

高性能環境触媒を用いた一酸化炭素ガスの迅速検知ならびに安全浄化

大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 教授 今中信人

1. 緒言

鉄鋼業において大量に発生する一酸化炭素 (CO) は一旦漏洩すれば無色・無臭であり、かつ、毒性が極めて高く、漏洩した際の安全性確保が難しいのが現状である。我々には感知することが不可能な CO の発生を検知し、その発生場所を特定でき、かつ、その場所において即座に CO を浄化可能な『触媒』が強く要望されている。場所の特定のためには『センサ』が必要であり、触媒とセンサを組み合わせた素子が実現すれば、製鉄所等の大型施設において、不測の事態により極めて CO 濃度が高くなったような場合にも即座に避難誘導させ、瞬時に浄化、安全性を確保することにも大いに役立つ。

特に製鉄所内では大量発生を伴うため発生部位の特定が極めて重要であり、複数の小型・メンテナンスフリー型のセンサを各部位に設置し、その濃度の濃淡から発生部位を特定することにより、濃度の低い方位への避難誘導に繋げることができる。本研究では、種々のガス検知方式の中でも、メンテナンスフリーが実現でき、かつ小型化が容易で安価な方式として接触燃焼式センサ¹⁾³⁾に着目した。しかし、従来の接触燃焼式センサに用いられている Pt/Al₂O₃ や Pd/Al₂O₃ 触媒は、CO を完全燃焼するために数百度の高温が必要であり、このような高温条件下においては CO だけでなく揮発性有機ガスなどの他のガスも燃焼するため、高選択的な CO ガス検知は困難である。従って、CO のみを精度良く、かつ高感度に検知するためには、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有効であると考えられる。

これまでに我々は、セリウム-ジルコニウム-亜鉛複合酸化物 (CeO₂-ZrO₂-ZnO) に、活性種として Pt を担持した触媒が、低温で揮発性有機ガスを完全酸化でき、かつ耐久性に優れることを見出している⁴⁾。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、CeO₂-ZrO₂-ZnO に Pt を担持した触媒を創成し、これを用いたセンサの CO ガス検出特性を調べた。さらに、CO 発生時には迅速な検知が求められることから、迅速な応答を示す CO ガスセンサの開発を目指し、熱伝導性に優れる人工ダイヤモンドを触媒と組み合わせたセンサを作製した。また、高価で希少な貴金属使用量削減のため、CeO₂-ZrO₂-ZnO に組み合わせる活性種として、Pt の代わりに導電性酸化物である Sm₂CuO₄⁵⁾ を選択し、これを CO 酸化触媒として用いた接触燃焼式センサの作製およびセンサ特性評価を行った。

2. 実験方法

2-1. $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ の合成

$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を化学量論比で混合し、ポリビニルピロリドン (PVP) を金属カチオンの総量に対してモル比で 31.5 倍当量 (43.7 g) 加えて溶解させ、 80°C 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 で溶媒を留去した。得られた試料をマントルヒーターにより 350°C で仮焼した後、大気中 500°C で 1 時間焼成することで $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ を得た。

2-2. 10wt%Pt / $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ の合成

2-1 で合成した $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ に、Pt の担持率が 10wt% になるように Pt-PVP コロイドエタノール溶液 (Pt: 4.0wt%) を加え、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、大気中 400°C で 4 時間焼成することで 10wt%Pt / $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ を得た。

2-3. Sm_2CuO_4 の合成

化学量論量の Sm_2O_3 および CuO を混合後、ペレット状に加圧成型し、空気流通下 1000°C で 5 時間焼成した。

2-4. 接触燃焼式 CO ガスセンサ素子の作製と評価

市販接触燃焼式センサの Pt コイルに、エチレングリコールを用いてスラリー状にした触媒を塗布し、溶媒を加熱除去することで素子とした (図 1)。また、熱伝導性に優れた人工ダイヤモンドを触媒と混合し、同様に塗布したセンサ素子も作製した。得られた素子を用いて図 2 のように測定装置を組み、CO ガスの検出特性を評価した。

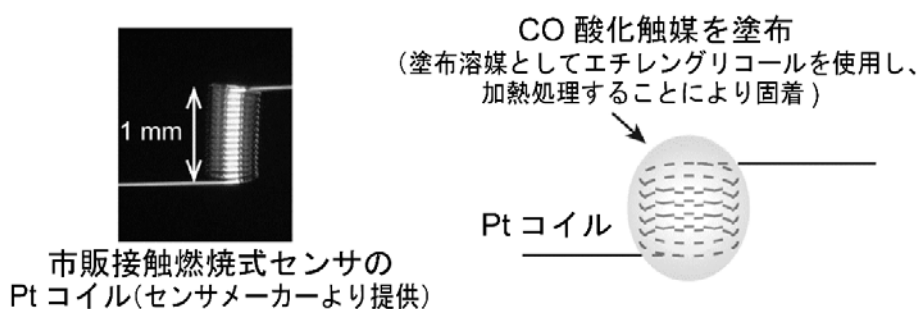


図 1 使用 Pt コイルとセンサ素子模式図

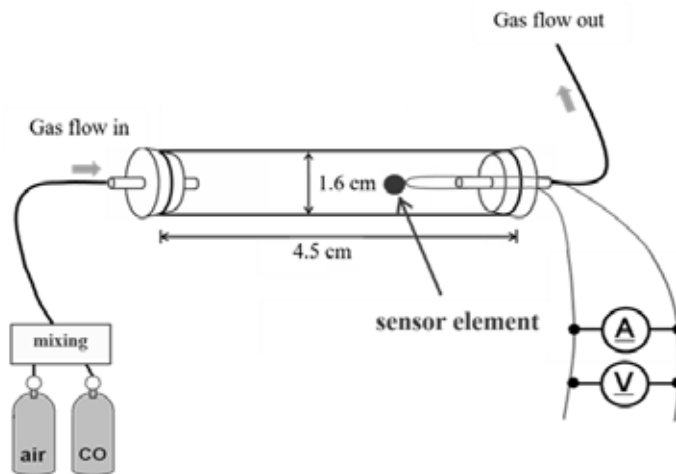


図 2 測定装置の模式図

3. 結果と考察

3-1. Pt 担持触媒を用いた接触燃焼式 CO ガスセンサ

図 3 に、合成した 10wt%Pt / $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ の粉末 X 線回折測定結果を示す。Pt 金属および立方晶蛍石型構造に帰属されるピークのみが確認された。また、蛍光 X 線分析の結果、Pt, Ce, Zr, Zn の比は仕込み組成通りであった。さらに、Pt 金属および、 $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ 複合酸化物いずれのピーク半値幅も広いことから、これらの粒径は小さいことがわかった。

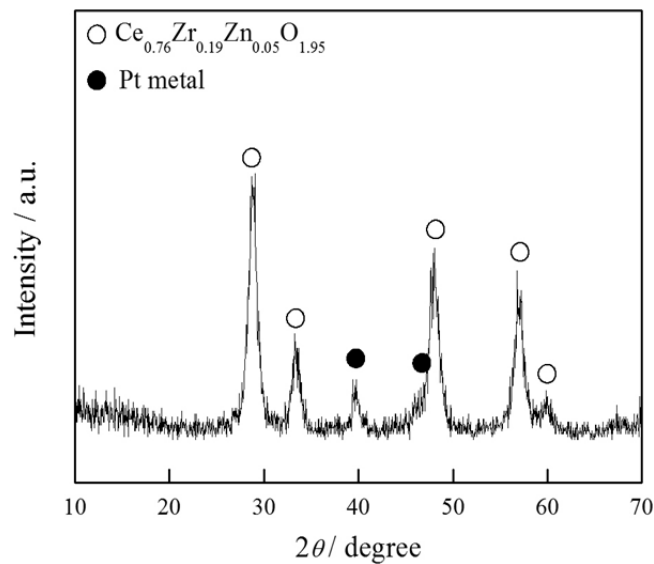


図 3 10wt%Pt / $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ の粉末 X 線回折測定結果

図 4 に、合成した 10wt%Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95} の 1% CO (空気希釈) に対する燃焼活性を示す。なお、燃焼活性測定は、同様の CO 燃焼触媒分野で一般的に用いられる条件 (固定床流通装置を用い、空間速度 20,000 mL·h⁻¹·g⁻¹) とした。本触媒は 0°C でも約 60%の CO を酸化可能であり、温度の上昇とともに燃焼活性は増大し、50°C において CO を完全燃焼できることが明らかとなった。このことから、本触媒を用いることで 50°C 以上において CO を精度よく検知できる接触燃焼式センサを作製できると期待される。そこで、センサ測定温度を種々変化させた際の 500ppm CO に対するセンサ感度 ($(R_{\text{gas}}-R_{\text{air}})/R_{\text{air}}$ と定義) を調べた。

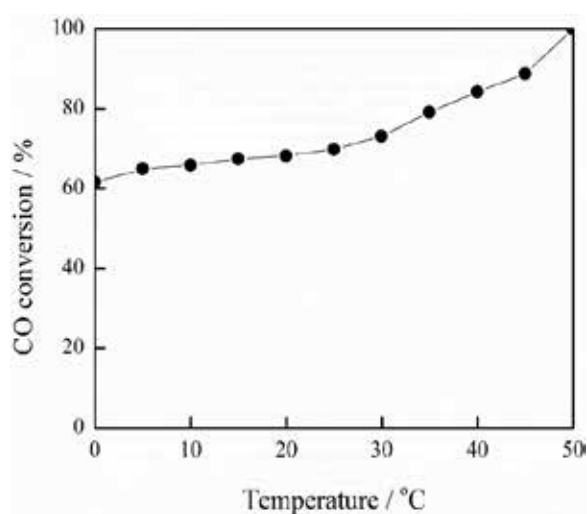


図 4 10wt%Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95} の 1% CO に対する燃焼活性

図 5 にセンサ感度と測定温度との関係を示す。10wt%Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95} を用いたセンサでは、100°C 以上において CO に対してセンサ応答を示し、温度の上昇とともにセンサ感度が向上することが判明した。一方、130°C 以上ではセンサ感度が減少した。1% CO に対する燃焼活性測定の結果から 50°C 以上の温度で CO を検知できると考えられたが、50~90°C の範囲ではセンサ応答を示さなかった。これは、コイル長 1 mm の Pt コイルに塗布できる触媒量が少なく、十分な量の CO を燃焼することができなかったことから Pt コイルの温度上昇が起こらなかったためと考えられる。100~130°C の範囲では、温度上昇とともに触媒活性が向上し、微量の触媒量であっても Pt コイルの温度上昇に十分な CO 燃焼が達成できることがわかった。一方、130°C 以上での感度の減少については、130°C 以上では Pt コイルの抵抗値が大きく、CO 燃焼に伴う Pt コイルの温度上昇が相対的に小さくなるためと考えられる。以上のことから、10wt% Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95} を用いたセンサ (Pt 線径 30 μm、コイル長 1 mm) の最適作動温度は 130°C であることが判明した。

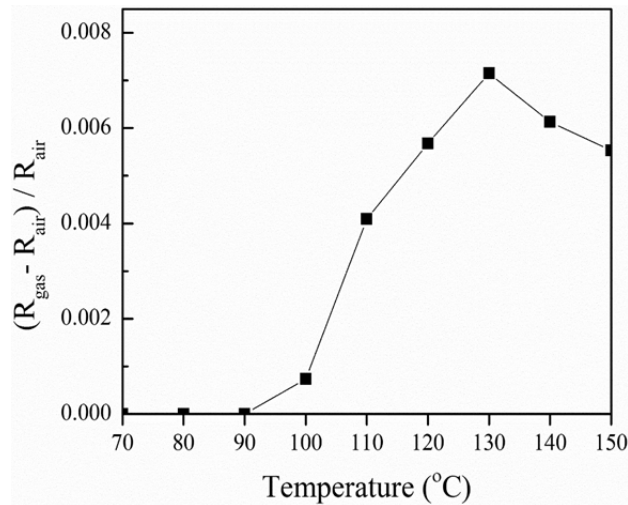


図5 センサ感度と測定温度の関係

図6に、10wt%Pt / $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ を用いたセンサの130°Cにおける応答曲線を示す。0~500ppmのCOガスに対して、濃度の増減とともにセンサ感度も増減し、濃度増加時と濃度減少時のセンサ感度が同程度であったことから、CO濃度を定量的に検知できることがわかった。しかしながら、図より明らかなように、センサ出力値には大きなノイズが含まれていることに加え、応答時間(センサ出力の総変化量の90%変化するのに要する時間として定義)は2~3分と遅いものであった。これは、触媒によるCO燃焼の際の燃焼熱が少ないことに加え、触媒の熱伝導が低い(比熱が大きい)ため、Ptコイルの温度変化が小さく、また定常状態になるまでに時間を要するためと考えられる。

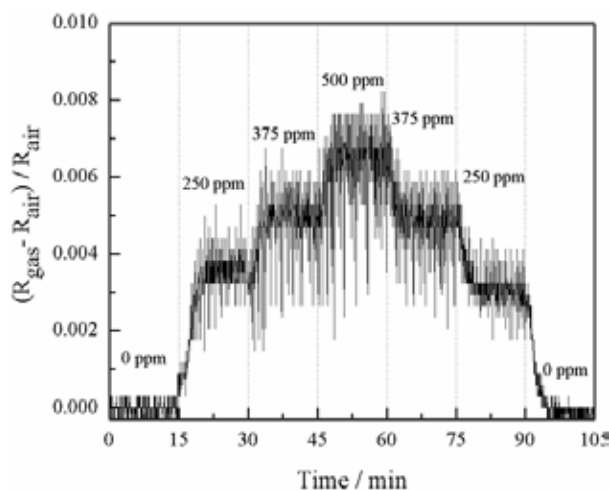


図6 10wt%Pt / $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ を用いたセンサの130°Cにおける応答曲線

3-2. 熱伝導性材料と触媒を組み合わせた CO ガスセンサ

触媒のみを白金コイルに塗布した場合は、センサ出力に大きいノイズがあり、かつ応答が遅いことから、熱伝導性に優れる人工ダイヤモンドを触媒と混合させることで触媒層の比熱を小さくし、センサ出力の安定化と応答速度の向上を試みた。人工ダイヤモンドの添加効果を確認するため、異なる粒径の人工ダイヤモンドを用いた。本研究では市販品として入手が容易な 5~10 μm 、10~20 μm 、30~40 μm 、40~60 μm の 4 種類のダイヤモンドを用いた。表 1 に異なる粒径の人工ダイヤモンドを、重量比 1 : 1 で 10wt%Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95} と混合した粉末の比熱測定結果を示す。人工ダイヤモンドを混合していない 10wt%Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95} のみの場合、比熱は 82 J·mol⁻¹·K⁻¹ であったのに対し、人工ダイヤモンドを添加した混合粉末では、いずれの試料においても比熱は小さくなり、かつ、粒径の増大とともにその値は小さくなることがわかった。これは、多結晶人工ダイヤモンドでは、熱伝導性は粒子サイズに依存し、粒径の増大とともに粒界が少なくなった結果、粒界にトラップされる熱エネルギーが減少し、熱エネルギーが効率よく伝搬されたためと考えられる。比熱が低下し、熱伝導性が向上したことによる触媒活性への影響を調べるため、各試料の CO 燃焼活性を測定した (図 7)。添加した人工ダイヤモンドの粒径に関係なく、CO 燃焼活性に大きな差は認められず、さらに CO 完全燃焼温度はいずれの試料においても 50°C であった。以上のことから、人工ダイヤモンドを 10wt%Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95} に混合することで、触媒活性は変わらず、比熱のみを小さくすることが可能であることが判明した。

表 1 重量比 1 : 1 で人工ダイヤモンドと 10wt%Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95} を混合した粉末の比熱

人工ダイヤモンドの粒径 (μm)	比熱 (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
(10wt%Pt / Ce _{0.76} Zr _{0.19} Zn _{0.05} O _{1.95} のみ)	82
5~10 μm	77
10~20 μm	73
30~40 μm	55
40~60 μm	48

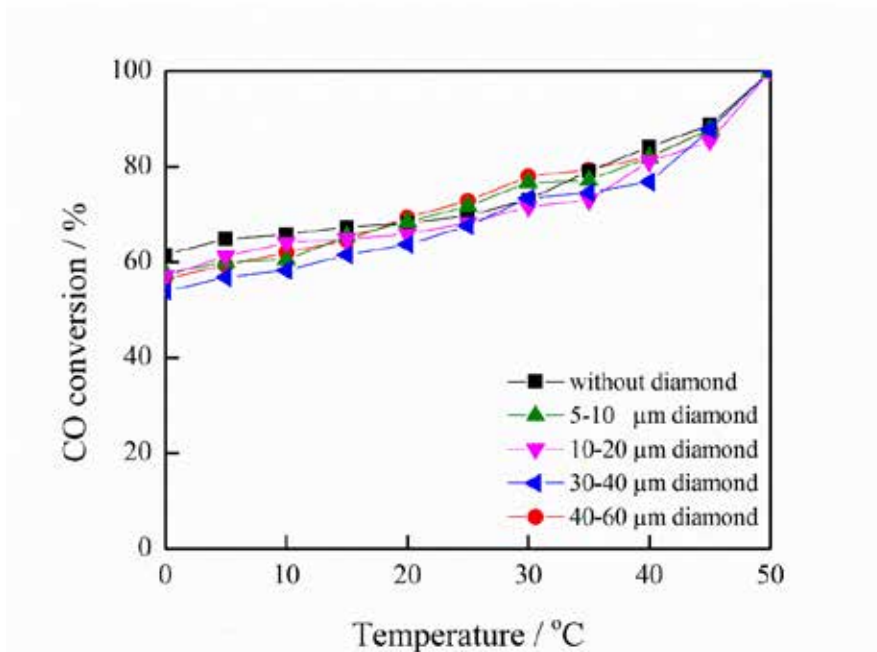


図7 重量比 1:1 で異なる粒径の人工ダイヤモンドと 10wt%Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95} を混合した粉末の CO 燃焼活性

図 8 に、重量比 1 : 1 で異なる粒径の人工ダイヤモンドと 10wt%Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95} を混合した試料を用いたセンサの各温度における 500ppm CO に対するセンサ感度を示す。人工ダイヤモンドを添加していない触媒のみを用いたセンサでは、既報のとおり、100°C以上でセンサ感度を示したが、5~10 μm または 10~20 μm の人工ダイヤモンドを混合した試料を用いると 90°C以上で、30~40 μm または 40~60 μm の人工ダイヤモンドを混合した試料を用いると 80°C以上でセンサ感度を示すことが明らかとなった。また、各温度におけるセンサ感度は、人工ダイヤモンドの粒径に依存し、粒径の大きな人工ダイヤモンドを用いることでより大きなセンサ感度が得られることがわかった。なお、いずれの粒径の人工ダイヤモンドを混合しても最大のセンサ感度を示す温度は、10wt%Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95} のみを用いたセンサと同様、130°Cであった。このことは、上述の比熱測定および CO 燃焼活性測定結果から明らかのように、人工ダイヤモンドの添加により、触媒活性は変わらないため、最大感度を示す温度は同一であり、比熱が小さくなることで熱伝導が向上し、低温でのセンサ感度の出現および感度の向上が見られたためと考えられる。

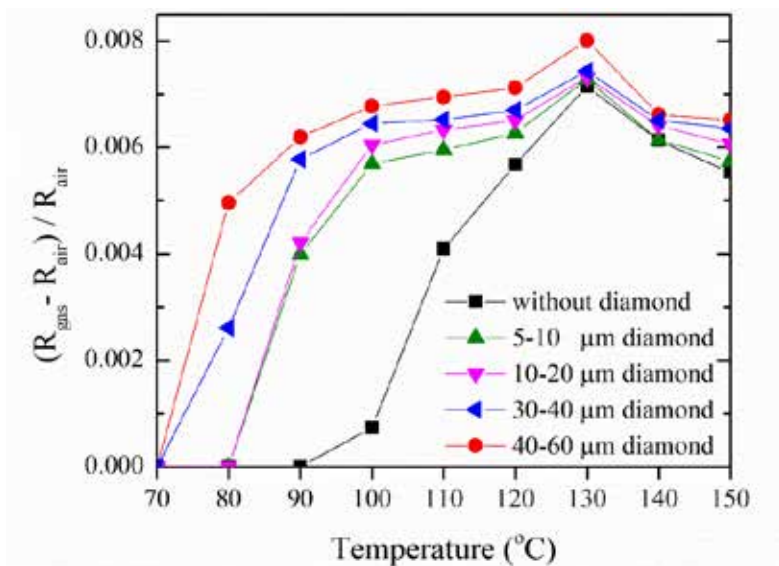


図8 重量比 1:1 で異なる粒径の人工ダイヤモンドと 10wt%Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95} を混合した粉末を用いたセンサのセンサ感度と測定温度の関係

表2に触媒と40~60 μmの人工ダイヤモンドとの混合比を種々変化させた際のセンサ特性を示す。重量比1:1で混合した試料が最も応答速度が速く、かつセンサ感度も高いことから、今回検討した試料の中では、40~60 μmの人工ダイヤモンドと10wt%Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95}を重量比1:1で混合した試料を用いたセンサが、最も優れたCO検出特性を示すことが明らかとなった。図9に最も優れたCO検出特性を示した40~60 μmの人工ダイヤモンドと10wt%Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95}を重量比1:1で混合した試料を用いたセンサの130°Cにおける応答曲線を示す。人工ダイヤモンドを混合せず10wt%Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95}のみを用いたセンサ(図6)と比較すると、センサ出力に対するノイズが大幅に低減されており、より信頼性のあるCO検知ができていることがわかる。これは、上述のとおり、人工ダイヤモンドを混合することで、触媒材料の比熱が小さくなった結果、CO燃焼に伴う燃焼熱が効率よくPtサイトに伝搬されたためである。

表2 10wt%Pt / Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95}と40~60 μmの人工ダイヤモンドとの混合比を変化させた際のセンサ特性

触媒：人工ダイヤモンド (重量比)	90% 応答時間 (秒)	500ppm CO に対するセンサ感度 ($((R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}) / R_{\text{air}})$)
1 : 0	103	0.007046
1 : 1	76	0.008320
1 : 5	100	0.007947
5 : 1	98	0.007752

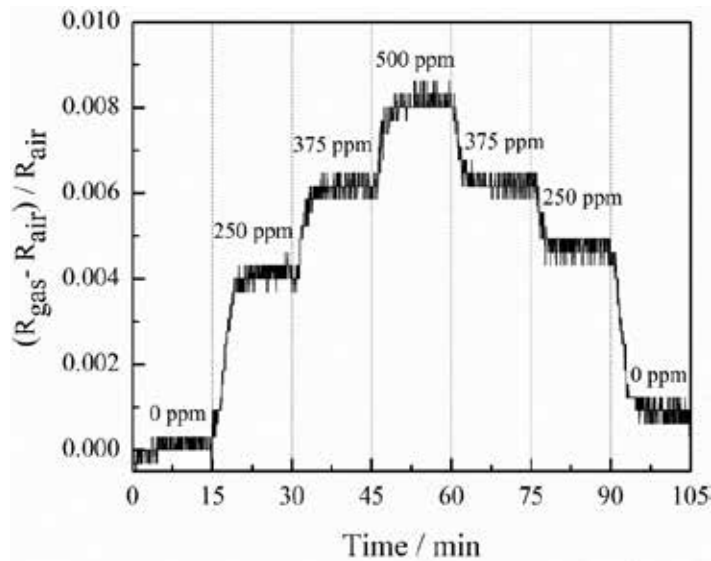


図9 40～60 μm の人工ダイヤモンドと 10wt%Pt / $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ を重量比 1 : 1 で混合した試料を用いたセンサの 130°Cにおける応答曲線

3-3. 貴金属使用量を削減した CO ガスセンサ

白金の低減化を踏まえ、白金の代替材料として導電性酸化物である Sm_2CuO_4 を $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ と混合したセンサを作製し、作動温度 220°C として、CO 検出特性を調べた。図 10 に、 Sm_2CuO_4 と $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ の混合比を変化させた各センサの CO に対する応答曲線を、 Sm_2CuO_4 を単独で用いた場合の結果と併せて示す。図 10 より、いずれのセンサも CO 存在下において抵抗値が増大し、CO を測定系から取り去ると抵抗値が元の値に戻ることが分かった。また、図 10 より求めた各センサの 500ppm の CO に対するセンサ出力値を表 3 に示す。表 3 より、 Sm_2CuO_4 の重量比が増大するに従い 500ppm の CO に対するセンサ出力値が増大し、 Sm_2CuO_4 と $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ の混合比が 2 : 1 の場合に最大となった。これは、CO 酸化反応に対して触媒活性を示す Sm_2CuO_4 が増加することで混合物の CO 酸化活性が向上したためと考えられる。しかしながら、さらに Sm_2CuO_4 の重量比が増大すると 500ppm の CO に対するセンサ出力値が減少した。これは、混合物中の $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ が少なすぎて $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ の助触媒効果が十分に現れなかったためと考えられる。以上の結果より、 Sm_2CuO_4 と $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ の混合比は 2 : 1 が最適であると考えられる。

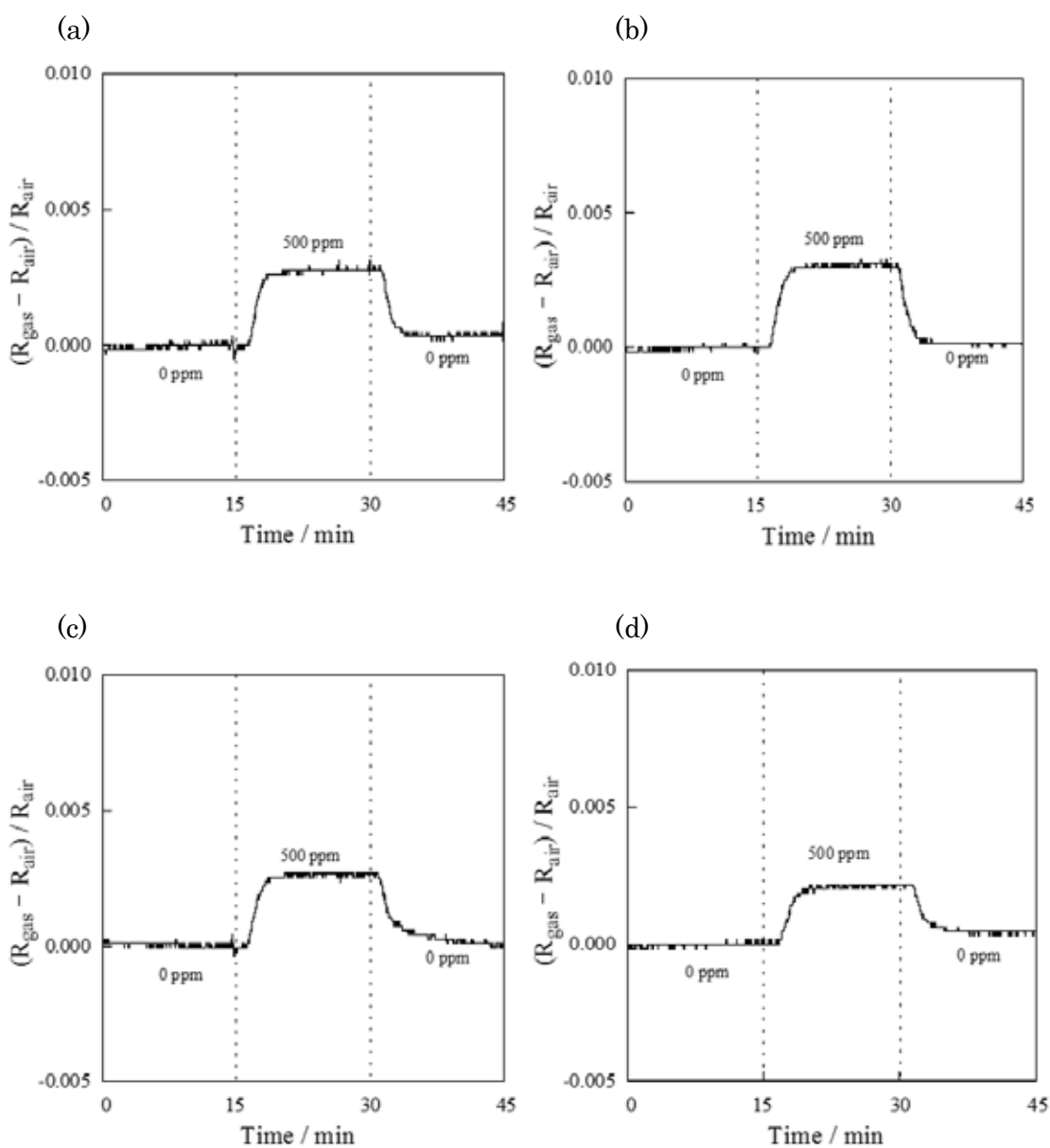


図 10 作製した各 CO センサの応答曲線 (Sm_2CuO_4 と $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ の重量比 (a) 1 : 1、(b) 2 : 1、(c) 4 : 1、(d) Sm_2CuO_4 のみ)

表 3 作製した各 CO センサの 500ppm の CO に対するセンサ出力値

Sm_2CuO_4 :	1 : 1	2 : 1	4 : 1	Sm_2CuO_4 のみ
$\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$				
センサ出力値	0.00204	0.00306	0.00266	0.00248

Sm_2CuO_4 と $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ を 2 : 1 で混合したセンサの抵抗値変化を、温度に対してプロットした (図 11)。70°C~220°C の範囲においては温度上昇とともに抵抗値変化が増大したが、温度を 220°C から 320°C に上昇させても抵抗値変化の増大は見られなかった。この結果より、センサ測定条件においては 220°C において CO が完全燃焼すると考えられる。

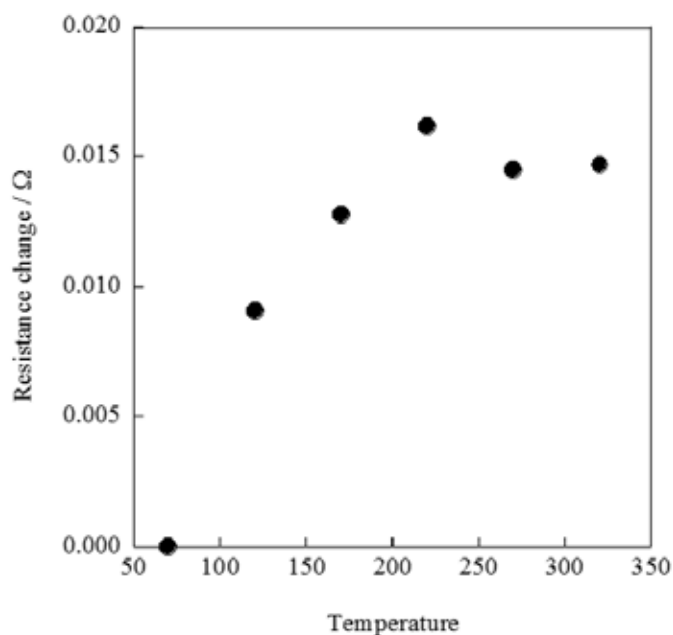


図 11 Sm_2CuO_4 と $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ を 2 : 1 で混合したセンサの 500ppm CO に対する抵抗値変化の温度依存性

そこで、本センサの作動温度を 220°C とし、CO 検出特性を調べた。結果を図 12 に示す。図 12(a)より、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戻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、本センサについて、図 12(b)においてセンサ出力値と 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。なお、本センサの 50%応答時間は約 40 秒、90% 応答時間は約 85 秒であり、迅速な応答が可能であることがわかった。

また、同センサについて 0.6vol%水蒸気共存下における CO 検出特性を調べた。その結果を図 13 に示す。図 13(a)より、0.6vol%水蒸気共存下においては大きなノイズが観測されたものの、CO 濃度の切り替えと共にセンサ出力値が変化し、同一濃度の CO に対して比較的安定な応答を示すことがわかった。また図 13(b)より、センサ出力値と CO ガス濃度は直線的な 1 : 1 の関係を示すことが明らかとなった。

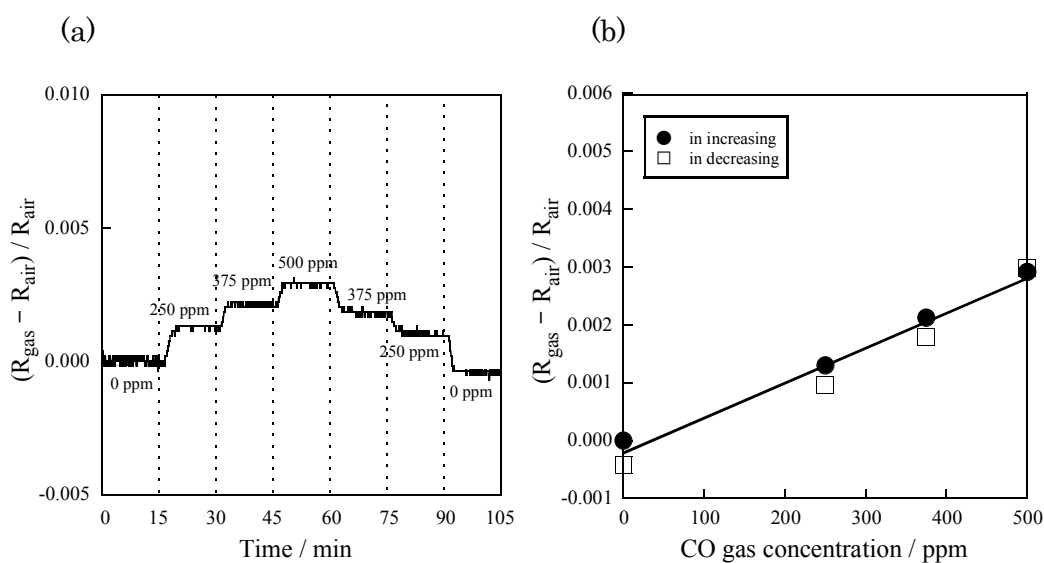


図 12 Sm_2CuO_4 と $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ を 2 : 1 で混合したセンサの(a)応答曲線、
(b)センサ出力値の CO 濃度依存性

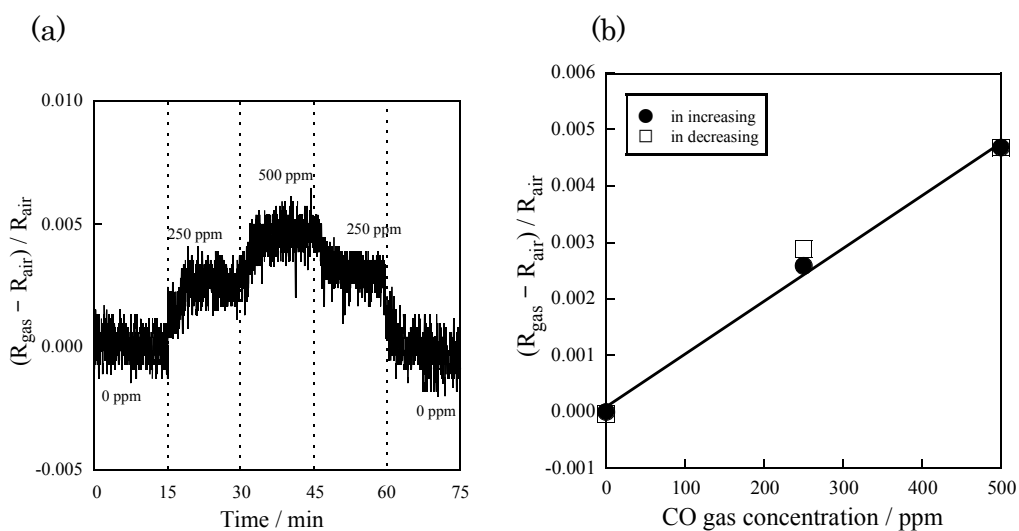


図 13 Sm_2CuO_4 と $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ を 2 : 1 で混合したセンサの 0.6vol%水蒸気
共存下における(a) 応答曲線、(b) センサ出力値の CO 濃度依存性

4. 結論

本研究では、鉄鋼業において発生する一酸化炭素を迅速に検知できるセンサの開発を目指した。低温で CO を完全酸化可能な 10wt%Pt / $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ を用いた接触燃焼式 CO ガスセンサを作製し、その CO ガス検出特性を評価したところ、130°Cで CO 濃度を定量的に検知できることがわかった。さらに、センサ出力の安定化および

応答速度の向上のため、熱伝導性に優れる人工ダイヤモンドを触媒と混合したセンサを作製した。その結果、40～60 μm の人工ダイヤモンドと10wt%Pt / $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ を重量比1:1で混合した試料を用いたセンサにおいて、ノイズが大幅に低減され、かつ迅速に応答することも明らかになった。

また、高価で希少な貴金属の使用量を削減するため、Ptの代わりに Sm_2CuO_4 を $\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ と混合した接触燃焼式COガスセンサを作製した。その結果、220 $^{\circ}\text{C}$ でCO濃度を定量的に検知できることがわかった。

謝辞

本研究は、公益財団法人JFE21世紀財団の助成を受けて行われた。ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) T. Ozawa, Y. Ishiguro, K. Toyoda, M. Nishimura, T. Sasahara, and T. Doi, *Sens. Actuators B*, 108, 473 (2005).
- 2) M. Sakaguchi, A. Ishikawa, and I. Hoshihara, *J. Combust. Soc. Jpn.*, 51, 129 (2009).
- 3) M. Ghasdi and H. Alamdari, *Sens. Actuators B*, 148, 478 (2010).
- 4) M.Y. Kim, T. Kamata, T. Masui, and N. Imanaka, *Catalysts*, 3, 646 (2013).
- 5) P. Ganguly and C.N.R. Rao, *Mat. Res. Bull.*, 8, 405 (1973).