

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：32704

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560831

研究課題名(和文) 省エネプロセスを用いた低コストなセラミック系可視光応答型水素センサの創製

研究課題名(英文) Preparation of ceramic-based optical hydrogen sensor with visible-light detection and low cost by using energy saving process

研究代表者

濱上 寿一 (HAMAGAMI, Jun-ichi)

関東学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：30285100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：安全・安心な水素社会を実現するための一手段として、省エネプロセスを用いて低コストな無機系可視光応答型水素センサ薄膜材料の創製に関する研究を遂行した。省エネプロセスとして、主にゾル-ゲル・温水処理法と紫外線照射光化学析出法を、センサ材料として、主にパラジウム(Pd)金属とチタニアセラミックスを採用し、検討を行った。様々なプロセス条件を検討した結果、90 以下の低温で、かつ大気圧雰囲気下にて、ナノ構造が高度に制御されたPd触媒担持チタニアナノコンポジット薄膜の作製に成功した。省エネプロセスで作製した試料は、室温で作動する可視光応答型のオプティカル水素センサとして機能することを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：We investigated on preparation of ceramic-based optical hydrogen gas sensor with visible-light detection and low coat by using energy saving process to realize hydrogen society with safety and security. To prepare the optical sensing materials consisting of titania ceramic coating and palladium metallic catalyst, sol-gel process combined with hot-water treatment and UV-photodeposition process were selected as energy saving processes. We successfully obtained palladium-loaded titania nanocomposite coatings with a well-controlled nanostructure at less than 90 degree C under atmospheric pressure. The prepared samples work as an optical hydrogen gas sensing material with visible-light detection even at room temperature.

研究分野：無機材料科学

キーワード：オプティカル水素センサ 室温水素検知 可視光応答水素センサ 省エネプロセス チタニア パラジウム触媒 ナノコンポジット薄膜

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初であった 2012 年 4 月は東日本大震災(2011 年 3 月 11 日)から約 1 年が経過しようとしているときであった。国内の総発電量の約 3 割を担っていた原子力発電所の操業がストップし、化石燃料社会から水素社会への移行が急務とされていた。さらに、本プロジェクトの最終年度となる 2014 年 6 月には経済産業省の水素・燃料電池戦略協議会が「水素・燃料電池戦略ロードマップ」を策定し、11 月には東京都が 2020 年に開催する東京オリンピック・パラリンピックにて日本の水素社会への技術革新を世界へアピールすることを表明した。一方、クリーンなエネルギー源として期待されている水素は、福島第一原発の水素爆発事故に見られるように、爆発性を有する危険なガスでもある。安全・安心な水素社会(水素の製造、貯蔵、輸送、エネルギー変換、利用など)を実現するための一手段として、水素の漏洩をいち早く検知するための低コストで、かつ高性能な水素センサの技術革新が急務と考えられる。従来水素センサは、水素の漏洩を材料の電気的特性の変化として捕らえることを原理とする半導体式や接触燃焼式のもの主流であった。これらは水素の漏洩を高感度に検知するため、センサ媒体部を 250℃ 以上に加熱する必要がある。さらに、電気的なスパークが着火源となりうる可能性があり、爆発性を有する水素の安全検知という観点から課題が残る。我々は、水素暴露によるセンサ材料の光学的特性の変化を光信号として捕らえる室温作動型オプティカル水素センサに関する基礎と実用化研究を遂行している。当該研究課題では、国民が安全でかつ安心な水素社会の恩恵を享受できるために、低コストで高性能な水素センサ材料を開発することが最大の目標である。

2. 研究の目的

安全・安心な水素社会を実現するために、低コストで、かつ高性能な室温作動型オプティカル水素センサとなりうる無機材料を省エネプロセスにより創製し、室温における水素検知特性を光学的に評価することを目的とする。水素の製造法には課題があるものの、将来的に水素は二酸化炭素の排出量を劇的に抑制し、地球温暖化の抑止に資するものと考えられる。

3. 研究の方法

(1) 省エネプロセスを用いた無機系水素センサ材料の創製

従来法に比べ、低温かつ大気圧にて無機系センサ材料を創製する省エネプロセスを採用し、研究を遂行した。省エネプロセスを用いた材料の合成例の一つにパラジウム触媒担持チタニア薄膜型水素センサの作製法の概略図を図 1 に示す。具体的には、ゾル-ゲル法と 90℃ 以下の温水処理を組み合わせる

ことで、メソ細孔を有する無色透明なチタニア多孔質薄膜の低温・大気圧合成に成功した。室温にて水素検知するために触媒としてパラジウム金属を選択した。パラジウムの担持法には、チタニアの光触媒能を利用した光化学析出法を用いた。この方法では、無色透明なチタニアに光触媒能を誘起させるために紫外線照射の必要はあるものの、室温・大気圧下での溶液プロセスにて触媒金属の光化学析出が行えるメリットがある。紫外線用の光源としてはブラックライトを用いることができる。同様なプロセスを用いてパラジウムの他に金や白金の光化学析出にも成功した。作製した試料は、X 線回折法により結晶構造と生成相の同定を行った。試料の光透過率スペクトルは紫外・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、または透過型電子顕微鏡を用いて観察した。

(2) 室温水素検知特性評価

省エネプロセスにより作製した無機系薄膜試料の室温における光学的な水素検知特性は以下のように測定した。まず、試料を自作の気密セル中に設置し、空気と水素を交互に導入した際の試料の透過光強度と反射光強度の経時変化をモニタリングした。測定用の光源にはハロゲンランプを、検出器にはファイバマルチチャンネル分光器を用いた。測定

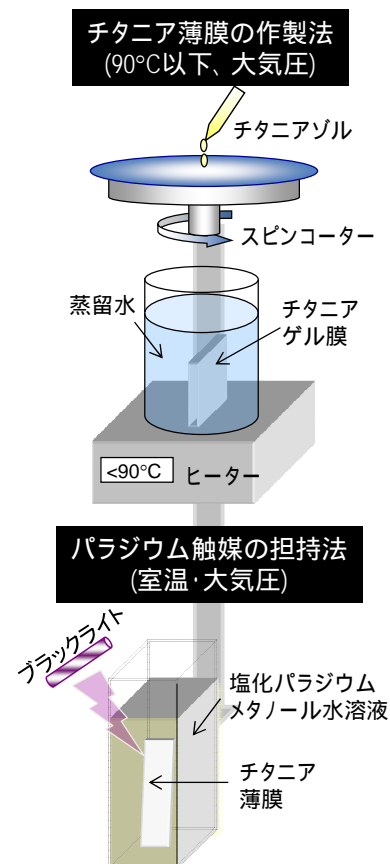


図 1. 省エネプロセスを用いた Pd 触媒担持チタニアオプティカル水素センサの作製法の概略図

波長は可視光領域である 400 nm から 800 nm とした。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

パラジウム触媒担持チタニア薄膜の評価

低温(90 以下)・大気圧プロセスであるゾル-ゲル・温水処理法と光化学析出法を用いて作製したパラジウム金属担持チタニア薄膜の外観写真、試料断面の透過型電子顕微鏡写真、およびチタンとパラジウムの元素マッピング像を図 2 に示す。光化学析出前は無色透明であった薄膜試料が光化学析出後にはパラジウム金属の析出によって着色していることが確認された。断面の電子顕微鏡写真から、ガラス基板上に厚さが 200 nm ほどで膜内部に数十 nm 程度の細孔を有する多孔質なチタニア薄膜が形成されていることが確認された。さらに、パラジウム元素マッピングの結果から、チタニア細孔内にパラジウムのナノ粒子が分散析出していることが観察された。このようなユニークなナノ構造を有する金属/セラミックコンポジット薄膜の形成は、従来のスパッタ法などのプロセス技術では作製困難であり、溶液プロセスを用いた本プロセスの最大の特徴ともいえる。

オプティカル水素検知特性

省エネプロセスを用いて作製したパラジウム触媒担持チタニア薄膜の水素検知特性の結果を図 3 に示す。図中の H₂ ON で空気から水素へ、さらに H₂ OFF で水素から空気へと雰囲気ガスを切り換えた際の試料の透過光強度および反射光強度の経時変化を示している。測定波長は安価な市販の赤色 LED の波長に相当する 640 nm を選択している。導入ガスを空気から純水素へと切り換えると、透過光強度および反射光強度がともに減少し 2 秒以内で飽和した。さらに、水素から空気へと切り換えると、透過光・反射光強度はともに増加し、水素導入前の値までほぼ回復した。これらの結果から、省エネプロセスを用いて作製された試料は、室温作動型のオプティカル水素センサとして機能することを明らかとした。

(2) 国内外における位置づけとインパクト

化石燃料資源に替わりうるクリーンなエネルギー源として水素が期待され、その安全性を確保する一手段としてオプティカル水素センサに関する研究開発が国内外において精力的に遂行されている。オプティカル水素センサとしての実用化をにらみ、センサ材料と光ファイバを組み合わせた研究例が比較的、数多く報告されている。また、金属とセラミックスから構成される無機系センサ材料のプロセス技術としては、いまだ高真空や高温を必要とするプロセッシングが多く、低温、大気圧雰囲気下での省エネプロセスを

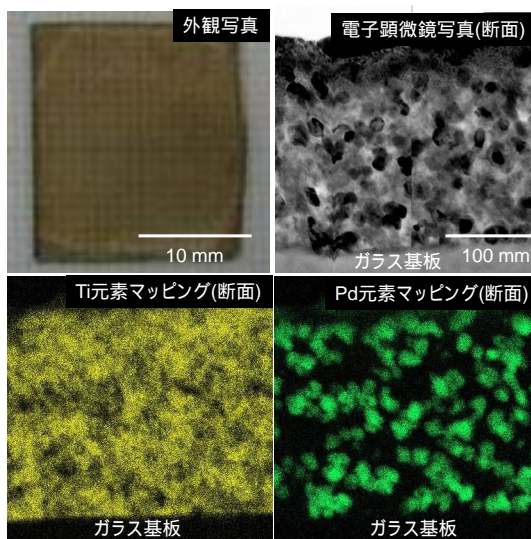


図 2. 省エネプロセスを用いた Pd 触媒担持チタニアオプティカル水素センサの外観写真および電子顕微鏡写真(断面)と元素マッピング(Ti と Pd)

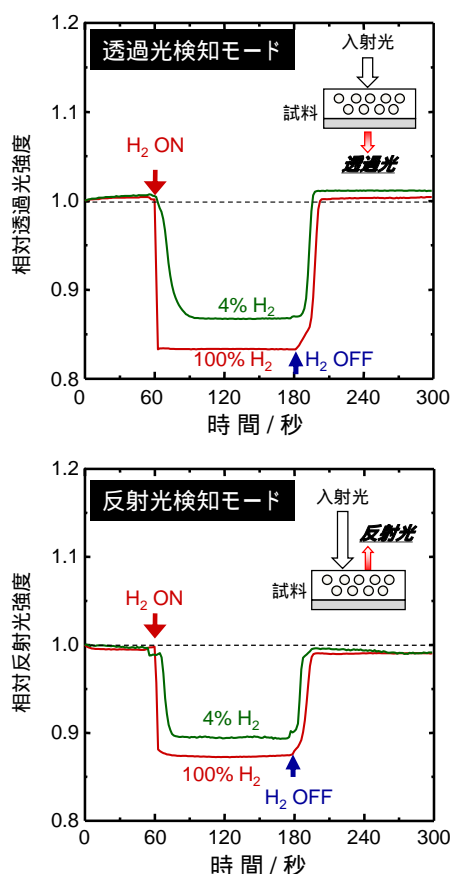


図 3. 省エネプロセスを用いた Pd 触媒担持チタニア薄膜の室温オプティカル水素センサ特性(測定波長 640 nm:市販の赤色 LED の波長に相当) (H₂ ON: 水素導入, H₂ OFF: 空気導入)

用いたセンサ材料の作製報告例は少ない。我々が開発した溶液プロセスであるゾル-

ゲル・温水処理法と光化学析出法を組み合わせた手法では、チタニア薄膜内部に数十 nm のパラジウム金属が光化学析出するという非常にユニークなナノ構造を有する無機系センサ材料が創製できる。このような特徴的なナノコンポジット構造体の作製は、従来のゾル-ゲル・熱処理法やスパッタリング法などのプロセス技術では実現することが非常に困難である。本研究課題で得られた成果は、ナノメートルスケールの機能性無機材料の創製技術という観点から非常に重要な意義を持つものであり、無機材料科学分野におけるものづくりにインパクトを与えている。

(3) 今後の展望

本研究課題では、室温作動型オプティカル水素センサ材料として触媒金属担持セラミックナノコンポジット薄膜の低温・大気圧プロセス技術の検討を行った。主に、ゾル-ゲル・温水処理法を用いたチタニア薄膜の低温合成と、チタニアの紫外線照射による光触媒能を巧みに利用した光化学析出法によりパラジウム金属触媒を担持する省エネプロセス技術を開発した。同様なプロセスにより触媒金属として、パラジウムの他にも金や白金の担持にも成功している。なかでも、金担持チタニア薄膜は、金ナノ粒子のサイズ効果に起因する局在表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR)による光吸収を可視光領域に持つ。さらに、金ナノ粒子担持チタニア試料は、水素暴露によって室温での試料の光学特性に変化が確認されたことから、金が水素の解離触媒として機能している可能性が示唆された。可視光領域にLSPRを示す銀ナノ粒子または銅ナノ粒子とのコンポジット化に関する研究を遂行することで、ユニークなオプティカル水素センサ特性の発現が期待される。さらに、室温にて水素漏洩を検知するための優れた触媒であるパラジウムは希少元素の一つであるため、汎用元素へ代替するための「元素戦略」に関する研究も併せて遂行する必要があると考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

濱上寿一、低温プロセスを用いた金属ナノ粒子分散型セラミックコンポジット薄膜の作製とその機能性、粉体工学会誌、査読有、52巻、2015、268-274

DOI : <http://doi.org/10.4164/sptj.52.268>

濱上寿一、齋藤慧、チタニアゲル膜の温水処理時の水質が光触媒能に及ぼす影響、関東学院大学理工 / 建築環境学会 研究報告、査読有、58巻、2015、57-62

http://rkgakkai.kanto-gakuin.ac.jp/tech_report.html

J. Hamagami, R. Araki, S. Onimaru, G. Kawamura, A. Matsuda, Influence of Catalyst Loading Method on Titania-Based Optical Hydrogen Gas Sensing Properties, Key Engineering Materials, 査読有, 582, 2014, 210-213

doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.582.210

J. Hamagami, S. Onimaru, R. Araki, G. Kawamura, A. Matsuda, Low-Temperature Processing and Optical Hydrogen Gas Sensing Property of Pd-Loaded Titania Coating onto Flexible Plastic Substrate, Key Engineering Materials, 査読有, 566, 2013, 249-252

doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.566.249

〔学会発表〕(計19件)

濱上寿一、Pd触媒担持チタニア薄膜の低温作製とオプティカル水素検知特性、日本セラミックス協会 2015 年年会、2015 年 3 月 18 日、岡山大学(岡山県・岡山市)
濱上寿一、廣濱 翼、久我 淳、中川剛斗、柏木大地、省エネプロセスを用いた室温作動型無機系オプティカル水素ガスセンサの作製と評価、関東学院大学 2014 年度理工/建築・環境学会研究発表講演会、2014 年 11 月 18 日、関東学院大学(神奈川県・横浜市)

濱上寿一、チタニア薄膜の室温オプティカル水素センサ特性に与える触媒金属の影響、第 34 回エレクトロセラミックス研究討論会、2014 年 10 月 24 日、東京工業大学(東京都・目黒区)

濱上寿一、室温作動型チタニア系オプティカル水素センサの検知特性に与える触媒金属の影響、日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム、2014 年 9 月 10 日、鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)

Jun-ichi Hamagami, Taketo Nakagawa, Atsushi Kuga, Tsubasa Hirohama, Junki Soda, Environmentally-Friendly Preparation and Optical H₂ Gas Sensing Properties of Pd-photodeposited WO₃ Thin Films, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014 年 8 月 26 日、福岡大学(福岡県・福岡市)

濱上寿一、省エネプロセスを用いたチタニア系室温作動型オプティカル水素センサの作製と評価、日本化学会第 94 回春季年会、2014 年 3 月 28 日、名古屋大学東山キャンパス(愛知県・名古屋市)

濱上寿一、Pd触媒担持 WO₃コンポジット薄膜の常圧合成と室温水素センサ特性、日本セラミックス協会 2014 年年会、2014 年 3 月 18 日、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)

濱上寿一、齋藤慧、藤田達哉、省エネプロセス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、2013 年度関東

学院大学理工/建築・環境学会研究発表、2013年11月29日、関東学院大学金沢八景キャンパス(神奈川県・横浜市)

濱上寿一、大気圧プロセスを用いたPd触媒担持WO₃膜の作製とオプティカル水素検知特性、第33回エレクトロセラミックス研究討論会、2013年10月24日、文部科学省研究交流センター(茨城県・つくば市)

濱上寿一、Pd触媒担持酸化タングステン薄膜の作製とオプティカル水素検知特性、日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム、2013年9月5日、信州大学(長野キャンパス)(長野県・長野市)

濱上寿一、低環境負荷プロセスを実現した次世代型光学式水素検知器及び製造方法、高専・技科大 新技術説明会、2013年2月12日、JST 東京別館ホール(東京都・千代田区)

濱上寿一、鬼丸翔平、省エネプロセスを用いたチタニア系室温作動型オプティカル水素センサの作製と評価 I、2012年日本化学会西日本大会、2012年11月10日、佐賀大学(本庄キャンパス)(佐賀県・佐賀市)

濱上寿一、相田隼希、金属触媒担持酸化タングステン系オプティカル水素センサの作製と評価、2012年日本化学会西日本大会、2012年11月10日、佐賀大学(本庄キャンパス)(佐賀県・佐賀市)

濱上寿一、荒木 遼、鬼丸翔平、河村 剛、松田厚範、チタニア系オプティカル水素センサ特性に及ぼす触媒担持法の影響、第32回エレクトロセラミックス研究討論会、2012年10月26日、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)

濱上寿一、低温プロセスを用いたチタニア薄膜の作製と光触媒活性、日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、2012年9月20日、名古屋大学(東山キャンパス)(愛知県・名古屋市)

濱上寿一、森田友也、鬼丸翔平、低温プロセスを用いたチタニアコーティングの*in vitro* 生体親和性評価、第49回化学関連支部合同九州大会、2012年6月30日、北九州国際会議場(福岡県・北九州市)

濱上寿一、富松 笑、鬼丸翔平、低温プロセスを用いたチタニア薄膜の光触媒能、第49回化学関連支部合同九州大会、2012年6月30日、北九州国際会議場(福岡県・北九州市)

濱上寿一、相田隼希、鬼丸翔平、低温・大気圧プロセスを用いたチタニア系オプティカル水素センサの作製と評価、第49回化学関連支部合同九州大会、2012年6月30日、北九州国際会議場(福岡県・北九州市)

濱上寿一、鬼丸翔平、荒木 遼、松田厚範、チタニア系オプティカル水素センサの耐久性、第49回化学関連支部合同九州

大会、2012年6月30日、北九州国際会議場(福岡県・北九州市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://rikou.kanto-gakuin.ac.jp/teacher/207>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

濱上 寿一 (HAMAGAMI Jun-ichi)

関東学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：30285100