

# 高速かつ高感度に反応する水素ガスセンサの開発

須田 善行 [ 北海道大学大学院情報科学研究科 / 助教 ]

## 背景・目的

エネルギー・環境問題を考える上で、水素ガスが注目されている。水素の爆発限界(下限)の10分の1程度である濃度0.4%の水素を高速に検知できるセンサが求められている。センサ材料として、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)が注目されている。SWCNTは特定のガスに対してppbレベルで検知できるものの、水素ガス検知には不向きであった。しかしPdをSWCNTに担持させることで検知能力を高めた結果が最近報告された。申請者は、Pdを直接コンダクタンス測定用電極としてSWCNT上に堆積する手法を用いて、検知能力を高め、水素ガス検知への応用を目指す。

## 内容・方法

SWCNTはアルコール触媒化学気相堆積により生成する。SiO<sub>2</sub>を堆積させたSi基板上にdip-coat法によって触媒金属を堆積させる。基板をCNT合成炉に入れて800まで加熱し、水素ガスにて触媒金属を還元し、その後エタノール蒸気を導入して網目状のSWCNTを生成する。SWCNTは電子顕微鏡ならびに各種分光装置を用いて、SWCNTの物性を測定する。その後、SWCNTが堆積した基板上にくし型状のメタルマスクを載せて、電子ビーム蒸着によってPdを堆積し、くし型電極を作成する。同一基板上の複数のくし型電極対にてSWCNTのコンダクタンスを測定する。その後、基板を再びCNT合成炉に入れて、コンダクタンスを測定しながら水素ガスを導入する。

本研究開発において注目するのは以下の点である。

SWCNTを酸素に露出させることで水素ガスの検知能力がどの程度向上するか調べる。

基板上のSWCNT堆積量を変化させるなどして、元々のコンダクタンスが低いSWCNTサンプルを作成し、水素ガスの検知能力がどの程度向上するか調べる。

## 結果・成果

生成したSWCNTをガスセンサとして応用するために、電極金属としてPdとAuを用いて、まずくし型電極を作成した。電極間に存在するSWCNTの本数が多いほどコンダクタンスが高いという報告がされており、本研究でもコンダクタンスを測定するとともに、電極間ににおけるラマンスペクトル測定を行なった。SWCNT中のグラファイト構造に起因するGピークと基板のSiピークとの比(G/Si)とコンダクタンスとの比較を行った。結果として、コンダクタンスの増加とともにG/Siも増加していることが分かった。SWCNTは金属特性と半導体特性を持つ2種類に大別されるが、その特性の違いは本研究では定量的に評価しなかった。

SWCNTがセンサとして動作するのは、検知される分子

が半導体特性のSWCNTに吸着することでコンダクタンスが変化することによる。半導体SWCNTは一般にはp型であり、吸着する分子によってコンダクタンス変化の仕方が変わる。吸着した分子に電子を受け渡したときにはSWCNT中のホール密度が増加しコンダクタンスが上昇する。逆に電子を受け取ったときにはホール密度が減少しコンダクタンスが減少する。

水素検知の確認としては、10 TorrのH<sub>2</sub>雰囲気で電極金属による反応の違いを調べた。その結果、両金属電極ともコンダクタンスが減少した。しかし、AuよりもPdの方がはるかに高い反応性を示した。PdはH<sub>2</sub>を解離する触媒として知られている。したがって、H<sub>2</sub>分子の状態では吸着されにくく、解離されたH原子が吸着することによって高い反応性を示したと考えられる。

そこで今度はPd電極基板を用いて大気中にH<sub>2</sub>を1%混入したときの反応性を調べた。H<sub>2</sub>を導入すると、同様にコンダクタンスが減少する反応を示したが、10 TorrのH<sub>2</sub>雰囲気の場合より反応が小さかった。また、大気にさらしている間にコンダクタンスが上昇するという反応が確認された。これは大気中のO<sub>2</sub>の吸着によるものと考えられる。N<sub>2</sub>雰囲気で同様にコンダクタンス変化を測定しても変化が見られなかったことから、O<sub>2</sub>の吸着による影響と考えて間違いないであろう。

よってコンダクタンスが上昇を終えて一定値になるまで大気にさらして同様の大気中H<sub>2</sub> 1%の検知実験を行った。その結果、大幅に反応性が高まった。H<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>では吸着によるコンダクタンス変化が互いに逆である。そのため、O<sub>2</sub>の吸着による変化がなくなる前にH<sub>2</sub>が吸着してもコンダクタンス変化が打ち消しあって、測定される反応としては小さくなってしまうのだろう。

さらに抵抗値の異なる、つまり電極間のSWCNTの本数が異なると考えられる基板を用いて検知感度の比較も行った。これまで結果を述べた基板は抵抗値が1.31k であり、比較したのは抵抗値10.8 の基板である。結果として、SWCNTの数が多いからといって反応性が高いわけではなく、電極間のSWCNTの本数が少ない(抵抗値が大きい)基板の方が高い反応性を示した。かなり高い反応性があるので、0.4%以下のH<sub>2</sub>検知も十分可能であると思われる。

## 今後の展望

水素を石油に代わる将来のエネルギー源として利用するため、経済産業省が実施する「水素・燃料電池実証プロジェクト」等において水素ステーションや燃料電池自動車等の開発が精力的に進められている。本研究開発で示されたSWCNTによる水素検知は、大気中かつ室温にて爆発限界以下の濃度の水素ガスを高速に検知することができる上、コンパクトなセンサモジュールとして組み込むことが可能である。このような新規センサが開発されれば、実際の水素利用に与える寄与は大きい。