

## ● 雰囲気制御 X 線回折による結晶構造解析

TN 457

### Crystal Structural Analysis by X-ray Diffraction under Controlled Atmosphere

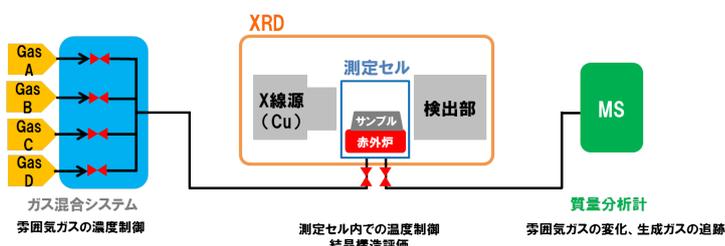
#### [概要]

自動車排ガス浄化触媒や燃料電池触媒などに用いられている貴金属担持触媒において、担持貴金属および担体の結晶状態や粒子径が触媒の活性や耐久性能に影響を及ぼすことが知られています。これらの影響を評価するためには、触媒が実際に反応する環境下での評価が有効です。

X 線回折分析 (XRD) は X 線の回折現象を利用することで物質の結晶構造に関する情報を得ることができます。これに温度およびガス雰囲気の制御を付加することで、動的な結晶構造の変化を解析することが可能となります。

#### [仕様]

室温から 1000°C までの試料加熱が可能で、最大 5 系統のガス種を流通させることができます。XRD 測定と同時にアウトガス分析が可能であるため、結晶構造変化とガスの消費、生成を同時に評価することができます (図 1)。



#### [分析事例 1]

ガス雰囲気 (酸化/還元) の切り替えによる 5wt%Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造変化を評価しました (図 2 a)。還元→酸化雰囲気では、金属パラジウムから酸化パラジウムへ結晶構造が変化し、酸化→還元雰囲気では、酸化反応時とは逆に、酸化パラジウムから金属パラジウムへ変化することが XRD スペクトルから読み取れました (図 2 b)。さらに、時間分解測定を行い、雰囲気切り替え直後の金属パラジウムおよび酸化パラジウムのピーク積分強度変化をプロットしたところ、酸化反応よりも還元反応が早く進行することがわかりました (図 3)。時間分解測定によって、反応の時間スケールや反応速度についての知見を得ることができます。

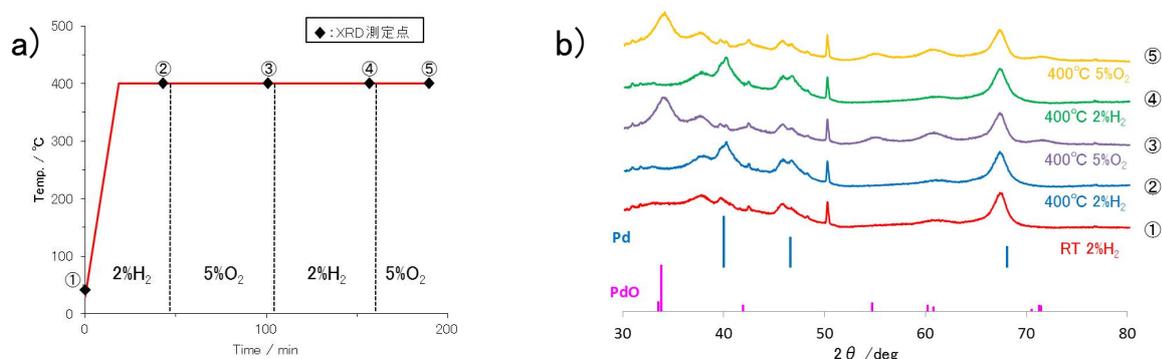


図 2 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の酸化還元雰囲気下での結晶構造変化  
a)昇降温プログラム b)X 線回折スペクトル

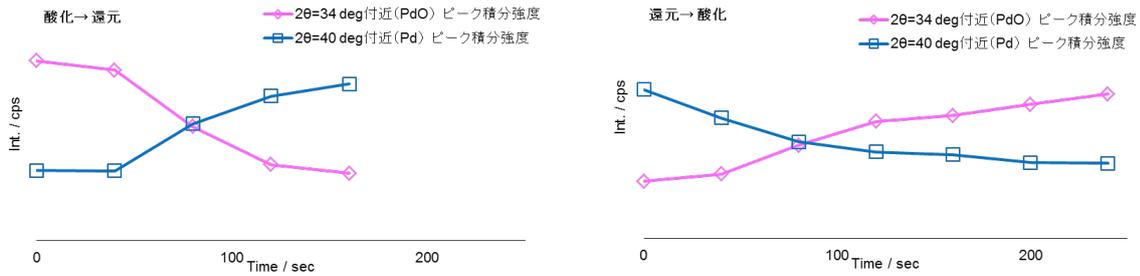


図3 2θ=34 deg (PdO) および 40 deg 付近 (Pd) ピークのガス導入経過時間に対する積分強度変化  
(左) 酸化→還元雰囲気 (右) 還元→酸化雰囲気

[分析事例 2]

硫酸銅 5 水和物を He 雰囲気下で加熱し、脱水反応に伴う結晶構造変化を評価しました。DSC 測定で吸熱反応が見られた温度領域について XRD 測定を行ったところ、それぞれ 70°C で 3 水和物、100°C で 1 水和物、250°C では無水物に結晶構造が変化したことを確認できました (図 4 a b)。XRD 分析と同時に質量分析計を用いたアウトガス分析を行ったことで、硫酸銅 5 水和物の脱水によって発生した H<sub>2</sub>O (m/z=18) の挙動も確認することができました (図 4 c)。

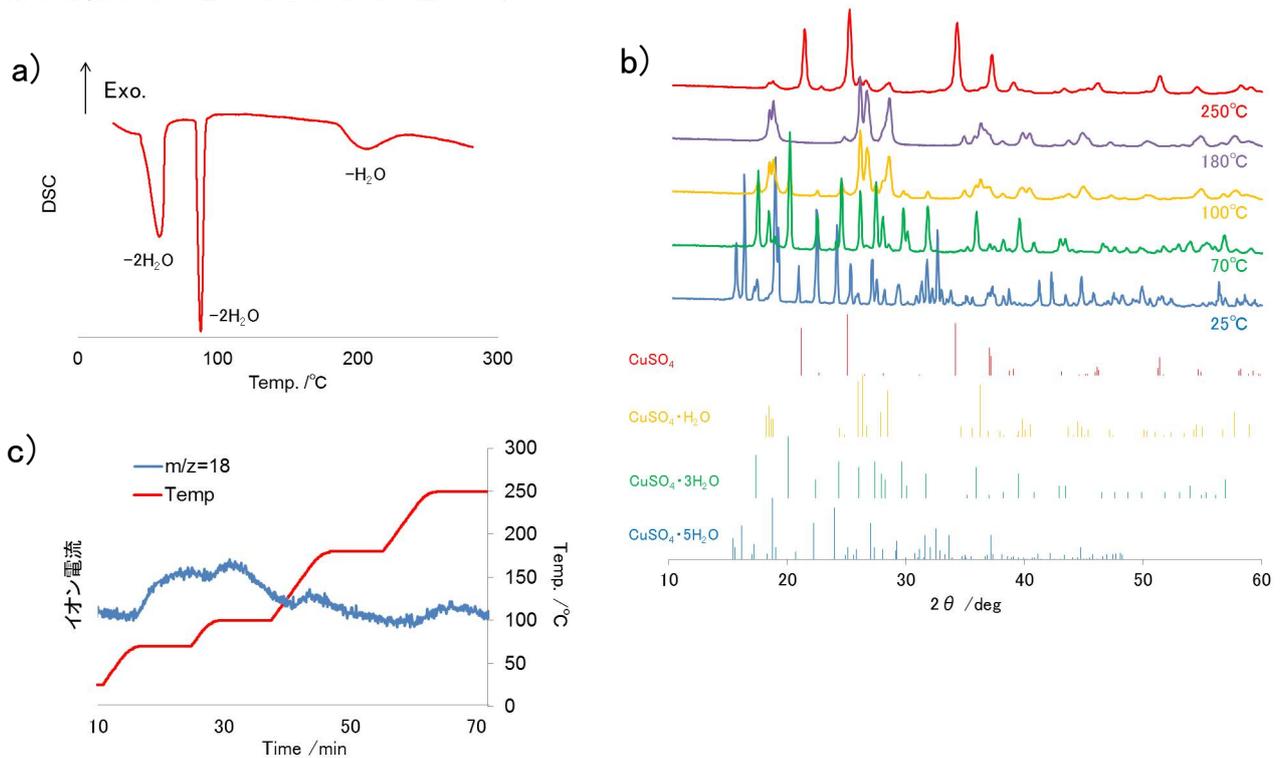


図4 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O の脱水反応における結晶構造変化  
a)DSC チャート b)X 線回折スペクトル c)マスクロマトグラム (m/z=18)

[キーワード]

触媒評価、in situ、XRD-MS、高温 XRD