

■技術報告/TECHNICAL REPORTS■

接触燃焼式アルコールセンサの開発

Development of New Catalytic Combustion Sensor for Breath Alcohol

坂口 正明*・坂口 正一・石川 明・星原 泉

SAKAGUCHI, Masaaki*, SAKAGUCHI, Masaichi, ISHIKAWA, Akira, and HOSHIHARA, Izumi

株式会社 坂口技研 〒277-0803 千葉県柏市小青田 30-1
Sakaguchi Giken Co., Ltd., 30-1 Koaota, Kashiwa, Chiba 277-0803, Japan

2008年11月12日受付; 2009年1月15日受理/Received 12 November, 2008; Accepted 15 January, 2009

Abstract : The authors developed breath alcohol sensor with high accuracy, good durability, quick response, stability and linear output. Key technologies of sensor system are fine Ni coil and new catalysis of CoOx/CuO/Al₂O₃. Catalyst layers, which are coated by electrophoresis, are designed to form hollow cylindrical body on Ni coil. Large surface area of catalyst layer, large temperature dependence of Ni coil resistivity and high selectivity enable to detect level of 70~400ppm with high sensitivity.

Key Words : Breath alcohol, Alcohol sensor, Catalytic Combustion, Selectivity, Ni coil, CoOx catalysts

1. 緒言

20世紀後半から自動車の急速な普及に伴い酒気帯び運転によるわが国の交通事故件数は、急激に増加してきた。2002年の6月に改正道路交通法が施行され、さらに刑法の「危険運転致死傷罪」とともに飲酒運転に対する罰則がより厳しくなったにも拘らず、未だに満足するレベルに減少していないのが現状である。

我々は、かかる事態を改善、啓蒙するための一助とすべく呼気中のアルコール濃度をより正確に、より迅速に、より安価に測定するための検知器を提供できるように開発に着手してきた。長年にわたって金型製作に携わった経験と知識を活かして、接触燃焼式ガスセンサの命と言われる細線コイル製造の巻線機から燃焼触媒にいたるまでを自社開発し、目的とするアルコールセンサを製作する技術を確立したのでその概要を報告する。

2. アルコール検知器の現状と問題点

現在、市場に出回っているアルコール検知器を表1にまとめた。検出方式として半導体、赤外線、接触燃焼、電気化学式の4方式がある。

半導体方式のアルコール検知器は、低濃度での感度が大

きい、長寿命である、耐久性に優れるという利点は有するものの、再現性が悪くメータ表示が困難という欠点がある。

一方、接触燃焼方式は、センサ出力がガス濃度に比例し、周囲温度、湿度による影響が小さいという利点はあるものの、低濃度アルコールガスに対して出力が小さく検知できないため、ほとんど実用化されていない。

赤外線方式は高価で大型であるために取り扱いが不便であると同時に、測定時に結露が生じ正確な濃度が検出できないという欠点がある。

また電気化学式は、低濃度に対するガス感度や選択性は良いが、反応の応答性などに問題がある。

このように、操作が簡便で精度が高く、かつコストパフォーマンスに優れた、信頼性の高いアルコールガス検知器は実用化されていない。道路交通法が改正され、ドライバーの呼気中アルコール濃度を正確に計測しなくてはならない社会的ニーズの高まりから、信頼性の高いアルコールガス検知器の開発が望まれている。

3. 接触燃焼式ガスセンサの構造と原理

接触燃焼式ガスセンサは、可燃性ガスをセンサ素子の燃焼触媒で燃焼させ、生成した燃焼熱を、センサ素子に内蔵されるヒータコイルの通電抵抗値の上昇として出力させるという動作原理に基づいている[1,2]。

接触燃焼式ガスセンサの構成部品は、センサ素子、レファ

* Corresponding author. E-mail: masaaki@sakaguchi-giken.co.jp

Table 1 Breath Alcohol Sensors

Detector	Principle	Advantages	Faults
Semiconductor	Detection of conductance change caused by alcohol gas adsorption.	<ul style="list-style-type: none"> High sensitivity at low concentration. Long life. Good durability. 	<ul style="list-style-type: none"> Low reproducibility. Low selectivity.
Infrared spectrophotometer	Detection of infrared spectrum of alcohol.	<ul style="list-style-type: none"> High accuracy. 	<ul style="list-style-type: none"> Large volume equipment. Expensive. Error by moisture.
Catalytic combustion	Detection of resistivity corresponding to temperature change caused by alcohol combustion.	<ul style="list-style-type: none"> High accuracy at high concentration. High selectivity. High stability by temperature and humidity. 	<ul style="list-style-type: none"> Unavailable at low concentration. Not commercialized.
Electrochemical gas sensor	Detection of electromotive force change caused by electrochemical reaction.	<ul style="list-style-type: none"> High accuracy at low and medium concentration. High selectivity. 	<ul style="list-style-type: none"> Low responsibility. Spending long time to clean sensor.

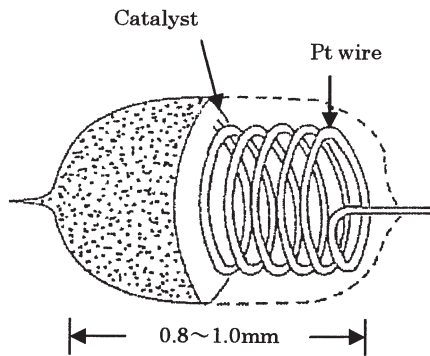
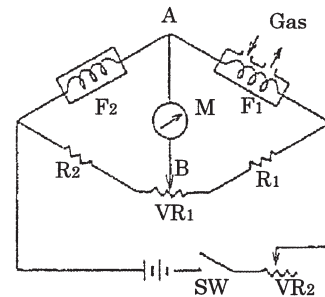


Fig.1 Structure of sensor element.



M: Ammeter F2: Reference R1, R2: Fixed resistors VR1, VR2: Variable resistors F1: Sensor SW: Switch

Fig.2 Fundamental circuit of catalytic combustion.

レンス素子である。センサ素子は、中心部にヒータコイル、その外周に燃焼触媒層を装備している(図1参照)[2]。ヒータコイルは通常、純度が99.99%以上の白金線で、線径15~80 μm の線材をバネ形状にコイルリングされている。燃焼触媒層は、母体としてアルミナが利用されることが多く、このアルミナに、白金、パラジウムなどの燃焼触媒を分散させている。レファレンス素子はセンサ素子と対をなす部位であり、触媒を添加していない母体だけで構成されている。従って、レファレンス素子は可燃性ガスに対して接触燃焼能力が無く、熱容量だけが燃焼触媒層と一致するよう設計されている。

図2に接触燃焼式の基本回路を示す。センサ素子の表面に可燃性ガスが吸着され、貴金属の触媒作用により燃焼が起こり白金線の温度が上昇し電気抵抗が増大する。一方レファレンス素子表面では燃焼しないので電気抵抗変化はない。このために平衡を保っていたブリッジAB間に電位差が生じる。F₁(センサ素子)、F₂(レファレンス素子)との電気抵抗は等しいので、この電位差Eは接触燃焼によって生じたF₁の電気抵抗変化 ΔR_{F1} に比例する。 ΔR_{F1} は、可燃性ガスの接触燃焼による温度変化に比例するので電位差Eは

次式で表される。

$$E = k_1 \cdot \Delta R_{F1} = k_2 \cdot \Delta T \tag{1}$$

温度変化 ΔT は発熱量に比例するので、次式が得られる。

$$E = k_2 \cdot \Delta T = k_3 \cdot \Delta H = K \cdot C \cdot Q \tag{2}$$

ここで、 ΔH は可燃性ガスの接触燃焼による発熱量、Kはセンサ素子の熱容量、触媒などによって決まる定数、Cは可燃性ガスの濃度、Qは可燃性ガスの種類によって決まる燃焼熱である。

4. センサの高感度化に必要な技術課題

接触燃焼式ガスセンサは、燃焼熱によるセンサ素子の温度上昇を電気抵抗変化として検知するので、低濃度から高濃度までを直線的な変化で知ることができる特長がある。しかしながら、飲酒による呼気中のアルコール濃度測定用には70~150ppm程度の濃度範囲を正確に検知しなければ

ならない。

既存の接触燃焼式ガスセンサを用いてこの濃度範囲の出力を測定してみるとエタノールガス 200 ppm で約 3 mV 程度の出力しか得られず, これではセンサの検知能力として不十分なことが分かった。高感度で且つ正確な測定のためには, 出力を少なくとも 10 mV 程度まで引き上げることが必要であることがわかった。以下に必要な技術課題について述べる。

- (1) コイル材料の選択
- (2) コイル製作技術の確立
- (3) 選択性の優れた触媒開発
- (4) 触媒のコーティング技術

4.1. コイル材料の選択

まずはセンサ素子の線材の抵抗変化であるが, これは材料固有の値であり既存センサは白金線を用いている。耐食性が高くかつ, 温度抵抗変化の大きい材料の探索が必要であった。

4.2. コイル製作技術

前述したように, 出力を上昇させる要素は燃焼熱と抵抗変化を大きくすることである。燃焼熱を上昇させる要素は, センサ素子のガス吸着面積を広くし, 燃焼するガスを増やす工夫をすることである。

既存のセンサ素子のような球体の表面積を広くするには, 円筒中空状にすれば良いことは分かっていたが, 細線をコイルにする技術が確立されていなかった。この技術分野ではすでにバネを作る技術があったが, 直径 30 μm の細線を線径と同じピッチで 1 mm 程度の径で巻き線にすることは不可能とされていた。

4.3. 選択性の優れた触媒開発

第 3 の技術課題は, 選択性の優れた燃焼触媒である。既存の接触燃焼式センサ素子の燃焼触媒はアルミナを担体として, 白金やパラジウムを組み合わせたものが主流ですべての可燃ガスを燃焼させるので, あらゆる可燃ガスに適用できるが選択性はない[2]。

我々は燃焼開始温度が多少高くても, 呼気中のアルコールを燃焼させることに重点を置いて触媒開発をした。

4.4. 触媒のコーティング技術

第 4 の技術課題は, コイルへの触媒粉末のコーティング技術である。円筒状に巻かれたコイルの表面に均一に触媒粉末を塗布して固着することが, この工程の目的である。しかも中空円筒状の形状を保持し検知ガスの吸着面積をできるだけ稼ぐ必要がある。雪が電線に積もる様子をイメージできるように塗布し, 且つ塗布厚や重量を制御できるような工夫が必要であった。

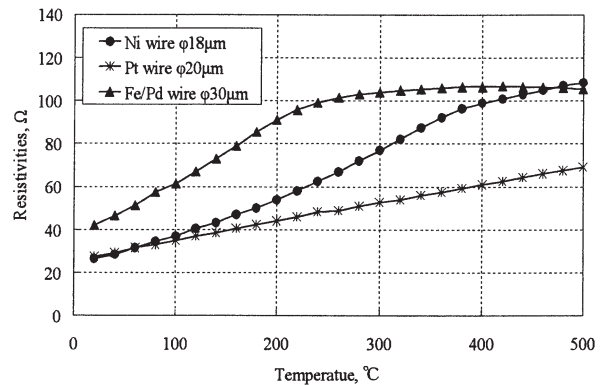


Fig.3 Temperature dependence of wire resistivities.

5. 高感度アルコールセンサの製作と性能評価

5.1. 線材の選択

センサに用いるコイル用の線材の選択基準は, センサの出力値が最大となる 250~350 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲でできるだけ抵抗の変化が大きく, 且つ耐食性に優れていることである。加えて, 巻き線機でコイルにする時に程よい硬度と剛性を兼ね備えていることである。

図 3 に示すように, 検討材料に挙げた鉄/パラジウム合金は, 室温から 200 $^{\circ}\text{C}$ 程度までの抵抗変化は大きい, 250 $^{\circ}\text{C}$ 以上では抵抗の変化率は白金以下となり, しかも錆びやすいなどの欠点があった。

白金などの貴金属とニッケル線を除けば, ほとんどの金属が耐食性の点で実用に供するのが難しかった。ニッケル線も酸化による劣化を受けるが, 1 年以上の耐久性が確認できたので, 抵抗変化の大きいニッケル線をコイル材料として使用することにした。

5.2. センサコイルの製作

センサに用いる細線をコイルにするための巻線機の開発は, この技術の重要なキーテクノロジーの一つであるが, その詳細は他の機会に譲るとして結果だけを紹介する。図 4 に巻線機の全体像を, 図 5 に製作したコイルの一例を示した。

細線を所定の巻き数で巻いてコイルにし, ステムに溶接したものが, センサ素子及びレファレンス素子として使うベース部となる。この素子の電気抵抗値のばらつきがそのまま検知性能 (安定性) として現れるため, これらは限りなく安定しているほうが良いことは言うまでもない。しかしながら, 巻いたコイルの戻りや, ステムとの溶接部分の角度のズレなどを含んだコイルの長さのばらつきが電気抵抗値のばらつきとして現れるので, より精密な巻線技術が要求される。

図 6 にコイルの電気抵抗値の測定結果を示した。結果からも明らかのように, 極めてばらつきの少ないコイルが製造できるようになった。

つぎに, コイルの巻き数と電気抵抗変化について調べた

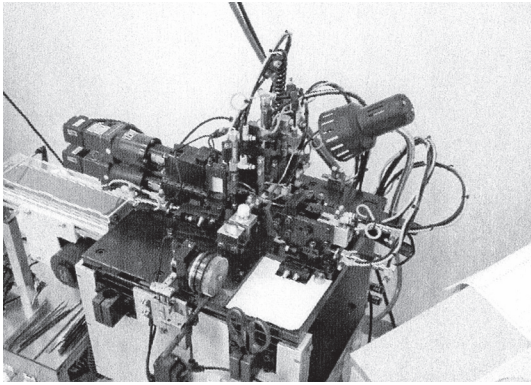


Fig.4 Coiling machine

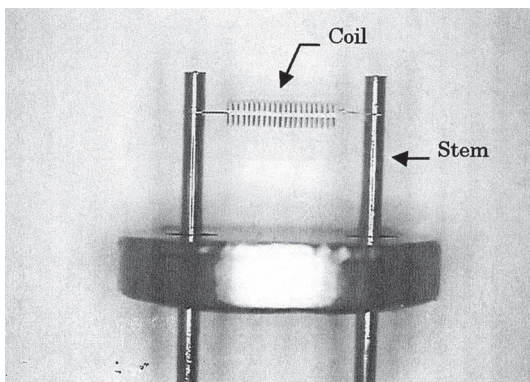


Fig.5 Coil

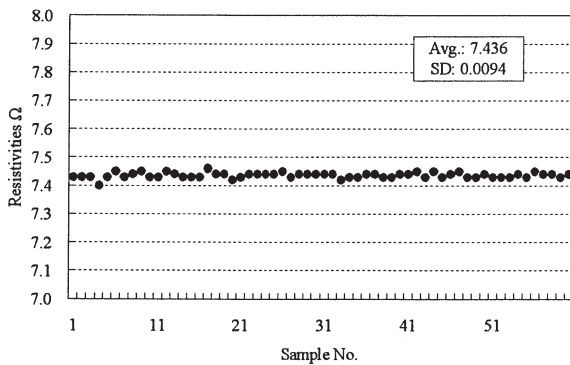


Fig.6 Stability of sensor coil resistivity.

結果, 高感度化に必要な出力 (10 mV 以上) を確保するには, 20 ターン以上の巻き数が必要であることがわかった. 図 7 にコイルの巻き数とアルコール濃度 200 ppm 時の出力との関係を示す.

また, センサ温度とセンサ出力の変化について調べたところ, 図 8 に示すように, 出力の最大値を与える温度があることがわかった. これは, 触媒へのアルコールガスの吸着は温度上昇とともに減少し, また触媒表面での燃焼速度は温度上昇とともに増大するため, 最も燃焼効率の高い温度に感度のピークが現れていると推定される.

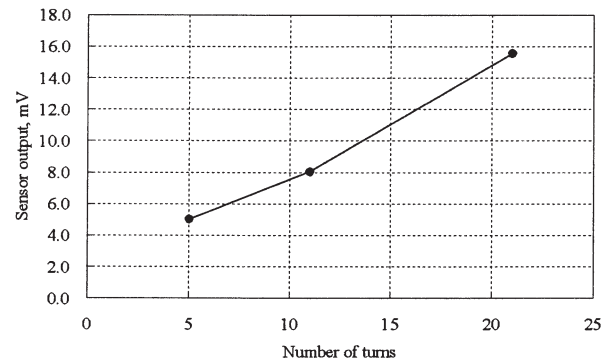


Fig.7 Relationship between number of turns and sensor output.

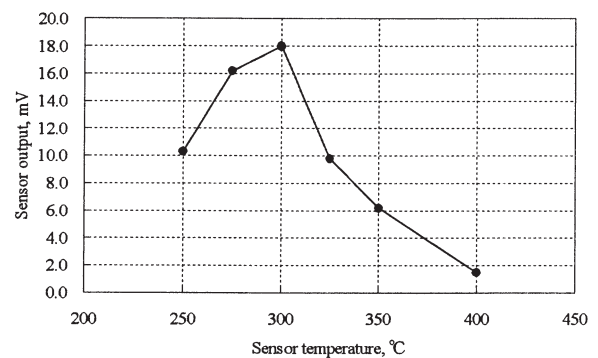


Fig.8 Relationship between temperature and sensor output.

5.3. 選択性の優れた触媒

アルコールを選択的に燃焼させる触媒としてコバルト酸化物と銅酸化物との混合触媒を開発した. 図 8 から明らかなように, 高いセンサ出力を得るにはセンサ温度を 250 ~ 300 °C の範囲に設定すればよいことがわかる. 我々はこの温度範囲で, 呼気中の水素とメタンに着目してアルコールとの選択性を調べた. 表 2 に示すとおり, 種々の化合物で検討した結果, コバルト酸化物と銅酸化物を用いた場合 250 ~ 300 °C の温度範囲で選択性が優れていることを見出した. 触媒担体としては, アルミナ粉末を用いて線材への固着を促進する目的で水溶性樹脂 (酢酸ビニルとアクリル樹脂の共重合体) を微量添加した.

これらの金属酸化物は, 酸素原子が欠落した脱酸素空孔が発生しやすく, ここが触媒活性点として重要な役割を果たしていると言われている [3-6].

5.4. 触媒層のコーティング技術

前述の酸化触媒, 担体用アルミナ, 水溶性樹脂にイオン交換水を加えてボールミルで攪拌混合してコーティング液スラリーを調合した. また, スラリー中の触媒粒子の電荷 (ゼータ電位) を正にし, スラリーを安定に保つために, pH を調整した.

コイルへ触媒粒子をコーティングする方法として, 電気泳動法の原理を用いた装置を作り, 電圧と電流によって

Table 2 Comparison of various catalysts for alcohol detection. Sensor temperature: 250 ~ 300°C

Catalysts	Sensitivity	Selectivity ^(*)
CoOx/CuO	○	○
NiO	×	×
MnO ₂	×	×
CuO	×	×
Pt	○	×
Ru	○	×

(*)For oxidation in H₂ and CH₄

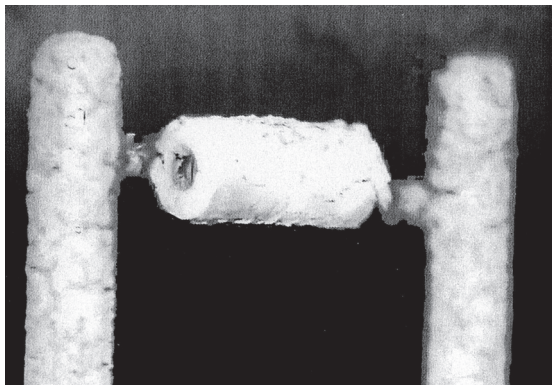


Fig.9 Sensor coated with catalysts.

コーティング層の厚みと重量を自在に制御できるようにした。コイルを電源の負極に接続することにより、正に帯電した触媒粒子がコイルに引き寄せられ、コーティングされる。なおコーティング中に粒子の凝集、沈殿を防ぐためにスラリーを攪拌すると有効である。図9にコーティングされたコイルを示す。

5.5. 高感度アルコールセンサの性能評価

開発した高感度アルコールセンサの、アルコール濃度に対する出力を調べた結果を図10に示す。約70~400 ppm (約0.13~0.75 mg/L) の濃度のアルコールに対して良好な直線性を示しており、アルコールセンサとして有用であることがわかった。

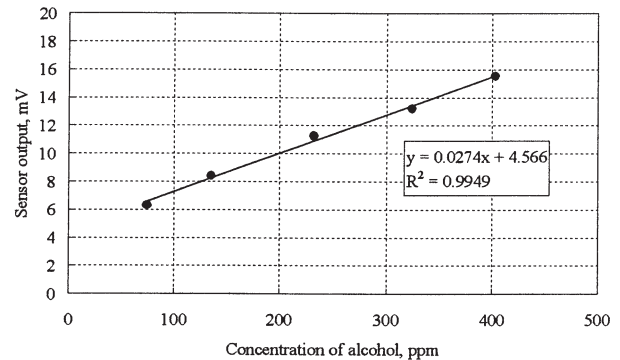


Fig.10 Relationship between alcohol concentration and sensor output.

6. 終わりに

接触燃焼方式のアルコールセンサは従来、低濃度アルコールガスに対して出力が小さくて検知できないために実用化されていなかった。著者らは、接触燃焼方式で呼気中のアルコール濃度を70~400 ppmの範囲で正確に測定できるセンサの開発に成功した。今後、このセンサを用いたアルコール検知器を作成し、広く活用されることにより、人々の安全で、健康な生活の一助になればと期待している。

本アルコールセンサは、平成13年度地域新生コンソーシアム研究開発事業の、補助金受託テーマ「COセンサの開発」の研究過程で開発した触媒が、アルコール検知にも有効であることを見出し、開発した。共同研究をして頂いた、東京大学物性研究所と千葉県産業技術研究所の皆様に変更して感謝の意を表したい。

また、本アルコールセンサの評価試験の実施に際して、多大なる助言およびご協力を頂きました財団法人化学物質評価研究機構の丸山正暁氏に感謝の意を表する。

References

1. Takahashi, I., *Kinouzairyō* (in Japanese) 26: No12, 5 (2006).
2. Omori, T., et al., *Sensor Gijutsu* (in Japanese) Fuji Techno-Systems 237-241 (1999).
3. Mergler, Y. J., et al., *Journal of Catalysis* 167: 305-313 (1997).
4. Jansson, J., et al., *Journal of Catalysis* 211: 387-397 (2002).
5. Mergler, Y. J., et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 10: 245-261 (1996).
6. *Shokubai no Jiten* (in Japanese) Asakura Shoten.