

平成 21 年 6 月 19 日現在

研究種目：基盤研究（C）
研究期間：2007～2008
課題番号：19560685
研究課題名（和文）マイクロ構造制御された多孔質オプティカル水素センサの創製
研究課題名（英文） Preparation and Characterization of Porous Optical Hydrogen Sensor with Well-Controlled Microstructure
研究代表者
濱上 寿一（HAMAGAMI JUN-ICHI）
久留米工業高等専門学校・材料工学科・准教授
研究者番号：30285100

研究成果の概要：水素は次世代のクリーンなエネルギー源として期待されている。一方、水素は爆発性を有する危険なガスであるため、安全・安心な水素エネルギー社会を構築するためには、高性能な水素ガスセンサを開発することが重要である。本研究では、水素によって薄膜材料の光学特性が変化することを利用したオプティカル水素センサの高性能化に関する研究を遂行した。センサ材料には、室温において水素の吸着・解離作用を有するパラジウム(Pd)を選択した。多孔化技術を用いてサブミクロンスケールの構造が高度に制御された多孔質 Pd センサ素子を作製することに成功した。得られた素子は、室温において高い感度と優れた応答・回復特性ならびに耐久性を示すことを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：無機材料科学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：室温作動型オプティカル水素センサ、パラジウム、多孔質膜、コロイド結晶テンプレート法、微細構造制御

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化に代表される環境問題やエネルギー資源の枯渇の問題を解決するために、化石系燃料に替わるクリーンなエネルギーシステムへの移行が急務とされる。そのなかで、水素は次世代のクリーンなエネルギー源として期待されており、その実用化に向けた研究開発が精力的に遂行されている。しかしながら、水素は可燃性と爆発性を有する危険なガスである。そのため、水素の安全対策の確立が実用化の可否を握るといっても過言ではない。きたるべき水素エネルギー社会において、国民が安全・安心な日常生活を送るうえにおいても、高性能な水素ガスセンサの研究開発は重要である。

本プロジェクトでは、材料設計の観点から水素ガスを安全かつ確実に選択・検知する高性能な室温作動型水素ガスセンサの開発を目的としている。従来の水素ガスセンサは、水素ガス吸着にともなうセンサ素子の電気抵抗の変化を検知することを原理としているのに対し、本研究において採用しているオプティカル水素ガスセンサは水素との反応にともなうセンサ素子の光学特性(光透過率または光反射率)の変化を検知するという新しい原理に基づくものである。オプティカル水素センサのさらなるセンサ特性(感度、応答・回復速度、耐久性)の向上を目指し、サブミクロンスケールで細孔構造が高度に制御された多孔質膜から構成

される新規な水素センサ素子を創製する。さらに、薄膜型センサ素子の作製プロセスとして、従来の真空プロセスを利用するスパッタリング法に比べ、環境低負荷型な低コスト型プロセスである電気泳動法と電気めっき法を用いたセンサ素子の作製を試みる。

2. 研究の目的

水素エネルギーシステムの実現に向けて、高性能な水素ガスセンサの技術開発は重要である。本研究では、(1)コロイド結晶テンプレート法を用いてサブミクロンスケールの細孔が高度に制御された多孔質パラジウム薄膜型センサ素子を作製するとともに、(2)室温における水素センサ特性を評価することを目的として研究を遂行した。

3. 研究の方法

(1) 多孔質パラジウム薄膜型水素センサ素子の作製

サブミクロンスケールの細孔構造が高度に制御された多孔質パラジウム薄膜型水素センサ素子は、コロイド結晶テンプレート法を用いて作製した。コロイド結晶とは、粒子サイズの揃った球状粒子(単分散球状粒子)が三次元的に規則配列した構造を有するものである。プロセスとして電気泳動法と電気めっき法を適用するため、電子伝導性を有する基板が必要となる。また、水素センサ特性を透過光強度の変化として測定するために透明な基板が必要となる。本研究では、ITO(Indium-Tin Oxide)がコートされた透明導電性ガラスを基板として用いた。試料作製の概略図を図1に示す。

コロイド結晶膜の作製法として、電気泳動法を用いた。コロイド結晶を構成する粒子としては、粒子サイズが 150 nm、400 nm、800 nm のポリメチルメタクリレート(PMMA)高分子球状粒子を用いた。電気泳動法で作製した PMMA コロイド結晶膜の隙間に電気めっき法を用いて Pd を析出させ、Pd/PMMA 複合膜を作製した。Pd/PMMA 複合膜から PMMA のみを選択的に取り除くために、PMMA の熱分解温度以上である 500°C にて熱処理を行った。

得られた試料は X 線回折(XRD)法を用いて結晶構造と生成相の同定を行った。試料の光透過率は紫外・可視・近赤外分光光度計により測定した。試料の微細構造は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

(2) 水素センサ特性の評価

得られた試料の水素ガス検知特性を評価するための測定系の模式図を図2に示す。ここでは、透過光モードの測定系を示す。試料はガスの流通とセンシング用の光が通過できる自作製の気密セル内に設置した。水素セ

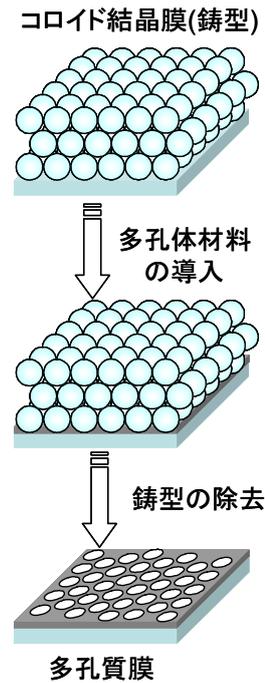


図1. コロイド結晶テンプレート(鑄型)法を用いた多孔質薄膜センサ素子の作製法の概略図

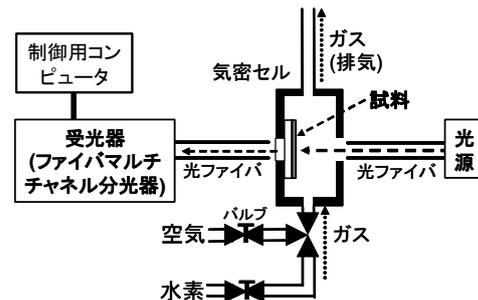


図2. 水素ガス検知測定系(透過モード)の概略

ンサ特性は空気と水素(濃度: 99.9%, 4%, 1%)を交互に気密セル中に流通させた際の試料の透過光強度または反射光強度の経時変化を測定することにより評価した。ハロゲンランプまたは白色 LED を光源として用いた。試料の透過光または反射光強度はファイバマルチチャネル分光器を用いて測定した。測定波長は可視光の波長領域である 400 nm から 800 nm とした。なお、測定は室温(20°C 程度)にて行った。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

① 多孔質パラジウム膜の作製

電気泳動法のプロセスパラメータを最適化することで、ITO ガラス基板上に PMMA 粒子が比較的最密充填するように堆積したコロイド結晶膜を作製することができた。さらに、光吸収スペクトルの結果からコロイド結晶に特有なストップバンドが検出された。

次に、コロイド結晶膜中の PMMA 粒子の

隙間に Pd 金属を析出させるために電気めっき法を行った。PMMA は電氣的に絶縁性であるため、Pd が析出する場所は ITO 導電性ガラスとめっき浴が接している界面部分である。電気泳動後の試料の色は薄白色であったが、めっき後の試料の色はグレーに変色しており、金属の析出を肉眼で確認することができた。また、XRD パターンの結果から、金属パラジウムに帰属される回折ピークが検出されたことから、コロイド結晶膜中に金属 Pd が析出していることが確認された。

PMMA テンプレートのみを熱分解除去するために熱処理(500°C)を行った。図3に粒子サイズが 800 nm の PMMA を用いて作製した多孔質 Pd 薄膜の電子顕微鏡写真を示す。得られた多孔質膜の細孔はテンプレートとして用いた PMMA 粒子の形状とサイズを反映していることがわかった。空气中で熱処理したため、金属 Pd が空气中の酸素と反応し酸化パラジウム(PdO)に相転移していることが XRD 測定の結果から明らかとなった。しかしながら、熱処理時に生成した PdO は室温で水素ガスに晒すことで、容易に金属 Pd へ還元されることを発見した。このような室温での水素還元処理により、多孔質 Pd 薄膜型水素センサ素子を作製することに成功した。

② 室温水素センサ特性

多孔質 Pd 薄膜の室温における水素センサ特性の結果を図4と図5に示す。図4は透過光モード、図5は反射光モードで測定した結果である。図中の H₂ ON で水素ガスをセル中に導入し、H₂ OFF で水素から空気に切り換えた。水素導入により多孔質 Pd 薄膜の透過光強度、反射光強度はともに変化していることがわかった。水素雰囲気下におけるセンサ素子の光学特性の変化は、金属 Pd からパラジウム水素化物(PdH_x)への相転移に起因すると考えられる。この際、相転移に伴うパラジウムの体積膨脹・収縮の影響もセンサ素子を多孔質化することにより緩和され、センサの耐久性の向上が図れることが期待される。本セ

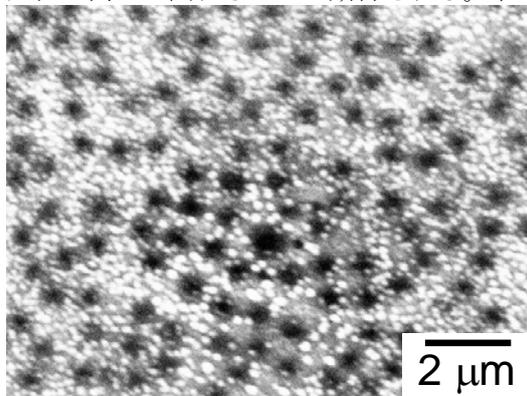


図3. コロイド結晶テンプレート法(PMMA 粒子径=800 nm)を用いて作製した多孔質 Pd 薄膜型センサ素子の電子顕微鏡写真

ンサ試料は室温において水素ガスに対する高い感度と優れた応答、回復特性と繰り返し特性を有することがわかった。テンプレートとして用いた PMMA の粒径はセンサ感度、応答・回復特性、繰り返し特性に顕著な影響を与えないといえる。本センサは水素の爆発下限界濃度である4%より低濃度の1%水素に対して検知可能であるが、その感度は低い。以上の結果より、本センサ素子は高濃度水素検知用オプティカル水素センサ(水素濃度 1%~100%)への応用が期待される。

図4と図5に示したセンサ特性は波長 600 nm での結果であるが、可視光領域の波長である 400 nm から 800 nm において水素に対する感度を有することがわかった。水素センサとしての実用化を考えると、センサ素子と発光素子、受光素子を組み合わせたシステムを構築しなければならない。したがって、すべての波長域で感度を有するという事は、レーザーダイオードのような異なる発光波長を有する発光素子を選択する上でも有利である。

本プロジェクトを遂行する上で、Pd の形成法として電気めっき法以外に無電解めっき法に関する検討も行った。その結果、無電解めっき法で作製された Pd 薄膜でも室温作動型の水素センサとして機能することを見い

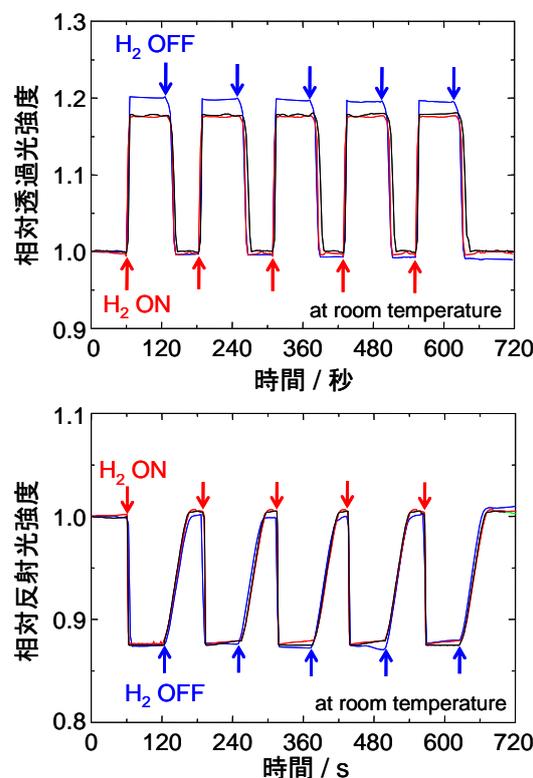


図4. 多孔質 Pd オプティカルセンサの室温水素検知特性(PMMA 粒子サイズ=150 nm(青), 400 nm(赤), 800 nm(黒)(H₂ ON: 水素導入, H₂ OFF: 空気導入)(測定波長=600 nm)

だした。無電解めっき法はさまざまな材料(プラスチック、セラミックス、金属、コンポジット)に対しコーティングできる手法であることから、非常に汎用性の高いプロセスである。例えば、光ファイバを利用するタイプのオプティカル水素センサを考えると、ファイバ先端部にのみ Pd を無電解めっき法で析出させるだけでよい。さらに、外部エネルギーを必要としないため、最も環境低負荷型なプロセッシングであるともいえる。これは、安価なセンサ素子を提供する上でメリットになると考えられる。

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

本プロジェクトで得られた研究成果については、国内で開催された多くの学会にて積極的に発表させていただいた。国内外において、いくつかの研究グループがオプティカル水素ガスセンサに関する基礎的な研究を遂行しているが、実際に工業的な利用までには至っていない。国外においてはオプティカル水素センサの研究のみならずナノ構造が高度に制御されたパラジウムをベースとしたセンサ素子が作製され、その電気抵抗変化を利用した低濃度水素ガス検知用センサの開発が報告されている。これらのことを踏まえ、本プロジェクトでのサブミクロンスケールの構造が制御された多孔質 Pd 薄膜型オプティカル水素センサの研究は、材料設計指針の観点からも革新的な研究がなされたと位置づける。加えて、センサ素子の多孔質化は水素を検知する際に体積膨脹を伴う材料におけるセンサの耐久性向上に寄与できることが期待され、材料設計的に大きなインパクトを与えたと思われる。

安全・安心な水素エネルギー社会を実現するために高性能な水素ガスセンサ素子を低コスト、かつ環境低負荷型なプロセスにて作製する科学・技術の進展は非常に重要と考えられる。本研究課題で得られた成果は材料設計の視点からも非常に重要な意義を有するものであり、大きなインパクトを与えたと考えている。

(3) 今後の展望

本プロジェクトにおいてコロイド結晶テンプレート法を用いて三次元の規則配列細孔を有するセンサ素子を開発するまでには至らなかった。このプロセスを用いて作製されるインバースオパールは、細孔の周期的な構造から特異な光学特性を有する非常にユニークな機能性光学材料としても非常に注目されている。そのため、光をセンシングに用いるオプティカル水素ガスセンサであれば、水素による材料の物性変化と周

期的な細孔構造に起因する特異な光学特性からなるシナジー効果が期待でき、さらなるセンサ特性の向上が図れる可能性を秘めている。そのような効果が得られる材料を創製するための環境低負荷型なプロセッシングの確立を目指した研究を遂行し、高性能・高機能な室温作動型オプティカル水素ガスセンサを実用化していきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- (1) 濱上寿一、内堀大輔、テンプレート法を用いたマクロポーラス Pd 系オプティカル水素センサの作製と評価、久留米工業高等専門学校紀要、査読なし、Vol.24, No.1, pp.5-10 (2008).
- (2) 濱上寿一、山口太一、平野雅昭、内堀大輔テンプレート法を用いた Pd 系中空粒子型オプティカル水素センサの作製と評価、久留米工業高等専門学校紀要、査読なし、Vol.24, No.1, pp.11-16 (2008).
- (3) 濱上寿一、坂東慎介、内堀大輔、松田厚範、光電着法を用いた Pd ナノ粒子型オプティカル水素センサの作製と評価、久留米工業高等専門学校紀要、査読なし、Vol.23, No.2, pp.17-22 (2008).
- (4) 濱上寿一、内堀大輔、コロイド結晶テンプレート法を用いた PdO オプティカル水素センサの作製と評価、久留米工業高等専門学校紀要、査読なし、Vol.23, No.2, pp.23-28 (2008).
- (5) 濱上寿一、内堀大輔、高西一正、黒木雄一郎、高田雅介、マクロポーラスパラジウム薄膜型オプティカル水素センサの作製とその評価、久留米工業高等専門学校紀要、査読なし、23[1], pp.27-32 (2007).
- (6) 濱上寿一、吉村浩一、松田厚範、電気泳動法によるシリカコロイド結晶膜の作製と評価、久留米工業高等専門学校紀要、査読なし、22[2], pp.13-18 (2007).
- (7) 濱上寿一、森 将来、栗原 丈、高田雅介、めっき法によるパラジウムオプティカル水素ガスセンサの作製と評価、久留米工業高等専門学校紀要、査読なし、22[2], pp.19-24 (2007).

[学会発表] (計 28 件)

- (1) 内堀大輔、濱上寿一、テンプレート法を用いた多孔質 Pd オプティカル水素センサの作製と評価、日本セラミックス協会 2009 年年会講演予稿集, p.211 (2009 年 3 月 16 日 -18 日, 東京理科大)
- (2) 高西一正、内堀大輔、濱上寿一、黒木雄一郎、岡元智一郎、高田雅介、電気めっき法により作製した Pd 薄膜光検知式水素ガ

- スセンサの検知特性、日本セラミックス協会 2009 年年会講演予稿集, p.92 (2009 年 3 月 16 日-18 日, 東京理科大)
- (3) 藤田大喜、内堀大輔、濱上寿一、Pd スパッタ膜の室温水素センサ特性に及ぼす熱処理の影響、第 14 回高専シンポジウム in 高知 講演要旨集, p.133 (2009 年 1 月 24 日, 高知市文化プラザ・かるぼーと)
- (4) 内堀大輔、濱上寿一、Pd 電気めっき膜の室温水素センサ特性に及ぼす熱処理の影響、第 14 回高専シンポジウム in 高知 講演要旨集, p.134 (2009 年 1 月 24 日, 高知市文化プラザ・かるぼーと)
- (5) 前田佳輝、内堀大輔、濱上寿一、Pd 無電解めっき膜の室温水素センサ特性に及ぼす熱処理の影響、第 14 回高専シンポジウム in 高知 講演要旨集, p.135 (2009 年 1 月 24 日, 高知市文化プラザ・かるぼーと)
- (6) 荒木 遼、内堀大輔、松田厚範、濱上寿一、光電着法を用いた Pd/TiO₂ 薄膜の作製と室温水素ガス検知特性、第 14 回高専シンポジウム in 高知 講演要旨集, p.310 (2009 年 1 月 24 日, 高知市文化プラザ・かるぼーと)
- (7) 内堀大輔、荒木 遼、濱上寿一、松田厚範、安全・安心な水素エネルギー社会到来に向けての高性能水素ガスセンサの開発、第 18 回九州沖縄地区高専フォーラム講演概要集, p.85(2008 年 12 月 6 日, 久留米高専)
- (8) 内堀大輔、濱上寿一、電気めっきと熱処理による Pd 系薄膜の作製と室温水素検知特性、2008 年日本化学会西日本大会講演要旨集, p.73 (2008 年 11 月 15 日, 長崎大学)
- (9) 藤田大喜、内堀大輔、濱上寿一、スパッタ法と熱処理による Pd 系薄膜の作製と室温水素検知特性、2008 年日本化学会西日本大会講演要旨集, p.72 (2008 年 11 月 15 日, 長崎大学)
- (10) 前田佳輝、内堀大輔、濱上寿一、無電解めっきと熱処理による Pd 系薄膜の作製と室温水素検知特性、2008 年日本化学会西日本大会講演要旨集, p.73 (2008 年 11 月 15 日, 長崎大学)
- (11) 濱上寿一、荒木 遼、内堀大輔、松田厚範、光電着法を用いた Pd/TiO₂ オプティカル水素センサの作製と評価、日本セラミックス協会 第 21 回秋季シンポジウム講演予稿集, p.248 (2008 年 9 月 17 日~19 日, 北九州国際会議場)
- (12) 濱上寿一、山口太一、内堀大輔、コロイド結晶テンプレート法を用いた多孔質 Pd オプティカル水素センサの作製と評価、日本セラミックス協会 第 21 回秋季シンポジウム講演予稿集, p.247 (2008 年 9 月 17 日~19 日, 北九州国際会議場)
- (13) 濱上寿一、荒木 遼、坂東慎介、内堀大輔、松田厚範光電着法を用いた Pd ナノ粒子型オプティカル水素センサの作製と評価、第 45 回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, p.134 (2008 年 7 月 5 日, 北九州国際会議場)
- (14) 濱上寿一、山口太一、平野雅昭、内堀大輔、高分子ビーズテンプレート法を用いた Pd 系中空粒子型オプティカル水素センサの作製と評価、第 45 回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, p.148 (2008 年 7 月 5 日, 北九州国際会議場)
- (15) 濱上寿一、平野雅昭、山口太一、内堀大輔、Pd 系中空粒子型オプティカル水素センサ特性に及ぼすガラス基板の影響、第 45 回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, p.148 (2008 年 7 月 5 日, 北九州国際会議場)
- (16) 濱上寿一、内堀大輔、テンプレート法を用いた Pd 系多孔質型オプティカル水素センサの作製と評価、第 45 回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, p.147 (2008 年 7 月 5 日, 北九州国際会議場)
- (17) 濱上寿一、内堀大輔、電気めっきと熱処理を用いた PdO 薄膜の作製と水素化反応、第 45 回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, p.194 (2008 年 7 月 5 日, 北九州国際会議場)
- (18) 濱上寿一、内堀大輔、コロイド結晶テンプレート法を用いたマクロポーラス PdO 薄膜の作製とオプティカル水素センサ特性、日本化学会第 88 春季年会(2008)講演予稿集 CD-ROM, 4L5-43 (2008 年 3 月 26 日-30 日, 立教大学池袋キャンパスおよび立教池袋中学校・高等学校)
- (19) 坂東慎介、内堀大輔、松田厚範、濱上寿二、光電着法を用いた室温作動型 Pd オプティカル水素センサの作製と評価、第 13 回高専シンポジウム in 久留米 講演要旨集, p.73(2008 年 1 月 26 日-27 日, 久留米市石橋文化センター)
- (20) 内堀大輔、濱上寿一、高分子ビーズコロイド結晶テンプレート法を用いた多孔質 Pd 系オプティカル水素センサの作製と評価 I、第 13 回高専シンポジウム in 久留米 講演要旨集, p.71(2008 年 1 月 26 日-27 日, 久留米市石橋文化センター)
- (21) 山口太一、平野雅昭、内堀大輔、濱上寿二、高分子ビーズコロイド結晶テンプレート法を用いた多孔質 Pd 系オプティカル水素センサの作製と評価 II、第 13 回高専シンポジウム in 久留米 講演要旨集, p.259(2008 年 1 月 26 日-27 日, 久留米市石橋文化センター)
- (22) 平野雅昭、山口太一、内堀大輔、濱上寿二、高分子ビーズコロイド結晶テンプレート法を用いた多孔質 Pd 系オプティカル水素センサの作製と評価 III、第 13 回高専シンポジウム in 久留米 講演要旨集, p.72(2008 年 1 月 26 日-27 日, 久留米市石橋文化センター)

- (23) 平野雅昭、内堀大輔、濱上寿一、テンプレート法を用いたオプティカル水素センサの作製と評価、2007年日本化学会西日本大会講演要旨集, p.293 (2007年11月10日～11日, 岡山大学)
- (24) 坂東慎介、内堀大輔、松田厚範、濱上寿一、光電着法を用いたパラジウムオプティカル水素センサの作製と評価、2007年日本化学会西日本大会講演要旨集, p.292 (2007年11月10日～11日, 岡山大学)
- (25) 高西一正、内堀大輔、濱上寿一、黒木雄一郎、岡元智一郎、高田雅介、めっき法により作製した多孔質 Pd 薄膜光検知式水素センサの構造、形態及び水素ガス検知特性、平成 19 年 日本セラミックス協会 東北北海道支部研究発表会(2007年11月1日～2日, 秋田県生涯学習センター分館・ジョイナス)
- (26) 濱上寿一、内堀大輔、高西一正、黒木雄一郎、高田雅介、コロイド結晶テンプレート法を用いたマクロポーラス PdO 薄膜の作製、日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム講演予稿集, p.368 (2007年9月12日～14日, 名古屋工業大学)
- (27) 濱上寿一、内堀大輔、吉村浩一、松田厚範、電気泳動法を用いたシリカコロイド結晶膜の作製と評価、第 44 回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, p.211 (2007年7月7日, 北九州国際会議場)
- (28) 濱上寿一、内堀大輔、森 将来、栗原 丈、高田雅介、めっき法を用いた室温作動型オプティカル水素センサの作製と評価、第 44 回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, p.246 (2007年7月7日, 北九州国際会議場)

[その他]

本研究プロジェクトの成果は以下の Web ページ上にて公開している。

<http://apollo.cc.kurume-nct.ac.jp/~hamagami/world/index.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

濱上 寿一 (HAMAGAMI JUN-ICHI)
久留米工業高等専門学校・材料工学科・
准教授
研究者番号：30285100

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

以上