

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6701852号
(P6701852)

(45) 発行日 令和2年5月27日(2020.5.27)

(24) 登録日 令和2年5月11日(2020.5.11)

(51) Int. Cl.			F I		
BO1J	35/08	(2006.01)	BO1J	35/08	B
BO1J	23/44	(2006.01)	BO1J	23/44	M
GO1N	27/12	(2006.01)	GO1N	27/12	C

請求項の数 14 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2016-54603 (P2016-54603)	(73) 特許権者	000005234
(22) 出願日	平成28年3月18日 (2016.3.18)		富士電機株式会社
(65) 公開番号	特開2017-56457 (P2017-56457A)		神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
(43) 公開日	平成29年3月23日 (2017.3.23)	(74) 代理人	100074099
審査請求日	平成31年2月14日 (2019.2.14)		弁理士 大菅 義之
(31) 優先権主張番号	特願2015-180846 (P2015-180846)	(74) 代理人	100121083
(32) 優先日	平成27年9月14日 (2015.9.14)		弁理士 青木 宏義
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74) 代理人	100138391
			弁理士 天田 昌行
		(72) 発明者	村田 尚義
			神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
			富士電機株式会社内
		(72) 発明者	澁田 夕佳里
			神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
			富士電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コア・シェル型酸化触媒および該触媒を含んで成るガスセンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

2種の金属原子と1種の非金属原子とを含んで成る触媒微粒子と、該触媒微粒子を固定化するための担体とで構成され、前記触媒微粒子のコア部は前記2種の金属原子のうちの1種の金属原子を含んで構成され、前記触媒微粒子のシェル部は前記2種の金属原子と前記1種の非金属原子との固相構造を有し、前記2種の金属原子は、Pt、Pd、Ag、Au、Ni、Sn、Ir、Rh、Ru、Re、及びCoの中から選定された2種であり、前記1種の非金属原子は酸素である、ことを特徴とするコア・シェル型酸化触媒。

【請求項2】

前記触媒微粒子中の前記2種の金属原子は、金属原子数の比率が1：1で形成されていることを特徴とする請求項1記載のコア・シェル型酸化触媒。

10

【請求項3】

前記シェル部の固相構造は、前記2種の金属原子と酸素とで構成された一般式： $A_x B_y O_z$ （但し、A及びBは前記2種の金属原子、XはA及びBを構成する組成、YはO(酸素)の組成）で記述されるものであることを特徴とする請求項1記載のコア・シェル型酸化触媒。

【請求項4】

前記シェル部の固相構造を示す前記一般式において、 $A = Pd$ 、 $B = Pt$ （ $X = 0.5$ 、 $0 < Y < 1$ ）であることを特徴とする請求項3記載のコア・シェル型酸化触媒。

【請求項5】

20

前記担体は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Ni_2O_3 、 SiO_2 のいずれか一種の金属酸化物を主成分とする高比表面積な材料を用いることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか一項に記載のコア・シェル型酸化触媒。

【請求項6】

前記シェル部の固相構造は、前記2種の金属原子と酸素との固溶体構造であることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれか一項に記載のコア・シェル型酸化触媒。

【請求項7】

請求項1ないし6のいずれか一項に記載のコア・シェル型酸化触媒を、ガスを検出するためのガス検知部の吸着層に適用してなるガスセンサ。

【請求項8】

請求項7に記載のガスセンサであって、
前記ガスセンサは、

検知対象ガスを吸着する吸着層と、前記検知対象ガスを感知するガス感知層と、前記ガス感知層を加熱するヒーター層とを有するガス検知部と、

前記ヒーター層を駆動するヒーター層駆動部とを備え、

前記ヒーター層を80 ~ 250 に加熱してガスの有無を検出することを特徴とするガスセンサ。

【請求項9】

請求項7に記載のガスセンサであって、
前記ガスセンサは、

検知対象ガスを吸着する吸着層と、前記検知対象ガスを感知するガス感知層と、前記ガス感知層を加熱するヒーター層とを有するガス検知部と、

前記ヒーター層を駆動するヒーター層駆動部とを備え、

前記ヒーター層を300 ~ 400 に加熱してガスの有無を検出することを特徴とするガスセンサ。

【請求項10】

請求項7に記載のガスセンサであって、
前記ガスセンサは、

検知対象ガスを吸着する吸着層と、前記検知対象ガスを感知するガス感知層と、前記ガス感知層を加熱するヒーター層とを有するガス検知部と、

前記ヒーター層を駆動するヒーター層駆動部とを備え、

前記ヒーター層を350 ~ 450 に加熱してガスの有無を検出することを特徴とするガスセンサ。

【請求項11】

請求項8に記載のガスセンサであって、

前記ヒーター層駆動部を間欠駆動することで前記ヒーター層を80 ~ 250 に加熱し、前記吸着層を介して前記ガス感知層で感知されるガス検出信号を検出することでCOガスを検出することを特徴とするガスセンサ。

【請求項12】

請求項9に記載のガスセンサであって、

前記ヒーター層駆動部を間欠駆動することで前記ヒーター層を300 ~ 400 に加熱し、前記吸着層を介して前記ガス感知層で感知させるガス検出信号を検出することでLPガスを検出することを特徴とするガスセンサ。

【請求項13】

請求項10に記載のガスセンサであって、

前記ヒーター層駆動部を間欠駆動することで前記ヒーター層を350 ~ 450 に加熱し、前記吸着層を介して前記ガス感知層で感知させるガス検出信号を検出することでメタンガスを検出することを特徴とするガスセンサ。

【請求項14】

請求項11ないし13のいずれか一項に記載のガスセンサであって、

10

20

30

40

50

前記ガス検出信号は、前記ガス感知層で感知される初期抵抗値からの変化率であることを特徴とするガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コア部分を1種の金属材料で構成し、シェル部分が2種類の金属と酸素とからなる固相構造で形成された、高酸化活性を有するコア・シェル型酸化触媒および該触媒を含んで成るガスセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

下記に示す特許文献1は、コア・シェルセラミック微粒子及びその製造方法について開示しているが、シェル部分は単一原子で形成されたコア・シェル構造を提示しているのみである。

【0003】

また下記特許文献2は、高酸化活性を有する白金・パラジウム触媒の製造方法を開示している。特許文献2においては、担持方法が塩化白金および塩化パラジウムの溶液に含浸させて製造されるものに特定されている。

【0004】

さらに下記特許文献3は、酸化セリウムの粒子からなるコア部分と、有機高分子物質の層からなるシェル部分とで構成されるコア・シェル型酸化セリウム高分子ハイブリッド微粒子を熱処理して、得られた酸化セリウム多孔質厚膜をガスセンサ素子（例．COセンサ）として用いることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2007-320847号公報

【特許文献2】特許第3624928号公報

【特許文献3】特許第4958088号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記特許文献1は、コア・シェルセラミック微粒子及びその製造方法について記載しているが、シェル部分が単一原子で形成されたコア・シェル構造であるため、酸化活性が高くないという課題がある。

【0007】

また上記特許文献2は、高酸化活性を有する白金・パラジウム触媒の製造方法を開示しているが、担持方法が塩化白金および塩化パラジウムの溶液に含浸させて製造するものに特定しているため、触媒合成に特定の処理を要するという課題がある。

【0008】

さらに上記特許文献3に示される従来のコア・シェル構造からなる触媒は、シェル部分が有機高分子物質の層からなっており、コア・シェル型酸化セリウム高分子ハイブリッド微粒子を熱処理して、得られた酸化セリウム多孔質厚膜を生成する必要があるため、触媒合成に特定の処理を要するという課題がある。

【0009】

そこで本発明は、上記課題を解決するために、コア部分を単体の金属材料で構成し、シェル部分が2種類の金属と酸素とからなる固相構造で形成された、高酸化活性を有するコア・シェル型触媒および該触媒を含んで成るガスセンサを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

10

20

30

40

50

本発明のコア・シェル型酸化触媒は、2種の金属原子と1種の非金属原子とを含んで成る触媒微粒子と、該触媒微粒子を固定化するための担体とで構成され、前記触媒微粒子のコア部は前記2種の金属原子のうちの1種の金属原子を含んで構成され、前記触媒微粒子のシェル部は前記2種の金属原子と前記1種の非金属原子との固相構造を有し、前記2種の金属原子は、Pt、Pd、Ag、Au、Ni、Sn、Ir、Rh、Ru、Re、及びCoの中から選定された2種であり、前記1種の非金属原子は酸素である、ことを特徴とする。

【0011】

上記において、上記触媒微粒子中の上記2種の金属原子は、金属原子数の比率が1：1で形成されていることを特徴とする。

10

【0012】

また上記において、上記シェル部分の固相構造は、上記2種類の金属原子と酸素とで構成された一般式： $A_{1-x}B_xO_y$ （但し、A及びBは前記2種の金属原子、XはA及びBを構成する組成、YはO（酸素）の組成）で記述されるものであることを特徴とする。

【0013】

また上記の、上記シェル部の固相構造を示す上記一般式において、 $A = Pd$ 、 $B = Pt$ （ $X = 0.5$ 、 $0 < Y < 1$ ）であることを特徴とする。

また上記のいずれかの記載において、上記担体は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Ni_2O_3 、 SiO_2 のいずれか一種の金属酸化物を主成分とする高比表面積な材料を用いることを特徴とする。

20

【0014】

また上記のいずれかの記載において、上記シェル部の固相構造は、上記2種の金属原子と酸素との固溶体構造であることを特徴とする。

また上記のいずれかに記載のコア・シェル型酸化触媒を、ガスを検出するためのガス検知部の吸着層に適用してガスセンサとしたことを特徴とする。

【0015】

上記に記載のガスセンサであって、前記ガスセンサは、検知対象ガスを吸着する吸着層と、前記検知対象ガスを感知するガス感知層と、前記ガス感知層を加熱するヒーター層を有するガス検知部と、前記ヒーター層を駆動するヒーター層駆動部を備え、前記ヒーター層を80～250に加熱してガスの有無を検出することを特徴とする。

30

【0016】

また上記に記載のガスセンサであって、前記ガスセンサは、検知対象ガスを吸着する吸着層と、前記検知対象ガスを感知するガス感知層と、前記ガス感知層を加熱するヒーター層を有するガス検知部と、前記ヒーター層を駆動するヒーター層駆動部を備え、前記ヒーター層を300～400に加熱してガスの有無を検出することを特徴とする。

【0017】

また上記に記載のガスセンサであって、前記ガスセンサは、検知対象ガスを吸着する吸着層と、前記検知対象ガスを感知するガス感知層と、前記ガス感知層を加熱するヒーター層を有するガス検知部と、前記ヒーター層を駆動するヒーター層駆動部を備え、前記ヒーター層を350～450に加熱してガスの有無を検出することを特徴とする。

40

【0018】

また上記に記載のガスセンサであって、前記ヒーター層駆動部を間欠駆動することで前記ヒーター層を80～250に加熱し、前記吸着層を介して前記ガス感知層で感知されるガス検出信号を検出することでCOガスを検出することを特徴とする。

【0019】

また上記に記載のガスセンサであって、前記ヒーター層駆動部を間欠駆動することで前記ヒーター層を300～400に加熱し、前記吸着層を介して前記ガス感知層で感知させるガス検出信号を検出することでLPガスを検出することを特徴とする。

【0020】

また上記に記載のガスセンサであって、前記ヒーター層駆動部を間欠駆動することで前

50

記ヒーター層を350 ~ 450 に加熱し、前記吸着層を介して前記ガス感知層で感知させるガス検出信号を検出することでメタンガスを検出することを特徴とする。

【0021】

また上記のいずれかに記載のガスセンサであって、前記ガス検出信号は、前記ガス感知層で感知される初期抵抗値からの変化率であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、シェル部分が2種類の金属原子と酸素で構成された一般式： $A_{1-x}B_xO_y$ （但し、XはA及びBを構成する組成、YはO（酸素）の組成）で記述される固相構造で形成されるため、水素に対してより高酸化活性を提供できるので、ガスセンサ用触媒に適するのみならず、他の酸化触媒にも適用することも可能である。

10

【0023】

上記固相構造の組成を考慮することで、触媒の構造を様々に変化させることが可能となる。

また本発明は、担持させる際の水溶液に窒化系水溶液を使用して担持させることができるので、粉末状触媒の後処理を軽減することが可能となるものである。

【0024】

また本発明のコア・シェル型触媒を含んで成るガスセンサによれば、高湿度環境下でヒーター層の加熱温度を可変することで、第1の可燃性ガス（例、LPガス）及び第2の可燃性ガス（例、メタンガス）を検出可能とするとともに無臭性ガス（例、COガス）を検出することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒のメタンガス転化率と水素ガス転化率の様子を示すグラフである。

【図2】本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒のHAADF-STEM観察結果を示す図である。

【図3】本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒のXRD分析結果を示すグラフである。

【図4】本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒と従来触媒のPd 3d XPSスペクトルの様子を示すグラフである。

30

【図5】本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒のPt 4f XPSスペクトルの様子を示すグラフ（a）とその一部をピーク拡大したグラフ（b）である。

【図6】本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒のPd K端 XANESスペクトル（a）とPt L端 XANESスペクトル（b）の様子を示すグラフである。

【図7】本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒の構造を示す模式図である。

【図8】本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒をダイアフラム構造のガスセンサへの適用事例を示す図である。

【図9】本発明の実施形態に係るガスセンサの駆動及び信号処理の概略を示す図である。

【図10】本発明の実施形態により作製されたガスセンサの特性図（その1）である。

40

【図11】本発明の実施形態により作製されたガスセンサの特性図（その2）である。

【図12】本発明の実施形態により作製されたガスセンサの特性図（その3）である。

【図13】本発明の実施形態により作製されたガスセンサの特性図（その4）である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

【実施例】

【0027】

本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒の詳細を以下箇条書きにして説明する。

(1) 触媒微粒子を固定化するための金属酸化物を主成分とする担体（例、 Al_2O_3 ）

50

に、白金 Pt 及びパラジウム Pd 金属を担持させたコア・シェル型触媒(ガスセンサ用触媒)を以下の工程を得て作製する。

【0028】

なお、担体としては上記した Al_2O_3 を主成分とするものが最善であるが、次善としては ZrO_2 が好ましく、それら以外では、 Al_2O_3 、 ZrO_2 と同様に単位体積あたりの表面積が大きい、すなわち高比表面積な金属酸化物、例えば、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Ni_2O_3 、 SiO_2 を主成分とするものであってもよい。

【0029】

まず白金 Pt 及びパラジウム Pd 金属を含むアミン水溶液(窒化系水溶液)に担体(例、 Al_2O_3)を混合し、乾燥させた後、粉末の状態では酸素を含む雰囲気中で第1の熱処理(その内容は後述する)を行う。

10

【0030】

なお、上記触媒微粒子中の金属は、上記した Pt、Pd の組み合わせが最善であるが、本発明としては、2価を取り得る金属であれば、Ag、Au、Ni、Sn、Ir、Rh、Ru、Re、Co の中のいずれか2種を選択するようにすれば良い。その際、上記触媒微粒子中の2種の金属原子は、金属原子数の比率が1:1で形成されるのが望ましい。

【0031】

そして熱分解により担体(例、 Al_2O_3)上に白金 Pt 及び酸化パラジウム PdO を担持させる。

次いで水蒸気および水素を含む窒素雰囲気中で第2の熱処理(その内容は後述する)である水素還元処理を行う。

20

【0032】

さらに酸素を含む雰囲気中で第3の熱処理(その内容は後述する)である酸化処理を行って触媒を生成する。なお、センスするガス種としては、メタン CH_4 を想定している。

(2) 上記第1の熱処理は、上記のように乾燥させて得た粉末を石英ボートに移し、電気炉を用いて温度600の乾燥空気中(酸素20%~100%含む雰囲気中)で、3時間熱処理を行って、触媒原料を熱分解する。なお、第1の熱処理の温度、処理時間はこれに限るものではなく、温度600~650、処理時間3~5時間であれば、同様の効果を得ることができる。

【0033】

30

(3) 上記第2の熱処理は、前記触媒粉末を電気炉に入れ、純水をバブリングさせて水蒸気を含んだ窒素ガス50%及び水素ガス50%の混合ガスを400に昇温した雰囲気中で、2時間、熱処理を行う。なお、第2の熱処理の水素ガスの量、温度、処理時間はこれに限るものではなく、水素ガスが30~50%含まれた窒素中で、温度が350~450で、処理時間が2時間以上であれば、同様の効果を得ることができる。

【0034】

なお、第2の熱処理は、アミン水溶液(窒化系水溶液)で触媒を混合する際に、触媒にとって有害となる元素を脱離するために必要な工程となる。有害な元素を含まない場合、第2の熱処理を省くことができる。

【0035】

40

(4) 第3の熱処理は、第2の熱処理の後、酸素ガス(20~100%)を含む雰囲気中で温度580において、5時間、焼成処理を行う。なお、焼成処理温度はこれに限られるものではなく、温度550~650であれば、同様の効果を得ることができる。

【0036】

(5) 図1は、本実施形態のコア・シェル構造触媒のメタンガス転化率と水素ガス転化率の様子を示す図である。

ガス転化率の測定は、固定床流通法触媒評価装置を用いて行った。被検ガス(CH_4 、 H_2 :0.5%-Air)を流量50 SCCM 流通させた。充填量は 0.143 cm^3 である。

【0037】

図1における、(a)はメタンガス転化率、(b)は水素ガス転化率である。従来のシ

50

エル層が単相の触媒（例、PdO）と比較して、本実施形態のコア・シェル型触媒は水素に対し高活性であることが分かる。

【0038】

一方、上記のようにして作製された本実施形態のコア・シェル型触媒の詳細な構造を調べるため、HAADF-STEM (High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy) 分析を実施した。

【0039】

このHAADF-STEM観察手法は、入射電子と原子との散乱を観察しており、ディスプレイ上では原子番号が大きいほど明るく（白く）観察される。白金Ptの方がパラジウムPdより原子番号が大きいことは当業者に良く知られている。

10

【0040】

また、シェル部分の詳細な構造を調べるため、XRD (X-ray Diffraction)、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)、XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) 分析を実施した。

【0041】

XANESスペクトルにおけるピーク強度のことをWhite Line Height (WLH) と呼び、白金Ptにおいては、強度の強さが価数と対応する。

図2は、本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒のHAADF-STEM観察結果を示す図である。

20

【0042】

図2において、触媒微粒子(触媒)の中心部分は白く光っており、外周になるほど灰色部分が多くなることが観察される。また触媒微粒子(触媒)の外周において、僅かに白い輝点が認められ、外周部にも白金Ptが含まれていることが分かる。

【0043】

さらに図2に示されるHAADF-STEM観察結果に示されたスケールから触媒の大きさを把握することができる。

この結果から、高酸化活性を有する本実施形態のコア・シェル型触媒は、コア・シェル構造を保有しており、少なくとも、コアはPtメタル(pure)で構成されていることが分かる。

30

【0044】

図3は、本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒のXRD分析結果を示すグラフである。

図3に示すXRD (X-ray Diffraction) 分析結果からは、パラジウムPdまたは白金Pt由来のメタルと酸化パラジウムPdO由来の正方晶のパターンが観察された。

【0045】

図2に示したHAADF-STEM観察結果からメタルピークは、コアの白金Ptであると推測される。一方、酸化パラジウムPdO由来の正方晶のパターンは、シェル構造を反映していると推測される。

40

【0046】

【表 1】

触媒	格子定数 / Å	
	a = b	c
コア・シェル型触媒	3.077	5.279
従来触媒	3.032	5.355

表 1 は、図 3 に示した XRD パターンから算出した正方晶の格子定数である。従来のシェル層が単相の触媒（例、PdO）と比較して、a 軸格子定数が大きくなり、c 軸格子定数が小さくなる傾向を示した。

【0047】

正方晶の酸化パラジウム PdO 中に白金 Pt 原子を固溶させたモデルで格子定数を当業者に周知の第一原理計算した結果でも同様の傾向を示したことから、本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒のシェル構造は、酸化パラジウム PdO 中のパラジウム Pd サイトに白金 Pt 原子が固溶置換した、Pd_{1-x}Pt_xO の特異な構造を持っていることが分かった。

【0048】

上記 Pd_{1-x}Pt_xO の特異な構造を持つ固溶体構造を更に分析すると、上記固溶体構造は、2 種類の金属と酸素で構成された一般式：A_{1-x}B_xO_Y（但し、X は A 及び B を構成する組成、Y は O（酸素）の組成）で記述される、特異な構造を有している。また上記の固溶体構造を示す一般式の最もよい組み合わせは、A = Pd、B = Pt（X = 0.5、0 < Y < 1）となっていることが望ましい。

【0049】

図 4 は、本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒と従来触媒の Pd 3d XPS スペクトルの様子を示すグラフである。

図 4 に示す Pd 3d XPS 分析結果から、本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒の Pd 化学状態は、従来のシェル層が単相の触媒と同じ 2 価の成分を持っていることが分かる。

【0050】

図 5 は、本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒の Pt 4f XPS スペクトルの様子を示すグラフ（a）とその一部をピーク拡大したグラフ（b）である。

図 5（a）に示されるグラフの 74 eV 付近のピークは、Pt-Al₂O₃ 由来のピークとなっており、同グラフの 70 ~ 73 eV 付近のピークが Pt_{4f_{7/2}} であり、それを拡大したものが図 5（b）に示されている。

【0051】

図 5（b）に示される Pt_{4f_{7/2}} ピークから、71 eV 付近の Pt メタルのピークに加え、高エネルギー側（71.8 eV 付近）にもピークを持っており、これにより Pt メタルより価数が高い状態を持っていることが分かる。

【0052】

図 6 は、本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒の Pd K 端 XANES スペクトル（a）と Pt L 端 XANES スペクトル（b）の様子を示すグラフである。

図 6（a）に示される Pd K 端の XANES スペクトルにおいて、本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒と従来のシェル層が単相の触媒のスペクトルが重なることから、上記したように本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒の Pd 化学状態が、従来のシェル層が単相の触媒と同じ 2 価の成分を持っているとすることができる。

【0053】

一方、図 6（b）に示される Pt L 端の XANES スペクトルから、本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒の WLH が Pt（メタル）より高く、PtO₂（Pt 4 価）

10

20

30

40

50

より低いことから、白金Ptの化学状態は2価あるいは3価であることが推測される。これまでの観察結果と整合させると、白金Ptの化学状態は2価の状態を取っている可能性が高い。

【0054】

図7は、本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒の構造を示す模式図である。すなわち、図7は、上記における詳細な構造分析の結果から、描くことができた触媒構造の模式図である。

【0055】

図7から分かるように、本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒は、 Al_2O_3 担体11の上にコア・シェル構造(直径約5nm)を保有しており、白金(Ptメタル)12がコア、当該コアを包み込むシェル13(厚さ約1nm)が白金とパラジウムと酸素からなる固溶体構造を持っているものである。

10

【0056】

このような固溶体構造を持つコア・シェル型触媒は、従来のシェル層が単相の触媒(例、PdO)に比して水素に対する高酸化活性を有しており、ガスセンサ用触媒のみならず酸化触媒としても有効なものである。

【0057】

図8は、本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒をダイアフラム構造のガスセンサへの適用事例を示す図である。

具体的には、図8に示されるダイアフラム構造のガスセンサ10におけるガス検出部5の吸着層5dに適用されるが、上記における説明ではガスセンサの作製過程が示されていない。

20

【0058】

そこで図8のガスセンサの作製過程の概略を以下に説明することにする。

図8に示すガスセンサ10は、薄膜型半導体式のガスセンサであり、シリコン基板(以下、Si基板)1、熱絶縁支持層2、ヒーター層3、電気絶縁層4、ガス検出部5を備えている。

【0059】

次に、図8に示す各部構成について、ときに図9を参照しながら説明する。

Si基板1は、シリコン(Si)により形成され、ガス検出部5が直上に位置する箇所に貫通孔が形成される。

30

【0060】

熱絶縁支持層2は、この貫通孔の開口部に張られてダイアフラムに形成されており、Si基板1の上に設けられる。

熱絶縁支持層2は、詳しくは、Si基板1の上側に、熱酸化 SiO_2 層2a、CVD- Si_3N_4 層2b、CVD- SiO_2 層2cという三層構造を形成したものであり、ダイアフラム構造となっている。

【0061】

熱酸化 SiO_2 層2aは、熱絶縁層として形成され、ヒーター層3で発生する熱をSi基板1側へ熱伝導しないようにして熱容量を小さくする機能を有する。また、この熱酸化 SiO_2 層2aは、プラズマエッチングに対して高い抵抗力を示し、後述するがプラズマエッチングによるSi基板1への貫通孔の形成を容易にする。

40

【0062】

CVD- Si_3N_4 層2bは、熱酸化 SiO_2 層2aの上側に形成される。

CVD- SiO_2 層2cは、ヒーター層3との密着性を向上させるとともに電氣的絶縁を確保する。CVD(化学気相成長法)による SiO_2 層は内部応力が小さい。

【0063】

ヒーター層3は、薄膜状のPt-W膜やNi-Cr膜により形成されており、熱絶縁支持層2のほぼ中央の上面に設けられる。また、電力供給ラインも形成される。この電力供給ラインは、図9に示されるようにヒーター層駆動部17に接続される。

50

【 0 0 6 4 】

ヒーター層駆動部 1 7 は、ヒーター層 3 をヒーター駆動する。また、このヒーター層 3 は図 9 に示されるようにヒーター層温度監視部 1 6 と電氣的に接続されており、ヒーター層温度監視部 1 6 がヒーター層 3 の電気抵抗を測定する。

【 0 0 6 5 】

電気絶縁層 4 は、電氣的に絶縁を確保するスパッタ SiO_2 層(スパッタリングにより形成される層)であり、熱絶縁支持層 2 およびヒーター層 3 を覆うように設けられる。電気絶縁層 4 は、ヒーター層 3 と感知層電極 5 b との間に電氣的な絶縁を確保する。また、電気絶縁層 4 は、後述するガス感知層 5 c との密着性を向上させる。

【 0 0 6 6 】

ガス検出部 5 は、電気絶縁層 4 の上側に設けられており、一对の接合層 5 a、一对の感知層電極 5 b、ガス感知層 5 c、ガス吸着層 5 d を備える。

接合層 5 a は、例えば、 Ta 膜(タンタル膜)または Ti 膜(チタン膜)であり、電気絶縁層 4 の上に左右一对に設けられる。この接合層 5 a は、感知層電極 5 b と電気絶縁層 4 との間に介在して接合強度を高めている。

【 0 0 6 7 】

感知層電極 5 b は、例えば、 Pt 膜(白金膜)または Au 膜(金膜)であり、ガス感知層 5 c の感知用の電極となるように左右一对に設けられる。

ガス感知層 5 c は、 Sn (アンチモン)をドーブした二酸化スズ層(以下、 SnO_2 層)であり、一对の感知層電極 5 b を渡されるように電気絶縁層 4 の上に形成される。ガス感知層 5 c は、本例では SnO_2 層として説明したが、 SnO_2 層以外にも、金属酸化物である In_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 、または、 TiO_2 という金属酸化物を主成分とする薄膜の層としても良い。

【 0 0 6 8 】

ガス吸着層 5 d は、電気絶縁層 4、一对の接合層 5 a、一对の感知層電極 5 b、および、ガス感知層 5 c の表面を覆うように設けられる。このガス吸着層 5 d は、複数の金属原子(例、 Pt 及び Pd)と単数の非金属原子(例、酸素)を含んで成る触媒微粒子と、該触媒微粒子を固定化するための担体(例、 Al_2O_3)とで構成される、上述したコア・シェル型触媒を含むが、上記した第 1 ないし第 3 の熱処理を経て、前記触媒微粒子のコア部が単体の金属材料(例、 Pt)、シェル部が前記複数の金属材料(例、 Pt 及び Pd)と単数の非金属材料(例、酸素)との固溶体構造を有するものとなり、触媒担持 Al_2O_3 上に焼結体として作製される。これについては後でも説明する。

【 0 0 6 9 】

Al_2O_3 は多孔質であるため、孔を通過するガスが上記のコア・シェル型触媒に接触する機会を増加させる。そして、検知対象ガスよりも酸化活性の強い還元性ガス(妨害ガス)の燃焼反応を促進し、検知対象ガスの選択性が高まる。つまり、検知対象ガスに対して妨害ガスを酸化除去できる。

【 0 0 7 0 】

なお、ガス吸着層 5 d を担持するための部材としては、上記の Al_2O_3 以外にも、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Ni_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、または、ゼオライトという金属酸化物を主成分としても良い。

【 0 0 7 1 】

このようなガス検出部 5 (詳しくは感知層電極 5 b を介してガス感知層 5 c) は、図 9 に示されるガス検出信号処理部 1 5 と電氣的に接続されており、信号処理・駆動制御部 1 8 がガス感知層 5 c を介してセンサ抵抗値を読み出す。これについては後述する。

【 0 0 7 2 】

このようにしてガスセンサ 1 0 は、ダイアフラム構造を採用して高断熱、低熱容量の構造とすることができる。

またガスセンサ 1 0 は、感知層電極 5 b、ガス感知層 5 c、ガス吸着層 5 d、ヒーター層 3 の各構成要素を MEMS (微小電気機械システム)等の技術により熱容量を小さくする

10

20

30

40

50

ことができる。

【0073】

これにより、ガス検出温度への温度変化が速くなり、短い駆動時間でガス検出が可能となる。したがって、低消費電力となる。

ここで改めて、図8に示したガスセンサの製造方法を総括的に説明するとともに図9を用いて本発明の実施形態に係るガスセンサの駆動及び信号処理の概略を説明する。

【0074】

まず、板状のシリコンウェハー(図示せず)に対して熱酸化法によりその片面(または表裏両面)に熱酸化を施し、熱酸化 SiO_2 膜たる熱酸化 SiO_2 層2aを形成する。

熱酸化 SiO_2 層2aを形成した上面に、支持膜となるCVD- Si_3N_4 膜をプラズマCVD法にて堆積させ、CVD- Si_3N_4 層2bを形成する。

10

【0075】

CVD- Si_3N_4 層2bの上面に、熱絶縁膜となるCVD- SiO_2 膜をプラズマCVD法にて堆積させ、CVD- SiO_2 層2cを形成する。

CVD- SiO_2 層2cの上面に、Pt-W膜(またはNi-Cr膜)をスパッタリング法により蒸着させ、ヒーター層3を形成する。

【0076】

そしてCVD- SiO_2 層2cとヒーター層3との上面に、スパッタ SiO_2 膜をスパッタリング法により蒸着させ、スパッタ SiO_2 層である電気絶縁層4を形成する。

電気絶縁層4の上に、一对の接合層5a、一对の感知層電極5bを形成する。成膜はRFマグネトロンスパッタリング装置を用いて通常のスパッタリング法により行う。

20

【0077】

成膜条件は接合層(TaあるいはTi)5a、感知層電極(PtあるいはAu)5bとも同じで、Arガス(アルゴンガス)圧力1Pa、基板温度300、RFパワー2W/cm²、膜厚は接合層5a/感知層電極5b=500/2000である。これら一对の感知層電極5bは、ガス感知層5cから電気信号を取り出す電極となるものである。

【0078】

一对の感知層電極5bに渡されるとともに、電気絶縁層4の上に、 SnO_2 膜(二酸化スズ膜)がスパッタリング法により蒸着され、ガス感知層5cが形成される。

この成膜はRFマグネトロンスパッタリング装置を用い、反応性スパッタリング法によって行われる。ターゲットにはSb(アンチモン)を0.1wt%含有する SnO_2 を用いる。

30

【0079】

成膜条件はAr+O₂ガス圧力2Pa、基板温度150~300、RFパワー2W/cm²、膜厚400nmである。

続いて、ガス吸着層5dを形成する。ガス吸着層5dは、上述のコア・シェル触媒の製法に基づいて作製されるが、この製法は上記に記述したのでここでの再説を省く。

【0080】

なお、ガス吸着層5dは、ガス感知層5cを十分覆い尽くすように、直径をガス感知層5cの外周部よりも大きくする。もしくはガス感知層5cの上面に、ガス吸着層5dを同一の大きさで積層するように形成しても良い。

40

【0081】

最後に、シリコンウェハー(図示せず)の裏面からエッチングによりシリコンを除去する微細加工プロセスを施して、貫通孔を有するSi基板1を形成する。こうすることで最終的にダイアフラム構造のガスセンサ10になる。

【0082】

なお、図9に示されるようにヒーター層3がヒーター層駆動部17やヒーター層温度監視部16に、また、感知層電極5bがガス検出信号処理部15に、それぞれ電氣的に接続され、それらが信号処理・駆動制御部18によりそれぞれ制御される。

【0083】

50

このようにして作製されたガスセンサの特性を図10ないし図13を用いて説明する。

図10ないし図13において、ガスセンサの特性を説明するために示す比較例は、上記のガス吸着層5dの形成時に、Pd7.0wt%添加した γ -アルミナ(Al_2O_3)からなるペーストを用い、公知のスクリーン印刷を行って作製したガスセンサである。

【0084】

一方、上記に示した本実施例におけるガス吸着層5dの形成時に、Pd7.0wt%、Pt14.0wt%添加した γ -アルミナ(Al_2O_3)からなるペーストを用い、ガス感知層5cである酸化スズ(SnO_2)の直上にスクリーン印刷し、その後焼成してガス吸着層5dを作製したガスセンサを用いるものである。

【0085】

上記のようにして作製されたガスセンサについて、図10ないし図13を用いてさらに説明する。

図10は、本発明の実施形態により作製されたガスセンサの特性図(その1)である。図10は、作製されたガスセンサが一酸化炭素(CO)ガスの検出にも適合するかを調べた結果を示すものである。すなわち、

図10においては、本発明の実施例および比較例について、実使用環境での駆動年数相当における CO 500ppmに対するセンサ抵抗値の変化率を示している。

【0086】

この場合において、図9に示したガス検出信号処理部15を、 CO ガス検出用に設定して、ヒーター温度が80~250におけるガス検出となる。

図10に示されるセンサ抵抗値の変化率は、それぞれの経過年数のセンサ抵抗値を経過日数0のセンサ抵抗値で割った値とする。

【0087】

図10を観察してみると、本発明の実施例および比較例について、高温高湿環境下での試験において、

初期抵抗値からの変化率は、本発明の実施例の方が小さく、比較例の方が大きくなっていることから、高温高湿環境下に置かれていても本発明の実施例はセンサ抵抗値が安定しているため、本実施例を一酸化炭素(CO)ガスの検出に使用できることがわかる。

【0088】

図11は、本発明の実施形態により作製されたガスセンサの特性図(その2)である。図11において、作製されたガスセンサがイソブタンの検出にも適合するかを調べた結果を示すものである。すなわち、

図11においては、本発明の実施例および比較例について、実使用環境での駆動年数相当におけるイソブタン C_4H_{10} 400ppmに対するセンサ抵抗値の変化率を示している。

【0089】

その際、作製したガスセンサを高温高湿環境下にて22.5秒周期で通電し、イソブタン C_4H_{10} に対するセンサ抵抗値を測定した。この時のヒーター温度は300~400である。

【0090】

また図9に示したガス検出信号処理部15はイソブタン C_4H_{10} を検出する設定にしておく。

図11においてセンサ抵抗値の変化率は、それぞれの経過年数のセンサ抵抗値を経過日数0のセンサ抵抗値で割った値とする。

【0091】

図11を観察してみると、経過2.5年相当までは、比較例および実施例の変化率に大きな差は見られない。しかしながら、それ以降は、比較例では、センサ抵抗値の変化率が増大しており、センサの劣化が進行していることが確認される。一方、実施例では、4年相当においても変化率はほとんど変動しない。

【0092】

10

20

30

40

50

これらの結果から、PdとPtの原子比率1：1のコア・シェル型触媒をガスセンサのガス吸着層5dに用いることで、従来のPdO触媒の場合と比較し、より耐湿性の高いガスセンサ(イソブタンガス用センサ)が得られていることが裏づけられたと考える。なお、LPガスにはイソブタンC₄H₁₀が含まれているので、上記ガスセンサはLPガス用センサとしても使用できることが明らかである。

【0093】

図12は、本発明の実施形態により作製されたガスセンサの特性図(その3)である。図12において、作製されたガスセンサがメタンの検出にも適合するかを調べた結果を示すものである。すなわち、

図12においては、本発明の実施例および比較例について、実使用環境での駆動年数相当におけるメタン4000ppmに対するセンサ抵抗値の変化率を示している。

10

【0094】

この場合において図9に示したガス検出信号処理部15で上記までの一酸化炭素COやイソブタンC₄H₁₀を検出する設定を、メタンガス検出の設定に代える。そしてヒーター温度は350～450におけるガス検出となる。

【0095】

図12に示されるセンサ抵抗値の変化率は、それぞれの経過年数のセンサ抵抗値を経過日数0のセンサ抵抗値で割った値とする。

図12を観察してみると、本発明の実施例および比較例について、高温高湿環境下での試験において、経過6年相当までは、初期抵抗値からの変化率に大きな差はない。

20

【0096】

しかしながら、それ以降の経過年数相当では、上述したCO及びイソブタンの変化率と同様、初期抵抗値からの変化率は、本発明の実施例の方が小さく、比較例の方が大きくなっていることから、高温高湿環境下に置かれていても本発明の実施例はセンサ抵抗値が安定しているので、本実施例をメタンガスの検出に使用できることがわかる。

【0097】

図13は、本発明の実施形態により作製されたガスセンサの特性図(その4)である。図13において、作製されたガスセンサが水素の検出にも適合するかを調べた結果を示すものである。すなわち、

図13においては、作製した本実施例のガスセンサおよび上記により製作された比較例について、実使用環境での駆動年数相当における、すなわちガスセンサを高温高湿環境下にて22.5秒周期で通電し、水素ガス4000ppmに対するセンサ抵抗値の変化を測定した。この時のヒーター温度は300～400である。

30

【0098】

この場合において図9に示したガス検出信号処理部15は水素H₂を検出する設定にしておく。

図13を観察してみると、経過1.5年相当までは、比較例および本発明の実施例の変化率に大きな差は見られない。しかし、経過2.5年相当における比較例のセンサでは、初期の抵抗値の0.1倍までセンサ抵抗値が低下しており、その後さらに低下を続けた。

【0099】

その一方で、本発明の実施例においては、経過2.5年相当における実施例のセンサでは、初期の抵抗値の0.75倍相当までセンサ抵抗値が低下するが、そのあと、経過4年相当に至るまでに増加して行き、初期の抵抗値とほとんど差がなかった。

40

【産業上の利用可能性】

【0100】

本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒は、従来のシェル層が単相(単一金属相)の触媒と比較して、高酸化活性を有するため、COガス、LPガス、メタンガスを検出するガスセンサ用触媒として有利であるのみならず酸化触媒としても利用できるものである。

【符号の説明】

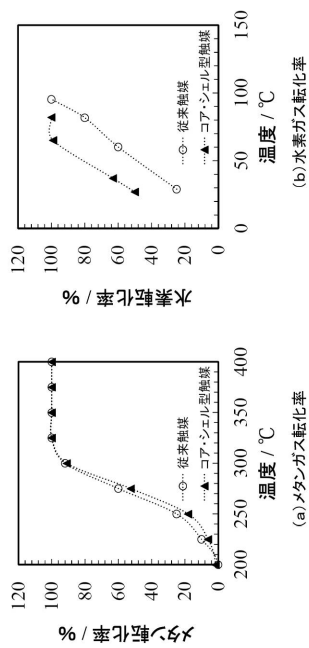
【0101】

50

- 5 ガス検出部
- 5 d 吸着層
- 10 ガスセンサ
- 11 担体
- 12 白金 (Ptメタル)
- 13 シェル
- 15 ガス検出信号処理部
- 16 ヒーター層温度監視部
- 17 ヒーター層駆動部
- 18 信号処理・駆動制御部

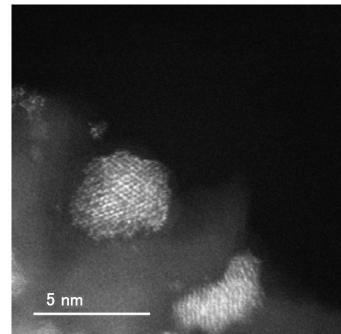
【図1】

本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒のメタンガス転化率と水素ガス転化率の様子を示すグラフ



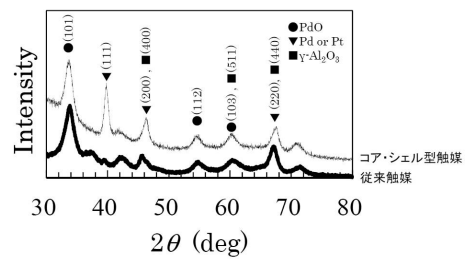
【図2】

本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒のHAADF-STEM観察結果を示す図



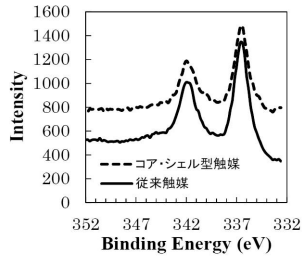
【図3】

本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒のXRD分析結果を示すグラフ



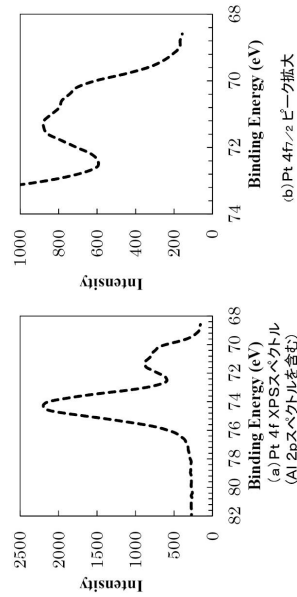
【図4】

本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒と従来触媒のPd 3d XPSスペクトルの様子を示すグラフ



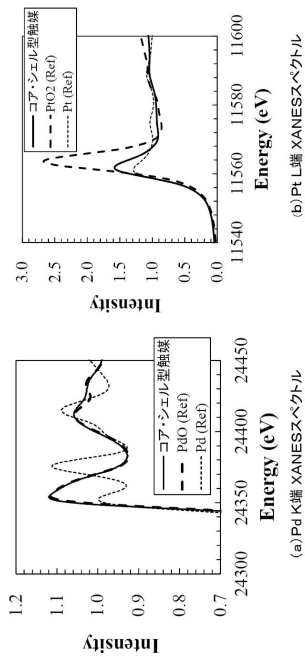
【図5】

本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒のPt 4f XPSスペクトルの様子を示すグラフ(a)とその一部をピーク拡大したグラフ(b)



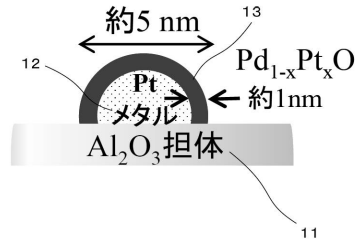
【図6】

本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒のPd K端 XANESスペクトル(a)とPt L端 XANESスペクトル(b)の様子を示すグラフ



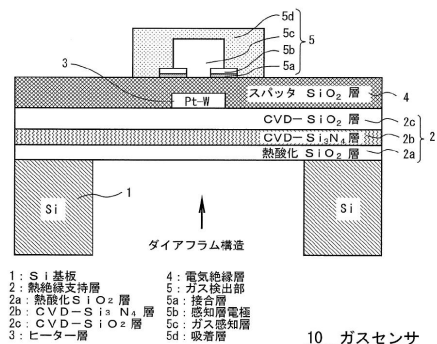
【図7】

本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒の構造を示す模式図



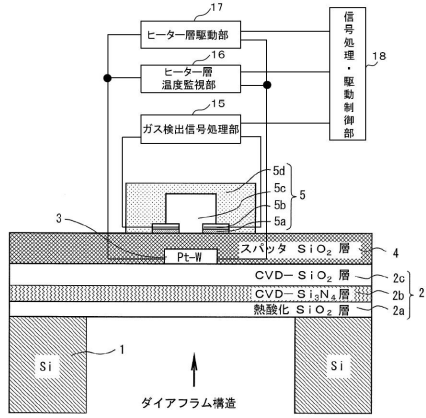
【図8】

本発明の実施形態に係るコア・シェル型触媒をダイアフラム構造のガスセンサへの適用事例を示す図



【図9】

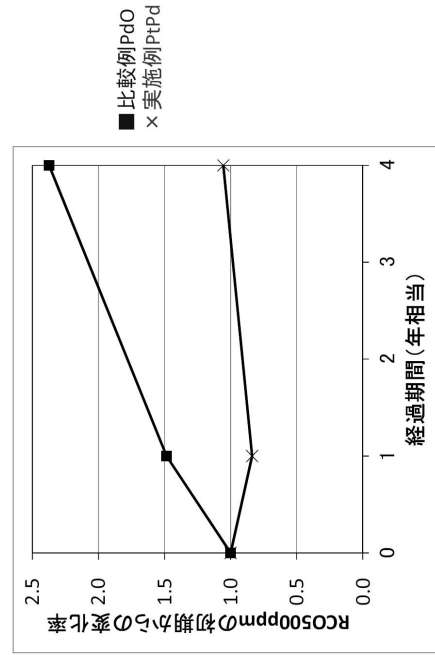
本発明の実施形態に係るガスセンサの駆動及び信号処理の概略を示す図



10 ガスセンサ

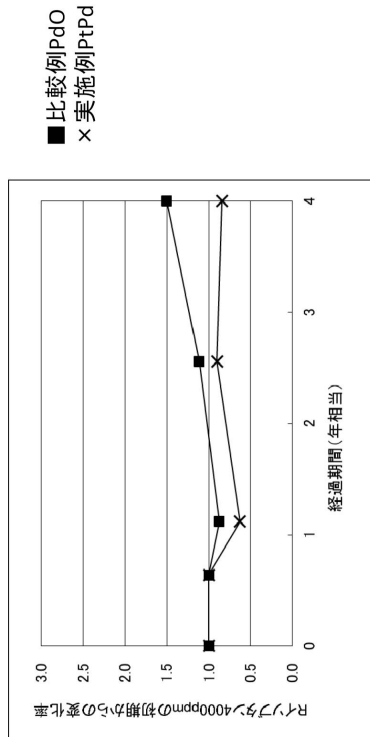
【図10】

本発明の実施形態により作製されたガスセンサの特性図(その1)



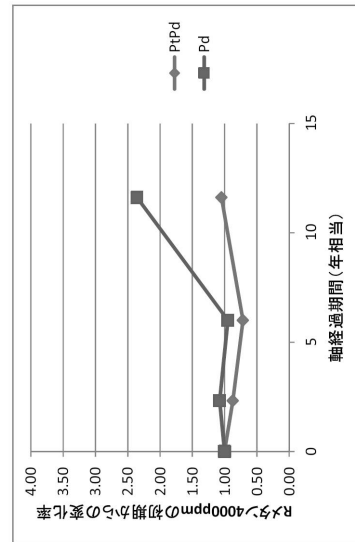
【図11】

本発明の実施形態により作製されたガスセンサの特性図(その2)



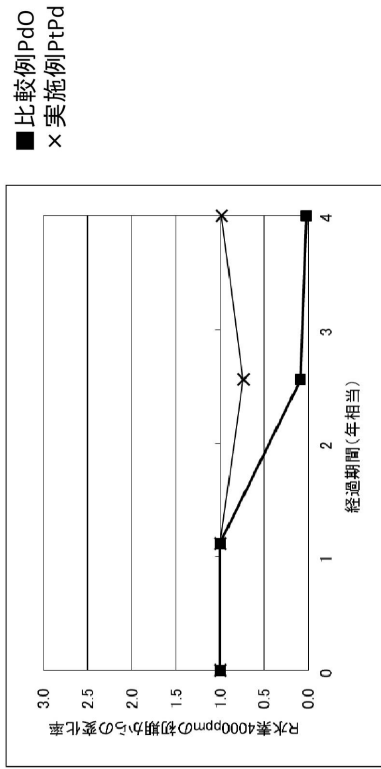
【図12】

本発明の実施形態により作製されたガスセンサの特性図(その3)



【図13】

本発明の実施形態により作製されたガスセンサの特性図(その4)



フロントページの続き

- (72)発明者 鈴木 卓弥
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内
- (72)発明者 岡村 誠
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

審査官 佐藤 慶明

- (56)参考文献 特開平11-083781(JP,A)
特開昭59-179153(JP,A)
特開2010-185774(JP,A)
特開2009-264995(JP,A)
特表2012-522242(JP,A)
特開2005-134251(JP,A)
GAO, H. et al., Journal of Power Sources, NL, 2011年 3月23日, Vol.196, pp.6138-6143

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | | |
|------|-------|---|-------|
| B01J | 21/00 | - | 38/74 |
| G01N | 27/00 | - | 27/24 |
| B82Y | 30/00 | | |
- CAplus/REGISTRY(STN)