ORIGINALS (5)

酸化スズ系ガスセンサにおける
アルコールガスの無害化

山添 昇・武藤 行弘・清山 哲郎

九州大学総合理工学研究科材料開発工学専攻 〒816 福岡県春日市春日公園6丁目1番地

(1984年3月30日 受理)

Tin Oxide Gas Sensor Insensitive to Ethanol Gas

Noboru YAMAZOE, Yukihiro MUTO, and Tetsuro SEIYAMA

Department of Materials Science and Technology, Graduate School
of Engineering Sciences, Kyushu University

6-1 Kasugakoen, Kasuga-shi, Fukuoka, 816

(Received March 30, 1984)

Works of conventional tin oxide gas sensors are often disturbed by a contact with ethanol vapor. In order to remove such a disturbance, it was tried to insensitize the sensor to ethanol by use of oxidation catalysts. Of the twelve different catalysts tested, alumina supported Pt catalyst (Pt(1%)/Al₂O₃) was found to be the most effective for total oxidation of ethanol vapor; ethanol was completely oxidized above ca. 200°C under the experimental conditions. The effects of Pt(1%)/Al₂O₃ catalyst in the actual sensing performance were examined by using three types of sensor elements. As a result, the best data were obtained with the coated element which was prepared by coating the conventional sensor element (base element) with Pt(1%)/Al₂O₃ catalyst. The sensitivity of the base element to ethanol vapor was higher than those to CH₄ and C₃H₈ below 400°C and was still significant at 500°C. The coated element, however, was almost insensitive to ethanol vapor in the temperature range 300~500°C, while it was as sensitive to CH₄ and C₃H₈ as the base element. It was also confirmed that the rate of sensor response was little affected by the catalyst coating.

1. 緒 言

SnO₂ 系ガスセンサは家庭用ガス漏れ警報器などに用いられる代表的な半導体ガスセンサである¹⁾²⁾。空気中に漏出したプロパンやメタンなどの可燃性ガスを高感度で検知することができ、また経済性・長期安定性などにも優れているため広く普及しつつある。このセンサは、可燃性ガスが SnO₂ 表面の吸着酸素あるいは表面酸素と反応することによって素子抵抗が減少する、いわゆる表面制御型センサ³⁾である。そのため、吸着力の強いガスや反応性の高いガスの妨害を受けやすい。一般家庭の場合台所で発生するアルコールガスが高いガス感度をもつために、センサがこれに感応して誤って警報を発するといういわゆる誤動作の原因になりやすく、その様なアルコールによる妨害のないセンサの開発が望まれている。その方法としてシリカゲルなどの吸着剤を用いてエタノールガスを吸着除去する方法や半導体素子を酸化触媒で

コーティングしてエタノールガスを燃焼除去する試みが一部なされているといわれるが、それらの詳細や有用性については全く公表されていない。エタノールは一般に検知対象ガスであるプロパンやメタンに比べ、高い反応性をもつので酸化触媒を用いてエタノールを選択的に酸化除去する方法が有望であると期待される。本研究では各種酸化触媒のエタノール酸化能を調べるとともに、最も活性の高い触媒を用いた SnO₂ 系センサにおけるアルコールガスの妨害の除去能について検討した。

2. 実験方法

2.1 触媒の調製および活性試験

エタノールの接触酸化に用いた 12 種の触媒は次の様にして調製した。単独酸化物の CuO, NiO, MnO₂, Co₃O₄ はそれぞれの硝酸塩水溶液に炭酸アンモニウム水溶液を加えて得られる沈殿物を 100°C で乾燥後、空气中 600°C で 10 時間焼成して得た。以下他の触媒についても特に

ことわらない限り焼成条件は 600°C 、10 時間（空气中）である。 SnO_2 は金属スズに過剰の濃硝酸を加えて生成した β -スズ酸の沈殿をろ過し純水で十分に洗浄したのち、空气中室温で乾燥後焼成して得た⁴⁾。また Cr_2O_3 は市販品（石津製薬）を焼成し用いた。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ はアルミニウムイソプロポキシドを熱水（ $95\sim 98^{\circ}\text{C}$ ）中で加水分解しろ過して 100°C で乾燥後、単独酸化物として用いる場合には上記条件で焼成し、担持触媒の担体に用いる場合には 500°C で 5 時間焼成して得た。

アルミナ担持触媒は、上記の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を担体として含浸法により得た。すなわち Pd および Pt の担持では塩化物水溶液および塩化白金酸水溶液を、また Cu と Cr の場合には硝酸塩水溶液を含浸した。乾燥後前者については水素流通下 300°C 、3 時間還元処理を加えたのち、後者についてはそのまま 600°C 、10 時間焼成し触媒とした。以下担持触媒を Pd(1%)/ Al_2O_3 などと記す。（）内の数字は担持量（重量%）を示す。 SnO_2 への Pd や Pt の添加は、アルミナ担持触媒の場合と同様 SnO_2 に Pd の塩化物水溶液や塩化白金酸水溶液を含浸し、還元し焼成して得た。この場合得られるものは、本質的に担持触媒であるがセンサ材料の慣例に従いここでは $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ (0.5%) などと表わすことにする。

エタノールの接触酸化は常圧固定床流通反応装置を用いて、所定温度の触媒層へ原料として空気希釈した約 1

Fig. 2 Sensor element with a catalyst coating.

%のエタノールを供給して行った。接触時間 (W/F) はすべて $1\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ とした。分析はガスクロで行った。

2.2 センサ素子の作製

センサ素子として用いた塗布焼結素子は Fig. 1 に示す手順で作製した。図中、実線の矢印および枠で示した工程は、Pt 触媒を含まないベース素子の作製法を示す。前節で調製した $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ (0.5%) 粉末にバインダーとしての $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10%) および水を加えて混合しペーストにした。他方アルミナ絶縁管（外径 1.2mm、長さ 10mm）の両端に電極として Pt 線条（ $0.3\text{mm}\phi$ ）を巻き付けた構造の基体を作製した⁵⁾。この基体の上に上記ペーストを塗布（厚さ約 1 mm）成型し、 100°C で乾燥後 600°C 、5 時間焼成して、焼結した。この素子を以後ベース素子と呼ぶ。

アルコールガスの無害化に対する Pt 触媒添加の有効性は添加法が異なる次の 3 つの素子で検討した。Fig. 1 中破線の矢印で各素子の作製工程を示した。

- ・素子 I（共添加素子）：ベース素子に用いる $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ (0.5%) 粉末のかわりに PdCl_2 および H_2PtCl_6 の混合水溶液を SnO_2 に含浸し、 $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ (0.5%) の場合と同じ手順で得た $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ (0.5%)-Pt(1%) 粉末を用い、あとはベース素子と同じ工程で作製した素子である。
- ・素子 II（触媒混合素子）：ベース素子作製手順中アルミナバインダーを同重量の Pt(1%)/ Al_2O_3 に置きかえたものである。
- ・素子 III（コーティング素子）：ベース素子表面に、純水を加えてペースト状にした Pt(1%)/ Al_2O_3 を塗布してコーティングし、 100°C 乾燥後 600°C 、5 時間焼成した素子である。（Fig. 2 参照）コーティング層の厚さは約 0.5mm とした。

3. 結果および考察

3.1 エタノールの接触酸化

Fig. 3 にメタン、プロパン、エタノールの完全酸化反応の自由エネルギー変化を示す。縦軸には酸素 1 g 原

Fig. 1 Preparation of SnO_2 -based sensor elements. Full arrows indicate procedures for a base element ($\text{SnO}_2\text{-Pd}$), while dotted arrows indicates those for three modified elements containing Pt catalysts.

Fig. 3 Temperature dependence of ΔG° for combustion of CH_4 , C_3H_8 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Fig. 4 Oxidation of ethanol on $\text{SnO}_2\text{-Pd}(0.5\%)$.

Feed gas: 1% ethanol in air.

●- CO_2 , ○- CH_4 , △- CH_3CHO
▲- CH_3COOH , ■- $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

子当たりの値をとっている。メタンの反応性は温度が変化してもほとんど変わらないのに比べ、プロパン、エタノールの反応性は温度が高くなると大きくなり、特にエタノールの温度依存性は大きく温度上昇に伴う反応性の増大が非常に大きい。この様に検知対象ガスとエタノールの反応性には大きな差があることからエタノールを選択的に酸化除去する可能性があることが示唆されよう。

ところで SnO_2 系ガスセンサには、通常 Pd が増感剤

Fig. 5 Ethanol conversion vs. Temperature over various catalysts.

Feed gas: 1% ethanol in air

△- Co_3O_4 , ▽- MnO_2 , □- NiO
▲- CuO , ▼- Cr_2O_3 , ◇- Al_2O_3
◆- 4%Cu-2%Cr/ Al_2O_3 , ◇- 1%Pt/ Al_2O_3
◇- 1%Pd/ Al_2O_3 , ○- SnO_2
●- $\text{SnO}_2 + \text{Pt}(0.5\%)$, ●- $\text{SnO}_2 + \text{Pd}(0.5\%)$

として少量添加されている⁶⁾。このような Pd 添加系の素子でエタノールの酸化がどのように起こるかを知るために、まず $\text{SnO}_2\text{-Pd}(0.5\%)$ を触媒として行った反応例を Fig. 4 に示す。エタノールは 100°C 付近から反応を開始するが、約 250°C まではアセトアルデヒドや酢酸、酢酸エチルなどへの部分酸化が主であり、 CO_2 への完全酸化は 350°C 以上になってはじめて選択率 100% で進むことがわかる。これら部分酸化生成物もすべてセンサに対する感度が高く妨害作用も強いので、エタノール無害化のためには単にエタノールを他へ転化するだけでなくこれらの部分酸化生成物もまた除去することが要求される。

Fig. 5 は 12 種の触媒について、エタノール酸化活性をエタノール転化率で比較したものである。転化率が 90% になる温度で活性を比較すると、

$\text{Pd}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SnO}_2\text{-Pt}(0.5\%) > \text{Pt}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Cu}(4\%)\text{-Cr}(2\%)/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2 > \text{CuO} > \text{SnO}_2 > \text{SnO}_2\text{-Pd}(0.5\%) > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3$

の順である。しかし、この序列は前述した様にエタノール無害化の有効性の序列とは必ずしも一致しない。そこで、エタノールおよびセンサ感度が高い部分酸化生成物であるアルデヒド、カルボン酸、ケトン、エステルを妨害ガスとして合計し、これらの気相からの除去効率 (S) を比較した。結果を Fig. 6 に示す。この図から妨害ガ

Fig. 6 Degree of removal of ethanol and strongly interfering partial oxidation products over various catalysts.
Feed gas: 1% ethanol in air
The marks stand for the same catalysts as shown in Fig. 5.

Table 1 Effectiveness of the examined catalysts for removal of ethanol and interfering products.

Pt/Al ₂ O ₃ (182°C)>Pd/Al ₂ O ₃ (205°C)>SnO ₂ +Pt(231°C) >NiO (250°C)> 4% Cu - 2% Cr / Al ₂ O ₃ (275°C) >MnO ₂ (293°C)> Co ₃ O ₄ (310°C)>SnO ₂ +Pd(317°C) >SnO ₂ (356°C)> Al ₂ O ₃ (357°C)> CuO (430°C) >Cr ₂ O ₃ (456°C)>
--

ス除去率が90%になる温度および各触媒の有効性の序列は **Table 1** の様に求められる。一般に酸化物より貴金属触媒が有効で、特に Pt(1%)/Al₂O₃ が最も有効であることがわかった。**Fig. 7** にエタノール酸化活性が高い Pt(1%)/Al₂O₃ と Pd(1%)/Al₂O₃ の反応例を示す。Pt(1%)/Al₂O₃ では約100℃からアセトアルデヒドが生成し、200℃以上ではその逐次酸化により完全に CO₂ へ転化する。Pd(1%)/Al₂O₃ では反応開始温度は Pt(1%)/Al₂O₃ よりわずかに高いだけであるが、アセトアルデヒドの逐次酸化による酢酸の生成や酢酸とエタノールとの反応による酢酸エチルの生成が起こり、完全に CO₂ へ酸化されるには約300℃の高温を必要とする。

3.2 エタノールガス無害化に対する白金触媒の効果

前節で述べた様に接触酸化能から言えば、アルコール無害化には Pt 触媒が最も有効であると判断される。そこで Pt 触媒を用いてセンサ素子におけるアルコール無害化を検討した。その場合素子への Pt 触媒の添加法に

(a)

(b)

Fig. 7 Ethanol oxidation over Pt(1%)/Al₂O₃ (a) and Pd(1%)/Al₂O₃ (b)
Feed gas: 1% ethanol in air

—○— CH₄, —●— CO₂, —△— CH₃CHO
—▲— CH₃COOH, —■— CH₃COOC₂H₅

よって有効性が異なると思われるので、2.2 節で述べた3種類の添加法を用いた。**Fig. 8** に Pt 触媒を添加していない素子 (ベース素子 SnO₂-Pd(0.5%)), 共添加素子 (SnO₂-Pd(0.5%)-Pt(1%)), Pt(1%)/Al₂O₃ をベース素子に塗布したコーティング素子および、Pt(1%)/Al₂O₃ を機械混合した触媒混合素子 (SnO₂-Pd(0.5%)+Pt(1%)/Al₂O₃) のメタン、プロパンおよびエタノールの検出特性を温度をかけて測定した結果を示す*。ベース素子では、

* 図中ガス感度は空気中での素子抵抗 R_a と被検ガス中での素子抵抗 R_s との比 R_a/R_s を表わす。

Fig. 8 Gas sensitivity vs. temperature for (a) base element($\text{SnO}_2\text{-Pd}(0.5\%)$), (b) Pt-coadded element($\text{SnO}_2\text{-Pd}(0.1\%)\text{-Pt}(1\%)$), (c) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated element, (d) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -mixed element.
 ○— 0.5% CH_4 in air △— 0.2% C_3H_8 in air □— 0.1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in air

エタノールのガス感度は低温度で高く、400°Cでメタンやプロパンの感度と同程度となり500°Cでもわずかではあるが感度を有する。従ってこの素子を約400°C以下の温度で作動させて、メタンやプロパンを測定しようとするれば、エタノールは強い妨害作用を示すことになる。共添加素子では、エタノールの感度は相当低下し、400°C以上ではほとんど無くなるが、メタンやプロパンの感度も減少するので、それほど有効とは言えない。これに対しコーティング素子では、エタノールの感度のみを300°C以上ではほとんどゼロにする一方、メタンやプロパンの感度には悪影響を与えない。この点で、コーティング素子はエタノールの無害化に極めて有効であると言える。共添加素子では3つのガスとも感度の低下が起こるのに対し、コーティング素子では、エタノールの感度のみが選択的に低下するのは、後者では、コーティング層でエタノール酸化が優先的に起こるのに対して、前者では SnO_2 に担持された貴金属上で3種のガスとも酸化消費され SnO_2

表面に到達するガス濃度が低下するためと推定されるが、詳細は現在のところ不明である。ベース素子材料粉体($\text{SnO}_2\text{-Pd}(0.5\%)$)と $\text{Pt}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末とを混合し成型して得た触媒混合素子では、無添加素子に比べていずれのガスに対してもガス感度増大(増感効果)が観測され、またガス感度-温度特性も異なったものが得られた。すなわちメタンの感度は温度とともに単調に増大し、500°Cで約100に達し、プロパンのそれは400°Cで極大値270を示した。一方、エタノールの感度は300°Cで極大となり極大値は約1000にも達することがわかった。この様にこの素子では顕著な増感効果はあるが、エタノール無害化には有効でないと言える。なお増感効果の発現については定かでないが、 $\text{Pt}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を混合したことによる素子の微細構造の影響が大きいのではないかと考えられる。

エタノールの無害化の有効性を比較するには、エタノールと検知対象ガスであるメタン、プロパンとの感度比

Fig. 9 Gas sensitivities relative to CH₄ for (SnO₂-Pd(0.5%))-based sensors. (300°C)

が問題になる。そこでメタンの感度を基準として 300°C における相対感度を比較した結果を Fig. 9 に示す。ベース素子および触媒混合素子ではエタノールの相対感度がメタンやプロパンに比べて非常に高く、エタノールの妨害を受けることがわかる。共添加素子ではエタノールの相対感度は大きく減少するが、依然メタン感度よりも大きく完全に除去することができず、またプロパンの相対感度も減少する。一方、コーティング素子ではメタンやプロパンの相対感度はほとんど変化させることなく、エタノールの相対感度のみを有効に低下させることがわかる。コーティング素子では触媒コーティングがエタノールを選択的に酸化無害化する一種のフィルターの役割を果たすと言える。

3.3 コーティング素子の応答速度

エタノール無害化に最も効果的なコーティング素子の実用化を考慮する場合、コーティング層による応答速度への悪影響が懸念されるが、この点は問題がないことを確認した。Fig. 10はメタンあるいはエタノールを含むガスを流通あるいは遮断したときのベース素子 (SnO₂-Pd (0.5%)) とコーティング素子の応答を示す。通常応答速度の目安として全出力の 90% に達するまでの時間 (90% 応答時間 T_{90%}) が用いられる。メタンへの応答は触媒層のあるなしにかかわらず T_{90%} が約 30" で非常に速い応答を示した。プロパンへの応答も触媒層のあるなしに

Fig. 10 Effects of catalyst coating on sensor response to 0.5% CH₄ (lower) and 0.1% C₂H₅OH (upper).

(a) base element (SnO₂-Pd(0.5%))
(b) Pt(1%)/Al₂O₃-coated element

かかわらず T_{90%} が 50" であった。一方エタノールへの応答は T_{90%} が約 2'30" と比較的遅い、コーティング素子ではいくぶん応答速度が遅くなる傾向にあるが、この場合は触媒層によって感度そのものが極度に低下するので実際上問題とはならない。以上のように検知対象ガスであるメタン、プロパンの応答速度は十分大きく、コーティング層の影響もほとんどないことから実用上まったく支障がないと考えられる。

4. 結 論

SnO₂ 系センサでメタンやプロパンを測定する際のエタノールガスの妨害を除去するために、酸化触媒によってエタノールを選択的に酸化除去する方法を種々検討し、次の結論を得た。

(1) エタノールの接触酸化能は用いた 12 種の酸化触媒のうち、Pt や Pd を γ-アルミナに担持したものが最高の活性を示した。エタノールの無害化においては、酸化生成物もまたガス感度の低いものでなければならず、その点からは Pt 系が最も優れている。Pt (1%)/Al₂O₃ の場合、接触酸化の反応条件下では 200°C 以上で殆んど完全にアルコールを無害な物質へと転換

できる。

- (2) アルコール無害化に対する Pt 触媒添加の有効性は、ベース素子 ($\text{SnO}_2\text{-Pd}(0.5\%)$) の表面に $\text{Pt}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を塗布コーティングした素子 (コーティング素子) によって確認された。すなわち、ベース素子の場合エタノールは 400°C 以下ではメタンやプロパンよりも高いガス感度を示し、 500°C でもかなりの感度を示すのに対してコーティング素子では 300°C 以上でのエタノール感度を殆んど完全になくすることができた。酸化反応結果から推察するとコーティング技術を改良することにより 200°C 以上のエタノール感度をなくすることができると期待される。
- (3) コーティング素子のメタンやプロパンへの応答速度は非コーティング素子と同程度であり、コーティン

グ層の存在は応答速度に悪影響を与えないことがわかった。

文 献

- 1) T. Seiyama, S. Kagawa: Anal. Chem. **38** (1966) 1069.
- 2) 田口尚義: 特公昭 45-38200 (出願昭 37).
- 3) 清山哲郎, 山添 昇: 化学と工業 **34** (1981) 10.
- 4) N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama: Surf. Sci. **86** (1979) 335.
- 5) 五百蔵弘典: 電気化学 **50** (1982) 99.
- 6) 清山哲郎, 二田穂積, 江良筆子, 山添 昇: 電気化学 **40** (1972) 224.