

## 【研究成果の要約】

|         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 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 $N_2O$ 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 | <p>ディーゼルシステムや火力発電で発生する窒素酸化物 (<math>NO_x</math>) は、選択的触媒還元 (Selective Catalytic Reduction, SCR) を用いて <math>N_2</math> と <math>H_2O</math> に無害化される。特にトラック等の移動発生源の <math>NO_x</math> 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 <math>NO_x</math> 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 (<math>N_2O</math>) が発生することが知られている (Figure 1, 上図)。 <math>N_2O</math> はわが国では現在排出規制対象物質となっていないが、<math>CO_2</math> 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 <math>N_2O</math> 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、<math>N_2O</math> 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 <math>N_2O</math> 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 <math>N_2O</math> 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 <math>N_2O</math> センシング機構を解析する。</p> <div data-bbox="826 470 1350 683" data-label="Chemical-Block"> <p>窒素酸化物: 選択的触媒還元法 (SCR) により無害化</p> <math display="block">4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O</math> <p>課題: 副生成物として亜酸化窒素 (<math>N_2O</math>) が発生</p> </div> <div data-bbox="826 705 1361 806" data-label="List-Group"> <p><math>N_2O</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>CO_2</math> の約 300 倍の温室効果</li> <li>• 国内での規制はないが将来的に規制の可能性</li> <li>• 微量 <math>N_2O</math> のモニタリングが必要</li> </ul> </div> <div data-bbox="813 826 962 853" data-label="Section-Header">本研究提案技術</div> <div data-bbox="871 860 1315 891" data-label="Section-Header">半導体ガスセンサーによる <math>N_2O</math> モニタリング</div> <div data-bbox="805 904 1078 1216" data-label="Figure"> </div> <div data-bbox="1101 896 1153 920" data-label="Section-Header">利点</div> <div data-bbox="1101 920 1374 969" data-label="List-Group"> <ul style="list-style-type: none"> <li>・超微量定量分析可能 (~ppt)</li> <li>・安価かつ小型</li> </ul> </div> <div data-bbox="1101 990 1214 1016" data-label="Section-Header">欠点・課題</div> <div data-bbox="1101 1014 1372 1064" data-label="List-Group"> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ <math>N_2O</math> に対して応答を十分に示す材料がない。</li> </ul> </div> <div data-bbox="1098 1106 1197 1135" data-label="Section-Header">研究目的</div> <div data-bbox="1101 1140 1370 1216" data-label="Text"> <p>SCR システムで発生する微量 <math>N_2O</math> の検知を目指した半導体ガスセンサーの開発</p> </div> <p>抵抗値変化によるガス定量検出</p> |
| 3. 研究成果 | <p>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 <math>In_2O_3</math> および <math>SnO_2</math> をベースとしたセンサ材料を調製した (Figure 2)。 <math>N_2O</math> の分解活性のある Rh を担持した <math>In_2O_3</math> を用いて (100 ppm) <math>N_2O</math> に対するセンサ応答特性を測定したところ、<math>In_2O_3</math> のみと比較して大きいセンサ応答値が得られた。さらに貴金属を用いないセンサとして <math>SrO-SnO_2</math> を見出した。5wt% の Sr を <math>SnO_2</math> に添加すると、<math>SnO_2</math> のみの場合と比較して 10 倍程度大きなセンサ応答値が測定された。</p> <div data-bbox="949 1709 1366 2016" data-label="Image"> <p style="text-align: center;"><math>In_2O_3</math>                      <math>SnO_2</math></p> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |

Fig. 2 酸化物ナノ結晶 ( $In_2O_3$  および  $SnO_2$ ) を用いたガスセンサデバイス。

## 【研究成果の概要】

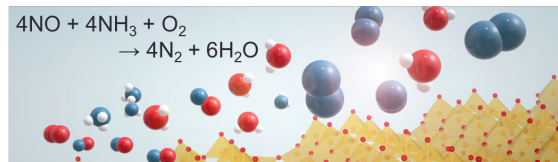
|         |                                                                     |
|---------|---------------------------------------------------------------------|
| 氏 名     | 猪股 雄介                                                               |
| 1. 研究題目 | 窒素酸化物の選択的触媒還元 (SCR) システムで副生する N <sub>2</sub> 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

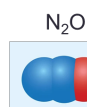
## (i) 研究目的

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<sub>x</sub>) は、選択的触媒還元 (Selective Catalytic Reduction, SCR) を用いて N<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O に無害化される。特にトラック等の移動発生源の NO<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> 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 (N<sub>2</sub>O) が発生することが知られている (Figure 1, 上図)。N<sub>2</sub>O はわが国では現在排出規制対象物質となっていないが、CO<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>O 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、N<sub>2</sub>O 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 N<sub>2</sub>O 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。

窒素酸化物: 選択的触媒還元法 (SCR) により無害化

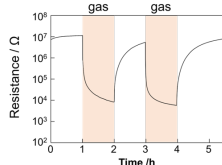
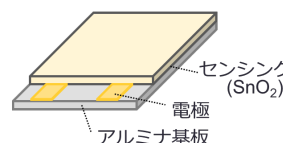


課題: 副生成物として亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O) が発生



- ・ CO<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>O 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 N<sub>2</sub>O モニタリング

抵抗値変化によるガス定量検出

利点

- ・ 超微量定量分析可能 (~ppt)
- ・ 安価かつ小型

欠点・課題

- ・ N<sub>2</sub>O に対して応答を十分に示す材料がない。(現状では 100 ppm N<sub>2</sub>O 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 N<sub>2</sub>O 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 (N<sub>2</sub>O 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 N<sub>2</sub>O 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 N<sub>2</sub>O 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 N<sub>2</sub>O 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 (SnO<sub>2</sub>) をベースとして、他元素を添加し N<sub>2</sub>O 吸着サイトを形成させることで低濃度 N<sub>2</sub>O 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、N<sub>2</sub>O 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 N<sub>2</sub>O) であり、本研究ではその 100 倍の応答値 50 (100 ppm N<sub>2</sub>O) 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

$\text{N}_2\text{O}$  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。本年度の研究では、 $\text{In}_2\text{O}_3$  および  $\text{SnO}_2$  をベースとしたセンサ材料を調製した。

#### (2) Rh 添加酸化インジウムおよび Sr 添加酸化スズの合成およびキャラクタリゼーション

$\text{N}_2\text{O}$  に対するセンサ応答性の向上を目指し Rh 添加酸化インジウムおよび Sr 添加酸化スズを合成した。元素分析測定から上記手法によって仕込み比の通りの量の元素が添加可能であることがわかった。まず Rh 添加  $\text{In}_2\text{O}_3$  について X 線回折測定 (XRD) 測定から構造評価をおこなった (*Figure 3a*)。Rh 添加  $\text{In}_2\text{O}_3$  の XRD 測定をおこなったところいずれの添加量においても立方晶系に属する  $\text{In}_2\text{O}_3$  に由来したピークのみが確認された。この結果から Rh は  $\text{In}_2\text{O}_3$  表面上に高分散状態で存在することが示唆された。X 線光電子分光測定 (XPS)測定から, Rh カチオン種 ( $\text{Rh}^{2+}$ ) として存在していることが明らかとなり酸化物であることが判明した。高分解能電子顕微鏡測定により同様に Rh が酸化インジウム上に原子状に分散していることがわかった。Sr 添加酸化スズについても、XRD 測定・XPS 測定および電子顕微鏡測定により構造を評価した。Sr 添加酸化スズでも XRD パターンはルチル型  $\text{SnO}_2$  のパターンのみ確認され、Sr は高分散状態で存在していることがわかった (*Figure 3b*)。また XPS・電顕測定により、酸化状態で原子状分散していることがわかった。

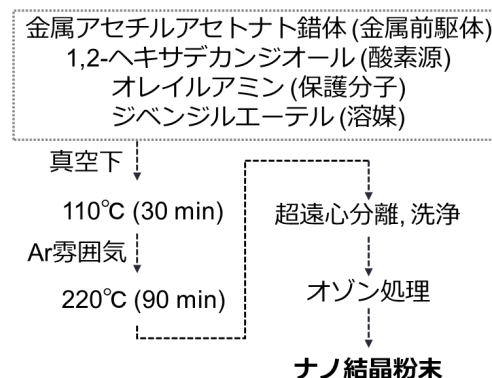


Fig. 2 ホットソープ法を用いた金属酸化物ナノ結晶の合成スキーム。

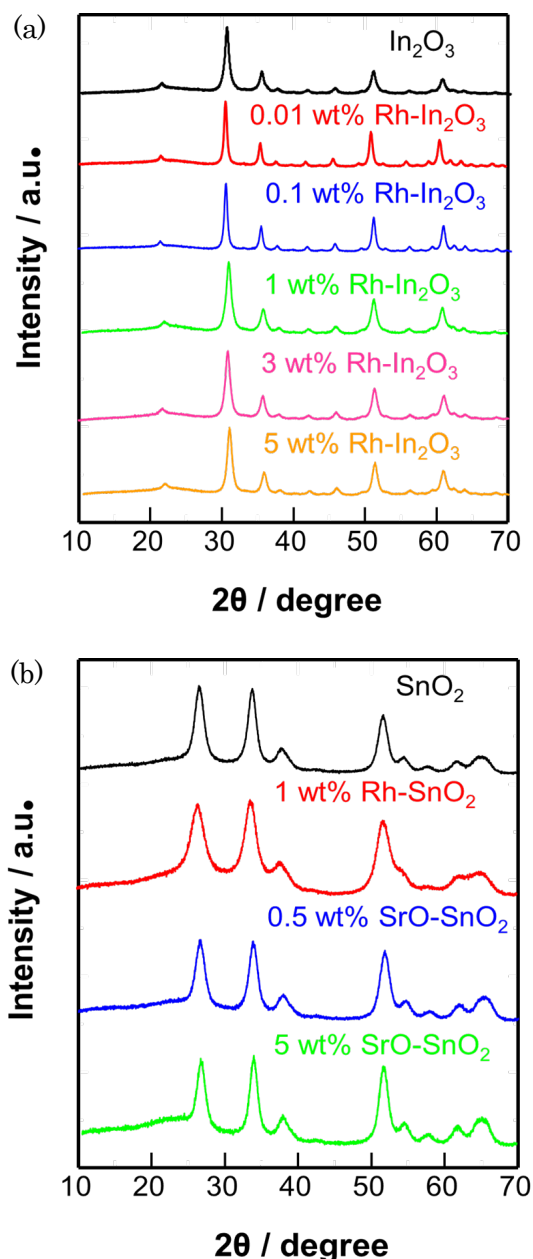


Fig. 3. (a) Rh 添加酸化インジウムおよび (b) Rh 添加  $\text{SnO}_2$  および Sr 添加  $\text{SnO}_2$  の XRD パターン。

### (3) Rh 添加酸化インジウムおよび Sr 添加酸化スズをセンサ材料に用いた N<sub>2</sub>O 検知

前述の手順で調製した材料の N<sub>2</sub>O に対するセンサ応答測定をおこなった。まず Rh 添加 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について N<sub>2</sub>O 応答特性を評価したところ、200-400°C の測定領域で 0.1 wt%Rh-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最大の応答を示し、200°C で最大の応答値が得られた (Figure 4)。いずれの Rh 添加センサも In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単独のセンサ応答値よりも大きく、Rh 添加によるセンサ応答性の向上が認められた。N<sub>2</sub>O センシングでは N<sub>2</sub>O が N<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> 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る。Rh は N<sub>2</sub>O 分解反応の触媒活性成分として知られていることから、Rh 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。

一方、Rh は高価な貴金属であるため、卑金属酸化物を用いたセンサの開発も望まれる。そこで、Sr 添加 SnO<sub>2</sub> についても N<sub>2</sub>O 応答特性を評価したところ、200-400°C の測定領域で 5 wt% SrO-SnO<sub>2</sub> が最大の応答を示し、200°C で最大の応答値が得られた (Figure 4)。SnO<sub>2</sub> のみのセンサ応答値よりも大きく、Sr が N<sub>2</sub>O の吸着を促進して応答性が向上したと予想される。また 5 wt% SrO-SnO<sub>2</sub> は Rh-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも大きなセンサ応答を示し、卑金属のみで構成されるセンサで高応答性を実現した。

Figure 5 に調製したセンサデバイスの 200°C におけるセンサ応答値 (100 ppm, N<sub>2</sub>O) をまとめた (Figure 5)。金属酸化物 (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および SnO<sub>2</sub>) に対して Rh あるいは Sr を添加すると応答性の向上が確認された。また 5 wt% SrO-SnO<sub>2</sub> で最大の応答値 (10.12) が得られた。

200°C (Figure 6a) および 300°C (Figure 6b) における Rh 添加 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Sr 添加 SnO<sub>2</sub> の N<sub>2</sub>O に対するセンサ応答値の濃度依存性 N<sub>2</sub>O (100, 200, 300, 400, 500 ppm) を測定した。いずれの酸化物もそれぞれの動作温度で N<sub>2</sub>O 濃度 (100-500 ppm) に対してガス濃度依存性を確認した。センサ応答の回復性に着目すると、高温 (300°C) での測定時の方がセンサ応答値は小さいがより回復性 (ベース抵抗値までの抵抗回復) が大きく、センサの繰り返し利用性が高いことがわかった。表面の抵抗値に関わる夾雑成分が、高温では除去され、表面が酸化状態になることから回復性が高いと予想される。

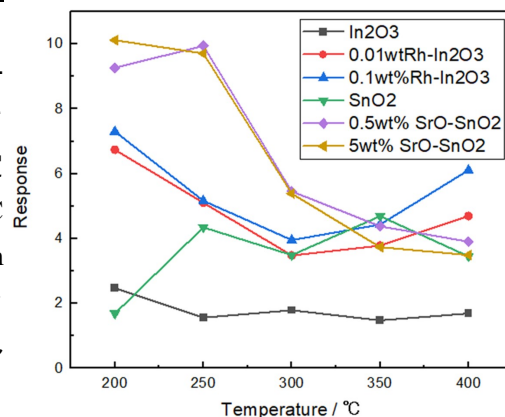


Fig. 4. (a) 種々のセンサデバイスの N<sub>2</sub>O (100 ppm) に対するガスセンサの応答値。

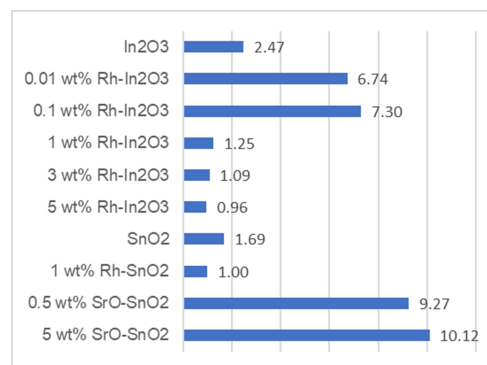


Fig. 5. (a) 種々のセンサデバイスの N<sub>2</sub>O (100 ppm) に対する 200°C における応答値。

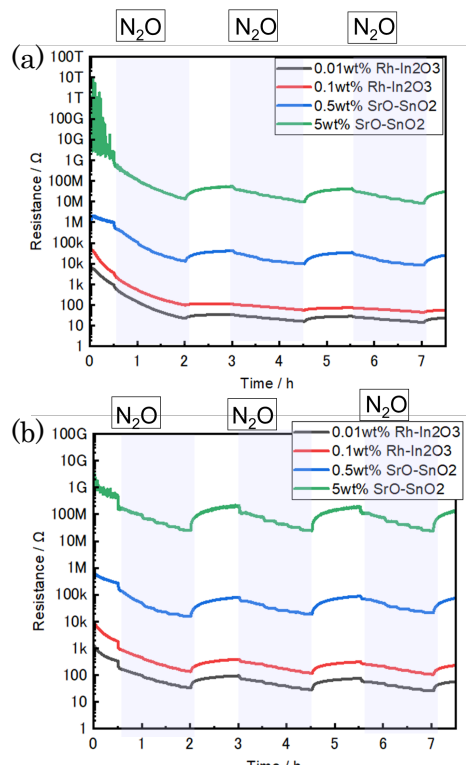


Fig. 6. (a) 200°C および (b) 300°C における N<sub>2</sub>O (100-500 ppm) に対するセンサ応答曲線。