

Title	Low Temperature Operative Carbon Monoxide Gas Sensors Employing Novel Catalysts Based on Oxides with Rare Earth
Author(s)	細谷, 彩香
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61738
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (細谷 彩香)

論文題名

Low Temperature Operative Carbon Monoxide Gas Sensors Employing Novel Catalysts Based on Oxides with Rare Earth

(希土類複合酸化物系触媒を用いた低温作動型一酸化炭素ガスセンサ)

論文内容の要旨

COは、時に致命的な中毒事故を引き起こす非常に危険なガスである。COは燃料などの不完全燃焼時に発生するため、工場や自動車などの燃焼機関だけでなく室内環境においても発生する危険性がある。室内におけるCO発生時に、換気不足が原因となるCO中毒事故が後を絶たず、その対策として小型のセンサを設置することが有効であると考えられる。中でも、小型で安価な接触燃焼式センサが有用であると考えられるが、従来のは作動に数百度の高温が必要であった。そこで本論文では、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をめざした。

まず第一章では、筆者の所属する研究室でこれまでに開発された、VOCを低温で完全酸化する10wt%Pt/Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}および10wt%Pt/Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95}に着目し、これがCOも低温において酸化可能なのではないかと考え、センサ材料としての応用を試みた。その結果、Ptコイルに10wt%Pt/Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}または10wt%Pt/Ce_{0.76}Zr_{0.19}Zn_{0.05}O_{1.95}触媒を塗布した接触燃焼式COガスセンサは、いずれも70℃において、COガス濃度に対して連続的、可逆的かつ直線的な応答を示すことが明らかとなった。

CO発生時には迅速な検知が求められることから、第二章では迅速な応答を示すCOガスセンサの開発を目指し、熱伝導性材料を組み合わせたセンサを作製した。熱伝導性材料としては窒化アルミニウムを選択し、これを10wt%Pt/Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}と組み合わせて作製したセンサのCO検出特性を評価した。その結果、90%応答時間は30~100sとなり、AINを用いないセンサの90%応答時間(180~240s)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。また、50%応答時間は20~30sであり、迅速なCOガス検知が可能であることがわかった。さらに、作製したセンサはAINを用いていないセンサと同様、センサ出力値とCOガス濃度の間に直線的な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。また、センサ出力値はAINを用いていないセンサと比較して増大し、より高感度なCO検知が可能であることがわかった。

また、Ptは希少かつ高価な金属であるため、その利用量の削減が世界的に望まれている。そこで第三章では、近年の貴金属フリー材料の開発要求を踏まえ、CeO₂-ZrO₂-SnO₂およびCeO₂-ZrO₂-ZnOにPtの代わりに、PtやPdなどの貴金属と同様COに対する酸化活性を示すことで知られるペロブスカイト型構造を有するLaCoO₃を担持した触媒を合成し、そのCO酸化活性を調べた。その結果、15.9wt%La_{0.87}Co_{1.13}O₃/Ce_{0.67}Zr_{0.18}Sn_{0.25}O_{2.0}は130℃で、17.2wt%La_{0.94}Co_{1.06}O₃/Ce_{0.74}Zr_{0.21}Zn_{0.05}O_{1.95}は150℃においてそれぞれCOを完全酸化することがわかった。このことから、15.9wt%La_{0.87}Co_{1.13}O₃/Ce_{0.67}Zr_{0.18}Sn_{0.25}O_{2.0}をセンサ材料として選択することでより低温におけるCO検知が可能になると考えられる。そこで、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(第二章で得られた知見からAINを用いる)およびそのセンサ特性の評価を行った。その結果、15.9wt%La_{0.87}Co_{1.13}O₃/Ce_{0.67}Zr_{0.18}Sn_{0.25}O_{2.0}を用いたセンサは、130℃においてCOガス濃度に対して連続的、可逆的かつ直線的な応答を示すことが明らかとなった。また、90%応答時間は50~100s、50%応答時間は20~40sであったことから、本センサは迅速にCOを検知可能であることが明らかとなった。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (細 谷 彩 香)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 今中 信人
	副 査	教授 桑畑 進
	副 査	教授 町田 憲一
	副 査	教授 井上 豪
	副 査	教授 宇山 浩
	副 査	教授 古澤 孝弘
	副 査	教授 櫻井 英博
	副 査	教授 林 高史
	副 査	教授 南方 聖司

論文審査の結果の要旨

申請者は、接触燃焼式一酸化炭素ガスセンサの作動温度を低温化するため、申請者の所属する研究室でこれまでに開発されたVOC酸化触媒である $10\text{wt}\% \text{Pt}/\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.0}$ および $10\text{wt}\% \text{Pt}/\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ に着目し、これらの触媒のCO酸化活性を調べるとともにセンサ材料としての適性を検討している。その結果、 $10\text{wt}\% \text{Pt}/\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.0}$ または $10\text{wt}\% \text{Pt}/\text{Ce}_{0.76}\text{Zr}_{0.19}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ 触媒を用いた接触燃焼式COガスセンサは、いずれも 70°C において、COガス濃度に対して連続的、可逆的かつ直線的な応答を示すことを明らかにし、COガスセンサの材料として適していることを見出している。

さらに申請者は、センサ材料として熱伝導性材料である窒化アルミニウムを $10\text{wt}\% \text{Pt}/\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.0}$ と組み合わせることで、応答に要する時間の短縮ならびにより高感度なCO検知を実現している。また、この手法で改良したセンサは、改良前と同様の連続的、可逆的かつ直線的な応答を示すことが確認されており、接触燃焼式センサの改良の手法として熱伝導性材料の導入が有効であることを見出している。

また申請者は、Ptは希少かつ高価な金属であるために利用量の削減が望まれていることを受け、貴金属フリー触媒の開発およびセンサ材料としての応用を検討している。ここで申請者は、前述した触媒の担体である $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2$ および $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ZnO}$ に着目し、この担体に、COに対する酸化活性を示す卑金属酸化物を担持するという方針で触媒を合成し、 $15.9\text{wt}\% \text{La}_{0.87}\text{Co}_{1.13}\text{O}_3 / \text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.18}\text{Sn}_{0.25}\text{O}_{2.0}$ は 130°C で、 $17.2\text{wt}\% \text{La}_{0.94}\text{Co}_{1.06}\text{O}_3 / \text{Ce}_{0.74}\text{Zr}_{0.21}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{1.95}$ は 150°C においてそれぞれCOを完全酸化することを見出している。この結果から申請者は、より低温におけるCO検知を目指して $15.9\text{wt}\% \text{La}_{0.87}\text{Co}_{1.13}\text{O}_3 / \text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.18}\text{Sn}_{0.25}\text{O}_{2.0}$ をCO酸化触媒として選択し、より迅速な応答を目指して窒化アルミニウムを導入した接触燃焼式センサを作製することで、貴金属フリー触媒を用いた場合でも 130°C においてCOガス濃度に対して連続的、可逆的かつ直線的で迅速な応答を示す接触燃焼式COセンサの開発に成功している。

以上のように本論文では、低温においてCOを酸化可能な触媒を合成してセンサ材料として応用することで、低温におけるCO検知を、熱伝導性材料を導入することで迅速かつ高感度なCO検知を実現している。本論文によって見いだされた知見は今後の接触燃焼式ガスセンサの開発において、一つの重要な指標となり得るものであり、ガスセンサ開発の発展に大きく寄与するものであると考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。