

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04690

研究課題名（和文）水素社会へ向けた新規水素センサーの開発：二層構造を有するガス検知膜の創成

研究課題名（英文）Development of a new hydrogen gas sensor for the realization of a safe hydrogen society: Fabrication of a new sensing film with a two-layer structure.

研究代表者

松口 正信（Matsuguchi, Masanobu）

愛媛大学・理工学研究科（工学系）・教授

研究者番号：50190434

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：室温作動型の新規水素センサーの開発を行った。検知材料には室温で導電性を有するポリアニリン（PANI）を選択し、センサ特性を実用化レベルに向上させることを目的として、PANIグラフト膜をセンサー基板上に簡便に作製する方法を確立した。作製した新規ガスセンサーは、アンモニアガスならびに水素に対して、従来報告されている室温作動型センサーと比べて応答値の増加、応答時間の短縮、回復率の向上に成功した。さらに、グラフトしたPANI鎖末端にポリスチレン（PSt）を共重合させた二層構造型の検知膜を作製した。PSt層が水蒸気のバリアー層として機能することで、水素応答への湿度の影響を抑制することにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

石油に代わる代替エネルギー源として水素の利用が進められている。しかし、水素は漏れやすく、酸素と混ざると爆発の危険性があるため安全の確保は必須であり、水素社会の実現に向けては膨大な数の水素センサーが必要になる。しかし、現状の市販水素ガスセンサーは、動作時にヒーターで加熱する必要があるため消費電力が大きく、設置場所がコンセントのある場所に限定される。しかも、防爆構造にする必要がある。このような背景から、製造コストを抑えながら、「常温作動（ヒーターレス）でかつ湿度の影響を受けない」、しかも「フレキシブル」な新規センサーが実用化されれば、水素社会の実現に貢献するインパクトは非常に大きい。

研究成果の概要（英文）：A new hydrogen sensor operating at room temperature was developed. Polyaniline (PANI), which has high conductivity at room temperature, was selected as the sensor material, and a method for easily fabricating a PANI graft film on a sensor substrate was established to improve the sensor characteristics. The new gas sensor successfully increased the response value, shortened the response time, and improved the recovery rate for ammonia gas and hydrogen compared with previously reported room-temperature sensors. In addition, by fabricating a sensor film with a two-layer structure in which polystyrene (PSt) was copolymerized at the end of the grafted PANI chains, the PSt layer acted as a barrier layer against water vapor, which successfully suppressed the effect of humidity on the hydrogen response.

研究分野：化学センサ

キーワード：水素センサー アンモニアガスセンサー 室温作動 ポリアニリングラフト膜 水蒸気バリアー層 耐湿性 フレキシブル

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

水素は石油に代わる代替エネルギー源として注目され、その利用が進められている。しかし、水素は漏れやすく、酸素と混ざると爆発の危険性があるため安全の確保は必須であり、水素社会の到来へ向けて膨大な数の水素センサーが必要になる。水素センサーは、水素製造プラントや水素ステーションの他、家庭用燃料電池、燃料電池車 (FCV) など、多様な場所に設置することが想定される。また、作業にあたる人々が身に付けるような用途も合わせて考えると、これからの水素センサーの低消費電力化 (電池駆動化) やフレキシブル化は不可欠である。しかし、市販の水素センサーは、金属触媒や半導体を用いた加熱式 (数 100°C) がほとんどであり、消費電力が大きいために電池で駆動することができない。その結果、(1) 設置場所にコンセントが必要である、(2) ヒーターが水素ガスと接触した場合の安全性を考慮して防爆構造にする必要がある、(3) 無機材料を用いているために成型性に劣り、フレキシブル性を付与することが難しい、などの課題が存在する。これらの課題を解決するために、MEMS と呼ばれる微細加工技術を用いる方法もあるが、センサーが高コスト化することが問題であった。

2. 研究の目的

本研究では、常温作動で、かつフレキシブルな水素センサーを簡便・安価な方法で作製する技術の開発を目的とした。また、常温作動型の水素センサーを実現するには、使用環境中の湿度の影響を抑制する技術の開発も避けては通れない。特に、屋外での利用を考えれば、この問題の解決は必須である。乾燥材を用いた前処理を行うことで湿度の影響を抑制することは可能であるが、装置の大型化や、乾燥材の再生のためのヒーターが必要になるなど様々な問題が生じる。そこで、センサー本体に耐湿性を持たせることも合わせて研究の目的とした。

3. 研究の方法

常温作動の水素センサーを実現するために、室温で高い導電性を有するポリアニリン (以下、PANI) を検知材料として選定した。フレキシブルなセンサーを実現するためには、検知材料を成膜する基板として柔軟な素材を選択することが必要である。その点、室温作動のセンサーが作製できればヒーターが必要なくなるため、高分子フィルムを基板に用いることが可能になる。一方で、PANI は不溶性で、重合後は微粒子が分散した状態で得られる。したがって、微粒子を堆積させただけでは基板への密着性に乏しく、フレキシブルセンサーを曲げ伸ばした際の機械的強度が懸念材料となる。そこで本研究では、柔軟なフィルム上に導電性高分子である PANI のグラフト鎖を成長させることを着想した。さらに、疎水性の高分子を PANI に共重合させた二層構造を有する検知膜を作製することで、センサーに耐湿性を付与することを試みた (図 1)。



図1 基板に結合した二層構造を有するフレキシブル室温作動型水素センサー

今回の研究課題では、フレキシブルな基板としてポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム、硬くて取扱いの容易な基板としてアルミナの二種類の基板を用いて、二層構造を有する水素ガス検知膜の作製を行った。作製工程を図 2 に示す。

- (1) PANI を基板上にグラフト重合するためには、反応開始基としてアミノ基が必要である。しかし PET フィルムにもアルミナ基板にも表面にアミノ基は存在しない。そこで、まず基板上にポリドーパミン (PD) 膜を被覆し、さらにポリドーパミンのカテコール基とパラフェニレンジアミン (PPD) を反応させることで、表面アミノ基濃度を増加させた。
- (2) 表面アミノ基を起点として、アニリン (ANI) の酸化重合を行った。重合後は一度脱ドーブし、PD に化学結合せずに堆積しただけの PANI を洗浄により除去して、PANI グラフト膜を作製した。
- (3) PANI 鎖末端のアミノ基をメタクリル酸グリシジルと反応させ、PANI 鎖末端に C=C 二重結合を導入した。
- (4) PANI 鎖末端の二重結合を反応起点として PSt のラジカル重合を行って二層構造からなる検知膜を作製した。これにより、PSt は PANI グラフト鎖末端に化学結合されるため、フレキシブルセンサーの折り曲げに対する強度を持たせることが可能になる。

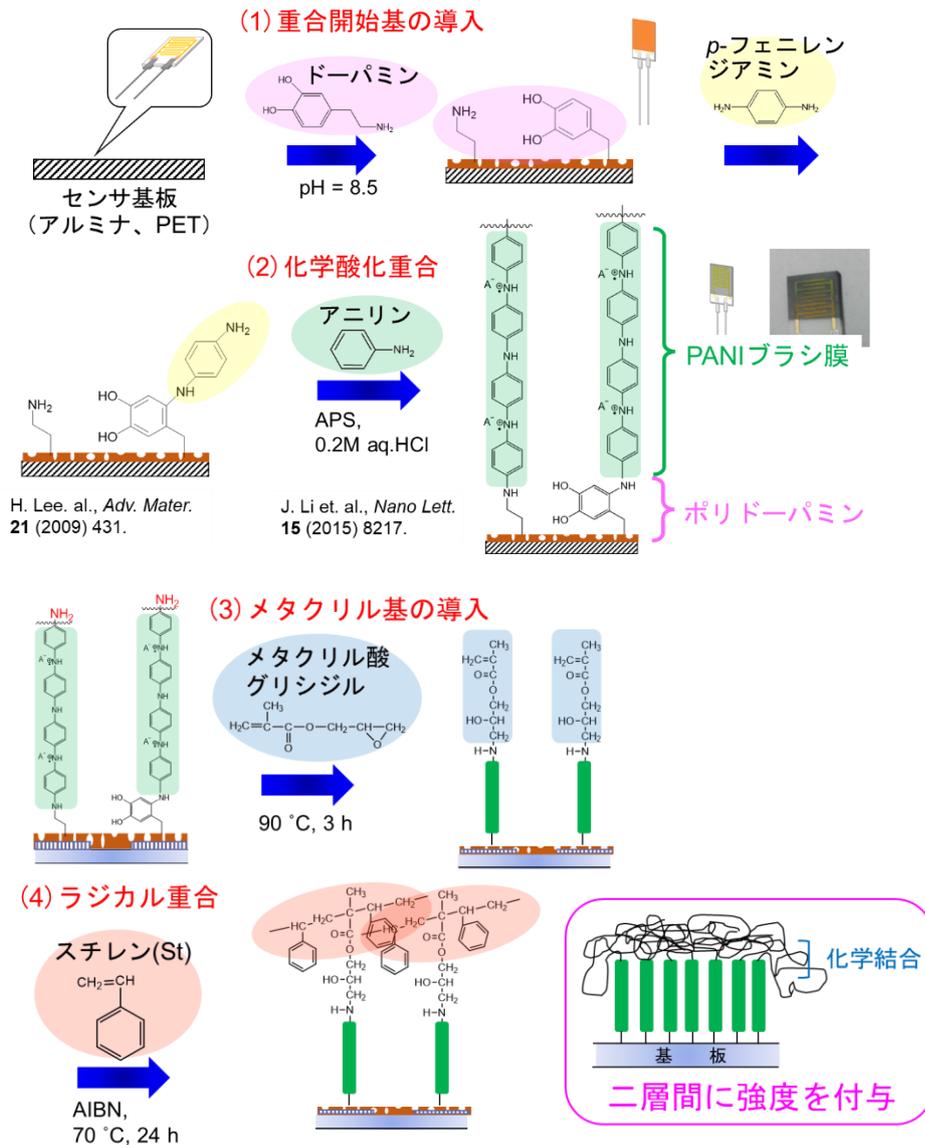


図 2 二層構造を有する水素ガス検知膜の作製工程

4. 研究成果

最初の取組として、PANI を検知材料に用いたガスセンサーとしてこれまでも多くの報告があるアンモニア (NH₃) ガスを検知対象として選択し、その検知特性を調べることで PANI グラフト膜作製の条件検討を行った。以下に、得られた最適作製条件で PET フィルム上に成長させた PANI グラフト膜センサーの検討結果について示す。図 3 に、PANI グラフト鎖成長後の PET フィルム表面の SEM 像を示す。PANI グラフト前には存在しなかった高さ 50 nm ほどの大きな凹凸が基板全体に斑状に広がっており、PANI グラフト鎖は、基板表面に不均一に成長していることが示された。図 4 は、PANI グラフト膜センサーの、250 ppm NH₃ ガスに対する 50 °C での応答特性を示している。グラフの縦軸は、NH₃ ガス暴露による抵抗値変化量を、室素中で測定したセンサーの初期抵抗値で割って規格化した値 ($\Delta R_{NH_3}/R_{N_2}$) である。また、グラフト膜センサーの応答と比較するために、PANI 微粒子の分散液を基板上にドロップキャストして作製した微粒子塗布膜センサーの応答曲線も示している。グラフト膜センサーの応答値は、微粒子塗布膜センサーと比較して大きく向上した。またグラフからはわかりにくい、応答時間は短縮され、回復特性も向上するなど、PANI をグラフト膜構造とすることで全般的にセンサー特性が向上した。この理由について、図 5 に示した模式図を用いて考察する。微粒子塗布膜は、剛直な PANI 鎖が凝集してできた様々な大きさの微粒子が堆積した緻密な構造をしており、堆積膜内部、さらには個々の微粒子内部へのガスの拡散・脱離は困難であると考えられる。そのために、ガス分子と反応できる PANI 鎖に限られてしまい、応答値は小さく、応答・回復にも時間を要する特性を示したと考えられる。一方グラフト膜は、その構造から PANI 鎖間に比較的大きな自由体積を有し

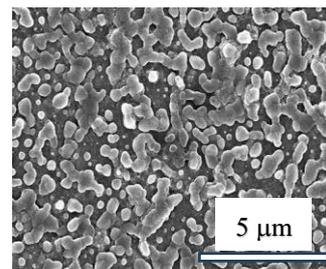


図 3 PANI グラフト鎖成長後の PET フィルム表面の SEM 像

ており、鎖間へのガスの拡散が容易になって膜内部に存在する PANI 鎖の反応サイトとも反応できるため、応答値が増加し、応答時間は短縮し、回復率が向上したと考えられる。なお、これらの結果の詳細については *Sensors* 誌に掲載されているので参照されたい。

続いて、最適作製条件で作製した PANI グラフト膜センサーを用いて、8000 ppm 水素に対する 30 °Cでの応答を調べた。結果を図 6(a)に示す。ただし、水素センサーの作製においては、基板には、PET フィルムではなく、くし型金電極を有する硬いアルミナ基板を使用した。その理由は、まずは反応に用いる試薬や反応条件によって基板が侵されない状態で二層構造を有する検知膜作製のための反応条件の最適化を行いたかったためである。なお図 6 の縦軸のセンサー応答は%表示であり、センサー応答値は図 4 と比較して 1/100 になっている。グラフト膜センサーは、微粒子を塗布したセンサーと比較して、NH₃ ガスの場合と同様に水素に対しても大きな応答を示した。理由は、図 5 を用いて行った考察と同じであると考えられている。また応答時間も 30 秒と、実用レベルの非常に速い応答が得られた。さらに、グラフト膜センサーの応答値の水素濃度依存性を調べたところ (図 6(b))、1500 ppm 以下の低濃度で応答値は直線的に変化し、大きなセンサー感度を有していた。1000 ppm での応答値が 56%という数値は、これまでに報告されているパラジウム (Pd) などの貴金属やグラフェンなどの炭素材料を用いた室温作動型の水素センサーの応答値と比較しても十分大きな値であった。このことから、PANI グラフト膜センサーは、1000 ppm 程度の低濃度水素のアラームレベルの性能を有していることが明らかとなった。

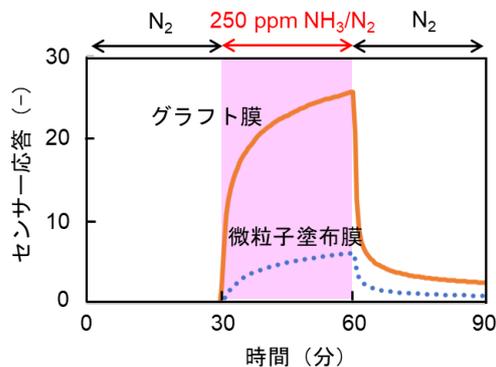


図 4 PANI グラフトセンサーの NH₃ ガス応答曲線 (250 ppm NH₃/N₂、50 °C)

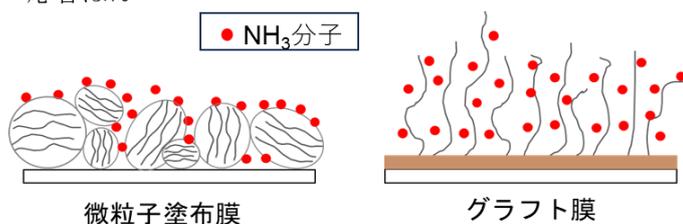


図 5 PANI 膜の形態の違いによるガス拡散性の違いを表した模式図

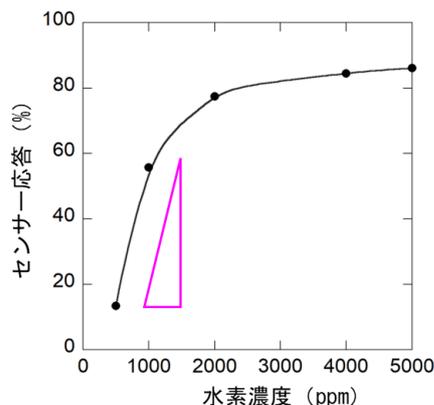
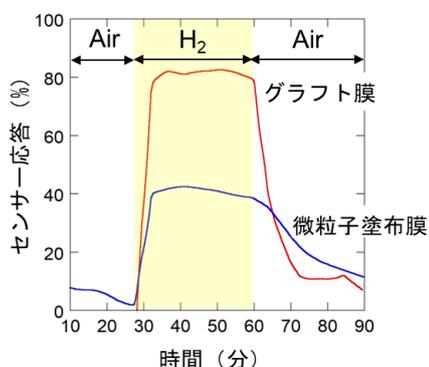


図 6 PANI グラフトセンサーの水素ガス応答 : (a) 応答曲線 (8000 ppm H₂/Air、30 °C)、(b) グラフト膜センサー応答の水素濃度依存性 (30 °C)

最後に、湿度の影響を受けない室温作動型のセンサーを実現するために、二層構造を有する水素ガスセンサーの作製方法を検討し、そのセンサー特性ならびにセンサー応答への湿度の影響を調べた。研究の方法でも述べたように、下層は PANI グラフト膜から成り、水素ガスを検知する機能を有する。一方上層は、PANI 鎖末端と化学的に結合させた疎水性のポリスチレン (PSt) から成り、水分子の侵入を防ぐバリアー層として機能することが期待される。最初に、PSt 層を上層に付与したことによって検知膜が疎水化されたことを確認するために、水接触角測定を行った。結果を図 7 に示す。アルミナ基板表面での水接触角が 90°であったのに対し、PANI をグラフトした後の水接触角は 32°になった。この結果は、親水性のアミノ基を含む PANI が表面に固定されたため、センサー表面が親水化されたことを示している。続いて PSt を重合した後では、接触角が 55°と PANI をグラフトした場合よりも大きくなった。このように、センサー表面が疎水化されたことから、PSt の導入を確認した。次に、PSt 層を付与したことで、水素応答に影響がないかを調べた。乾燥条件での水素応答を調べた結果を表 1 に示す。PSt を付与した後

(PANI-PS_t)でも、センサー応答値は付与する前(PANI)と同等の大きな値を示した。また応答時間は少し長くなったもののやはり1分以内と実用化レベルであり、回復率はむしろ若干大きくなったことから、PANI検知層の上部にPS_t層を付与しても水素ガス応答を阻害しないことが確かめられた。

続いて、PANIセンサーとPANI-PS_tセンサーの応答への雰囲気湿度の影響を調べた。

乾燥空気中と湿度50%の空气中で水素応答を測定した結果を図8に示す。グラフの縦軸は、乾燥雰囲気を得られたセンサーの応答値

(S_d)を100%として湿度50%の時の応答値(S_w)を規格化した値である。PS_t層を付与していないPANIセンサーでは、湿度50%での応答値は乾燥時の値から45%減少した。一方、PANI-PS_tセンサーも、湿度50%での応答値が乾燥時の値から32%減少したものの、PS_t層を付与することで湿度による影響を軽減することには成功した。これは、当初の研究計画で期待した通り、疎水性のPS_t層が水分子がPANI層に到達するのを防ぐバリアー層として機能したためと考えられる。ただし、この程度では湿度の影響の抑制効果はまだ十分とは言えない。期待したほどの湿度の抑制効果が得られなかった原因として、PANI鎖と反応したPS_tの割合が低いか、あるいはPS_tの鎖長が短いために、PS_t層が完全にはPANIグラフト層を覆っていないことが考えられたので、引き続きその改善方法を検討した。



図7 PS_t層を付与する前後の検知膜の水接触角：PANI(付与前)、PANI-PS_t(付与後)

表1 PS_t層付与前後の水素応答特性の比較(4000 ppm, 30 °C)

検知膜	センサー応答 (%)	応答時間 (秒)	回復率 (%)
PANI	74±4	30	67±6
PANI-PS _t	78±1	40±12	79±3

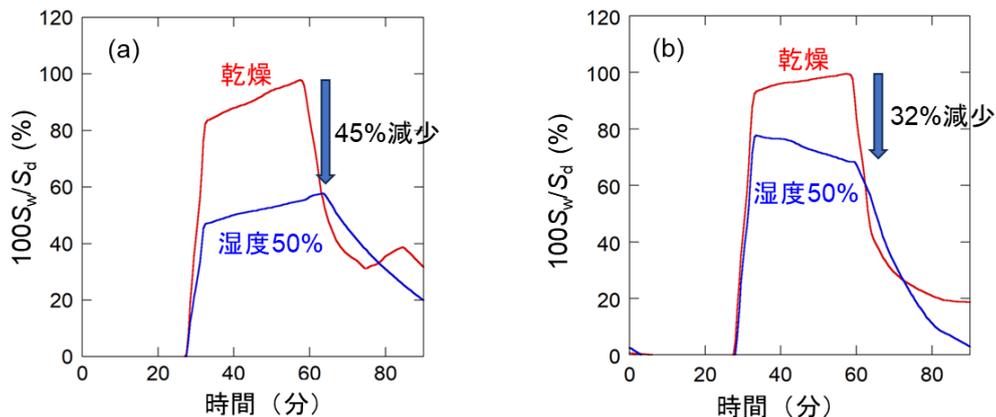


図8 センサーの水素ガス応答への湿度の影響(4000 ppm H₂/Air, 30 °C) : (a) PANIセンサー、(b) PANI-PS_tセンサー

ここまでの二層構造型検知膜の作製方法では、PS_t層を付与する際にPANIにドーブされた硫酸が脱ドーブされてしまい、水素応答をしなくなるという問題が生じた。そこでPS_t層を付与した後にあらためて硫酸を再ドーブすることで検知膜を作製したが、PS_t層付与後に再ドーブするためにはPS_t層を十分に付与することができないというジレンマが生じた。そこで、PS_t重合時に脱ドーブされにくいドーパントの選択や、PS_t重合時の条件の見直しの検討などを行った。その結果、ドーパントとして種々のプロトン酸を用いたものの、結局脱ドーブを抑制することはできなかった。一方、プロトン酸の種類に関わらず、PS_t重合時の溶媒をエタノールからトルエンに変更することで、脱ドーブが抑制されることを見出した。この修正した作製方法を用いれば、PS_t重合時の条件を変更する自由度が大きくなるため、今後は水蒸気バリアー層として働くために最適なPS_t層の作製条件の最適化を行う予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Masanobu Matsuguchi, Kaito Horio, Atsuya Uchida, Rui Kakunaka, and Shunsuke Shiba	4. 巻 24
2. 論文標題 A flexible ammonia gas sensor based on a grafted polyaniline grown on a polyethylene terephthalate film	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/s24113695	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松口 正信
2. 発表標題 ポリアニリングラフト膜の室温での水素ガス検知特性
3. 学会等名 第72回化学センサ研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 堀尾海斗、角中壘、芝駿介、松口正信
2. 発表標題 ポリアニリングラフト膜から成るフレキシブルアンモニアガスセンサの作製と評価
3. 学会等名 第70回化学センサ研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masanobu Matsuguchi
2. 発表標題 Conductive polyaniline with controlled structure for a gas-sensing material that operates at room temperature
3. 学会等名 2023 Fall Conference of the Korean Sensors Society（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------