

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3669807号  
(P3669807)

(45) 発行日 平成17年7月13日(2005.7.13)

(24) 登録日 平成17年4月22日(2005.4.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

GO 1 N 27/12

F I

GO 1 N 27/12

C

請求項の数 6 (全 8 頁)

|              |                       |           |                     |
|--------------|-----------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号    | 特願平9-89090            | (73) 特許権者 | 000000284           |
| (22) 出願日     | 平成9年4月8日(1997.4.8)    |           | 大阪瓦斯株式会社            |
| (65) 公開番号    | 特開平10-73553           |           | 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 |
| (43) 公開日     | 平成10年3月17日(1998.3.17) | (74) 代理人  | 100107308           |
| 審査請求日        | 平成15年3月13日(2003.3.13) |           | 弁理士 北村 修一郎          |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平8-169029           | (72) 発明者  | 檜垣 勝己               |
| (32) 優先日     | 平成8年6月28日(1996.6.28)  |           | 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 |
| (33) 優先権主張国  | 日本国(JP)               |           | 大阪瓦斯株式会社内           |
|              |                       | (72) 発明者  | 工藤 周三               |
|              |                       |           | 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 |
|              |                       |           | 大阪瓦斯株式会社内           |
|              |                       | (72) 発明者  | 大西 久男               |
|              |                       |           | 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 |
|              |                       |           | 大阪瓦斯株式会社内           |

最終頁に続く

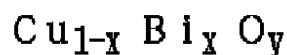
(54) 【発明の名称】 一酸化炭素検出センサー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガス検出部と電極を含む部材より構成される一酸化炭素検出センサーであって、前記ガス検出部は式(化1)にて表され、水素に対する感度より一酸化炭素に対する感度が高い金属酸化物を主成分とするものであることを特徴とする一酸化炭素検出センサー。

【化1】



(0 &lt; x &lt; 1、yはxにより定まる数値である。)

【請求項2】

前記ガス検出部は基板上に薄膜形成されたものである請求項1に記載の一酸化炭素検出センサー。

【請求項3】

前記ガス検出部は焼結法により形成されたものである請求項1に記載の一酸化炭素検出センサー。

【請求項4】

前記ガス検出部は焼結法により形成されたものであって、一酸化炭素の検出特性に影響を与えないバインダーを添加して焼結を行って形成されたものである請求項3に記載の一酸化炭素検出センサー。

【請求項5】

前記ガス検出部の構成材料として触媒層が設けられている請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の一酸化炭素検出センサー。

【請求項 6】

前記ガス検出部はヒーターにより加熱可能である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の一酸化炭素検出センサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、気体中に存在する一酸化炭素濃度を検出する一酸化炭素検出センサーに関する。

10

【0002】

【従来の技術】

一酸化炭素は周知のように可燃性と人体に対する強い毒性を有する常温で気体の物質であり、化学工業の原料として重要である一方、炭素系燃料の燃焼により発生するものでもある。

一酸化炭素が人体に対して影響を及ぼす濃度は、その爆発限界よりも遙かに低濃度であり、感度のよいセンサーが必要とされる。

このような一酸化炭素センサーとしては、大別して半導体センサーと接触燃焼式センサーが知られており、半導体センサーとしては酸化錫をベースとしたもの（特公平 5 - 5 1 0 9 6 号公報）が知られている。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来の一酸化炭素センサーは、一酸化炭素と水素の区別ができないという欠点を有しており、精度の高いセンサーとするためにはこの問題の解決が不可欠であった。

前述の酸化錫をベースとした半導体センサーの一酸化炭素（CO）の水素（H<sub>2</sub>）に対する選択性を高めるための技術として、動作温度の観点より次の 2 つの方法が検討されている。

▲ 1 ▼ 酸化錫をベースとした半導体に貴金属を添加し、これを検出部として 1 0 0 以下で動作させる方法。

▲ 2 ▼ 酸化錫をベースとした半導体にアルカリ土類金属やアルカリ金属を添加し、これを検出部として 3 0 0 程度の温度で動作させる方法。

30

【0004】

▲ 1 ▼ の方法では、動作温度が 1 0 0 以下であるために水が吸着されて徐々に感度が低下し、感度を維持するためには定期的に加熱して水分を除去する必要がある。従って、水分を揮散させるための加熱手段を別途設ける必要があり、コストが高くなるとともに検出できない時間が発生する。

【0005】

また、▲ 2 ▼ の方法によれば、確かに CO の H<sub>2</sub> に対する選択性が高くなるが、依然として H<sub>2</sub> に対する感度も有し、なお改善の余地がある。

【0006】

40

特開平 7 - 1 4 0 1 0 0 号公報記載の発明は、一酸化炭素と接触して抵抗値が変化する 2 種類の抵抗器を使用したセンサーに関するものである。このセンサーにおいては第 1 種の抵抗器としては CuO、NiO 等の金属酸化物より選択される半導体を、また第 2 種の抵抗器としてはアルカリ金属化合物、希土類金属化合物より選択される化合物を CuO、NiO 等の金属酸化物、特に酸化銅に添加した半導体をそれぞれ使用してブリッジを形成してセンサーを構成し、その 2 種類の抵抗器の CO に対する抵抗変化率を異なったものとするにより選択性を与えている。

【0007】

また、貴金属触媒を白金コイルなどに担持した接触燃焼式のセンサーにおいても、耐久性と選択性を兼ね備えたものはこれまで得られていない。

50

## 【 0 0 0 8 】

本発明は、比較的高温にて水素に対して優れたCO検出特性、即ち大きなCO/H<sub>2</sub>検出比を有すると共に検出精度維持のための周期的な加熱を必要としない、低コスト・高信頼性・高耐久性の一酸化炭素検出センサーを提供することを目的とするものである。

## 【 0 0 0 9 】

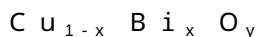
## 【課題を解決するための手段】

本発明は、ガス検出部と電極を含む部材より構成される一酸化炭素検出センサーであって、前記ガス検出部は式(化2)にて表され、水素に対する感度より一酸化炭素に対する感度が高い、即ちCO/H<sub>2</sub>が大きい金属酸化物であることを特徴とする一酸化炭素検出センサーに関するものである。

10

## 【 0 0 1 0 】

## 【化2】



( $0 < x \leq 1$ 、 $y$ は $x$ により定まる数値である。)

## 【 0 0 1 1 】

発明者はこのような組成のガス検出部を採用することにより、一酸化炭素に対する感度が水素に対する感度より高く検出できることを見だし、本発明を完成した。本発明のガス検出部を使用したセンサーは特開平7-140100号公報記載の発明のように2種の抵抗器を使用してブリッジを形成する必要がない。

純粋な酸化銅半導体、即ち $x = 0$ の場合は、H<sub>2</sub>に対する感度がCOに対する感度を上回る結果となり、好ましくない。

20

## 【 0 0 1 2 】

本発明においては、前記ガス検出部が基板上に薄膜形成されているものであることが好ましい。

また、前記ガス検出部は焼結法により作成されるものであってもよく、焼結法により製造する場合はガス検出部の物理的強度を高めるために、その構成材料として、感度に影響しないバインダー材料を使用することも好ましい。焼結法による場合、ガス検出部は基板上において焼結し、焼結と同時に基板に固着してもよく、焼結後に基板に固着しても良い。

## 【 0 0 1 3 】

さらに、本発明の一酸化炭素検出センサーのガス検出部には、触媒層が設けられていてもよく、かかる触媒層の存在により、H<sub>2</sub>以外の、例えば未燃焼の燃料成分である炭化水素等の雑ガスを除去することができ、センサーの一酸化炭素に対する選択性をさらに向上することができる。

30

## 【 0 0 1 4 】

本発明のセンサーの構造としては、ガス検出部は例えば基板に設けられたヒーター等の加熱手段により加熱可能であることが好ましいが、ガス検出部を設置したセンサーの検出部の内部にコイル状のヒーターを設けた構成も例示することができる。

かかる構成とすることによりガス検出部の温度を一定に保持することができ、また最も感度の高い条件を設定することも可能となる。

## 【 0 0 1 5 】

加熱は、ガス検出部が所定温度に調節されればよく、ヒーター等の加熱手段は基板の内部に埋設され、あるいは基板がヒーターを層状に有する構成、基板の一面に固着された構成、基板の周囲を加熱する構成等が例示できる。

40

## 【 0 0 1 6 】

## 【発明の実施の形態】

本発明のセンサーの構造を図1に示した例に基づき説明する。図1のセンサーは、ガス検出部を薄膜作成方法により形成したものである。

## 【 0 0 1 7 】

ガス検出部1は基板4上に形成され、基板4はガス検出部1を加熱するヒーターが内蔵されている。またガス検出部には電極2、3が設けられている。

50

## 【 0 0 1 8 】

ガス検出部を基板上に形成する方法としては、薄膜形成法、焼結法等の公知の方法が使用でき、薄膜形成方法としては化学的気相蒸着法（CVD法）、熱CVD、プラズマCVD、レーザーCVD等が例示できる。

## 【 0 0 1 9 】

焼結法によりガス検出部を製造する際に使用することができる、感度に影響しないバインダー材料としては、酸化マグネシウム（MgO）、シリカ（SiO<sub>2</sub>）、アルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）等が例示できる。

## 【 0 0 2 0 】

また、ガス検出部に使用する、触媒層を構成する材料は、Pt、Pd、Rh、Au等の貴金属触媒が使用可能であり、ガス検出部の表面に付着させてもよく、ガス検出部を焼結法により製造する場合には、原料粉末と混合して焼結することにより付着させてもよい。

## 【 0 0 2 1 】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。

（ガス検出部の製造例）

市販の高純度の酸化銅（CuO）並びに酸化ビスマス（Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を使用し、これらの粉末を所定のBi / (Bi + Cu)比又はCu / Bi比となるように配合し、約500にて仮焼し、得られた組成物を再度粉砕する。この粉末を所定形状に加圧成形したのち、アルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）基板上にて600～750にて加熱・焼結してガス検出部を得た。

## 【 0 0 2 2 】

なお、本実施例において配合比率（当量比）はBi / (Bi + Cu) = xとして表示した例と、Bi / Cu比にて示した例が併存するが、これらの数値は次式にて換算できる。

$$x = z / (1 + z)$$

$$(z = \text{Bi} / \text{Cu})$$

## 【 0 0 2 3 】

Biの配合比率が高くなると共に仮焼して得られる原料粉末の融点が低下し、CuO / Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 / 1付近の組成を有するものの融点はおよそ670となる。一方、一般的にガス検出部は、基材が多孔質であるほど感度が高くなるため、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の配合量が多いガス検出部は比較的低温で焼結させることが好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

得られたガス検出部材料についてX線回折により結晶構造を分析した結果、Biの添加量がCuに対して0.05以下の場合、Biが少量のためX線回折によっては検出できず、CuO単一相が検出され、0.05～2.0の範囲ではCuO、CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、及び微量のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の相が検出され、また2.0以上ではCuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の相が検出された。

## 【 0 0 2 5 】

（センサーの作成）

上記のようにして作成された焼結体であるガス検出部の表面上に、白金を電極材料として使用して図1のような電極を形成した。

## 【 0 0 2 6 】

（感度の測定方法）

被検ガスは空气中に所定濃度となるように一酸化炭素と水素を混合して作成した。さらに一定量の水蒸気を添加した被検ガスも使用した。このようにして得られた被検ガスの酸素濃度は約20%、湿度条件はドライ又は絶対湿度にて1.5%であった。

測定に際しては、加熱基板に所定電圧を負荷してガス検出部の温度を250～450に保持し、両電極間の電気抵抗を測定することによりガス濃度の検出を行った。ガス感度（S）は、次式により算出した。

$$S = R_g / R_{air}$$

10

20

30

40

50

ここに、 $R_{air}$ は一酸化炭素も水素も含まない空気をセンサーに接触させた場合の抵抗値であり、 $R_g$ は被検ガスをセンサーに接触させた場合の抵抗値である。 $S = 1$ はそのガス成分は検出されないことを示す。

【0027】

結果を表1並びに図2～図5にまとめて示した。

表1はCO濃度が1000ppm、 $H_2$ 濃度が1000ppmの気体についてBiの比率(化2におけるx値)を変えたガス検出部の感度を測定した結果を示したものである。

【0028】

【表1】

| X     | センサー感度       |                 |
|-------|--------------|-----------------|
|       | CO (1000ppm) | $H_2$ (1000ppm) |
| 0     | 1.06         | 1.60            |
| 0.001 | 1.57         | 1.23            |
| 0.002 | 1.58         | 1.12            |
| 0.005 | 1.51         | 1.10            |
| 0.01  | 1.56         | 1.14            |
| 0.02  | 1.48         | 1.08            |
| 0.04  | 1.60         | 1.11            |
| 0.05  | 1.50         | 1.32            |
| 0.667 | 1.29         | 1.20            |
| 0.8   | 1.30         | 1.20            |
| 1.0   | 1.57         | 1.40            |

【0029】

表1の結果より、酸化銅のみをガス検出部としたセンサーはCOに対する感度が $H_2$ に対する感度より低い、Biを含む酸化物、並びに酸化ビスマスをガス検出部としたものはいずれもCOに対する感度が高いことが分かる。

【0030】

図2はビスマスの使用比率、即ち(化2)のxが0～0.01の範囲の組成を有するガス検出部を使用したセンサーの感度Sの、CO濃度、 $H_2$ 濃度の依存性を示したものである。測定は300℃にてドライ状態の被検ガスについて行った。

この結果は、CuOのみをガス検出部を使用したセンサーは $H_2$ に対する感度が高いが、Biを含むものは本発明の目的を達成するものであることを示している。

【0031】

また、図3はBi/Cu = 0、0.02、0.1の組成のガス検出部を使用したセンサーについて、COと $H_2$ の濃度を変化させた場合の感度Sを示したものである。この測定における被検ガスの湿度は絶対湿度にて1.5%であった。

この結果からも、本発明のガス検出部を使用したセンサーはCOに対する感度が $H_2$ に対する感度より大きく、かつ濃度の増加とともにSが大きくなっており、センサーとして使用できるが、Biを含まないガス検出部を使用したセンサーはCOに対するよりも $H_2$ に

対する感度のほうが大きく、本発明の目的に適さないことが明らかである。

【0032】

図4は、Bi/Cu比率を変えたガス検出部について、一酸化炭素濃度が1000ppm、水素濃度が1000ppmの被検ガスを使用してセンサーの感度を測定した結果であり、これらのセンサーにより一酸化炭素を検出できることが分かる。

【0033】

図5には、Bi/Cu=0.02なる組成のガス検出部を使用したセンサーの、ガス検出部加熱温度に対する感度Sを測定した結果を示した。

この結果より、実験した比較的高温の領域においては、低い温度の方が一酸化炭素に対する選択性がよいことが分かる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】センサーの構成を示す概略図

【図2】Biの比率xが0~0.01の範囲の組成を有するガス検出部を使用したセンサーの感度Sの、COとH<sub>2</sub>の濃度変化に対する依存性を示したグラフ

【図3】Bi/Cuの比が0、0.02、0.1の組成を有するガス検出部を使用したセンサーの感度Sの、COとH<sub>2</sub>の濃度変化に対する依存性を示したグラフ

【図4】センサー感度Sの、ガス検出部のBi/Cu組成比への依存性を示したグラフ

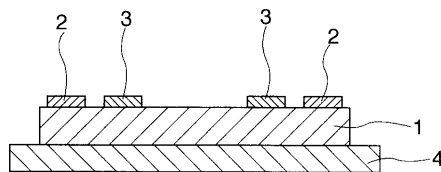
【図5】ガス検出部加熱温度に対する感度Sの依存性の測定結果を示したグラフ

【符号の説明】

- 1 ガス検出部
- 2、3 電極
- 4 加熱基板

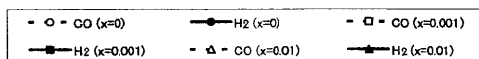
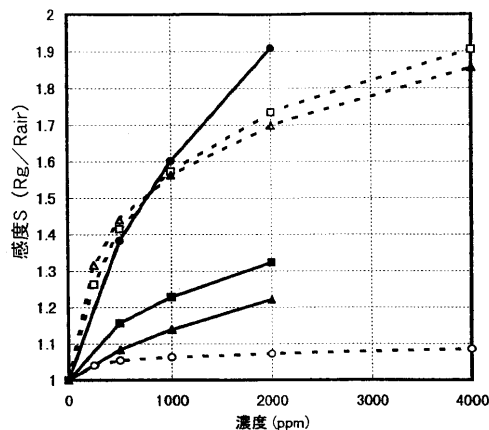
20

【図1】



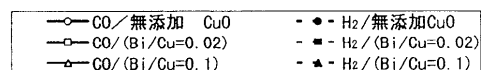
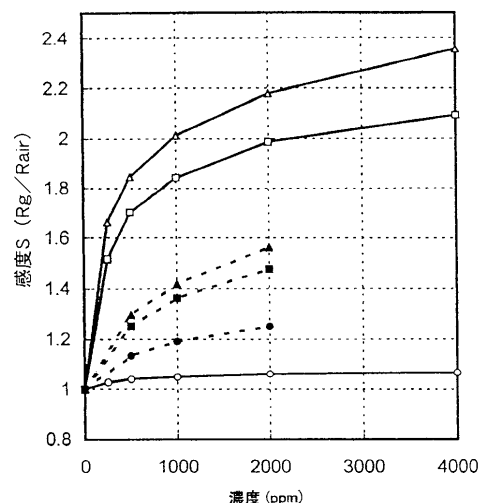
【図2】

CO, H<sub>2</sub>感度の濃度依存性  
(300℃, ドライ)

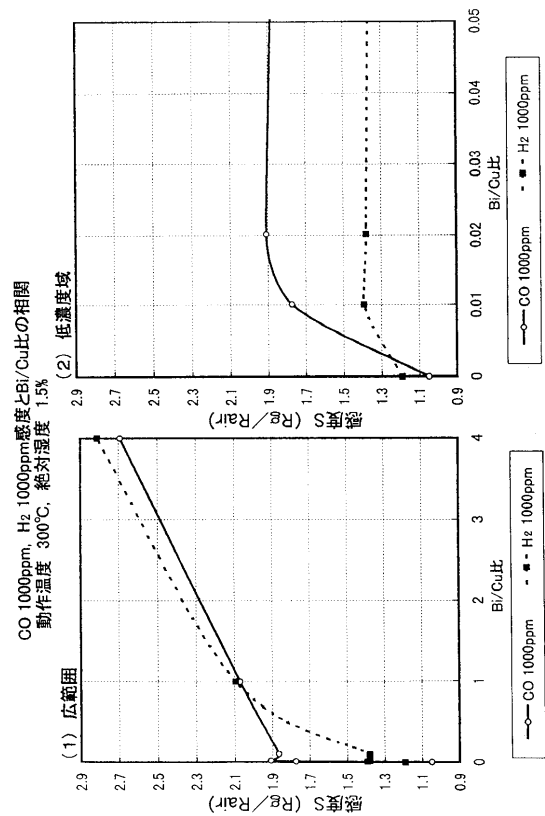


【図3】

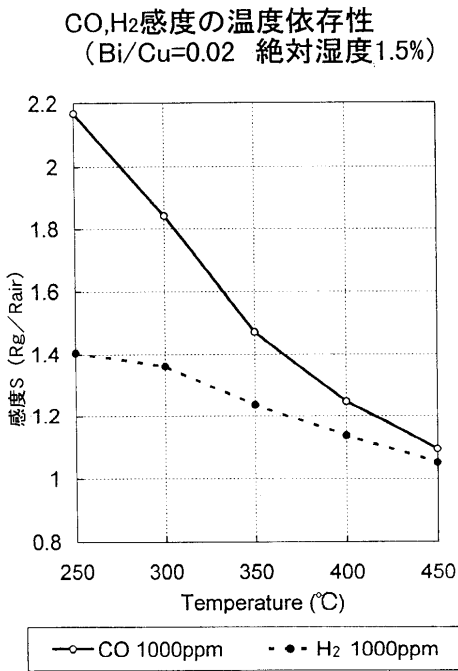
CO, H<sub>2</sub>感度の濃度依存性  
(300℃, 絶対湿度1.5%)



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 田畑 総一  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内
- (72)発明者 岡田 治  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内

審査官 黒田 浩一

- (56)参考文献 特開平 0 7 - 1 4 0 1 0 0 ( J P , A )  
特開昭 4 7 - 0 4 8 4 4 0 ( J P , A )  
特開昭 6 0 - 0 7 1 9 4 2 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 1 0 2 2 2 5 ( J P , A )  
特表平 0 6 - 5 0 7 0 1 3 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 0 8 0 6 4 8 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 0 7 2 1 6 2 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)  
G01N 27/12