

【研究成果の要約】 継続中

氏名 猪股 雄介

1. 研究題目 窒素酸化物の選択的触媒還元 (SCR) システムで副生する N₂O の検知を目指した半導体ガスセンサーの開発

2. 研究内容

ディーゼルシステムや火力発電で発生する窒素酸化物 (NO_x) は、選択的触媒還元 (Selective Catalytic Reduction, SCR) を用いて N₂ と H₂O に無害化される。特にトラック等の移動発生源の NO_x 除去には尿素 SCR システムが用いられている。尿素 SCR では尿素的熱分解によって生じたアンモニアが還元剤となり NO_x と反応するが、この過程で副生成物として低濃度の亜酸化窒素 (N₂O) が発生することが知られている (Figure 1, 上図)。N₂O はわが国では現在排出規制対象物質となっていないが、CO₂ の約 300 倍の温室効果があるため将来的に規制対象となる可能性があり、その排出管理のためのモニタリング技術が必要である。赤外線吸収を用いた N₂O センサが開発されているが、水分除去等のガス前処理が必要であることや、装置自体が高価という課題がある。半導体ガスセンサーは ppm-ppt レベルの微量ガス成分を低コストで定量検知可能な技術として、揮発性有機化合物 (VOC) 等の有害ガス、可燃性ガスの検知に用いられている。その一方で、N₂O に対して十分な感度を得られておらず、その開発が急務である。本研究では、SCR システムで発生する微量 N₂O の検知を目指した半導体ガスセンサーの開発を目的とする (Figure 1, 下図)。半導体ガスセンサーによる安価な低濃度 N₂O モニタリング技術を確立し、酸素・水分・二酸化炭素共存ガスの影響および表面分光法を用いた N₂O センシング機構を解析する。

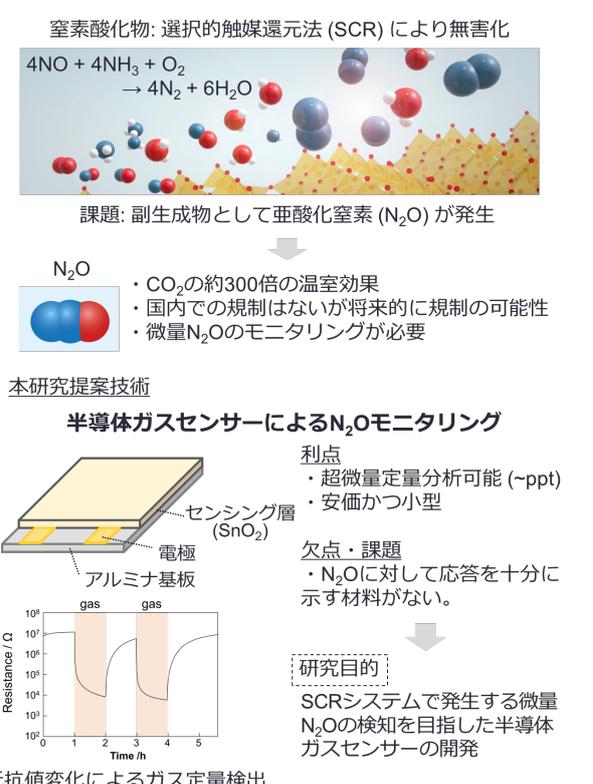


Fig. 1 上図: SCR プロセスにおける課題 (N₂O の副生). 下図: 本研究で提案する半導体ガスセンサーを用いた N₂O のセンシング技術.

3. 研究成果

ガスセンサー材料として単分散なナノ結晶の調製方法であるホットソープ法を確立した。前駆体の種類・組み合わせを変えることで種々のセンサ材料を調製した (Figure 2)。SnO₂、ZnO、WO₃、In₂O₃ について N₂O (100 ppm) に対するセンサ応答特性を測定したところ、いずれの酸化物も N₂O 応答を示した。高温域 (300-400°C) では ZnO センサで最も高い応答が得られた。一方低温域 (100-150°C) では In₂O₃、WO₃、SnO₂ センサの応答性が増加し、SnO₂ で最も高い応答値 (R_{air}/R_{gas} = 25) が得られた。また貴金属元素添加による増感効果も確認された。

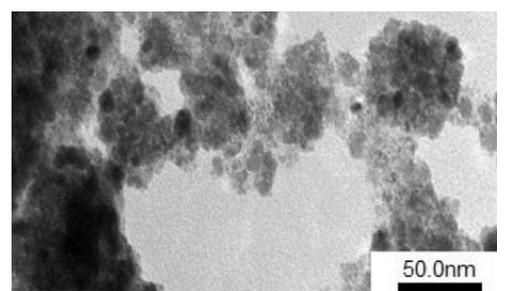


Fig. 2 N₂O のセンシング材料である酸化物ナノ結晶 (SnO₂) の電子顕微鏡像.

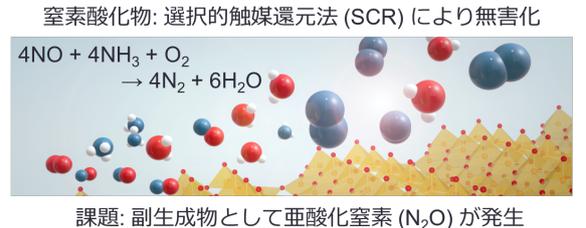
【研究成果の概要】

氏名	猪股 雄介
1. 研究題目	窒素酸化物の選択的触媒還元 (SCR) システムで副生する N ₂ O の検知を目指した半導体ガスセンサーの開発

2. 研究内容

(i) 研究目的

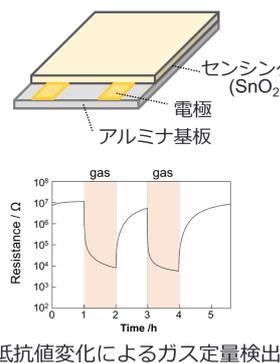
ディーゼルシステムや火力発電で発生する窒素酸化物 (NO_x) は、選択的触媒還元 (Selective Catalytic Reduction, SCR) を用いて N₂ と H₂O に無害化される。特にトラック等の移動発生源の NO_x 除去には尿素 SCR システムが用いられている。尿素 SCR では尿素的熱分解によって生じたアンモニアが還元剤となり NO_x と反応するが、この過程で副生成物として低濃度の亜酸化窒素 (N₂O) が発生することが知られている (Figure 1, 上図)。N₂O はわが国では現在排出規制対象物質となっていないが、CO₂ の約 300 倍の温室効果があるため将来的に規制対象となる可能性があり、その排出管理のためのモニタリング技術が必要である。赤外線吸収を用いた N₂O センサが開発されているが、水分除去等のガス前処理が必要であることや、装置自体が高価という課題がある。半導体ガスセンサーは ppm-ppt レベルの微量ガス成分を低コストで定量検知可能な技術として、揮発性有機化合物 (VOC) 等の有害ガス、可燃性ガスの検知に用いられている。その一方で、N₂O に対して十分な感度を得られておらず、その開発が急務である。本研究では、SCR システムで発生する微量 N₂O の検知を目指した半導体ガスセンサーの開発を目的とする。



- N₂O
- ・ CO₂ の約 300 倍の温室効果
 - ・ 国内での規制はないが将来的に規制の可能性
 - ・ 微量 N₂O のモニタリングが必要

本研究提案技術

半導体ガスセンサーによる N₂O モニタリング



- 利点
- ・ 超微量定量分析可能 (~ppt)
 - ・ 安価かつ小型
- 欠点・課題
- ・ N₂O に対して応答を十分に示す材料がない。(現状では 100 ppm N₂O に対し 0.5 程度のセンサ応答値)

研究目的

SCR システムで発生する微量 N₂O の検知を目指した半導体ガスセンサーの開発

Fig. 1 上図: SCR プロセスにおける課題 (N₂O の副生). 下図: 本研究で提案する半導体ガスセンサーを用いた N₂O のセンシング技術.

(ii) 研究目標および手法

SCR システムで発生する温室効果ガスである N₂O の検知を目指した、半導体ガスセンサーによる安価な低濃度 N₂O モニタリング技術を確立する (Figure 1, 下図)。ターゲットとするガス濃度範囲は SCR システムで副生すると予想される 0-100 ppm とする。酸化スズ (SnO₂) をベースとして、他元素を添加し N₂O 吸着サイトを形成させることで低濃度 N₂O の高感度検知を目指す。また SCR プロセス後の実排ガス模擬環境下でセンサ試験をおこない、酸素・水分・二酸化炭素共存ガスがセンサ応答に与える影響を検討する。さらにガス吸着測定および *operando* (動作下) 分光測定からセンサ応答機構を分析し、N₂O センサ設計指針を確立する。これまで酸化スズ微粒子で報告されているセンサ応答値は 0.5 (100 ppm N₂O) であり、本研究ではその 100 倍の応答値 50 (100 ppm N₂O) を目標とする。

2. 研究成果、課題、今後の予定等

・ 研究成果

(1) ガスセンサー材料の調製法の確立

N₂O センシングに用いるガスセンサー材料の調製方法 (ホットソープ法, *Figure 2*)を確立した。金属前駆体としてアセチルアセトナト錯体、酸素源として1,2-ヘキサデカンジオール、凝集抑制のための保護配位子としてオレイルアミンを用いた。溶媒を高沸点溶媒であるジベンジルエーテル (b.p.=298°C) として、不活性ガス雰囲気中で前駆体金属錯体を熱分解し、オゾン処理での保護配位子の除去によって酸化物ナノ結晶粉末を得た。前駆体の種類・組み合わせを変えることで種々のセンサ材料を調製した。

(2) 白金添加酸化スズを用いた N₂O 検知

酸化スズのセンサ応答性向上を目的とし、Pt をドーブした酸化スズ (Pt/SnO₂) ガスセンサーを作製した。元素分析測定から本手法では仕込み比の通りの Pt 添加が可能であることが判明した。XRD 測定から 5 wt%までの Pt 添加では正方晶ルチル型 SnO₂ に由来したピークのみが確認され 10 wt%以上で Pt 粒子に由来したピークが確認された。XPS 測定から 10 wt% Pt/SnO₂ では金属 Pt⁰ のほか、カチオン性の Pt 種 (Pt²⁺, Pt⁴⁺) が存在していることが明らかとなった。収差補正 HAADF-STEM 測定により 10 wt%Pt/SnO₂ を観察したところ、粒子状の Pt に加えて原子状の Pt が酸化スズ結晶中のスズサイトを置換していることが確認され、Pt ナノ粒子と Pt 単原子が共存していることがわかった (*Figure 3*)。また Pt に加え第 2 元素 (Cu, Co, Ni, Pd) をそれぞれ添加したセンサ材料についても金属が高分散に酸化スズ上に存在することを確認した。

前述の手順で調製した材料のセンサ測定をおこなったところ、250-450°C では Pt-Co/SnO₂ が最大の応答を示し、500°C で Pt-Cu/SnO₂ で最大の応答が得られた (*Figure 4*)。いずれのセンサも SnO₂ 単独の応答値よりも大きく、貴金属添加によるセンサ応答性の向上が認められた。N₂O センシングでは N₂O が N₂ と O₂ に分解する反応が酸化物表面上で進行していると予想され、貴金属添加によってこの分解反応が促進されることが示唆される。

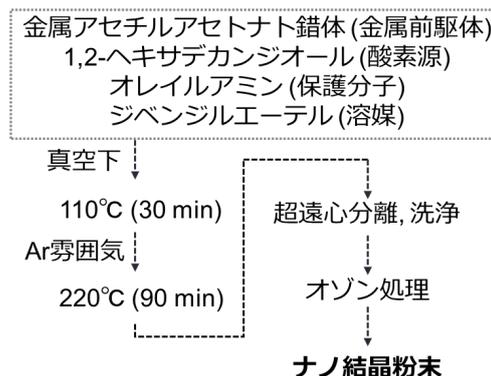


Fig. 2 ホットソープ法を用いた金属酸化物ナノ結晶の合成スキーム。

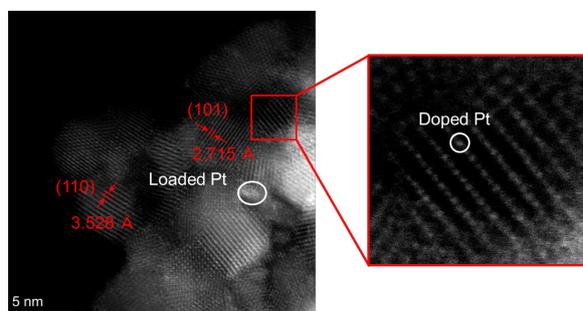


Fig. 3 10wt% Pt 添加酸化スズナノ結晶の収差補正 HAADF-STEM 像. Pt ナノ粒子と原子状の Pt が確認できる。

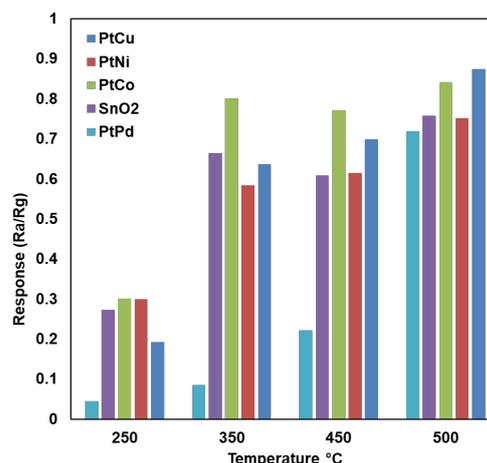


Fig. 4 N₂O (500 ppm) に対するガスセンサの応答値. 金属担持量はそれぞれスズに対して 1 mol%とした。

(3) 種々の酸化物をセンサ材料に用いた N₂O 検知

上述のように酸化スズに貴金属類を添加することで、N₂O に対するセンサ応答性が向上することがわかった。一方、貴金属類は高価であるため、単金属酸化物を用いたセンサの開発も望まれる。そこで、上述の酸化スズに加えて他の金属酸化物（酸化亜鉛・酸化タングステン・酸化インジウム）のナノ結晶を調製し、N₂O に対するセンサ応答特性を検討した (Figure 5)。

SnO₂、ZnO、WO₃、In₂O₃ ナノ結晶は同様にホットソープ法を用いて調製をおこなった。XRD および TEM 測定によってナノ結晶のキャラクタリゼーションをおこなったところ、いずれの酸化物も上記手法にてそれぞれ安定相をもつ酸化物ナノ結晶が得られることが判明した。

SnO₂、ZnO、WO₃、In₂O₃ について N₂O (100 ppm) に対するセンサ応答特性を測定したところ、いずれの酸化物も応答を示した (Figure 6a)。高温域 (300-400°C) では ZnO センサで最も高い応答が得られた。一方低温域 (100-150°C) では In₂O₃、WO₃、SnO₂ センサの応答性が增加し、SnO₂ で最も高い応答値 ($R_{\text{air}}/R_{\text{gas}} = 25$) が得られた。300°C (Figure 6b) および 150°C (Figure 6c) における各金属酸化物の N₂O に対するセンサ応答値の濃度依存性を測定した。いずれの酸化物もそれぞれの動作温度で N₂O 濃度 (100 – 500 ppm) に対して線形のセンサ応答値を示した。

・現在の本研究における課題と今後の方針

Pt, Co, Cu 添加により N₂O に対しセンサ応答が向上することが明らかとなったが、塗布量やセンサ材料膜厚によってセンサ応答値が変化することが予想され、その最適化が求められる。ホットソープ法を用いることで今回 4 種の酸化物が得られたことから、その他の酸化物や多元系の酸化物ナノ結晶など自在に調製可能であると期待される。センサ応答特性については SnO₂ および ZnO でそれぞれ低温域・高温域で最大のセンサ応答値が得られたことから、これらの酸化物をベースとして異種金属添加・複合酸化物化などによってさらにセンサ応答性を向上できると予想される。また表面分光法を用いてセンシング機構を解析し、センサー設計指針を明確化する。

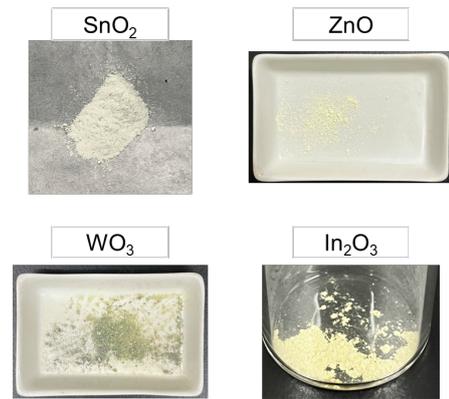


Fig. 5 酸化スズ (SnO₂)・酸化亜鉛 (ZnO)・酸化タングステン (WO₃)・酸化インジウム (In₂O₃) ナノ結晶粉末。

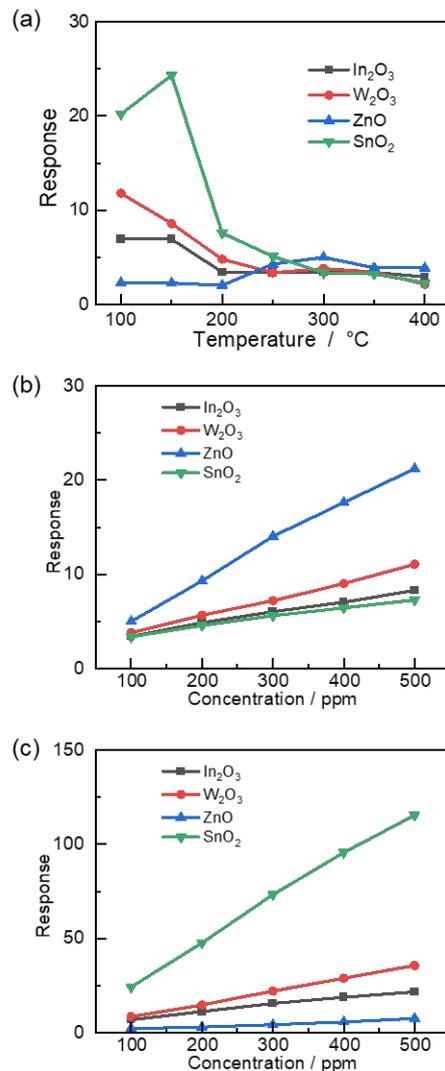


Fig. 6 (a) 種々の金属酸化物の N₂O (100 ppm) に対するガスセンサの応答値. (b) 300°C および (c) 150°C における金属酸化物ガスセンサーの濃度依存性。