

平成 21 年 5 月 12 日現在

研究種目： 基盤研究 (B)
 研究期間： 2006～2008
 課題番号： 18360333
 研究課題名 (和文) クリーンエネルギーシステム用高性能ダイオード型水素ガスセンサの材料設計
 研究課題名 (英文) Design of High Performance Diode-type H₂ Gas Sensor Materials for Clean Energy Controlling Systems
 研究代表者
 清水 康博 (SHIMIZU YASUHIRO)
 長崎大学・工学部・教授
 研究者番号： 20150518

研究成果の概要：近い将来に実現が期待されている水素エネルギーシステムを制御可能な高性能ダイオード型水素センサの開発を試みた。チタンシートを陽極酸化することで得られたサブミクロン細孔を有する TiO₂ 薄膜と Pd (36 wt%) – Pt (64 wt%) 合金電極を組み合わせることにより、湿潤雰囲気中でセンサの前処理および測定雰囲気中の酸素濃度に依存することなく安定に作動する高性能 (高速応答回復および高感度) ダイオード型水素センサが得られることがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	12,100,000	3,630,000	15,730,000
2007 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	15,900,000	4,770,000	20,670,000

研究分野：固体表面化学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：ガスセンサ、水素、ダイオード、酸化チタン、パラジウム、陽極酸化

1. 研究開始当初の背景

水素を燃料に用いる各種燃料電池を利用した発電や自動車用動力システムの研究開発はもちろんのこと、それらに必要な水素ステーションなど水素利用インフラの実用化技術開発が精力的に進められている。これらの用途において水素を安全にかつ高効率に利用するためには、高性能な水素ガス検知デバイスの開発はもちろんのこと、それらをネットワーク化した制御システムの構

築が不可欠である。我々は、これまでの研究で、Ti の陽極酸化により得られた多孔質 TiO₂ 薄膜と Pd を組み合わせたダイオード型 Pd/TiO₂ ガスセンサが非常に良好な水素応答を示すことを明らかにするとともに、既存の水素センサ (半導体型や電気化学セル (電解液：溶液系あるいは固体電解質系) 型) に比べても、非常に高速な応答回復速度と高い水素応答を示すことを見出してきた。しかし、前述した水素エネルギーシステムで実際に用いるためには、さらなる応答特性の改善と、

様々な条件下での安定作動を実現する必要があった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、ダイオード型水素ガスセンサを高性能化するために、

- (1) ガス検知材料である Pd と他金属との合金化
- (2) 酸化膜の組成や構造の最適化

を試みることにより、これまでのダイオード式 Pd/TiO₂ ガスセンサに比べて、①高速な応答回復、②高い水素感度、③高い経時安定性、④前処理条件や測定雰囲気（特に O₂ や湿度の濃度）依存性が少ない水素ガスセンサの材料設計を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) センサ素子の作製

Ti シート (10×5×0.5 mm³) の半分を 0.5 mol dm⁻³ 硫酸溶液中に浸漬し、主に電解液温度 20°C、電流密度 50 mA cm⁻² で 30 min 陽極酸化することにより Ti 表面に TiO₂ 膜を作製した。次に、陽極酸化膜で覆われていない Ti シートと陽極酸化 TiO₂ 膜の両表面に、高周波マグネトロンスパッタリング装置（島津エミット製、HSR-552S 特形）を用いて、Pd 電極あるいは Pd-nM 電極（M: Pt または Ag, n: M の合金中含量 (wt%)、3×3 mm²、出力: 300 W (Pd)・200 W (M)、時間: 7 分）を取り付けた。さらにその電極表面に Au 線を Pt ペーストで取り付けたのち、600°C、1 h 空气中で熱処理することによりセンサ素子（以後、Pd-nM/TiO₂/Ti と表記）を得た。さらに、スパッタリング時に Pd と Pt を Pd-64Pt 電極と同様の組成で交互積層した電極も陽極酸化 TiO₂ 膜表面にとりつけた。この場合、はじめに Pd、その後 Pt を積層した電極を Pt/64Pd、逆に積層した電極を 64Pd/Pt とし、それぞれのセンサ素子を Pt/64Pd/TiO₂/Ti および 64Pd/Pt/TiO₂/Ti と表記する。

Ti シートおよび Nb シート (5×5 mm², 0.5 mm 厚) を空気酸化することによっても、金属表面に酸化膜を形成した。また、高周波マグネトロンスパッタリング装置で Ti シート表面の半分に緻密 Nb 膜を取り付けたのち空気酸化することにより、Nb₂O₅ 被覆 Ti シートも作製した。それぞれの酸化膜表面に Pd を 3×3 mm² となるように蒸着して電極とし、Pd ペーストを用いて Au 線を取り付けた。この手法で得られたセンサ素子は Pd/MO(A)/M(m) (MO: TiO₂ あるいは Nb₂O₅, M: Ti あるいは Nb, m: 熱処理温度) と表記する。

(2) センサ特性の評価

測定前に、センサ素子を空气中あるいは窒素中で熱処理 (400°C あるいは 600°C, 1 h) した。その後、前処理と同じ雰囲気 (空気あるいは窒素) 中で主に 250°C に保持し、これに直流電圧を印加した状態で 50~8000 ppm H₂ を導入した時の電流変化を測定することにより、センサ応答特性を評価した。なお、水蒸気を共存させる際には、0°C, 20°C または 30°C の水中にガスをバブリングすることにより、それぞれの絶対湿度を 4.9 g m⁻³、17.3 g m⁻³ および 30.4 g m⁻³ に設定した。センサ素子の電流 (I) -電圧 (V) 特性は、各雰囲気下で -1~1 V の範囲で電圧を掃引することにより測定した。なお、印加電位の向きが金属電極 (+) -酸化物膜-金属 (-) の時を順バイアスとした。

4. 研究成果

(1) 陽極酸化により得られたダイオード型ガスセンサ (Pd-nM/TiO₂/Ti) の電極組成がセンサ特性に与える影響

作製したすべてのセンサ素子で、空气中では非直線的な I-V 特性（すなわちダイオード特性）を示したのに対し、空气中に水素を導入した雰囲気や窒素中では金属/酸化物間のショットキー障壁が極めて小さくなり直線的な I-V 特性を示すことを確認した。そのなかで、Pd を Ag と合金化した電極を用いたセンサの水素ガス応答は、Pd 単独電極のセンサの応答に比べて低下した。それでも、Pd と Ag の合金電極を用いたセンサの中では、Ag の含有量が 4.2 wt% の電極のセンサが最も大きな水素ガス応答特性を示した。ただし、Ag の含有量の大小にかかわらず、Pd-Ag 系合金電極を用いたセンサは、その応答が不安定で、長期間の測定には不適であった。

一方、Pd-Pt 系合金電極のセンサの場合には、特に、Pd-64Pt/TiO₂/Ti のような Pt 含有量が多いセンサで、Pd 単独電極のセンサ (Pd/TiO₂/Ti) よりも極めて安定性の高いうえ、Pd/TiO₂/Ti とほぼ同等の水素応答特性が得られることが明らかとなった。これらの結果から、Pd 電極の Pt との合金化は、ダイオード型ガスセンサの水素ガス応答特性の改良に有効な手段であることを確認できた。

(2) Pd-64Pt/TiO₂/Ti の作動雰囲気がセンサ特性に与える影響

Pd-nM/TiO₂/Ti で最も水素応答の良好であった Pd-64Pt/TiO₂/Ti について、その作動雰囲気がセンサ特性に与える影響を調査した。図 1 に、前処理および測定のガス雰囲気が空气中 (T_{air}-M_{air}) あるいは窒素中 (T_{N₂}-M_{N₂}) にお

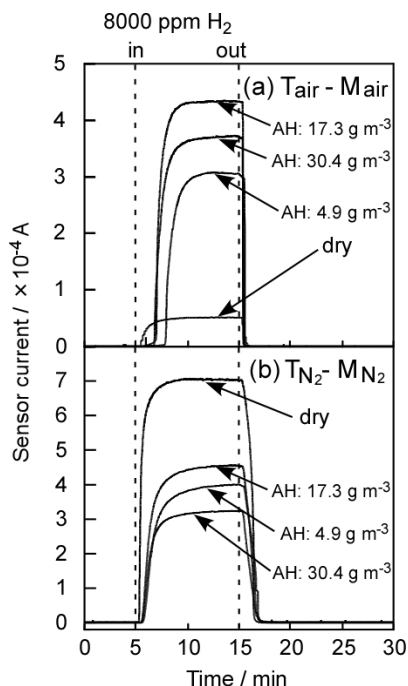


Fig. 1. Response transients of a Pd-64Pt/TiO₂/Ti sensor to 8000 ppm H₂ in (a) air and (b) N₂ at 250°C. The sensor was pretreated at 600°C for 1 h in (a) air and (b) N₂ (applied voltage: 1 mV). (AH: absolute humidity)

ける応答回復曲線（被検ガス：8000 ppm H₂, 250°C）に水蒸気量が与える影響を示した。T_{air}-M_{air}の場合、乾燥雰囲気では応答速度は速いものの回復時間は湿潤雰囲気と比べて遅くなり、電流値も湿潤雰囲気と比べて小さい値になった。一方、湿潤雰囲気では、絶対湿度が最も低い4.9 g m⁻³では乾燥雰囲気より応答が極端に遅くなったものの、さらに湿度を上げると応答速度が改善され電流値も若干増加した。T_{N₂}-M_{N₂}では、空気中に比べて応答速度が速く、なおかつ電流値も約1桁高くなった。しかし、水蒸気を雰囲気を導入すると、応答速度が遅くなり電流値も低下した。ただし、これらの結果から、湿潤雰囲気中では、前処理・測定雰囲気に依存することなく H₂ に対してほぼ同様の電流値を示すことが確認できた。

さらに、単層の Pd-64Pt 合金電極と Pd と Pt の積層電極を用いた場合に、その電極形態が H₂ ガス応答特性に及ぼす影響を評価した。空気中（図 2）では、3 種類の電極を有するセンサのうち、Pd-64M/TiO₂/Ti が最も大きな H₂ ガス応答を示し、64Pd/Pt/TiO₂/Ti が最も小さな H₂ ガス応答を示した。逆に、応答回復速度は、64Pd/Pt/TiO₂/Ti が最も速く、Pd-64M/TiO₂/Ti が最も遅くなった。これは、電極表面に露出している金属の種類によっ

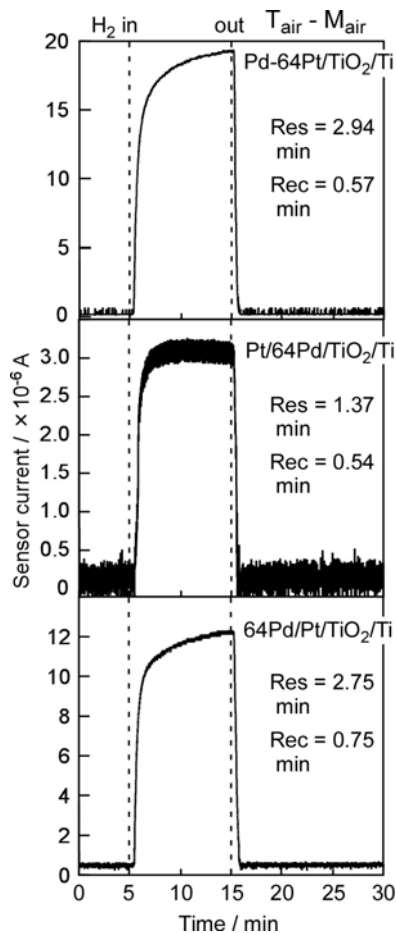


Fig. 2. Response transients of three sensors to 8000 ppm H₂ in air at 250°C. Their sensors were pretreated at 600°C for 1 h in air. (Res: 90% response time, Rec: 90% recovery time)

て、電極表面への化学吸着酸素または部分的な酸化膜の形成の程度が異なり、その結果、水素ガスの燃焼・消費速度が異なり、水素原子の電極内部への溶解量が異なることを反映している。実際、窒素中（図 3）では、空気中での測定と比較して、3 種類のセンサはともに格段に大きな、そして、ほぼ同程度の H₂ ガス応答を示した。さらに、全てのセンサについて、空気中に比べて窒素中では応答時間は短縮されるが、回復時間は逆に長くなる傾向を示した。このような特性の変化も電極表面の化学吸着酸素の存在と、気相または化学吸着酸素と金属内部へ溶解している水素原子との反応性の差に起因している。従って、窒素中での測定では、H₂ ガス応答特性に及ぼす電極の組成の影響が小さくなることを確認した。

(3) 空気酸化により得られたダイオード型ガスセンサ (Pd/MO(A)/M(m)) の水素検知特性

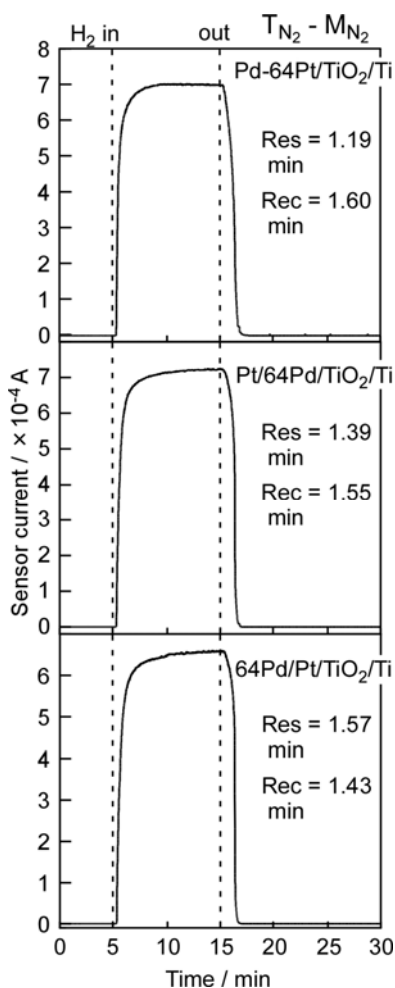


Fig. 3. Response transients of three sensors to 8000 ppm H₂ in N₂ at 250°C. Their sensors were pretreated at 600°C for 1 h in N₂. (Res: 90% response time, Rec: 90% recovery time)

Pd/TiO₂(A)/Ti(m) の場合には、800°C 熱処理試料が応答回復速度と応答値とのバランスが比較的良好な水素ガス応答特性を示した。一方、Pd/Nb₂O₅(A)/Nb(m) の場合、Pd/TiO₂(A)/Ti(m) に比べて応答値が高く、なかでも 450°C で熱処理した試料がもっとも大きな水素ガス応答を示した。ただし、Pd/Nb₂O₅(A)/Nb(m) は Pd/TiO₂(A)/Ti(m) に比べて大きな印加電圧が必要であるうえ、高温で熱処理すると Nb 金属板のバルクまで酸化が進むなど熱安定性が乏しい。そのため、Ti の熱安定性と Nb₂O₅ 系の良好なガス応答特性を組み合わせるために、Ti 金属板に Nb 膜をヘテロ積層したのち熱酸化することにより Pd/Nb₂O₅(A)/Ti(m) を作製した。その結果、450°C で熱処理した試料がもっとも高い応答特性を示すことを確認した。なお、Pd/Nb₂O₅(450)/Ti は空气中で 10~8000 ppm の幅広い濃度の H₂ に対して良好な応答を示した。しかし、窒素中で H₂ 応答を測定すると、

高濃度域で空气中より大きな応答を示すものの、100 ppm 以下ではまったく応答しないことが明らかとなった。今後、Pd/Nb₂O₅(A)/Ti(m) の作製条件などを最適化することにより、さらなる高性能化が期待できる。

(4) まとめ

本研究の結果、Pd-64Pt/TiO₂/Ti が①高速な応答回復を実現するとともに、②高い水素感度、③高い経時安定性、④湿潤雰囲気中 O₂ 濃度に依存しない、高性能水素センサとなることが確認できた。今後、さらに酸化物薄膜や電極の厳密な構造最適化を行うことで、実用時のどのような作動条件においても十分な水素検知特性を示すダイオード型ガスセンサを開発していく所存である。

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 9 件)

- ① M. Nakaoka, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira, Hydrogen Sensing Properties of an Anodized TiO₂ Film Equipped with a Pd-Pt Electrode, *ECS Transactions (Chemical Sensors and Analytical Systems)*, **26**(11), 293-300 (2008), 査読有り
- ② Y. Shimizu, K. Sakamoto, M. Nakaoka, T. Hyodo, M. Egashira, H₂ Sensing Performance of TiO₂-based Diode-type Sensors, *Advanced Materials Research*, **47-50**, 1510-1513 (2008), 査読有り
- ③ 清水康博, 兵頭健生, 江頭 誠, 陽極酸化膜を用いたガスセンサ, 特集—化学センサの新展開—, マテリアルインテグレーション, **21**(5&6), 105-110 (2008) 査読無し
- ④ 中岡正樹, 兵頭健生, 清水康博, 江頭 誠, Pd-Pt 合金電極を取り付けた陽極酸化 TiO₂ 膜の水素センサ検知特性, *Chemical Sensors*, **24**(A), 43-45 (2008), 査読無し
- ⑤ 兵頭健生, 柴田浩希, 清水康博, 江頭 誠, ダイオード型センサの構造制御と水素検知特性, *Chemical Sensors*, **23**(B), 73-75 (2007), 査読無し
- ⑥ 兵頭健生, 坂本恵子, 清水康博, 江頭 誠, ダイオード型センサの水素検知特性 — Pd 電極組成の検討 —, *Chemical Sensors*, **23**(A), 91-93 (2007), 査読無し
- ⑦ Y. Shimizu, T. Hyodo, M. Egashira, H₂ Sensing Performance of Anodically Oxidized TiO₂ Thin Films Equipped with Pd Electrode, *Sensors and Actuators B*, **121**(1),

- 219-230 (2007), 査読有り
- ⑧ T. Hyodo, J. Ohoka, Y. Shimizu, M. Egashira, Design of Anodically Oxidized Nb₂O₅ Films as a Diode-type Sensing Materials, *Sensors and Actuators B*, **117**(2), 359-366 (2006), 査読有り
- ⑨ 坂本恵子, 松浦幹也, 兵頭健生, 清水康博, 江頭 誠, 陽極酸化 TiO₂膜を用いたダイオード型水素センサの Pd 極の合金化, *Chemical Sensors*, **22**(B), 115-117 (2006), 査読無し

[学会発表] (計 13 件)

- ① M. Nakaoka, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira, Hydrogen Sensing Properties of Anodized TiO₂ Film Sensors Equipped with Pd and Pt Electrodes in Different Structure, Nagasaki Symposium on Nano-Dynamics 2009 (NSND-2008), pp. 30-31, Jan. 27, Nagasaki, Japan (2009. 1)
- ② Masaki Nakaoka, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira, Hydrogen Sensing Properties of an Anodized TiO₂ Film Equipped with a Pd-Pt Electrode, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (214th Meeting of The Electrochemical Society and 2008 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Oct. 12-17, Honolulu, Hawaii, USA, Abs. No. 3095 (2008. 10)
- ③ Y. Shimizu, T. Hyodo, M. Egashira, H₂ Sensing Performance of Anodic TiO₂ Thin Films Equipped with Pd-Pt Alloy Electrodes, VI International Workshop on Semiconductor Gas Sensors, Zakopane, Poland, Sept. 14-19 (2008. 9)
- ④ 中岡正樹, 兵頭健生, 清水康博, 江頭 誠, Pd-Pt 合金電極を取り付けた陽極酸化 TiO₂膜の H₂ 検知特性, トークシャワー・イン・九州 2008, 由布, 大分 (2008. 9)
- ⑤ Y. Shimizu, K. Sakamoto, M. Nakaoka, T. Hyodo, M. Egashira, H₂ Sensing Properties of TiO₂-based Diode-type Sensor, International Conference on Multifunctional Materials and Structures, July 28-31, Hong Kong, China (2008. 7).
- ⑥ 中岡正樹, 兵頭健生, 清水康博, 江頭 誠, Pd-Pt 合金電極を取り付けた陽極酸化 TiO₂膜の水素検知特性, 第 45 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, p. 147 (2008. 7)
- ⑦ 中岡正樹, 兵頭健生, 清水康博, 江頭 誠, Pd-Pt 合金電極を取り付けた陽極酸化 TiO₂膜の水素センサ検知特性, 電気化学会第 75 回大会, 甲府, p. 346 (第 45 回化学センサ研究発表会, pp. 43-45 (2008. 3)

- ⑧ Y. Shimizu, T. Hyodo, M. Egashira, Electrode Design for High H₂ Sensing Performance of TiO₂-based Diode-type Sensor, 7th East Asian Conference on Chemical Sensors, Dec. 3-5, Singapore, p. 50 (2007. 12)
- ⑨ 兵頭健生, 柴田浩希, 清水康博, 江頭 誠, ダイオード型センサの構造制御と水素検知特性, 第 44 回化学センサ研究発表会, 東京, pp. 73-75 (2007. 9)
- ⑩ 兵頭健生, 坂本恵子, 清水康博, 江頭 誠, ダイオード型センサの水素検知特性 — Pd 電極組成の検討 —, 電気化学会第 74 回大会, 野田, 千葉, p. 173 (第 43 回化学センサ研究発表会, pp. 91-93) (2007. 3)
- ⑪ 柴田浩希, 兵頭健生, 清水康博, 江頭 誠, ダイオード型水素センサの開発, 第 45 回セラミックス基礎科学討論会, 仙台, pp. 440-441 (2007. 1)
- ⑫ 坂本恵子, 松浦幹也, 兵頭健生, 清水康博, 江頭 誠, 陽極酸化 TiO₂膜を用いたダイオード型水素センサの Pd 極の合金化, 第 42 回化学センサ研究発表会, 京田辺, pp. 115-117 (2006. 9)
- ⑬ Y. Shimizu, T. Hyodo, M. Egashira, Important Factors Affecting H₂ Sensing Performance of Pd/TiO₂ Diode-type Sensors, The 11th International Meeting on Chemical Sensors, July 16-19, Brescia, Italy, Abstract p.68, AP077M.pdf in Proc. CD (2006. 7)

[図書] (計 1 件)

- ① 清水康博, 兵頭健生, 江頭 誠, 第 3 章 第 4 節: 陽極酸化薄膜を用いたガスセンサ, 先進化学センサ — ガス・バイオ・イオンセンシングの最新技術 —, 電気化学会化学センサ研究会編, pp. 109-113 (2008. 6)

[その他]

ホームページ

http://www.mase.nagasaki-u.ac.jp/nano/functiona_l_nano.html

http://www.mase.nagasaki-u.ac.jp/nano/functiona_l_nano-e.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 康博 (SHIMIZU YASUHIRO)
長崎大学・工学部・教授
研究者番号: 20150518

(2)研究分担者

江頭 誠 (EGASHIRA MAKOTO)

長崎大学・工学部・教授

研究者番号： 60037934

兵頭 健生 (HYODO TAKEO)

長崎大学・大学院生産科学研究科・助教

研究者番号： 70295096