

## 解 説

## 固体酸を感応層とする抵抗型アンモニアセンサ

清水 研一\*<sup>1</sup>, 薩摩 篤\*<sup>2</sup>

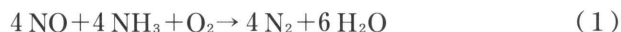
ディーゼル車からのNOx排出を抑える尿素SCRシステムの制御のために、排ガス中のアンモニアが検出可能なセンサが必要とされている。なかでもゼオライトやタングステン酸ジルコニアなどの固体酸を感応層として用いたセンサは実用化の有望な候補である。ここでは固体酸を用いたアンモニアセンサの性能と検知メカニズムについて紹介する。

## 1. ディーゼル車排ガスのための尿素SCR

ディーゼル車といえば日本では排ガス中の窒素酸化物(NOx, NOとNO<sub>2</sub>)および粒子状物質(PM, Particulate Matter)の印象が強く敬遠されがちであるが、エンジン側の技術革新によりそのイメージは大幅に改善されてきた。実際欧州ではディーゼル車の燃費の良さ、つまりはCO<sub>2</sub>排出量の少なさが歓迎され、新車販売の半数以上をディーゼル車が占める現実がある。みずほ情報総研の調査では、油井から走行まで(Well-to-Wheel)に発生するディーゼル車のCO<sub>2</sub>排出量はガソリン車の3/4程度である<sup>1)</sup>。さらにハイブリッド化により40%以下に抑えることが可能で、天然ガス改質燃料を使った燃料電池車(45%程度)を下回ると試算されている。また植物油などを原料とするバイオディーゼル燃料の利用が進めば、さらなるCO<sub>2</sub>排出量の抑制が可能となる。既にコモンレール・システムによる超高圧および多段階の燃料噴射により、PMとNOx発生量の低減、出力と静粛性の向上が果たされており、これが欧州での飛躍的な普及促進につながっている。ただし日米欧における排ガス規制の強化に対応するためには、排気ガスの後処理技術が不可欠であり、実際日本でもDPF(Diesel Particulate Filter)によるPMの除去

が普及している。問題はNOxの除去であるが、現在DPNR(Diesel Particulate-NOx active Reduction)と尿素-SCR(Selective Catalytic Reduction)が実用化されている<sup>2~4)</sup>。既にトヨタ自動車からはDPNRを搭載した商用車ダイナが発売され、またラインナップにはディーゼルハイブリッド車が投入されている<sup>5)</sup>。一方、尿素SCRはダイムラークライスラーと日産ディーゼルがトラック、バスでの商品化を果たしている<sup>6,7)</sup>。

尿素SCRでは尿素的加水分解から発生するアンモニアを還元剤として、NOxを式(1)により広い温度域で選択的に還元する。

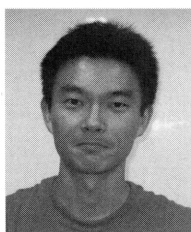


還元剤となるアンモニアは常温で気体であり、腐食性、有毒性を有するため取り扱いや携帯が困難であるが、尿素水であれば化粧品にも使われるほど安全で、臭いもなく、取り扱いが容易である。触媒に鉄ゼオライトなどを用いれば、NH<sub>3</sub>-SCRによるNOxの窒素への還元が実現できる。しかしながらアンモニアを大気中にリークさせるわけにはいかないため、NOxの発生に応じて添加尿素量を制御する必要がある。現在のところ過剰に供給されたアンモニアは、脱硝触媒後段にある酸化触媒により分解している。しかし、システムの高効率化と安全性確保のためにはアンモニア供給量の制御は必須であり、共存ガス(NOx, 未燃炭化水素等)の干渉を受けずに高温の排ガス中で動作可能で、なおかつ耐熱性、耐衝撃性に優れたアンモニアセンサの開発が求められている<sup>8,9)</sup>。

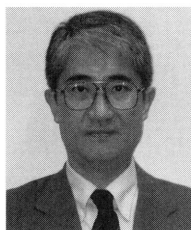
多少前置きが長くなったが、本稿では排ガスモニタリング用として期待される固体酸を用いたアンモニアセンサを紹介する。使っている材料はゼオライトや固体超強酸、また現象は表面での吸着・拡散といった触媒誌読者には馴染みの深い内容である。

## 2. 様々なアンモニアセンサ

これまでに報告されているアンモニアセンサの例をTable 1にまとめた。一番多いのはWO<sub>3</sub>やSnO<sub>2</sub>などの半導体を用いたタイプである。例えばIvanovらはFig. 1に示すようにSnO<sub>2</sub>やWO<sub>3</sub>を金の橢円電極上にスクリー



\*<sup>1</sup>KEN-ICHI SHIMIZU  
名古屋大学工学研究科助手  
〔最終学歴〕2000年名古屋大学工学研究科博士課程修了, 工学博士, 〔専門〕触媒化学, 〔趣味〕ビール, ガンダム, 〔連絡先〕〒464-8603 名古屋市千種区不老町 Fax: 052-789-3191 E-mail: kshimizu@apchem.nagoya-u.ac.jp (勤務先)



\*<sup>2</sup>ATSUSHI SATSUMA  
名古屋大学工学研究科教授  
〔最終学歴〕1989年名古屋大学工学研究科博士課程修了, 工学博士, 〔専門〕触媒化学, 〔趣味〕日本酒, エヴァンゲリオン, 〔連絡先〕清水氏に同じ, E-mail: satsuma@apchem.nagoya-u.ac.jp (勤務先)

Table 1 Materials and performances of ammonia sensors.

Materials	NH <sub>3</sub> conc.	Operating temp.	Range	Tested interfering gas	(S <sub>inter</sub> /S <sub>NH<sub>3</sub></sub> ) <sup>*1</sup>	Ref.
H-ZSM5	5 ~ 1000 ppm	350 ~ 420 °C	26 ~ 43 kΩ	NO, CO, HC, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	~ 5 %	8
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	5 ~ 150 ppm	300 ~ 400 °C	2 ~ 9 MΩ	NO, CO, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	~ 4%	10
Au/WO <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub>	1 ~ 50 ppm	450 ~ 500 °C	50 ~ 1000Ω	NO	~ 3%	11
WO <sub>3</sub> or SnO <sub>2</sub>	1 ~ 1000 ppm	250 ~ 350 °C	0.5 ~ 6.5 MΩ	NO <sub>2</sub> , ethanol	~ 40%	12
WO <sub>3</sub>	1 ~ 1000 ppm	350 ~ 450 °C	0.5 ~ 50 MΩ	NO <sub>2</sub> , ethanol	> 100%	13
SnO <sub>2</sub>	0.01 ~ 10%	350 °C	20 ~ 90%	methanol	> 100%	14
Cr <sub>1.8</sub> Ti <sub>0.2</sub> O <sub>3+x</sub>	1%	500 °C	4 ~ 8 Ω-cm	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	~ 20%	15
Pt(Au)-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15 ~ 2000 ppm	20 °C	50 ~ 250 mV	Ethanol, CH <sub>4</sub> , CO	> 100%	16
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -gallate	200 ~ 1000 ppm	225 °C	-300 ~ -150 mV	not examined	-	17
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	50 ~ 5000 ppm	room temp.	20 ~ 140 mV	H <sub>2</sub> CO	~ 4%	18
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanowire	0.02 ~ 1%	room temp.	3 ~ 30MΩ	not examined	-	19
Carbon nanotube	200 ppm	room temp.	0.12 ~ 0.2Ω	not examined	-	20
Polypyrrole L-B film	100-10000 ppm	room temp.	3 ~ 7 MΩ	CO, CH <sub>4</sub>	~ 2.3 %	21

\*1 Relative sensitivity of interfering gas to ammonia or cross-sensitivity

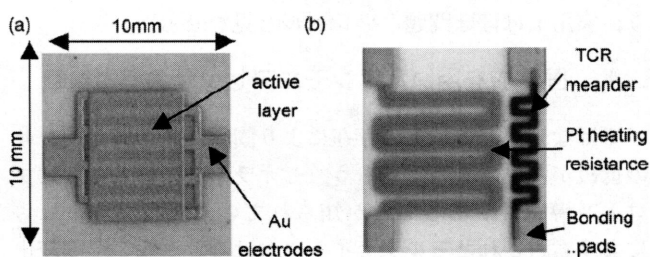


Fig. 1 Layout of screen-printed SnO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> gas sensor. (a) Top and (b) bottom view<sup>14)</sup>.

ン印刷したアンモニアセンサを報告している<sup>12)</sup>。このセンサは空気中で 300°C前後において 1~1,000 ppm の広い濃度範囲のアンモニア検知が可能であるが、エタノール、ベンゼン、NO<sub>2</sub> にも同様に応答する。触媒や組成の工夫により共存ガスの干渉が抑制できる場合もあるが<sup>11)</sup>、半導体センサは炭化水素等の可燃ガスにも感度を示しやすく、一般に選択性を出すのは困難である<sup>9,22)</sup>。

Miura らはアンチモン酸のプロトン導電性を利用した Pt || AAM, Ag, AAD, Ag, AAM || Pt, AAM (AAM はアンチモン酸膜, AAD はアンチモン酸ディスク) の構造を持つ電位検出型のセンサを報告している<sup>18)</sup>。このセンサは室温でのアンモニア検知が可能であり、アンモニア導入に対して Ag-Ag 電極間の電位差が変化する。50~5,000 ppm の広いアンモニア濃度範囲において、電位差は濃度の対数に対して非常によい直線性を示す。さらに H<sub>2</sub> や CO の共存に対する感度への影響は NH<sub>3</sub> に対して 4%程度以下と低い。

この他にも carbon-nanotube や酸化物 nanowire, polypyrrole などの高分子を用いたセンサも提案され<sup>19~21)</sup>、室温における低濃度のアンモニア検知の有効性が確認されている。これらは生活環境中の微量有害物質のモニタリング等に有効であろう<sup>9)</sup>。

冒頭に述べたディーゼル車の尿素 SCR システムでは、干渉ガス (H<sub>2</sub>O, HC, CO, NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> など) 共存下で高い感度と応答性を持ったセンサが望まれる。またこの用途に限って考えると、高温 (通常 300~400°C前後、時には 800°Cも) での使用となるため、分解や昇華の可能性がある材料は使えない。現在のところこれらの条件をクリアしようなのが、固体酸であるゼオライトや WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> を用いた厚膜型センサである。以下では、固体酸を用いたアンモニアセンサの性能と、検知機構について紹介する。

### 3. 固体酸を感応層とするアンモニアセンサ

Fig. 2 にゼオライト厚膜型センサの構造を示す<sup>8)</sup>。アルミナ基盤表面には櫛歯型電極がプリントされ、この上にゼオライト粉体がスクリーン印刷により固定される。また裏面の抵抗型ヒータにより温度一定条件でのガス検知が可能となっている。電極間に高周波の交流電圧をかけたとき、この素子は抵抗とコンデンサからなる並列回路 (RC 等価回路) と同様の挙動を示す。段階的な気相アンモニア濃度の変化に対する抵抗成分 R の変化を Fig. 3 に示す。アンモニア濃度の増加に対応して、抵抗 R が段階的に減少した。抵抗は数秒で定常に達し、またアンモニアのパーージにより速やかに元に戻っている。NH<sub>3</sub> の導入による抵抗の減少は、それだけセンサの電気導電率が高くなっていることを示している。同様の応答は、感応層として WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> や硫酸化ジルコニアその他のいわゆる固体超強酸を用いても得られる<sup>8)</sup>。ちなみにメソポーラスシリカでは僅かな感度しか得られず、アンモニア検知は規則性細孔には依存していない。NH<sub>3</sub>-昇温脱離プロファイルを測定すると、ゼオライトでも WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> でも動作温度である 400°C以上で NH<sub>3</sub> の脱離が見られることから、アンモニア検知は NH<sub>3</sub> の吸着強度に依存しているようである。

また、固体酸を用いたセンサはアンモニア検知に対する

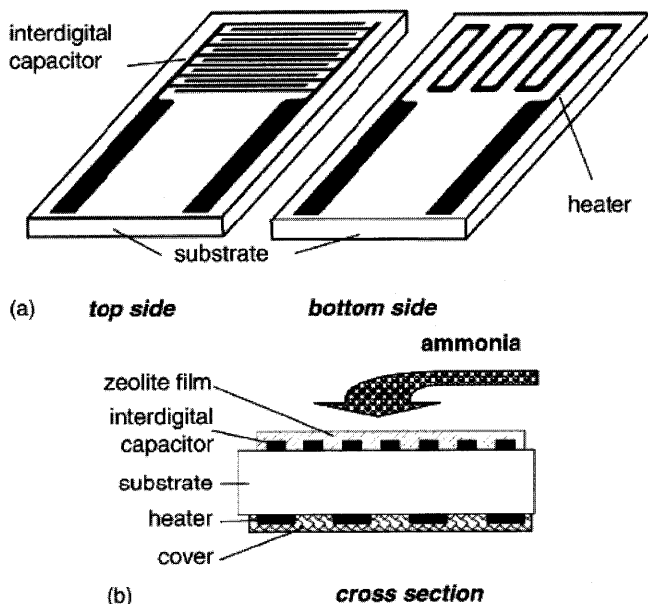


Fig. 2 Schematic view of the H-ZSM-5 ammonia sensor: (a) measuring electrode arrangement (top side) and heater arrangement (bottom side). Gas sensitive zeolite film and heater cover not shown for clearness; (b) schematic cross-section of the sensor<sup>8)</sup>.

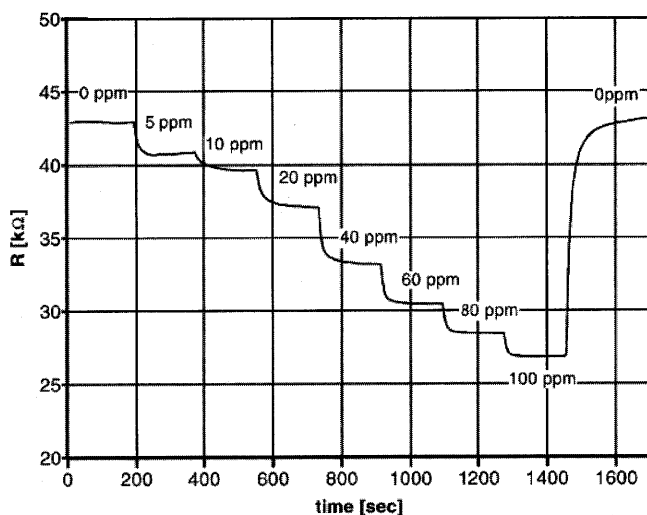


Fig. 3 Resistance of the H-ZSM-5 sensor with different ammonia concentrations at 420°C in a flow of 10% O<sub>2</sub>, 5% water, and 1000 ppm NO<sup>8)</sup>.

選択性が非常に高いのも特徴である。これは固体酸表面へのアンモニアの吸着を考えれば、触媒屋さんなら容易に納得できるであろう。Fig. 4にWO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> センサにおけるインピーダンスのNH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CO, NOに対する濃度依存性を示す<sup>23,24)</sup>。WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> センサはNH<sub>3</sub>以外の共存ガスには全く反応しない。またO<sub>2</sub>分圧の変動に対しても感度は変化しない。ただし水蒸気分圧にはベースインピーダンスに若干の影響が見られる。これは後述のように、固体酸センサによるアンモニア検知が表面のプロトン導電性

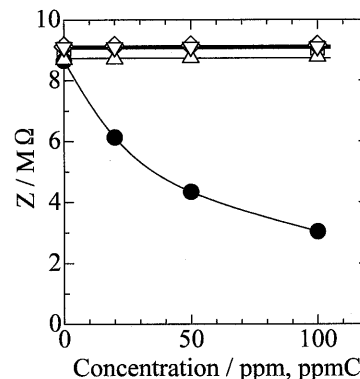


Fig. 4 Dependence of impedance of the tungstated-zirconia thick film sensor on NH<sub>3</sub> (●), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (Δ), CO (▽), NO (□) and NO<sub>2</sub> (◇) concentration at 280°C<sup>23)</sup>.

によるものであることを考えると当然である。ただし感度(NH<sub>3</sub>=0%のベースインピーダンスとの比)で比較すれば、水蒸気分圧の効果はアンモニア感度の2%程度であり、実用上はほぼ問題ないレベルと見させる<sup>10)</sup>。

#### 4. 固体酸を用いたアンモニアセンサの導電機構

ではなぜアンモニアの存在により固体酸を用いたセンサの抵抗が変化するのであろう。ゼオライトにはもともとプロトン導電性があることが知られている<sup>25,26)</sup>。Hibinoらにより検討されたモルデナイトにおける導電率の温度変化とH/D交換の効果を示す<sup>25)</sup>。導電率は室温で高いが、温度の上昇に伴って減少し、300°C以上では再び増加した。モルデナイトは低温でマイクロ細孔および外表面に多量の水分子を吸着している。その量は温度上昇に伴って減少し導電率の低下と対応することから、この領域での導電率変化は吸着水量によるものである。一方、高温側ではアレニウス型のプロットが得られている。また、H/D交換を行ったところ、導電率および活性化エネルギーの低下が見られ、この温度域でのキャリアがH<sup>+</sup>またはD<sup>+</sup>であることを示している。実際モルデナイトを脱アルミすると、この領域での導電率が著しく低下し、酸点上のH<sup>+</sup>が電気伝導に関与していることを示している。また、FrankerらはSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比の異なるH-ZSM5の導電率の比較から、Alサイトすなわち酸点間の距離が伸びるとともに活性化エネルギーが増加することを示し、ゼオライトの導電性がAlサイト間のポテンシャル場に支配されたプロトン移動によるものであることを明らかにしている<sup>27)</sup>。WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> センサでもH<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O蒸気中で導電率の比較を行ったところ、D<sub>2</sub>O蒸気中では導電率が低くまた活性化エネルギーが14.7 kJ mol<sup>-1</sup>高いという結果が得られた<sup>23)</sup>。活性化エネルギー差はO-H伸縮振動エネルギーの差(16 kJ mol<sup>-1</sup>)とほぼ一致することから、O-H結合の解離を伴うプロトン移動が電気伝導を支配している。

アンモニア共存下ではFig. 6に示すようにゼオライトセンサの導電率の温度依存性はさらに顕著であり、見かけ

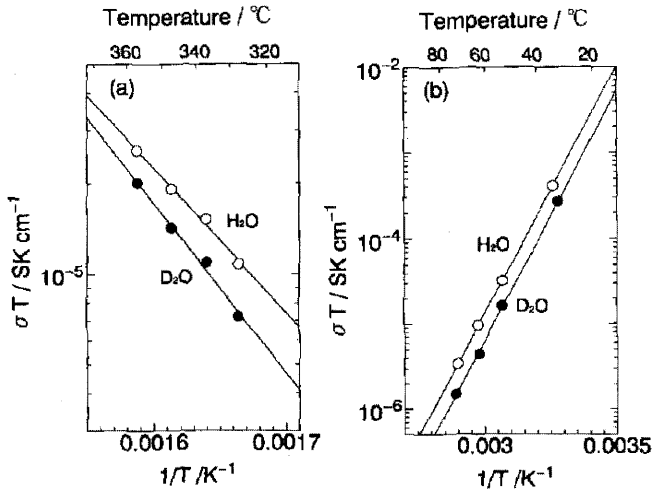


Fig. 5 The H/D isotope effect on the conductivity for HM 15 in the regions of (a) 593-633 K and (b) RT-373 K. For the replacement of H<sup>+</sup> by D<sup>+</sup>, HM 15 was exposed to air with D<sub>2</sub>O vapor at 623 K<sup>26)</sup>.

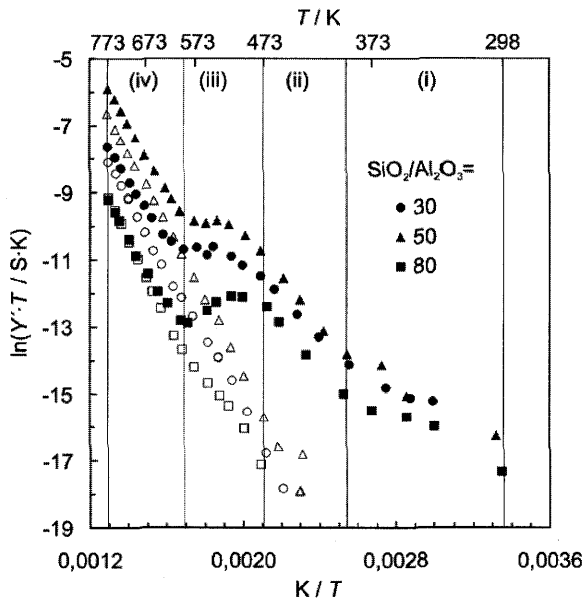


Fig. 6 Arrhenius plot of aluminum rich H-ZSM 5 under (closed) NH<sub>3</sub> desorption and (open) NH<sub>3</sub> free H-ZSM 5<sup>28)</sup>.

の活性化エネルギーが異なる4つの温度域(i)~(iv)が現れる<sup>28)</sup>。Frankeらはこの温度依存性を、それぞれの領域におけるH<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の表面濃度と移動機構の違いによるものと解釈している<sup>28)</sup>。

固体酸上での表面導電機構をより直接的に解釈するため、我々はin-situ IRによるWO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>上の表面吸着種の観察を行った<sup>23)</sup>。NH<sub>3</sub>流通下では表面Lewis酸上の配位NH<sub>3</sub>に帰属される吸収とBrønsted酸上に吸着したNH<sub>4</sub><sup>+</sup>に帰属される吸収が観察された。吸着NH<sub>3</sub>およびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の表面濃度を見積もったところ、吸着NH<sub>4</sub><sup>+</sup>量と導電率に良い相関性が見られた。またFig. 7に示すように

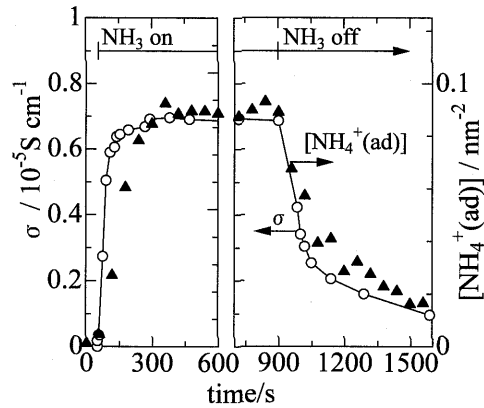


Fig. 7 Response transients of the WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> thick film sensor to NH<sub>3</sub> and amount of adsorbed NH<sub>4</sub><sup>+</sup> at 633 K<sup>23)</sup>.

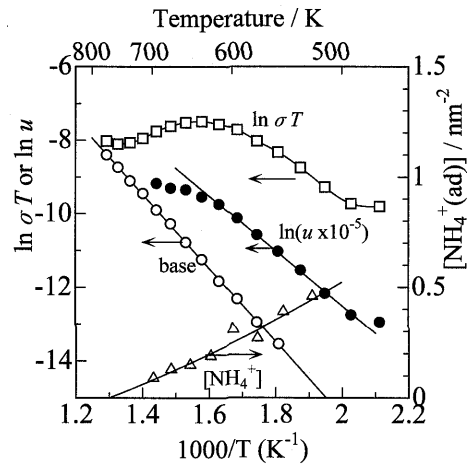


Fig. 8 Temperature dependence of (□) conductivity, (●) mobility, and (△) surface concentration of adsorbed NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in a flow of 150 ppm NH<sub>3</sub>, and (○) conductivity in a flow of O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

気相アンモニアの on-off に伴う吸着 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 量と導電率は、時間応答がよく一致していた。Fig. 8には水蒸気およびアンモニア存在下での導電率に対する効果をアレニウス型プロットで示す。アンモニア存在下の導電率は温度に対して特異的な山型の依存性を示した。高温側から633 Kまでの導電率上昇はIRにより測定された表面NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度と対応し、特異的な挙動は表面NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度に関係していることを示唆している。実際、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の移動度  $u(\sigma/ZF[NH_4^+(ad)])$  のアレニウスプロットには直線性が見られた。以上より、表面Brønsted酸に吸着したNH<sub>4</sub><sup>+</sup>がWO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>厚膜センサにおけるアンモニア検知の鍵となっていることを、触媒に馴染みの深い表面分析で明らかにすることができた。

### 5. おわりに

我々はセンサの研究をスタートして日が浅いのだが、研究を進める中で、固体触媒研究の知識と手法が意外に活用できることを実感している。まだまだわからないことが多

いが, 今後さらに検討を進めていきたい。

センサの開発, 検知機構の研究を進めるに当たりご指導頂きました日本特殊陶業(株)総合研究所の横井等博士, 西山寛幸氏, 柿元志郎氏, 菅谷聡氏, また名古屋大学環境学研究所の日比野高士教授に深く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) <http://www.mizuho-ir.co.jp/research/wtwghg041130.html>
- 2) R. Burch, *Catal. Rev.*, **46**, 271 (2004)
- 3) S. Matsumoto, *Catal. Today*, **90**, 183 (2004)
- 4) F. Klingstedt, K. Arve, K. Eranen, D.Y. Murzin, *Acc. Chem. Res.*, **39**, 273 (2006)
- 5) [http://toyota.jp/Showroom/All\\_toyota\\_lineup/dyna/menu/dpr\\_dpnr.html](http://toyota.jp/Showroom/All_toyota_lineup/dyna/menu/dpr_dpnr.html)
- 6) <http://www.daimlerchrysler.com/>
- 7) <http://www.nissandiesel.co.jp/lineup/quon/index.html>
- 8) US 5143696, 5965451, 6069013; R. Moos, R. Muller, C. Plog, A. Knezevic, H. Leye, E. Irion, T. Braun, K.-J. Marquardt, K. Binder, *Sens. Actuators B*, **83**, 181 (2002)
- 9) B. Timmer, W. Olthuis, A. van den Berg, *Sens. Actuators B*, **107**, 666 (2005)
- 10) 特開2005-114355; EP 1403637 A 1; US 2004/0132202; A. Satsuma, *et al.*, *Sens. Actuators B*, submitted
- 11) C.N. Xu, N. Miura, Y. Ishida, K. Matsuda, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **65**, 163 (2000)
- 12) P. Ivanov, J. Hubalek, K. Malysz, J. Prasek, X. Vilanova, E. Llobet, X. Correig, *Sens. Actuators B*, **100**, 221 (2004)
- 13) M. Stankova, X. Vilanova, E. Llobet, J. Calderer, C. Bittencourt, J.J. Pireaux, X. Correig, *Sens. Actuators B*, **105**, 271 (2005)
- 14) A. Teeramongkonrasmee, M. Sriyudthsak, *Sens. Actuators B*, **66**, 256 (2000)
- 15) P.T. Moseley, D.E. Williams, *Polyhedron*, **8**, 1615 (1989)
- 16) V. Romanovskaya, M. Ivanovskaya, P. Bogdanov, *Sens. Actuators B*, **56**, 31 (1999)
- 17) N. Imanaka, S. Tamura, G. Adachi, *Electrochem. Solid State Lett.*, **1**, 282 (1998)
- 18) N. Miura, W.L. Worrell, *Solid State Ionics*, **27**, 175 (1988)
- 19) C. Li, D. Zhang, B. Lei, S. Han, X. Liu, C. Zhou, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12451 (2003)
- 20) J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science*, **287**, 622 (2000)
- 21) M. Penza, M. Milella, F. Musio, M.B. Alba, G. Casano, A. Quirini, *Sens. Actuators B*, **40**, 205 (1997)
- 22) X. Wang, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **66**, 74 (2000)
- 23) 清水研一, 遠藤忠嗣, 柏木幸一, 西山寛幸, 柿元志郎, 菅谷聡, 横井等, 薩摩篤, 触媒, **47**, 427 (2005)
- 24) A. Satsuma, H. Yokoi, H. Nishiyama, S. Kakimoto, S. Sugaya, T. Oshima, T. Hattori, *Chem. Lett.*, **33**, 1250 (2004)
- 25) M. Lal, C.M. Johnson, A.T. How, *Solid State Ionics*, **5**, 451 (1981)
- 26) T. Hibino, T. Akimoto and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **67**, 71 (1993)
- 27) M.E. Franke, U. Simon, *Solid State Ionics*, **118**, 311 (1999)
- 28) M.E. Franke, U. Simon, R. Moos, A. Knezevic, R. Muller, C. Plog, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 5195 (2003)

**Ammonia Sensor by Using Solid Acids as Selective Functional Materials.** Ken-ichi SHIMIZU and Atsushi SATSUMA (Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan)

For the control of Urea-SCR system in diesel engine cars, an ammonia exhaust gas sensor is required to control injected amount of urea. The sensors using solid acids, such as zeolites and tungstated zirconia, as selective functional materials is one of the promising candidates for practical use. This article reviews performances and sensing mechanism of ammonia sensors using solid acids as selective functional materials.

Key-words : Ammonia sensor, Solid acids, Sensing mechanism, Proton conductivity, Urea-SCR

(© 2006 Catalysis Society of Japan)