

# グラファイト状窒化炭素で修飾した水晶振動子の水素ガスセンサ特性

Hydrogen-gas sensor characteristics of quartz crystal microbalance with graphitic carbon nitride modified substrate

○石黒 康志<sup>1</sup>, 西谷 平<sup>1</sup>, Can Li<sup>2</sup>, 平栗 健二<sup>1</sup>

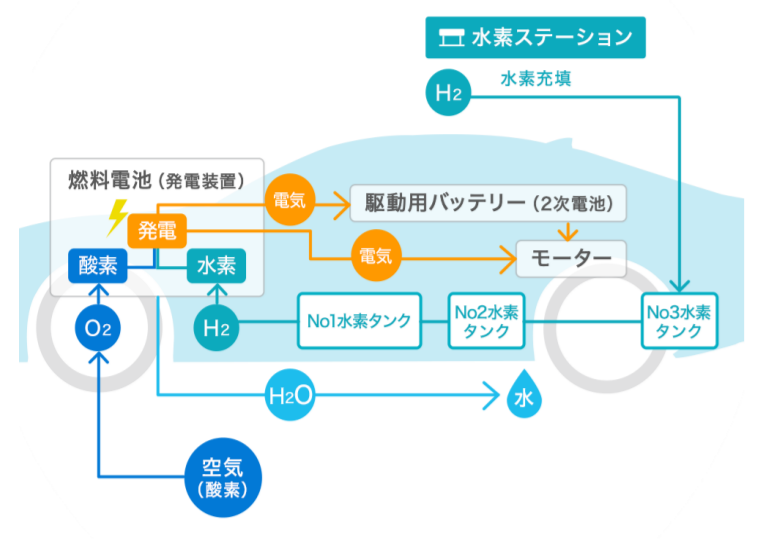
<sup>1</sup> 東京電機大、<sup>2</sup> 中国計量大 Email: ishiguroy@mail.dendai.ac.jp

## 研究背景

### 水素の将来性

近年の脱炭素化の流れにより  
クリーンエネルギー源として  
**水素**が注目

#### 燃料電池自動車



https://toyota.jp/mirai/station/faq/

燃料電池航空機・鉄道、  
水素発電、etc.

### 水素の性質

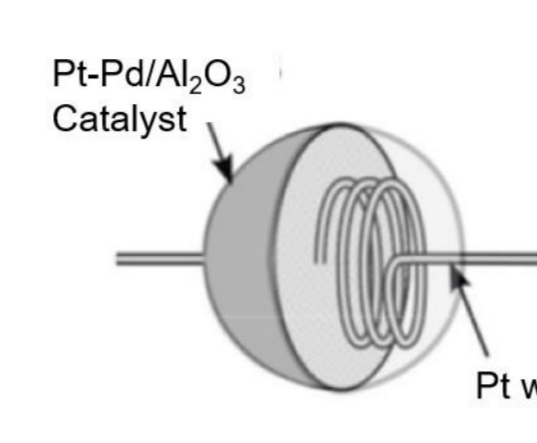
項目	水素	メタン
爆発濃度範囲 (vol%)	4.0 ~ 75.0	5 ~ 15
最小着火エネルギー (mJ)	0.02	0.28
拡散係数 (m <sup>2</sup> /s)	6.1	1.6

漏えいしやすく、燃焼しやすい

安全な水素社会の実現：  
水素漏れを検知する水素ガス  
センサの需要大

### 従来の水素ガスセンサ

#### 接触燃焼式<sup>[1]</sup>



触媒 (PtやPd) に  
水素ガスが吸着・  
反応 (燃焼)

内部のPt線の抵抗値  
上昇、抵抗変化から  
水素ガスを検知

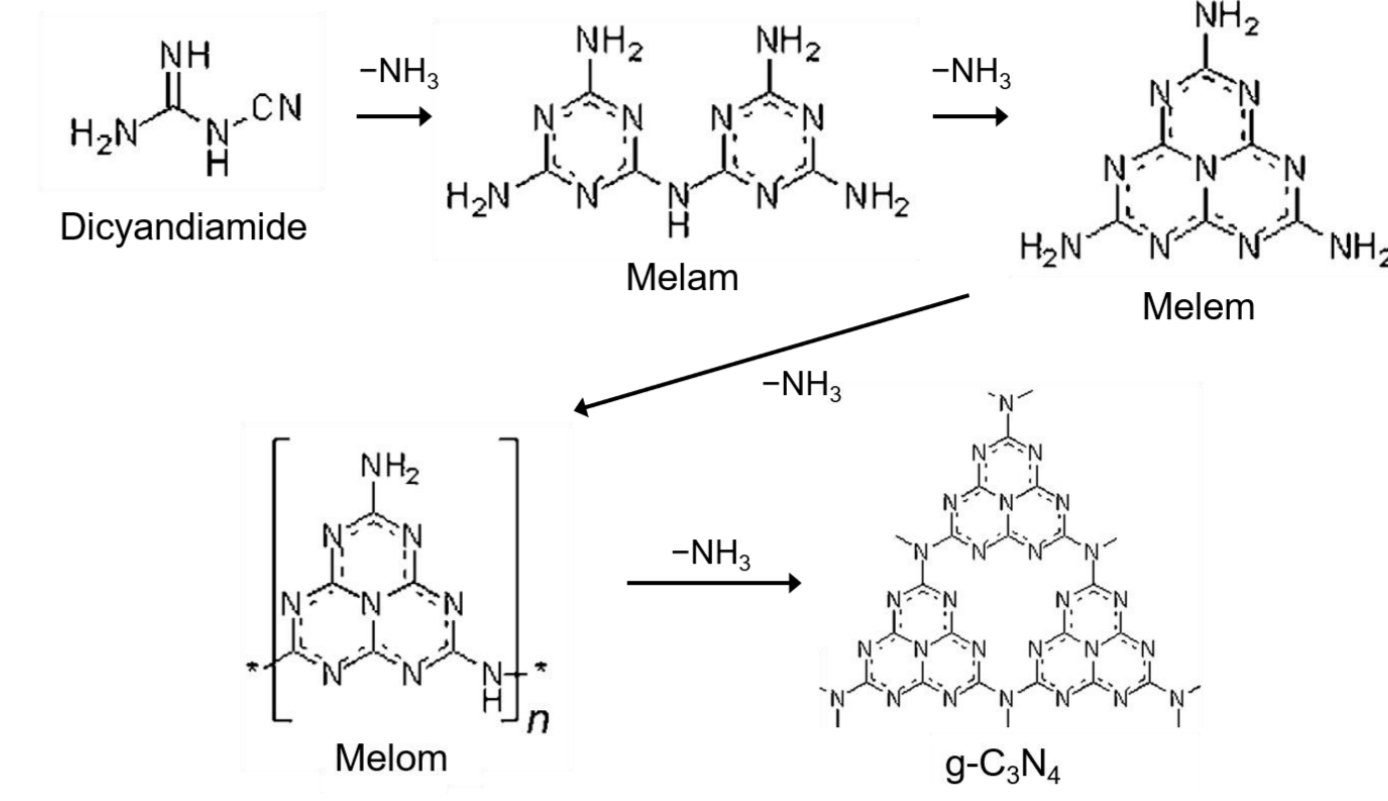
[1] 鈴木 健吾, 日本燃焼学会誌, 61 p30 (2019)

欠点：  
動作に高温が必要、材料に  
高価な貴金属が必要

### 本研究で目指すセンサ：

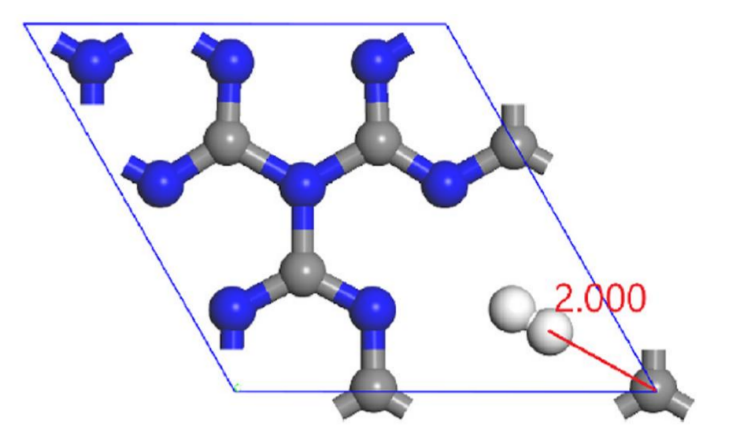
#### 貴金属を用いずに室温動作する水素ガスセンサ

材料：グラファイト状窒化炭素  
(graphitic-carbon nitride: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)



特徴：  
層状構造、*n*型半導体、光触媒特性 etc.

#### 理論計算<sup>[2]</sup>



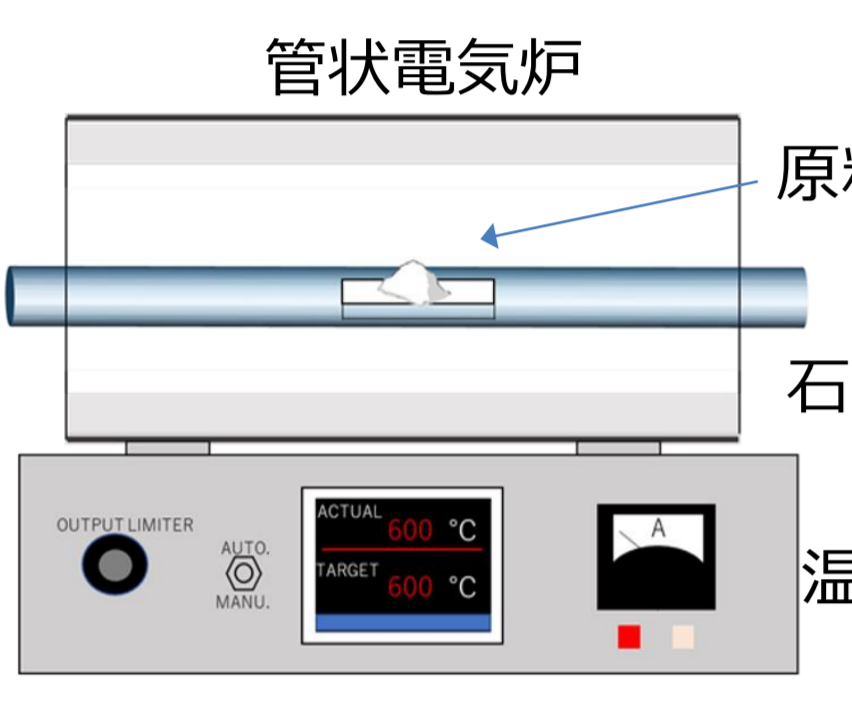
H<sub>2</sub>分子がg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>上に  
弱く (物理) 吸着

吸着エネルギー：  
-0.94 eV

[2] S. Luo et al., Vacuum, 200, 111014 (2022)

## 実験方法

### g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末の合成方法



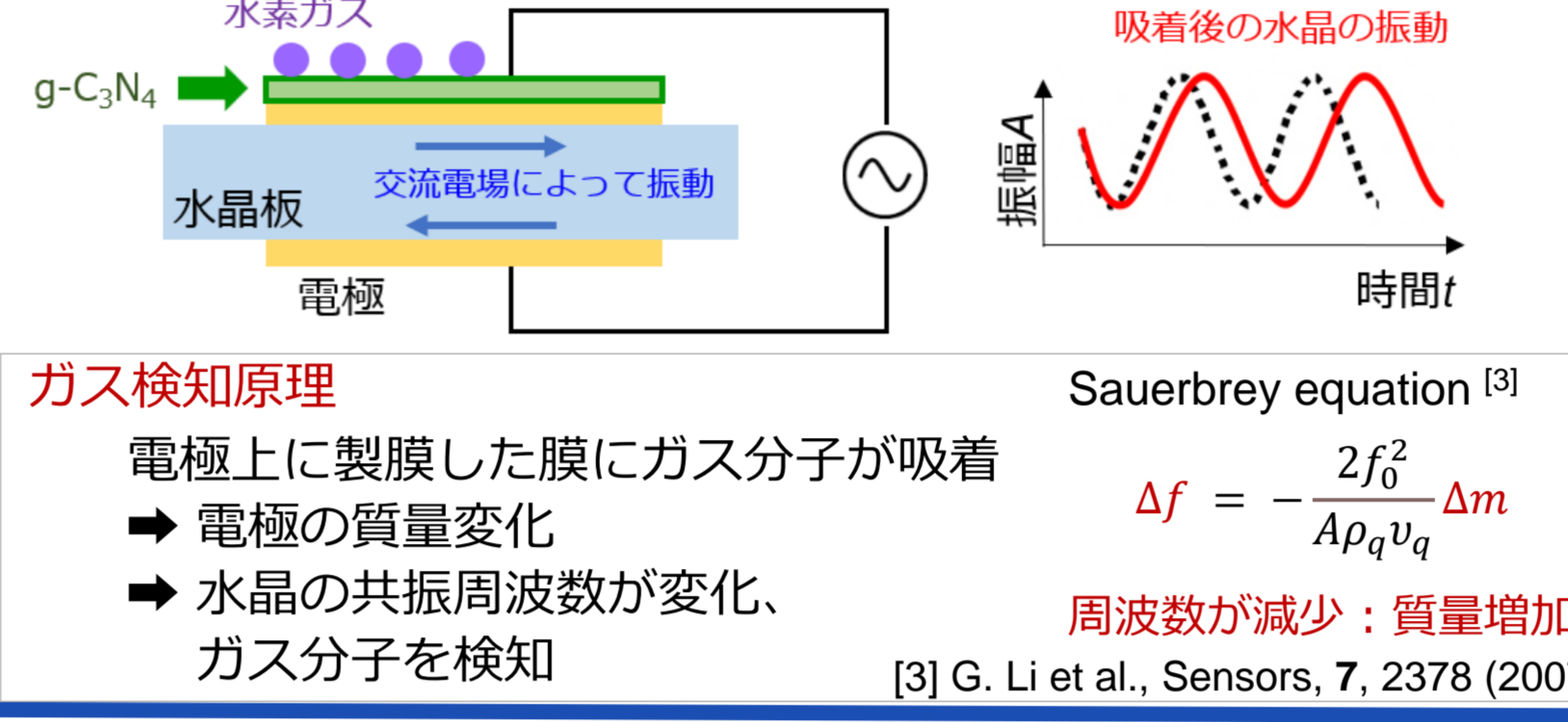
- 原料：ジシアンジアミド (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>)
- 加熱時間：600°C, 3 h
- 昇温速度：4°C/min
- 雰囲気：大気下

合成したg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末の写真

### g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜の製膜方法

- メタノール中にg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を分散 (超音波処理 1 h)
- 洗浄した基板に分散液を滴下
- ホットプレート上で100°C, 15 min加熱
- 真空チャンバー内で60°C, 2h真空乾燥

### センサ構造：水晶振動子マイクロ バランス (QCM)



#### ガス検出原理

- 電極上に製膜した膜にガス分子が吸着
- 電極の質量変化
- 水晶の共振周波数が変化、  
ガス分子を検知

Sauerbrey equation<sup>[3]</sup>

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\rho_q\nu_q} \Delta m$$

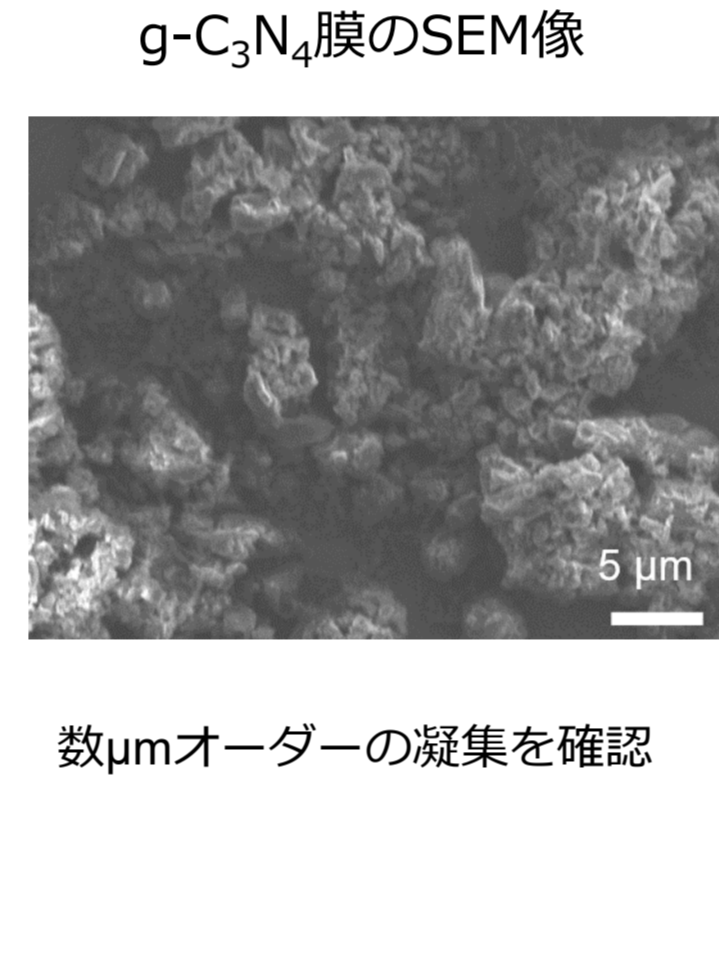
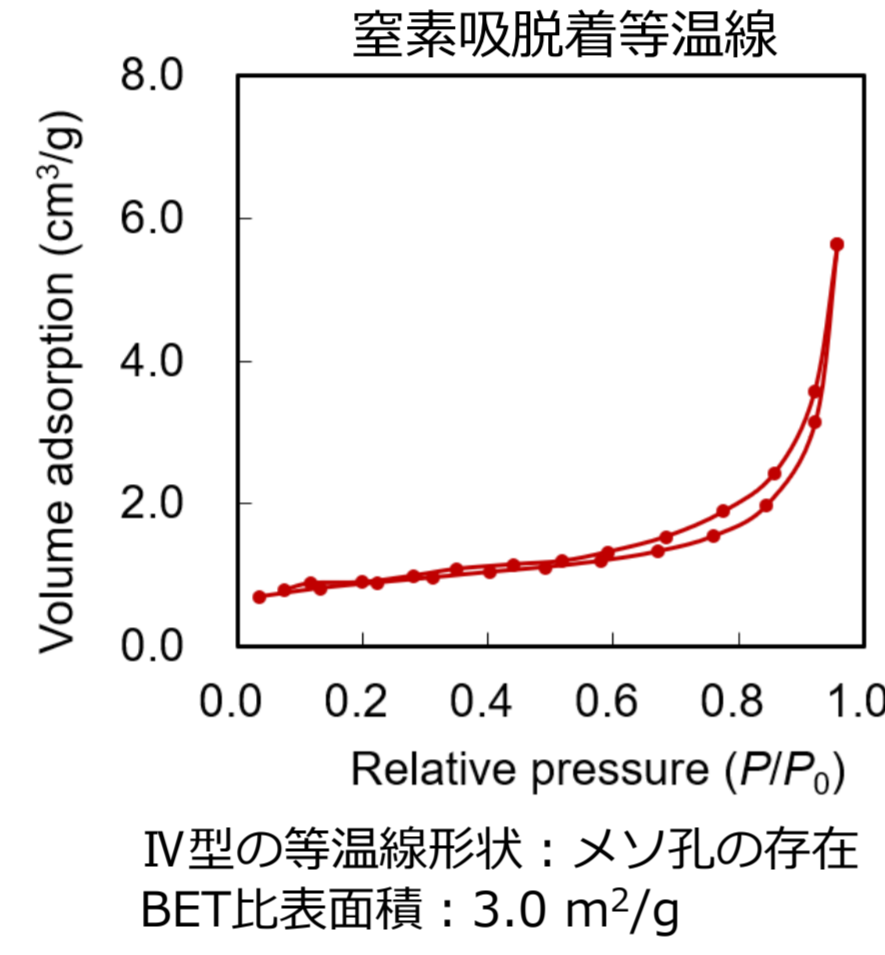
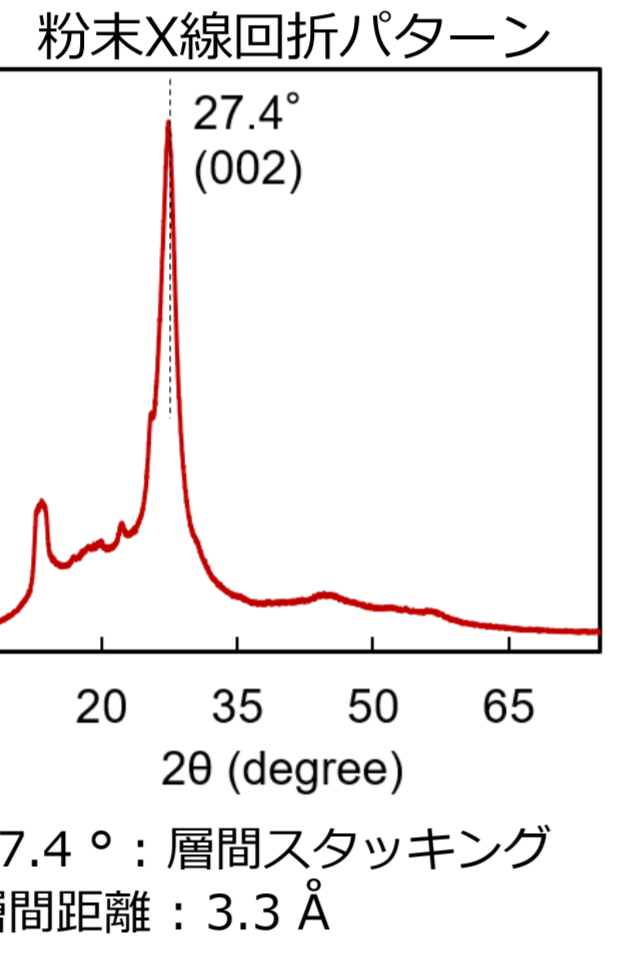
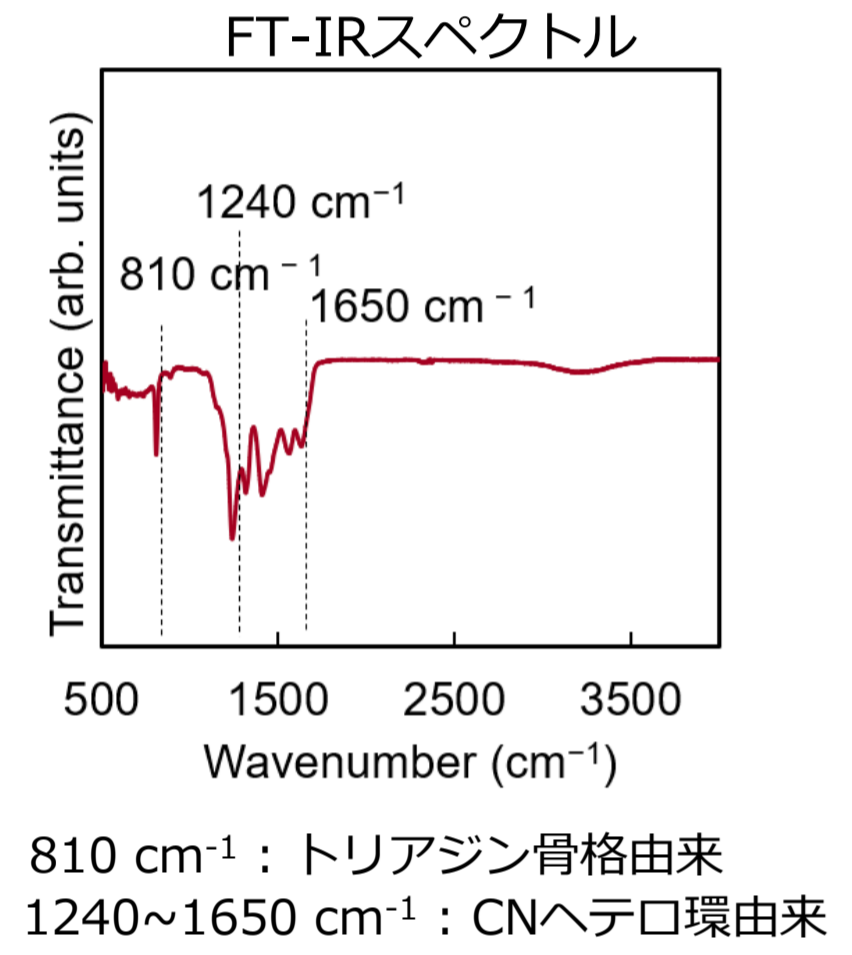
周波数が減少：質量増加  
[3] G. Li et al., Sensors, 7, 2378 (2007)

### 本研究の目的

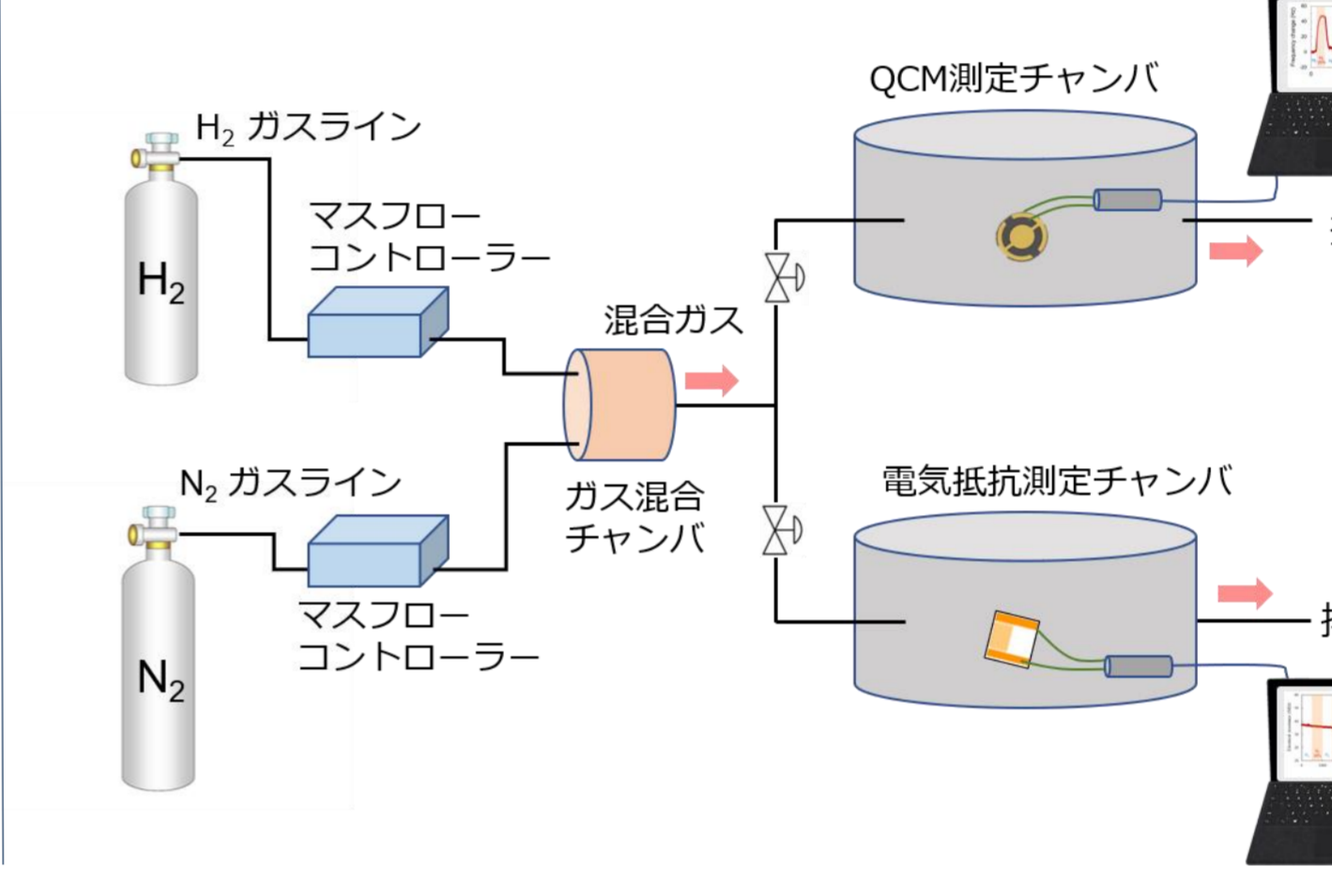
QCM電極上にg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜を  
製膜、評価

- g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜上へのH<sub>2</sub>分子の  
吸着特性を解明
- 室温動作する水素センサ  
としての特性を解明

### 合成したg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の物性

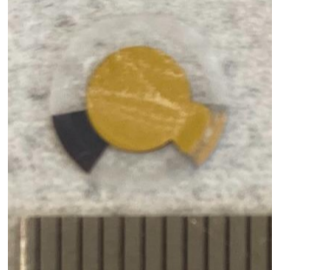


### ガスセンサ評価装置の概要



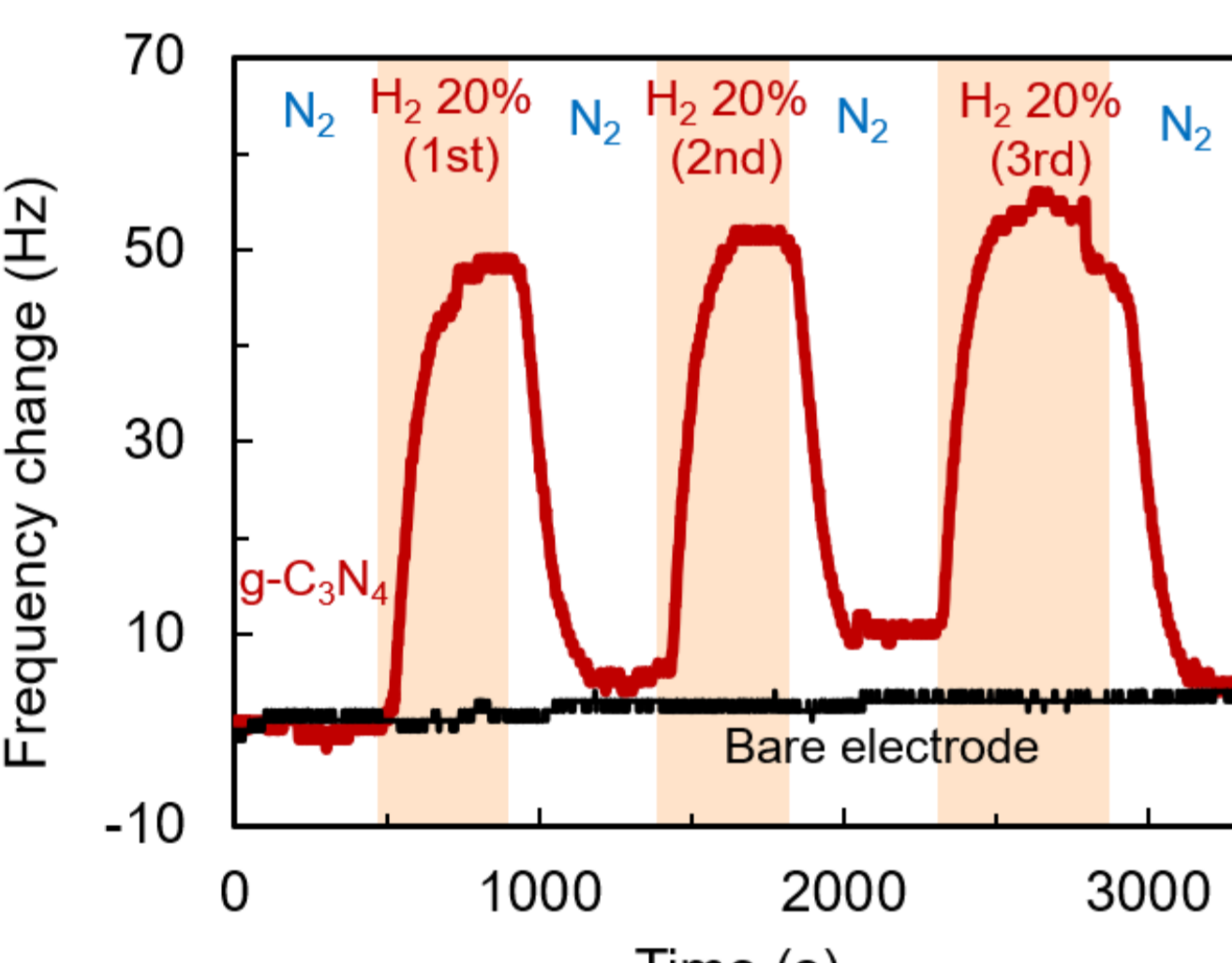
- キャリアガス：N<sub>2</sub> (≥99.99%),  
50 mL/min
- H<sub>2</sub>：≥99.9999% purity
- チャンバー温度：23 °C
- 水晶板：固有周波数 9 MHz  
電極径 Φ 5 mm
- 電気抵抗測定：くし型電極 (Au)

製膜後のQCM電極の写真



## 結果・考察

### H<sub>2</sub> 20%導入時のQCM特性

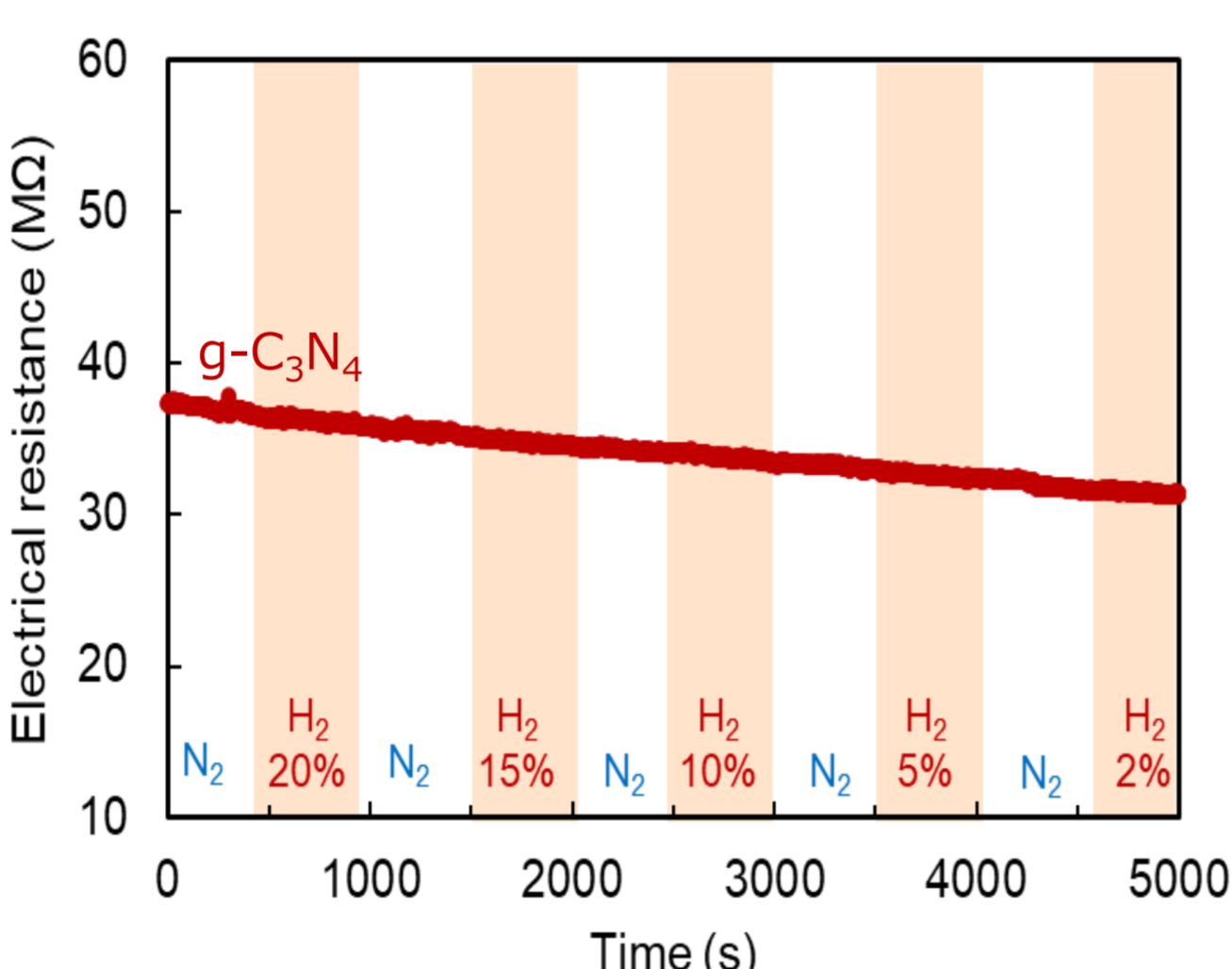


g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>で修飾したQCM電極  
H<sub>2</sub>ガスに反応  
→ H<sub>2</sub>導入で共振周波数増加

未修飾のQCM電極  
H<sub>2</sub>ガスに反応なし

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜上にH<sub>2</sub>が吸着

### H<sub>2</sub> 導入時の電気抵抗変化



g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の電気抵抗  
H<sub>2</sub>ガスに反応なし

吸着した水素：g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の電子構造  
への影響 少

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜をQCM電極へ適用：  
室温で水素検出が可能

### g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>上へのH<sub>2</sub>吸着メカニズムの考察

#### H<sub>2</sub>導入時のQCM特性：

H<sub>2</sub>導入で共振周波数増加 = 電極質量が減少 = g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜から何かが脱離

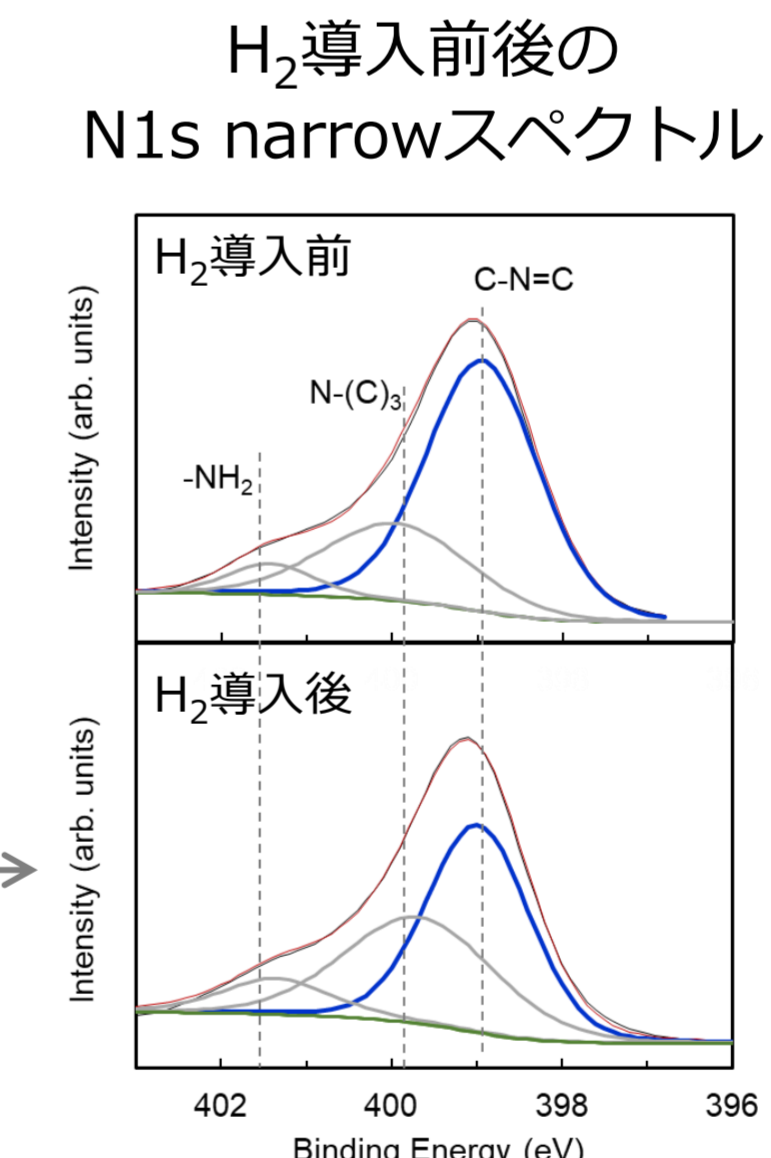
H<sub>2</sub>導入前後のXPSによる組成分析  
(Surveyスペクトルから算出した原子濃度)

	Before H <sub>2</sub> introduction	After H <sub>2</sub> introduction
C	36.5	36.8
N	37.4	31.5
O	26.1	31.7
C/N	0.96	1.17

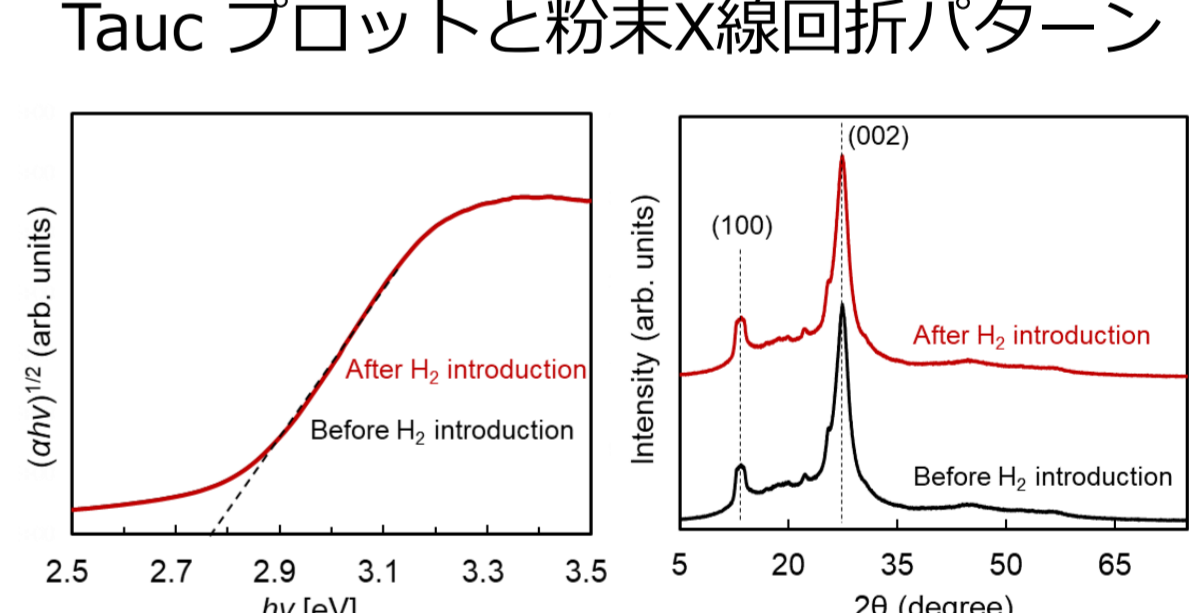
H<sub>2</sub>導入によってN原子の割合が減少

#### N1s narrowスペクトル変化：

H<sub>2</sub>導入によってC-N=Cを構成する  
N原子の脱離を示唆



H<sub>2</sub>導入前後の  
Tauc プロットと粉末X線回折パターン



H<sub>2</sub>導入後も光学特性やバンドギャップ、  
結晶構造に大きな変化無し

#### H<sub>2</sub>導入によって起きている現象 (実験結果と理論計算<sup>[5]</sup>からの予想)

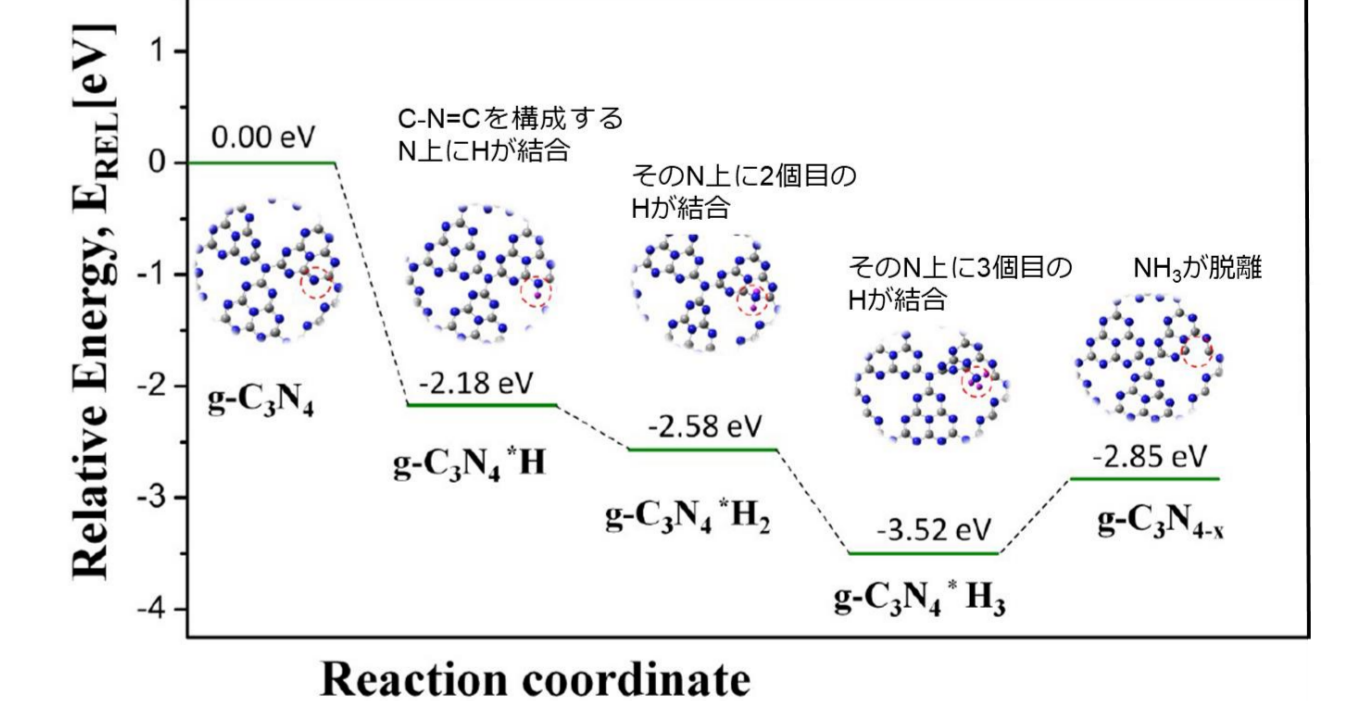
[5] L. Liu et al., J. Mater. Chem. A, 9, 27518 (2021)

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のC-N=C結合中のN原子上に水素が段階的に結合

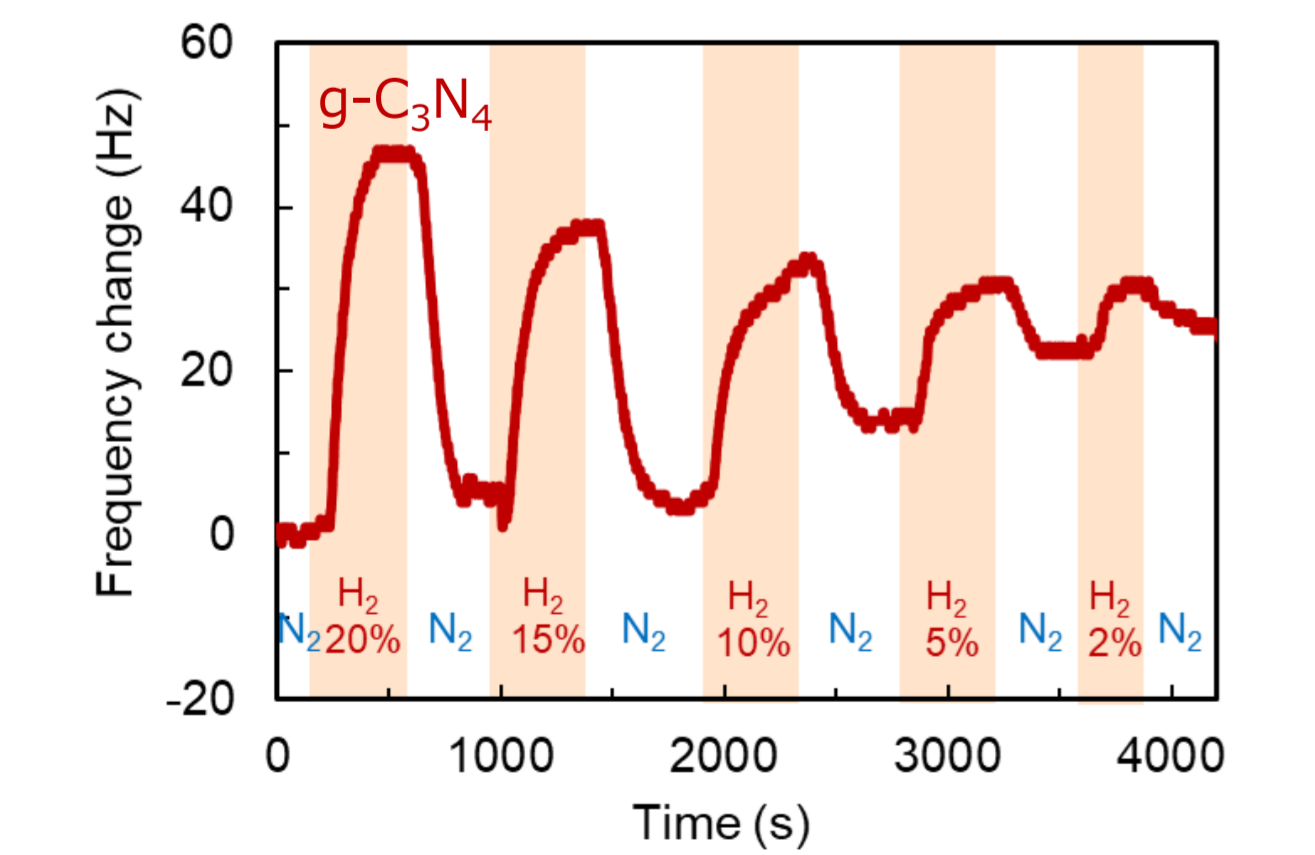
NH<sub>3</sub>を形成後脱離。質量が軽くなり周波数が増加

脱離後の欠陥にNが入り質量増加、周波数が元に戻る

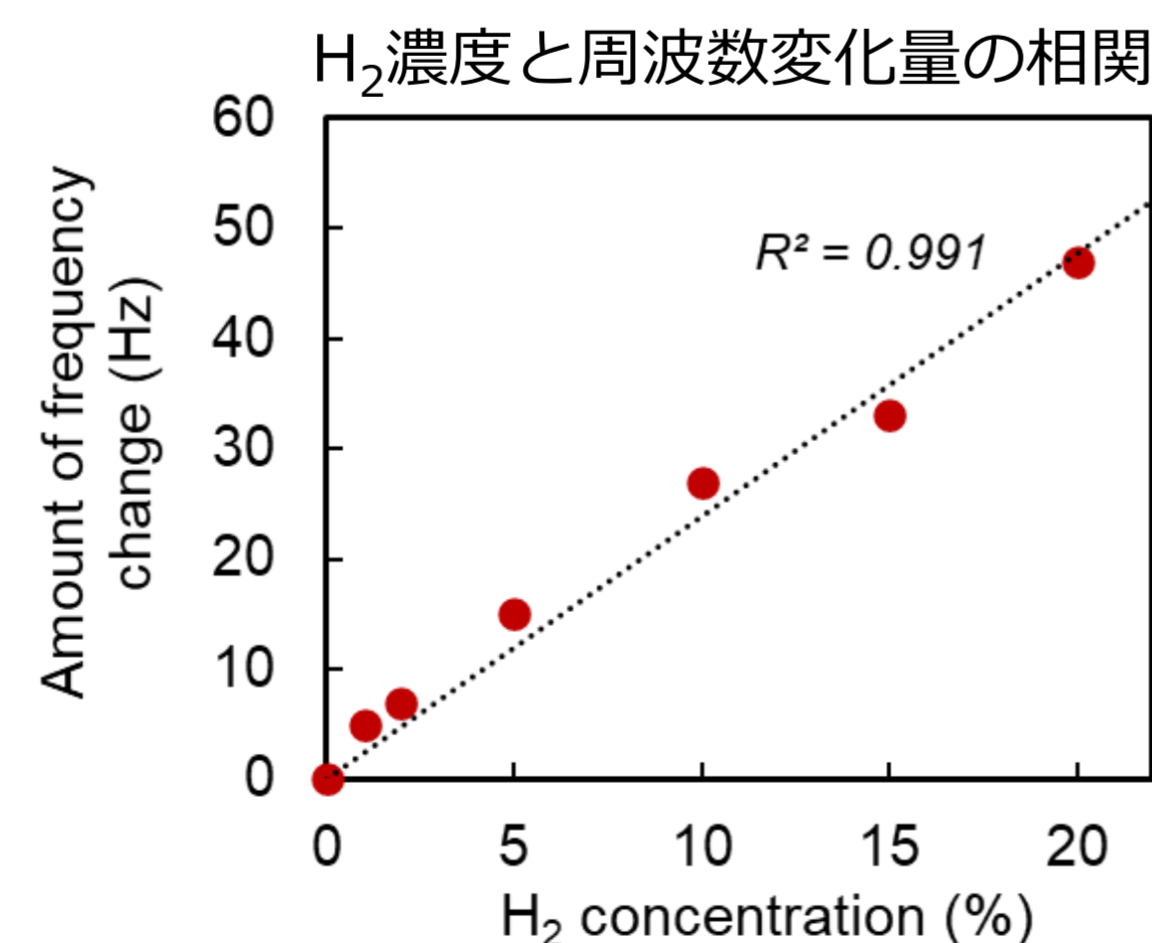
g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のN原子上への水素吸着、NH<sub>3</sub>脱離過程のエネルギー状態<sup>[5]</sup>



### 様々なH<sub>2</sub>濃度でのQCM特性

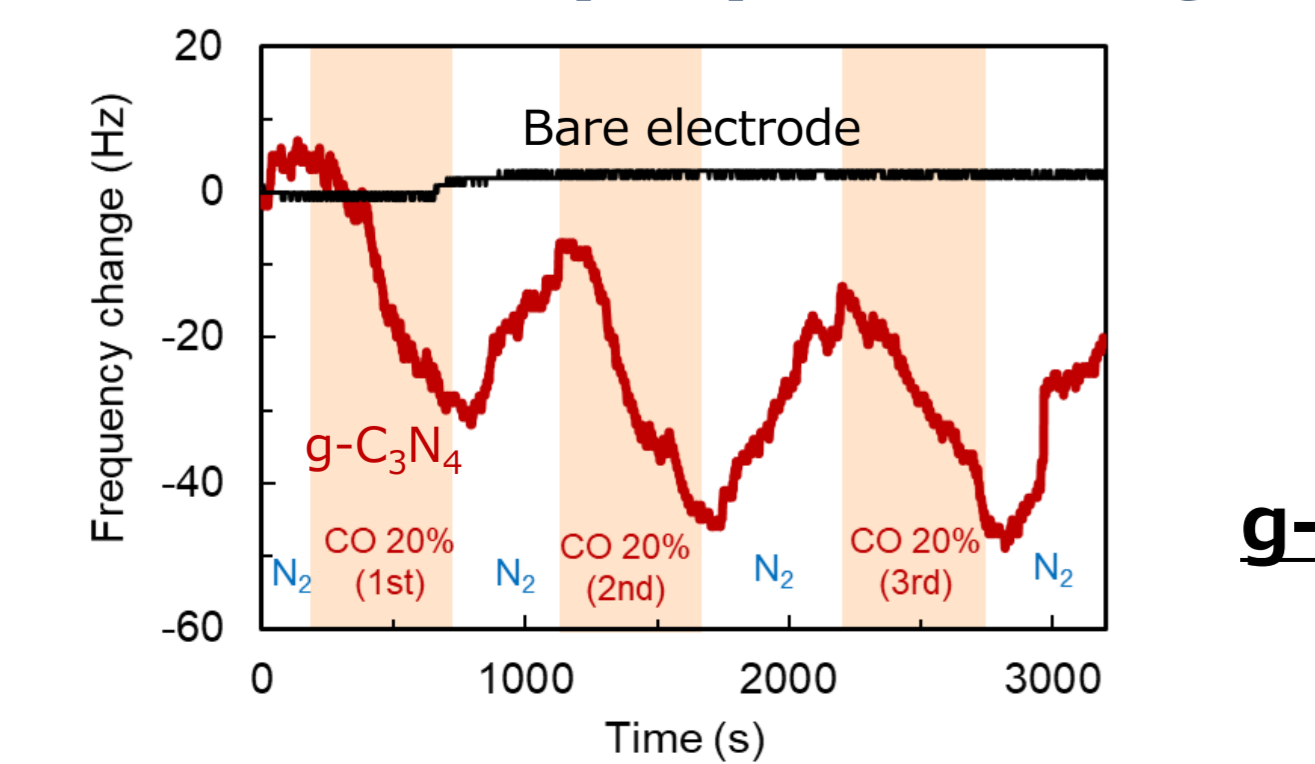


H<sub>2</sub>濃度に応じて周波数変化量も変化



水素濃度に対する変化量の線形性：  
水素センサとして有用

### 一酸化炭素 (CO) に対するQCM特性



CO導入時のQCM特性：  
CO導入 → g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>上に吸着、電極の質量増加 → 共振周波数の減少

理論計算<sup>[4]</sup> 吸着エネルギー：-0.41 eV

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>上にCOも弱く  
(物理) 吸着する

[4] H. Basharnavaz et al., Phys. Lett. A, 383, 21 (2019)

#### g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>で修飾したQCM電極

COガスに反応 → CO導入で周波数減少

H<sub>2</sub>のときは逆の周波数変化

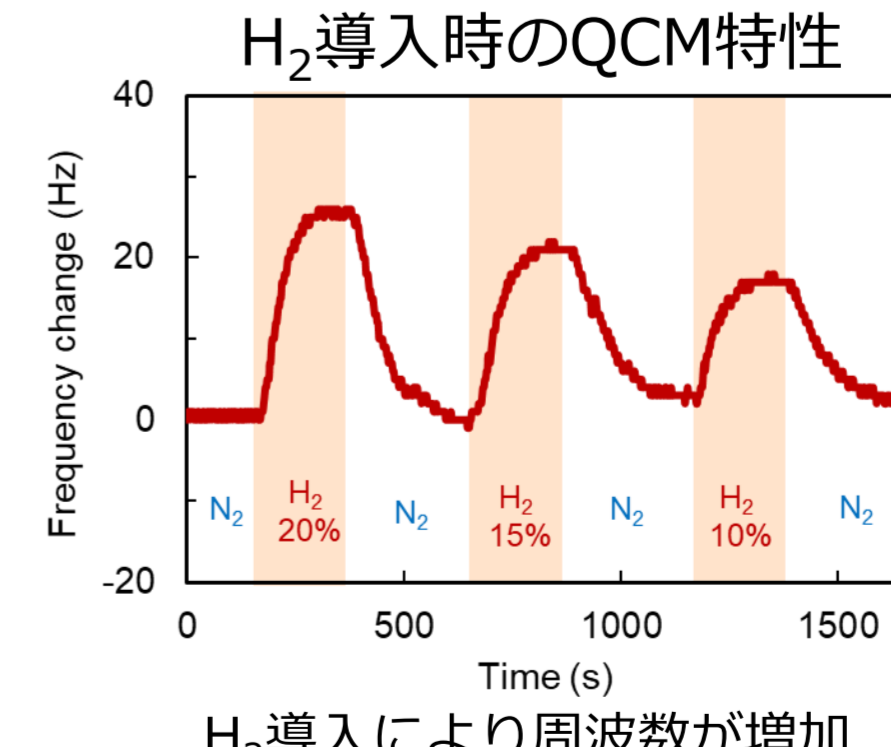
### 異なる原料 (メラミン C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>) で合成したg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のQCM特性

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は様々な原料から合成可能

原料の種類によって得られるg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  
の特性も多少変化

原料	合成したg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> の 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
ジシアンジアミド	3.0
メラミン	15.5

メラミンを用いることで比表面積：増



H<sub>2</sub>導入により周波数が増加

H<sub>2</sub>導入前後のXPSによる組成分析  
(原子濃度)

	Before H <sub>2</sub> introduction	After H <sub>2</sub> introduction
C	37.4	38.1
N	47.0	35.5
O	15.5	26.4
C/N	0.80	1.07

H<sub>2</sub>導入によりN原子の割合が減少

H<sub>2</sub>導入による窒素脱離現象：原料に依存せず、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に共通して発生

## まとめ

- g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>をQCM電極上に製膜することで、室温で水素ガスセンサ動作を実現 (従来型の水素センサのような高温動作や貴金属触媒が不要)
- g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の原料に依存せず、H<sub>2</sub>検出動作を確認
- H<sub>2</sub>検出原理は水素吸着後にNが脱離することで周波数が減少している可能性

展望：排出ガス成分の分析によるH<sub>2</sub>検出原理の解明、比表面積と水素検出感度の相関性の解明