

環境制御X線回折システム（2008 年度購入）

物質生命理工学科 環境材料化学研究室 里川 重夫

1. はじめに

地球温暖化や資源枯渇対策としてエネルギーの使用低減や廃棄物の削減に関する様々な取り組みが行なわれている。化学反応を伴うプロセスの場合、適切な触媒を用いることで、使用エネルギーの削減や不要な副生物の削減、プロセスの簡素化が可能となることから、多くの分野で研究開発が進められている。工業触媒の多くは固体触媒が用いられている。一般的に触媒の性能や寿命は触媒活性評価装置を用いて目的の化学反応を行って評価される。触媒の定義として、「反応前後に変化しないもの」とあるものの、実際は反応を行っていく過程で触媒自身も構造変化していくことが知られている。その変化については、触媒を大気中に取り出して常温で調べる方法が一般的である。しかし、実際の触媒反応は高温還元雰囲気で行われることが多く、触媒の変化に関わる情報は、触媒の働いている条件下で調べることが理想的である。一方、粉末X線回折法は固体粉末の結晶構造を解析する一般的な方法であり、多くの固体材料の分析に用いられている。そこで、X線回折装置に触媒反応条件を再現できる反応容器を備えた装置で、触媒が働いている環境下でのその場観察を行うことを目的として、環境制御X線回折システム（株式会社リガク製）を導入した。本装置では、反応条件（温度、ガス雰囲気）が触媒材料の結晶構造に与える影響を直接観察することができ、触媒の性能や寿命を判断する上で有益な情報が得られるものと考えている。

2. 装置概要

本装置の外観を図 1 に示す。ハイスループット測定部（奥）と環境制御測定部（手前）から構成される。



図 1 環境制御X線回折システムの外観

2. 1 ハイスループット測定部

触媒研究は多くの候補材料を合成することから、多数の試料を迅速に測定して候補材料を絞り込む必要がある。そこで、ハイスループット測定部では通常の光学系（集中ビーム法）に高速 1 次元 X 線検出器を備え、通常の検出器の約 100 倍の高感度測定を可能にした。また 10 試料の自動試料交換装置を備えており、多くの試料の迅速な分析を可能とした（図 2）。得られたデータの結晶構造解析に必要な統合粉末 X 線解析ソフト（PDXL）及び最新のデータベース（PDF-2）も備え、様々な固体試料の解析に適用できる装置となっている。

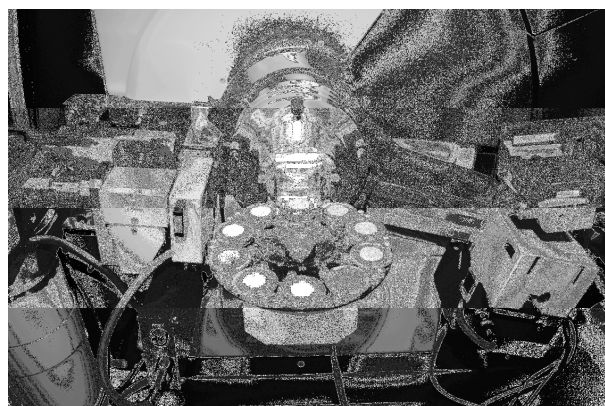


図 2 自動試料交換装置を備えた測定部

2. 2 環境制御測定部

環境制御測定部は、一般的な測定を行うハイスルー

プット測定部と並行して実験ができるように独立した装置となっている。試料設置部はガス雰囲気制御できるように独立した反応器とし、周囲の環境とは異なる温度、ガス雰囲気に制御することができる。図 3 に環境制御測定部に反応器を設置した写真を示す。中央部の反応器は、上部の X 線を照射する部分のみ X 線を透過するベリリウム金属箔製とし、その他はステンレス製とした。温度やガス雰囲気を制御できるように独立した部屋になっている。温度制御のための赤外加熱炉、反応ガスを系内に導入する吸気配管、水蒸気発生装置と系内に導入する加熱配管、凝縮水や排気ガスを系外に排出する排気配管は、いずれも反応器の下部に設置されている。試料温度は室温から 1000℃、ガスは常圧であれば水素を含む様々なガスを導入できる。水蒸気は 0～10%の濃度範囲で制御可能である。

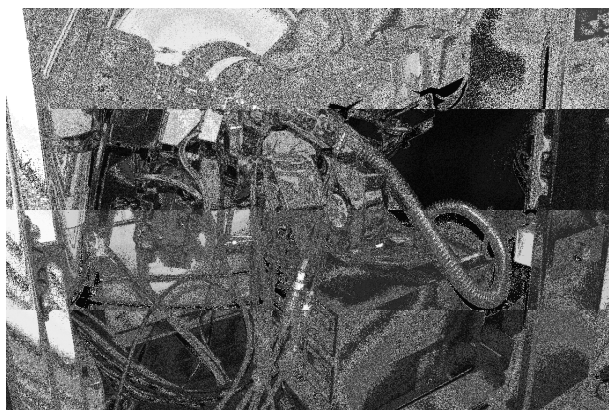


図 3 反応器と各種配管を設置した状態

環境制御測定部では、試料を加熱することから、試料は膨張して設置位置が不正確になる場合が多い。そこで入射 X 線・散乱 X 線とも光学系に平行ビームのみを検出できるソーラースリットを採用した。平行ビームを用いることで試料位置の乱れによる誤差をキャンセルすることができる。また、平行ビームは低角度の正確な測定にも有効で、触媒材料のような多孔質材料の正確な測定には必要不可欠である。

環境制御測定部では、反応器部分を交換することで様々な測定を可能にしている。キャピラリー回転試料台(図 4)を用いると、試料をキャピラリーに充填し回転させながら測定することが可能となる。通常の粉末 X 線回折法では試料をガラス板に固定するが、異方性のある試料は配向の影響を受け、十分に正確なデータを得られない。その場合、キャピラリー回転試料台を用いることで配向の影響をキャンセルすることが可能になる。また、X 線小角散乱装置を用いると、従来の粉

末 X 線回折法では解析の困難なナノ粒子径やナノ細孔径の測定が可能となる。



図 4 キャピラリー回転試料台を設置した状態

3. 研究内容及び成果

3. 1 迅速測定による各研究課題への寄与

当研究室では、環境保全や環境浄化のために必要な材料合成に関する研究テーマを行っている。ハイスループット測定部では様々な条件で合成された試料の分析を迅速に行っている。研究成果の一例として、新規ゼオライト合成法に関する成果が挙げられる。従来、特殊な有機塩基を用いて行ってきた合成法から、無機塩の組み合わせで合成する方法へ転換するための技術であり、廃棄物の少ないグリーンプロセスの提案である。実験は様々な化学組成の原料を用いた合成実験の繰り返しであり、生成物の分析を行いながら次の生成条件の探索を行っている。迅速に分析できることで合成研究がかなり加速された。ハイスループット測定部は大量の試料を迅速に測定できることから、既に本研究室以外からも広く利用されている。

3. 2 環境制御条件下での材料の構造変化

環境制御測定部では温度、水蒸気制御による試料の構造変化を調べることができる。これまでに排気ガス浄化触媒材料であるゼオライト系材料の加熱変化を調べた。水蒸気濃度をいくつかの条件で固定し、温度を 40℃から 20℃毎に上昇させながら 600℃まで X 線回折パターンを繰り返し測定した。材料の加湿及び加熱による結晶格子の膨張、収縮の大きさが正確に測定することができ、実用化の際の問題点などを明らかにした。今後、反応ガスを導入することで、触媒反応雰囲気での結晶構造や格子サイズの変化の測定を行っていく予定である。

3. 3 X線小角散乱によるナノ細孔径の測定

粉末X線回折法がオングストロームレベルの原子配列を調べる結晶構造解析法であるのに対し、X線小角散乱法ではナノサイズの粒子径や細孔径を測定することができる。X線小角散乱法ではX線を試料に透過させるため、一般的にはフィルム状もしくはキャピラリーに充填して測定する。図4にキャピラリー回転試料台を用いてX線小角散乱の測定を行っている写真を示す。現在行っている研究の一例として、規則的ナノ細孔構造を有する酸化チタンの合成研究がある。試料の調製条件により、ナノ細孔の生成の有無や、その細孔径や壁構造の厚みが変化することがわかった。他にもナノサイズ粒子の合成研究などの課題もあり、X線小角散乱法による測定が生成物の解析に必要不可欠となっている。

4. まとめ

環境制御X線回折システムは、触媒反応が行われる温度、ガス雰囲気などの特定環境下での結晶構造解析を行うことを目的とした装置であるが、汎用的な粉末X線回折を迅速に行える装置やX線小角散乱測定も行える装置も装備されている。そこで触媒材料の分析だけでなく、幅広い研究分野で活用されることを期待している。