CVD による NiO/SiO₂ 粒子生成過程に与える水蒸気の効果[†]

大井 浩

大阪職業訓練大学校^{††}

西川貴志・矢野元威

大阪市立大学工学部 応用化学科^{†††}

NiCl₂とSiCl₄を同時に酸化反応させNiO/SiO₂粒子を調製するとき、NiCl₂からNiOへの変化率は低い。そこで水蒸気を酸化促進剤として添加すると、生成粒子中のNiCl₂は減少する。この反応の機構を熱力学的に調べ、scheme 2で進行する事が明らかとなった。また、水蒸気の添加はNiOとSiO₂との相互作用を強める事をTPR(昇温還元)から明らかにした。

緒 言

先報³⁾で明らかにした様にNiO/SiO₂粒子をNiCl₂とSiCl₄の気相酸化反応で調製すると未反応のNiCl₂が生成粒子中に付着残留する。この残留塩素化合物は水洗により容易に取り除かれるけれども、気相で調製するメリットは一行程でNiO/SiO₂粒子を生成させる事にある。またこの残留塩素化合物はNiO/SiO₂粒子を触媒として使用するとき好ましくない。そこで、①NiCl₂とSiCl₄の酸化反応時間(反応器中の滞留時間)を4倍に増す。②反応温度を1773Kまで上げる。③メタノールを添加し反応系にエネルギーを供給する。などの努力をしてみたが、これらの試みではNiCl₂の転化率は上がらなかった。

1. 実験方法

1.1 実験装置

NiO/SiO₂粒子調製装置は基本的には先報²⁾と同じであるが反応器はFig. 1に示すようにSiCl₄/乾燥窒素はI₆より、また乾燥窒素をI_nより導入しNiCl₂蒸発部E_nでNiCl₂を昇華させ反応部に供給した。

1.2 水蒸気の添加

水蒸気の供給はFig. 1の飽和器Hに蒸留水を入れ、この飽和器の湯槽温度を298~323Kの間で加熱調節し、メタノール/ドライアイスで乾燥した空気でバブリングし飽和水蒸気を得、I_hを経て反応器に供給した。

1.3 NiCl₂蒸気圧の定常性の確認

NiCl₂蒸気はSchafer³⁾の示す式に従い、

$$\log P_{\text{NiCl}_2} = 14.176 - 11499/T \quad [\text{Pa}] \quad (1)$$

NiCl₂蒸気発生部を加熱し、所定の蒸気圧を得る。ここに発生したNiCl₂蒸気圧を検定するため、NiCl₂・6H₂O(和光純薬製特級試薬)を373Kで約2時間乾燥させ、NiCl₂・2H₂Oとしこの内約5gを精秤し蒸気発生用の石英ボートに入れる。蒸気発生部分は反応器部分と隔離し別々に温度制御できる様にした。測定は蒸気発生器の温度を20K/minで上昇させ所定温度に達した後、直ちに電気炉の電流を切り温度を下げる。室温に戻ってからNiCl₂・2H₂Oを取りだし秤量する。ついで同一条件で所定温度に上げ一定時間放置後、前回同様室温に戻す。この間のNiCl₂・2H₂Oの減少量をそれぞれ秤量する。この測定を各蒸発温度毎に行う。その結果のうち、加熱温度1000Kの場合を示すとFig. 2のようになる。測定値は一直線と成らず折れ線となる。これは加熱時間10分以下では所定の加熱温度の時間に比して所定の温度に加熱し、また室温まで冷却する時間の割合が多いため、蒸発時間当たりの蒸発量が多く測定されるためである。10分以後はFig. 2に示すように単位時間当たりの蒸発量は一定になる。この平衡部分の10分間当たりのNiCl₂減少量をW_gとし、キャリアーN₂の流量をQ(mole/min)とするとNiCl₂分圧P_{NiCl₂}は

$$P_{\text{NiCl}_2} = \frac{W}{10 M_{\text{NiCl}_2}} / \left[Q + \left(\frac{W}{10 M_{\text{NiCl}_2}} \right) \right] \times (1.013 \times 10^5) \quad [\text{Pa}] \quad (2)$$

となる。この結果をEq. (1)と比較してFig. 3に示した。この予測との一致は良好である。

1.4 NiCl₂, SiCl₄の転化率の測定

粒子はSiCl₄, NiCl₂のそれぞれの加水分解反応によって生成する。これらの反応の転化率は次のようにして求

[†] 1993年1月5日受理

^{††} 〒596-01 岸和田市稲葉町1778

^{†††} 〒558 大阪市住吉区杉本3-3-138

B₁, B₂ ; Bag filter
 F: Electric furnace
 H: Saturator for water
 In: Inlet for carrier gas
 N₁, N₂: Nitrogen cylinder
 S: Saturator for SiCl₄
 T₁, T₂, T₃: Dry-ice cold trap
 E_b: Evaporation vessel for NiCl₂
 F₁, F₂, F₃: Flow controller
 Ih: Inlet for water vapor
 Is: Inlet for SiCl₄
 R: reactor
 Sc: Scrubber for HCl absorption
 Wj: water jacket

Fig. 1 Schematic diagram for particle preparation apparatus

Fig. 2 Relation between heating time and weight loss of NiCl₂·2H₂O

Fig. 3 Relation between $\log P_{\text{NiCl}_2}$ and $1/T$

めた。SiCl₄(g)は常温でも水と反応し、SiO₂とHClとなる。そこで加水分解反応によって副生するCl₂の水中でのHClの生成を防ぐため、反応管後部のスクラバーをPH<3.0として置き、未反応SiCl₄をこのスクラバーに導入する。このときSiCl₄はスクラバー中で、

の如く反応しHClを遊離する。このHClを0.1NのNaOHで滴定し、未反応SiCl₄の定量を行った。

NiCl₂(g)は室温にて再結晶化し固体となる。そのため未反応NiCl₂は、バグフィルターに捕集した粒子中にそのまま残留する。ところでNiCl₂(s)は水に易溶である事を利用し、バグフィルターに捕集された粒子をメンブレ

ンフィルター(細孔径0.45nm)を用いて吸引ろ過し未反応NiCl₂を除去した。この水洗前後の粒子のNi含有量を原子吸光法で測定し、次式よりNiCl₂の転化率Xを求めた。

$$X = W_u / W_b \times 100$$

ここで、XはNiCl₂の転化率(%), W_b, W_uはそれぞれ洗浄前後のwt%で表わしたNi含有率である。

1.5 水素吸着

SiO₂上へのNiOの分散状態を調べるため、水素による還元を行い、ついで還元した露出Ni表面上に水素を化学吸着させNi表面積を求めた。SiO₂上のNiの分散率Dは、単位重量の試料当たりの化学吸着量V_H[μ mole/

Table 1 Preparation condition

Run No.	Feed rate of H ₂ O [×10 ³ mol/min]	Conversion of NiCl ₂ [%]	X _{Cl₂} [%]
1	0.0	1.2	67.8
2	8.5	13.1	16.5
3	19.9	70.9	8.5
4	32.2	91.3	4.1
NiCl ₂ (g)+H ₂ O(g)		100	
Feed rate of other component			
F _{NiCl₂} ; 0.7×10 ⁻³ [mole/min]			
F _{SiCl₄} ; 0.7×10 ⁻³ [mole/min]			
F _{O₂} ; 57.3×10 ⁻³ [mole/min]			
Maximun reaction temperature : 1573K			
* X _{Cl₂} = $\frac{2(\text{Concentration of produced Cl}_2)}{\text{C}_{\text{SiCl}_4}}$			

g-sample]を用いて,

$$D(\%) = 117 \frac{V_H}{W \times f} = \frac{N_s}{N_t}$$

として求めた。ここで,

N_s は露出 Ni 原子数で $2 V_H \times 6.02 \times 10^{17}$, f は試料の還元率 (5870 X/W), W は試料中の Ni 含有率 [wt%], N_t は試料中の全 Ni 原子数で $6.02 \times 10^{23} W / (100f) 1/58.7 = 6.02 \times 10^{19} W / 58.7$, として求めた。

そのためまず試料を水素で還元を行ったが常圧流通法では多量の水素を用いて還元を充分に行う事ができるが、水素消費量は高精度に測れない。そこで還元後、酸素滴定により還元率を測定した³⁾。

1.6 TPR 測定

普通の TPR (昇温還元反応) 装置⁶⁾を用いて、試料の還元特性スペクトルを測定した。

2. 実験結果および考察

NiCl₂, SiCl₄, O₂ の供給量を固定し水蒸気圧を変化させて粒子調製を行った。実験条件および NiCl₂ の転化率を Table 1 に示す。この表から明らかなように、H₂O 蒸気の供給を断って順次 H₂O の供給を増していくと NiCl₂ の転化率は 1.2% から順次増加していることが見られる。この反応は量論的には

*1 NiCl₂ と O₂ の反応と、NiCl₂ と H₂O との反応は MALT による反応の自由エネルギー変化 ΔG の計算の結果も Fig. 1 の直線 1 と 2 に示すように、1000 K 以上では明らかに NiCl₂ と H₂O の反応の方が ΔG が負であり反応しやすい。このことは NiCl₂ が典型的なイオン結合化合物であり水蒸気存在で容易に加水分解を起こす。これに対して CuCl₂ は同じ金属塩化物であるが共有結合性化合物であり加水分解速度は遅い¹⁾。

といずれも酸化反応により塩素を放出する。そこで、

の反応の自由エネルギー変化 ΔG を MALT⁴⁾ により求めた。その結果を 625 K から 1250 K に渡って Fig. 4 に示す。これより NiCl₂(g) も SiCl₄(g) も酸素による酸化の ΔG は 1052 K および 1110 K 以下の温度で H₂O(g) による酸化よりいずれも大きい。このことは NiCl₂ も SiCl₄ も酸素より水蒸気との反応が容易な事を示している。

2.1 水添の効果

Fig. 4 で見られるように熱力学的には SiCl₄ は H₂O と反応し、NiCl₂ も O₂ より H₂O との反応が容易である*1。反応器内で起こる反応は、

Scheme 1

かあるいは、

Scheme 2

である。このいずれが優先しているかを明らかにするため、Cl₂ 発生量、NiCl₂ 転化率、H₂O 供給量から、Eq. (10) の平衡定数を $K_p(1)$ とすると、

$$K_p(1) = \frac{P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{NiCl}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (12)$$

Eq. (10) の平衡定数 $K_p(2)$ は

$$K_p(2) = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{NiCl}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (13)$$

- 1; $\text{NiCl}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{NiO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
 2; $\text{NiCl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{NiO}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$
 3; $\text{SiCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$
 4; $\text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g})$
 5; $\text{NiCl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Ni}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$

Fig. 4 Relation between ΔG and temperature in oxidation of NiCl_2 and SiCl_4

で表される。 P_{O_2} は P_{NiCl_2} に対して大過剰なので反応器内では、供給値と同じとみなせる。 Fig. 5 は反応器出口での NiCl_2 と塩素の蒸気圧の測定結果を示す。この直線の勾配は 0.0932[-]であり、Eq. (12)より $K_p(1)$ を求めた。ここで $P_{\text{O}_2}^{1/2}$ は先に述べた供給条件より O_2 は大過剰であるから反応器入り口濃度と等しいと置いて $P_{\text{O}_2}^{1/2} = 121.9 \text{ Pa}^{1/2}$ となるから、

$$K_p(1) = 2012.2 \quad [\text{Pa}^{-1/2}]$$

となる。

一方 $K_p(2)$ には $P_{\text{H}_2\text{O}}$ が含まれている。この水蒸気分圧は実験的に求められないが、Fig. 4の(2)の $\text{NiCl}_2(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の反応の直線 ΔG は 40 kJ/mol と大きく、ここでの反応条件ではほぼ量論的に反応しているとみなし、Eq. (11) に従い単位時間当たりの供給水蒸気のモル数から単位時間当たりに反応した NiCl_2 のモル数を差引いて求めた。この値は各実験に対して $13.8 \times 10^{-3} [\text{mol/min}]$ と一定値であった。そこで $K_p(2)$ を求めるため、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は供給流量に反比例して分圧が低下するとみなし、反応管出口の $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を定め $1/P_{\text{NiCl}_2}$ に対して Fig. 6 点綴した。

*2 還元温度を一定速度で昇温し還元を行う。この時還元され易い部分から順次還元される。そこで横軸に還元温度、縦軸に還元量を記録したものをTPRスペクトルと言う。これよりNiOあるいは担体と相互作用をもつNiSiO₂など既知の物質のスペクトルを求めて置けば原理的には試料中の組成と割合を知ることができる。

Fig. 5 Relation between P_{NiCl_2} and P_{Cl_2} in Eq. (11)

Fig. 6 Relation between $P_{\text{H}_2\text{O}}$ and $1/P_{\text{NiCl}_2}$ in Eq. (12)

ここに得られる直線の勾配 S は $11.4 \times 10^4 (\text{Pa}^2)$ となるから、

$$S = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{K_p(2)}$$

より $K_p(2) = 103 \quad [-]$

となる。 $K_p(1)$ と $K_p(2)$ の妥当性をみるため、scheme 1 と scheme 2 の機構に従い MALT⁵⁾ を用いて計算した。その結果を Table 2 に示す。Scheme 2 の場合、実験値と MALT で求めた計算とはよく一致する。このことから Scheme 2 で反応は進んでいるものと思われる。

2.2 NiO と SiO_2 との相互作用への H_2O の影響

Fig. 7 に水蒸気添加量を変えて調製した試料のTPRスペクトルを示す*2、水蒸気を添加せずに調節したRun 1の試料は720K付近に還元ピークを示す。このピークは NiCl_2 と SiCl_4 の混合物の700K付近に出るTPRピーク

Table 2 Theoretical and experimental values of $K_p(1)$ and $K_p(2)$ at 1153K

Scheme	K_{theore}	K_{exp}	T_R [K]
(1) [$\text{Pa}^{-1/2}$]	2012	1308	1153
(2) [-]	112	103	1153

Fig. 7 Water vapor effect on interaction between NiO and SiO₂ Run-1 No water added, Run-3 H₂O/NiCl₂ = 23 and Run-4 H₂O/NiCl₂ = 49

およびNiCl₂:NiO=4:1の重量比の試料のピーク710Kとはほぼ一致している。

水蒸気をNiCl₂に対して28.4倍添加して調製したRun 3のTPRピークは650K, 720Kおよび740Kの3つのピークを示し、新たに790Kのピークを示す。

また水蒸気をNiCl₂に対して46倍添加して調製したRun 4のTPRピークは710, 790Kの2つのピークを示し、670Kは現れない。

以上の事より、水蒸気の添加量をかえて調製したRun 3, Run 4の試料を水蒸気を添加しないで調製した試料Run 1と比較してみると、これらの試料のTPRおよびNiCl₂のNiOへの変換率との間にはTable 3に示すように水蒸気の添加量をますとNiCl₂のNiOへの変換率も増し、TPRピークも高温側へとシフトする。

Fig. 8には、NiOとSiCl₄の4:1およびNiCl₂:SiCl₄の比が1:1の物理的混合物とJRC-S3-30NiのTPRスペクトルを示す。これらTPRより660KのピークはNiO, SiO₂の混合物ピークと一致することからバルグ状のNiOと考えられる。720Kの還元ピークはSiO₂に結合したNiOあるいは未反応NiCl₂のTPRピークである。790KのTPRピークはSiO₂上に高分散化したJRC-S3-30Niの還元ピークに対応する事からSiO₂と強く結合したNiOと考えられ、水蒸気の添加により、NiCl₂の酸化反応の増加と共に高分散化しSiO₂との結合も強められていることが窺える。このことはTable 4に示す試料の調製温度と還元後の水素吸着量との関係からも水蒸気添加

Table 3 Water effects on TPR spectra and conversion from NiCl₂ to NiO

Schematic TPR spectra	Conversion from NiCl ₂ to NiO [%]
Run - 1	1.2
Run - 3	70.9
Run - 4	91.3

Fig. 8 TPR spectra of reference samples

— ; NiCl₂:NiO=4:1
 ---- ; NiCl₂:SiCl₄=1:1
 - · - · ; JRC-S3-30Ni

量の多い調製条件でできた試料の水素吸着量の多い事が明らかである。

結 言

NiCl₂とSiCl₄を同時に空気中で反応させNiO/SiO₂粒子を調製するとNiCl₂の転化率が低く、生成粒子中に未反応NiCl₂が残留する。そこで水蒸気を添加剤として加え、酸化反応を促進させ、未反応NiCl₂を減少させる事ができた。この水蒸気添加時の反応を熱力学的に検討しscheme 2で進行する事を明らかにした。また水蒸気の添加により生成する粒子のNiOとSiO₂との結合状態をTPRで調べたところ、水蒸気の添加によりNiOとSiO₂の結合が強まる事が明らかとなった。

Nomenclature

D = extentnt of dispersion [-]

Table 4 H₂ uptake and Ni surface area at each reduction temperature

Sample No.	Reduction temp. [K]	H ₂ Uptake [μ mole/g-sample]	Ni Surface Area [m ² /g-sample]
Run - 1	623	32.23	2.71
	673	42.35	3.45
	723	54.18	4.41
Run - 2	623	56.97	4.64
	673	60.87	4.96
	723	67.59	5.51
Run - 3	623	27.49	2.34
	673	40.59	3.31
	723	19.73	1.61
Run - 4	623	26.27	2.14
	673	59.52	4.85
	723	37.50	3.06

f = extent of reduction [-]

ΔG = gibbs free energy of reaction [KJ/mole]

$K_p(1)$ = defined by Eq.(11) [$\text{Pa}^{-1/2}$]

$K_p(2)$ = defined by Eq.(12) [-]

M_{NiCl_2} = molecular weight of nickel chloride
[kg/Kmole]

N_s = number of exposed nickel atom [-/g-sample]

N_t = number of total nickel atom [-/g-sample]

P_{NiCl_2} = vapor pressure of nickel chloride [Pa]

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ = vapor pressure of water [Pa]

P_{Cl_2} = vapor pressure of chloride [Pa]

Q = molecular feed rate [mole/min]

S = defined by $P_{\text{NiCl}_2}/K_p(2)$ [-]

T = temperature [K]

V_H = amount of chemisorbed hydrogen
[μ mole/g-sample]

W = amount of nickel content [-]

W_b = amount of nickel content before
washing [wt%]

W_u = amount of nickel content after
washing [wt%]

X = conversion of nickel chloride to nickel
oxide [-]

Literature cited

- 1) Glansner, A. and I. Mayer: *Bull Res. Cunc. of Israel.*, **A8**, 27
- 2) Mears, D.E. and R.C. Hanford: *J. of Catal.*, **4**, 704 (1965)
- 3) Ohi, H., A. Otsukii, M. Yano and Y. Harano: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **16**, 579 (1990)
- 4) Schafer, H., L. Bayer, G. Beil, K. Etzel and K. Kerhl: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **278** (1955)
- 5) Society of Japan Calorimetric Mesurement : "Material Orientated Little Thermodynamic Data Base for Personal Computer (MALT); Kagaku Kogyo-sha (1984)
- 6) Tsuchya, S. and T. Amenomiya, Cevitonvie et al: *J. of Catal.*, **19**, 245 (1970)

Water Vapor Effects on Formation Process of NiO/SiO₂ Particles by CVD

Hiroshi Ohi

Osaka Vocational Collage, Osaka 596-01

Takashi Nishikawa and Mototake Yano

Dept. of Applied Chemistry, Osaka City University, Osaka 558

Key Words : Chemical Reaction, Chemical Vapor Deposition, Nickel Chloride, Silicone Tetrachloride, Thermodynamics

When NiO/SiO₂ particle is produced by simultaneous oxidation of NiCl₂ and SiCl₄ with air, the conversion of NiCl₂ to nickel oxide is low, and NiCl₂ remains in the NiO/SiO₂ specimen.

Water vapor was added as a promoter of the oxidation to diminish the NiCl₂ in the particles produced. The reaction scheme with water addition was examined thermodynamically and it was revealed that the reaction proceeded by scheme 2. It was also found by inspection of temperature-programmed reduction (TPR) spectra that the addition of water enhanced the interaction between NiO and SiO₂.

~~~~~