

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月15日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750225

研究課題名（和文） マイクロガスセンサの in situ XAFS による性能劣化メカニズムの解明

研究課題名（英文） In situ XAFS analysis of deactivation mechanism of combustion catalysts for gas sensors

研究代表者

西堀 麻衣子 (NISHIBORI MAIKO)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授

研究者番号：20462848

研究成果の概要（和文）：

ガスセンサに用いる燃焼触媒の有機シリコン化合物被毒による性能劣化のメカニズムを解明するために、Pd/ γ -Al₂O₃ 触媒に対するヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) 曝露前後での Pd 状態変化を in situ XAFS により検証した。その結果、酸化雰囲気において Pd は 300℃ 以上で酸化されるが、HMDSO に曝露することで酸化が阻害されることが分かった。また、HMDSO に曝露した触媒に対して水素還元処理を行うことで、酸化雰囲気において再び Pd が酸化されることが分かった。このことは、HMDSO 被毒は触媒への SiO₂ の物理被覆ではなく有機物の吸着による失活が原因である可能性を示唆している。

研究成果の概要（英文）：

The deactivation mechanism of Pd/ γ -alumina catalysts for gas sensor by hexamethyldisiloxane (HMDSO) exposure has been investigated. The chemical state and local structure of Pd in the catalysts has been characterized under the reduction and oxidation conditions after HMDSO exposure by in situ X-ray absorption fine structure (XAFS) measurement. The Pd/ γ -alumina catalyst after HMDSO exposure hardly changed the chemical state of Pd even under the O₂/N₂ atmosphere though it oxidized easily under the O₂/N₂ atmosphere at the temperature of 300°C. This result shows that the Pd of the catalyst existed as the metal under the oxidizing condition after the HMDSO exposure. It suggests that the contact between Pd site and gases was inhibited by the adsorption of the substance derived from HMDSO on the catalytic surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：導電機能素子、化学センサ

1. 研究開始当初の背景

表面化学反応を利用するガスセンサの信頼性は、機能性材料の耐久性に大きく依存するため、その劣化メカニズムを理解することが重要である。しかしながら、ガスセンサの耐久性に関する研究は、デバイス上で起こる

現象を直接理解することが困難であり、類似材料のモデル実験による間接的な議論に限られている。本研究では、実際のガスセンサを実環境下で放射光 in situ XAFS 分析することにより、デバイス上に集積化した燃焼触媒の被毒に伴う性能劣化のメカニズムを解明

する。

2. 研究の目的

ガス漏れ検知など安全安心を担保するために用いるガスセンサにとって、実環境下で起こる被毒は、センサの特性変化を引き起こし信頼性を損なう深刻な問題である。接触燃焼式センサの場合、触媒で生じるガスの燃焼熱を電気信号に変換して検知信号を発生させる。本センサでは、Pd や Pt などの燃焼触媒を用いており、被毒による触媒活性の喪失がガス検知特性変化の主な原因であると考えられている。

これまでに触媒分野において被毒による活性の変化に関する多くの研究が行われているが、その結果をもってガスセンサの被毒現象をすべて説明することは困難である。なぜならば、ガスセンサでは、サイズ、構造、電気信号の取り出し方など様々な実用上の設計・制約が施されており、触媒活性の変化過程以外の要因も劣化過程に影響を及ぼすと考えられるからである。例えば、ナノ構造だけでなくマクロ構造の違いによって、被毒により生じる副生成物やガスとの接触状態に与える影響が異なることなどが考えられる。しかしながら、これまではセンサそのものの *in situ* 分析が困難であったことや、被毒現象を回避する手段が企業の重要なノウハウであることから、ガスセンサの被毒現象についての踏み込んだ知見は得られていない。

そこで本研究では、ガスセンサにとって最も深刻な問題である有機シリコン化合物の触媒表面への吸着による被毒にターゲットを絞り、ガスセンサに用いられる触媒の被毒物質の吸着による化学的、構造的変化を *in situ* XAFS により検証した。

3. 研究の方法

本研究ではガスセンサに特化した蛍光 XAFS 用反応セルを新たに作製した。これを用いてマイクロガスセンサ上に集積化した燃焼触媒の *in situ* XAFS 実験により、ガス燃焼に伴う貴金属の状態変化とともに選定した被毒原因物質候補の吸着過程を観察した。

触媒試料の組成は 10wt%Pd/ γ -Al₂O₃ とし、含浸法により調製した。触媒粉末を BN と混合してペレット化し、あらかじめ H₂/He 流通下で還元処理を行ったものを透過 XAFS 用試料とした。

XAFS 実験は SPring-8/BL01B1 および BL14B2 において透過法により行った。石英製 *in situ* セルを用いて室温から 400°C まで試料を加熱しながらスペクトルを収集をした。なお、反応セルの雰囲気は (1) He 雰囲気、(2) 20%O₂/80%N₂ 雰囲気、(3) HMDSO (ヘ

キサメチルジシロキサン) 雰囲気、(4) HMDSO 雰囲気 → 20%O₂/80%N₂ 雰囲気、(5) HMDSO 雰囲気 → 20%O₂/80%N₂ 雰囲気 → 水素還元雰囲気、(6) HMDSO 雰囲気 → 20%O₂/80%N₂ 雰囲気 → 水素還元雰囲気 → 酸素雰囲気とした。測定対象元素は Pd とし、Si(311)で単色化した X 線により Pd-K 吸収端を測定した。

4. 研究成果

図 1 に 10wt%Pd/Al₂O₃ 触媒における Pd-K 吸収端 XANES スペクトルを示す。酸化雰囲気 (20%O₂/80%N₂) 下では、240°C 以上で Pd が酸化され始め、390°C では Pd²⁺ のスペクトルと一致する結果を得た (図 1a)。試料を HMDSO に数時間曝露させた後、20%O₂/80%N₂ 雰囲気下で収集した XANES スペクトル (図 1b) は温度 390°C でも Pd の酸化状態が全く変化しなかった。一方、前述の試料 (図 1b, HMDSO 雰囲気 → 20%O₂/80%N₂ 雰囲気) を水素還元処理した後、20%O₂/80%N₂ 雰囲気下で収集した XANES スペクトル (図 1c) では、390°C で Pd²⁺ のスペ

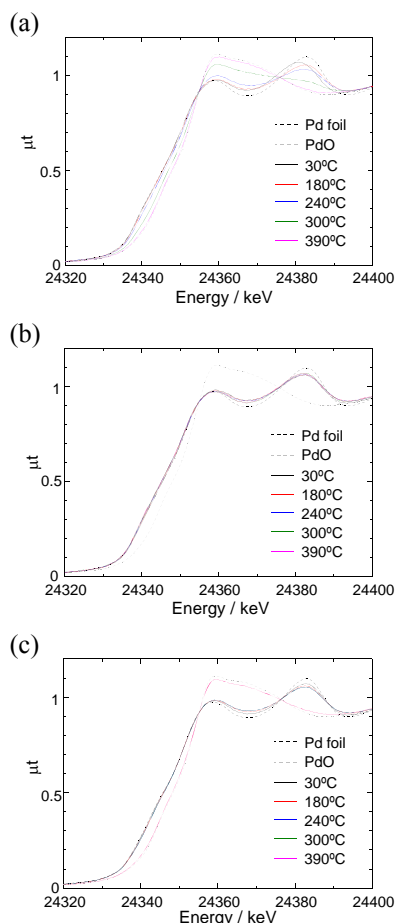


図 1 10wt%Pd/Al₂O₃ 触媒における Pd-K 吸収端 XANES スペクトルの温度による変化。(a) 20%O₂/80%N₂ 雰囲気下、(b) HMDSO 曝露後 20%O₂/80%N₂ 雰囲気下、(c) (b) の試料について水素還元処理を行った後 20%O₂/80%N₂ 雰囲気下

クトルと一致する結果を得た。

図 2 に 10wt%Pd/Al₂O₃ 触媒における Pd-K 吸収端 EXAFS スペクトルから求めた動径分布関数の温度による変化を示す。酸化雰囲気 (20%O₂/80%N₂) 下では、室温で Pd-Pd 結合のみで帰属されていたが、300°Cでは Pd-O の結合が優位になり、390°Cでは Pd-O のみで帰属される結果を得た (図 2a)。試料を HMDSO に数時間曝露させた後、20%O₂/80%N₂ 雰囲気下での結果は、室温から 390°C まですべて Pd-Pd 結合で帰属され、変化が見られなかった (図 2b)。一方、前述の試料 (図 1b, HMDSO 雰囲気 → 20%O₂/80%N₂ 雰囲気) を還元処理した後、20%O₂/80%N₂ 雰囲気下では、240°C までは Pd-Pd 結合のみで帰属されるが、300°C

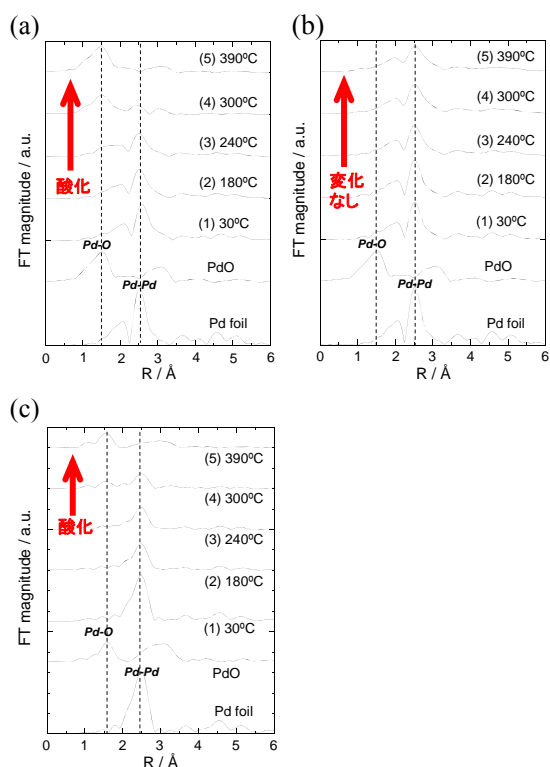


図 2. 10wt%Pd/Al₂O₃ 触媒における Pd-K 吸収端 EXAFS スペクトルから求めた動径分布関数の温度による変化。(a) 20%O₂/80%N₂ 雰囲気下、(b) HMDSO 曝露後 20%O₂/80%N₂ 雰囲気下、(c) (b) の試料について水素還元処理を行った後 20%O₂/80%N₂ 雰囲気下以上で Pd-O の結合が見られ、390°C では Pd-O 結合のみで帰属される。

これらの結果から、Pd/Al₂O₃ 触媒における Pd は酸化雰囲気下では 240°C 以上で酸化するが、HMDSO に曝露することにより酸化が阻害されたことが分かった。これは、触媒表面に HMDSO 由来の物質が付着することで、ガスとの接触が阻害されていることを示している。また、HMDSO 曝露後に 400°C 以下の水素還元処理を行うと、300°C 以上で再び

Pd が酸化され始め、390°C で完全に酸化されたことが分かった。これは、触媒表面に付着したガスとの接触を阻害していた物質が脱離し、再び触媒表面がガスと接触したことを示している。

これまでの報告[1-3]では、HMDSO 曝露による触媒性能低下は、SiO₂ が触媒表面を物理的に覆うことによりガスとの接触が阻害されることに起因するとされている。今回の実験では、HMDSO に由来する有機物が水素還元処理により水素と反応し、触媒表面から脱離することで再び Pd が酸化した様子を観察したと考えられる。このことは、今回の条件においては、HMDSO 被毒は触媒への SiO₂ の物理被覆ではなく有機物の吸着による失活が原因である可能性を示唆している。

(参考文献)

- [1] L. Coin, A. Cassuto, J. Ehrhardt, M. Ruiz-Lopez, D. Jamois, *Applied Surface Science* 99, 245-254 (1996).
 [2] M. Matsumiya, W. Shin, F. Qiu, N. Izu, I. Matsubara, N. Murayama, *Sensors and Actuators, B* 96, 516-522 (2003).
 [3] K. Arnbj, M. Rahmani, M. Sanati, N. Cruise, A. Carlsson, M. Skoglundh, *Applied Catalysis B: Environmental* 54, 1-7 (2004).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① M. Nishibori, W. Shin, N. Izu, T. Itoh, I. Matsubara, "CO oxidation performance of Au/Co₃O₄ catalyst on the micro gas sensor device", *Catalysis Today*, vol.201, pp.85-91, 2013.1 (査読有)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 西堀麻衣子、寺岡靖剛、松原一郎、申ウソク、「(BuNH₃)_xMoO₃ ハイブリッドセンサの VOC 応答機構の検討」、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、名古屋、2012.09.19
 ② M. Nishibori, K. Katoh, T. Itoh, N. Izu, W. Shin, "Deactivation mechanism of alumina supported Pt and Pd catalysts for gas sensor by hexamethyldisiloxane (HMDSO)" The 14 th International Meeting on Chemical Sensors, Germany, 2012.05.20
 ③ 西堀麻衣子、松原一郎、伊藤敏雄、申ウソク、「In situ XAFS による有機/MoO₃ センサの VOC 応答機構の解明」、第 25 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、鳥栖、2012.01.08
 ④ 西堀麻衣子、松原一郎、伊藤敏雄、申ウソク、「In situ XAFS による有機/酸化モリブデン

センサの VOC 吸着応答機構の解明」、第 25 回日本吸着学会研究発表会、那覇、2011.11.11

〔その他〕

○報告書

①西堀麻衣子、松原一郎、伊藤敏雄、申ウソク、「In situ XAFS による有機/MoO₃ センサの VOC 吸着応答機構の解明」、平成 23 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 (2011A1748)

②西堀麻衣子、加藤喜美子、「In situ XAFS によるガスセンサ用 Pd/Al₂O₃ 触媒の有機シリコン化合物被毒メカニズムの解析」、平成 23 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 (2011B1865)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西堀 麻衣子 (NISHIBORI MAIKO)

九州大学・総合理工学研究院・エネルギー物質科学部門・准教授

研究者番号：20462848

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし