

マイクロデバイスに集積化したメタン燃焼触媒の in situ XAFS 分析 In situ XAFS analysis of methane combustion catalyst on micro device

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)

マイクロガスセンサそのものの動作条件下での XAFS 分析に向け、マイクロデバイス上に集積化した燃焼触媒のガスフロー下における XAFS スペクトル収集およびデバイスからの応答信号の同時測定を試みた。新たに作製した in situ 蛍光 XAFS 用反応セルを用いることでガスフロー下での XAFS およびデバイス応答信号の同時測定には成功したものの、ガス流量の最適化や試料調整機構の問題点などが明らかになった。

キーワード： マイクロデバイス、燃焼触媒、in situ XAFS、ガスセンサ

背景と研究目的：

メタンを主成分とする天然ガスは、供給安定性に優れるうえ環境負荷が少ないことから、基幹エネルギーとしての重要性が高まっている。天然ガスの導入および利用拡大を推進するためには、エネルギーの製造・供給に際しガス警報器（センサ）による安全性の確保が必要不可欠である。ガス漏洩を検知するセンサの普及のためには、対象とするガスのみに対応する高い選択性、高い長期耐久性とともに、駆動に際し省電力化が求められる。

燃焼触媒を熱電式センサデバイス上に集積化した熱電式ガスセンサは、触媒上での可燃性ガス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ガスを検知する。現在我々は、熱電デバイス上へメタン燃焼触媒を集積化したメタンセンサの開発に取り組んでいる。

化学的な機能を有するガスセンサでは、機能性材料の性能がガスセンサそのものの性能を担う。本センサの場合、デバイス上へ集積化する燃焼触媒の性能がセンサの応答性能に直結するため、デバイス上で優れた燃焼性能を示す触媒が求められる。これまで、調製した Pd/Al₂O₃ 触媒の比表面積測定や XRD 分析、透過型電子顕微鏡による微細構造観察を行うとともに、マイクロ熱電デバイス上へ Pd/Al₂O₃ 触媒を集積化し、メタンに対するデバイス応答性能評価を行ってきた。その結果から、触媒調製方法により微細構造が異なること、また PdO と Pd の存在比が異なることが明らかになっている。

ガスセンサのような動的環境下で機能するデバイスでは、実環境下においてセンサデバイスそのもので起こる現象とセンサ応答の相関を理解することが重要である。センサ材料として機能性材料の現象を理解するための実環境下におけるセンサデバイスの XAFS 分析は Koziej ら(2009)^[1]により報告されているものの、触媒燃焼式ガスセンサそのものの実環境下での XAFS 分析は例がない。そこで、マイクロデバイス上の Pd/Al₂O₃ 触媒について、メタン燃焼時における Pd の化学状態変化を調べ、Pd の酸化還元挙動とセンサ応答との相関を明らかにするために、マイクロガスセンサの in situ XAFS 測定を試みた。

実験：

ガスフロー下でのマイクロデバイスからの蛍光 XAFS スペクトル収集およびデバイス応答信号測定を行うために、in situ 蛍光 XAFS 用反応セルを新たに設計・作製した。図 1 にマイクロデバイス集積化触媒の in situ 蛍光 XAFS 測定の概念図を示す。反応セルはガラス製とし、X 線透過窓にはカプトン膜を使用した。マイクロデバイス上の触媒は内部ヒーターを用い、また、模擬デバイス上の触媒はセラミックヒーターを用いて加熱を行うこととし、冷却機構は設けなかった。

触媒組成は 10wt%Pd/Al₂O₃ とし、含浸法で調製した担持体の異なる 2 種類の触媒を準備した。測定試料は(1)4mm 角の Si 基板上にメンブレン構造を設けた模擬デバイスに 1mm 径・10μm 厚の大きさで触媒を集積化したもの、(2)4mm 角の Si 基板上に 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レン構造を持つセンサデバイスに 0.6mm 径・10μm 厚で触媒を集積化した熱電式ガスセンサとした。

上記測定試料(1)について、セラミックヒーターで模擬デバイス上の触媒を加熱しながら空気希釈 1vol.%メタン燃焼時の Pd-K 端蛍光 XAFS 測定を行ない、反応セルと測定上の問題点を洗い出した。さらに測定試料(2)について、内部ヒーターでデバイス上の触媒を加熱しながら空気希釈 1vol.%メタン燃焼時の Pd-K 端蛍光 XAFS 測定を行ない、デバイス応答信号と XAFS スペクトルの同時収集を試みた。

なお、入射 X 線のビームサイズは、測定試料(1)については水平方向 1mm、試料(2)については水平方向 0.4mm とした。

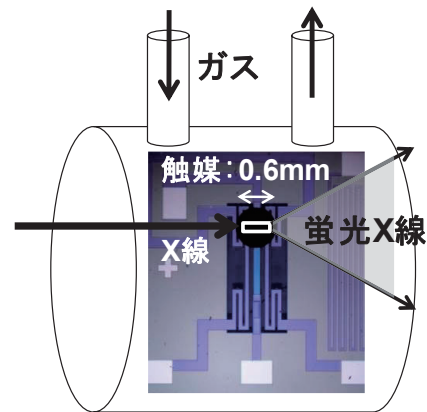


図 1. マイクロデバイス集積化触媒の in situ 蛍光 XAFS 測定の模式図。

結果および考察：

新たに設計・作製した in situ 蛍光 XAFS 用セルは、あらかじめ実験室においてガスフロー下での気密試験およびデバイス応答実験を実施し、問題なく動作することを確認した。その後、本反応セルを用いて模擬デバイス上に集積化した触媒に対する空気希釈 1vol.%メタン雰囲気下での蛍光 XAFS 測定を行ない、スペクトルの収集が可能であることを確認した。さらに、模擬デバイス上の触媒に対してセラミックヒーターを用いて 400°C まで加熱が行えることを確認した。

図 2 に模擬デバイス上に集積化した(a) Pd/α-Al₂O₃、(b) Pd/θ-Al₂O₃ 触媒から得られた XANES スペクトルを示す。TEM による予備観察の結果から、調製直後の Pd 粒径は(a)および(b)ともに数 10~100nm でほとんど同じであることを確認している。しかし、室温空気中での XANES の結果からは、(a)および(b)で Pd の酸化状態が異なっており、(a)より(b)のほうが PdO の割合が多いことが分かった。また、(a)では加熱およびメタン雰囲気下においてもスペクトルに変化は見られていないが、(b)では 300°C でより酸化された後その状態を保つことが分かった。

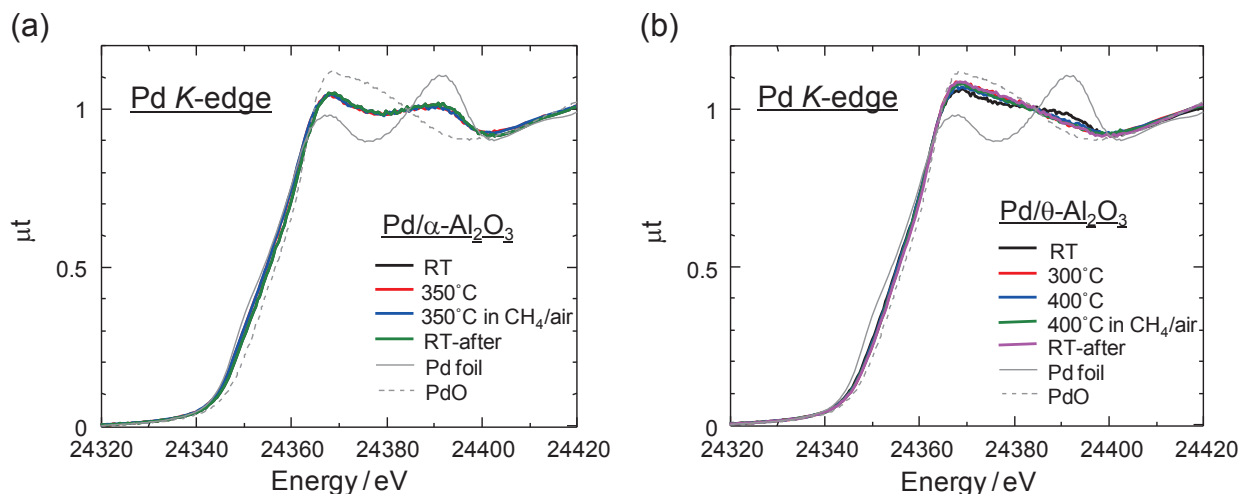


図 2. 模擬デバイスに集積化した(a) Pd/α-Al₂O₃、(b) Pd/θ-Al₂O₃ 触媒から得られた Pd-K 端 XANES スペクトル。室温での測定後、セラミックヒーターで 300-400°C に加熱したまま空気中および空気希釈メタン中での測定を行った。なお、300-400°C の温度設定は、熱電式ガスセンサでメタンを検出する際の動作温度に準じた。

次に、本反応セルを用いて、マイクロセンサデバイス上に集積化した触媒に対する *in situ* XAFS およびガスセンサ応答の同時測定を試みた。図 3 にマイクロセンサデバイス上に集積化した(a) Pd/ α -Al₂O₃、(b) Pd/ θ -Al₂O₃ 触媒から得られた XANES スペクトルおよび、空気から空気希釈メタンへ雰囲気切り替え時に検知したセンサからのガス応答電圧信号（左上方の図）を示す。なお、測定は熱電式ガスセンサでメタンを検知する際の動作温度 350°C でのみ実施した。その結果、模擬デバイスでの結果と比べ(a)および(b)での Pd の酸化状態の差が小さく、また、(b)では加熱およびメタン雰囲気下においてもスペクトルに変化は見られていないが、(a)では 350°C で変化が見られることが分かった。これらの結果は図 2 で示した模擬デバイスでの結果とは一致しておらず、マイクロデバイス上で触媒の機能・性能を十分に引き出すためには、マイクロデバイス集積化に特化した触媒設計を行う必要があることを示唆している。

内部ヒーターによる触媒加熱中の XAFS スペクトル収集とセンサのガス応答信号の同時モニタリングに成功したものの、一方で、測定時間の経過に伴うわずかな試料位置変化やスペクトル収集時間の長さなど、より詳細なデータを得るには課題が残る結果となった。

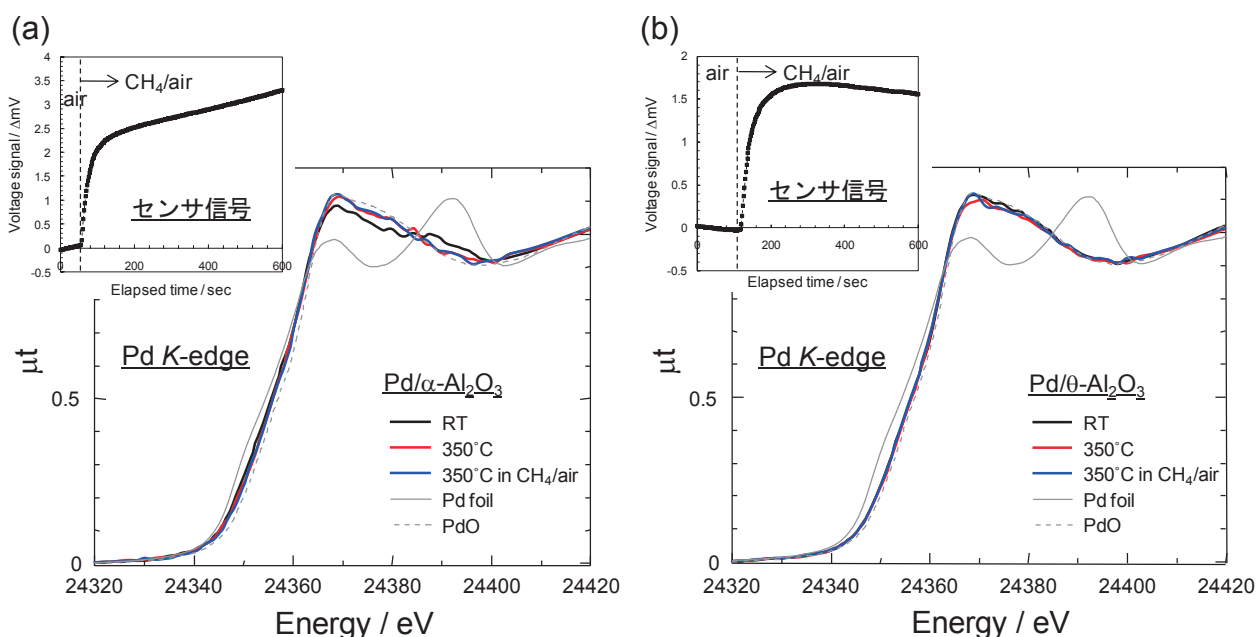


図 3. マイクロセンサデバイス上に集積化した(a) Pd/ α -Al₂O₃、(b) Pd/ θ -Al₂O₃ 触媒から得られた XANES スペクトル(下図)および、空気から空気希釈メタンへ雰囲気切り替え時に検知したセンサからのガス応答電圧信号(上図)。350°C および 350°C in CH₄/air で得られた XANES スペクトル変化が、センサ信号変化に対応する。

今後の課題：

本研究では新たに設計・作製した *in situ* 蛍光 XAFS 用反応セルを用いて、マイクロガスセンサデバイス上に集積化した触媒に対するガス雰囲気下における XAFS スペクトル収集とデバイス応答信号の同時測定を試みた。同時測定には成功したものの、ガス流量の最適化や試料調整機構の問題など改良すべき点、測定時間の経過に伴うわずかな試料位置変化やスペクトル収集時間などの課題が明らかになった。今後は反応セルや実験手順の改良を図り、センサ応答と触媒状態変化の相関解明を進めるためのより詳細なデータ収集を行う予定である。また、本研究で行ったマイクロデバイス上に集積化した触媒に対して *in situ* XAFS を行う手法をさまざまな機能性材料評価プラットフォームとして展開し、例えば有機無機ハイブリッド材料など新規センサ材料の応答機構を解明することで新たな高感度センサの材料設計につなげていきたい。

参考文献：

- [1] D. Koziej, M. Hubner, N. Barsan, U. Weimar, M. Sikora, and J.D. Grunwaldt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 8620-8625 (2009).