

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 17 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560726

研究課題名（和文）酸化タングステンのクロミック特性への構造の影響と

水素ガスシナジーセンサーの開発

研究課題名（英文）Development of hydrogen gas sensor with Pt/WO₃ thin film
and investigation of influence for WO₃ structure.

研究代表者 西尾 圭史 (NISHIO KEISHI)

東京理科大学・基礎工学部・准教授

研究者番号：90307710

研究成果の概要（和文）：本課題ではゾル-ゲル法を用いてガスクロミック現象を示す Pt-WO₃ 薄膜の作製と、その構造と水素ガス検知性能の相関性を明らかとし、水素ガス漏洩検知センサーへの応用を目的とした。その結果、薄膜の結晶化度を制御することで 100ppm から 5% までの濃度を短時間で検出することに成功した。これらの結果より、ゾル-ゲル法で作製した Pt-WO₃ 薄膜の水素検知センサーへの応用が期待できる結果を得た。

研究成果の概要（英文）：In this study, Pt-WO₃ thin films were prepared on glass substrates using a sol-gel process. Amorphous and crystalline WO₃ were easily obtained by changing the heat-treatment temperature. The optical absorbance of the film was dependent on the H₂ gas concentration in the range from 0.1 to 5% and the relationship between them was linear. The relationship between the electrical conductivity and hydrogen gas concentration in the range from 100 to 10000ppm was also linear. From these results, Pt-WO₃ thin film prepared by sol-gel process is expected to apply for hydrogen gas sensor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：水素センサー、クロミズム、光、電気、シナジーセンサー

1. 研究開始当初の背景

エネルギーの安定供給、小規模発電の分散化、地球温暖化への迅速な対応にはエネルギー利用効率の向上が強く望まれ、新たな小規模発電システムとして燃料電池の開発が行われ、近い将来には一般家庭を始め、自動車、ノートパソコンなどの移動型電源として、ま

た工場単位での電力供給源として普及すると思われる。燃料電池の作動には水素、天然ガスなどを必要とし、これらの燃料は燃料電池の普及に伴い輸送、貯蔵などが行われると考えられる。特に水素は最も実用化に近い低温型の燃料電池用燃料として用いられ、その安全性の確保が課題となる。

水素は大気中に 4～7 4 vol% 存在すると引火し、燃焼速度が速いので爆発するという欠点がある。そこで水素燃料の輸送や貯蔵には、水素ガスの漏れに対し高速に検知が可能な信頼のおける安全装置の普及が不可欠である。現在、水素検知センサーは電気式や接触燃焼式が用いられているが、検知濃度範囲が存在することや、その応答性が遅いこと、回路のショートなどによる爆発の危険性、また高価であるなどの問題点がある。

2. 研究の目的

本申請者は「光学検知水素センサー用材料の開発とそのモジュール化」および「室温作動、100ppm オーダーの水素検出の実現」と「電気抵抗変化を利用した水素濃度検知センサーの構築」を最終目的とし、これらを実現するために構造と物性の相関性を明らかとすることを基礎の目的とするものである。

3. 研究の方法

(1) 材料の合成方法

薄膜試料の作製法には溶液から出発する非熱力学的作製法であるゾルゲル法を採用した。本方法は大気中での簡易な薄膜作製方法であり、熱処理温度の制御により結晶化度の制御が可能となり、さらに製造プロセス、コスト面で有用な方法である。ゾルゲル法では金属酸化物をアモルファスや結晶として得ることが可能となる。薄膜作製用コート溶液は一般的なゾルゲル法の原料である金属アルコキシドではなく、有機溶媒と反応性の高い金属塩を原料とし、エタノールと反応させることでコート溶液を調製した。コート溶液を無アルカリガラス基板にスピコート法により塗布し、大気中で熱処理を施すことでPt-WO₃薄膜を作製した。

(2) 構造の制御

構造の制御ではアモルファスから結晶までの構造の制御、金属触媒微粒子の分散に係る構造制御について検討を行った。

薄膜作製温度を変化させ、アモルファス、低結晶化度、高結晶化度の薄膜を作製した。WO₃が水素ガスによるガスクロミック現象を顕著に発現するためには触媒の存在が必要であり、薄膜への金属触媒の担持状態の制御が必要となる。薄膜表面のみへの触媒担持と膜内部への担持を行い、触媒がWO₃薄膜のクロミック現象に与える影響の分析結果より触媒によるスピルオーバー効果とイオンの拡散に与える影響、脱色時のH₂Oの生成に与える影響の解明を試みた。

(3) Pt-WO₃薄膜のガスクロミックによる光学特性評価

透光性セルを作製し、このセルにPt-WO₃薄膜試料を挿入、水素ガスを導入し、ガスクロミックによる透過率変化を紫外-可視分光光

度計により測定した。水素ガスは増すフローコントローラーを用い、窒素ガスならびに空気ガスにより希釈し、導入した。水素ガス導入前後の透過率、吸光度を波長依存、波長固定の時間依存などにより測定し、評価を行った。

(4) Pt-WO₃薄膜のガスクロミックによる電気特性評価

濃度調整を行った水素ガスを導入可能な電気炉を作製し、この電気炉内で Pt-WO₃ 薄膜の電気伝導度の水素ガス濃度依存性、温度依存性の評価を行った。

(5) Pt-WO₃薄膜のイオン拡散度の構造依存性評価

作製温度を変化させ、構造制御したPt-WO₃ 薄膜のイオン拡散性能評価はサイクリックボルタモメトリーにより行った。

4. 研究成果

本研究は「光学検知水素センサー用材料の開発とそのモジュール化」および「室温作動、100ppm オーダーの水素検出の実現」と「電気抵抗変化を利用した水素濃度検知センサーの構築」を最終目的とし、これらを実現するために構造と物性の相関性を明らかとすることを基礎の目的としたものであり、以下に研究の対象を示す。

1. ゾルゲル法によるPt-WO₃薄膜の作製とアモルファスから結晶までの構造の制御
2. 光学特性を用いた水素センシング
3. 電気特性を用いた水素センシング
4. 薄膜の微構造が与えるガスクロミック特性への影響
5. 薄膜の形態とガスクロミック特性

(1) ゾルゲル法によるPt-WO₃薄膜の作製とアモルファスから結晶までの構造の制御

六塩化タングステン、塩化白金酸を原料とし、溶媒にエタノールを用いた溶液を無アルカリガラス基板にスピコート法により塗布し、加熱処理を行うことで容易にPtナノ微粒子担持酸化タングステン (Pt-WO₃) 薄膜を作製することに成功した。薄膜の膜厚はコート回数の増加に伴い増大し、膜厚の制御は容易であった。酸化タングステン薄膜は熱処理温度を制御することでアモルファスから結晶までを作り分けることが可能であった。酸化タングス

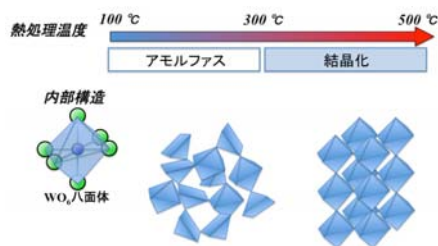


図1 熱処理温度と構造の相関性

テン薄膜中に析出したPtは5nm程度の微粒子であり、膜表面及び内部に均一に分散していた。低温で作製したアモルファス薄膜はW=O二重結合を構造中に含んでいたが、熱処理温度の上昇に伴い二重結合は消失し、W-O-W構造を構築し、酸化タングステンの構造を形成し、結晶化度が増加した(図1)。

(2) 光学特性を用いた水素センシング

熱処理温度を変えて作製したPt-WO₃薄膜を室温下で100%水素に暴露し、ガスクロミックによる着色試験、ならびに応答速度の評価を行ったところ、W=O結合を有するアモルファス薄膜はガスクロミックによる着色変化をほとんど示すことなく、結晶化試料が高いガスクロミック特性を示す結果となった。また、結晶化試料はガスクロミック特性を示すが、500°Cで作製した高い結晶化度の試料よりも400°C程度の熱処理で得られたやや結晶化度の低い薄膜が最も優れたガスクロミック特性と高い応答性を示した(図2)。400°Cで作製した薄膜試料は100%水素ガス暴露した際、0.2秒以下で規格化透過率が50%まで減少すると言う高速応答であった(図3)。

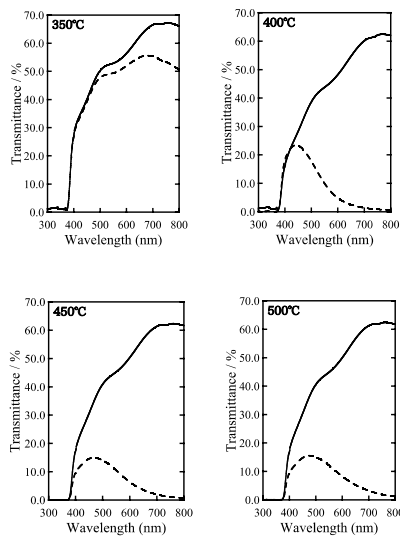


図2 熱処理温度とガスクロミズムによる着色変化の相関性 (実線: 着色前、破線: 着色後)

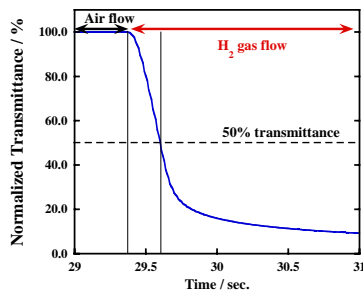


図3 100%水素ガスによる着色応答評価

水素ガスを窒素ガスで希釈し、低濃度水素ガスの光学式検知性能評価を行ったところ、1000ppmまでの低水素濃度までを定量することが可能であった。しかし、乾燥空気中により水素ガスを希釈して水素ガス濃度と吸光度変化を観測したところ、水素ガス濃度に対する吸光度変化は非線形性を示した。乾燥窒素により希釈した水素ガスではほぼ見られない。ガスクロミズムによる着色は薄膜表面のPtにより水素分子が原子化され、原子化された水素原子が薄膜内部へと拡散し、イオン化することで格子中に安定化される。このプロトンの安定化の際に、電荷補償により格子を形成するW⁶⁺の一部がW⁵⁺へと変化し、Wの自己のd軌道間で遷移または近傍にあるW⁵⁺とW⁶⁺間でのインターバレンスバンド電子遷移により光吸収が生じる。また、酸素が存在する環境下では、薄膜内部への水素の挿入反応と雰囲気中に存在する酸素と薄膜内部の水素原子がPt触媒により水を合成し、薄膜内部から引き抜かれる平衡反応となる。この平衡反応により吸光度と水素濃度の相関性が非線形となったと考えられる。この二つの反応を考慮し、式(1)を作成し適応した結果、空気中に於いて測定した水素濃度と吸光度は線形を示し、理論的考察を裏付ける結果となり、定量を可能とした(図4)。

$$ABS = k_1 [H^+] (k_2 - [O_2]) + C \quad \text{式(1)}$$

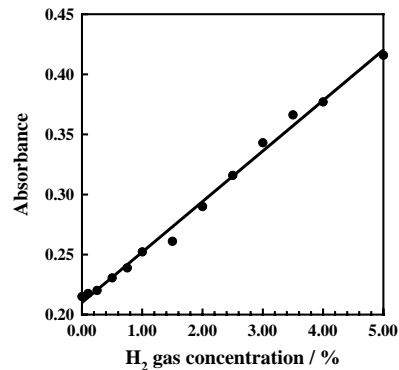


図4 着色後の吸収係数と水素濃度の相関性

(3) 電気特性を用いた水素センシング

WO₃薄膜は水素未暴露では絶縁体であったが1%水素(99%乾燥空気ガス)暴露によって瞬時に導電体となり、電気伝導度が4桁以上向上した。電気伝導変化特性においても先の光学特性と同様に、やや結晶化度の低い400°Cで作製した薄膜が結晶化度の高い薄膜試料よりも優れた特性を示した。電気特性を用いた水素ガス検知では

100ppm程度の極低濃度では応答性が低下するものの、電気伝導度の変化量が1桁以上であり、100ppm程度の希薄濃度から爆発限界濃度までの広範囲に於いて十分に水素ガスの定量が可能であることが確認された(図5)。

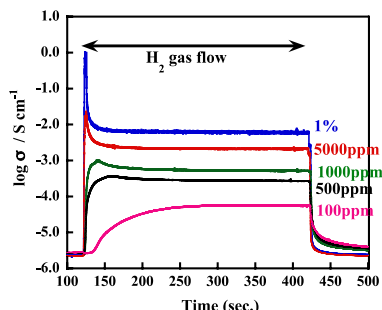


図5 電気伝導度の水素濃度依存性

水素ガス導入直後に鋭いピークの極大値を迎え、その後に電気伝導度が低下して平衡に達する減少が見られた。このピークは測定温度を上昇させることで減少すること、乾燥窒素により希釈した水素ガスではほぼ見られないことから、光学特性評価で見られた非線形的関係と同様に、薄膜内部への水素の挿入反応と雰囲気中に存在する酸素と薄膜内部の水素原子がPt触媒により水を合成し、薄膜内部から引き抜かれる反応の平衡に達するまでの変化であることが予測される。水素ガス暴露直後では薄膜内部の水素濃度はゼロであり、水素原子が薄膜内部へスピルオーバー効果により拡散、イオン化することで伝導キャリアが生成して電気伝導度が瞬時に増加する。挿入された水素イオンと電子は表面付近に於いてPt触媒効果により薄膜表面付近の酸素と水を生成することで引き抜かれ、伝導キャリアが減少することで電気伝導度が低下する。これら二つの反応が平衡に達することで電気伝導度が一定の値となると考えられる。

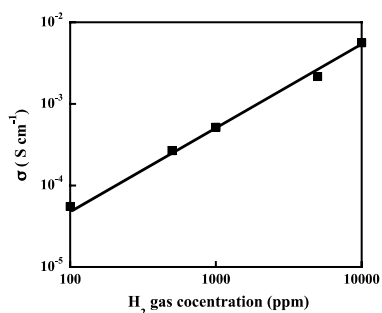


図6 水素濃度と電気伝導度の相関性

このため、100℃、酸素存在下で水素濃度を変化させて測定した電気伝導度は水素濃度に対して非線形で変化した。測定温度を200℃以上とするとこれら2つの反応が瞬時に平衡に達し、良い線形性を得ることが可能となった(図6)。

(4) 薄膜の微構造が与えるガスクロミック特性への影響

WO₃の結晶化度とイオンの拡散の相関性を明らかにするためにリチウムイオンを用いたサイクリックボルタモメトリーによる電気化学測定を行った。その結果、結晶化度の高い高温熱処理薄膜は初期のイオン挿入が活発に行われるが、瞬時に飽和し、挿入量はさほど多くなく、アモルファス構造への挿入は活発ではないものの、最終的な挿入量は結晶化度の高い薄膜の約3倍であった。薄膜の吸光度変化と電荷の挿入量から求められる着色効率を比較すると結晶化度の低い結晶化薄膜が最も優れた性質を示した。薄膜の微構造とこれらの結果を総合的に考察すると、アモルファス構造では構造が乱れているためにイオンの挿入速度は低いが、イオンを受容するサイトが多い。しかし、W=Oの存在量が多く、着色に寄与するWO₆八面体構造が構築されていないために着色度は低い。これに対して結晶化度が高い薄膜ではイオンの拡散経路が構築されているために挿入速度は早く、着色に寄与するWO₆八面体も構築されていることから着色応答が良い。しかし、プロトンなどの着色を誘起するイオンの受容サイトは多くない。このため、結晶化度のやや低い400℃程度の熱処理によって得られた薄膜が最も優れた性能を示すこととなったと考えられる。

(5) 薄膜の形態とガスクロミック特性

次に、薄膜内部への水素の拡散が分子状態として生じるのか、原子またはイオンとして内部へ拡散するのかを明らかにすることを目的として、Ptナノ微粒子の薄膜への担持位置があたえるガスクロミック現象への影響を検討した。ここまでの実験ではPtナノ微粒子をWO₃薄膜全体に均一に分散した薄膜を試料とした。しかし、水素ガスがスピルオーバー効果により表面で原子化され、原子状態で薄膜内部に拡散し、その後イオン化することで着色を示すのであれば表面のみへの担持で十分である。薄膜は全て5回コートとし、Ptナノ微粒子担持位置を最表面位置から基板との界面の位置まで5つの場合分けを行った。

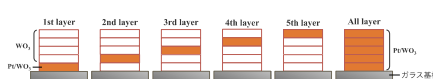


図7 Pt 担持方法の検討方法

光学特性による評価では最表面、最表面から2番目、もしくは3番目の層にPtを担持した薄膜が優れた性能を示した(図8)。

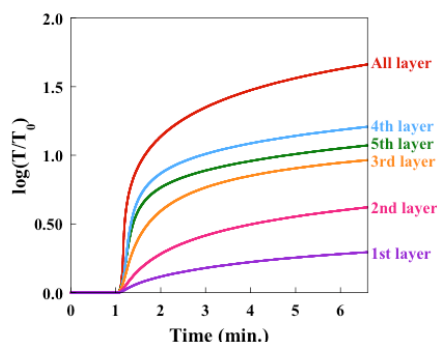


図8 ガスクロミック現象のPtナノ微粒子担持位置依存性

電気特性評価では薄膜の最表面もしくは2番目の層に担持した試料が優れた性能を示した。電子顕微鏡観察では薄膜は表面付近がポーラスであったが、下層は密であった。これらの結果より、水素は薄膜表面に担持されたPtによるスピルオーバー効果により原子化され、その後の格子に挿入される際にイオン化すると考えられ、薄膜表面にのみPtを担持することで十分な効果が得られることが明らかとなった。また、表面付近が多孔質化することで水素ガスとの接触面積を増大させ、さらに第2、3層でスピルオーバー効果が得られることで、膜全体に水素が拡散するための拡散長を短くすることとなり、応答性を向上させることが可能となることが明らかとなった。

以上の結果より、ゾルゲル法により作製したPt-WO₃薄膜を用いた水素センサーは光学式、電気式のそれぞれで優れた性能を得ることができ、この二つの検知方法を組み合わせたシナジーセンサーとすることで、一つの材料で高速、広濃度範囲の水素をセンシングすると共に、定量を可能とすることが可能となった。これらの事より、近未来に訪れる水素エネルギー社会をより安全に発展させるための新たな水素センサーを構築するための重要な技術となる知見が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

1. Y. Yamaguchi, T. Kineri, M. Fujimoto, H. Mae, A. Yasumori and K. Nishio, Investigation of Electrical Hydrogen Detection Properties of Pt/WO₃ Thin Films

Prepared by Sol-Gel Method, Key Engineering Materials, 査読有り, 485, (2011) 271-274

2. Y. Yamaguchi, T. Kineri, K. Nishio, Gasochromic and electrical properties of Pt-nanoparticle-dispersed tungsten oxide thin films prepared by a sol-gel process, Materials Research Society Online Proceedings, 査読有り, 1400, (2012) s06-12
3. Yuki Yamaguchi, Yukari Emoto, Tohru Kineri, Masakatsu Fujimoto, Hideo Mae, Atsuo Yasumori and Keishi Nishio, Hydrogen gas-sensing properties of Pt/WO₃ thin films in various measurement conditions, Ionics, 査読有り, (2012) 10.1007/s11581-012-0683-2

[学会発表] (計13件)

1. 江本ゆかり、木練透、藤本正克、前英雄、山口祐貴、西尾圭史、p-HEMA保護Ptナノ微粒子の合成とPt/WO₃薄膜の水素ガス応答特性、日本セラミックス協会2010年年会、東京農工大学、2010.3.23
2. 山口祐貴、木練透、安盛敦雄、西尾圭史、ゾルゲル法により作製したPt/WO₃薄膜の電気伝導の熱処理温度依存性、日本セラミックス協会2010年年会、東京農工大学、2010.3.23
3. Yuki Yamaguchi, Hironobu Iida, Tohru Kineri, Masakatsu Fujimoto, Hideo Mae Hideyuki Nawata and Keishi Nishio, Chromic properties and structural analyses of Pt/WO₃ thin films prepared using a sol-gel process, European Materials Research Society, 2010 Spring Meeting, Strasbourg, FRANCE, 2010.6.8
4. 岩本一洋、山口祐貴、木練透、西尾圭史、水素ガスセンサー用Pt-WO₃微粒子分散高分子膜の作製と検知性能評価、日本セラミックス協会関東支部研究発表会、日立市多賀市民会館、2010.7.22
5. 山口祐貴、木練透、藤本正克、前英雄、安盛敦雄、西尾圭史、ゾルゲル法により作製した水素センサー用Pt/WO₃薄膜の電気特性評価、第30回エレクトロセラミックス研究討論会、東京・東京理科大学森戸記念館、2010.10.29
6. Y. Emoto, T. Kineri, M. Fujimoto, H. Mae, Y. Yamaguchi, K. Nishio, Preparation of Pt nonparticles dispersed WO₃ thin films for hydrogen gas sensor using sol-gel process, Pacificchem 2010, Hawaii Honolulu Convention Center, 2010.12.18
7. 江本ゆかり、木練透、藤本正克、前英雄、

- 山口祐貴、西尾圭史、ゾルーゲル法によるPt/WO₃粉末の作製とその水素ガス応答特性、日本化学界第91春年会、神奈川県横浜キャンパス、2011.3.11
8. 山口祐貴、木練透、藤本正克、前英雄、安盛敦雄、西尾圭史、白金触媒担持酸化タンゲステン薄膜の高感度水素センサーへの応用、第11回グリーン・サステイナブルケミストリーシンポジウム、早稲田大学、2011.6.2
 9. Yuki Yamaguchi, Hironobu Iida, Tohru Kineri, Masakatsu Fujimoto, Hideo Mae Atsuo Yasumori and Keishi Nishio, Hydrogen gas sensing properties of Pt/WO₃ thin film prepared by sol-gel process in variable measuring conditions, The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Cairns Convention Centre, Queensland Australia, 2011.7.11
 10. Yukari Emoto, Tohru Kineri, Masakatsu Fujimoto, Hideo Mae, Yuki Yamaguchi, Keishi Nishio, Synthesis of Pt nanoparticles dispersed WO₃ powder for hydrogen gas sensor using sol-gel process, The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Cairns Convention Center, Australia, 2011.7.12
 11. 江本ゆかり、木練透、藤本正克、前英雄、山口祐貴、西尾圭史、Pt/WO₃微粒子分散Nafion薄膜の作製と水素ガス応答性、日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム、北海道大学、2011.9.8
 12. 山口祐貴、谷口由佳、江本ゆかり、木練透、藤本正克、前英雄、安盛敦雄、西尾圭史、ゾルーゲル法で作製したPt/WO₃薄膜中のプロトンと電子の挙動観察、日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム、北海道大学、2011.9.7
 13. Yuki Yamaguchi, Tohru Kineri, Keishi Nishio, Gasochromic and electrical properties of Pt-nanoparticle dispersed tungsten oxide thin films prepared by a sol-gel process, 2011 MRS Fall Meeting & Exhibit, BOSTON USA, 2011.11.30

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西尾 圭史 (NISHIO KEISHI)
東京理科大学・基礎工学部・准教授
研究者番号：90307710

(2) 連携研究者

郡司 天博 (GUNJI TAKAHIRO)
東京理科大学・理工学部・准教授
研究者番号：20256663