

アモルファス水素吸蔵合金を用いた水素センサ

Hydrogen Sensor Using Amorphous Hydrogen Storage Alloy

梶 田 進
Susumu Kajita

要 旨

Pd-Cu-Siアモルファス水素吸蔵合金を用い、高濃度領域の水素を酸素フリーの環境下で測定可能な濃度管理用水素センサを開発した。スパッタ法により種々の組成比の薄膜を形成し、アモルファス化が可能な組成領域および電気抵抗変化率により表される水素応答性に対する組成比の影響を調べた。センサ特性としては、1%~100%の高濃度領域の水素に対し、迅速かつ安定した応答を示し、また不純物ガス、水蒸気にも被毒されることがなく、高い耐食性を有することがわかった。また水素吸放出の繰り返しによってもアモルファス構造が安定していることが構造解析により明らかとなり、センサ材料として高い耐久性を有していることがわかった。

Abstract

Hydrogen sensor for monitoring high concentration of H₂ gas in oxygen-free atmosphere has been developed by using a Pd-Cu-Si amorphous hydrogen storage alloy. Thin films of Pd-Cu-Si alloy were fabricated by using a sputtering method and their composition dependences on crystalline phase and H₂ response, defined by changes in electrical resistance, were examined. The thin films of Pd-Cu-Si amorphous alloy showed rapid and accurate response to 1%-100% H₂, and high poisoning resistances against impurity gases and water vapor. The amorphous structure of the thin film was stable after an H₂ absorption/desorption test, and its high durability as a sensor material was confirmed.

1. はじめに

近年地球温暖化の原因とされている二酸化炭素 (CO₂) の削減が世界全体で重要な課題となっており、このため特に二酸化炭素排出量の多い運輸部門においては、水素を燃料とする燃料電池自動車の開発および水素の製造、輸送、貯蔵、供給などのインフラ設備の開発、整備が活発化している。これら水素エネルギー社会においては、水素ガスの濃度を的確に測定できる濃度管理用水素センサが不可欠であるが、その要求仕様は第1表に示すように、上市されている接触燃焼式や半導体式に代表される漏れ検知用のものとは大きく異なっているため、新規な方式の水素センサの開発が必要となる。漏れ検知用水素センサは、検知範囲が数百ppm~4%程度の低濃度領域であり、また水素検知には酸素を必要とし、さらにはメタンや一酸化炭素などの不純物ガスや水などにより検知能力が阻害されやすいため適用が困難である。

このような新規水素センサのニーズを受けて、筆者らはアモルファス水素吸蔵合金を検知材料として用いた濃

度管理用水素センサを開発した。センサ材料としては、水素を選択的に吸蔵し、またその吸蔵量とともに電気抵抗が変化するという特性をもったPdをベース金属とし、これを耐食性に優れ、高強度、高靱（こうじん）性であるという特長をもったアモルファス相とするため、合金基本組成およびその組成比の検討を行った。

Pdは室温で自身の体積の900倍の水素を吸蔵することができ[1]、また水素吸蔵量の増加に伴い電気抵抗は比例的に増加する[2]。さらにPdには水素分子を原子状に解離する触媒能も備わっており[3]、そのため水素吸蔵速度も非常に速い。Pdにより水素分子が原子状に解離されると、水素原子はPd内部へと拡散、固溶し、その際Pdの伝導体より電子（自由電子）を奪い、水素アニオンとなる[4]。Pdの電気抵抗は自由電子の数量が減少することにより増加し[5]、最終的にPd中への固溶水素量が飽和して電気抵抗が安定化する。

一方、濃度管理用水素センサは前述のように、不純物ガスや水に対する耐食性が要求される。またPdは水素吸蔵に伴い体積膨張するという性質をもっている[6]。従って、センサ材料としては耐食性を有し、水素吸放出に伴う体積の膨張、収縮に耐えうる材料である必要がある。そこで筆者らはアモルファス合金に着目した。アモルファス合金には結晶粒界、結晶欠陥がなく、そのため耐食性に優れ、高強度、高靱性である[7]。一方、合金のアモルファス化のためには、近接する同種の金属原子が結晶格子を形成しないように、異なった金属原子がランダムに存在している必要があり、合金の基本組成およびその

第1表 濃度管理用水素センサの主な要求仕様

Table 1 Specifications of hydrogen sensor for monitoring high concentration of H₂ gas

水素濃度検知範囲	1%~100%
酸素フリー雰囲気下での測定	可能
応答速度 (90%応答)	1秒未満
不純物ガス (CO, CH ₄ , CO ₂) 水の影響	被毒されない

組成比が重要となる。

そこで筆者らはPd基アモルファス合金の基本組成を決定するための予備検討として、アーク溶解およびロール式液体急冷装置を用いて種々の組成および組成比を有するPd基合金のバルク材料を作製し、アモルファス化および水素吸蔵による電気抵抗の変化を測定した[8,9]。その結果、電気抵抗変化の大きさおよび原材料のコストに鑑みPd-Cu-Si系組成を選定した。以下にこの合金の組成比の検討および水素センサとしての評価について詳細に説明する。

2. 実験

2.1 Pd-Cu-Si合金薄膜の作製とキャラクタリゼーション

センサ材料の形態としては薄膜とした。これは薄膜化により合金中への水素の拡散および固溶量の飽和に要する時間を短くし、水素応答速度をできるだけ速くするためである。薄膜形成にはRFマグネトロンスパッタを用い、種々の組成比のPd-Cu-Si合金薄膜をガラス基板上に厚み100 nmで形成し試料とした。

薄膜の合金組成比は電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いて調べ、アモルファス化していることの確認は、Cu-K α 線を用いたX線回折(XRD)および電子線回折により調べた。

2.2 水素応答性(H₂ response)の測定

水素応答性の測定は、薄膜が形成されたガラス基板試料をオープン内に設置された密閉式チャンバー内にセットし、その電気抵抗を4端子法により測定した[10]。初めに100%のN₂ガスをチャンバー内に導入し、試料の電気抵抗(R_0)を測定後、N₂ガスをバランスガスとし、所定の濃度に調整されたH₂ガスを導入したときの電気抵抗(R)を測定した。水素応答性は R を R_0 で割った値(R/R_0)で規格化した。

2.3 水素センサの評価

〔1〕温度および圧力の影響

2.1節でアモルファス化が確認された試料について、水素応答性に対する温度と水素の圧力の影響を調べた。

〔2〕応答速度

水素応答速度の測定は2.2節に記載の測定法において、100% N₂と100% H₂を10秒間隔で交互にチャンバー内に導入し、その際の試料の電気抵抗を0.1秒間隔で測定した。また応答速度に対する温度の影響を調べた。

〔3〕不純物ガス、水蒸気の影響

不純物ガスとしては、1% CO, 1% CH₄, 15% CO₂, 83%

H₂をあらかじめ混合したMix-Gasを用い、100% H₂とMix-Gasに対する水素応答を連続で交互に測定し、両者の違いを比較した。また同時に温度の影響も調べた。

水蒸気については、飽和水蒸気を含んだH₂ガスと乾燥状態の100% H₂ガスの混合比を変えることにより、種々の水素濃度に調整された加湿H₂ガスを作製し、これに対する水素応答性を測定した。また乾燥状態の100% H₂ガスと100% N₂ガスにより濃度調整されたH₂ガスに対する水素応答を比較データとした。

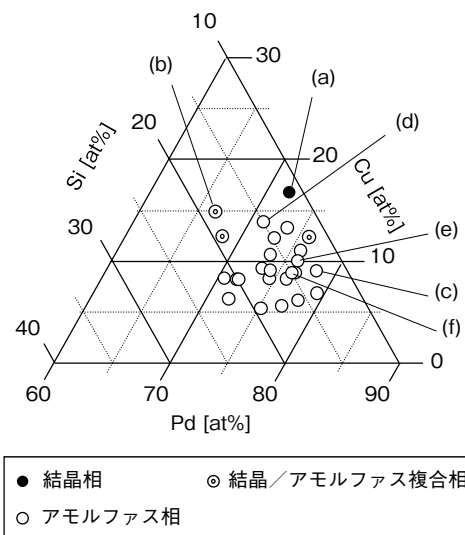
〔4〕水素吸放出の繰り返しに対する構造安定性

水素吸放出の繰り返しに及ぼすアモルファス構造への影響を調べるため、水素吸放出繰り返し試験前後の試料について、放射光を用いたX線回折によるアモルファスの局所構造解析を行った。X線回折測定は(公財)高輝度光科学研究センターのSPRing-8でBL04B2を用いて行った。水素吸放出繰り返し試験は383 Kにおいて、100% N₂ガスと100% H₂ガスを各10分間隔で交互に入れ替え、計20分を1サイクルとし、総計676サイクルの試験を行った。

3. 結果と考察

3.1 合金組成比と結晶相

第1図に作製したPd-Cu-Si合金薄膜の組成分布およびその結晶相(結晶/アモルファス)を示す[11]。図に示すように、1) 結晶相、2) 結晶相とアモルファス相の複

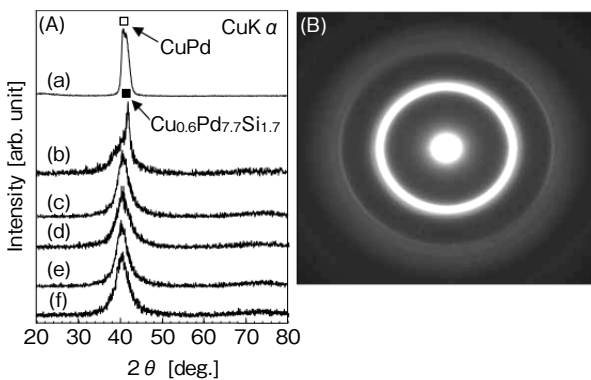


第1図 Pd-Cu-Si薄膜の組成分布と結晶相

Fig. 1 Compositional distribution and phase mapping of the Pd-Cu-Si thin films

- (a) Pd_{71.6}Cu_{17.2}Si_{11.2}, (b) Pd_{66.4}Cu_{14.8}Si_{18.8},
 (c) Pd_{77.7}Cu_{9.4}Si_{12.9}, (d) Pd_{70.7}Cu_{14.3}Si_{15.0},
 (e) Pd_{75.6}Cu_{10.4}Si_{14.0}, (f) Pd_{76.5}Cu_{8.9}Si_{14.6}

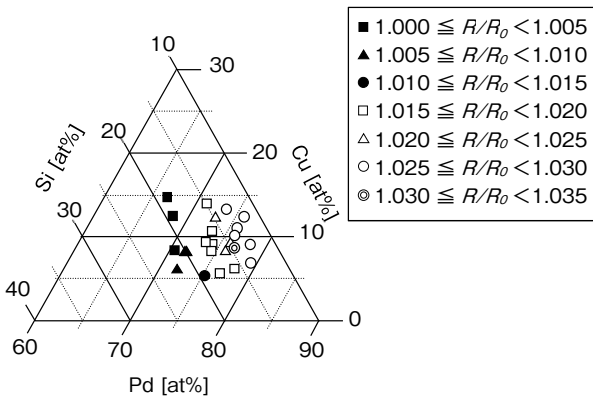
合相, 3) アモルファス相の3種類の異なった結晶相をもった薄膜が得られ, 3) のアモルファス相は, Pd (71 at%-79 at%), Cu (5 at%-14 at%), Si (13 at%-22 at%) の組成範囲で得られた. また第2図 (A) には第1図中で3種類の結晶相をそれぞれ示した代表的な試料(a)~(f)のX線回折パターンを[11], (B) には試料(c)の電子線回折パターン示す[10]. 試料(c)~(f)はブロードなX線回折パターンが得られており, また試料(c)は電子線回折においてハローパターンを示していることから, これらの試料はアモルファス構造を主とした結晶相であることがわかる.



第2図 (A)試料(a)-(f)のX線回折パターン, (B)試料(c)の電子線回折パターン
Fig. 2 (A)XRD patterns of samples (a)-(f), (B) Electron diffraction pattern of sample (c)

3.2 合金組成比と水素応答性

第3図に303 Kで測定した100 %H₂に対する水素応答性 (R/R_0) と組成との関係を示す[12]. この図から水素応答性はPd比に対して正の相関を, Si比に対しては負の相関をもっていることがわかる.

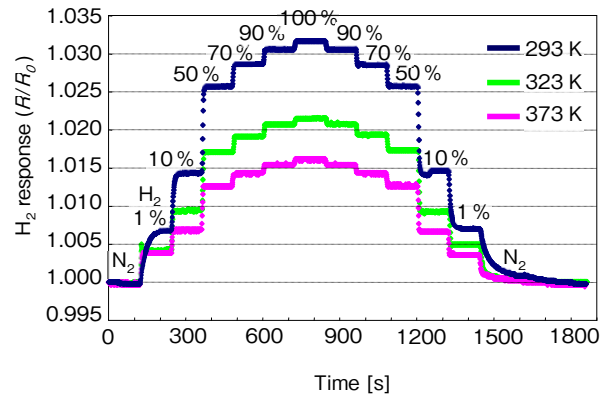


第3図 水素応答性 (100 %H₂, 303 K) に対する組成の影響
Fig. 3 Compositional dependence of the 100 %H₂ response at 303 K

3.3 水素センサの評価

[1] 温度および圧力の影響

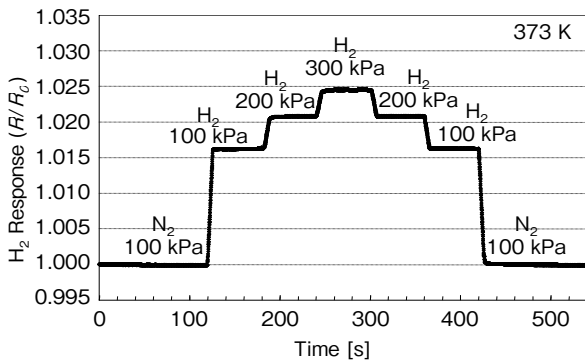
第4図は試料(f) Pd_{76.5}Cu_{8.9}Si_{14.6}の293 K, 323 K, 373 Kにおける水素濃度の増加・減少のステップ変化に対する応答性の履歴を示している[11]. この図から明らかのように, 試料(f)は酸素フリーの雰囲気下で, 1%~100%の広い水素濃度範囲で明確な水素応答性を示しており, また濃度増加ステップと減少ステップ間において, 同じ水素濃度ではその水素応答性にほとんど差異は見られず, Pd-Cu-Siアモルファス合金薄膜の水素検知能力は非常に安定していることがわかる. また同時に水素応答性は測定温度の上昇とともに減少しており, 温度依存性があることがわかる. これは温度の上昇とともに, 合金中への水素吸蔵量が減少していることを示している.



第4図 水素濃度の変化に対する応答性の履歴と温度の影響
Fig. 4 Response transients of sample (f) to several steps of H₂ concentrations at 293 K, 323 K and 373 K

第5図は試料(f)について100 %H₂の圧力を100 kPa, 200 kPa, 300 kPaとステップ変化させた場合の373 Kにおける応答性の履歴であり, 水素応答性には明確な水素圧力依存性があることがわかる[11]. これは水素圧力の増加とともに, 合金中への水素吸蔵量が増加していることを示している.

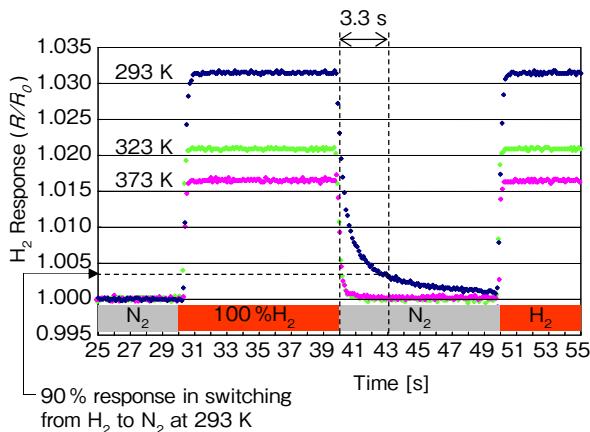
またこれらの温度依存性および水素圧力依存性については, 本センサによる水素検知とともにセンサの温度および雰囲気ガスの圧力を同時に測定することにより, 測定対象ガスの温度や圧力が変動する場合においても正確な水素濃度の算出が可能となる.



第5図 水素圧力の変化に対する応答性の履歴
 Fig. 5 Response transient of sample (f) to 100 % H₂ of 100 kPa, 200 kPa and 300 kPa at 373 K

[2] 応答速度

第6図は試料(f)の293 K, 323 K, 373 Kにおける100 %H₂に対する水素応答速度測定の結果である[11]. N₂からH₂へのガス置換時の90 %応答に要する時間は、いずれの測定温度でも1秒未満であり、Pd-Cu-Siアモルファス合金薄膜中への水素原子の拡散、溶解速度および合金中の水素原子密度が飽和するのに要する時間は非常に早いことがわかる. 一方、H₂からN₂へのガス置換時の90 %応答に要する時間は、323 Kと373 Kでは1秒未満であるが、293 Kで約3.3秒を要している. この結果は水素吸蔵速度よりも水素放出速度に対する方が、温度の影響が大きいことを示しており、また高速応答のためにはセンサ温度の加熱制御が有効であることがわかる.

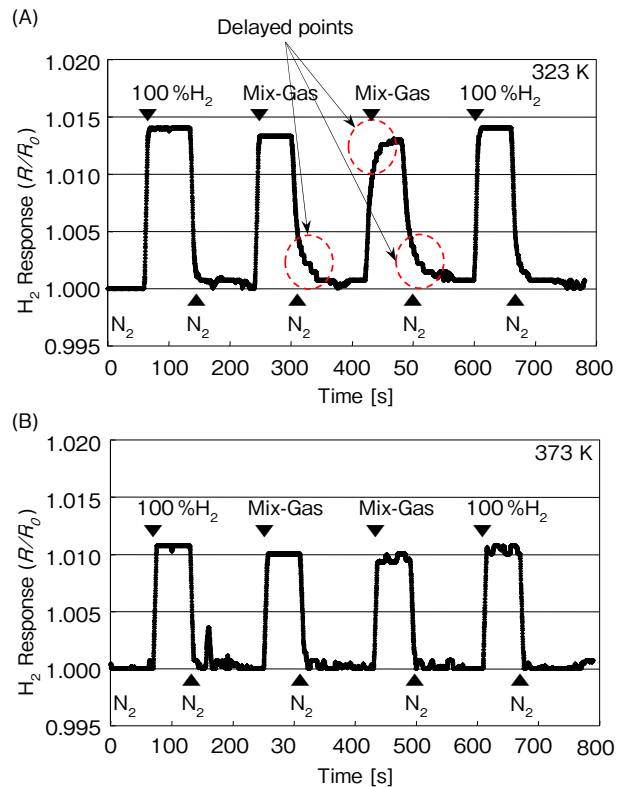


第6図 水素応答速度に対する温度の影響
 Fig. 6 Effect of temperature on H₂ response speed of sample (f)

[3] 不純物ガスの影響

第7図 (A), (B) は試料(d)Pd_{70.7}Cu_{14.3}Si_{15.0}の100 %H₂と、Mix-Gas (1 % CO+1 % CH₄+15 % CO₂+83 % H₂) に対する323 Kと373 Kにおける応答履歴をそれぞれ示している[11]. 第7図 (A) からは、Mix-GasからN₂、それに続

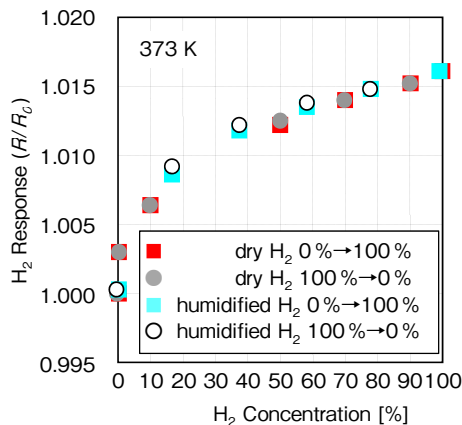
くN₂からMix-Gasおよびそれに続くMix-GasからN₂へのガス切り替え時において、応答の遅れが見られる. 一方、第7図 (B) からはそのような応答遅れは見られない. この結果について、323 Kにおいては不純物ガスが合金薄膜の表面に吸着し、水素分子を水素原子へと解離させる合金表面の活性点を覆ってしまい、そのため応答遅れが観察されたものと考えられる. 一方、373 Kにおいては、不純物ガスは合金薄膜の表面に吸着できず、応答遅れは観察されなかったものと考えられる. そしてまた、この温度と吸着の相関により、不純物ガスの合金薄膜表面への吸着は、化学的結合を伴う化学吸着ではなく、物理吸着であるものと考えられる.



第7図 水素応答性に対する不純物ガスの影響
 Fig. 7 Influence of impurity gas on H₂ response of sample (d)
 (A) 323 K and (B) 373 K

[4] 水蒸気の影響

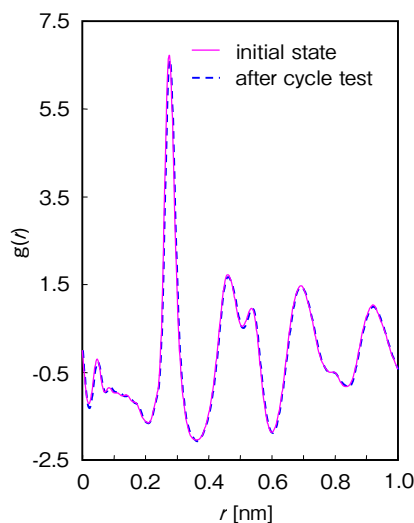
第8図は試料(f)について、乾燥状態のH₂ガスと加湿H₂ガスを使用した場合の水素濃度増加時と減少時の373 Kにおける水素応答をプロットした図である[11]. 図よりこれら4種類の測定値がほぼ同じ曲線上に乗っており、Pd-Cu-Siアモルファス合金薄膜の水素検知は水蒸気の影響を受けず、ガス中の水素濃度、すなわち水素圧力のみに応答していることがわかる.



第8図 乾燥H₂と加湿H₂による水素応答の比較
 Fig. 8 Comparison of H₂ responses of sample (f) between dry H₂ and humidified H₂

[5] 水素吸放出の繰り返しに対する構造安定性

試料Pd_{75.1}Cu_{12.3}Si_{12.6}について、383 Kで676サイクルの水素吸放出繰り返し試験を行った結果、水素応答性は試験の前後で変化はなく安定した応答を示した。また試験前後のアモルファス構造の変化について、放射光を用いたX線回折測定を行い、二体分布関数 $g(r)$ により解析した結果が第9図であり、初期に比べ試験後もピークの振幅に増大は見られなかった[13]。X軸の r [nm]が表す原子間距離において、0.3 nm近辺のピークが表す短範囲規則性 (Short-Range Order : SRO) および0.4 nm以上のピークが表す中範囲規則性 (Medium-Range Order : MRO) とともに $g(r)$ カーブに違いは見られず、試験前後の局所構造において原子配列に変化がなかったことがわかる。この結果



第9図 水素吸放出繰り返し試験前後の二体分布関数
 Fig. 9 Pair distribution functions, $g(r)$ s, of Pd_{75.1}Cu_{12.3}Si_{12.6} in initial state and after the hydrogen absorption/desorption cycle test

により、水素センサを383 Kに加熱し連続使用した場合でも、水素吸放出の繰り返しに伴う水素の出入りおよびこれに伴う熱の出入り (発熱反応, 吸熱反応) によるアモルファス構造の局所構造変化は見られず、センサ材料としての耐久性を確認することができた。

4. まとめ

Pd-Cu-Siアモルファス水素吸蔵合金薄膜を用いた濃度管理用水素センサを開発した。スパッタ法により作製したPd-Cu-Si合金薄膜について、組成比が及ぼすアモルファス化への影響および水素吸放出に伴う電気抵抗変化率により表される水素応答性への影響を調べた。また濃度管理用水素センサの要求仕様に関する評価の結果、酸素フリーの環境下においても1%~100%の高濃度領域の水素に対し明確な応答を示した。さらにはその水素応答性には、温度依存性と水素圧力依存性があることが明らかとなった。応答速度は極めて速く、90%応答に要する時間はセンサ温度の加熱制御により、1秒未満を達成することができた。不純物ガスや水蒸気などにも被毒されることがなく、また水素吸放出の繰り返しに対してもアモルファス構造は安定しており、高い耐久性を有していることがわかった。

今後はこのような特性をいかした濃度管理用水素センサの実用化に向けて、さまざまなアプリケーションに適用すべく、デバイス化の開発に取り組み、来るべき水素エネルギー社会に貢献していきたいと考えている。

参考文献

- [1] 長倉三郎 他, 岩波理化学事典 第5版, 岩波書店, 東京, 1998, p. 1064.
- [2] F. A. Lewis, The Palladium Hydrogen System, Academic Press, London, 1967, p. 11.
- [3] 岡田雅年, 金属材料の化学, 日刊工業新聞社, 東京, 1992, p. 108.
- [4] 藤田英一, “金属中の水素,” 日本金属学会会報, vol. 18, no.9, pp. 613-617, 1979.
- [5] 大角泰章, 新版水素吸蔵合金, アグネ技術センター, 東京, 2000, p. 72.
- [6] K. Salama et al., “Effect of hydrogen on the temperature dependence of the elastic constants of palladium single crystals,” J. Appl. Phys. vol. 51, pp. 6202-6209, 1980.
- [7] 増本健, “金属材料におけるアモルファス化の効果,” 日本金属学会会報, vol. 30, no. 8, pp. 375-382, 1991.
- [8] 仲野純章 他, “Pd基金属ガラス合金を用いた溶存水素センシング,” Proc. of the 42nd Chemical Sensor Symposium 22 Sup. B, pp. 106-108, 2006.
- [9] 仲野純章 他, “Pd基アモルファス合金を用いた水素センサ,”

松下電工技報, vol. 55, no. 3, pp. 78-82, 2007.

- [10] S. Kajita et al., "Hydrogen sensors using Pd-based metallic glassy alloys," IEEJ Trans. SM, vol. 128, no. 5, pp. 225-229, 2008.
- [11] S. Kajita et al., "Hydrogen sensing ability of Pd-based amorphous alloys," Sens. Actuators B, 150, pp. 279-284, 2010.
- [12] S. Kajita et al., "Composition control of Pd-Cu-Si metallic glassy alloys for thin film hydrogen sensor," Mater. Trans. vol. 51, no. 12, pp. 2133-2138, 2010.
- [13] 梶田進 他, "水素センサー用Pd基アモルファス合金の構造安定性," SPring-8 利用報告書, 2009A1078.

執筆者紹介



梶田 進 Susumu Kajita
先端研究本部 材料研究室
Material Research Lab., Advanced Research Div.
博士 (工学)