

## 新規触媒を用いた低温作動型一酸化炭素センサ



研究ノート

田村 真治\*, 今中 信人\*\*

Development of Low Temperature Operative Carbon Monoxide Gas Sensors  
with Novel Catalysts

Key Words : Carbon monoxide, Catalytic combustion-type sensor, Rare earth oxides

## 1. はじめに

一酸化炭素 (CO) は、ヘモグロビンへの結合能が酸素の約 200 倍であり、血液中のヘモグロビンの酸素運搬を阻害して細胞内の窒息を引き起こす極めて危険なガスであるため、その発生を迅速に検知し、直ちに換気や避難などの対策を講じる必要がある。しかし、CO は無色・無臭の気体であり、我々の五感で感知することは不可能であるため、CO の検知にはその濃度を迅速かつ簡便に計測できることに加え、あらゆる発生部位に設置できる小型センサが必要不可欠である。

小型 CO ガスセンサとしては、比較的高い選択性を有する定電位電解式センサが広く普及しているが、用いている電解質溶液の蒸発により寿命が短く、頻繁に交換する必要がある。一方、全固体型 CO センサとして、CO 酸化触媒を Pt コイル上に被覆した接触燃焼式センサがある。触媒が CO を酸化した際に

生じる燃焼熱による Pt コイルの抵抗値変化をセンシング信号としているため、センサ出力はガス濃度に対して直線的に変化し、定量的なガス検知が可能である。しかし、従来の接触燃焼式センサに用いられている Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> または Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では CO の完全酸化に 400℃ 程度の高温が必要であり、このような高温下においては CO だけでなく、エチレンやトルエンなどの揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compound: VOC) など他のガスも燃焼するため、高選択的な CO ガス検知が困難である。そのため、低温で CO を酸化可能な触媒を用いることでセンサの作動温度を低下させることが必要となる。

ところで、これまでに我々は、典型的な n 型半導体である酸化スズ (SnO<sub>2</sub>) または酸化亜鉛 (ZnO) を CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 複合酸化物に固溶させた CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> や CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-ZnO に Pt を担持させた 10wt%Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2.0</sub> および 10wt%Pt/Ce<sub>0.76</sub>Zr<sub>0.19</sub>Zn<sub>0.05</sub>O<sub>1.95</sub> が揮発性有機化合物 (VOC) を低温で完全酸化することを明らかにしている<sup>1,2)</sup>。VOC は CO と同様、酸素により酸化される気体であることから、上記触媒を用いることで CO も低温で酸化可能と考えられる。そこで、低温作動可能な接触燃焼式 CO センサの開発を目指し、10wt%Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2.0</sub> または 10wt%Pt/Ce<sub>0.76</sub>Zr<sub>0.19</sub>Zn<sub>0.05</sub>O<sub>1.95</sub> を用いた接触燃焼式 CO ガスセンサを作製し、CO 検出特性を評価した。<sup>3,4)</sup> また、CO 発生時には迅速な検知が求められることから、熱伝導性材料である窒化アルミニウムを組み合わせたセンサも作製し、その CO 検出特性を評価した。<sup>5)</sup> なお、本稿では 10wt%Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2.0</sub> を用いたセンサの CO 検出特性のみを紹介し、10wt%Pt/Ce<sub>0.76</sub>Zr<sub>0.19</sub>Zn<sub>0.05</sub>O<sub>1.95</sub> を用いたセンサについては参考文献を参照されたい。

\* Shinji TAMURA

1972年11月生  
大阪大学 大学院工学研究科物質化学専攻 博士後期課程修了 (2001年)  
現在、大阪大学 大学院工学研究科 准教授 博士 (工学)  
無機材料化学・無機工業化学  
TEL : 06-6879-7353  
FAX : 06-6879-7354  
E-mail : shinji@chem.eng.osaka-u.ac.jp



\*\* Nobuhito IMANAKA

1958年9月生  
大阪大学 大学院工学研究科応用化学専攻 博士後期課程修了 (1986年)  
現在、大阪大学 大学院工学研究科応用化学専攻 教授 工学博士  
無機材料化学・無機工業化学  
TEL : 06-6879-7352  
FAX : 06-6879-7354  
E-mail : imanaka@chem.eng.osaka-u.ac.jp



## 2. 10wt%Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2.0</sub>を用いた接触燃焼式COセンサ

合成した10wt%Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2.0</sub>の1%COに対する酸化活性測定の結果を図1に示す。10wt%Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2.0</sub>は35℃以上でCO酸化活性を示し、65℃においてCOを完全酸化できることがわかった。この結果から、10wt%Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2.0</sub>をCO酸化触媒としてPtコイルに塗布したセンサは65℃付近で作動することが期待される。

そこで、コイル長1mmのPtコイルに0.5g程度の10wt%Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2.0</sub>を塗布したセンサ素子を作製し、70℃でセンサ測定を行った。なお、ガス流量は40 mL/minとした。センサの70℃における応答曲線を図2に示す。本センサはCOガス濃度変化に対して連続的な応答を示し、COガス濃度を増加させるとセンサ出力 ( $R_{\text{gas}} - R_{\text{air}} / R_{\text{air}}$  と定義。  $R_{\text{gas}}$ : COガス流通時のセンサ素子抵抗値、 $R_{\text{air}}$ : 空気ガスのみ流通時のセンサ素子抵抗値) は増加し、逆に、濃度を元に戻すとセンサ出力も同程度の値に戻ることから、可逆的な応答を示すことが明らかとなった。また、本センサの90%応答時間 (CO濃度を変化させた際、センサ出力値が総変化量の90%変化するのに要する時間、ただし実験装置内のガス置換時間を含む) は180～240秒であった。図3に10wt%Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2.0</sub>を用いたセンサにおける70℃でのセンサ出力のCOガス濃度依存性を示す。COガス濃度変化に対してセンサ出力は直線的に変

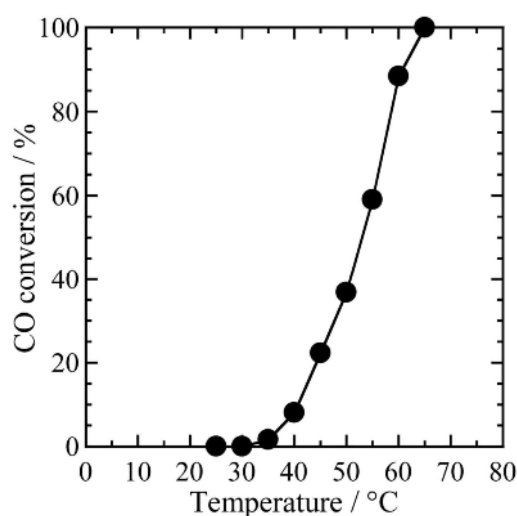


図1 10wt%Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2.0</sub>触媒のCO酸化活性

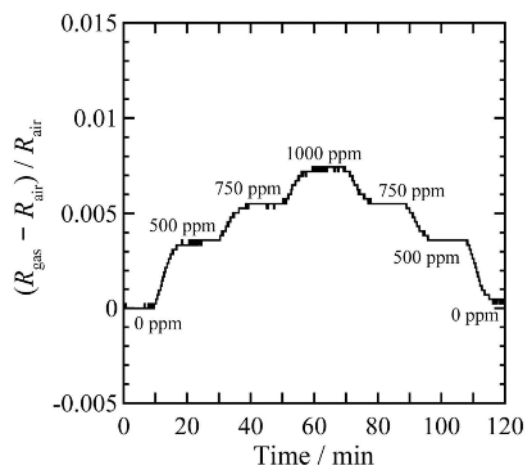


図2 10wt%Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2.0</sub>触媒を用いたセンサの70℃における応答曲線

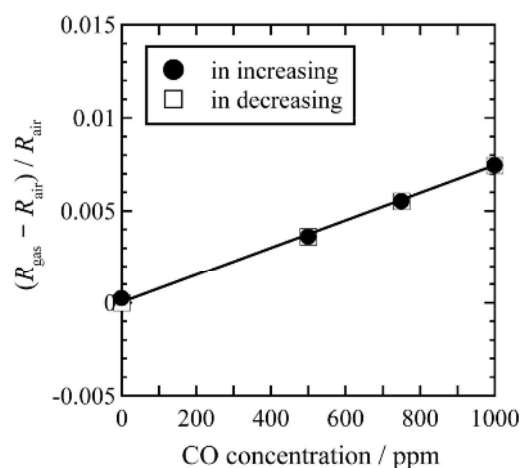


図3 10wt%Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2.0</sub>触媒を用いたセンサの70℃におけるセンサ出力のCOガス濃度依存性

化したことから、センサ出力とガス濃度の間には直線的な1:1の関係があり、COを定量検知できることがわかった。

## 3. 熱伝導性材料を用いた応答速度の改善

Ptコイルに10wt%Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2.0</sub>触媒を塗布することで、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒などを用いた従来の接触燃焼式COガスセンサ (作動温度: 400℃程度) と比較して、300℃以上も低温の70℃で作動できるセンサを開発したが、作製したセンサは応答速度が3分程度と遅いことが実用上の問題となる。応答速度が遅い理由は、CO酸化時に生成する燃焼熱が効率よくPtコイルに伝搬しないためと考えられる。そこで、Ptコイルと触媒の間に熱伝導性材料とし

て知られる窒化アルミニウム (AlN) の層を設けた構造のセンサを作製し、その CO 検出特性を評価した。

図4に作製したセンサの応答曲線を示す。AlN を用いていないセンサ (図2) と同様、CO ガス濃度の増加に伴いセンサ出力値が増加し、濃度を減少させるとセンサ出力値も減少することがわかった。また、応答曲線より応答速度を算出したところ、90%応答時間は30～100秒<sup>5)</sup>であり、AlN を用いないセンサの90%応答時間と比較して半分以下の時間でCOを検知できることがわかった。(ガス流通系ではなく、CO 雰囲気中に静置した場合は10秒以内で応答) 図5にセンサ出力値のCO ガス濃度依存性を、AlN を用いていないセンサについての結果<sup>3)</sup>と併せて示す。従来のセンサと同様、センサ出力値と

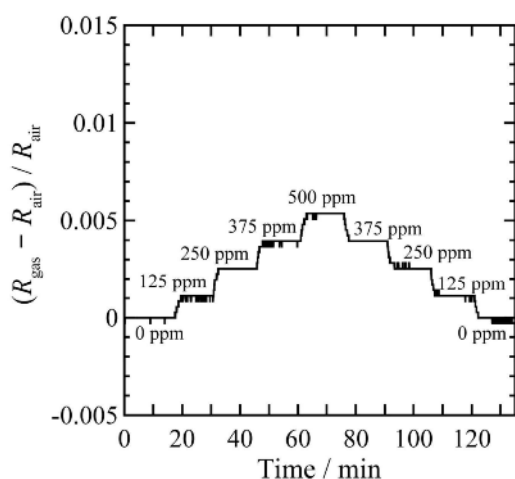


図4 10wt%Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2.0</sub>触媒とAlNを用いたセンサの70℃における応答曲線

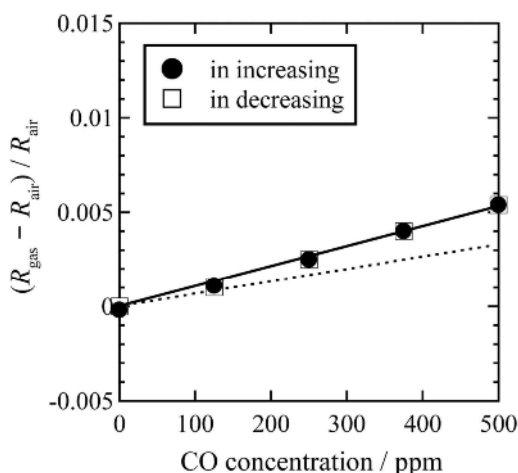


図5 10wt%Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>2.0</sub>とAlNを用いたセンサの70℃におけるセンサ出力のCO ガス濃度依存性 (点線はAlN層が無いセンサの結果)

CO ガス濃度の間には直線的な1:1の関係が見られ、CO ガスを定量的に検知できることが明らかとなったことに加え、センサ出力値もAlNを用いていないセンサと比較して1.5倍以上に増大し、より高感度なCO検知が可能であることがわかった。以上のことから、CO酸化触媒とPtコイルの間にAlN層を導入することで、触媒表面におけるCOの燃焼により生成した燃焼熱が迅速にPtコイルに伝導され、迅速なPtコイルの温度上昇をもたらし、かつAlNの小さい比熱が素子全体の比熱も小さくしたことで、より大きな温度上昇が起こったと考えられる。

#### 4. おわりに

接触燃焼式センサは、簡便かつ安価なセンサとして古くから実用的なセンサとして期待されてきたが、作動温度が高く、高選択性が実現できなかったために実用に供されることがなかった。これに対し、我々は独自に開発したCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合酸化物にSnO<sub>2</sub>やZnOを固溶させ、さらにPtを担持した触媒がCOをきわめて低温(65℃以下)で酸化できることを見出し、同触媒を用いた接触燃焼式センサを作製した結果、70℃という低温においてもCOを精度よく検知できるセンサの開発に成功した。今後の研究開発の進捗により本研究成果が実用化されることが大いに期待される。

#### 謝辞

本研究の一部は、公益財団法人鉄鋼環境基金環境助成ならびに一般社団法人日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成事業により実施されたものである。

#### 参考文献

- 1) K. Yasuda, A. Yoshimura, A. Katsuma, T. Masui, N. Imanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 522 (2012).
- 2) M. Y. Kim, T. Kamata, T. Masui and N. Imanaka, *Catalysts*, **3**, 646 (2013).
- 3) A. Hosoya, S. Tamura, and N. Imanaka, *Chem. Lett.*, **42**, 441 (2013).
- 4) A. Hosoya, S. Tamura, and N. Imanaka, *J. Jpn. Ceram. Soc.*, **122**, 601 (2014).
- 5) A. Hosoya, S. Tamura, and N. Imanaka, *J. Sens. Sens. Syst.*, **3**, 141 (2014).