

# 触媒燃焼式マイクロガスセンサ用 Pt 合金触媒の シンタリング抑制機構の解明

## Sintering Inhibition Mechanism of Bimetallic Platinum on Alumina Catalyst for Combustion-type Micro Gas Sensor

西堀 麻衣子, 松原 一郎  
Maiko Nishibori, Ichiro Matsubara

(独)産業技術総合研究所  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Pt 合金担持セラミックス燃焼触媒を集積化したマイクロ熱電式水素センサについて、1 年間の長期耐久性試験を行った結果、加えた金属種により触媒のシンタリングの程度に差があることが分かった。そこで、耐久試験後のセンサデバイス上の触媒について XANES および EXAFS スペクトルを収集し、添加金属と Pt の合金化や添加金属の酸化状態変化からシンタリングに対する添加金属の効果について検討した。その結果、Ru あるいは Rh を添加した場合 Pt 表面へ Ru あるいは Rh 酸化物が析出するが、Pd を添加した場合は Pt と合金を形成した。

キーワード： ガスセンサ、水素、燃焼触媒、シンタリング、XAFS

### 背景と研究目的：

近年、化石燃料に代わる次世代のクリーンエネルギーとしての水素利用が注目されている。一方で水素は爆発性のガスとしての危険があり、水素ガス燃料を安全に利用するための安全確保技術の確立が不可欠である。水素ステーションや燃料電池の使用に際しては、漏洩水素の検知を行うための高い信頼性を保ちつつ低濃度から高濃度まで精度良く検知できる水素センサの開発が望まれている。例えば水素ステーションの安全性を確保する水素センサに関する国際規格では、高い信頼性と感度とともに長期間安定して動作する耐久性が求められている[1]。

我々はこれまでにマイクロ熱電式水素センサを開発し、大気中の水素濃度である濃度 0.5ppm から 5%までを直線性よく検知できる革新的な性能を達成した[2]。さらに、熱電式マイクロデバイス上へ集積化した Pt アルミナ触媒の長期耐久性と微細構造の相関を検討するとともに、当該センサを水素ステーションに設置し 1 年間のフィールド試験を実施した[3, 4]。

図 1 に熱電式水素センサの動作原理を示す。熱電式水素センサは、Pt 触媒を熱電式センサデバイス上に集積化し、Pt 触媒上での水素の燃焼反応で発生する局所的な温度差を熱電変換材料により電圧信号に変換することで水素を検知する(図 1)。したがって、本センサの耐久性は燃焼触媒が担っている。Pt アルミナ触媒の場合、Pt とアルミナ間の相互作用が弱いため、担体上を Pt 粒子が移動しシンタリングを引き起こすことで耐久性が低下する。そこで我々はアルミナ担持 Pt-Ru、Pt-Rh および Pt-Pd 合金触媒をマイクロデバイス上に集積化したマイクロ熱電式水素センサについて、1 年間の長期耐久性試験を行ない耐久性を評価した。その結果、Pt-Rh では長期耐久性が向上すること、また耐久試験後の触媒微細構造は加えた金属種により異なることが分かった。

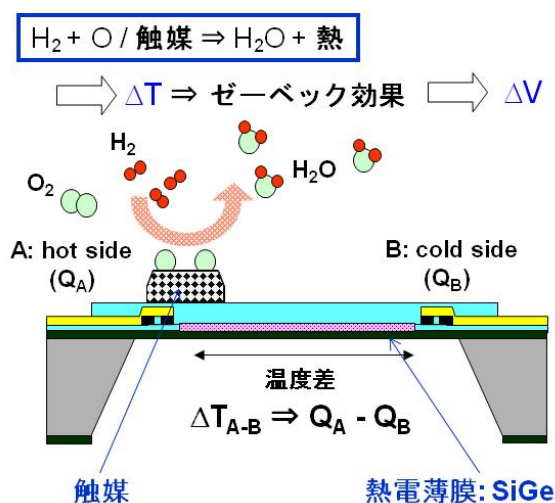


図 1. 熱電式水素センサの動作原理

本研究では、1年間の長期耐久試験後のセンサデバイス上の触媒について、XANES および EXAFS スペクトルを収集し添加金属と Pt の合金化や添加金属の酸化状態変化を明らかにし、シンタリング抑制機構を検討した。

**実験：**

触媒組成は 35wt%Pt-5wt%Ru/alumina, 35wt%Pt-5wt%Rh/alumina, 35wt%Pt-5wt%Pd/alumina とし、含浸法により調製した。測定試料は(1)触媒を以下に示すメンブラン構造を設けたデバイス上に塗布し焼成処理、(2) (1)をエージング処理、(3) (2)を 1% $H_2$ /air でフラッシング処理、(4) (3)を 1年間の長期試験(2週間ごとに 1% $H_2$ /air 暴露)の 4種とした。試料(1)から試料(3)に関しては 4mm 角の Si 基板にメンブラン構造を設けたデバイスとし、触媒径は 1mm とした。一方、試料(4)に関しては、図 2 に示すような 4mm 角の Si 基板には Pt マイクロヒーターおよび熱電パターンを形成したメンブラン構造を設けたセンサデバイスとし、触媒径は 0.6mm とした。

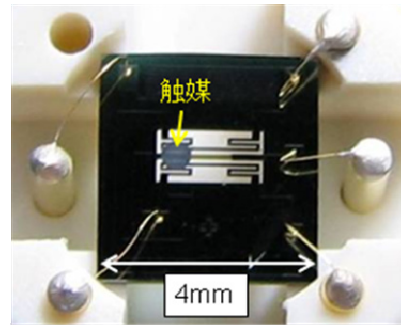


図 2. 熱電式水素センサ

上記マイクロデバイス上に集積化したアルミナ担持 Pt 合金触媒(厚さ 10 ミクロン)について、蛍光法により Ru-K 端、Pd-K 端、Rh-K 端の測定を行った。入射 X 線のビームサイズは試料(1)から試料(3)については水平方向 1mm、試料(4)については水平方向 0.4mm とした(図 2)。

**結果および考察：**

図 3(a と b)、4(a と b)、および 5(a と b)にそれぞれ Pt-Ru/ $Al_2O_3$  触媒、Pt-Pd/ $Al_2O_3$  触媒、および Pt-Rh/ $Al_2O_3$  触媒の(a)XANES スペクトルおよび(b)動径分布関数を示す。Pt-Ru/ $Al_2O_3$  触媒(図 3) について、Pt-Ru は合金ではなく Ru が酸化物として存在しているが、長期試験の間  $H_2$  曝露を繰り返すことで Ru 酸化物が少しずつ還元されていることが分かった。ただし、構造には変化が見られないことから、酸素がわずかに抜けた程度であると考えられる。一方、Pt-Pd/ $Al_2O_3$  触媒(図 4) について、焼成処理後(1)の Pt-Pd は合金ではなく Pd が酸化物として存在しているが、水素曝露を繰り返すことで Pd は Pt と合金を形成することが分かった。Pt-Rh/ $Al_2O_3$  触媒(図 5)について、Pt-Rh は合金ではなく Pt-Ru と同様に Rh が酸化物として存在しており、長期耐久試験の間  $H_2$  曝露を繰り返すことで Rh 酸化物が少しずつ還元されることが分かった。

本研究の結果および TEM による微細構造観察の結果を合わせて考察すると、長期耐久試験後の微細構造変化は添加金属が Pt 表面へ酸化物として析出する、あるいは合金化することによると考えられる。Ru, Rh 添加することで、Pt 表面への酸化物が析出するためシンタリングの抑止につながったと考えられる。一方、Pd 添加では、水素曝露を行うことで Pt と合金化するため、結果的に金属粒子のシンタリングを引き起こしたのではないかと考えられる。

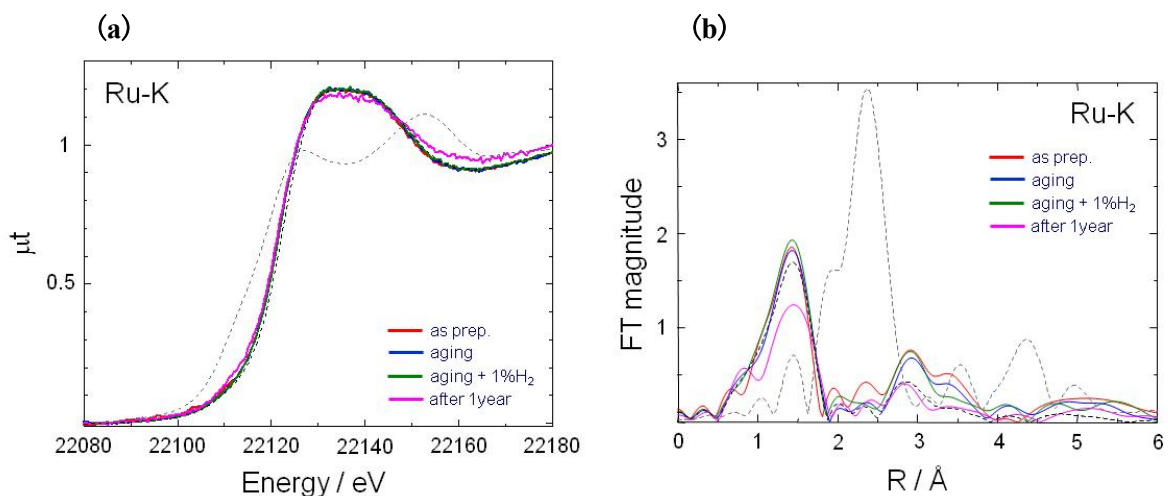


図 3. Pt-Ru/ $Al_2O_3$  触媒の(a)XANES スペクトルおよび(b)動径分布関数

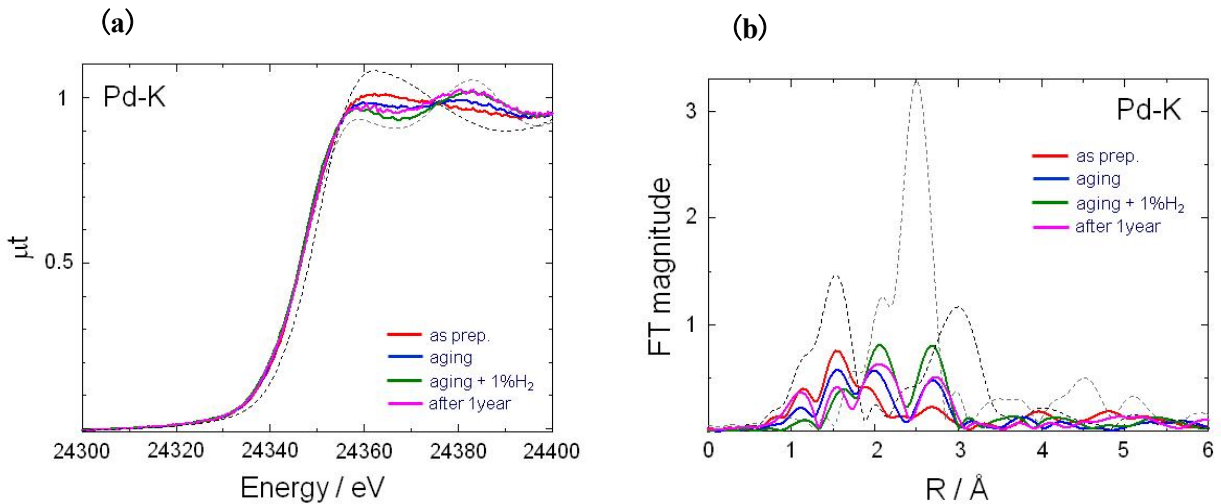


図 4. Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の(a)XANES スペクトルおよび(b)動径分布関数

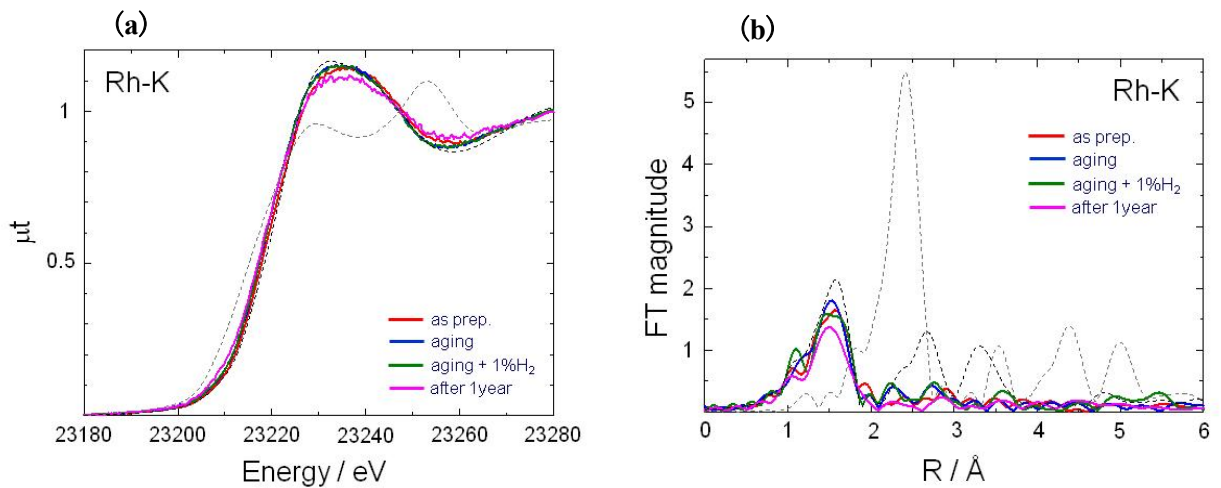


図 5. Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の(a)XANES スペクトルおよび(b)動径分布関数

#### 今後の課題：

本研究ではエージング処理を施した後、フラッシング処理を施した後、さらに長期耐久試験後のセンサデバイス上の触媒に関して XAFS 測定を行なったものである。したがって、室温空気雰囲気下での測定であり、各種処理による反応や耐久試験中に起こる性能劣化の過程をその場観察したものではない。今後は、処理雰囲気中や高温動作中でのセンサデバイスの *in situ* XAFS 測定を行い、実際の環境下で実際のセンサデバイス上で起こる触媒劣化過程を明らかにしたい。

#### 参考文献：

- [1] ISO 26142:2010, "Hydrogen detection apparatus - Stationary applications"
- [2] M. Nishibori, W. Shin, L.F. Houlet, K. Tajima, T. Itoh, N. Izu, N. Murayama, I. Matsubara, *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**, 853 (2006).
- [3] M. Nishibori, W. Shin, K. Tajima, L.F. Houlet, N. Izu, T. Itoh, I. Matsubara, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 2183 (2008).
- [4] M. Nishibori, W. Shin, N. Izu, T. Itoh, I. Matsubara, S. Yasuda, S. Ohtani, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 2834 (2009)