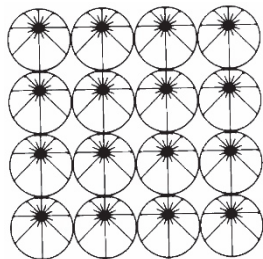


講演録



ナノスケールセンサー ～水素ガスセンサーを例として～

松井研究室(RA)

鎌田 雅博

この講演録は、鎌田氏が2023年10月30日にハイブリッドセミナーで行いました講演の録画をもとに、編集事務局が原稿を作成して掲載するものです。

1 始めに

本日は高感度化また機能化ができる「ナノスケールセンサー」という非常に小さいサイズのセンサーについて、実際に研究されている「水素ガスセンサー」を例にお話しさせていただければと思います。

最初に全体の流れを簡単にお話しします。まずはナノスケールセンサーです。ナノスケールセンサーとは何か、ナノスケールセンサーにはどんな利点があるのかなど一般論的なところから話します。次に実際の研究例として水素ガスセンサーにフォーカスしていきます。水素ガスセンサーが今重要とされる理由、現状使われている水素センサーの種類と課題、そしてその課題を解決するためにナノスケール化という手法を用いた水素ガスセンサーの研究動向についてお話しします。



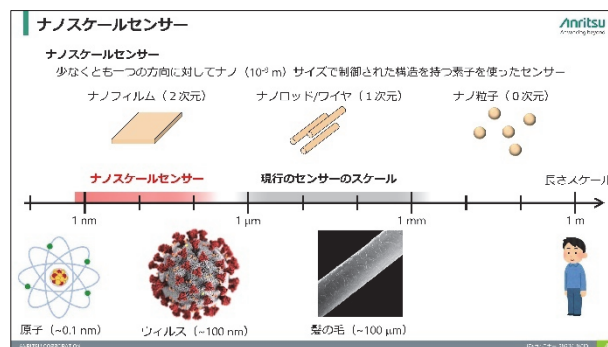
スライド 1

最初に、これからのセンシング技術に何が求められているかをお話しします。現代の社会では、集めた情報を分析・解析することで価値が生み出され、必要なことが決定されています。これからも社会のさまざまな場面においてセンサーで情報を集めてビッグデータ

化し、それを AI が解析して人間に有用な情報を判断して教えてくれる、ということが期待されていると思います。そのような社会を実現するために、情報を集める手段として非常に重要な役割を果たすのが、センシング技術です。

センシング技術には、高感度化や高速化といった性能向上が際限なく求められてくると思います。さらに、社会のさまざまな場面でデータを集めるために、スペースや電源の限られた場所に適した仕様のセンサーも増えてくるでしょう。小型化や低消費電力化もこれまで以上に重要になると予想されます。ナノスケールセンサーは、このような要求を満たす次世代のセンサーの有力候補だと考えています。

2 ナノスケールセンサー

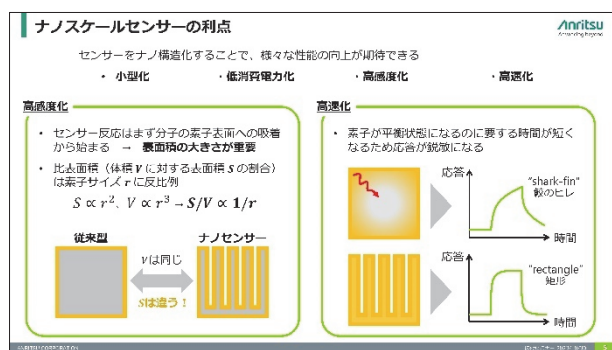


スライド 2

ナノスケールセンサーの定義ですが、ここでは「少なくとも一つの方向に対してナノ(10^{-9} m)スケール、あるいはこれに迫るような非常に小さいサイズの素子を使ったセンサー」とします。たとえば、一つの方向に対してナノサイズであればナノフィルム(2次元)の構造、あるいは二つの方向に対してナノサイズであればナノロッドやナノワ

イヤなどの 1 次元構造ができます。さらに、3 次元すべての方向に対してナノサイズであれば、ナノ粒子あるいはゼロ次元の構造を持った素子のセンサーになります。

ナノスケールのサイズ感をイメージしやすいよう、簡単な比較を下図に示します。たとえば、現行のセンサーは 1 mm～1 μm ぐらいのサイズ感です。髪の毛の太さが大体 100 μm(0.1 mm)ですので、少し太めの髪の毛程度です。ナノスケールセンサーは、1 μm よりもさらに下のサイズになります。たとえば、ウィルスの大きさが大体 100 nm ぐらいですので、それと同じかあるいは小さいサイズで制御された構造を作っていくことになります。さらに 1 nm を下回ると、たとえば、原子 10 個とか数 10 個といったサイズ感の構造で作っていくセンサーということになります。

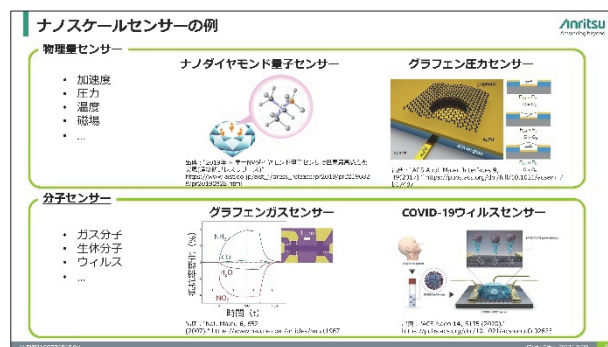


スライド 3

次にナノセンサーの利点について簡単にご紹介します。「小型化」「低消費電力化」「高感度化」「高速化」の 4 つが挙げられます。「小型化」と「低消費電力化」については、ナノサイズ化したら当然そうなるだろうと想像に難くないと思いますので、「高感度化」や「高速化」について説明します。

まず「高感度化」について説明します。センサーはまず表面にターゲット分子が吸着し、そこから反応が始まりますので、表面積の広さが重要になります。この素子のサイズを r とすると、表面積は r^2 に比例し、体積は r^3 に比例しますので、比表面積 (体積に対する表面積の割合) は素子サイズの大きさに反比例することになります。つまり、素子サイズを小さくすればするほど表面積の比が増えていきます。模式図で表すと、従来型のセンサーが四角形だとして、反応に寄与する表面はオレンジ色の部分です。これにナノサイズで構造化した小さい溝を加えると、全体としての素子の大きさ、体積としては大きく変わらないのに、反応に寄与する表面積が倍あるいはそれ以上増えていくということがお分かりいただけると思います。このようにして、ナノスケール化することで高感度化できると考えられます。

次に「高速化」について説明します。素子表面で起きた反応による変化は、内側にまで伝わって最終的に平衡状態になります。大きいセンサーの場合、平衡になるのに時間が掛かるため変化を感じしてからシグナルがゆっくり上がっていて、なかなか一定値に落ち着きません。また下がるときも同様で、shark-fin 型 (鯊のヒレのような形) の応答になりがちです。センサーを小さい構造にすることによって、平衡状態になるまでの時間が短くなります。右下に示したような rectangle 型 (矩形) の応答となり、より変化に鋭敏に反応してシグナルがすぐに一定値に落ち着いて応答が読めますので、高速なセンサーができると期待されています。



スライド 4

ナノスケールセンサーの具体例として、物理量センサーと分子センサーの二つに大きく分けて紹介します。物理量センサーは、加速度、圧力、温度、磁場などの物理量を測定するセンサーです。たとえば上段左は、2022 年に慶應義塾大学の早瀬先生に講演いただいたダイヤモンド NV センターを利用した量子センサーです。ナノサイズ化することで空間分解能を持たせるなど、高機能化するための研究をされているそうです。

上段右に示すのがグラフェンの圧力センサーです。グラフェンで穴を覆ってコンデンサのような構造を作ると、圧力の変化に応じてグラフェンがへこんだり膨らんだりして、その距離の変化をキャパシタンスの変化として検出できます。

下段は分子センサーで、ガス分子や生体分子、あるいはウィルスなどを検出するセンサーです。下段左はグラフェンのガスセンサーです。顕微鏡画像に示したグラフェン素子をさまざまなガスに晒すと、ガス種に応じて抵抗率が変化します。基礎研究レベルでは、このグラフェンガスセンサーで NO_2 分子 1 個の吸着を検出できるほど、非常に感度が高いという報告もあります。

下段右側は最近の話題になります。新型コロナウイルスのセンサーです。グラフェン単体ではウィルスと反応しませんが、グラフェン表面に抗体を修飾することで、そこにコロナウィルスが結合したと

きに抵抗の変化として検出できます。

このようにさまざまな用途に利用できる、物理量や分子を検出するナノスケールセンサーが研究されています。ここまでナノスケールセンサーの一般的な説明をしてきましたが、以降は特に水素ガスセンサーに注目してご紹介したいと思います。

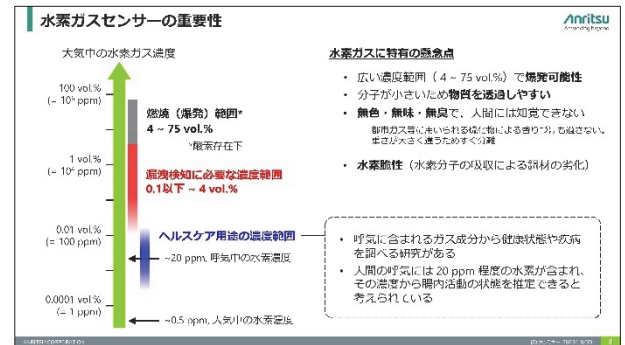


スライド 5

水素は燃焼時に二酸化炭素を排出しないクリーンな次世代燃料として注目されていることは、ご存知の方も多くいらっしゃると思います。水素センサー市場は、2050 年までに毎年 2.5 兆ドルの収益を世界全体で生み出すとする予測もあります。日本国内でも GX(グリーン・トランスファー、グリーンエネルギーを軸とする社会構造への変革)への関連投資について、今後十年間で 150 兆円を目標とする経済産業省の戦略も公にされています。水素の利用は、燃料電池車(FCV)やエネファーム(水素を使った家庭用発電機)など、一般家庭にも広がりがつつあり、すでに実感されている方もいらっしゃるかと思います。

一方で水素ガスは、燃料として使えることから分かるように、可燃性ガスですので安全性の観点から課題があります。具体的には爆発の危険性があり、実際に水素の爆発事故というのは過去に何件もありました。古くは1937年の飛行船ヒンデンブルク号の爆発事故があります。現在の飛行船は浮揚気体としてヘリウムを使っていますが、当時は水素でした。飛行船の着陸直前に尾翼付近で水素ガスに着火・炎上し、たった 30 秒程度で全焼してしまい、多くの犠牲者を出しました。近年では、たとえばノルウェーで無人の FCV 用の水素ステーションで水素タンクが爆破するという事故が発生しました。直接の被害者、怪我人などはいなかったそうですが、事故の影響でトヨタの FCV 販売が一時的に停止する事態に陥りました。

3 水素ガスセンサーの重要性

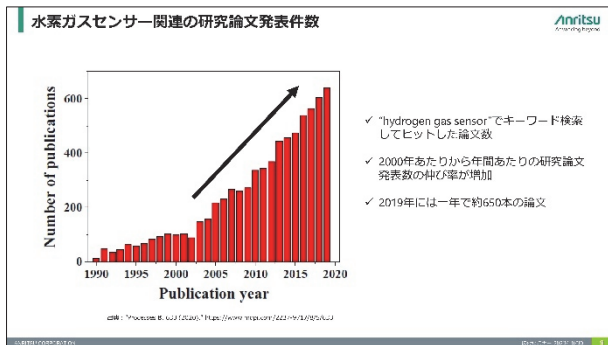


スライド 6

水素には一般的な可燃ガスとしての注意だけでなく、水素特有の問題があります。一つは広い濃度範囲で爆発することです。左図で示した濃度は対数で表していますので燃焼(爆発)範囲が狭く見えるかも知れませんが、4~75 vol.%という広い濃度範囲で爆発していることが知られています。また、水素は分子が非常に小さいので、物質を透過しやすく、無色・無味・無臭なので人間が知覚できません。都市ガスなどでは硫化物を添加することで匂いが分かるようにしていますが、水素は分子が非常に軽くすぐに添加物と分離してしまうため、そうした処方もあり適しません。水素は非常に爆発が起きやすく、透過しやすく、人が感知できないガスですので、その漏洩を検知するセンサーが非常に重要であることがお分かりいただけるかと思います。

加えて水素脆性と呼ばれる性質があります。水素分子は小さいため鋼材や材料の結晶構造の中に染み込み、徐々にその構造を劣化させて亀裂が入ったり、ボンベが破損したりすることも起こり得ます。このような観点からも水素の漏洩検知は非常に重要で、濃度範囲で言えば、赤色で示した爆発限界の 4 vol.%から十分に低い濃度まで測る必要があります。

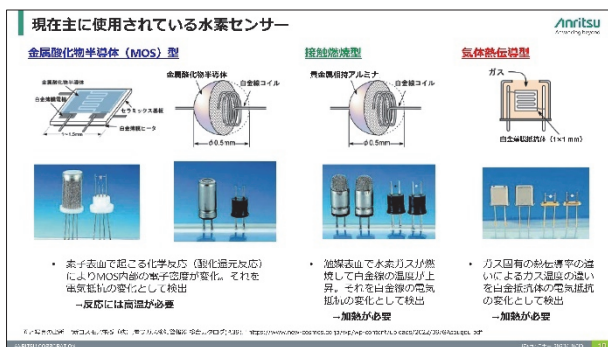
ここでは安全性の観点から話をしましたが、ppm レベルの低濃度に目を向けてみると、ヘルスケア用途への応用可能性も考えられます。呼気に含まれるガス成分から、健康状態や疾病の早期発見をする研究があるそうです。人間の呼気には 20 ppm 程度の微量の水素が含まれていて、これは腸内細菌の活動から生まれることから、呼気で腸内の活動状態が推定できる可能性があるそうです。このように安全管理以外の分野でも水素ガスセンサーが活用できる可能性があります。



スライド 7

水素が注目されるにしたがって水素ガスセンサー研究も非常に盛んになっています。このグラフは“hydrogen gas sensor”というキーワードで検索してヒットした論文数の、年間の推移を示したものです。2020 年の文献から引用した図になりますが、2000 年を過ぎたあたりから急激に研究論文の数も伸びてきて、たとえば、2019 年時点では年間約 650 本、1 日 2 本ぐらいのペースで水素ガスセンサーに関する研究論文が出ています。非常に注目されている分野であることがお分かりいただけると思います。

4 従来の水素ガスセンサー



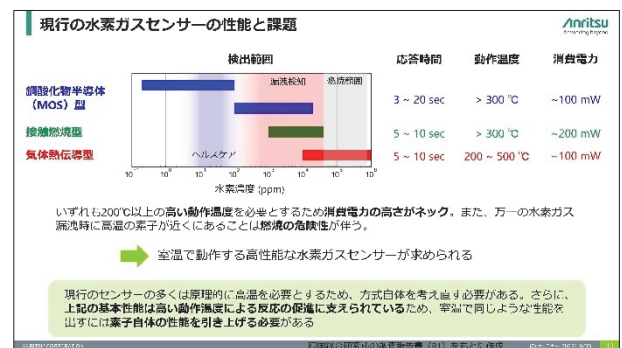
スライド 8

次に、実際に使われているセンサーをご紹介します。いろいろな方式がありますが、主に使われているのは、金属酸化物半導体 (Metal Oxide Semiconductor: MOS) 型、接触燃焼型、気体熱伝導型の 3 種類です。

左側 2 つは MOS 型です。MOS 素子の表面に水素がくると、そこで酸化還元反応が起きて素子内部の電子密度が変化します。それを電気抵抗の変化として検出する仕組みです。一番左の図のパターンで見ると、電極の上に MOS 薄膜を作製して MOS の抵抗の変化を直接見えています。左から 2 番目の図は、白金線コイルに MOS を焼結させ、その白金線コイルの抵抗を通して変化を見るセンサーです。いずれの場合も、酸化還元反応を起こすために、ヒーターで温度を上げる必要があります。

左から 3 番目は接触燃焼型です。見た目は MOS 型と同じですが、白金線コイルの外側に貴金属触媒を混合したアルミナを焼結しています。水素がくると、触媒反応により水素ガスが燃焼します。燃焼によって温度が上がると、その温度変化を白金線コイルの抵抗の変化として検出する仕組みです。こちらも触媒反応を起こすためには加熱する必要があります。

最後に気体熱伝導型です。白金の抵抗体に電流を流して温度を上げると、周囲のガスの熱伝導に応じて冷め方 (温度) が変わります。水素は特に熱伝導が高い気体ですので、熱伝導の差を利用して、抵抗体の温度変化を電気抵抗の差として検出する仕組みになっています。こちらもセンサーとして使うには加熱が必要であるという点は共通しています。



スライド 9

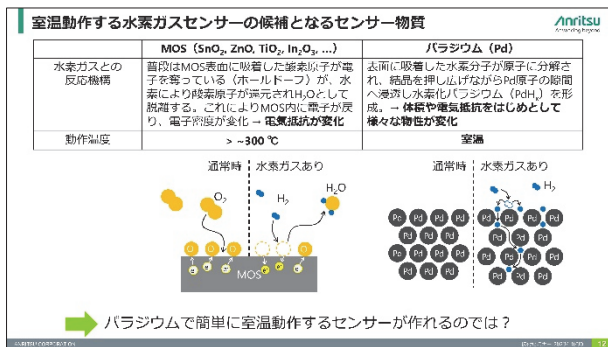
3 種類のセンサーの性能について、簡単に表にまとめました。検出できる水素の濃度範囲は、MOS 型は種類によりますが、基本的には低濃度が得意であると言えます。接触燃焼型は 0.1 vol.% あるいは 1000 ppm 程度から爆発下限の 4 vol.% まで測定できます。気体熱伝導型は燃焼範囲より上の濃度を得意とし、低濃度の漏洩検知というよりは水素の貯蔵施設などに設置し、濃度が 75 vol.% を下回らないかをモニタする用途で使われています。

これらのセンサーの応答時間は 10 秒前後です。動作温度については、先ほどもお話ししましたが、現行のセンサーはいずれも高い温度 (200~300℃) が必要です。そのため、消費電力は 0.1 W のオーダーで、なかなかそれよりも下げられないことがネックになっています。また、万が一水素ガスが漏洩して高温で動作するセンサーの近くに来てしまった場合、高温の素子が発火のトリガーになる危険性も伴います。したがって室温で動作する高性能の水素ガスセンサーが求められると言えます。

ただ、現行のセンサーの多くは原理的に高温でないと動作しないため、方式自体を考え直す必要があるという点には注意が必要です。また上に示した基本性能は、すべて高い動作温度によって

支えられている面があります。たとえば、反応速度は温度に対して非常に敏感に変化します。室温で同じような応答時間を出そうとすると、素子自体の性能を引き上げる必要があります。

5 ナノ構造を用いた水素ガスセンサー



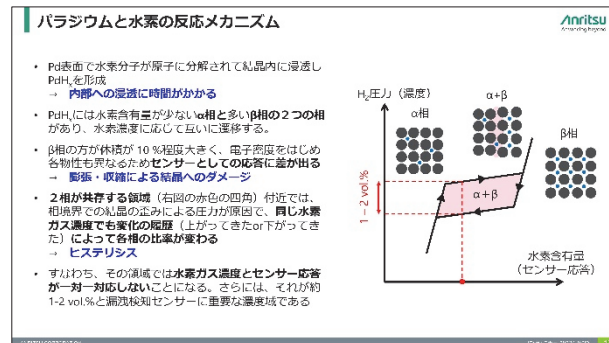
スライド 10

では、室温で水素と反応する物質があるのかということになります。が、実はあります。それが右に示したパラジウム(Pd)です。反応の仕組みについて、左に示した現行の水素ガスセンサーに使われているMOSと比較してお話しします。

左下の図に示すように、MOSの場合、通常時は大気中の酸素(O₂)がMOS内部の電子を奪って(ホールドープ)O⁻の状態でもS表面に吸着しています。そこに水素がくると、水素とO⁻が反応してH₂Oとして脱離します。すると酸素が奪っていた電子がMOSに返されて内部の電子密度が変わり、電気抵抗が変化します。これがMOSと水素の反応メカニズムです。ただし、繰り返しになりますが、これは300°C以上の高温環境がないと殆ど起こらない反応です。

Pdの場合は反応機構が異なります。右下の図に示すように通常時は特に何もありませんが、水素分子(H₂)がPdの表面に吸着すると触媒反応によって水素分子(H₂)が水素原子(H)に分かれます。すると分離した水素原子(H)はPdの結晶の隙間を通して中に入っていく、同時に結晶を押し広げながら水素化パラジウム(PdH_x:Xは水素の含有量。周囲のガス濃度によって変化)を形成することが知られています。このときに体積や電気抵抗をはじめとしてさまざまな物性が変化します。

ここまでの話を聞くと、「なら、そのPdを使って室温動作のセンサーを作れば良いのでは？」と思われるかもしれませんが、そう単純な話でもありません。実はPdにはセンサーとして使うには不都合な面があるのです。そのことについて次ページでお話ししますが、そのためにはもう少し反応のメカニズムを細かく見る必要があります。



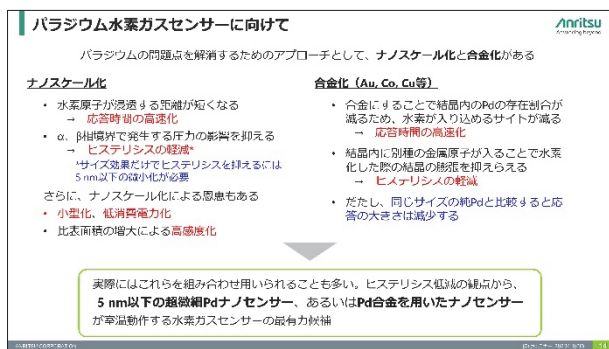
スライド 11

Pd表面で水素分子が水素原子に分解されて結晶内に浸透することは、先ほどお話ししたとおりです。ただ、原子が内部に浸透するにはある程度時間が必要になります。センサーとしては応答速度に影響します。

また、水素化パラジウムには、水素含有量が少ないα相と多いβ相の二つの相があります。右側の図で模式化しています。α相には水素原子がまばらに入っていて、β相では入れる隙間には全部原子が詰まっています。この二つの相が水素ガス濃度に応じて互いに行き来することが知られています。β相の方が水素の含有量が多い分、10%程度体積が大きくなり、体積だけでなく電子密度を始めさまざまな物性も異なるため、センサーとしての応答にも差が出ます。応答に差が出ること自体は良いのですが、体積が大きく変わるため膨張・収縮によりクラックなど結晶への長期的なダメージを与えることが懸念されます。

もう一つの懸念点はヒステリシスと呼ばれる現象です。グラフは横軸が水素化パラジウムの水素含有量で、縦軸が周囲の水素ガス圧力(濃度)を示しています。図の中央の淡い赤で示した領域ではα相とβ相が共存する状態ができ、その界面では結晶に歪みが生じ、そこに圧力がかかります。そのため周囲の水素ガスの圧力(濃度)が同じであっても、それまでの変化の履歴、濃度が上がってきたのか、下がってきたのかによって、各相の比率が変わります。これがヒステリシスです。図で説明しますと、まずこの地点(グラフの左下角)から圧力を上げていくと、この角の点(四角形の左上角)からαとβの共存が始まり、段々βの比率が増えていって、ここ(四角形の右上角)で全部βに置き換わります。逆に今度は圧力を下げていくと、ここ(四角形の右上角)を過ぎてまだβのままで、ここ(四角形の右下角)で初めてαとの共存が始まって、ここ(四角形の左下角)で全部αになります。行きと帰りでは挙動が変わります。この反応をセンサーとして用いる場合、X軸上の赤い点の数値で応答が出たので濃度を見ようとしても、この共存領域に入っているため、濃度がその

範囲のどこを示しているかが分からないという事態が起きるわけですね。センサー応答と濃度が一対一対応しない圧力域(濃度域)が生まれるのは、センサーとしては非常に困る問題です。さらにヒステリシスが発生する濃度域は、グラフの縦軸に示した通り約 1-2 vol.% と、水素の爆発限界(4 vol.%)に近い領域であることも問題です。漏洩検知センサーにとって重要な濃度域でヒステリシスが起きてしまうことが、Pd の無視できない欠点です。



スライド 12

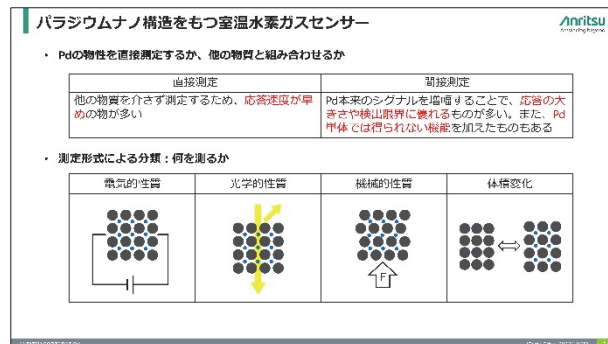
これらの欠点を解決する方法の一つが、セミナーのタイトルにあるとおりナノスケール化することですが、それにプラスして Pd を合金化するという方法もあります。

まず(スライド)左側でナノスケール化についてお話しします。Pd の結晶が小さくなるため水素原子が浸透する距離が短くなり、応答時間の高速化につながります。また、 α , β 共存域で発生する二つの相の境界における圧力の影響を抑えることができ、ヒステリシスを軽減する効果もあります。ただし、ナノスケール化だけでヒステリシスを抑えるには、5 nm 以下と非常に小さいサイズにする必要があります。加えて、ナノスケール化の一般的な恩恵である小型化、低消費電力化、比表面積の増大による高感度化にもつながります。

右側は、合金化の話です。金、コバルト、銅などと Pd を合金にすると結晶中の Pd の存在割合が減るため、水素が入り込める隙間が減ります。このため応答時間が早くなります。隙間が水素原子で埋まるまでの時間が減るため高速化することです。また、結晶中に別種の金属原子が入ると、水素化した際に別の金属の部分は結合距離が変わらないので、水素が入っても結晶の膨張が抑えられてヒステリシスを軽減する効果も得られます。ただ、当然ですが、同じサイズの純粋な Pd と比較すると取り込める水素の量は減少します。センサーとしての応答の大きさが減ることに相当し、トレードオフになります。

Pd の欠点を解消する二つの方法をご紹介しましたが、実際にはこれらを組み合わせた例は珍しくありません。むしろ一般的で、ヒス

テリシスを抑えるという観点で考えると、5 nm 以下の超微細構造のナノスケールセンサー、あるいはそれ以上のサイズでも Pd 合金を用いたナノスケールセンサーが、室温動作する水素ガスセンサーの有力候補であると考えられます。

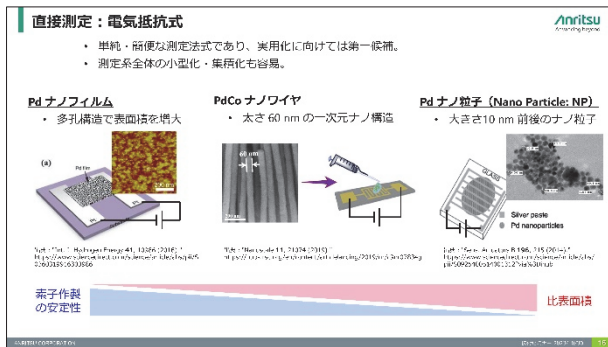


スライド 13

ここからは Pd を使った水素ガスセンサーについて、具体的な研究をご紹介します。ただ、本当に非常に多くの種類、アイデア、方式がありますので、それらを簡単に整理しておきます。

大きく分類して、Pd の物性を直接測るのか、あるいは他の物質を組み合わせるかで分けてみます。Pd の物性を直接測定する場合は、他の物質を介さずに測定するために、応答速度が早いものが多いという特徴があります。一方、他の物質を組み合わせ、その物質の物性を利用して測定するというアイデアもあります。こちらの場合は、Pd 本来のシグナルを増幅し、応答の大きさや検出限界などの性能を高めたものが多いです。また、Pd 単体では得られない機能を追加したセンサーもあります。

もう一つの大きな分類は、測定方式です。Pd は先ほどお話ししたように、体積や電気抵抗をはじめさまざまな物性が変化するので、色々なアプローチが存在します。一番シンプルなのは電気的性質で、回路をつないで電気抵抗を測ります。他には Pd に光を入射して、透過・反射・吸収などの光学的性質の変化を見るという手法もあります。あるいは物理的な力を加えたときにどのように伝わっていくか、たとえば弾性率のような物性の変化を利用して機械的性質を測定する方法もあります。体積変化を利用することもできます。水素との反応に伴う体積の膨張や収縮は欠点でもあったとお話ししましたが、逆にそれを積極的に使って測定するアイデアもあります。



スライド 14

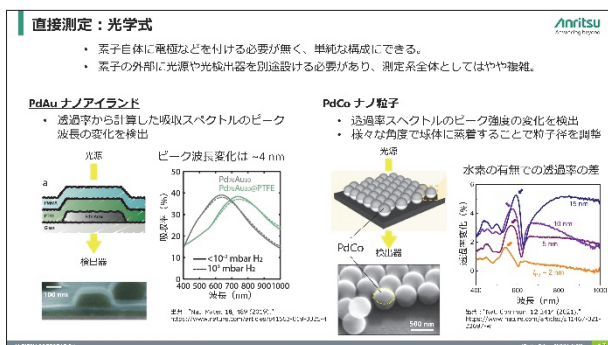
まず直接測定の電気抵抗式について紹介します。単純で簡便な測定方式のため最も広く研究されており、実用化に向けた第 1 候補ではないかと考えています。測定系全体の小型化・集積化もしやすい方式です。

一番左は Pd のナノフィルムで、プラチナの電極の間に Pd フィルムを作り、電気抵抗の変化を検出します。フィルムは多孔質構造で、右上の顕微鏡画像のようにデコボコしています。この多孔質の構造により、表面積を増やして感度を上げる工夫がなされています。

中央の顕微鏡画像は、幅 60 nm の太さのナノワイヤです。これを溶媒に溶かし、互い違いの楕円電極の間に垂らし、電極間をナノワイヤが橋渡ししてナノワイヤの抵抗を測定する仕組みのセンサーです。

さらに Pd ナノ粒子(NP)は、大きさ 10 nm 前後のナノ粒子を互い違いの楕円電極の上に、右上の顕微鏡画像のように散りばめて抵抗を見るセンサーです。

これらを比較すると、比表面積を増やすという観点からは、全方向に対してナノサイズ化している Pd NP が一番大きいと言えます。その一方で、個々の粒子同士がつながって安定して電導のパスをつないでくれるかは懸念があります。素子作製や測定の安定性で言うと、フィルムのような構造に分があります。このように、形状により一長一短があります。



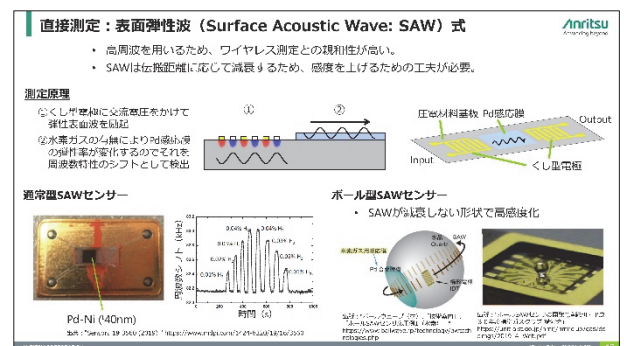
スライド 15

続いて、直接測定の光学的な性質を使った測定です。この形式

は、素子自体に電極をつける必要がなく、外から光を当てればいいのか、素子の構成が非常に単純にできる利点があります。一方で素子の外側に光源や光の検出器をつける必要があるため、測定系全体としては少し複雑な構造にはなります。

左に示した PdAu のナノアイランドは、模式図の灰色の部分が PdAu という合金でできていて、上からコーティングしています。その下の画像が顕微鏡画像で、100 nm ぐらいのサイズです。ここに光を通して、透過光から計算した吸収スペクトルのピーク波長の変化をシグナルとして検出していきます。そのグラフがこちらです。吸収スペクトルの山があります。グラフの色の違いはコーティングの有無による違いです。実線と破線が、水素がある場合とない場合の違いです。このグラフではあまりはっきりしませんが、最大 4 nm 程ピーク波長が変化し、そのシフトを測定することで水素を検出します。

右は PdCo (パラジウム・コバルト) NP の光学式のセンサーです。こちらは球状の物質に PdCo NP を蒸着します。PdCo NP をつける角度を変えることによって、粒子のサイズを調整できることが特徴です。光源から光を照射して透過光を検出すると、水素がある場合とない場合の透過率の変化から水素の量を求めることができます。右側のグラフで示したのが、水素がある場合とない場合の透過率の変化です。色の違いは粒子径の違いですが、どの粒径であっても 500~600 nm ぐらいの間にピークが出ていることがお分かりいただけると思います。このピークの高さから水素ガス濃度を決定します。

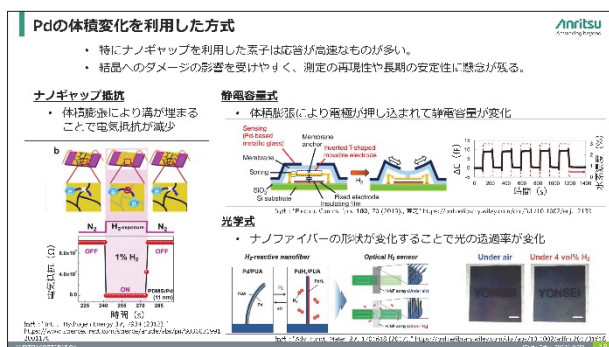


スライド 16

次は機械的性質を使った測定です。表面弾性波(Surface Acoustic Wave: SAW)と呼ばれる物理現象を用いた測定法です。高周波を用いて測るため、ワイヤレス測定との親和性が高い特徴がありますが、一方で伝搬距離に応じて表面波が減衰してしまうのが弱点で、感度を上げるための工夫が必要です。SAW は携帯電話のフィルターなどに使われているのでご存知の方もいらっしゃると思いますが、簡単に原理についてお話しします。

系としては、中段右の図に示すように、圧電素子(ピエゾ素子)でできた基板の上に互い違いの櫛型電極を2セット作り、その間にパラジウムが入った感応膜があるという形になります。この互い違いの櫛型電極に交流電圧をかけると周期的な電圧勾配ができ、その下のピエゾ素子も交互に膨張・収縮することで、表面波が励起されます。この表面波が、Pdの感応膜を通して反対側の電極で検出されるという仕組みです。パラジウムの感応膜を通るときに水素の有無によって弾性率が変化するため伝搬速度が変わって、それが周波数特性の変化として検出されます。下段左は通常型 SAW センサーと書いてありますが、画像中央の白い部分に回路があり、黒い部分が PdNi の感応膜です。その右側のグラフが周波数測定の測定結果です。水素の濃度に応じた周波数のシフトという形で、シグナルが見えています。

右側はボール型の SAW センサーです。球形の素子に表面波を励起し、大円を何度も周回させることで減衰をなくして感度を上げる工夫がなされています。



スライド 17

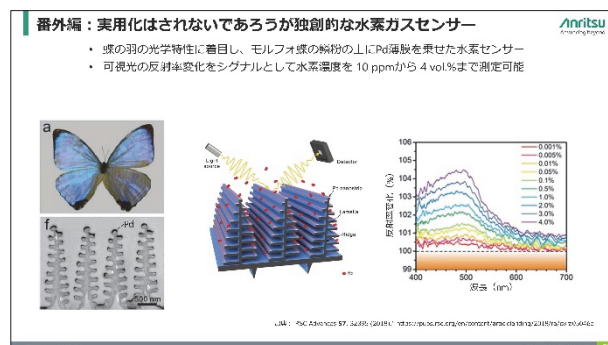
Pd の体積変化を利用した方式です。特徴は、特にナノギャップ抵抗を利用した素子は、応答の速いものが多いことです。一方、体積変化を利用した方式は結晶へのダメージの影響を受けやすく、測定の再現性や長期の安定性に関しては少し疑問が残ります。

測定形式はさまざまで、一番左がナノギャップ抵抗式です。Pdのフィルムの表面にナノサイズの溝を入れると、溝には電気が流れないので普段は絶縁性ですが、水素があると Pd が膨張することによって溝が埋まり電気が流れるようになります。下のグラフで示すように、水素を導入することによってスイッチング素子のように電気抵抗が大きく下がります。水素を抜くと、再び溝が出来て絶縁状態に戻ります。

右上段は静電容量式です。コンデンサの上側の電極上にスイッチのような構造を作り、表面に Pd 合金の膜を作製します。水素があると、Pd が膨張することによって、スイッチが下に押し込まれてコ

ンデンサの電極間の距離が短くなり、それをキャパシタンスの差として検出します。

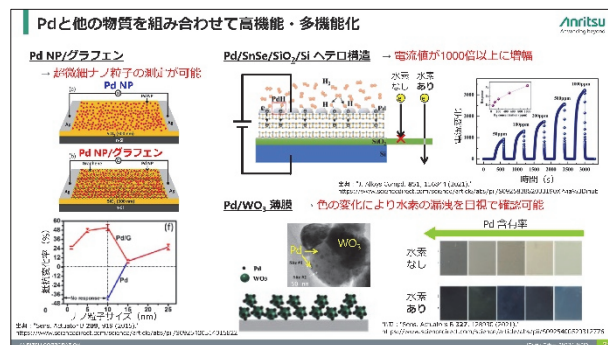
右下段は光学式のセンサーです。PUA という樹脂の片側だけに Pd を蒸着させた素子を作ります。水素の有無によってパラジウムが膨張収縮し、PUA が寝たり起きたりします。それを光の透過率として検出するセンサーです。右下の図に示すように、水素が無いときには裏の文字があまり見えず、水素が入ると PUA が立ち上がって光が透過するようになり、文字が読めるようになります。



スライド 18

ここまで紹介してきたように、Pd の水素ガスセンサーには本当にいろいろな方式があり、中には実用化はされないだろうが独創的で面白い研究もありますので、番外編として一つ紹介させていただきます。

光を当てると綺麗な色になる蝶の羽の光学特性に着目した、光学式の水素センサーを作る研究があります。左上に示したのはモルフォ蝶という蝶で、その羽の鱗粉の上に Pd 薄膜を乗せた水素センサーです。左下はモルフォ蝶の鱗粉の顕微鏡写真で、複雑な構造をしています。その上の黒く見える部分が Pd です。中央図のようにこのセンサーに光を当てて反射率を測定し、その変化から水素を検出します右のグラフが測定結果で、0.001 vol.%(10 ppm)に至る低濃度まで検出できています。このセンサーが量産化されることはないと思いますが、このような研究がセンサー設計のヒントにはなるかもしれません。



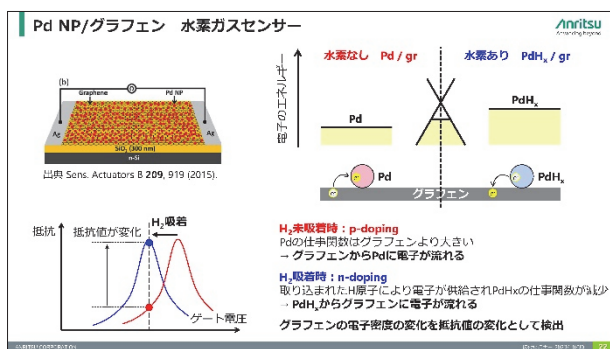
スライド 19

ここからは、Pd を他の物質を組み合わせることで高機能・多機能化するアプローチをお話しします。

一番左に示しているのは Pd NP とグラフェンを組み合わせたセンサーです。Pd NP の抵抗測定型センサーを紹介した際に、素子作製の不安定性についてお話ししました。しかし、グラフェンの上に Pd NP を作製し、グラフェンを介して電気を流すことで安定した測定が可能になります。下のグラフはナノ粒子のサイズと抵抗率の変化を示したものです。ナノ粒子だけ(青色線)の場合は 10 nm よりも小さいサイズではセンサー応答が出ませんが、グラフェンを組み合わせる(赤色線)ことで、10 nm より小さくても応答が得られています。

右上段はセレン化スズ(SnSe)、SiO₂、ケイ素(Si)の半導体ヘテロ構造の上に Pd を添加したセンサーです。SiO₂の薄い絶縁体の層があり、普段は回路を作っても SiO₂で電気が止まって流れません。しかし、Pd と水素の反応によりセレン化スズの方に電子が流れ、電子密度が高まると一部の電子が SiO₂を貫いて電気が流れるようになります。このときの電流の変化は、たとえば 1000 ppm の場合は水素が無いときの値の 3000 倍以上に増幅され、大きなシグナルが得られます。

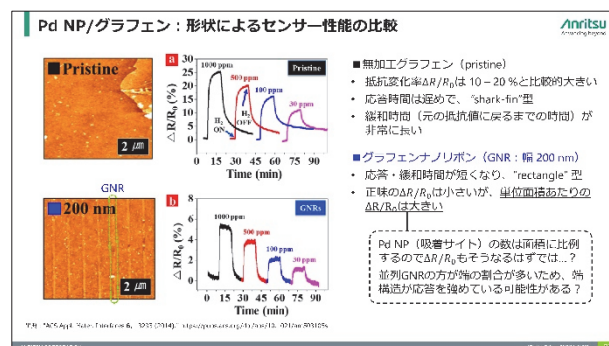
右下段に示しているのは Pd に酸化タングステンを組み合わせたナノ粒子で作製した薄膜です。顕微鏡画像で見ると、大きい丸が酸化タングステンで、そこに付着している小さく薄い丸が Pd です。Pd と水素の反応により電子が移動し、タングステンの方に届くとタングステンのイオンの価数が変わります。すると薄膜の色が薄緑から青に変化します。このセンサーは目視で水素があることが分かります。たとえばこれをテープ状に加工して、必要な場所に貼りつけるなどの利用法が期待できます。



スライド 20

松井研究室ではグラフェンの研究を行っていますので、ここからは特に Pd NP とグラフェンを組み合わせた水素ガスセンサーについて注目したいと思います。反応のメカニズムについて見ていきたいと思います。

左上の図が、全体の構成です。右上の図は Pd やグラフェンの中にある電子のエネルギーを示しています。水素がない場合が点線の左側で、Pd よりグラフェンの方が高いエネルギーまで電子が詰まっています。水が低い位置に流れるように電子も低いエネルギーの場所に行きたがりますので、グラフェンから Pd の方に電子が移動します。一方で水素があると、点線右側に示したように、水素化パラジウム(PdH_x)になることでエネルギーの上下関係が逆転し、PdH_x の方が高いエネルギーを持つことになります。すると電子の流れの向きも逆転して、PdH_x からグラフェンの方に電子が供給されます。このように、水素の有無によって電子の流れる向きが逆になります。この変化が抵抗測定にどう表れるのかを示したのが、左下のグラフです。FET のようにゲート電圧をかけてグラフェンの抵抗を測定すると、山のような形になることが知られています。この山形のゲート依存性は、電子密度に応じて平行移動するため、水素の吸着によりグラフェンに電子が供給されると赤色線の山から青色線の山へ平行移動します。ある固定したゲート電圧で抵抗を測った場合、水素がないときの電気抵抗が赤丸の値であるとする、水素があるときには赤色線の山が移動して青色線の山になるので、電気抵抗が青丸の値に変化します。このように電気抵抗の変化から水素ガスを検出できます。



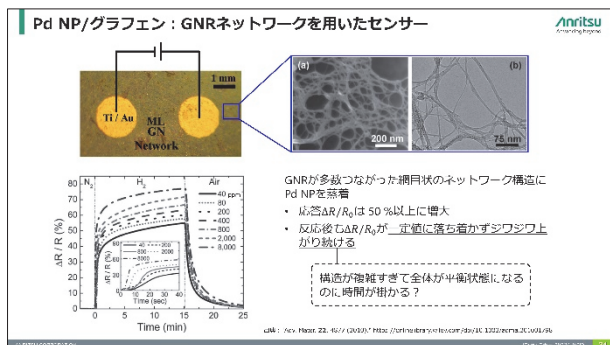
スライド 21

Pd NP とグラフェンを組み合わせたセンサーの性能評価に関する具体的な研究を見ていきます。まずはグラフェンの形状によるセンサー性能の違いを比較した研究です。

上段の Pristine と書かれているのが、特に加工していない無加工グラフェンです。顕微鏡像を見ても何も構造がなく、一面にグラフェンがあります。その表面に Pd NP を蒸着して作製したセンサーの応答を右側のグラフで示しています。抵抗の変化率を見ると、水素ガス濃度を 30 ppm~1000 ppm まで変えたときに、10~25%程度です。一方で抵抗変化の時間依存性に注目するといわゆる shark-fin 型で、だらだらと上がって下がる様子が見て取れます。

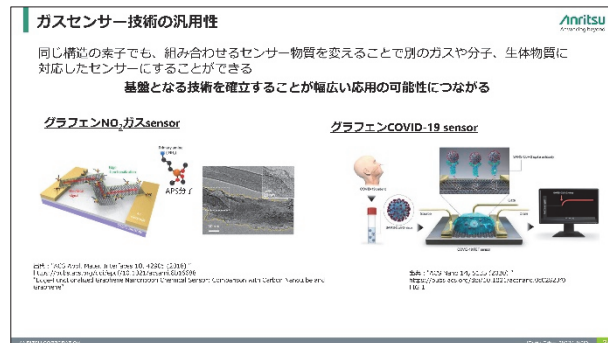
特に、水素がなくなった後に元の値に戻るのに非常に時間が掛かっているのがお分かりいただけると思います。

それに対して、下段で示しているのが幅 200 nm で切ったグラフェンナノリボン(GNR)です。顕微鏡画像で緑の破線で囲った部分が GNR で、それが並列に並んでいます。これに同じように Pd NP を蒸着して作製したセンサーの応答が下のグラフです。一目で分かる違いは、pristine と比較して応答が矩形波型で非常に応答速度が速くなっていることです。次に抵抗の変化率ですが、最大で約 5%と pristine と比べると小さく見えますが、単位面積あたりと比較すると実は GNR の方が大きな変化率を示しています。水素の吸着サイトである Pd NP の数は、基本的にはグラフェン面積に比例するはずなので、単位面積あたりの値が異なるのはちょっと不思議です。PristineとGNRの違いを考えると、GNRは端が占める割合が大きいので、端の構造が応答を強めている可能性はあります。



スライド 22

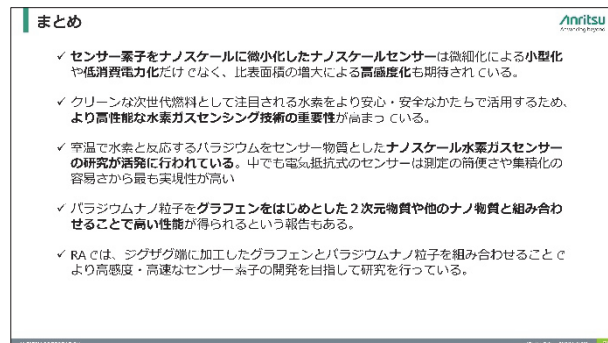
もしもそうであれば、「GNR をたくさんつなげてセンサーを作れば良いのでは」という発想が出てくると思います。実際に多数の GNR をつないだ構造を用いた水素ガスセンサーの研究があります。左上の画像に見える二つの黄色い丸は電極で、その周囲に GNR のネットワークが形成されています。右上の顕微鏡画像が示すように、非常に細い GNR が網目状の 3 次元構造を作っています。ここに Pd NP を蒸着して作製したセンサーの応答が左下のグラフです。抵抗変化率は 40 ppm の水素ガス濃度に対して 50%程度と大きな値を示しています。一方で、応答時間については、15 分経っても一定値に落ち着かず上がり続けています。したがって、どうも単に GNR を沢山つなげれば良いという話でもなさそうです。応答が遅くなる原因としては、構造が複雑すぎて、全体が平衡に至るまでに時間がかかる可能性が考えられます。



スライド 23

グラフェン水素ガスセンサーではセンサー物質として Pd を使用していますが、グラフェンと別の物質とを組み合わせることによって、別のガスやウィルスと反応するセンサーを作ることができます。つまり、我々であればグラフェンのような、センサーの下地になる、基盤となる技術をしっかり確立すれば、運用する物質を変えることで水素センサーだけではなく幅広い応用の可能性につなげられることを最後にお話しておきたいと思います。

例を二つ示しました。左は、グラフェンの端に APS という分子をつけたもので、二酸化窒素(NO₂)に特化したガスセンサーが作れると報告されています。右は最初の方でも少しご紹介しましたが、グラフェンの表面にウィルスの抗体をつけたセンサーです。新型コロナウイルスなど特定のウィルスを検出するセンサーを作ることできるということです。



スライド 24

まとめになります。センサー素子をナノスケールに微小化したナノスケールセンサーは、これから要求される小型化や低消費電力化、あるいは高感度化などのさまざまな面で、より高性能になることが期待できます。

本セミナーでは期待される応用先の中でも、特にクリーンな次世代燃料として注目されている水素についてご紹介しました。

室温で水素と反応する Pd をセンサー物質としたナノスケール水素ガスセンサーの研究が、活発に行われています。中でも電気抵抗式のセンサーは測定が簡便であったり、集積が容易であったりす

るため、最も実現性が高いと考えております。

さらに Pd のナノ構造をグラフェンや他の物質と組み合わせることによって、高い性能を実現したり、別の機能を加えたりするという報告もあります。

我々松井研究室もジグザグ端に加工したグラフェンと Pd NP を組み合わせた水素ガスセンサーの研究を行っています。より高感度、高速なセンサー素子の開発を目指して、これからも研究を進めていきます。

講演者紹介



鎌田 雅博（かまだ まさひろ）

松井研究室(RA)