論文特集「分子認識とその応用」

(日本化学会誌, 1987, (3), p.472~476)

© 1987 The Chemical Society of Japan

パラジウムを真空蒸着した水晶発振子による
不活性ガス中の水素の検出

(1986年8月15日受理)

水谷 文一*・阿部さつき・吉田 忠雄

パラジウムを真空蒸着した水晶発振子を用いて不活性ガス中の水素の検知を試みた。この水素ガスセンサーはパラジウム薄膜への水素の吸収による素子の質量変化に比例した発振周波数の変化を出力として取りだすものである。本素子の室温における応答および回復にやや時間がかかるものの、水素分圧は250~5000 ppm の範囲で周波数変化(出力 ΔF)と比較的よい直線関係を示した。水素検出に影響を与えるパラメーターとして、流量(100~500 ml/min)、温度(25~100°C)の影響について調べた結果、キャリアーガス流量の影響はほとんど見られず、温度については高温側で感度が減少するが、応答時間、回復時間は短縮され良好となる。また、水素に対する選択性も高い。

水素吸収、放出サイクルの再現性は優れており、水素の吸収、放出の速度は薄膜に吸収されている水素に対して一次の式に回帰できることが確かめられた。これは表面移動過程が水素の吸収、放出において律速段階であると考えたと説明できる。

1 緒 言

水素は、多くの産業分野において重要な原料および燃料として使用されており、また、最近では石油エネルギーに代わるクリーンなエネルギーとしても注目を集めている。そのため、化学工業において環境安全や自動制御などの分野で水素ガスセンサーに対する需要が高まりつつあるためか、最近新しい水素センサーの報告が多い。すでに市販されているものとしては、接触燃焼式および半導体式ガスセンサーがあるが、最近報告されたものとしてPd ゲート MOS-FET 型¹⁾、ショットキーダイオード型²⁾³⁾などがある。著者らはパラジウムを真空蒸着した水晶発振子式水素ガスセンサーを新たに提案⁴⁾した。このセンサーはパラジウム薄膜の表面に吸着酸素をもつ型(以下これを酸化表面型と呼ぶ)であり、水素と表面吸着酸素とが反応して水となって脱離することを利用したものであった。したがって、この水素センサーは使用したあとは必ず酸素ガスでもとの酸化表面状態に回復することが必要であるため、空気中での低濃度水素検出に適した。しかしなが

ら、酸素を含まない系、たとえば、半導体工業などに使用されている窒素、アルゴンおよびヘリウムなどの不活性ガス中における低濃度水素の検出には酸素ガスを回復プロセスに使用することは不活性ガスへの混入のおそれがあるため適当でない。パラジウムは水素精製に使われていることからわかるように、水素を選択的に吸収し、吸脱着の可逆性も優れている。そこで、表面に酸素が吸着していない、比較的清浄な表面をもつ型(以下これを還元表面型と呼ぶ)の水晶発振子式水素ガスセンサーの開発のため、パラジウムを蒸着した素子の性能特性(校正曲線、応答時間、回復時間)および水素検出に影響を与えるパラメーター(温度、ガス流速、妨害ガス)について検討したので報告する。

2 実 験

2.1 実験原理

AT カット水晶では共振周波数の変化は次式にしたがうと考えられている⁵⁾。

$$\Delta F = -2.3 \times 10^8 \times F^2 \times \frac{\Delta W}{A}$$

ただし、 F : 水晶発振子の共振周波数 (MHz)、 ΔF : F の変化 (MHz)、 ΔW : 塗布膜の重量 (g)、 A : 塗布膜の面積 (cm²) を示す。この式から吸着量に比例した共振周波数の変化が得られる。水晶発振子のガスセンサーへの応用は 1964 年 King によって提案された⁶⁾。このセンサーは水晶発振子の表面に薄膜(塗布膜)を固着したもので、化学種の薄膜への吸着量(質量)を素子の共振周波数の変化によって検知するものである。すなわち、吸着量

東京大学工学部反応化学科, 113 東京都文京区本郷

- 1) I. Lundström, M. S. Shivaraman, C. Svensson, L. Lundkvist, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 55(1975); I. Lundström, M. S. Shivaraman, C. Svensson, *Surf. Sci.*, **64**, 497(1977).
- 2) M. C. Steel, B. A. MacIver, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 687(1976).
- 3) 外村正一郎, 松岡継文, 山本直登, 坪村 宏, 日化, 1980, 1585; N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka, H. Tsubomura, *Surf. Sci.*, **92**, 400(1980).
- 4) T. Hosoya, S. Abe, T. Yoshida, *Chem. Lett.*, 1984, 385.

5) G. Sauerbray, *Z. Physik*, **155**, 206(1959).

6) W. H. King, Jr., *Anal. Chem.*, **36**, 1735(1964).

Fig. 1 Diagram of the apparatus

の入力を共振周波数(電氣的信号)に変換して出力する素子である。

2.2 実験装置および方法

図1に実験装置のブロック図を示す。この実験装置はガス流通部(ガスボンベ, 流量計, 検出セル)と計測部(素子, オシレーター, 周波数カウンター, プリンター)とからなり, 検出セルに水素と窒素を交互に導入し, 素子の周波数の変化を観察する。発振素子はキンセキ社製の 6 MHz, AT カットした直径 17 mm の円形水晶を使用した。この水晶の両面にパラジウム線を蒸発源材料とし, 真空中でタングステンにより加熱して蒸着膜を形成した。パラジウム薄膜の膜厚は片面で 8000 Å であり, 蒸着膜の直径は 16 mm である。膜厚は共振周波数から算出した。常温で使用了セルは図1に示したが, 40~100°C で行なった実験では, 恒温槽(ヤマト科学製 DK-42)を用い, セルの直前に 3 m のガラス管コイルを付けて導入ガスを測定温度まで加熱した。オシレーターは自作し, 周波数カウンターは岩通電子 FC-7202 ユニバーサルカウンター(分解能は1秒で7ケタ)を使用した。

使用したガスは以下のとおりである。 H_2 標準ガス(N_2 希釈)は 5120 および 526 ppm, H_2 標準ガスを希釈するために用いた窒素ガスは 99.999% のものである。妨害ガスとして使用した CH_4 標準ガスは 4.55 ppm, SO_2 標準ガスは 1.00% のもので, 以上のガスは高千穂化学工業製である。 CO_2 標準ガスは製鉄化学工業製の 99.99% のものを使用した。

3 結果および考察

実験の結果得られた吸脱着曲線の典型例を図2に示す。最初窒素気流中で安定していた周波数は水素の導入によりさがり平衡値に近づき, つぎに窒素を導入するとふたたびあがって平衡値に近づく。この周波数の変化はパラジウム膜への水素の吸収と放出とに対応している。この水素の吸収および放出のサイクルを3回行なった結果が図2に示されているが, 最初に水素を吸収したあとの各サイクルの再現性はよい。すなわち, 水素の吸収, 放出曲線はサイクルを重ねてもほぼ同一の平衡値に近づいている。このことは Bucur ら⁷⁾がパラジウム薄膜を銀電極の上に電着してつくり, この薄膜を用いて水素分圧 2.0~70.9 Torr, 温度 80.3°C で行な

Fig. 2 Hydrogen sorption-desorption curve

5120 ppm H_2 in N_2 , Flow rate: 500 ml/min, Room temperature

った水素吸収および放出の実験で観測された膜の弾性効果——薄膜製造時に吸着水素が存在しており, この吸着水素の脱着により平衡値が変化する——は存在しないことを示している。これは真空蒸着によりつくられた膜には電着された膜のような初期吸着水素がないためと思われる。

水素を導入して吸収させたときの曲線および窒素導入によって吸収水素を脱離させたときの曲線を

$$F(t) = [F(\infty) - F(0)] \exp(-kt) + F(0)$$

の型の式で回帰し, この回帰式と実験結果を図3に示した。ただし, $F(t)$ は時刻 t における周波数, t は水素(または窒素)を導入してから時間, k は水素の吸収(または脱離)の見かけの反応速度定数である。この回帰式と実測値とはかなりよく一致している。このことは Bucur ら⁷⁾の提唱した吸着モデルによって説明できる。すなわち, 吸着は次式のように行なわれる。

7) R. V. Bucur, V. Mecea, *Surf. Sci.*, 54, 477(1976).

Fig. 3 Experimental data and regression curves

5120 ppm H_2 in N_2 , Flow rate: 500 ml/min,
Room temperature

ただし, $H'a$ は水素が Pd 上へ化学吸着(過程1)した前溶解水素("Predissolved" state)を表わし, $H''a$ は通常の吸着状態, Hd は溶解水素を表わす。この水素吸収および脱離過程は表面移動(過程2)が律速段階となるので(過程3は速いとしている), 吸収水素に関して一次過程となる。したがって, 水素の吸収, 脱離は回帰式のようになり, 著者らがパラジウム蒸着膜に関して, 250~5000 ppm で行なった実験結果と一致する。

水素の吸収または放出に対応する量として水素導入時と窒素導入時の周波数の平衡値の差($\Delta F = F(\infty) - F(0)$)を回帰式から求めた。また, 水素または窒素を導入してから周波数が ΔF の95% 変化するのに要する時間を応答時間および回復時間として式から計算した。ほかの吸脱着曲線についても同様な計算を行ない, 種々の条件での ΔF , 応答時間, 回復時間を得た。しかし, 実験の最初の水素導入の前の周波数の平衡値は後続サイクルにおける平衡値と比較するとかなり大きいので最初の水素導入による ΔF , 応答時間, 回復時間は除いて計算した。水素導入前の周波数の平衡値が大きい値をとったのは, パラジウムには強弱2種の水素吸収サイトがあり⁸⁾, 最初の水素導入によって吸収された水素のうち弱い吸収サイトのものだけが窒素によって脱離するためである。強い吸収サイトの水素は低濃度の酸素によって脱離する⁸⁾ため実験開始前に系に混入した空気によって脱離していたものと考えられる。

図4に水素ガス検知素子の発振周波数変化と水素濃度の関係を示す。この素子の周波数の応答は 250~5000 ppm の範囲ではほぼ線形である。また, 最低検出濃度は酸化表面型素子が 1000 ppm 程度⁵⁾であるのにくらべて, この素子は 250 ppm 程度と高くなっている。

ΔF , 応答時間, 回復時間の温度による影響を図5および6に示した。図5で ΔF の絶対値は温度が高いほど小さくなっている。これは水素吸収が発熱過程であり, 温度が高くなると水素のパラジウムへの溶解度が小さくなるためである。ここで, ΔF の温度依存性は水素濃度依存性と同程度なので, この素子は温度補正を行なう必要がある。図6で応答時間, 回復時間は高温側で短くな

Fig. 4 Dependence of ΔF on H_2 concentration at room temperature

Flow rate: 500 ml/min (Averaged values are plotted)

Fig. 5 Effect of temperature on ΔF

5120 ppm H_2 in N_2 , Flow rate: 500 ml/min (Averaged values are plotted)

っている。温度効果は ΔF , 応答時間, 回復時間ともに 20~100 °C の範囲ではほぼ線形となっている。

図7にキャリアガス流量と ΔF との関係を示す。100~500 ml/min の範囲では流量を変えても ΔF は大きく変化しない。図8にキャリアガス流量と応答時間, 回復時間の関係を示す。この範囲では流量が小さくなると, 応答時間, 回復時間ともにやや長くなるものの, ほとんど変化しない。

不活性ガス中には, 主として O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 , H_2O などが不純物として含まれている。そこで, CH_4 4.55 ppm, CO_2 20%, SO_2 1.00% に対する応答を調べた結果, これらのガスについては, ほとんど応答がなかった。 O_2 が Pd に吸着されることはよく知られているが⁹⁾, 不活性ガスに含まれる濃度(1 ppm 以下)で

8) B. Kasemo, E. Tornqvist, *Phy. Lett.*, **44**, 1555(1980).

Fig. 6 Effect of temperature on response time (○) and recovery time (●)

5120 ppm H_2 in N_2 , Flow rate 500 ml/min (Averaged values are plotted)

Fig. 7 Effect of flow rate on ΔF at room temperature

5120 ppm H_2 in N_2 (Averaged values are plotted)

Fig. 8 Effect of flow rate on response time (5120 ppm H_2 in N_2 ○) and recovery time (N_2 ●) at room temperature (Averaged values are plotted)

はほとんど深刻な問題とはならない。 H_2O についても同様なことがいえる。

4 ま と め

以上の実験からパラジウムを真空蒸着した水晶発振子式水素ガスセンサーの性能は以下になる。

(1) すでに実用化されている接触燃焼式および半導体ガスセンサーにくらべて水素に対する選択性が高い。

(2) 不活性ガス中の水素 250 ppm レベルまで検出でき、250~5000 ppm の範囲で水素分圧と周波数変化(出力)の関係がほぼ線形である。

(3) 実用化されているガスセンサーおよび最近報告されている MOS-FET センサーや固体電解質センサーは応答速度や感度を高めるために素子を約 100~400°C に加熱する必要があり、これが安全上問題となっていたが、本センサーは常温でも使用可能である。

(4) 素子は再生使用ができ著者らは 1 年以上使用しているが、その性能低下は観測していない。

(5) 応答時間、回復時間ともに常温でやや長い、若干の加熱によって短縮できる。

Special Articles on
Molecular Recognition and Its Application

Detection of Hydrogen in Inert Gases Using a Piezoelectric Crystal
Coated with Palladium

Fumikazu MIZUTANI*, Satsuki ABE and Tadao YOSHIDA

*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo;
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan*

A hydrogen gas sensor using a piezoelectric quartz crystal coated with thin palladium film has been developed for detection of small amounts of H_2 in inert gases. The principle of detection by a piezoelectric crystal is that the frequency of vibration of an oscillating crystal decreases with an increase in mass of a coating material on its surface. The gas is selectively adsorbed by a coating on the crystal surface, thereby increasing the mass on the crystal and decreasing the frequency.

Sorption and desorption cycles of hydrogen were measured (Fig. 2) and they exhibited exponential curves (Fig. 3). Frequency shift (ΔF), response and recovery time were calculated from the curves. This sensor showed relatively slow response at room temperature, however the frequency shift had a linear relation with the partial pressure of hydrogen (250~5000 ppm H_2 in N_2) at room temperature (Fig. 4). Several parameters (flow rate, temperature and interferences of other gases) were investigated; no interferences were observed by the presence of CH_4 , CO_2 and SO_2 contained as impurities in the inert gas and the effect of flow rate was hardly observed (Figs. 7 and 8). ΔF , response and recovery time were dependent on temperature (25~100°C); they decreased at higher temperatures (Figs. 5 and 6). Therefore, the effect of temperature was the trade-off between sensitivity and response or recovery time.

At room temperature and a low concentration of hydrogen (250~5000 ppm), the rates of sorption and desorption processes of hydrogen in and from palladium film are expressed by first-order kinetics involving surface migration as proposed by Bucur et al. for high temperature (80°C) and higher H_2 concentration (2.0~70.9 Torr) processes.