

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19760496

研究課題名(和文) 自立型圧電式水素センサに関する研究

研究課題名(英文) Development of Piezoelectric Hydrogen Sensors

研究代表者

今井 裕司 (IMAI YUJI)

仙台電波工業高等専門学校・電子制御工学科・助教

研究者番号：40334693

研究成果の概要：

本若手研究では、水素を吸収した時のパラジウム (Pd) 薄膜の体積膨張に伴う応力を圧電効果を有するポリフッ化ビニリデン (PVDF) 基板に伝達して、電気信号に変換することにより水素を検出する新たなタイプの水素センサを開発した。Pd 薄膜と PVDF 薄膜の膜厚を制御したり、水素ガスとの接触面積が大きくなるようにセンサ形状を変化させることにより、センサ感度が向上することが明らかとなった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	900,000	0	900,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
総計	1,500,000	180,000	1,680,000

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，圧電効果，自立型，室温作動型，

パラジウム，ポリフッ化ビニリデン

## 1. 研究開始当初の背景

化石燃料の枯渇，地球規模での環境汚染が懸念される現在，石油系燃料に代わるクリーンエネルギーへの移行が急務とされている。その一手段として，水素をエネルギー媒体として利用する新たなエネルギーシステムが検討されている。これをふまえ，陸上輸送手段の主流である自動車に対して既に水素ガス燃料のエンジンが注目され，水素供給スタンドも整備されつつある。水素ガスエンジンでは，排出ガスがクリーンであることは明らかである。一方，水素は可燃性，爆発性を有しており，安全

性の確立が実用の可否を握ると言っても過言ではない。水素を安全に利用するためには，水素漏れを検出するセンサの開発が必要不可欠である。

水素センサの開発・製品化に関しては，市場がほとんど無く，従来品は高価で，新しいタイプの普及型センサの開発が期待されている。我々は，圧電効果を利用した新しいタイプの水素センサの開発を進めている。このセンサは，パラジウム (Pd) 薄膜の水素化反応に伴う体積膨張から発生する応力を圧電素子により電気信号に変換することを検出原理としている。

本センサの実用化に対して、小型で且つ高性能・高信頼性を有するセンサ素子を実現させることが不可欠である。

## 2. 研究の目的

本研究では、圧電効果を利用して水素ガスを安全かつ確実に選択検知する新たなタイプの圧電式センサの開発を目的とする。交付期間内に、以下を明らかにする。

### (1) ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 基板の作製

PVDF は高分子体であるため加工が容易で、圧電性を有する材料である。PVDF 基板を薄く構成してそれを効率よく分極させることは、センサの感度向上につながる。感度向上を目指して、センサとして最適な PVDF 基板の作製条件を明らかにする。また、センシング特性に対する PVDF 薄膜の膜厚依存性についても調査する。

### (2) Pd 薄膜の膜厚依存性と繰り返し水素検知特性

センサの感度と耐久性について明らかにする。特に、Pd 薄膜は水素吸収時に体積膨張する性質を持つので、耐久性の評価は実用化に向けてのアプローチにおいて重要である。

## 3. 研究の方法

### (1) センサ試料の作製

- ① センサの感度向上のために、PVDF 基板をガラス基板上に薄膜化する。
- ② 無電解めっき法を使用して PVDF 薄膜上に Pd 薄膜を作製する。
- ③ 基板温度や成膜速度などの条件を変化させることにより、Pd 薄膜の膜厚や結晶性、表面形態の変化が期待できる。Pd 薄膜の膜厚などが水素ガス検知特性へ与える影響を検討する。

### (2) センシングシステムの構築

本センサは、水素吸収時の Pd 薄膜の体積膨張に伴う応力を圧電素子に伝達し、その応力を電気信号に変換することにより水素を検出する。その圧電素子からの電気信号を PC インターフェースユニット (キーエンス社製 NR-500) で読み取る。

## 4. 研究成果

### (1) センサ試料の作製

アセトン 100ml に PVDF 粉末を 0.6g~2.4g 溶かし、PVDF 溶液を作製した。PVDF 溶液中にガラス基板を浸し、室温で約 96 時間自然乾燥させるディップコート法により PVDF 薄膜を作製した。この手法により、図 1 に示すような、膜厚が均一で強度が大きい圧電効果を有する PVDF 薄膜が得られることがわかった。その他に、電気泳動法、スピコート法を用いて、PVDF 薄膜をガラス基板上に作製することを試みたが、均一な PVDF 薄膜を得ることができなかった。

図 2 に示すようなセンサ試料を作製するために、PVDF 薄膜をガラス基板からはがしてアルミ電極ではさみ、電極にリード線を銀ペーストで接着して、保護膜として全体をポリイミドテープで覆った。その後、無電解めっき法により、ポリイミドテープ上に Pd 薄膜を成膜してセンサ試料とした。

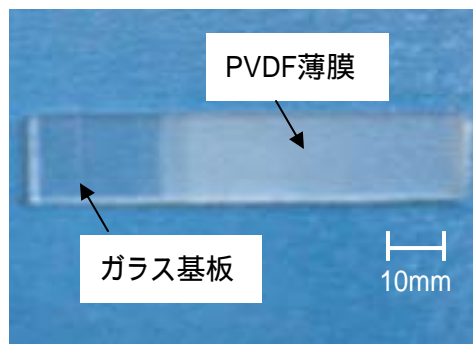


図 1. ディップコート法で作製した PVDF 薄膜

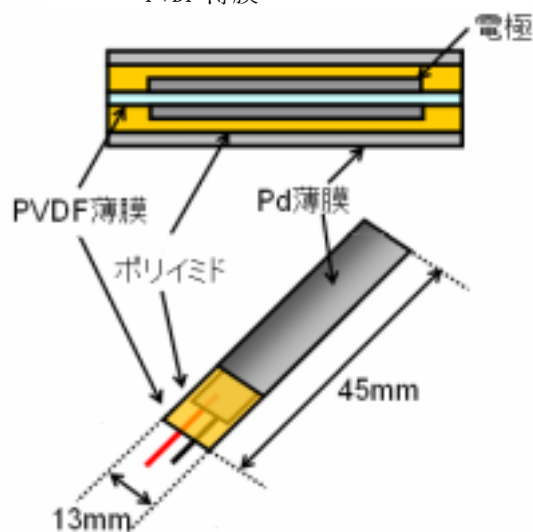


図 2. 圧電式センサ素子の概観図

## (2) PVDF 薄膜の膜厚と発生電圧の関係

図1で示したPVDF薄膜をガラス基板からはがして懸架し、0.05Nの引張応力を加えたときと除去したときの発生電圧をPVDF薄膜の膜厚を変化させて測定した。PVDF薄膜の膜厚と出力電圧の関係を図3に示す。PVDF薄膜の膜厚の減少に伴ってPVDF薄膜の歪量が増加したことから、PVDF薄膜からの出力電圧が増加する傾向を示した。

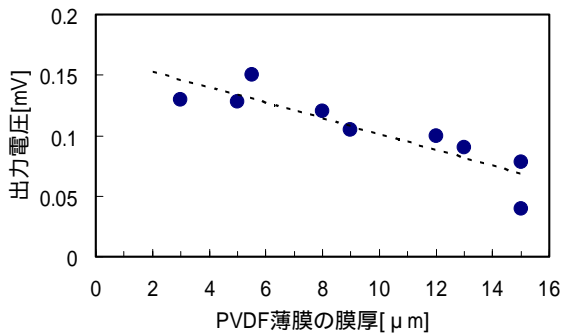


図3. PVDF 薄膜の膜厚と出力電圧の関係

## (3) Pd 薄膜の膜厚と発生電圧の関係

めっき温度 20°C、めっき時間 5~30 分で Pd 薄膜の膜厚を変化させて図2に示すようなセンサ試料を作製した。センサ試料を乾燥空気と水素を交互に導入できるセル内に懸架し、PVDF 薄膜から発生する出力電圧を室温にて測定することにより水素検知特性を評価した。水素検知特性から評価した Pd 薄膜の膜厚と出力電圧の関係を図4に示す。Pd 薄膜の膜厚の増加に伴い、PVDF 薄膜からの出力電圧が増加する傾向を示した。これは、Pd 薄膜の膜厚が大きくなると水素吸収量が増加するため、体積膨張による応力が増加したためと考えられる。

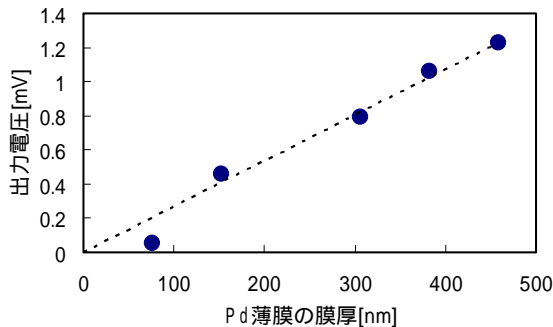


図4. Pd 薄膜の膜厚と出力電圧の関係

## (4) センサ試料の構造の検討

センサ感度の向上を目的として、PVDF 薄膜と Pd 薄膜の接着強度を高めるために Pd 薄膜を直接 PVDF 薄膜に成膜した。また、センサ試料の PVDF 薄膜と Pd 薄膜が接触する面積（有効面積）を変化させて同様に水素検知特性を評価した。

Pd 薄膜を直接 PVDF 薄膜に成膜したセンサ試料の水素検知特性を図5に示す。水素中ではプラスの電圧が発生し、空気中ではマイナスの電圧が発生した。以前の試料では、水素中の最大出力電圧が 0.1mV 程度に対して、このセンサ試料では 5mV 以上の電圧を得ることができた。繰り返しセンサを水素にさらしても同様の特性が得られ、感度の低下が見られなかったことから、耐久性にも優れていることがわかった。さらに、センサ試料の有効面積を変化させて出力電圧との関係を調査した。有効面積の増加に伴って、出力電圧も増加する傾向を示すことがわかった。

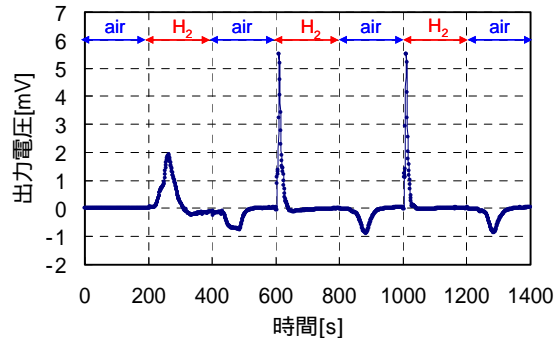


図5. 圧電式水素センサの繰り返し検知特性

## (5) まとめ

以上のことから、圧電効果を利用した水素センサを実現できた。本センサの特長を以下に列挙する。

- ① 自立動作するため電源が不要で低消費電力であり、低コストで高信頼性のセンサとして最も可能性が高い。
- ② 室温でのセンシングが可能である。従来のセンサは、感度の向上およびクリーニングのため、センサ媒体を加熱して用いていた。これに対し、本センサは室温で作動するため、過熱の必要が無い。
- ③ 構造が簡単であるため、小型化が可能であり、マイクロマシンへの応用も可能である。

- ④ Pd 薄膜を利用しているため、水素ガスに対する選択性に優れている。

上記の特長をすべて有するセンサ素子は、国内外ではまだ実現されておらず、将来的に、水素エネルギー社会が確立されたときの安全管理システムを構築する上において、本研究で開発された自立型圧電式水素センサが社会的に果たす役割はきわめて大きいことが予想される。

今後は、PVDF 薄膜の配向を制御することにより、さらなる高感度のセンサを実現することを目指す。さらには、PVDF 薄膜のインピーダンス解析を行うことにより、圧電式センサの作動メカニズムについて調査し、実用化へのアプローチを行っていく。

## 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)

[学会発表] (計 6 件)

- ① 高橋孝平, 今井裕司, PVDF 薄膜を用いた自立型圧電式水素センサの開発, 平成 21 年東北地区若手研究者研究発表会「音・光・電波・エネルギー・システムとその応用」, 2009 年 2 月 26 日, 東北学院大学.
- ② 猪狩真一, 今井裕司, 超音波検知式水素センサの開発, 平成 21 年東北地区若手研究者研究発表会「音・光・電波・エネルギー・システムとその応用」, 2009 年 2 月 26 日, 東北学院大学.
- ③ 酒井大輔, 今井裕司, “パラジウム薄膜光検知式水素センサの基板と耐久性の評価”, 平成 20 年度電気関係学会北陸支部連合大会, 2008 年 9 月 12 日, 富山大学.
- ④ 高橋孝平, 今井裕司, “自立型圧電式水素センサの PVDF 薄膜の作製と評価”, 平成 20 年度電気関係学会北陸支部連合大会, 2008 年 9 月 12 日, 富山大学.
- ⑤ 酒井大輔, 今井裕司, “パラジウム薄膜光検知式水素センサの検知特性における基板の効果”, 平成 20 年東北地区若手研究者研究発表会「音・光・電波・エネルギー・システムとその応用」, 2008 年 2 月 29 日, 東北工業大学.
- ⑥ 高崎信行, 今井裕司, “無電解めっき法により作製したパラジウム薄膜の水素検知特性評価”, 平成 20 年東北地区若手研究者研究発表会「音・光・電波・エネルギー・システムとその応用」, 2008 年 2 月 29 日, 東北工業大学.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

今井 裕司 (IMAI YUJI)

仙台電波高専・電子制御工学科・助教

研究者番号：40334693