

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：13201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820353

研究課題名(和文)磁気応答型水素ガスセンサの基礎研究

研究課題名(英文) Developments of the hydrogen gas sensing method by magnetic susceptibility measurements

研究代表者

赤丸 悟士 (Akamaru, Satoshi)

富山大学・研究推進機構水素同位体科学研究センター・助教

研究者番号：10420324

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：水素吸収によりその磁化率が変化するPd合金を用いて、磁化率変化から水素ガスの濃度を検知するセンサの基礎研究を行った。センサの評価装置を構築し、検知材料であるPd合金の探索、そしてその形状最適化を行った。その結果、PdCo被覆Cu粒子を検知素子とした磁気応答型水素ガスセンサは、空気中において0.2vol%の水素濃度を容易に検出できることが示された。

研究成果の概要(英文)：It is demonstrated that ferromagnetic Pd alloy can be used to sense the hydrogen concentration in the gas phase using the changes in the magnetic susceptibility by the hydrogen uptake. A newly sensing system was constructed and a suitable sensing material for sensing hydrogen was investigated. As the results, the sensing system used PdCo coated Cu powder as detector makes it possible to detect 0.2vol% of hydrogen gas in air.

研究分野：材料科学

キーワード：センサ 水素 パラジウム合金 磁性

## 1. 研究開始当初の背景

水素は可燃性ガスであることから、水素精製・利用・回収・貯蔵するあらゆる場面において、水素の計量或いは周辺環境の安全確保のため、水素濃度を常時把握することが必須となる。そのため雰囲気中の水素ガス濃度を検出するセンサの開発が多数行われ、また開発したセンサが現場で利用されてきた。

水素に限らず可燃性ガスを検出するセンサは、センサ自身が発火や爆発の元凶とならぬよう、センサ自身の安全性も考慮する必要がある。既存の水素ガスセンサは、燃焼による発熱、電気抵抗、電気化学ポテンシャル、等の変化を電気信号に変換して読み取るため、必ず電気信号を出力する端子を検知材料に付ける必要がある。その端子の接触不良が可燃性ガスの着火につながる危険性があるため、検出器側に防爆等の特別な防護策が必要となっている。近年電気信号用の端子を要しない光学的手法による水素ガスセンサも開発されてはいるが、未だ開発途上にある。

また、既存の水素ガスセンサは、その検出原理によって測定濃度範囲、水素選択率、動作雰囲気、コスト等が異なるため、その利用環境に応じてセンサを選択している。つまり、現状では多様な環境下で利用できる万能な水素ガスセンサというのは存在しない。将来的に水素エネルギーが広範囲に利用されることを踏まえると、より安全性が高く、より多様な条件下で利用可能な水素ガスセンサの開発が必須の課題であると言える。

本研究課題において提案する磁気応答型水素ガスセンサは、Pd 合金の磁化率が水素吸収・放出に伴い連続的に変化することから、その磁化率の値を水素濃度に対応するパラメータとして読み取り利用する。Pd 合金の水素吸収・放出を利用する点において、電気抵抗変化をセンシングする金属薄膜式センサと同一であり、つまり磁気応答型水素ガスセンサが、金属薄膜式センサの持つ特長である高い水素選択率や長期間安定性を有することを意味する。更に、磁化率測定では検知素子へ読み取り端子をつなげる必要が無い、つまり無接点での測定が可能である。これにより、素子に繋げる接点での着火の危険性を回避でき、さらには端子が劣化する様な極端環境下(高圧、低温、腐食環境等)での測定にも適用可能であることを意味する。別の言い方をすれば、光学的手法によるセンサと、金属薄膜式センサの、両者の特長を兼ね備えたセンサの構築が期待できる。

## 2. 研究の目的

水素吸収・放出により磁気特性が大きく変化する Pd 合金を利用して、センサの検知材料との電氣的接触無しに水素ガスを定量

できる、磁気応答型水素ガスセンサの動作検証及び性能に関する基礎研究を行う。

本研究を通して、Pd 合金の水素吸収による磁気変化を詳細に把握し、適切な Pd 合金を用いた磁気応答型水素ガスセンサの利用範囲や適用環境に関する知見を得る。加えて、検知素子の形状を最適化することで性能向上を試みる。これらの研究を基礎として、非接触での計測が可能であり且つ広範囲に適用可能な新規水素ガスセンサの基盤構築を目指す。

## 3. 研究の方法

研究の方法は、以下に示すように大きく3つに分かれている。

### (1) センサ材料の探索

これまでの研究より PdCo 合金が磁気応答型水素ガスセンサの検知材料として機能し得ることを見出している。そこで、水素の爆発限界である 4%以下の低濃度側をより精度良く測定可能な組成を探索するため、Co 組成の異なる材料を調製し、その水素吸収量に対する磁化率変化を詳細に調べる。また、PdCo 合金以外の検知材料の探索に関して、過去に大きな磁気モーメントを持つと報告されている二元系 Pd 合金 (PdFe、PdNi 等) について水素吸収に伴う磁化率変化の測定を行い、その適用可能性を検討する。

### (2) 磁気応答型水素ガスセンサの検証

ガス流通下での磁気応答型水素ガスセンサの試験装置を構築する。ガス流通配管、圧力計、ガス導入部、予備真空ライン等により構成されるガス流通系を構築し、これまで利用してきた水素雰囲気下での磁化率測定装置を磁化率検出部として利用する。構築した試験装置を用いて、Pd 合金を検知素子として磁気応答型水素ガスセンサとしての基本特性を調べる。具体的には水素濃度変化による磁化率応答、検出濃度範囲、応答速度、及び繰り返し精度について検討する。

### (3) センサ材料の最適化

センサの高性能化の手段として、センサ材料の最適化を試みる。応答速度の向上及び検出下限の向上を図る上で、原理的には Pd 合金の薄膜化と Pd 合金の充填率の向上を同時に達成する必要がある。そこで、比表面積が大きい粉体微粒子表面上へ Pd 基薄膜を形成した材料を検知素子とすることで、センサの高性能化を図る。粉末微粒子表面に金属薄膜を修飾可能な手法であるバレルスパッタリング法を用いて、Cu 粉末に Pd 合金薄膜を修飾した試料を調製し、試料の分析及びその粉末を検知材料とした際の動作検証を行い、また基本特性を評価する。

#### 4. 研究成果

##### (1) センサ材料の探索

水素ガスセンサの検知素子の候補である PdCo 合金について、Co 濃度 4%、8%、10%の合金を調製し、その水素吸収に伴う磁化率変化を測定した。調製したすべての PdCo 合金の磁化率は、水素吸収に伴い単調減少し、水素化物相で磁化率が 0 近傍に近づくことが知られた。Co 濃度 8%、10%の合金は室温で強磁性であることから、水素吸収に対して大きな磁化率変化が得られた。水素平衡圧 10 kPa (大気圧に対して 10%の水素濃度に対応) 以下の水素溶解相では、磁化率は水素平衡圧の 1/2 乗と比例関係となった。この特性は、センサとして適した傾向である (図 1 参照)。この水素溶解相での磁化率と水素平衡圧の比例関係について、各試料においてその比例係数を求めると、Co 濃度 10%の試料が最も大きい値を示し、Co 濃度 8%についても、かなり大きな値を得た。以上より、PdCo 合金では Co 濃度 10%前後の合金がセンサ素子として適していると判断した。

検知素子となる他の Pd 基合金の探索として、PdNi 及び PdFe について水素吸収特性および磁化率変化を検討した。Ni や Fe が 10%以内の Pd 基合金の水素吸収特性は、PdCo と大きな違いはなかった。一方で、室温における PdNi や PdFe の磁化率は、PdCo と比較してかなり小さかった。これは、調製した PdNi や PdFe の磁気転移点が、室温以下にあることが原因であり、つまり Pd 基合金において 10%以下の Fe、Ni、Co の置換では、磁気応答の大きさの観点から、Co 置換が最もセンサの検知素子として適しているとわかった。

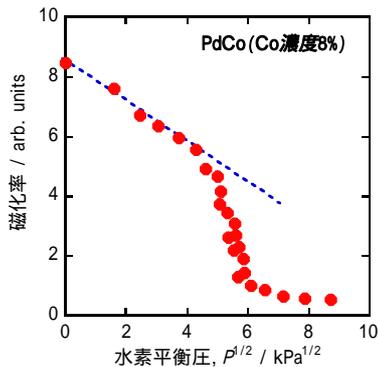


図 1 PdCo の磁化率と水素平衡圧の関係

##### (2) 磁気応答型水素ガスセンサの検証

今回構築した装置の概略を図 2 に示す。ガス導入系が検知素子となる PdCo を設置する石英管に繋がれた構造となっており、ガス管内には端子や接点は存在しない。PdCo 合金が入った石英管の外に多重に巻いたソレノイドコイルが被せられている。このソレノイドコイルを用いて、電磁誘導により磁化率を検出する。つまり、水素濃度を測定する石英管

内に端子をまったく導入せずに、外側から測定装置を被せるだけで、石英管内に置いた素子の磁化率がリアルタイムに測定できる機構となっている。

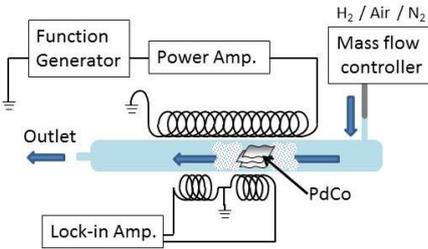


図 2 測定装置の概略図

この装置を用い、Co 濃度 9%の PdCo 合金の薄膜を PET フィルム上に調製したものをセンサの検知素子として、基本特性を検証した。窒素と水素の混合ガスを流した際の出力変化を図 3 に示す。3.8%の水素濃度の混合ガスを導入すると、磁化率に比例する誘導起電力 (出力) が上昇し、水素の混合を止めると出力が減少し元の値に戻った。3.8%から 0.2%まで水素濃度を変えて同様の測定を行った結果、水素濃度が小さくなるにつれ、出力変化の大きさも小さくなった。また、出力変化の大きさは水素濃度の 1/2 乗に比例しており、水素吸収による磁化率変化の測定で得られた結果とよく一致した。この変化の大きさと繰り返し測定より得られた測定誤差との比較により、本測定により水素濃度 0.2%の検出が十分可能であることが知られた。一方、空気と水素の混合ガスを用いた場合では、測定の下限が 0.5%程度と、窒素ガスの場合と比べ上昇した。窒素と空気の場合の出力の大きさを水素濃度に対してプロットしたものを図 4 に示す。これより、測定した全水素濃度範囲において、空気中の出力の大きさが小さいことがわかる。この現象は、PdCo 合金表面での水生成反応により試料自身の温度が局所的に上昇すること、また PdCo 表面に酸素が吸着することで、試料に吸収される水素が減少したことが主な原因であると示唆された。また、応答速度に関して、想定した速度より明らかに遅かった。これは調製した PdCo 膜が 1  $\mu\text{m}$  程度の厚さがあることが影響したと考えられた。

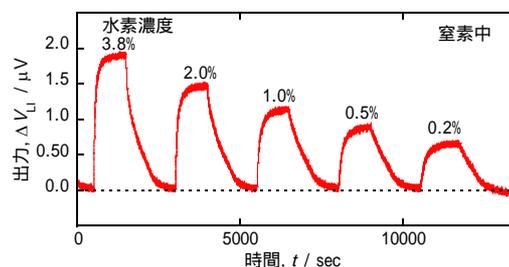


図 3 水素濃度に対する出力変化 (窒素中)

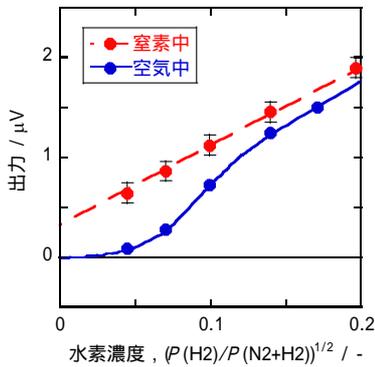


図4 水素濃度対出力の校正曲線

以上の測定より、本研究課題にて構築した装置及び検知素子として PdCo 合金を用いることで、0.5%以上の水素濃度を測定可能であることが示された。

### (3) センサ材料の最適化

検出下限の拡大及び応答速度の改善を狙い、バレルスパッタリング法を利用して PdCo 被覆 Cu 粒子を調製した。調製した試料を分析したところ、100 nm 以下の膜厚の PdCo 薄膜 (Co 濃度 11%) が Cu 粒子表面全面に修飾されていた。この試料を検知素子として、磁気応答型水素ガスセンサの特性評価を行った。窒素雰囲気中、空気雰囲気中のどちらにおいても、前述した PdCo 薄膜を用いた測定と同様の傾向を示した。しかし、出力変化の大きさは、PdCo 薄膜と比べて大きくなり、その結果、空気中においても 0.2%の水素を十分に検出できた (図5 参照)。また、測定値の外挿から空気中の測定においても 0.1%以下の検出下限が得られることが明らかとなった。更には、応答速度においても PdCo 薄膜と比較して早くなることが示された。これらの結果より PdCo 被覆 Cu 粉末は、磁気応答型水素ガスセンサの検知素子としてより適していることが示された。

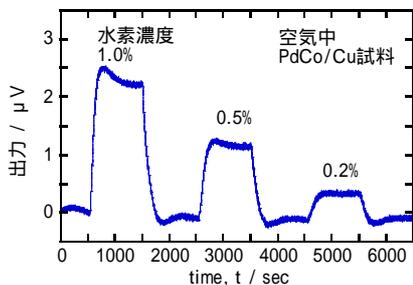


図5 水素濃度に対する出力変化 (空気中)

以上の結果より、0.1%以下の検出下限を示す磁気応答型水素ガスセンサが構築可能であることが示された。本研究の成果は、今後対不純ガス (例えば水分) 特性の向上や長期安定性の確保についての研究を進めることで、将来の高性能水素ガスセンサへの利用につながると考えられる。

## 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2件)

(1) S. Akamaru et al., Sensing hydrogen in the gas phase using ferromagnetic Pd-Co films, Journal of Alloys and Compounds 645 (2015) S213-S216, 査読有  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.055>

(2) S. Akamaru, M. Hara, M. Matsuyama, Alloying effects on the hydrogen-storage capability for Pd-TM-H (TM = Cu, Au, Pt, Ir) systems, Journal of Alloys and Compounds 614 (2014) 238-243, 査読有  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.118>

〔学会発表〕(計5件)

(1) 赤丸悟土、木村晃啓、原正憲、西村克彦、阿部孝之、強磁性 PdCo 合金水素化物の磁気特性と水素平衡圧への影響、日本金属学会 2016 春期講演大会、2016 年 3 月 23 日、東京理科大学葛飾キャンパス (東京)

(2) 赤丸悟土、金麗、西村克彦、原正憲、阿部孝之、松山政夫、水素吸収による磁気応答を利用した水素センサの特性と水蒸気の影響、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9 月 16 日、名古屋国際会議場 (愛知)

(3) 金麗、西村克彦、赤丸悟土、他 3 名、Pd-Co 被覆 Cu 粉末を用いた磁気応答型水素ガスセンサの特性評価、日本金属学会 2015 年春期講演大会、2015 年 3 月 18 日、東京大学駒場 I 地区キャンパス (東京)

(4) S. Akamaru, T. Matsumoto, M. Murai, K. Nishimura, M. Hara, M. Matsuyama, Sensing of hydrogen in gas phase using ferromagnetic Pd-Co alloy, The 14<sup>th</sup> International Symposium on Metal Hydrogen Systems, 22 July 2014, Salford Quays (UK)

(5) 赤丸悟土、松本隆志、村井美佳子、原正憲、西村克彦、松山政夫、Pd-Co 合金薄膜の磁気特性を利用したワイヤレス水素ガスセンサの検討、日本金属学会 2014 年春期講演大会、2014 年 3 月 21 日、東京工業大学大岡山キャンパス (東京)

〔産業財産権〕

出願状況 (計1件)

(1)

名称：水素応答素子

発明者：赤丸悟土、他 1 名

権利者：富山大学

種類：特許

番号：特願 2014-022347  
出願年月日：2014 年 2 月 7 日  
国内外の別： 国内

6 . 研究組織

(1)研究代表者

赤丸 悟士 (Akamaru Satoshi)

富山大学・研究推進機構水素同位体科学研究

センター・助教

研究者番号：10420324