

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550156

研究課題名(和文) 高還元雰囲気中微量CO検出のための新規センサの開発

研究課題名(英文) Development of a new CO sensor for reducing atmosphere

研究代表者

山浦 弘之 (Yamaura, Hiroyuki)

愛媛大学・理工学研究科・講師

研究者番号：40314968

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：CuO担持酸化スズ材料の高感度化のためのベース材料の候補として、SnO₂-In₂O₃を還元雰囲気用COセンサ材料として見いだした。SnO₂-In₂O₃系の大きな感度発現について、検知メカニズムの観点からの検討を行い、SnO₂の微粒子状態にCuOが高分散担持されたことによる反応場の増加が感度発現に重要であることがわかった。また、Rh、Pt、Pdを1wt%担持したSnO₂が室温付近で還元雰囲気中の微量COに応答および良好な応答性を示すことを新たに見いだした。

研究成果の概要(英文)：CO sensing property was investigated for CuO/SnO₂-In₂O₃ in a reducing atmosphere. CuO-loaded SnO₂-In₂O₃ exhibited high sensitivity to CO in the range of 200-1000 ppm of CO concentration. Such a high sensitivity may come from high dispersion of CuO on SnO₂. It was considered that the redox of SnO₂ surface, which is accelerated by reduced CuO, was closely related to CO sensitivity of CuO-loaded SnO₂. The CO sensing properties of Pt/SnO₂, Au/SnO₂, Ag/SnO₂, Pd/SnO₂, Ru/SnO₂, and Rh/SnO₂ sensors were investigated in wet H₂ atmosphere at room temperature. Good response and recovery behaviors of Rh(1wt%)/SnO₂ sensor were observed. It is concluded that Rh/SnO₂ sensor has a potential candidate as CO monitoring in H₂ at room temperature.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：センサー 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

一酸化炭素(CO)は人体に有毒なガスであるとともに燃料電池などの貴金属触媒を劣化させることが知られている。燃料電池は、その省エネルギー性とクリーンな点から将来のエネルギー問題と環境問題の両者を解決できる技術として広く普及することが望まれている。現在、家庭用燃料電池を用いたシステムの実証試験及び販売も実際に始まっているが、その際に燃料として都市ガス(メタンが主成分)やプロパンガスを改質して水素に変換して燃料電池に供給するシステムが内蔵されている。その改質過程および各段階で、水素への改質とともにCOの除去が燃料電池の発電に必要となっている。この際、各製造段階それぞれにおいてCO濃度をモニタリングして、フィードバック制御を行うことができれば、各触媒反応の最適化により長期運転の信頼性を向上させることができる。そのためには、CO濃度が10 ppm付近の低濃度領域から15%付近の高濃度領域まで大部分が水素で占める還元雰囲気下で作動可能な、小型で安価な全固体型COセンサが必要とされている。現在、市販されているCOセンサとして環境測定用や排ガス用のものがあるが、このような60%以上が水素で占められる還元雰囲気での数%以下のCO成分を選択的に検知することは難しく、新規なセンサの開発が求められている。

申請者は、Cu、Co、Fe、Mnの遷移金属のなかで、CuのみがSnO₂を用いたセンサに担持した場合にCO検知ができることを新たに見いだした。しかし、感度や安定性の面で不十分なものが得られていない。また、還元雰囲気での感度発現のメカニズムは、従来のセンサとは全く異なることが予想され、さらなる研究が必要と認識し、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、COシフト反応触媒で得られたCO活性成分の高分散担持と従来の酸化物半導体型センサを組み合わせることで、新しいCOセンサの報告とメカニズムの提案を行っており、さらに微量濃度まで高性能化を図ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) CuO担持酸化スズ材料の高感度化のために複合酸化物の検討

ベース材料として、SnO₂、ZnO、In₂O₃およびこれらを組み合わせた複合酸化物の検討を行う。ベース材料調製は、各金属塩の水溶液を所定の割合で混合し、アンモニア水による共沈法により得られた沈殿を200~900で焼成することで行う。

(2) センサ感度発現のメカニズムの検討

昇温還元測定(TPR)と抵抗測定(R)を同時に行う独自の手法を用い還元挙動と素子抵抗の関係を検討する。

(3) 貴金属担持による応答特性改善の検討

高感度化および応答性の改善のためにCu以外の貴金属の担持効果について検討する。

(4) SnO₂-ZnO複合酸化物の検討

CuO担持酸化スズ材料の高感度化のための

ベース材料の候補として、SnO₂-In₂O₃を見いだしたが、安定性の面で不十分なことがわかった。そこで、SnO₂-ZnO系について組成比の検討を行う。

4. 研究成果

(1) SnO₂-In₂O₃を用いた高感度センサ

SnO₂-In₂O₃、SnO₂-ZnO、SnO₂-TiO₂の3種類について、組成および焼成温度を検討した。XRD測定より、Snと混合金属原子との比が8:2から6:4の範囲で約3-5nmの約1/4のSnO₂晶子サイズへと減少したものを調製できた(図1)。

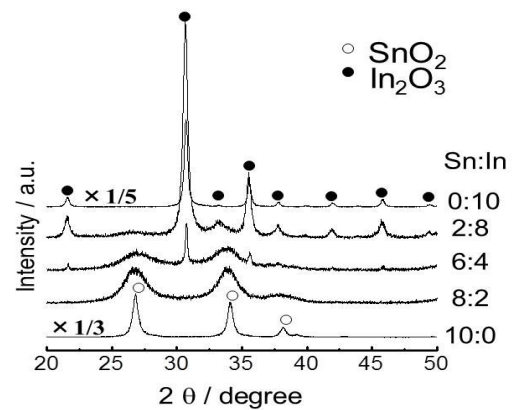


図1 XRD測定結果

SnO₂-In₂O₃については、測定前の還元条件を100にすることで、1000 ppm COに対し測定温度135で感度約338という従来の数百倍の感度を得ることに成功した(図2)。

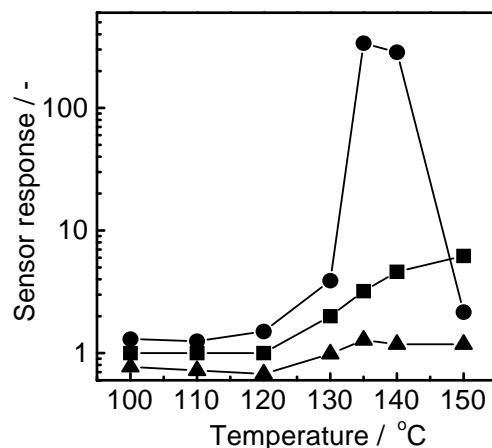


図2 センサ感度の温度依存性

(●) CuO/Sn-In (8/2) (■) CuO/Sn-In (6/4)
(▲) Sn-In (8/2)

特に高い感度を示したCuO/Sn-In(8/2)のCOへの切り替えを10分間隔で行った応答曲線およびCO濃度依存性を図3に示す。応答は、完全に安定しないものの繰り返し同程度の感度を示した(図中の感度は2回の平均)。CO濃度が200-800 ppmの範囲で直線的に感度

は増加し、1000 ppm では飽和に近づいた。この感度を低濃度側へ外挿すると 10 ppm 付近までの CO 濃度検知が可能であり、還元雰囲気中 CO センサ材料として有望だと思われる。CuO/Sn-In(8/2) で高い感度が得られた理由については、現在、検討中であるが、SnO₂-In₂O₃ の複合化に伴う CuO の高分散化による反応場の増加によるものであると考えている。

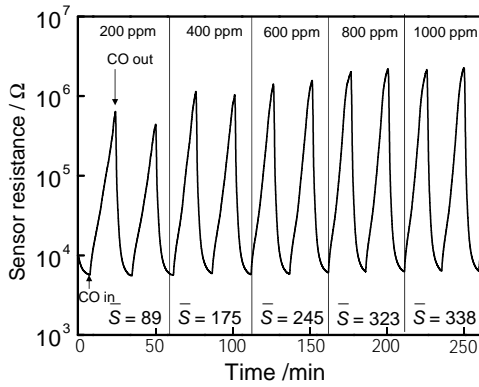


図 3 CuO/Sn-In(8/2) センサの繰り返し測定

(2) 還元雰囲気 CO 応答メカニズム

申請者が見いだした手法である TPR と抵抗測定を組み合わせる測定を行った。その結果、センサ応答メカニズムとして湿潤水素中で SnO₂ 格子酸素の還元が抑制された状態に CO を導入することで SnO₂ 格子酸素の還元が進行し、抵抗が増加する酸素雰囲気とは異なる応答メカニズムを提案することができた(図 4)。

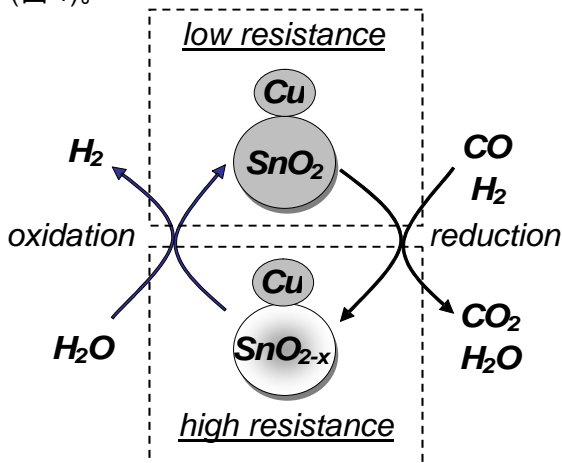


図 4 CuO/SnO₂ センサの還元雰囲気でのセンサ応答モデル

また、複合材料で Cu に由来する還元温度が低下するとともに SnO₂ 由来の新たな還元ピークの増加が認められることから SnO₂ の微粒子状態に CuO が高分散担持されたことによる反応場の増加が感度発現に重要であることがわかった。またインピーダンス測定に

よる界面抵抗の検討から、センサ素子の粒子同士の界面ではなく、センサ素子内部の抵抗全体が変化して応答していることを見いだした。

(3) 貴金属担持による室温応答センサ

高感度化および応答性の改善のために Cu 以外の貴金属の効果について検討した。その結果、Rh、Pt、Pd を 1wt% 担持した SnO₂ が室温付近で還元雰囲気中の微量 CO に応答および良好な応答性を示すことを新たに見いだした(表 1)。

表 1 40 での貴金属担持 SnO₂ による還元雰囲気中 1000 ppm CO センサ応答結果

Sample	Sensor response (R _{base} /R _{CO})	Base resistance / Ω
SnO ₂	1.1	81
Pt(1wt%)/SnO ₂	5.7	906
Au(1wt%)/SnO ₂	1.1	86
Ag(1wt%)/SnO ₂	1.0	132
Pd(1wt%)/SnO ₂	2.1	390
Ru(1wt%)/SnO ₂	1.1	1360
Rh(1wt%)/SnO ₂	15.8	865

最も高い感度を示した Rh について CO 濃度を 40 で変化させたときの測定結果を図 5 に示す。これより、10 ppm CO に対しても感度 4.7 を有するとともに濃度の増加とともに飽和する傾向を示すものの CO 感度が増大し、水素中微量 CO モニタリング用センサの可能性を有することがわかった。

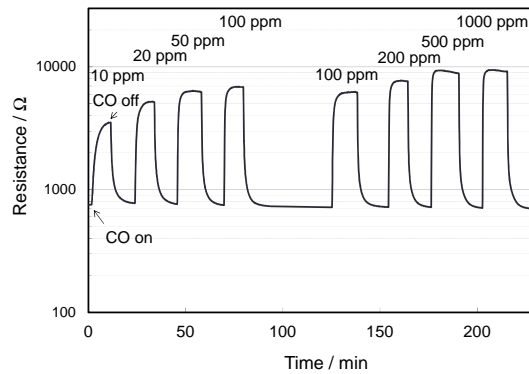


図 5 Rh(1wt%)/SnO₂ センサの CO 応答曲線

(4) Sn-Zn 酸化物を用いた新規形状制御材料

複合酸化物の検討の際に SnO₂-ZnO については、Sn と Zn の組成が近い時に焼成前の前駆体の状態から SnZn(OH)₆ の結晶構造が確認できた。そこで Sn と Zn の比率を 1:1 の時に得られた前駆体の SEM による観察を行ったところ、一辺が 0.3-1 μm 程度の立方体の形態の粒子が集合していることがわかった(図 6)。

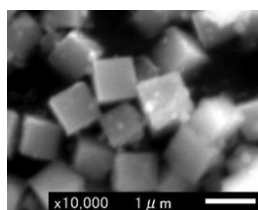


図6 Sn-Zn 前駆体試料(濃度 0.3mol/L)

さらに、前駆体調製の出発濃度、熟成時間、熟成温度を変化させて検討を行った。その結果、熟成過程が立方体形成に重要な過程であることがわかった。得られた立方体状の前駆体を 200°C~900°C で焼成したところ、立方体の形状がどの焼成温度でも維持されていることから、今後センサ動作温度が高温になっても焼結が進まず高感度を保持し続けるセンサ材料としての可能性が期待される。

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 4 件)

H. Yamaura, H. Yahiro, Room temperature CO sensing in H₂ atmosphere using noble metal-loaded tin oxide, *Chemical Sensors*, 29(A) (2013) 52-54, 査読無

<http://chemsens.electrochem.jp>

H. Yamaura, S. Hirao, Y. Iwasaki, H. Yahiro, CO sensing property of copper oxide-loaded tin dioxide system in a reducing atmosphere, *Chemical Sensors*, 27(B) (2011) 19-21, 査読無

<http://chemsens.electrochem.jp>

H. Yamaura, T. Akamatsu, Y. Abe, S. Yamaguchi, H. Yahiro, Effect of pretreatment on carbon oxidation activity over copper ion-exchanged zeolite catalysts, *Research on Chemical Intermediates*, 37 (2011) 1157-1164, 査読有

DOI: 10.1007/s11164-011-0381-0

H. Yamaura, Y. Iwasaki, S. Hirao, H. Yahiro, CuO/SnO₂-In₂O₃ sensor for monitoring CO concentration in a reducing atmosphere, *Sensors and Actuators B*, 153 (2011) 465-467, 査読有

DOI: 10.1016/j.snb.2010.10.044

[学会発表](計 10 件)

H. Yamaura, Cyanosilylation of benzaldehyde using Zn-Sn oxide catalyst with cubic shape particles, The 6th Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco- Materials, 2013 年 12 月

4 日, 松山

H. Yamaura, Preparation and Catalytic Property of Zn-Sn Oxide with Cubic Shape Particles, APCAT-6, 2013 年 10 月 14 日, 台湾(台北)

山浦弘之, 高温前処理を行った Cu イオン交換ゼオライト上での PM 燃焼反応の評価, 第 112 回触媒討論会, 2013 年 9 月 19 日, 秋田

H. Yamaura, Electrical conductivity of Ni/SDC electrocatalyst film fabricated by electrophoretic deposition, ISHHC16, 2013 年 8 月 6 日, 札幌

山浦弘之, 貴金属担持酸化スズの室温付近における水素雰囲気中微量 CO 検知, 2012 日本化学会西日本大会, 2013 年 3 月 29 日, 仙台

山浦弘之, 共沈法による Sn-Zn 系複合酸化物の調製および評価, 2012 日本化学会西日本大会, 2012 年 11 月 11 日, 佐賀

H. Yamaura, Study on Perovskite-type Oxide Cathodes for Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells, Interantional Symposium on Rare Earths in 2012, 2012 年 11 月 8 日, 沖縄

山浦弘之, 高温前処理を行った Cu イオン交換ゼオライト上での PM 燃焼反応の評価, 第 108 回触媒討論会, 2011 年 9 月 20 日, 北見

H. Yamaura, Investigation on reduction behavior of CuO-loaded SnO₂ by simultaneous measurements of TPR and electric resistance, XV.ISHHC, 2011 年 9 月 13 日, ドイツ(ベルリン)

山浦弘之, 銅担持酸化スズ系材料の還元雰囲気での CO 検知挙動, 第 52 回化学センサ研究発表会, 2011 年 9 月 9 日, 新潟

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.ehime-u.ac.jp/~achem/solid/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山浦弘之 (YAMAURA, Hiroyuki)

愛媛大学・大学院理工学研究科・講師

研究者番号: 40314968

(2)研究分担者

(3)連携研究者