

熱分解ガスの発生挙動モニタリング

セラミックス焼成炉の中の見えなかった反応を探る！

あるプロセスを制御するには、そのプロセスをモニターできることが必須である。「見えない(測れない)ものは作れない」と言われる理由の一端である。しかし、モニターすることが技術的に困難なため、生成物の評価をもとにそのプロセスを評価する例もあり、その場合、そのプロセスはブラックボックスと呼ばれる。今回われわれは、加熱によって生じる炉内のガス成分の分子を壊さずにイオン化することで分析可能なイオン付着質量分析を応用して、セラミックス製造プロセスのうち脱バインダー焼成プロセスのモニタリング手法を開発した。これは、高温を伴う現象（燃焼・爆発・ラジカル反応など）のモニタリングや反応機構の解明にも応用できる。

A new instrument for evolved gas analysis has been developed using a skimmer interface and IA-QMS (Ion Attachment Quadrupole Mass Spectrometer). The skimmer interface is a new interface device between an infrared image furnace and MS, for sampling of gaseous species produced by pyrolysis. It offers gas sampling with no change and higher sensitivity. The IA-QMS can measure a mass spectrum with no fragmentation during the ionization. As its application to pyrolysis of organic additives for ceramic processing, monitoring of individual polymer pyrolysis has been successfully carried out to pyrolytic gas evolution from mixtures of different polymers.

津越 敬寿 つごしたかひさ

tsugoshi.takahisa@aist.go.jp

計測標準研究部門 標準物質システム科
主任研究員（つくばセンター）

1995年東京理科大学理学部助手。
1997年名古屋工業技術研究所に入所。
2001年組織改編により産業技術総合
研究所セラミックス研究部門主任研究
員。2004年改組により先進製造プロ
セス研究部門主任研究員。2006年計
測標準研究部門主任研究員、現在に至る。
レーザーイオン化飛行時間型質量分析法
の応用や環境分析化学、材料製造プロセ
ス評価のための新規分析法開発などの研
究を経て、現在は、その展開を図ると共
に、多様な分析評価に応える標準物質供
給のためのシステム開発等の研究を行っ
ている。



焼成プロセスのモニタリング

セラミックスの原料には、有機物質がバインダー（結合剤、接合剤）などの助剤として含まれている。この有機物質はセラミックス製造時の加熱工程において熱分解・除去され、場合によっては種々の有害ガスを発生する。このプロセスの化学反応モニタリングは困難で、適切な「その場」反応制御は行えないのが現状である。一般にこのような温度変化を伴う化学反応の解析は、実際の工場内焼成炉ではなく、試料を別途、熱分析装置で測定することで行われる。しかし、実際の工程管理のためにはon-site（現場）で使用できる分析法が求められる。そこで、熱分析法の1種である発生気体分析（EGA）に着目し、その適用を検討した。EGAは、試料を加熱した際に脱離あるいは熱分解で発生する気体成分を分析する手法であり、ガス検出装置の違いでEGA-IRやEGA-MSなどに分類される。

スキマーインターフェースとイオン付着法を用いた試作装置

EGAでは、発生したガス成分を変性させずに検出することが重要である。よって熱分解で生成する不安定なガス成分を検出部に変化させずに導入できるスキマーインターフェース^[1]を採用した。ガス成分の分子を壊さずにイオン化できるイオン付着法（IA）を採用し、検出部には四重極型質量分析計（QMS）を用いた。これらスキマーインターフェースとIA-QMSを用いて、熱分解ガス分析装置TIAS-254型（図1）を試作した^[2]。

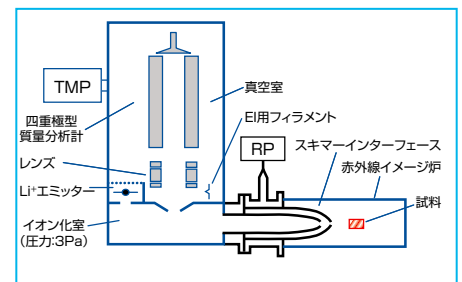


図1 スキマーインターフェースとIA-QMSを採用した試作装置：TIAS-254型の概略図
TMP：ターボ分子ポンプ
RP：ロータリーポンプ

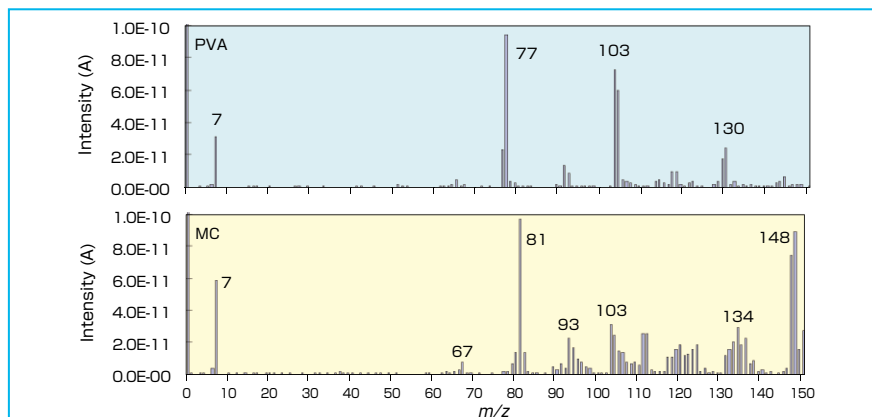


図2 PVAおよびMCの熱分解で発生するガス成分のTIAS-254型装置でのIA-QMSスペクトル。各ピークの質量数は、付加イオンであるLi⁺の質量数=7を含む

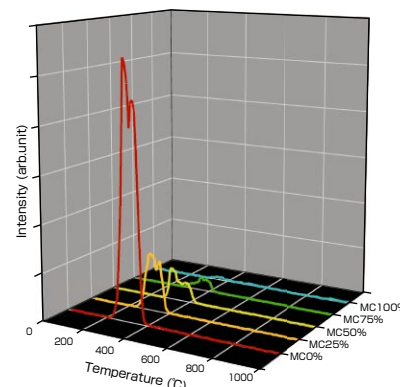


図3 PVA熱分解指標 ($m/z=77$) のEGA-IA-QMS 曲線についてのPVA-MC混合比に対する比較

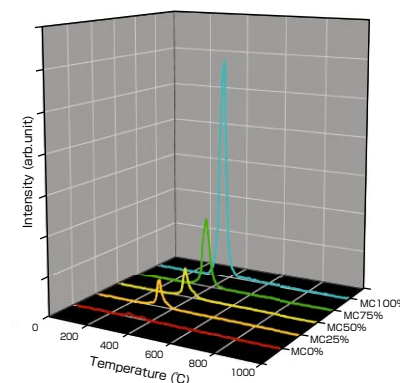


図4 MC熱分解指標 ($m/z=81$) のEGA-IA-QMS 曲線についてのPVA-MC混合比に対する比較

混合バインダー熱分解のモニタリング例

炉とIA-QMSの簡易接続で行った測定で、バインダーであるポリビニルアルコール (PVA) と気孔形成剤であるポリメチルメタクリレート (PMMA) ビーズの熱分解を個別にモニターすることには成功していたが^[3]、PVAとMC (メチルセルロース)の混合バインダーでは、2種のポリマーの個別モニターはできなかった。図2にTIAS-254型によって行った測定結果を示す^[4]。一般的に用いられる電子イオン化法 (EI) を用いた質量分析では、イオン化の際に生じるフラグメントイオン同士が重なってしまい区別が難しい。この装置は、スキマーインターフェースを介してガス成分を導入していることと、IA-QMS測定によることで、PVAとMCからの熱分解ガス成分をそれぞれ区別するに十分特徴的なスペクトルを得ることができたと考えられる。それぞれの特徴的なピークを熱分解の指標として、図3と図4に示す結果を得た。PVAの熱分解指標 ($m/z=77$) は、PVAの混合比の減少に伴い、そのピーク強度も減少した。またPVA指標はPVAの2段階の熱分解挙動を反映して2つのピークからなる。一方、MC指標は1段階の熱分解を反映して単一のピークである。このように1回の測定で各成分

の熱分解挙動を個別にモニターすることが可能である。さらにPVAとMCの熱分解には相互作用は見られないと言える。今回の結果では、混合比とピーク強度の間に直線的な定量性は得られなかったが、熱分解機構の詳細な解明やイオン化率などによる補正をすれば定量分析化は可能であると考えられる。

今後の展開

この装置は、従来は不可能であった混合有機物の熱分解の個別モニタリングを可能にしており、加熱を伴う製造プロセスの評価のみならず、焼却炉内やその他の燃焼反応、さらにはラジカル反応のモニタリングにも応用できる。また、熱分解で発生する不安定ガス成分の検出能力を生かし、実際の状況を再現した触媒能評価手法としての展開^[5]や標準物質中の不純物分析への

適用も図っている。当所で開発されたIA-TOF-MS装置^[6]と組み合わせて分析時間を短くすれば、内燃機関の燃焼反応解析や爆発反応解析等にも応用可能と考えられる。

関連情報：

- [1] AIST TODAY 2002年12月号 p.20 「スキマーインターフェースを用いる発生気体分析装置を開発」
- [2] T. Tsugoshi et al., J. Therm. Anal. Cal., 80, 787-789 (2005).
- [3] T. Tsugoshi et al., Anal. Chem., 78, 2366-2369 (2006).
- [4] T. Tsugoshi et al., Talanta, 70, 186-189 (2006).
- [5] プレス発表 2006年4月13日：「実際の排出ガスを使った酸化触媒性能の新たな評価手法」
- [6] 産総研 TODAY 2006年8月号 p28 「卓上サイズのイオン付着・飛行時間質量分析装置」

● この研究は日本ガイシ株式会社との共同研究により、先進製造プロセス研究部門で行われた。