

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

センサに用いられている触媒

アイシーラボ 室井 高城

触媒反応を用いたガスセンサはガス漏れの検知や、火災やガス中毒事故を事前に防ぐだけでなく、雰囲気ガスの制御などの製造管理、そして自動車排気ガス三元触媒の酸素濃度の制御や NOx 除去システムの尿素添加量の制御、さらに飲酒運転撲滅のためのアルコールセンサなど多くの分野で極めて重要な役割を果たしている。

1. ガスセンサの原理

接触燃焼式ガスセンサは、Pt/Al₂O₃ 触媒などの酸化触媒に可燃性ガスが接触することによる触媒反応を利用している。燃焼発熱により白金線の抵抗が増加するので、可燃性ガスと接触しない側との間にブリッジ回路を組み電圧をかけておき抵抗の差で電圧の変化を検知する。構造は、白金線のコイルを白金アルミナなどの触媒でカバーしたものとなっている。センサ素子の触媒は常温では反応し難いため絶えず微電流を流し触媒の作動温度に保たれている。(図-1)

半導体式ガスセンサは n-型半導体が用いられている。空気中では半導体の表面は酸素が吸着し自由電子をトラップしているため電子は流れ難いが、たとえば一酸化炭素が来ると半導体表面の吸着酸素と一酸化炭素が反応し表面酸素が少なくなり電子は動

きやすくなり電気抵抗は少なくなり電流が流れるのでガスを検知することができる。

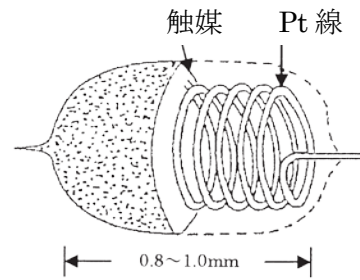


図-1 触媒式ガスセンサ素子例

2. 可燃性ガス検知器

家庭の台所などに設置されている可燃性ガスセンサは極微量のガスが検知できるように熱容量を極力小さくした小型センサが開発されている。センサは例えば、SiO₂基盤上のPtヒーターの上にPd/γ-Al₂O₃触媒層とγ-Al₂O₃補償層から形成され、室温又は200°Cにおいて数~数十秒間低温で可燃性ガスを吸着した後、0.2~0.4秒パルス通電により350~400°Cで可燃性ガスを燃焼させ燃焼時の熱による電気抵抗の変化を検知しブザーで知らせるようになっている。

3. 自動車排ガス触媒の酸素センサ

ガソリンエンジン自動車排ガス処理ではCO, HC, NOx を空燃比の近くで同時に除

去する三元触媒が用いられているが、リーン燃焼になると NO_x が増加するために排ガスの出口側に酸素センサが設置され燃料噴射量の調整が行われている。1976年ボッシュが最初にボルボ車に導入した。その後、GM、フォード、トヨタ、日産で採用された。酸素センサはLAFセンサ(Linear Air Fuel ratio sensor)とも呼ばれ ZrO_2 の酸素イオン電導が利用されている。 O^{2-} イオンが濃度の高い方から低い方に濃度差を減らす方向に移動し起電力発生するので、これが検知される。酸素センサは ZrO_2 の両側面に Pt がコーティングされている。作動温度は約 400°C であるので一般的には酸素センサ内部にヒーターが内蔵された構造になっている。15年又は24万 km の耐久性が求められている。(図-2)¹⁾

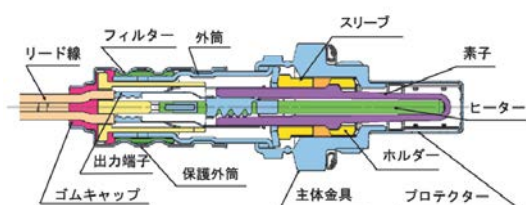


図-2 酸素センサ断面図

出所: セラミックス, 42 (2007) No.10

4. 自動車排ガス触媒の NO_x センサ

バス・トラックなどの大型ディーゼル車の NO_x 処理システムには尿素水を用いたSCRによる排ガス処理装置が開発され搭載されている。SCR触媒には Fe/β ゼオライトが用いられているが、最近では更に低温で活性な Cu/SAPO が用いられるようになっている。SCR触媒への尿素水の注入量は排ガスの NO_x の量によって調整されているが、過剰に注入されると排ガスの NO_x が増加してしまう。NGKは二室による NO_x

センサを開発した。排ガスの NO_2 は ZrO_2 に Au 又は Ni をコーティングした最初の部屋で NO に還元され酸素が除去された後、次の部屋で Rh 触媒により NO は N_2 と O_2 に分解され O_2 センサにより O_2 を検知されることにより NO_x が検知するシステムである。これにより尿素水の注入量が制御されている。(図-3)²⁾

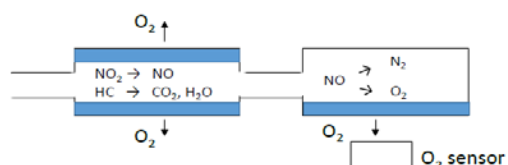


図-3 NO_x センサ

5. アルコールセンサ

飲酒運転撲滅のために運転者の呼気のアルコール濃度の測定装置が開発され用いられている。接触式または半導体式のセンサが用いられている。最近では運転者の呼気を即座にチックしてアルコールが検出されれば駆動しない自動車の開発も進んでいる。2011年から運送事業者は運転者にアルコールセンサの使用も義務化されている。

6. バイオセンサ

臨床や食品分析ではバイオセンサが用いられている。血中の乳酸やお酒の中のエタノール濃度の測定、魚の鮮度測定などに用いられている。

糖尿の検査では血液中のグルコース濃度が測定されているが、グルコースオキシターゼという酵素がグルコースを酸化するとグルコン酸と溶存酸素が還元されて過酸化水素が生成するので酸素の還元電流または過酸化水素の酸化電流を測定することにより

血液中のグルコース濃度が測定されている。

7. 呼気診断センサ

人間の呼気には数 100 種類以上の微量ガスが含まれていて、微量ガス成分を分析すると健康状態やストレスなどを調べることが可能である。また、一部の疾病では呼気に特定の有機化合物が含まれていることが分かっている。肺がんではトルエン、糖尿病ではアセトン、腎臓病ではアンモニアが呼気中に微量含有する。健康な人の呼気には 0.3~0.9ppm のアセトンが含まれているが、糖尿病患者の呼気には健康な人の数倍も高い 1.8ppm ものアセトンが含まれているので 1ppm 以上のアセトンを検知することにより診断が可能である。又肺がんの初期には呼気中に 30ppb 程度の微量のトルエンが検知される。呼気中のこれらの有機化合物を検査することにより容易に疾病の診断が可能である。呼気診断は診断が容易で身体に負担をかけることがない。分析には GC-MS などが用いられるが高価で時間がかかるため、迅速に分析可能なガスセンサが注目されている。韓国の KAIST は *Advanced Functional Materials* 誌に電界紡糸によって製造した SnO₂ ナノファイバ

ーに Pt をコートした触媒を用いた呼気診断センサを発表した。Pt/SnO₂ ファイバーは応答時間が短く通常の SnO₂ ナノファイバーの 5 倍も高いアセトン反応を示す。KAIST はスマートフォンの付属部品としての普及を検討していることが報じられている。³⁾

おわりに

触媒のセンサとしての需要は、今後増加することが予想される。固体触媒を用いたガスセンサだけでなく有機触媒である酵素を用いたバイオセンサの開発の応用も進んでいる。

参考文献

- 1) セラミックス, No.10, 42, 2007
- 2) 特開平 9-113482 NGK
- 3) *Advanced Functional Materials*, May 20, 2014