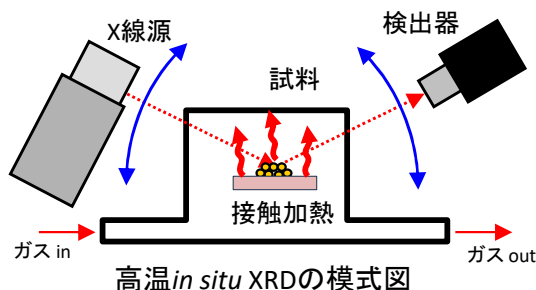


還元雰囲気下での高温*in situ* XRD測定

還元雰囲気かつ高温環境下における触媒反応や材料の焼成・合成などの材料解析は反応プロセスや最適条件を知る上で、非常に重要である。ここでは、実際の環境を模擬した還元雰囲気下での高温*in situ* XRD測定を行い、それらの結晶状態を把握し、反応状態を解析を行った例を示す。

1. 還元雰囲気での高温*in situ* XRD測定の概要

- 対象材料: 結晶性化合物(試料量: 20 mg程度)
(大気中で不安定でも対応可)
- 雰囲気: H_2 (~5%), 不活性(N_2 , He), 大気
- 温度: 室温~800°C



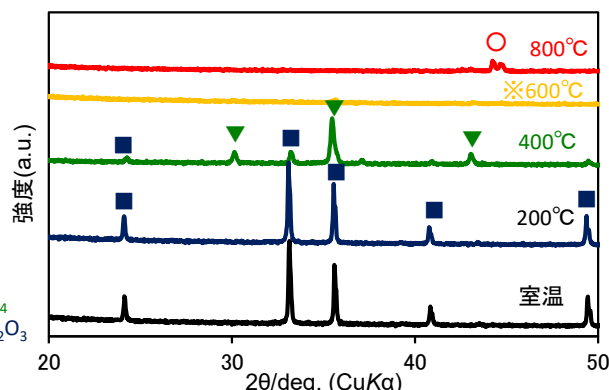
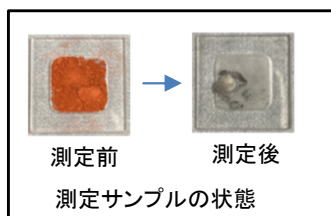
2. 高温*in situ* XRDを用いた酸化鉄の還元反応

製鉄関連においては、従来コークスや石灰石を用いて鉄を精製するが、その際に排出される CO_2 の削減が重要な課題である。その点において、様々な取り組み(CO_2 の分離、固定化など)が行われているが、現在では水素を用いて直接酸化鉄を還元して製鉄する試みがなされている。ここでは、製鉄原料の主成分である酸化鉄粉末を還元雰囲気下で加熱する模擬測定を行い、その反応過程をとらえることとした。

<測定結果(ステップ昇温)>

試料: 酸化鉄粉末(結晶相: $\alpha-Fe_2O_3$)
・粒径: 5 μm 程度
・純度: 99.99%

昇温速度 10°C/min (測定時温度保持)
雰囲気 H_2 5% (N_2 バランス)



※600°Cにおいて回折ピークがほとんど検出されないのは反応による試料の変形が大きいと考えられる

●測定結果

明らかに粉末状態の変化(構造変化)が確認された。

($\alpha-Fe_2O_3 \Rightarrow Fe_3O_4 \Rightarrow \alpha-Fe$)

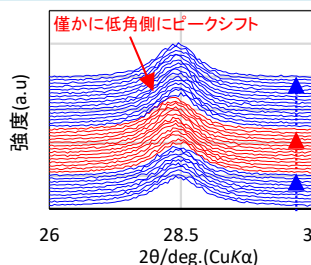
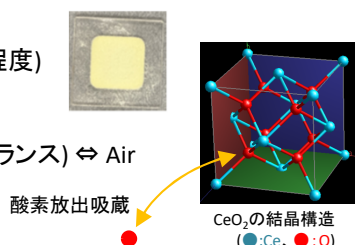
還元雰囲気での高温XRD測定から、 $\alpha-Fe_2O_3$ は400°C付近で Fe_3O_4 に、600°C付近で $\alpha-Fe$ に変化することが分かり、酸化物の還元反応がとらえられた。

3. 高温*in situ* XRDを用いた CeO_2 の酸化還元(酸素放出吸蔵)反応による構造変化

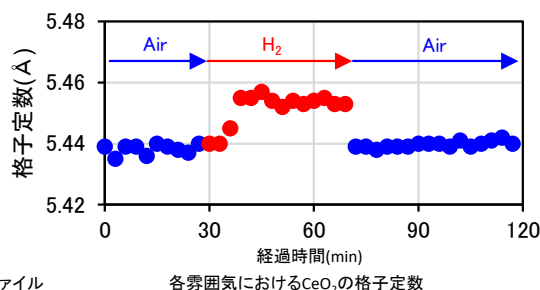
CeO_2 は自動車用途の助触媒や酸素放出吸蔵材料として、以前より使用される触媒材料である。高温においてその結晶構造変化を把握することは、製品開発や性能改善を進める上で、非常に重要である。ここでは、 CeO_2 粉末を用いた高温*in situ* XRDを用いた酸化還元(酸素放出吸蔵)反応による構造解析の例を示す。

試料: CeO_2 粉末
(結晶子径: 10 nm程度)

測定温度: 550°C
雰囲気: H_2 5% (N_2 バランス) $\leftrightarrow$ Air



各雰囲気における CeO_2 (111)ピークの回折プロファイル



●測定結果

酸化還元雰囲気を切り替えることで、 CeO_2 の格子定数変化に伴う回折ピーク位置のシフトが確認された。還元雰囲気においては格子定数が大きくなり、酸化雰囲気においては可逆的に元の状態に戻る傾向にある。これは酸素が欠損したことによるCeの価数変化と相関し、+4から+3になるとイオン半径が大きくなり、還元雰囲気では格子定数が大きくなる傾向を示したと考えられる。

大気や不活性雰囲気のみならず、還元雰囲気においても高温*in situ* XRDに対応します。