トピックス

In-situ 蛍光 XAFS を可能にする高温セルとガスセンサ に用いる Pt-SnO₂ 薄膜触媒のその場観察

村田尚義¹,和田敬広^{2,3},鈴木卓弥¹,向井慎吾³,上原広充³, 仁谷浩明⁴,丹羽尉博⁴,朝倉清高³ ¹富士電機株式会社 〒191-8502 東京都日野市富士町1番地 ²東京医科歯科大学大学院 医歯学総合研究科 〒113-8549 東京都文京区湯島1-5-45 ³北海道大学 触媒科学研究所 〒001-0021 北海道札幌市北区北21条西10丁目 ⁴高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1

要 旨 我々は、微小なガスセンサの構造変化を蛍光 XAFS 法を用いてその場測定可能な In-situ 測定セルを開発した。入射 X 線に集光した微小 X 線ビームを用い、ミリメートルサイズのサンプルとそれを加熱するための微小な加熱用 ヒーター(直径25 mm)の使用を試みた。ヒーターサイズを小さくすることで、サンプルのみを効率よく加熱でき るため、近傍に116 mm^{\$}の蛍光 X 線を透過する窓が設置可能となった。そのため立体角を56°まで広げた in-situ 蛍 光 XAFS 測定に適したセルとなった。本セルは、大気圧中で試料を873 K まで昇温することができ、物質中に含ま れる原子濃度が希薄な試料または薄膜試料(~1µm)における反応中のその場観察を可能にした。本稿では、まず セルの特徴について述べ、ガスセンサの選択性を向上させる Pt-SnO2 薄膜の測定事例を紹介する。

1. はじめに

X線吸収微細構造(XAFS)解析は,X線吸収原子の 電子状態あるいは周囲の構造を取得できる解析方法として 知られている。XAFS解析は測定雰囲気を選ばないた め、大気圧下での測定が可能である。XAFS解析におい て、蛍光X線強度は吸収係数に比例することが知られて いる。この蛍光X線強度を測定することでXAFSを得る 手法は蛍光 XAFS法と呼ばれており、透過法での測定が 難しい希薄サンプルや薄膜試料の測定に適している^{1,2)}。

さて、燃料電池やガスセンサなどに使用する触媒におい て、反応中のメカニズムを解明し、その開発に反映したい という要望が多くある3)。そして反応過程のその場観察 (*in-situ*) として, XAFS 解析は非常に有用であり広く用 いられている。燃料電池やガスセンサの多くは薄膜や吸収 原子が希薄な状態なので、反応過程やその場観察には蛍光 XAFS が適する。また、上記分野に加え腐食のメカニズ ム解明など、様々な分野で in-situ 蛍光 XAFS による研究 事例が報告されている。蛍光 XAFS の測定を行う際,物 質からの蛍光 X線は大きな立体角に放出されるため,大 きな検出面積を有する多素子半導体検出器4)やライトル検 出器5)が用いられる。一方,触媒反応のin-situ 測定では, 反応を促進するための専用の高温反応セルが必要になる が, 効率的な検出のため立体角を広く取ろうとすると, ヒーター上のサンプルと蛍光 X 線を取り出す窓の間の距 離を可能な限り近づけることが望ましい。しかし、しばし

ば用いられる測定セルではサンプルを大きな加熱炉に入れ るため、窓を近づけると、必然的に窓も加熱されてしま う。このため、窓材には耐熱性の高い Be やカプトンがつ かわれるが、それでも距離に限界があり、立体角を広く取 ることは困難とされてきた。Koziej らは、ヒーターを内 蔵した微小なセンサを測定対象にした反応セルを開発し, 広い立体角を得ているが^{6,7)},サンプル形態の条件が厳し く汎用性に乏しい。また Kappen や Grunwaldt らは,熱 伝導性の低い材料として石英に着目し、石英管による反応 セルを蛍光 XAFS 測定に用いる方法を考案している が^{8,9)},石英はX線の散乱が大きく,XAFSスペクトルの バックグラウンドが高くなる問題がある。もし,入射X 線のビームサイズを集光ミラーで小さくし、かつ微小なサ ンプルをそれと独立なヒーターを用いて加熱できるとした ら, ヒーターによるサンプル以外の部分の温度上昇を避け ることができる。その結果、窓とヒーター間の距離を狭め 広い立体角を確保することができる。近年、幸いにも Photon Factory (PF) や SPring-8 などの国内放射光施設 では、1mm以下のビームサイズをもつまで高輝度X線が 利用可能である。我々は、小型ヒーターを用いることによ り、窓とヒーターとの間の距離を35 mm まで狭めた高温 反応セルを作製し、ヒーター温度を703 K に設定した際に も、窓の温度を373 K 以下に抑制することに成功した¹⁰⁾。 このセルを用いることで、Si 基板上に成膜した薄膜材 料,フィルムや電極材料,粉体材料などのin-situ 蛍光 XAFS の測定が可能となった。本稿では、我々が開発し

たセルを紹介すると共に、ガスセンサの性能を向上させる Pt-SnO₂ 薄膜触媒の測定事例についても述べる。

2. In-situ セルの構造

Fig. 1に in-situ セルの構造を示す。重量を軽くして,設 置調整を容易に行えるようにするため、セル材料にアルミ ニウムを採用した。体積は1.3 L であるが、重さが僅か2.4 kg と軽いセルとなっている。また、アルミニウムは熱伝 導性が高く、ヒーターからの輻射による局所的な加熱を避 けることができる。セル本体には、ガスを流通させる2 つの導入口とX線入射および蛍光X線を取り出す窓を配 置した。窓材料には、厚みが200 µm のカプトン膜を採用 しており、セル本体にエポキシ接着剤で直接貼り付けた。 また、蛍光X線を取り出す側の窓は、立体角を大きく取 るため、円直径116 mm と広くした。

セル内部には、加熱機構のあるサンプル台を設けた (Fig. 2)。加熱機構には、高純度のPyrolytic Boron Nitride (PBN), pyrolytic graphite (PG)と導電材料で構成された Adcap vacuum technology 製 HTR1001のヒーターを用 い、外部から加熱制御できるように配線した。円形のヒー ターサイズは直径25 mm であり、大気中でサンプルを873 Kまで加熱できる性能となっている。今回用いたヒー ターは熱容量が小さいため、温度を精密に制御することが 難しい。そこでサンプリング時間が25 ms と非常に短い温 度調節器(坂口伝熱製 SCR-SHQ)を用いた。これにより 通常のKタイプの熱電対(アルメル-クロメル)にて温度 をモニターし,PID 制御を行うことにより±2Kの精度で 温度コントロールを長時間行うことを可能とした。サンプ ルはヒーター上に2箇所の固定治具によって直接固定 し、サンプル裏面に固定した熱電対でサンプル温度を測定 した。以上の構成にすることで,水冷機構を用いずに窓と ヒーターとの間の距離を35 mm まで縮めることができ, 立体角としては56°と広く蛍光X線を取り出すことに成功 した。



Fig. 2 (Color online) Sample holder with ceramic heater and thermocouples on the sample stand



Fig. 1 (Color online) A photograph and schematic drawings of the *in-situ* cell: (a) photograph, (b) top view, and (c) side view.

測定サンプル(Pt-SnO₂ 基板)および XAFS 解析

SnO2はn型半導体として知られており、ガスに曝露さ れることで電気抵抗が変化する性質を持っていることか ら,ガスセンサ材料として古くから用いられてきた。近年, MEMS (Micro Electro Mechanical System) 技術を応用 して、低消費電力でメタンガス検知できるガスセンサの開 発が進められてきた^{11,12)}。また、ガス検知する SnO₂ 薄膜 上に Pt をドープした SnO₂(以下 Pt-SnO₂)薄膜基板を 積層することで、メタン以外の水素、エタノールなどの雑 ガスを選択的に酸化除去できており、メタンに対し高選択 性および選択性の長期安定性を実現できている^{13,14)}。Pt-SnO2 でのPt まわりの構造に関しては Pt 酸化物や Pt 金 属が微粒子状で存在するという報告がされていた。一方, ごく微量(0.2 wt.%)のPtを含むセンサの高エネルギー 分解蛍光 EXAFS 法によると、ルチル構造の Sn の位置に Pt イオンが存在するという報告がされている^{7,15)}。我々は, XAFS 解析から Pt-SnO₂ 薄膜において, Pt を高濃度添加 (0-10 at.%) しても「Pt イオンが SnO₂ のルチル型構造 の Sn サイトに存在した特異な金属酸化物固溶型触媒」の 構造を取ることを報告した¹⁶⁾。しかし,過去の報告例で Pt メタルのクラスターに活性があるとされており^{17,18},反 応中でも金属酸化物固溶型触媒構造になっているのかを確 かめる必要があった。そこで我々は、今回開発したセルを 用いて、Si 基板上に製膜した Pt-SnO₂ 薄膜のモデルサン プルによる,センサ駆動環境を模擬した in-situ 蛍光

Pt-SnO₂は,Si 基板上にスパッタ成膜し,約1 cm²の 薄膜基板とした。Pt-SnO₂ 薄膜の膜厚は〜数百 nm 程度で あり,Pt 添加量は10 at.%に調整した。

Pt L₃-edge XAFS は,高エネルギー加速器研究機構の フォトンファクトリーにある BL-12C ビームラインで測 定した。入射 X 線は Si(111) 2 結晶モノクロメーターを 使用し分光した^{19,20)}。また,湾曲ミラーで X 線を集光 し,微小なサンプルに高輝度 X 線を照射した。蛍光 X 線 の検出器には、19素子半導体検出器(SSD)を用いた。 また,XAFS 測定は、約30分/1 スペクトルで実施した。 XAFS 解析は,REX2000 (Version 2.5, Rigaku)を用い た²¹⁻²³⁾)。*In-situ* XAFS 測定においては、反応ガスを200 mL/min で流通させた。反応ガスは、Dry air と 1% H₂ (Air バランス)を用いた。

4. 実験結果および考察

4.1 ヒーター性能

XAFS 解析を実施した。

Fig. 3に *in-situ* セルにおいて, 703 K まで昇温した時の ヒーター挙動について示す。前述のとおり, ヒーターの出 力は, 温度調節器の PID 制御で電流がコントロールされ



Fig. 3 The heating performance of the cell. (a) The increasing temperature process at the holder (solid line), at the sample (broken line), and at the Kapton window (dotted line). (b) Stability of the temperature for 4 hours at the sample position.

ている。ヒーター温度(実線),サンプル温度(破線)い ずれも線形に昇温されているのがわかる。ヒーター温度が 約7minで703Kに達しているに対し、サンプル温度はそ の3min後の約10minで目標温度に達することができて いる。サンプル温度においては、目標温度に到達した際に 約5Kのオーバーシュートがあったが、その後は速やか に目標温度に戻り、長時間±2Kの範囲で温度が安定して いることがわかる。また同時に、蛍光 X 線を取り出す窓 の温度も測定した結果、サンプル温度が703Kの時でさ え,窓の温度(点線)は約373 K までしか上がっておらず, ヒーターからの熱による窓の加熱が抑制できていることを 確認した。一方このセルの欠点として、ヒーターの耐久性 が挙げられる。実験中に少しでも大過剰の電流が流れると ヒーターが断線してしまうため、急激な温度上昇は極力避 ける必要があった。本研究で用いた60K/minという昇温 速度では, in-situ 測定中で約100時間は連続使用可能なこ とを確認している。もう少し昇温速度を遅くすることがで きれば、さらに寿命が延びると考えられる。

4.2 Pt-SnO2 薄膜の in-situ XAFS 測定

Fig. 4に,703 K における Dry air 中および 1% H_2 中の Pt L_3 -edge XANES スペクトルを示す。XANES スペク トルから H_2 中で white line のピーク強度の僅かな低下が 認められた。Pt L_3 -edge における white line の起源は 2p 軌道から 5d 軌道への遷移であり、このピーク強度の低下 は Pt 5d 軌道の電子密度の増加を意味している。一方、 **Fig. 5(a)**の EXAFS 振動から、 H_2 中で非常に僅かである が、振幅の減少が認められる。 H_2 中の振動と Dry air 中 の振動の差を計算した差スペクトルを **Fig. 5(b)**に示す。差 スペクトルと Dry air 中における振動を比較してみると、 逆位相の関係になっている。**Fig. 6**に差スペクトルおよび Dry air 中の EXAFS 振動に対するフーリエ変換の結果を 示す。Fig.6には絶対値に加え、実部と虚部の波形も示し ている。Fig. 6(a)の差スペクトルのフーリエ変換にも0.18 nmの辺りにPt-O配位と考えられるピークが認められ た。しかし絶対値の比較だけでは、Pt-O 配位の変化か断 定するのは困難である。ガス反応前のスペクトルに元々存 在する Pt-O の変化であれば、ガス反応後との差スペクト ルとの間で、虚部の波形が逆位相になるはずである。そこ で、虚部の波形を比較したところ、やはり逆位相を示して いることから, 差スペクトルにおけるピークは Pt-O 配位 による由来であることが明確になった。一方, 0.22 nm に 観測されるはずの Pt-Pt に由来するピークは認められず, H2 中における変化が、Pt-O 結合における酸素配位数の減 少し、酸素欠陥が増えていると考えることができる。こう した酸素欠陥の減少が、Pt 微粒子の形成を抑制している と推測される。

すなわち、 $Pt-SnO_2$ はPtが SnO_2 の格子中にとどまる ことで、高活性を示し、かつ長期安定性に優れた触媒とな



Fig. 4 Pt L_3 -edge XANES spectra to 703 K under a flow of dry air (solid line) and 1% H₂-containing air (triangle with broken line).

りうると考えられる。

5. まとめ

我々は、ヒーターサイズを小さくすることで、ヒーター 上のサンプル近くに ¢116 mm² の大きな蛍光 X 線を透過 する窓を設けることに成功した。これにより56°の立体角 を持つ *in-situ* 蛍光 XAFS 測定セルを作製することができ た。このセルを使用することで、透過法では測定が困難と される物質中に含まれる原子濃度が希薄な試料、太陽電池 フィルムなどの薄膜試料、加えて燃料電池触媒の反応中解 析など、様々な分野で応用できると期待している。

今回開発したセルを用いて,ガスセンサの高選択性およ



Fig. 6 (Color online) The Fourier transforms. (a) the difference spectrum $k_3 \Delta \chi(k)$. (b) dry air at 703 K. Dotted, broken, and solid red lines indicate imaginary, real, and absolute parts, respectively.



Fig. 5 (a) k^3 -weighted Pt L₃-edge EXAFS spectra at 703 K under a flow of dry air (solid line) and 1% H₂-containing air (triangle with solid line)., and (b) their difference spectrum $k^3 \Delta \chi(k)$.

び選択性の長期安定性を実現する Pt-SnO₂ 薄膜触媒のセ ンサ動作環境中(高温,還元ガス中)の*in-situ* 蛍光 XAFS 測定を行った結果,Ptメタルのような粒子の析出 は認められず,ルチルの固溶型構造を維持し,安定してい ることがわかった。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,ガスセンサの安定性向上に繋が っていると考えられる。これらの知見は,実際の開発現場 にフィードバックされ,高性能化,製品の信頼性を飛躍的 に向上させ,市販化できるようになった。放射光による分 析が基礎から実用化まで役立った一つの研究例であると考 える。

謝辞

本実験で使用した反応セルは北海道大学 触媒科学研究 所 技術部に作成していただいた。PF での実験は PF PAC 課題番号 2010G592, 2012G680 のもとで行われた。 また, XAFS 測定を含む本研究の一部は独立行政法人新 エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)による「次 世代高信頼性ガスセンサー技術開発」プロジェクトの支援 および JSPS 科研費(課題番号:24890061, 15K20426), 北海道大学触媒科学研究所共同利用・共同研究(課題番 号:15A1003, 16B1004)の助成を受けて実施された。

参考文献

- J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown and P. Eisenberger: Solid State Commun. 23, 679 (1977).
- K. Asakura, Catalysis edited by J. J. Spivey and M. Gupta (RSC publishing, Cambridge, 2012), Vol. 281, p. 281.
- X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces, edited by Y. Iwasawa (World Scientific, Singapore, 1996).
- H. Oyanagi, A. Tsukada, M. Naito, N. L. Saini, M.-O. Lampert, D. Gutknecht, P. Dressler, S. Ogawa, K. Kasai, S. Mohamed and A. Fukano: J. Synchrotron Radiat. 13, 314 (2006).
- 5) F. W. Lytle, R. B. Greegor, D. R. Sandstrom, E. C. Marques, J. Wong, C. L. Spiro, G. P. Huffman and F. E. Huggins:

Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **226**, 542 (1984).

- D. Koziej, M. Hubner, N. Barsan, U. Weimer, M. Sikora and J.-D. Grunwaldt: Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 8620 (2009).
- M. Hubner, D. Koziej, J.-D. Grunwaldt, U. Weimar and N. Barsan: Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 13249 (2012).
- P. Kappen, L. Troger, G. Materlik, C. Reckleben, K. Hansen, J.-D. Grunwaldt and B. S. Clausen: J. Synchrotron Radiat. 9, 246 (2002).
- J.-D. Grunwaldt, P. Kappen, L. Basini and B. S. Clausen: Catal. Lett. 78, 13 (2002).
- 10) N. Murata, M. Kobayashi, Y. Okada, T. Suzuki, H. Nitani, Y. Niwa, H. Abe, T. Wada, S. Mukai, H. Uehara, H. Ariga, S. Takakusagi and K. Asakura: Rev. Sci. Instrum. 86 034102 (2015).
- 11) T. Suzuki, K.Kunihara, M.Kobayashi, S. Tabata, K. Higaki and H. Ohnishi: Sens. Actuators, B **109**, 185 (2005).
- 12) S. Tabata, K. Higaki, H. Ohnishi, T. Suzuki, K.Kunihara and M.Kobayashi: Sens. Actuators, B 109, 190 (2005).
- 13) A. Nonaka, T. Nakajima, H. Ohnishi, M. Okamura, N. Murata and T. Suzuki: Proc. the 57th Chem. Sensor Sym. 30 Sup. B, 13 (2014).
- 14) T. Suzuki, M. Okamura, N. Murata, A. Nonaka, T. Nakajima and H. Ohnishi: Proc. the 57th Chem. Sensor Sym. 30 Sup. B, 16 (2014).
- 15) M. Hubner, D. Koziej, M. Bauer, N. Barsan, K. Kvashnina, M. D. Rossell, U. Weimar and J. D. Grunwaldt: Angewandte Chemie-International Edition 50 (12), 2841 (2011).
- 16) N. Murata, T. Suzuki, M.Kobayashi, F. Togoh and K. Asakura: Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 17938 (2013).
- N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama: Sens. Actuators 4, 283 (1983).
- 18) A. V. Tadeev, G. Delabouglise and M. Labeau: Mater. Sci. Eng.: B 57, 76 (1998).
- 19) M. Nomura: J. Synchrotron Radiat. 5, 851 (1998).
- 20) M. Nomura and A. Koyama: "Design and performance of a new XAFS beamline at the photon factory; BL12C," KEK Report, Photon Factory, 95–15, 1996.
- 21) K. Asakura: "Analysis of EXAFS," in X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces, edited by Y. Iwasawa (World Scientific, Singapore, 1996), p. 33.
- 22) T. Taguchi: AIP Conf. Proc. 882, 162 (2007).
- 23) K. Asakura: Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence Extended X-ray Absorption Fine Structure and its Application to Supported Catalysis, Catalysis Book Series edited by J. G. Catalano (RSC publishing, 2012), p. 281.

著者紹介



村田尚義 富士電機株式会社 技術開発本部 E-mail: murata-naoyoshi@fujielectric.com 専門:ガスセンサ技術、放射光科学

[略歴] 2008年青山学院大学理工学研究科卒業, 2008年富士電機株式会社入社, 2016年北 海道大学工学研究科博士課程修了 博士 (工学)

和田敬広

東京医科歯科大学大学院 医歯学総合研究 科 先端材料評価学分野 助教 E-mail: wada.abm@tmd.ac.jp 専門:放射光科学, 歯科理工学 [略歴]

2012年北海道大学工学研究科博士課程修 了 博士 (工学), 2012年東京医科歯科大 学助教, 2015年北海道大学触媒科学研究 所共同研究フェロー(併任)

鈴木卓弥

富士電機株式会社 技術開発本部 E-mail: suzuki-takuya@fujielectric.com 専門:セラミック工学、ガスセンサ技術 [略歴] 1994年東京大学工学部卒業, 1994年富士 電機株式会社入社



向井慎吾

北海道大学 触媒科学研究所 E-mail: mukai@cat.hokudai.ac.jp 専門:装置開発

2003年北海道大学触媒化学研究センター (現 触媒科学研究所)入所

上原広充

北海道大学、大学力強化推進本部 リサー チ・アドミニストレーター (URA) E-mail: uehara@oeic.hokudai.ac.jp 専門: 錯体化学, 電気化学, 表面科学, 触 媒化学

[略歴]

2009年北海道大学理学院化学専攻修了 博士(理学),2009年科学技術振興機構 ERATO研究員,2010年北海道大学触媒化 学研究センター特任助教,2011年高エネ ルギー加速器研究機構共同研究研究員(兼 任), 2015年富士電機株式会社入社, 2016 年より現職



仁谷浩明

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科 学研究所 助教

総合研究大学院大学 高エネルギー加速器 科学研究科 物質構造科学専攻 助教(兼任) E-mail: hiroaki.nitani@kek.jp

専門:ナノ材料構造解析,放射光ビームラ イン開発

[略歴]

2007年大阪大学大学院工学研究科博士後 期課程修了,2007年日本学術振興会特別 研究員 (PD), 2008年産業技術総合研究所 特別研究員,2009年高エネルギー加速器 研究機構物質構造科学研究所助教。博士 (工学)

丹羽尉博

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科 学研究所 技師 E-mail: yasuhiro.niwa@kek.jp 専門:時間分解 XAS,溶液化学 [略歴] 2005年高エネルギー加速器研究機構物質 構造科学研究所研究員, 2012年同技師

朝倉清高

北海道大学 触媒科学研究所 教授 E- mail: askr@cat.hokudai.ac.jp 専門:放射光科学,表面物理学,触媒化学 [略歴]

1984年東京大学助手, 1987年 PhD, 1992 年 FHI-MPG in Berlin に留学, 1994年東 京大学スペクトル化学助教授,1999年北 海道大学触媒科学研究センター教授, 2014年同センター長,2015年北海道大学 触媒科学研究所教授•所長(改組)



High temperature cell for *in-situ* fluorescence XAFS and characterization of Pt–SnO₂ thin film catalyst for gas sensor

Naoyoshi MURATA¹, Takahiro WADA^{2,3}, Takuya SUZUKI¹, Shingo MUKAI³, Hiromitu UEHARA³, Hiroaki NITANI⁴, Yasuhiro NIWA⁴, Kiyotaka ASAKURA³

¹Corporate R & D Headquarters, Fuji Electric Co., Ltd., Tokyo 191–8502, Japan ²Advanced Biomaterials Department, Graduate School of Medical and Dental Sciences, Tokyo Medical and Dental University, Tokyo 113–8549, Japan ³Institute for Catalysis, Hokkaido University, Sapporo 001–0021, Japan

⁴Photon Factory, Institute of Materials Structure Science (KEK), Tsukuba 305–0801, Japan

Abstract We have developed a reaction cell for the study of a dilute system or thin film using *in-situ* fluorescence XAFS at high temperature. This cell has a window of 116 mm^{\$\phi\$} with a large half-cone angle of 56° for the fluorescence x-ray. Since we used a small focused beam and a small size sample, which allows a local heating of the sample by using a compact heater 25 × 35 mm² in size. We confirmed that the large window is stable under heating up to 873 K. In this article, we describe the performance of the cell and the results about the Pt doped SnO₂ thin film for high performance gas sensor.