

## Research Report

## トータル炭化水素濃度測定用ジルコニアセンサの特性改善

## Improvement in sensing characteristics of Zirconia-based Total Hydrocarbon Sensor

九州大学大学院総合理工学府 藤尾 侑輝  
九州大学産学連携センター 三浦 則雄

Kyushu University Yuki Fujio, Norio Miura

In order to improve the stability of the mixed-potential-type yttria-stabilized zirconia (YSZ)-based propene ( $C_3H_6$ ) sensor attached with  $ZnCr_2O_4$ -sensing electrode (SE), the several modifications of the SE material and YSZ powder were examined. As a result, the sensor using the laminated  $ZnCr_2O_4$ /YSZ-SE gave the stable emf response against 100 ppm  $C_3H_6$  at 550°C for about one month. The fabricated sensor was found to exhibit the linear dependence of sensitivity on the logarithm of  $C_3H_6$  concentration in the range of 10-800 ppm as well as on the logarithm of total concentration of various hydrocarbons in the range of 90-2600 ppmC.

1960年以降から世界の自動車保有台数は、急激に増加し、自動車排ガスによる環境悪化が懸念されている。自動車排ガス中の一酸化炭素、窒素酸化物、炭化水素などの大気汚染物質は、種々の環境問題を引き起こす原因の一つである。中でも、非メタン炭化水素 (NMHCs) は光化学スモッグや地球温暖化の原因となる典型的な大気汚染物質である。現在、自動車のエンジンおよび後処理システムの制御は、主に酸素センサにより行われている。しかし、近年の自動車排ガス規制の強化により、種々の大気汚染物質を *in situ* で測定できる車載用排ガスセンサの開発が切望されている。

車載用排ガスセンサは、高感度、高選択性、高速応答、長期安定性、高温作動が求められる。これまで種々のセンサの報告がある中、安定化ジルコニア (YSZ) を主構成材料とした電気化学式センサは、検知極材料や作動温度を最適化することで、自動車排ガス中に含まれる大気汚染物質を比較的高い作動温度で高感度かつ高選択的に検知できることが報告されている<sup>1, 2)</sup>。また、YSZはすでに実用化されている酸素センサの主構成材料として用いられており、車載用排ガスセンサに適した材料といえる。しかし、自動車排ガス中には多種類のNMHCsが混在しており、これまで報告されたNMHCsセンサは、NMHCsの炭素数や炭素間結合 (飽和、不飽和結合) により感度が異なるため、NMHCsのトータル炭化水素濃度を測定することは難しい。

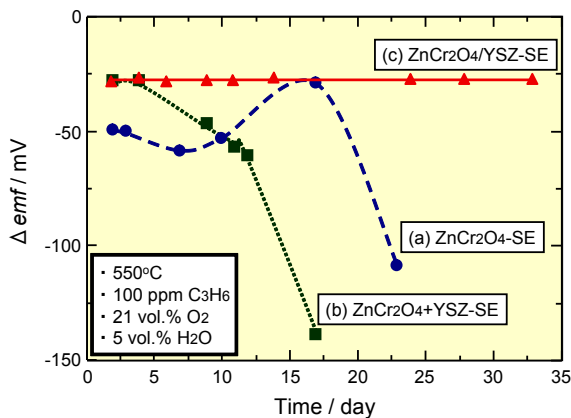
これに対して、我々はごく最近、亜クロム酸亜鉛 ( $ZnCr_2O_4$ ) を検知極に用いた混成電位型ジルコニアセンサが、自動車排ガス中と近い作動条件下で、NMHCsに対して選択的に応答し、また、3種類の炭化水素を種々の割合で混合したガスに対する感度が、トータル炭化水素濃度 (ppmC) に対して比例関係を示すことを報告した。しかし、本センサを長期間作動させると、ガス応答特性が不安定になることがわかった。そこで、本研究では、混成電位型ジルコニアセンサの  $ZnCr_2O_4$  検知極に工夫を加えることで、センサ特性の安定性を改善した。また、改善した

素子のガス応答特性についても検討を加えた。

センサ素子の作製には、ベース材料としてYSZを、検知極として金属酸化物を用いた。まず、市販のYSZ管 (8 mol.%  $Y_2O_3$  doped) の外側表面に、酸化物ペーストとPtペーストをそれぞれ帯状に塗布した。また、YSZ管内側表面の先端にPtペーストを塗布した。その後、管状炉中、1100°Cで2時間焼成することにより、検知極 (SE)、対極 (CE) および参照極 (RE) をそれぞれ形成してセンサ素子とした。この素子を管状電気炉内のフローセル中に設置した後、種々の被検ガスを流通させた。この時、参照極側は常に大気開放とした。応答測定にはエレクトロメータを用い、被検ガスを素子に流入させた時の検知極と参照極間の電位差を測定した。この際、各ガスの流速は100 cm<sup>3</sup>/minとし、いずれのガスも加湿 (+ 5 vol.%  $H_2O$ ) して用いた。

まず、種々の検知極構造を形成した素子のガス応答特性の安定性について検討した。検討した検知極は、それぞれ(a)  $ZnCr_2O_4$ のみで作製した検知極 ( $ZnCr_2O_4$ -SE)、(b)  $ZnCr_2O_4$ にYSZ粉末を10 wt.%添加した検知極 ( $ZnCr_2O_4$ +YSZ-SE)、(c) YSZ厚膜上に  $ZnCr_2O_4$  を積層した検知極 ( $ZnCr_2O_4$ /YSZ-SE) である。図1に示すように、プロペン感度は(a)  $ZnCr_2O_4$ -SEと(b)  $ZnCr_2O_4$ +YSZ-SEでは、10日程度までは安定していたが、それ以降は不安定になることがわかった。一方、(c)  $ZnCr_2O_4$ /YSZ-SEの場合には、測定を行った約1ヶ月間、非常に安定であることがわかった。また本素子は、1ヶ月目でもNMHCs以外のガスに対してほとんど応答を示さず、炭化水素に対して選択的に応答した。

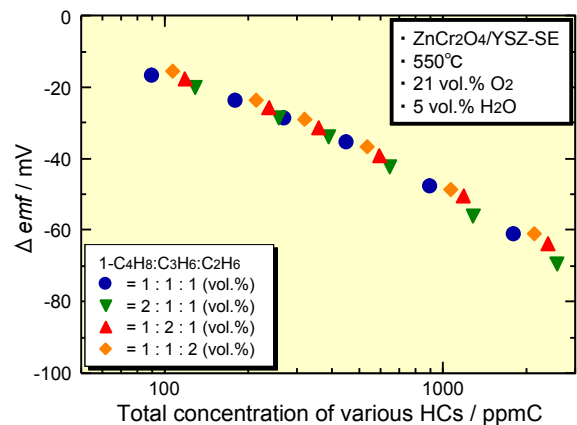
そこで、SEM観察および複素インピーダンス測定により、測定初期と長期間測定後の界面の経時変化を比較した。その結果、YSZ管表面へのYSZ厚膜の形成により、反応場である三相界面が増え、それとともに  $ZnCr_2O_4$ /YSZ界面の機械的安定性が増していることがわかった。一般に、混成電位型ジルコニアセンサの応答特性は、検知極の気相触媒活性とSE/YSZ界面の電気化学的反応活性 (カソードイク活性およびアノードイク



**Fig. 1:** Time course of  $C_3H_6$  sensitivity at  $550^\circ C$  for the sensors attached with each of (a)  $ZnCr_2O_4$ -SE, (b)  $(ZnCr_2O_4+YSZ)$ -SE, and (c)  $ZnCr_2O_4/YSZ$ -SE.

活性)の両方の因子により決定される。本素子の場合、検知極の気相触媒活性よりも $ZnCr_2O_4/YSZ$ 界面での電気化学反応活性による影響の方が大きいことが、これまでに得られた結果より示唆される。すなわち、YSZ管表面にYSZ厚膜を形成することで $ZnCr_2O_4/YSZ$ 界面が安定化し、その結果、応答特性の安定性が得られたと考えられる。

ところで、自動車排ガス中には、 $C_3H_6$ 以外にも多種のNMHCsが混在している。そこで、 $C_3H_6$ 以外の7種類の炭化水素( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_4$ ,  $n-C_4H_{10}$ ,  $1-C_4H_8$ , 各100 ppm)に対する本素子の感度を調べた。その結果、 $CH_4$ にはほとんど応答しなかったが、炭素数が2個以上の炭化水素に対する感度は、炭素数にほぼ比例し、炭素間の結合性には影響しないことがわかった。そこで、 $1-C_4H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_6$ および $n-C_4H_{10}$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_4$ をそれぞれ種々の割合で混合したガスに対する応答について検討した。図2には、得られた感度のトータル炭化水素濃度依存性を示した。これより、異なる結合性の種々の炭化水素



**Fig. 2:** Dependence of  $\Delta emf$  on the total concentration of various HCs mixtures at  $550^\circ C$  for the sensor attached with the laminated  $ZnCr_2O_4/YSZ$ -SE.

が共存する場合でも、感度と濃度(ppmC)の対数とは良好な直線関係を示すことがわかった。

以上のように、 $ZnCr_2O_4$ を検知極に用いた混成電位型ジルコニアセンサでは、YSZ管上にYSZ厚膜を形成することで、安定性を飛躍的に改善できることがわかった。また、炭素間の結合性が異なるNMHCsが数種類混在したガスに対する濃度を、トータル炭化水素濃度(ppmC)として測定することができた。そのため、本センサは、種々の炭化水素が混在した自動車排ガス中の炭化水素濃度を、トータル炭化水素濃度として測定できる可能性がある。

#### 参考文献

- 1) V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, T. Kawaguchi, Y. Fujio, and N. Miura, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 7857.
- 2) N. Miura, T. Shiraiishi, K. Shimano, and N. Yamazoe, *Electrochem. Commun.*, **2** (2000) 77.
- 3) Y. Fujio, V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, and N. Miura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**(10) (2008) J73.