量時は 1.0 kW)
プラズマガス流量	14 L / min
補助ガス流量	1.2 L / min
キャリアガス流量	0.7 L / min
ネブライザー	同軸型
チャンバー	サイクロンチャンバー
測光方向	横方向

## 3. 結果と考察

### 3.1 マトリックス用 ZrO<sub>2</sub> の溶解

2.3 で述べた方法により ZrO<sub>2</sub> 粉末の溶解を行ったが本温度プログラム 1 サイクルでは溶解できなかった。このため同プログラムを繰返して溶解したところ、5~7 サイクルで完全溶解することができた。本実験ではこの溶液をマトリックス用として使用したが依頼試験を想定した場合、溶解に数日を要することは実用的でない。今後、温度プログラムや溶解する試薬の検討が必要と考えられる。

### 3.2 各元素の最適波長の検討

ICP 装置の主要機能として、定性分析と定量分析とがある。定性分析はいわゆる未知試料などに対して含有元素を素早く調べることができる。その後検量線法などで定量分析を行うのが通例である。定性分析では指定元素とその登録波長全てを 1 回でスキャンが可能なので、この機能を使えば、各元素の波長の干渉等を調査することができる。全元素について上記定性分析を行ったところいくつかマトリックス成分等による特徴的な結果が見られたので以下に述べる。

図 1 に示すスペクトルは NMd の溶液において Na の波長 588.995 nm 付近を測定したものである。本機器ではいずれの元素も比較的感度の高い順から 3 波長登録してある。この Na の波長は優先順位として 1 位であったが今回詳細に調べた結果、図 1 のように Ar による干渉があることが分かった。ほかに調べたところ図 2 に示すように

589.592 nm ピークは干渉がなく定量に適した波長だと判断した。これについては Md でも同様であった。

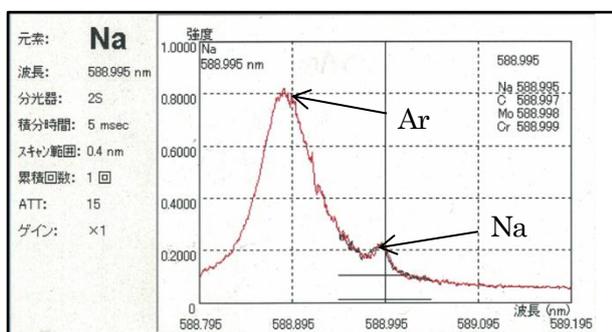


図1 Na波長 588.995 nm 近傍のプロファイル .

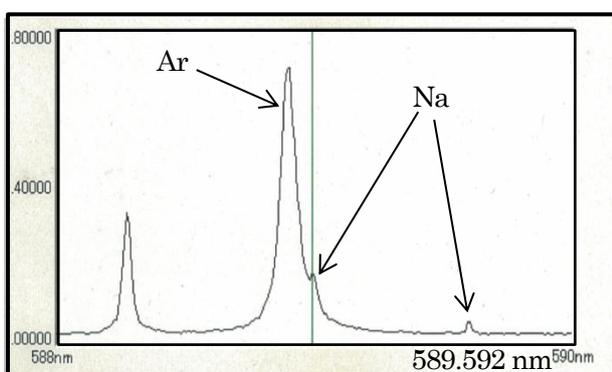


図2 Na波長 588.995 nm 広域のプロファイル .

図3に示したのは溶液 NMeと Meにおける Al プロファイルである。赤が NMe、黒が Me である。この図では定性順位上位3つのプロファイルを示している。394.403 nmと 167.079 nmは若干 NMe の方が発光強度は高くなっているが 396.153 nmの波長ではそれが大きく逆転している。これは図3中に矢印で示した辺りに、Zrのピークがあることが分かった。これによりAlの発光強度を持ち上げていると考えられる。また 394.403 nm のピークではバックグラウンドが 167.079 nm に比べて高く、定量波長とし不適である。したがって Al最適波長は 167.079 nm と判断した。

次に図4に示したのは前述と同様に Ti プロファイルである。赤が NMe、黒が Me である。336.121 nm の波長は明らかに他の 2 つの波長とはピーク強度が逆転しており他の元素と考えられ、解析したところマトリクス成分の Sc と判定した。337.280 nm のピークでは Me で Ti ピーク近傍に不明なピークが観察され定量には不適と思われた。したがって Ti 最適波長は 334.941 nm と判断した。

図5に同様に Y プロファイルについて示した。赤が NMe、黒が Me である。324.228 nm のピークの近くにマトリクス成分の Zr が確認された。360.073 nm のピークに干渉はなかったが発光強度の大きさから 371.029 nm が Y 最適波長と判断した。

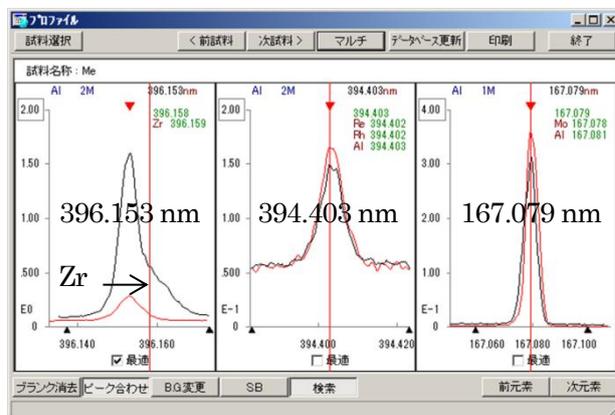


図3 NMe、Meの Al 波長プロファイル .

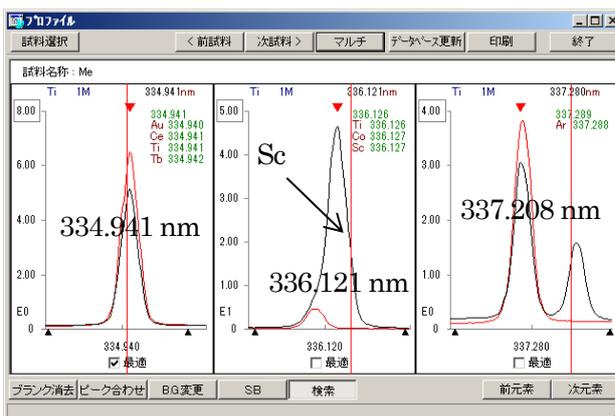


図4 NMe、Meの Ti 波長プロファイル .

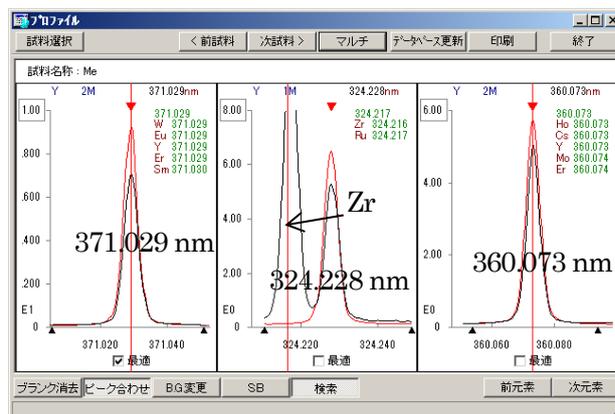


図5 NMe、Meの Y 波長プロファイル .

以上のような検討を全元素において行った結果、定量分析する元素の波長は表3のとおりとした。

表3 選定した各元素の波長

元素	波長[nm]
Na	589.592
Al	167.079
P	177.499
K	766.491
Ca	393.366
Ti	334.941
Fe	259.940
Y	371.029

### 3.3 各元素の検量線

NMa～NMe および Ma～Me を ICP にて測定し、各元素について検量線を作成した。結果を図 6～図 13 に示す。いずれの元素においてもマトリックスありの方がマトリックスなしより発光強度の低下することが明らかとなった。低下の割合を調べるため NMe の各元素の発光強度を基準 (100%) として Me の発光強度の割合を算出した結果を表 4 に示した。低下率は、いずれも 20% 程度あった。このことは同一試料で、同一元素の含有量がマトリックスを合わせていないと低い値で導出されるということである。管理基準が厳しい微量成分を定量する場合、マトリックス合わせの必要性があらためて確認された。

### 4. まとめ

本研究はスカンジウム安定化ジルコニアの微量分析技術の研究を行った。実試料を取り扱う前段階として、実試料溶液に似た溶液をマトリックス用高純度物質や ICP 標準液により調製準備した。マトリックス (主要成分) の微量成分に及ぼす影響を ICP 発光分光分析装置により測定した結果、微量成分の元素によっては分光干渉など影響があることが分かった。また検量線においては、全元素についてマトリックス成分があると発光強度が 20% 程度低下することが分かり、マトリックス合わせの重要性が確認された。

今回マトリックス用ではあったが  $ZrO_2$  の溶解が長時間を要した。今後は実試料も併せて短時間で溶解できる条件の検討、分析結果の信頼性を検証する試験を行い、依頼試験へ適用できる技術を確認する。

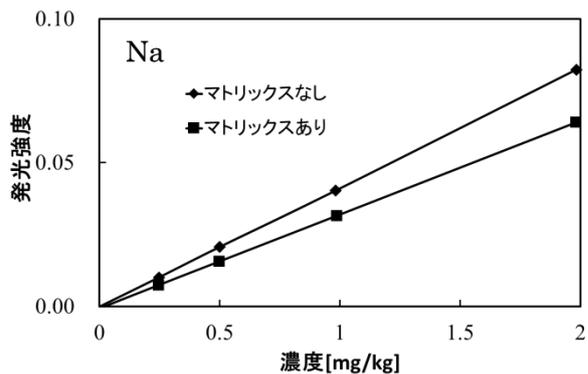


図 6 Na の検量線

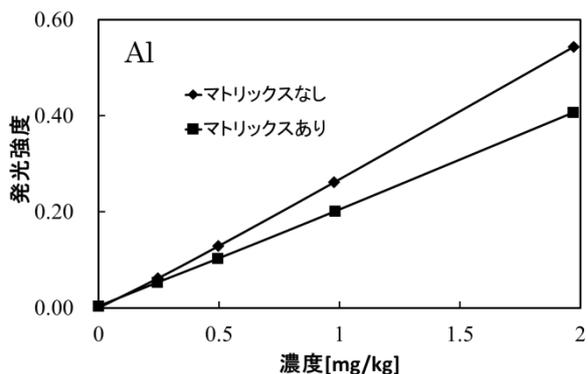


図 7 Al の検量線

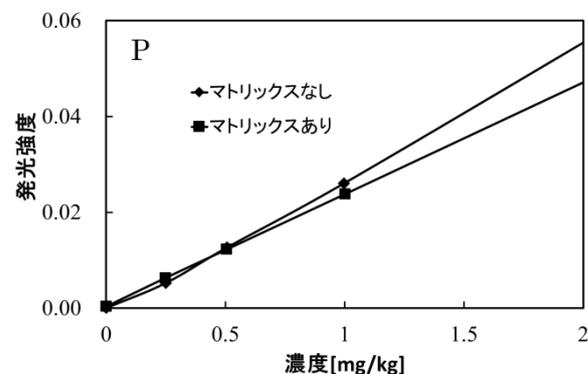


図 8 P の検量線

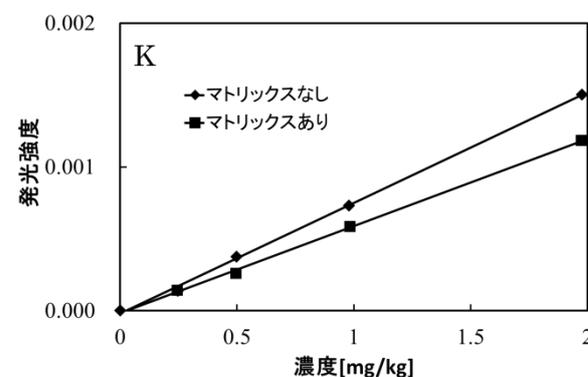


図 9 K の検量線

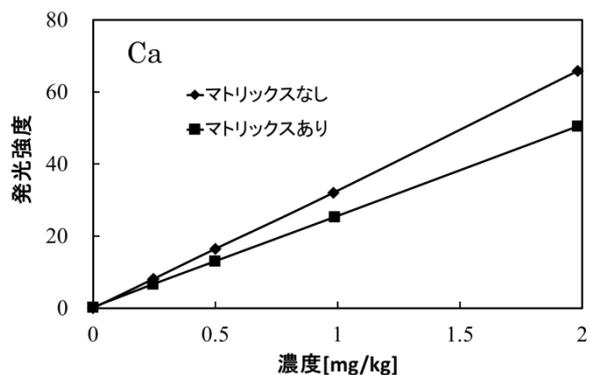


図 10 Caの検量線

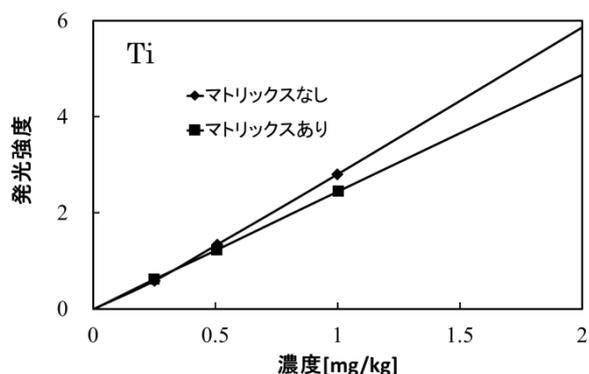


図 11 Tiの検量線

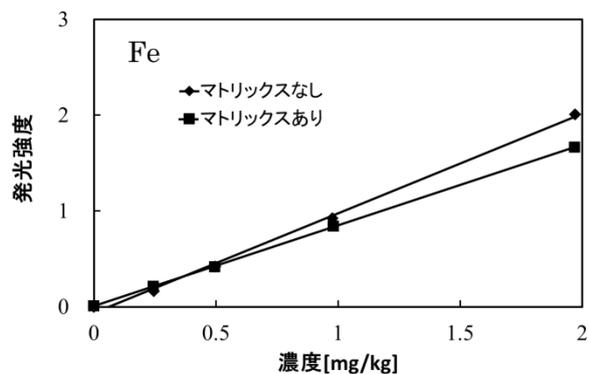


図 12 Feの検量線

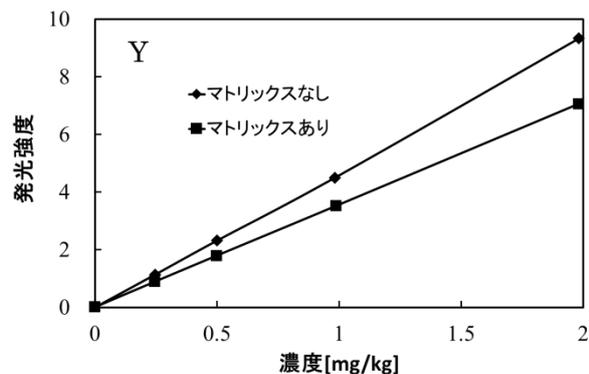


図 13 Yの検量線

表 4 NMe 各元素の発光強度を 100%としたときの Me 発光強度の割合

元素	[%]
Na	78
Al	75
P	85
K	79
Ca	77
Ti	83
Fe	83
Y	76

### 謝辞

本研究において、(独)産業技術総合研究所 中部センター 森川久氏には研究全般に渡り、ご指導および貴重なご意見をいただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

### 参考文献

- 1) 上養義則, BUNSEKI KAGAKU, Vol.47, 783-797 (1998).
- 2) 石塚, 上養, 柘植, BUNSEKI KAGAKU, Vol.34, 487-491 (1985).
- 3) 横田, 小林, 石塚, BUNSEKI KAGAKU, Vol.39, T139-T143 (1990).