

In-situ XRD による $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の焼成過程解析 Calcination Process Analysis of $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ by *in-situ* X-ray Diffraction

東口 光晴¹, 松野 信也¹, 吉田 淳²
Mitsuharu Higashiguchi¹, Shinya Matsuno¹, Jun Yoshida²

¹ 旭化成株式会社, ² 旭化成ケミカルズ株式会社
¹Asashi Kasei Corporation, ²Asashi Kasei Chemicals Corporation

概要： 無機材料の焼成過程の直接観察のために、焼成過程 *in-situ* XRD の技術確立を行った。試料として、メタノールの部分酸化触媒である $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ を用いた。高輝度放射光と高速検出器を用いることで、急速な結晶化や構造相転移を伴う、実際の焼成プロセスに即した条件下でその過程を追うことに成功した。焼成に伴う格子定数の変化から、結晶の伸縮が起こりやすい方向の情報を得る事や、結晶子サイズの時間変化から結晶成長が起こる温度領域の絞り込みへの利用が可能であることが分かった。

キーワード： 工業触媒, X 線回折, *in-situ*, 焼成

背景と研究目的

無機材料の焼成過程は、結晶化による品質制御、結晶歪の緩和による力学特性や電気的特性等の物性制御、複数の元素を含む系の結晶相中への固溶置換の制御等、材料特性の最適化プロセスとして重要である。しかし、その最適化には、温度、時間、雰囲気を細かく制御する必要があり、多くの時間と経験を要する。焼成過程の直接観察は、焼成過程の最適化の早期絞り込みに役立つだけでなく、従来経験的に得られている焼成条件の化学的意味付けにもつながるため、原理原則を理解し材料を開発するために必要な技術である。

今回、無機材料の焼成過程の直接観察手法を確立するため、焼成過程 X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) 測定の技術構築を試みた。試料として、メタノールの部分酸化触媒である $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ に注目した [1]。 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ は、513°C で低温相の単斜晶から高温相の斜方晶に構造相転移を起こす [2]。焼成中に構造相転移を起こす系であるため、熱による格子の膨張と相変化がどのように相関して、結晶子サイズの変化に影響を及ぼすか興味深い。

従来焼成過程のような高温における結晶構造解析は、実験室の X 線回折にて行われてきた [3]。しかし実際の焼成過程は、急速な結晶化や構造相転移など急

峻な構造変化を伴い、1 回の測定に数分を要する実験室系では、その変化を追従できなかった。そこで、今回高輝度放射光と高速検出器を用いることで、実際の焼成プロセスに即した条件下でその過程を追うことができるのではないかと期待し実験を行った。

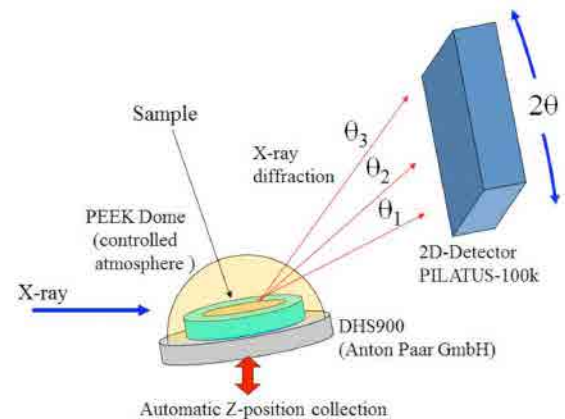


Fig. 1. Schematic view of *in-situ* XRD experimental set-up.

実験

試料の作成は、まず $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 及び $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の化学量論比となるように混合し、スラリーとした。スラリーをスプレードライにより粉体

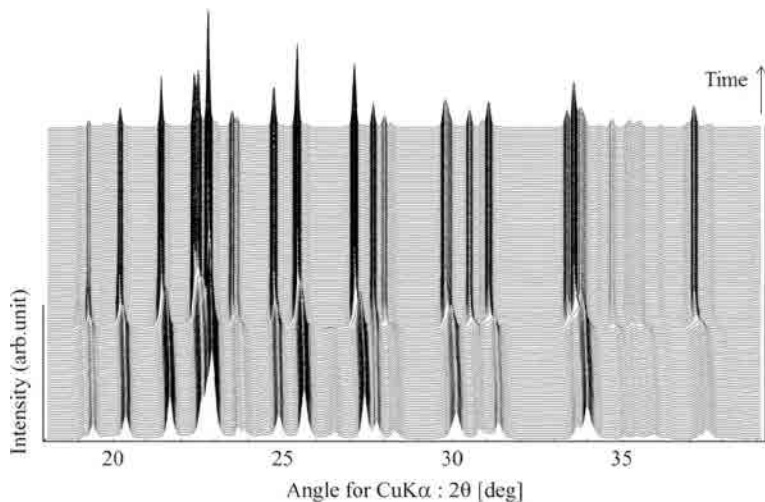


Fig. 2. XRD profiles of $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ during calcination process.

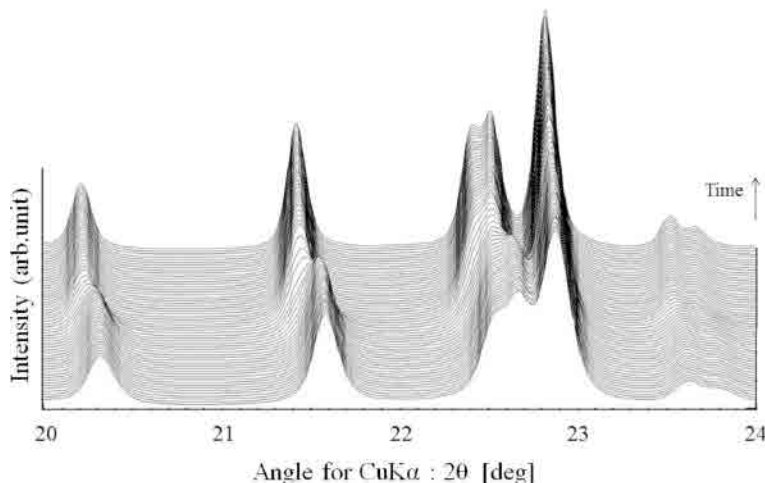


Fig. 3. Enlarged figure of XRD profiles of $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ around phase-transition.

成形した後、残留した硝酸根を除去するため、仮焼成を行った後測定試料とした [4]。得られた試料粉末を平皿に入れ測定に供した。

実験は、兵庫県ビームライン BL08B2 の第 2 ハッチに設置された大型回折計を用いて行った。In-situ XRD の加熱炉として、アントンパール社製の DHS900 を使用し、BL08B2 の精密ゴニオ上に設置した。Fig. 1 に実験セットアップの模式図を示した。XRD 測定は、反射配置で行っている。構造相転移等の温度変化に伴う急峻な変化を捉えるため、高速 2 次元検出器 Pilatus 100K を用いた。入射光エネルギーとして 16 keV、カメラ長を 470 mm に設定し、Pilatus 100K を構造変化を捉えるのに都合が良い回折角に固定し、大きな取り込み角を利用することで、Cu-K α 換算で 20 度の範

囲を一度に測定できるようにした。測定周期は、19 秒露光、20 秒周期、とし、十分な質の回折プロファイルを得ることができた。

温度変化による試料高さ方向の変化に対し、精密ゴニオと温度コントローラーを連動させることで、自動的に高さを補正し、ステージの伸び縮みによる回折角のシフトが低減されるように測定系を構築した。焼成過程の温度プロファイルとして、室温から 600 度まで 5 度/min で昇温した後、3 時間温度を保持した。焼成雰囲気は空気下である。

結果および考察

Fig. 2 に、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の焼成過程の XRD プロファイルの変化を示す。横軸の散乱角はラボ XRD のデータ

と比較しやすいよう、Cu-K α (8.05 keV) 換算としている。下から上に時刻が経過している。経時変化を追っていくと、中央付近で大きくピーク位置、プロファイル形状が変化している部分がある。Fig. 3 にこの急峻なプロファイル変化前後の $2\theta_{\text{Cu-K}\alpha}=20\text{--}24^\circ$ の拡大図を示した。ピーク位置の変化に加え、 $2\theta_{\text{Cu-K}\alpha}=22.5^\circ$ 付近ではプロファイル形状の変化が観測されている。この変化が起こるタイミングはおおよそ 500°C 付近であり、文献値にある $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の相転移温度に近いことから、低温相から高温相への相転移に相当すると思われる。また、Fig. 3 より相転移前後で、ピーク幅が狭まっており結晶子サイズの変化も生じていることが推測される。

構造相転移の確証を得る為に、XRD プロファイルの帰属を行った。Fig. 4 に焼成前室温で測定した XRD プロファイル (青) と 600°C で 3 時間焼成後、温度を保持したまま測定した XRD プロファイル (赤) を示した。 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の低温相を ICSD#100606(単斜晶) [5]、高温相を ICSD#80449(斜方晶) [6] とし、シミュレーションで求めたピーク位置をそれぞれ、実験値に重ねた。低温相、高温相のシミュレーション結果は、小さいピークまで実験値とよく一致し、また不純物は検出されなかったことから、本測定では、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 単相の温度による構造相転移を観測していると推測される。なお、 $2\theta_{\text{Cu-K}\alpha}=20^\circ$ 付近に観測される、幅広いピークは、加熱炉のドームである PEEK の散乱である。

続いて、焼成過程における格子定数の変化に注目するため、それぞれの結晶構造に注目する。Fig. 5 (1) 及び (2) に $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の B 軸方向から見た低温相、c 軸方向から見た高温相の結晶構造をそれぞれ示した。便宜上、低温相の格子定数は大文字で、高温相の格子定数は小文字で記載している。 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ は、低温相で単斜晶、高温相で斜方晶と異なる結晶系を取るが、Fig. 5 に示した方向から見ると、紙面の上下方向に Fe の 8 面体サイトが 1 列に並び、一方、左右方向に Fe の層と Mo の層が交互に並ぶ類似した構造となっていることが分かる。即ち、両相は単位胞の取り方が異なるだけで、お互いの格子定数を対応させて議論することが可能である。低温相の A 軸と C 軸のなす角を β として、Fig. 5 より以下の関係を得ることができる。

$$\begin{aligned} a &= A \cos(\beta - 90^\circ) \\ b &= B \\ c &= C \end{aligned} \tag{1}$$

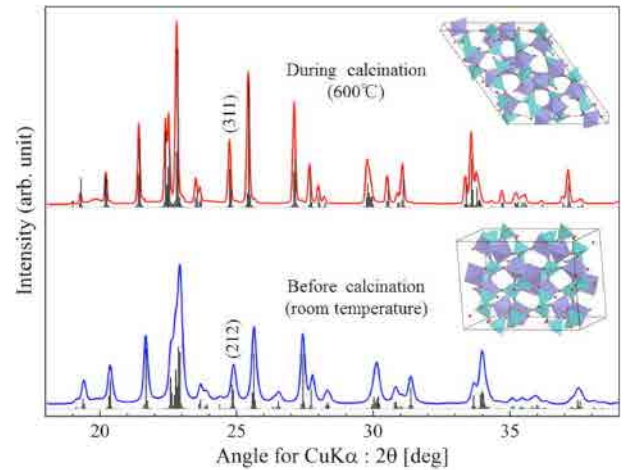


Fig. 4. XRD profiles at room temperature (blue line) and after calcination (600°C -3hr, red line). Each spectrum adds simulated spectra by ICSD structure data.

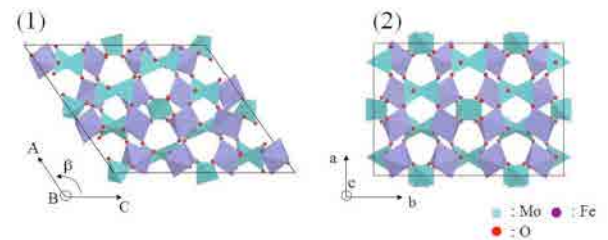


Fig. 5. Crystal structure of $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. (1) and (2) show low and high temperature phase, respectively.

Fig. 1 の各ピーク位置を求め、低温相は単斜晶、高温相は斜方晶であることを利用し、各 XRD プロファイルに対する格子定数を以下の式を用い、回帰分析により導出した [7]。

(単斜晶)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{A^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{B^2} + \frac{l^2}{C^2} - \frac{2hl \cos \beta}{AC} \right) \tag{2}$$

(斜方晶)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{3}$$

導出した格子定数は、式 (1) の関係を用いて、高温相の a,b,c 軸の変化に換算した。

Fig.6(1),(2),(3) に導出した、高温相 a,b,c 軸に換算した格子定数の時間変化を示す。青い点線以降は、 600°C で一定温度となっている。低温相、高温相を青

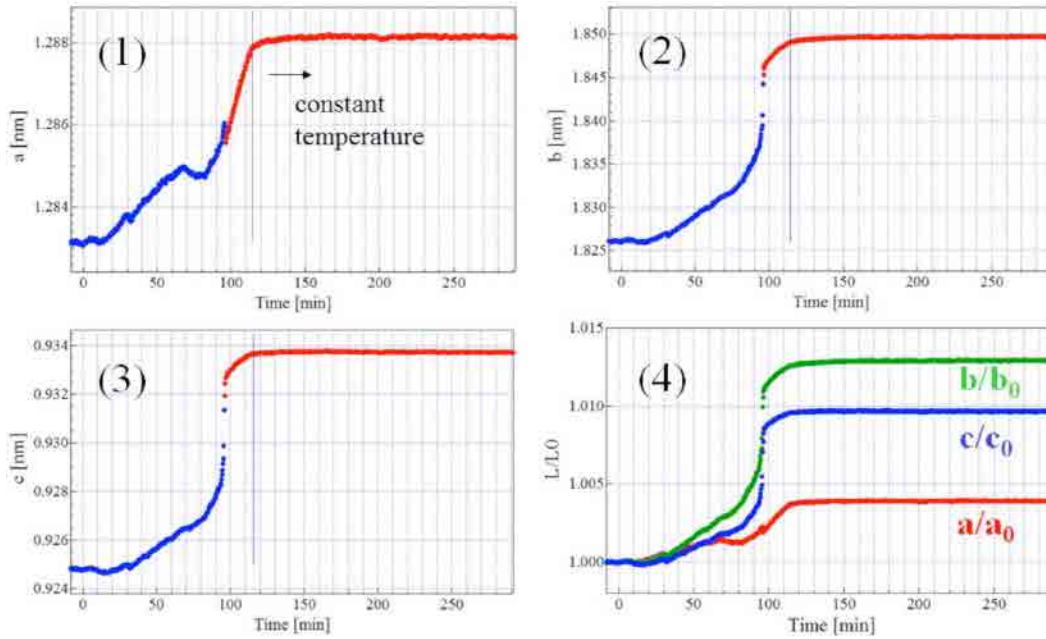


Fig. 6. Lattice constant of Fe₂Mo₃O₁₂ during calcination process. (1), (2) and (3) show a, b and c-axis. (4) shows the ratio of lattice constant to that at room temperature.

及び赤で示した。焼成開始から 95 分付近で構造相転移が起こっている。構造相転移を跨ぐ格子定数の変化に着目すると、a 軸は連続的に変化しているに対し、b 軸、c 軸方向には急峻な飛びが観測されている。続いて、格子定数の膨張率に着目する。Fig.6(4)に各格子定数の変化を初期の室温時の値で規格化したものを示す。室温と 600°C を比較すると b 軸、c 軸、a 軸の順に膨張率が小さくなっており、これは相転移の際、格子定数に飛びが見られる軸と一致している。ここから、Fe₂Mo₃O₁₂ では、b 軸、c 軸方向に格子の伸縮が起こりやすいことが分かる。

Fig.5 の結晶構造から推測すると、b 軸、c 軸方向は Fe の 8 面体による列と Mo の 4 面体による列が交互に現れることが分かる。一方熱膨張率が小さな a 軸方向はこの各列に平行方向である。このことから、Fe₂Mo₃O₁₂ は、Fe 列、Mo 列に垂直方向に温度変化、構造相転移いずれにおいても膨張収縮しやすいことが分かった。この知見は、焼成により歪の少ない結晶を作成する際の検討や、他の元素を混合した際の元素置換しやすいサイトの推測、また、触媒反応を考えた際の酸素輸送経路の推測に役立つと考えている。

最後に、結晶子サイズの経時変化について検討を行った。X 線回折プロファイルから結晶子サイズ (D) は、以下に示すシェラーの式 (4) で簡易的に導出することができる [7]。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (4)$$

ここで、 λ は X 線の波長、 K は定数で 0.9、 θ はピークのブラッグ角、 B はピークの半値全幅、 b は X 線の角度発散であり NIST の Si 標準試料を用いた際のピークの半値全幅を用いた。結晶子サイズを導出した際に用いたピークは、低温相、高温相共に近い散乱角に存在し、他のピークとの重なりが小さく、かつ特定の軸方向を参照しないよう、各面の指数がある面を選択し、Fig. 4 に示す低温相は (212)、高温相は (311) を用いた。Fig. 7 に焼成過程における結晶子サイズの時間変化を示した。青い点線で示した相転移直後に急激に結晶子サイズが大きくなる温度領域が存在することが分かる。また、600°C で保温した際も、少しずつ結晶子は大きくはなるが、その増大には限界があり、約 82 nm 程度で頭打ちになることが分かった。このことは、温度を固定した際に、制御できる結晶子サイズに上限がある事、また、結晶子を制御する焼成時間に最適値がある事を示している。この結晶子サイズの経時変化の知見は、焼成による結晶子サイズの制御や結晶歪の緩和のため温度、時間の最適化の知見と時間短縮に役立つと考えている。

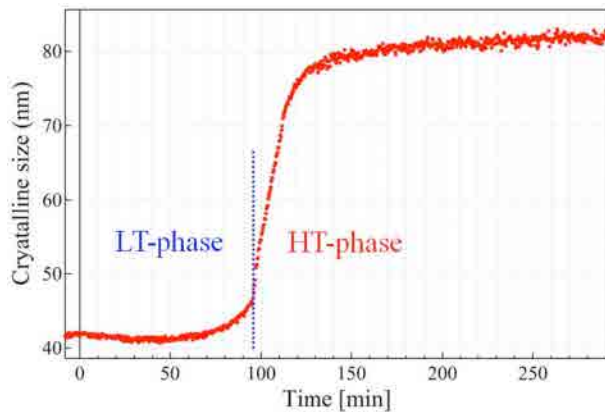


Fig. 7. Crystalline size of $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ during calcination process.

今後の課題

今回、焼成過程の直接観察のため手法の確立と、経時変化に伴い得られる情報について知見を得ることができた。今回の測定では、空気下雰囲気で行ったが、今後窒素下、還元雰囲気等様々な焼成過程に適應できるよう、技術の高度化を行いたい。

事業への貢献

焼成過程の最適化は、温度、時間、雰囲気のパラメータを細かく調整しながら行う時間のかかる作業で

あるが、その結果は、最終製品の質に大きく影響を与える。今回、焼成過程を直接観察する技術を開発したことで、最適化までの時間短縮や、条件決定への根拠付けが容易にできるようになった。今後社内の様々な無機材料に展開を図りたいと考えている。

謝辞

今回の研究を行うに当たり、兵庫県立大学産学連携・研究推進機構放射光ナノテクセンターの横山和司氏、竹田晋吾氏をはじめ多くの方々にお世話になりました。この場を借りてお礼を申し上げます。

参考文献

- [1] T. H. Kim *et al.*: *Catalysis Letters* **98**, 161-165 (2004).
- [2] V. Massarotti *et al.*: *J. Appl. Cryst.* **14**, 64-65 (1981).
- [3] Y. Chen *et al.*: *J. Mater. Chem.* **22**, 12900-12906 (2012).
- [4] Y. Ding *et al.*: *Chem. Eur. J.* **13**, 746-753 (2007).
- [5] H. Y. Chen: *Materials Research Bulletin* **14**, 1583-1590 (1979).
- [6] W. T. A. Harrison: *Materials Research Bulletin* **30**, 1325-1331 (1995).
- [7] 泉富士夫, 中井泉 編集: 「粉末 X 線回折の実際 第 2 版」, 朝倉書店 (2010).