

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

In situ XAFS analysis of deactivation mechanism of combustion catalysts for gas sensor by organic silicon compound

西堀 麻衣子^a, 加藤 喜美子^b
Maiko Nishibori^a, Kimiko Katoh^b

^a九州大学, ^bフィガロ技研株式会社
^aKyuShu University, ^bFigaro Engineering Inc.

ガスセンサ用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/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°C 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 曝露により触媒表面へ有機物が付着することにより、Pd とガスの接触が阻害され性能が低下している可能性を示唆する。

キーワード： 燃焼触媒、有機シリコン化合物、in situ XAFS、被毒、ガスセンサ

背景と研究目的：

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[1-3]、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。

本課題では、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 により検証する。

実験：

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 BL14B2 において透過法により行い、透過法用石英製 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収集を行った。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。

結果および考察：

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℃以上で Pd が酸化され始め、390℃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℃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℃で Pd²⁺ のスペクトルと一致する結果を得た。

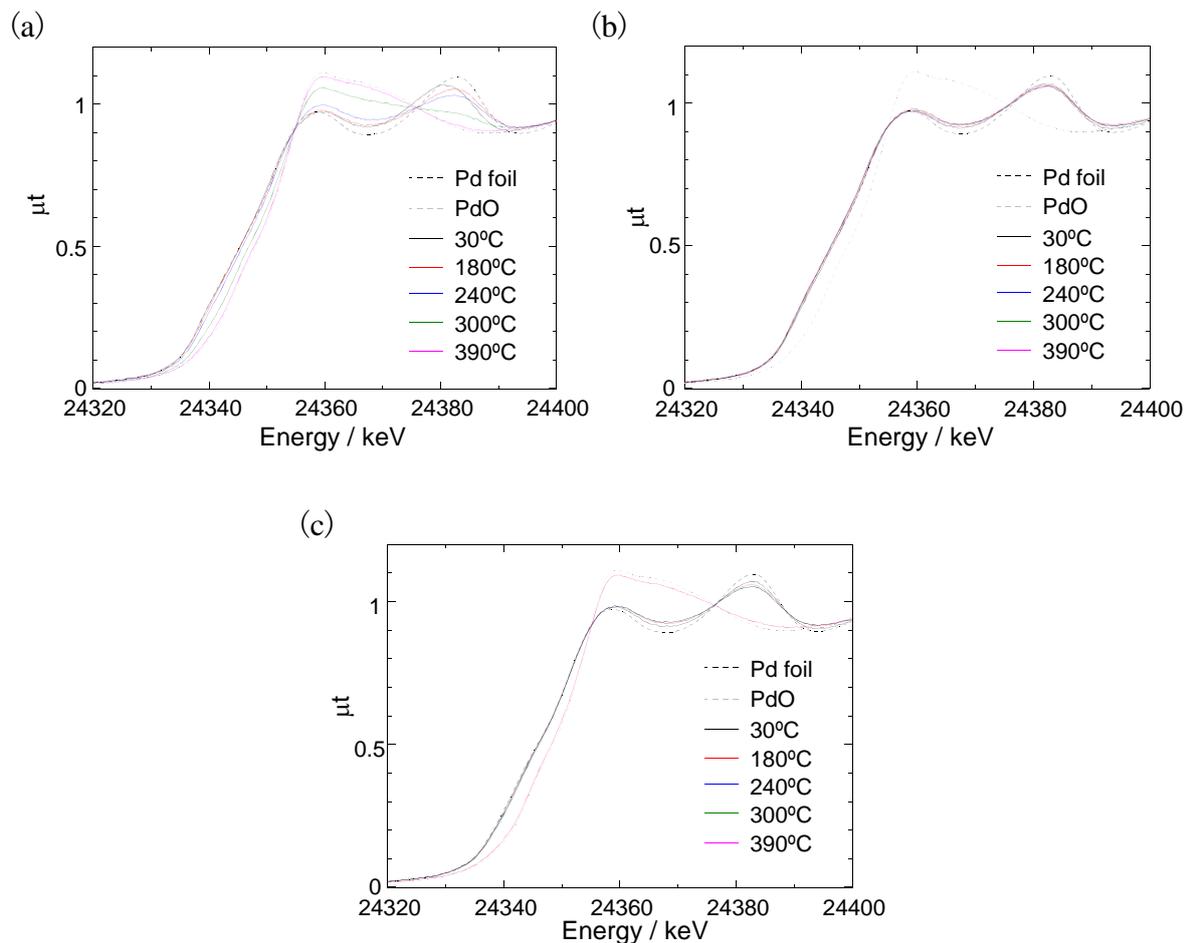


図 1. 10wt%Pd/Al₂O₃ 触媒における Pd-K 吸収端 XANES スペクトルの温度による変化。
(a) 20%O₂/80%N₂ 雰囲気下、(b) HMDSO 曝露後 20%O₂/80%N₂ 雰囲気下、
(c) (b) の試料について水素還元処理を行った後 20%O₂/80%N₂ 雰囲気下

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℃では Pd-O の結合が優位になり、390℃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℃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℃までは Pd-Pd 結合のみで帰属されるが、300℃以上で Pd-O の結合が見られ、390℃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℃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 以下で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。

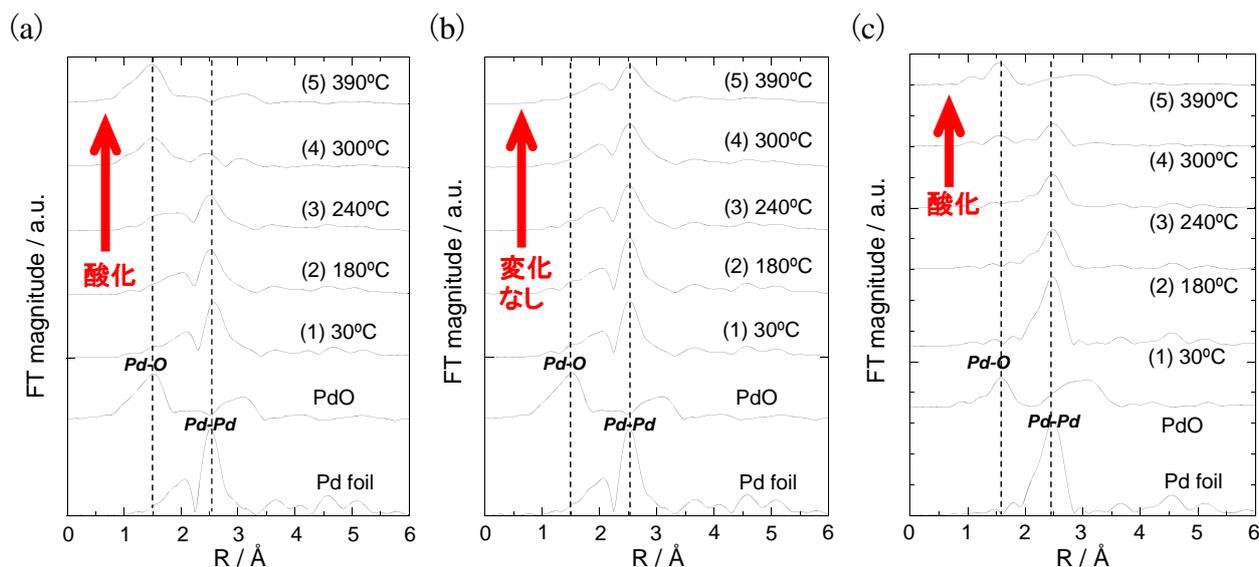


図 2. 10wt%Pd/Al₂O₃ 触媒における Pd-K 吸収端 EXAFS スペクトルから求めた動径分布関数の温度による変化。(a) 20% O₂/80% N₂ 雰囲気下、(b) HMDSO 曝露後 20% O₂/80% N₂ 雰囲気下、(c) (b) の試料について水素還元処理を行った後 20% O₂/80% N₂ 雰囲気下

今後の課題：

本課題の実験では、Pd/Al₂O₃ 触媒に対して HMDSO 吸着が与える Pd 酸化への影響を、材料の構造変化の側から観察したに過ぎない。実際のセンサの被毒による性能劣化のメカニズムを明らかにするためには、ガスセンサの動作条件下において、被毒による触媒の化学的、構造的変化を追跡し、被毒とセンサ特性の変化の相関を動的に解析・解明する必要がある。また、触媒表面への HMDSO 吸着現象の FTIR 分析を進め、触媒表面へ吸着している被毒要因物質を特定する必要がある。今後はこれらの実験を基に、材料変化—センサ応答信号—化学反応の相関から、有機シリコン化合物被毒のメカニズムを探る予定である。

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. Arnby, M. Rahmani, M. Sanati, N. Cruise, A. Carlsson, M. Skoglundh, *Applied Catalysis B: Environmental* **54**, 1-7 (2004).