



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	XAFS Studies on the Local Structure of Battery-Driven Gas Sensor [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	村田, 尚義
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12308号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61879
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Naoyoshi_Murata_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 村田 尚義

審査担当者 主 査 教 授 朝倉 清高
副 査 教 授 大沼 正人
副 査 教 授 渡辺 精一
副 査 准教授 高草木 達

学位論文題名

XAFS Studies on the Local Structure of Battery-Driven Gas Sensor (電池駆動ガスセンサーの XAFS による局所構造解析)

村田氏は、環境負荷の小さく、省エネルギーである天然ガスの普及を目指し、安全安心社会実現に欠かすことのできない省電力ガス漏れセンサーの主要部分における触媒の構造と高いパフォーマンスの起源を明らかにするため、X 線吸収分光法 (XAFS) を用いて、センサー触媒の構造を調べた。 SnO_2 は酸素分圧や還元性ガスにより、その電気伝導が変化することから、広くガスセンサーとして用いられている。現在ガスの安全・安心に対する社会的要求が高まっている。特に、家庭に供給される都市ガス用センサーでは、そのガス供給およびガス機器の両面の安全確保が重要であり、家庭用都市ガス警報器の普及が急務となっている。しかしながら、台所における AC 電源の確保がしにくいことによる設置箇所の問題、配線が美観を損ねる等の制約があり、ガス警報器のコードレス化 (電池駆動化) という高性能化の要求が強い。5 年程度のセンサー寿命と電池性能を考えると、消費電力の低い (約 0.1 mW) センサーの開発が必須である。様々な材料開発の結果、薄膜化した酸化スズに Pt を担持した材料 (Pt-SnO_2) が注目されており、電池駆動できる超消費電力型ガスセンサーが期待されている。また、ガス選択性を向上させるためにアルミナに PdO を担持した材料 ($\text{PdO/Al}_2\text{O}_3$) を用いている。一方、これらの材料を用いた酸化スズセンサーを実用化するためには、デバイスの長期信頼性とデバイス材料の安定性が課題となっており、触媒材料のキャラクタリゼーションと反応中の構造およびその変化に関する知見を得ることが重要とされている。

本研究では、粒子の構造および担持濃度の異なる複数の Pt-SnO_2 および $\text{PdO/Al}_2\text{O}_3$ 触媒の試作を行い、それらのセンサー特性と触媒活性を取得し、X 線吸収微細構造 (XAFS) で得られた電子状態及び構造情報に加えてその他測定手法で得られた各種情報と触媒活性の比較から活性支配因子を明らかにすることを試みたのでその結果について報告する。

第 1 章の導入では、半導体式センサーに関する研究をレビューし、貴金属添加触媒の効果および提案されている幾つかの活性向上要因について述べ、本研究で取り上げた触媒の位置づけおよび研究目的を明らかにしている。

第 2 章では実験方法について述べている。まず、温度・ガス流量を制御した in situ 条件で Pt の LIII 吸収端、Sn と Pd の K 吸収端の XAFS スペクトルを取得するために開発したセルについて述べている。これらの元素の吸収端の測定が可能なセルを新たに開発した理由は、デバイス上に成膜した $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄膜触媒の Extended XAFS (EXAFS) 構造解析を実施するためである。特に $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Pt-SnO_2 触媒の Pt 添加量が 10 wt パーセント程度と低濃度であるため、蛍光法による

XAFS 測定が必要になる。これまで提案されているセルは、サンプル加熱部と検出器側のセルの窓との距離を長く取る必要があることから、立体角が小さくなってしまい、測定できる XAFS シグナル量が減少するため、Pt を極低濃度担持した Pt-SnO₂ 薄膜触媒の測定には不向きであった。今回、サンプル加熱ヒーターの小型化、セル材料をアルミニウムにすることで、輻射熱の減少とセル本体への熱拡散を向上することで、窓への伝熱を下げることに成功し、大きな立体角を持った蛍光 XAFS 測定用セルを実現した。

第 3 章ではセンサー用 Pt-SnO₂ 薄膜触媒の XAFS 解析について述べている。XAFS 以外の測定手法で得られた情報として、Pt を担持することで SnO₂ 薄膜の結晶性が下がることが分かっているが、Pt と Sn の詳細な構造を同定するには至っていなかった。本研究では、構造既知の Pt と Sn の標準試料と比較することで、Pt-SnO₂ の構造解析を行った。結果、Pt 微粒子で存在している証拠は得られておらず、Pt-SnO₂ 薄膜触媒は、SnO₂ と同様のルチル構造を持っており、ルチル構造中の Sn 原子が Pt 原子と置換した、固溶体構造をしていることを明らかにした。

第 4 章ではセンサーのメタン選択性を向上させる PdO/Al₂O₃ 触媒の XAFS 解析について述べている。Si 基板上に触媒粉末をペーストしたモデルサンプルで実験を行った。第 2 章で述べたセルを用いて、センサー駆動雰囲気 (673 K 以上、空気中) で XAFS 測定を実施した結果、センサー駆動中でも PdO の粒子として安定に維持できていることを明確にした。また、センサーが劣化する環境を模擬した雰囲気 (水蒸気と還元性ガスの共存下) で、同様の XAFS 測定を実施した結果、センサーが劣化すると考えられている 673 K 以下の低温領域では PdO の還元が起きており、703 K 以上の温度領域で再酸化することが明らかになったことから、PdO が活性種であり、センサーの高い性能を維持するためには 703 K 以上にする必要があることを明確にした。

第 5 章では、第 4 章同様に第 2 章で述べたセルを用いて、センサー用 Pt-SnO₂ 薄膜触媒の還元性ガス中における構造の安定性を評価した。センサー駆動雰囲気 (673 K 以上の水素とメタン中) で XAFS 測定を実施した結果、センサー駆動中でもルチル構造中の Sn 原子が Pt 原子と置換した固溶体構造をしており、構造が安定していることを明らかにした。この金属酸化物固溶型触媒が、金属薄膜触媒あるいは金属担持触媒と比較して、高い活性や高い熱的安定性を有するため、ガスセンサーの耐久性向上に繋がっているのではないかと考察した。

第 6 章の結論では、各章の概略、結論を説明するとともに、本研究全体を通した結論を述べる。

以上要するに、著者は、X 線吸収分光法を駆使して、センサー触媒の構造と高活性化あるいは劣化メカニズムを解明し、低消費電力ガスセンサーの実用化に必要な重要な知見を与えた。この業績は、天然ガス普及に重要な役割を果たしたという社会貢献のみならず、新たなメカニズムを提言してセンサー科学の発展に対し大きな貢献を果たした。また実際の駆動条件での XAFS 測定法を開発するなど X 線分光学に対しても重要な研究成果であるといえる。よって、著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があると認める。