

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655193

研究課題名(和文) 常温で作動する高選択的一酸化炭素センサの開発

研究課題名(英文) Development of carbon monoxide gas sensor operable at low temperatures

研究代表者

今中 信人 (IMANAKA, Nobuhito)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30192503

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、低温で作動する一酸化炭素センサの開発を目的とし、Pt担持CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃複合酸化物またはPt担持CeO₂-ZrO₂-SnO₂複合酸化物を用いた接触燃焼式センサの開発を行った。Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃を用いたセンサでは110℃で、Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂と窒化アルミニウムを組み合わせたセンサでは70℃においてCOを精度良く検知できることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed the catalytic combustion type carbon monoxide gas sensor by applying the Pt loaded CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ or Pt loaded CeO₂-ZrO₂-SnO₂ solids as the CO oxidizing catalyst. For the sensor with Pt loaded CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ catalyst, the stable and quantitative CO gas detection has been realized at 150 °C. Furthermore, we have also demonstrated that the sensor with combining the Pt loaded CeO₂-ZrO₂-SnO₂ solid and the heat conducting material of AlN exhibited the superior sensing performance even at 70 °C.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：センサ 一酸化炭素 接触燃焼式 酸化触媒

1. 研究開始当初の背景

火災による死亡事故減少を目的に、平成 18 年 6 月 1 日から新規住宅に住宅用火災警報器の設置が義務づけられ、現在では既存住宅においても全戸への設置が義務となっているが、火災警報器が設置されているにも関わらず死亡事故件数がそれほど減少していないのが現状である。これは、火災に伴う無味無臭の CO 中毒による避難の遅れ、または避難自体ができずに炎に巻き込まれる事故が大きな割合を占めているためである。市販の火災警報器として、CO センサが組み込まれた商品もあるが、高価格であるため広く市場には出回っていない。さらに、用いられている CO センサ自体の選択性や寿命も未だ不十分であり、定期的な交換 (約 2 年) が必要となるといった問題がある。

現在市販されている CO センサは主に定電位電解型と呼ばれるセンサであり、電解質に溶液を用いているため寿命が約 2 年と短いこのタイプのセンサはガス感度が高いという特徴はあるが、電解液濃度が大気中の湿度の影響を受けるといった問題がある。さらに、一般家庭で多く発生するアルコール蒸気の悪影響を排除するために吸着フィルターが併用されているが、吸着アルコール濃度が高くなるとフィルターとして機能しなくなり、ガス選択性が極端に低下するといった問題もある。一方、触媒層を Pt 線などに設置した接触燃焼式ガスセンサも研究・開発されている。接触燃焼式センサでは、触媒上で CO が燃焼する際の燃焼熱を電気信号に変換することで CO ガス濃度を計測するが、これまで接触燃焼式センサに用いられてきた触媒では、CO 燃焼には数百度の温度が必要であること、他ガス (特に水素や水蒸気) に対しても応答する等の問題があった。また、民生用途を考えた場合、センサ交換の忘失による事故を極力防ぐためにセンサの寿命は特に重要な因子となっている。全固体素子でセンサを作製できる接触燃焼式センサは長寿命化には適した方式であり、ガス選択性に優れ、低温で作動する接触燃焼式 CO センサの開発が望まれている。

2. 研究の目的

申請者はこれまでに $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 複合酸化物に Pt を担持した $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ が室温においても CO を完全に酸化できる優れた触媒特性を有することを明らかにしている。そこで、本研究では $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ を用いた接触燃焼式センサの実現を目指し、検出感度、ガス選択性、ならびに長期安定性を明らかにし、低温で作動可能な接触燃焼式センサの開発を目指した。

また、 Bi_2O_3 の代わりに SnO_2 を固溶させた $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2$ を用いたセンサも作製し、そのガス検出特性を調べた。

3. 研究の方法

(1) 試料の合成

$\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ および $\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.0}$ は、液相法により合成した。 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 水溶液、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を所定の組成比になるように混合し、 HNO_3 水溶液を加えた後、金属カチオンに対してモル比で 31.5 倍当量の PVP を加え 80 で 6 時間攪拌した。溶媒を留去した後、350 で仮焼し、500 で 1 時間焼成することで $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ を得た。なお、 $\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.0}$ の合成には、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 水溶液と $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液の混合溶液中に SnC_2O_4 を加え溶解するまで室温で攪拌し、その後は同様の操作を行うことで、目的の $\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.0}$ を得た。

得られた $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ および $\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.0}$ に Pt の担持率が 10wt% になるように PtPVP コロイドエタノール溶液 (Pt: 4.0wt%) を加え、さらに純水を加えて室温で 6 時間攪拌した。その後、ホットスターラーを用いて 180°C で溶媒を留去し、定温乾燥機中 80°C で 6 時間乾燥した。得られた粉末をメノウ乳鉢で粉碎し、アルミナるつぼに入れ、マッフル炉を用いて大気中 400°C で 4 時間焼成することで 10wt%Pt/ $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ および 10wt%Pt/ $\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.0}$ を得た。

(2) CO 酸化活性測定

合成した試料の CO 酸化活性測定を、固定床流通型反応装置を用い、空間速度が 20,000 $\text{cm}^3 \text{h}^{-1} \text{g}^{-1}$ となるように 1% CO ガス (アルゴン希釈) を流通させ、反応装置から出てきたガスの組成をガスクロマトグラフにて分析することで調べた。

(3) センサ測定

センサ素子には、直径 30 μm の Pt 線からなる長さ 1mm の Pt コイルを用いた。合成した CO 酸化触媒をエチレングリコールに分散させ、Pt コイルに塗布した後、Pt コイルに電圧を印加することにより約 150 に加熱することで CO 酸化触媒を Pt コイル上に固定した。なお、10wt%Pt/ $\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.0}$ を用いたセンサにおいては、熱伝導を向上させるために、Pt コイルと触媒との間に窒化アルミニウム (AlN) 層を挟んだ。作製したセンサ素子にリード線として Pt 線を取り付け、90 mA の電流を通電することによりセンサ素子を 70 に加熱した。測定ガスには 1000 ppm CO ガス (空気希釈) と空気を所定の割合で混合することにより調整した 0 ~ 1000 ppm の CO ガスを用いた。また測定ガスの総流量は 40 ml min^{-1} とした。センサ素子にかかる電圧をデジタル電圧計で測定し、電圧と電流値 (90 mA) からセンサ抵抗値を求めた。なお、センサ出力は、CO ガス流通下における抵抗値 (R_{gas}) と空気中における抵抗値 (R_{air}) との差 ($R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}$) を空気中の抵抗値で除した

値 $(R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}) / R_{\text{air}}$)として定義した。

4. 研究成果

(1) 10wt%Pt/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90} を用いたセンサ

得られた試料の実測組成は 10.5wt%Pt/Ce_{0.65}Zr_{0.17}Bi_{0.18}O_{1.91} であり、ほぼ仕込み組成通りであった。また、得られた 10.5wt%Pt/Ce_{0.65}Zr_{0.17}Bi_{0.18}O_{1.91} の比表面積は 60 m²g⁻¹ であることが分かった。また、合成した 10.5wt%Pt/Ce_{0.65}Zr_{0.17}Bi_{0.18}O_{1.91} の XRD 測定の結果、立方晶蛍石型酸化物および Pt に帰属されるピークのみが観測されたことから、目的の試料が得られたことが確認された。

図 1 に合成した 10.5wt%Pt/Ce_{0.65}Zr_{0.17}Bi_{0.18}O_{1.91} の CO 酸化活性の温度依存性を示す。合成した試料は、15°C より CO 酸化活性を示し、30°C において CO を完全酸化することが確認された。このことから、10.5wt%Pt/Ce_{0.65}Zr_{0.17}Bi_{0.18}O_{1.91} を CO 酸化触媒として用いた接触燃焼式センサは 15°C 以上において CO に対して応答する可能性があり、30°C 以上において CO 検知可能であると期待される。

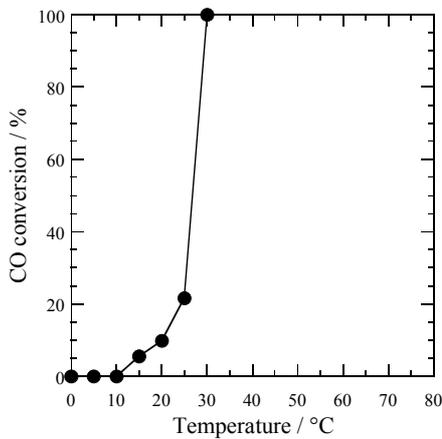


図 1 10.5wt%Pt/Ce_{0.65}Zr_{0.17}Bi_{0.18}O_{1.91} の CO 酸化活性の温度依存性

図 2 に本センサの約 150°C における CO ガス濃度変化に対する応答曲線およびセンサ出力値の CO ガス濃度依存性を示す。本センサは CO ガス濃度の増加とともにセンサ出力値が増加し、逆に、濃度を元に戻すとセンサ出力値も同程度の値に帰ることから可逆的な応答が可能であることがわかった。また、本センサのセンサ出力値と CO ガス濃度の間には直線的な 1:1 の関係が見られたことから、CO ガスを定量的に検知できることが明らかとなった。さらに、応答曲線より求めた 90% 応答時間は 5~8 分であった。なお、約 70°C または約 110°C で本センサを作動させたところ、CO 濃度に対する明確な応答は見られなかった。10.5wt%Pt/Ce_{0.65}Zr_{0.17}Bi_{0.18}O_{1.91} の CO

酸化活性測定の結果から期待される低温での CO 検知が出来なかった理由は、CO 酸化活性測定に用いた触媒量 (0.20 g) に対し、Pt コイルに塗布した 10.5wt%Pt/Ce_{0.65}Zr_{0.17}Bi_{0.18}O_{1.91} がごく微量 (約 0.6 mg) であったことから、流通する被験ガス中の CO を十分に酸化できなかったためと考えられる。

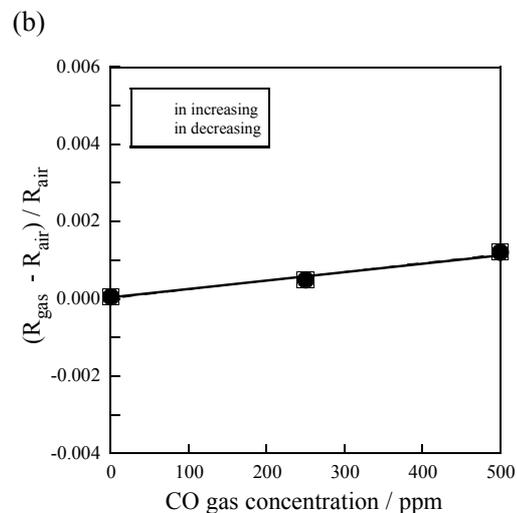
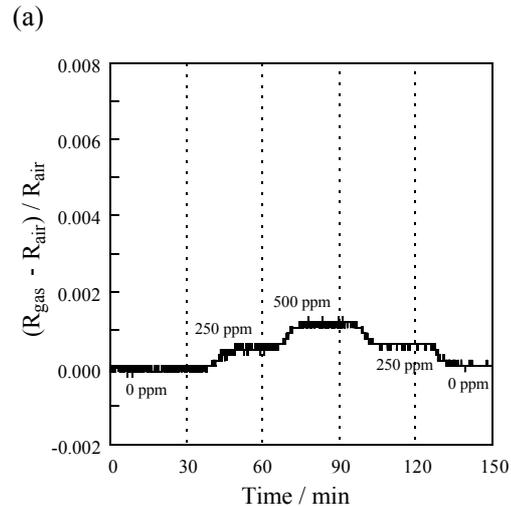


図 2 10.5wt%Pt/Ce_{0.65}Zr_{0.17}Bi_{0.18}O_{1.91} を用いたセンサの 150°C における CO に対する (a) 応答曲線、および (b) センサ出力の CO ガス濃度依存性

(2) 10wt%Pt/Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0} を用いたセンサ

得られた試料の実測組成は 10.2wt%Pt/Ce_{0.71}Zr_{0.16}Sn_{0.13}O_{2.0} であり、ほぼ仕込み組成通りであった。また、得られた 10.2wt%Pt/Ce_{0.71}Zr_{0.16}Sn_{0.13}O_{2.0} の比表面積は 77 m²g⁻¹ であり、10.5wt%Pt/Ce_{0.65}Zr_{0.17}Bi_{0.18}O_{1.91} よりも表面積が大きくなることが分かった。さらに、10.2wt%Pt/Ce_{0.71}Zr_{0.16}Sn_{0.13}O_{2.0} は、10.5wt%Pt/Ce_{0.65}Zr_{0.17}Bi_{0.18}O_{1.91} と同様、XRD 測定により、立方晶蛍石型酸化物および Pt

に帰属されるピークのみが観測されたことから、目的の試料が得られたことが確認された。

図 3 に 10.2wt%Pt/Ce_{0.71}Zr_{0.16}Sn_{0.13}O_{2.0} の CO 酸化活性の温度依存性を示す。合成した試料は、35°C より CO 酸化活性を示し、65°C において CO を完全酸化することが確認されたことから、10.2wt%Pt/Ce_{0.71}Zr_{0.16}Sn_{0.13}O_{2.0} を CO 酸化触媒として用いた接触燃焼式センサは 35°C 以上において CO に対して応答する可能性があり、65°C 以上において CO 検知可能であると期待される。さらに、同触媒の VOC の酸化には 150 以上の温度が必要であることが判明していることから、150 以下でセンサを作動させることで VOC など他ガスの影響を受けずに CO のみを高選択的に検知できることが期待される。

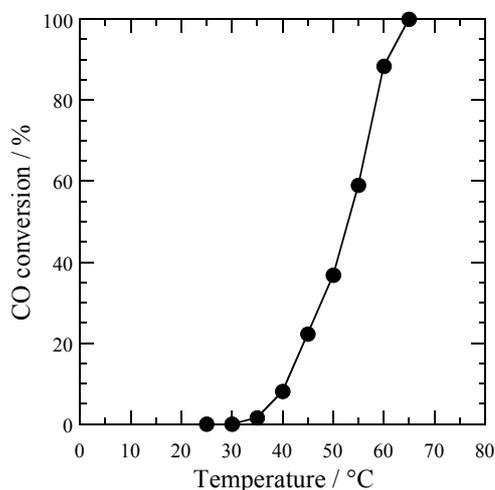


図 3 10.5wt%Pt/Ce_{0.65}Zr_{0.17}Bi_{0.18}O_{1.91} の CO 酸化活性の温度依存性

図 4 に 70 における本センサの応答曲線を示す。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、応答曲線より求めた本センサの 90% 応答時間は 2 分であり、50% 応答時間に至っては 30 秒程度と迅速な応答を示した。なお、65 においてもセンサ測定を行った結果、70 での測定と同様、CO ガス濃度変化に対して応答が見られたものの、安定したセンサ出力は得られなかった。これは、Pt コイルに塗布した触媒量が微量であったため、65 では酸化される CO 量が少ないのに対して、70 でセンサを作動させることで触媒活性が向上し、微量の触媒量であっても効率よく多くの CO を酸化できたためと考えられる。

図 5 に 70 におけるセンサ出力の 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 の関係があることがわかった。また、CO ガス濃度増加時および減少時におけるセンサ出力が一致したことから、本センサは迅速かつ定量的な CO 検知が可能であることが明らかとなった。

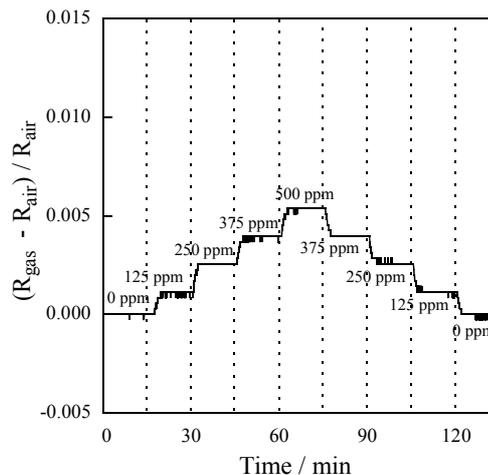


図 4 10.2wt%Pt/Ce_{0.71}Zr_{0.16}Sn_{0.13}O_{2.0} を用いたセンサの 70 における CO に対する応答曲線

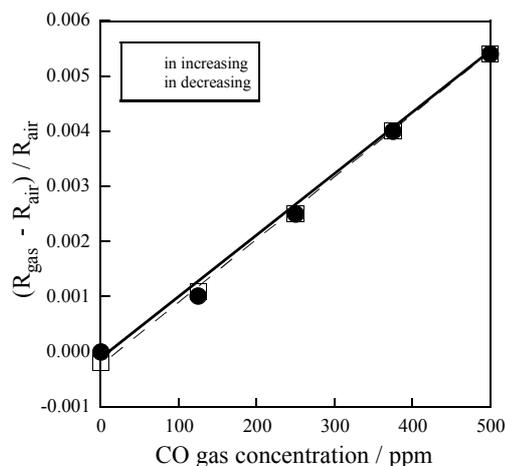


図 5 10.2wt%Pt/Ce_{0.71}Zr_{0.16}Sn_{0.13}O_{2.0} を用いたセンサの 70 におけるセンサ出力の CO ガス濃度依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

Catalytic Combustion-type CO Sensor Applying Pt Loaded CeO₂-ZrO₂-ZnO Solid Solution, A. Hosoya, S. Tamura, and N. Imanaka, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, in press.

Low-temperature-operative Carbon
Monoxide Gas Sensor with Novel CO
Oxidizing Catalyst, A. Hosoya, S. Tamura,
and N. Imanaka, *Chem. Lett.*, **42(4)**,
441-443 (2013).
DOI: 10.1246/cl.130055

〔学会発表〕(計 9 件)

Catalytic Combustion-type CO Gas Sensor
Operable at Low Temperatures, S. Tamura,
A. Hosoya, and N. Imanaka, E-MRS 2014
Spring Meeting, Lille, France, May 26-30,
2014.

希土類複合酸化物を触媒として用いた
低温作動可能な接触燃焼式一酸化炭素
ガスセンサ、細谷 彩香・田村 真治・今
中 信人、第 31 回希土類討論会、東京、
2014 年 5 月 22-23 日.

Catalytic Combustion-type Carbon
Monoxide Gas Sensor Employing Rare
Earth Oxide Based Catalyst, A. Hosoya, S.
Tamura, and N. Imanaka, 7th KIFEE
International Symposium, Kyoto, March
16-19, 2014.

酸化セリウム-酸化ジルコニウム系複合
酸化物触媒を用いた一酸化炭素ガスセ
ンサ、細谷 彩香・田村 真治・今中 信
人、第 52 回セラミックス基礎科学討論
会、名古屋、2014 年 1 月 9-10 日.

Catalytic Combustion-type Carbon
Monoxide Gas Sensor Operable at Low
Temperatures, A. Hosoya, S. Tamura, and N.
Imanaka, The 30th International
Japan-Korea Seminar on Ceramics,
Kitakyusyu, November 20-23, 2013.

低温で作動可能な接触燃焼式一酸化炭
素センサ、細谷 彩香・田村 真治・今中
信人、第 55 回化学センサ研究発表会、
東京、2013 年 9 月 27-28 日.

希土類複合酸化物触媒を用いた低温作
動型一酸化炭素ガスセンサ、細谷 彩
香・田村 真治・今中 信人、第 30 回希
土類討論会、北九州、2013 年 5 月 23-24
日.

Carbon Monoxide Gas Sensor Based on
Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂ Catalyst, A. Hosoya, S.
Tamura, and N. Imanaka, 223rd ECS
Meeting, Toronto, Canada, May 12-16,
2013.

Carbon Monoxide Gas Sensor Based on
Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂ Catalyst, A. Hosoya, S.
Tamura, H. Tanaka, and N. Imanaka,
International Symposium on Rare Earths in
2012, Naha, November 7-9, 2012.

〔図書〕(計 1 件)

一酸化炭素を低温で検知できるセンサ
- 安心と安全確保のために、田村 真
治・今中 信人、化学、印刷中.

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~imaken/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

今中 信人 (Nobuhito IMANAKA)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30192503