

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560717

研究課題名（和文） ガスクロミック水素センサー材料の開発

研究課題名（英文） Development of gasochromic hydrogen sensor materials

研究代表者

山本 春也 (YAMAMOTO SHUNYA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：70354941

研究成果の概要：

水素ガスに曝すと緑色から濃青に着色する三酸化タングステン（ WO_3 ）膜に関して、 WO_3 薄膜を作製するとともにその着色性能と結晶構造等の関係を調べ、ガスクロミック水素センサー材料の開発を行った。その結果、成長方向に一軸配向した柱状結晶から成る WO_3 薄膜の形成により水素による着色性能が向上し、大気中で濃度 0.1 vol.% 水素を 1 秒程度で検知できるガスクロミック水素センサー材料を開発することができた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：機能性材料

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：センサー材料、水素、酸化タングステン、薄膜、イオンビーム

1. 研究開始当初の背景
不定比性を有する WO_3 , MoO_3 , TiO_2 などの遷移金属酸化物は、水素の吸蔵・放出により可逆的に着色・脱色を示すガスクロミック材料であり、光学式水素センサー等への応用を目指して、欧米、日本を中心に研究開発が進められている。特に米国では、エネルギー省（DOE）が進める水素利用に関する

国家プロジェクトとしてガスクロミック材料による光学式水素センサーの研究開発が実施されている。日本では 1990 年代から触媒金属（Pt, Pd など）を担持したガスクロミック材料の応用研究が開始され、光ファイバー計測技術と組合せた光学式水素センサーに関する報告がある。何れも非晶質酸化タングステン膜を水素検出材料とした光

学式水素センサーの構築を主眼とした研究であるが、応答速度や着色性能の経年劣化などの問題が解決できず、実用化には至っていない。これらの問題を解決して光学式水素センサーの実用化を促進するには、組成、欠陥構造などを制御した酸化タングステン膜の水素による着色機構の解明を主眼とした系統的な研究が不可欠であった。

2. 研究の目的

水素ガスに曝すと緑色から濃青に着色する三酸化タングステン (WO_3) 膜に関して、その着色性能と結晶構造等の関係を調べ、ガスクロミック水素センサー材料の開発することを目的に、反応性スパッタリング法及びパルスレーザー蒸着法により WO_3 膜の作製を行ない、(1) WO_3 膜の構造と水素ガスによる着色性能の関係、(2) 着色時の WO_3 膜中の水素挙動、(3) イオンビーム照射による欠陥導入に伴う水素ガスクロミズムへの影響、(4) WO_3 膜を用いた光学式水素センサーの試作および検知性能評価を行った。

3. 研究の方法

(1) WO_3 膜の構造と水素ガスによる着色性能の関係

金属タングステンをターゲット材料にアルゴンと酸素の混合ガスを用いたマグネトロンスパッタリング法により非晶質 SiO_2 基板上に基板温度 (室温 ~ 600 °C) を制御して、非晶質、多結晶及び結晶配向 WO_3 膜を作製した。また、エキシマレーザー (波長: 193nm) を用いたパルスレーザー蒸着法により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に WO_3 単結晶膜を作製した。何れの WO_3 膜の厚さは約 300 nm とした。作製した薄膜試料の結晶構造、結晶性、膜の深さ方向の組成分布を X 線回折法 (XRD) 及びラザフォード後方散乱法 (RBS) を用いて評価した。また、膜の表面及び断面の形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。水素による着色性能は、 WO_3

膜表面に水素分子を解離させるための触媒として Pd を約 15nm の厚さで蒸着した。そして Pd/ WO_3 薄膜試料を窒素又はアルゴン希釈した濃度 1 vol.% の水素に室温で曝し、試料を透過した透過光 (波長 645 nm) 強度の時間変化を分光計測器により測定して着色性能を評価した。

(2) 着色時の WO_3 膜中の水素挙動

水素による着色時の WO_3 膜中の水素挙動を調べる目的で、 WO_3 膜中の水素濃度分布測定方法として 2.8 MeV He を分析ビームに用いた反跳粒子検出測定を行った。反跳粒子検出測定を行うために、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所・イオン照射施設の 3 MV シングルエンド加速器に接続されているビームラインに反跳粒子検出測定用の測定装置を構築した。実験では、非晶質 SiO_2 基板上に形成した結晶配向 WO_3 薄膜を試料とし、着色前後における薄膜中の水素濃度分布を測定した。また、着色前後における結晶構造の変化を X 線回折法により調べ、 WO_3 薄膜の水素による着色に伴う膜中の水素濃度と結晶構造の関連性を調べた。

(3) イオンビーム照射による欠陥導入に伴う水素ガスクロミズムへの影響

水素による着色を示せない多結晶及び単結晶の WO_3 膜を対象にイオンビーム照射を行ない、水素ガスクロミズムへの影響を調べた。非晶質 SiO_2 及びサファイア基板上にスパッタリング法により作製した多結晶及び単結晶 WO_3 (001) 膜に日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所・イオン照射施設に設置されている 400 kV イオン注入装置を用いて 350 keV に加速した窒素イオン照射を行ない、ラザフォード後方散乱法及び X 線回折法より膜の結晶構造を決定するとともに、1 vol.%

の水素に曝したときの着色性能を評価した。

(4) WO₃膜を用いた光学式水素センサーの試作および検知性能評価

結晶配向 WO₃膜の水素検知性能評価を行う目的で、試料を入れるガスセル (30×30×10 mm³) 又は試料加熱用ヒーターを組み込んだガスセル、ガス流量計、発光ダイオード光源、光ファイバー、分光器から構成される評価装置を作製した。また、水素ガスは、予めアルゴンまたは窒素ガスで希釈した 0.01、0.1、1%の標準ガスを購入して用いた。実験では、ガス流量を 100 sccm に制御して水素ガスをガスセルに導入し、WO₃膜を透過した透過光 (波長: 650 nm) の強度変化を分光器により測定し、着色性能を評価した。さらに、大気中における検知性能評価を行うために、He-Ne レーザーを光源、WO₃膜への入光・受光に光ファイバー (コア径: 200 μm) を用いた光学式水素センサーを試作した。光学式水素センサーの開発目標として、米国エネルギー省 (DOE) が示している 1. 水素検出範囲: 0.1~10%、2. 動作温度: -30~80、3. 検出時間: 1 秒以下、4. 精度: 5%、5. 動作雰囲気: 空気中、6. 寿命: 5 年、7. 水素化物に無反応、の 7 項目を参考に検知性能評価を行った。

4. 研究成果

(1) マグネトロンスパッタリング法により作製した WO₃ 薄膜では、成膜中の基板温度を室温から約 400 の範囲で保持して作製すると非晶質、約 400~600 で多結晶および成長方向に一軸配向した結晶配向 WO₃膜が得られた。また、パルスレーザー蒸着法では、基板温度を 500 以上に保持することにより α-Al₂O₃ R-面基板上に単斜晶 WO₃ (001) 単結晶薄膜が得られた。これらの構造の異なる WO₃膜に対して、1 vol.%水素による着色性能を評価した結果、図 1 に示すように結晶配向 WO₃

膜で最も早く光の透過率が低下する、即ち、着色することがわかった。さらに結晶配向 WO₃膜については、一軸配向性が高くなるとともに、水素による着色性能が向上することを見出した。また、図 2 に示すようにシリコン基板上に形成した厚さ約 1 μm の結晶配向 WO₃膜の断面 SEM 観察から、WO₃膜が成長方向に揃った柱状結晶から構成されていることがわかった。一方、WO₃単結晶膜の結晶性と水素による着色性能との関連性を調べた結果、WO₃膜の結晶性が高くなるにつれて水素に対する着色性能はむしろ低下し、結晶性の高い WO₃単結晶膜では、着色が起こらないことがわかった。以上の結果から、WO₃膜の水素による着色性能は、柱状構造など膜の微細構造に強く依存することが明らかになった。

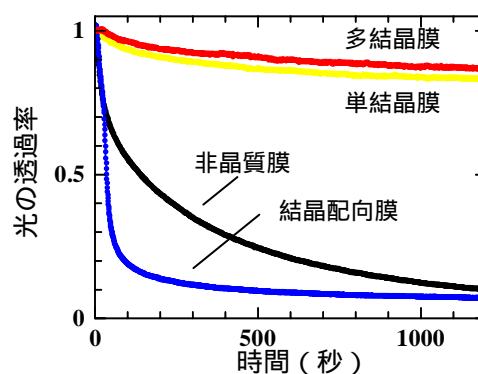


図 1 異なる構造の WO₃膜の 1 vol.% 水素による着色

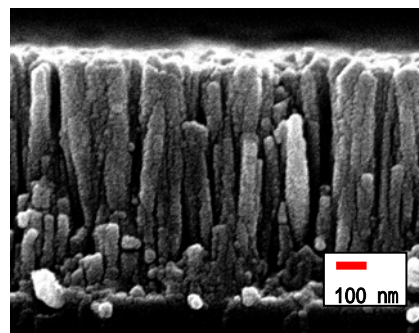


図 2 結晶配向 WO₃膜の断面 SEM 像

(2) 水素による着色前後の WO_3 膜中の水素濃度分布を反跳粒子検出法により測定した結果、水素による着色に伴い WO_3 薄膜内の水素濃度が約 0.23 H/W 増加し、また、脱色により膜中の水素濃度が減少することがわかった。さらに X 線回折測定から水素による着色に伴い WO_3 膜の結晶構造が単斜晶から正方晶、また脱色により正方晶から単斜晶に可逆的に変化することがわかった。これらの結果は、水素が WO_3 膜内部に侵入してタングステンブロンズ (HWO_3) を形成することにより着色することを示唆している。また、この着色には結晶構造の変化を伴うことから、結晶構造が変化し易い一軸配向性の柱状構造の形成が、水素による着色性能の発現に寄与することが示唆された。以上の結果から着色性能の向上には、 WO_3 膜を構成する柱状結晶のサイズなど微細構造の制御が不可欠であることがわかった。

(3) スパッタリング法により作製した多結晶及び単結晶 WO_3 膜への窒素イオンビーム照射の結果、多結晶 WO_3 膜では、 10^{15} ions/cm² 程度の照射量で水素による着色性能の向上が観測され、さらに照射量を増加すると水素ガスクロミック着色が消失した。また、X 線回折測定の結果から、イオンビーム照射に伴い WO_3 膜は非晶質化することがわかった。さらに、単結晶 WO_3 膜でも同様な傾向が見られた。以上の結果から、イオンビーム照射により導入される適度な結晶の乱れが WO_3 膜の水素ガスクロミック性能の向上に寄与することが示唆された。今後、照射するイオンの種類、エネルギー等をパラメータに系統的なイオン照射実験を実施することにより、さらに WO_3 膜の水素ガスクロミック性能の向上が期待される。

(4) 結晶配向 WO_3 膜に触媒金属として Pd (約 15 nm) 又は Pt (約 10 nm) を蒸着した試料を用いて水素検知性能評価を行った結果、検出限界濃度：0.1 vol.% 水素、動作温度：室温～400、検出時間：1 秒以下、動作雰囲気：空気中、室温においては水素ガス以外に無反応を目標とした 7 項目のうち 4 項目をほぼ満たす性能を示した。さらに、光の入光・受光に光ファイバーを用いた光学式水素センサーは、大気中で濃度 0.1 vol.% 水素を 1 秒程度で検知できることを確認した。図 3 は、大気中において室温で希釈した 0.1 vol.% 水素をガス流量：200 sccm で触媒金属として Pt (約 10 nm) を表面に蒸着した結晶配向 WO_3 膜 (厚さ約 1 μm) に 10 秒毎に曝したときの光の透過率の変化を示している。水素ガスにより繰り返し着色が起きていることが確認できる。以上の実験結果から、本研究で作製した結晶配向 WO_3 膜は、水素の大気中における爆発限界濃度 (約 4 vol.%) 以下の水素ガスを光学的に検知できる光学式水素センサー材料として利用できることがわかった。

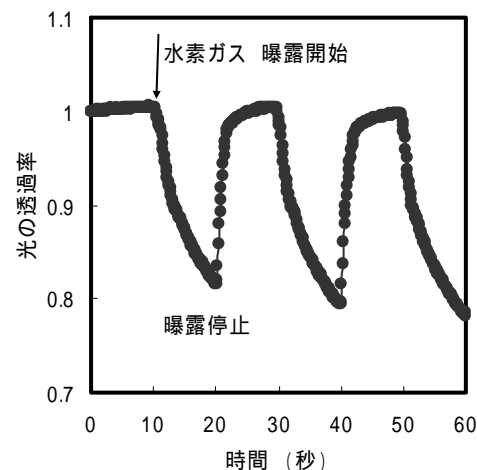


図 3 大気中で 0.1 vol.% 水素を Pt/ WO_3 膜に曝露したときの光の透過率変化

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)

A. Inouye, S. Yamamoto, S. Nagata, M. Yoshikawa, T. Shikama,
“Effects of catalyst on gasochromic properties in tungsten oxide films”,
Transactions of the Materials Research Society of Japan 33 (2008) 1127-1130. 査読有

A. Inouye, S. Yamamoto, S. Nagata, M. Yoshikawa, T. Shikama,
“Effects of composition and structure on hydrogen incorporation in tungsten oxide films deposited by sputtering”, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B 266 (2008) 3381-3386. 査読有

S. Yamamoto, A. Inouye, M. Yoshikawa
”Structural and gasochromic properties of epitaxial WO₃ films prepared by pulsed laser deposition”, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B 266 (2008) 802-806. 査読有

[学会発表](計 2件)

S. Yamamoto,
“Effect of ion irradiation on the gasochromism of tungsten trioxide films”
16th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, (2008.9.1) ドイツ・ドレスデン

S. Yamamoto,
“Effect of ion irradiation on the gasochromism of WO₃ films”
The 18th Symposium of The Materials Research Society of Japan (2007.12.9)
東京

6. 研究組織

(1)研究代表者

山本 春也 (YAMAMOTO SHUNYA)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
研究者番号：70354941

(2)研究分担者

杉本 雅樹 (SUGIMOTO MASAKI)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹
研究者番号：90354943
吉川 正人 (YOSHIKAWA MASAHIITO)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
研究者番号：40354948

(3)連携研究者