

## 水素センシングおよび物質への吸蔵現象の理論的解釈

矢ヶ部太郎<sup>1,\*</sup>・今村 岳<sup>2,3</sup>・吉川元起<sup>4,5</sup>・宮内直弥<sup>1,6</sup>・北島正弘<sup>1</sup>・板倉明子<sup>1</sup>

<sup>1</sup>物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1  
<sup>2</sup>物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 ☎ 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1  
<sup>3</sup>大阪大学大学院情報科学研究科システム工学専攻 ☎ 565-0871 吹田市山田丘 1-5  
<sup>4</sup>物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 ☎ 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1  
<sup>5</sup>筑波大学大学院理工情報生命学術院数理物質科学研究群 ☎ 305-8571 つくば市天王台 1 丁目 1-1  
<sup>6</sup>物質・材料研究機構 材料分析ステーション ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

(2022 年 10 月 14 日受付 ; 2022 年 12 月 13 日掲載決定)

## Hydrogen Sensing and Theoretical Understanding of Absorption Phenomena for Materials

Taro YAKABE<sup>1,\*</sup>, Gaku IMAMURA<sup>2,3</sup>, Genki YOSHIKAWA<sup>4,5</sup>, Naoya MIYAUCHI<sup>1,6</sup>,  
Masahiro KITAJIMA<sup>1</sup> and Akiko N. ITAKURA<sup>1</sup><sup>1</sup>Natlinal Institute for Materials Science, RCAMC, 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0047<sup>2</sup>Natlinal Institute for Materials Science, MANA, 1-1, Namiki, Tsukuba, Ibaraki, 305-0044<sup>3</sup>Graduate School of Information Science and Technology, Osaka University, 1-5 Yamadaoka, Suita, 565-0871, Osaka, Japan<sup>4</sup>Natlinal Institute for Materials Science, RCFM, 1-1, Namiki, Tsukuba, Ibaraki, 305-0044<sup>5</sup>Materials Science and Engineering, Graduate School of Pure and Applied Science, University of Tsukuba,  
1-1-1 Tennodai, Tsukuba 305-8571, Ibaraki, Japan<sup>6</sup>Natlinal Institute for Materials Science, Materials Analysis St., 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0047

(Received October 14, 2022 ; Accepted December 13, 2022)

This report introduces hydrogen sensing with Membrane-type Surface stress Sensor (MSS) coated with two kinds of hydrogen adsorbent materials : Pd and PdCuSi. The equilibrium hydrogen pressure can be measured by detecting surface stress associated with a volume change of the material caused by hydrogen absorption. For Pd on MSS, it takes a long time for the hydrogen absorption reaction to reach saturation. However, it is possible to shorten the determination time by using the initial absorption rate as an index. As for PdCuSi on MSS, it needs a short time to reach saturation. We show that the relationship between the hydrogen concentration and the respective index of the absorption rate or the saturation value of the absorption can be well explained by using a 2-step reaction kinetic model for hydrogen absorption into bulk via adsorption on surface.

KEYWORDS : hydrogen sensor, Membrane-type Surface stress Sensor (MSS), absorption, adsorption, reaction kinetics

## 1. はじめに

近年, 地球環境の問題から水素はクリーンなエネルギーキャリアとして期待され, 70 年代中頃から 90 年代に盛んだった水素研究が再び脚光を浴び始めている<sup>1)</sup>. 水素は最も小さな元素であるため, 金属などの固体に容易

に入り込む。その性質を利用し, 水素吸蔵合金を用いると気体として保存するより 1/1000 程の体積で貯蔵可能である<sup>2)</sup>。また金属中を透過させることで高純度化することができるため, 一部の合金は水素分離膜として利用可能である<sup>3)</sup>。一方, 水素がインフラ材料に入り, 時として脆性破壊をもたらすことで重大な事故につながることもある。また, 水素は広い爆発濃度範囲を持つ可燃性ガスであることから, 水素ガス漏れの防止や, 漏れを検

\*E-mail : yakabe.taro@nims.go.jp

知することも安全性確保のために重要である。

ここでは、膜型表面応力センサ (Membrane-type Surface stress Sensor, MSS) を利用した水素センサを紹介する<sup>4,5)</sup>。水素センシングには様々な方法があるが<sup>6)</sup>、水素吸蔵合金の応力変化をカンチレバーで検知する方法も1990年代から試みられている<sup>7,8)</sup>。カンチレバーは原子間力顕微鏡で利用されているように微小な応力を、光学的あるいは電氣的に検知することが可能である<sup>9)</sup>。MSSはそのカンチレバー構造を最適化することにより感度を上げたデバイスである<sup>10,11)</sup>。Fig. 1 (a) に示す MSS は、中央の円板部分の表面に測定対象とする分子を吸着または吸蔵する感応膜をつけることで、その分子への選択性を高めることができる。円板部と基板は4か所の狭窄部分で固定されており、測定対象となる分子の吸着・吸蔵により円板部分に応力が生じると、その応力が狭窄部に集中する。この狭窄部に埋め込まれたピエゾ抵抗素子がブリッジ回路を構成しており、応力を高い感度で検知可能となる (Fig. 1 (b))。

MSS と水素吸蔵物質を用いた水素センサの研究として、単体 Pd 薄膜および非晶質 Pd 合金膜を水素吸蔵膜として利用した結果を紹介する<sup>4,5)</sup>。単体 Pd 薄膜は水素吸蔵過程において、吸蔵反応が飽和するまでの時間がかかるため、飽和値を指標にする方法ではセンサとしての応答性が悪い。そこで Pd 薄膜利用時には、吸蔵の飽和値の代わりに初期の吸蔵速度を指標とすることにより、判定時間を短くできることを示した<sup>4)</sup>。一方、PdCuSi は組成によって非晶質となり、水素に対する応答が非常に速いことが知られ、水素吸蔵時の抵抗変化や、形状変形によるキャパ

シタンス変化を利用したセンサが研究されている<sup>12,13)</sup>。非晶質 Pd 合金膜を用いると単体 Pd 膜の場合より非常に早く吸蔵の飽和に達することを利用し、飽和量を用いた場合でも高速のセンシングが可能である<sup>5)</sup>。さらに、これらの水素濃度と応答の関係について、表面吸着を経た吸蔵過程を考慮した2段階の反応速度論モデルを用いることにより、水素濃度と飽和吸蔵量および吸蔵速度の関係を統一的に理解可能であることを示したので、ここで紹介する。

## 2. MSS を用いた水素センサ

### 2.1 Pd/MSS 水素センサ

我々はまず、電子ビーム蒸着法を用いて MSS 素子表面上に成膜した 20 nm の Pd 薄膜を水素感応膜とし、水素センシングを試みた<sup>4)</sup>。センシングの実験手順は以下のとおりである。一定濃度にした水素と窒素の混合ガスのボンベから供給されるガス (Sensing gas) と純窒素ガス (Regulating gas) をマスフローコントローラー (MFC) で制御し、水素濃度を調整した (Fig. 1 (c))。ただし、MFC で制御可能な範囲があるため、Sensing gas として水素濃度が 4% (40000 ppm) と 100 ppm の水素濃度ガスを使い分け、高濃度領域と低濃度領域の測定を行った。水素を吸蔵した Pd 膜は格子が広がり応力を発生し、MSS の信号として出力される。この実験の MSS 動作温度は 333 K とし、ガスラインも含めて PID 制御した。

Fig. 2 (a) は 4% の Sensing gas を用いて、水素濃度 2000~40000 ppm の水素・窒素混合ガスを 3600 秒、純窒素を 10800 秒を流すことを 3 回繰り返した時の応力の

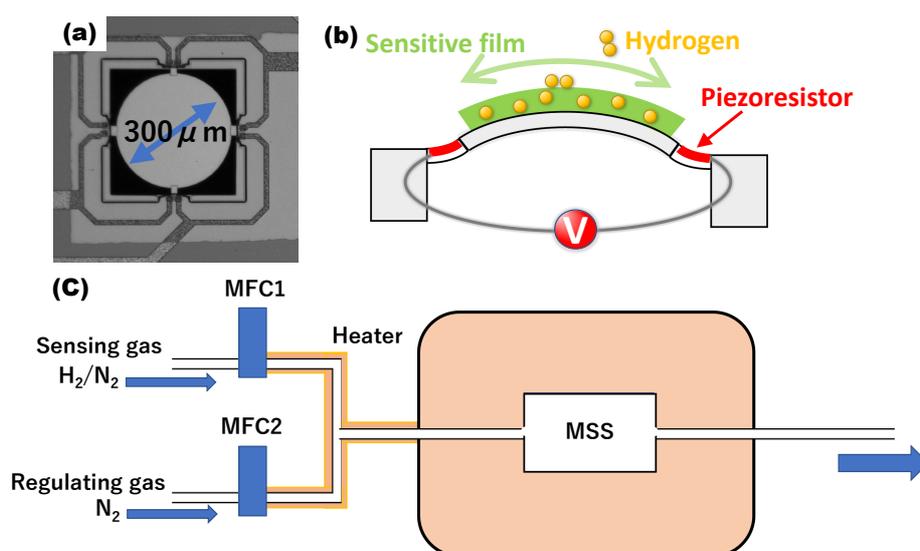
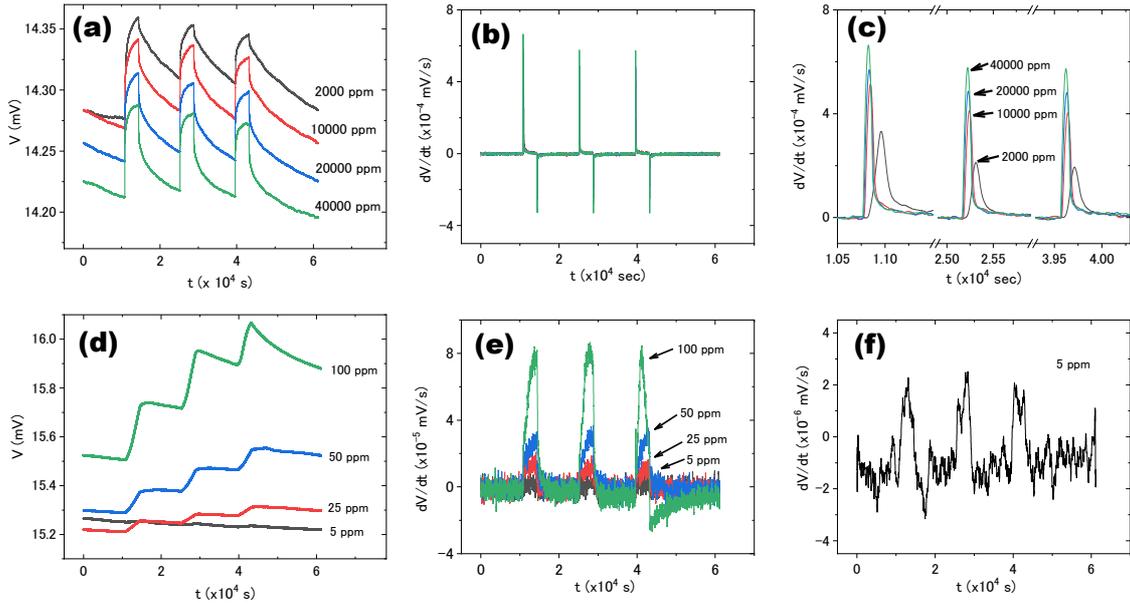


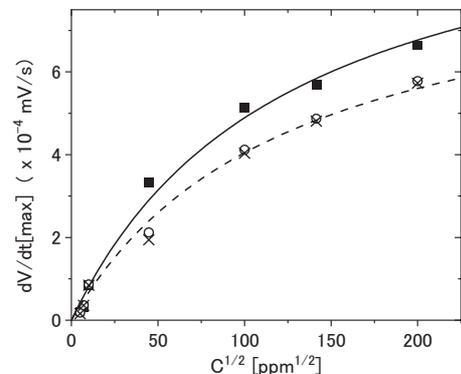
Fig. 1. (color online). (a) Optical microscope image of MSS. (b) Schematic drawing of sensitive film on MSS. Stress of absorbed sensitive film is transmitted to piezoresistors. (c) Schematic drawing of experimental system.



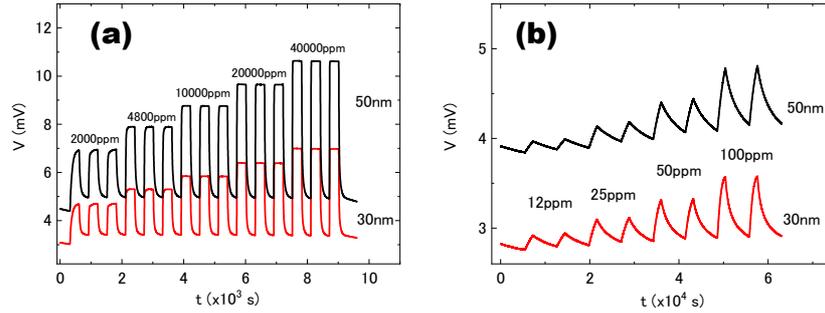
**Fig. 2.** (color online). (a) MSS signals for hydrogen concentrations from 2000 ppm to 40000 ppm. (b) Numerical differentiation ( $dV/dt$ ) of the voltage signal curves in (a). (c) Enlargement around the upward convex peaks in (b). (d) MSS signals for hydrogen concentrations from 5 ppm to 100 ppm. (e) Numerical differentiation ( $dV/dt$ ) in (d). (f) Numerical differentiation of 5 ppm curve in (d).

変動に対応するセンサ出力を示したものである。出力のサンプリングは 1 Hz で行った。40000 ppm の水素の場合はおよそ 3600 秒で飽和した。測定に時間がかかることでセンサ出力のベースラインのゆっくりとした変化が信号に含まれてしまうことに加えて Pd-H 系における水素の吸収・放出の際のヒステリシスがあることにより、ピーク高さの評価が難しいものとなる。なお、単体の Pd 膜を感応膜に使うと飽和に時間がかかるという問題は、カンチレバーを用いて測定した Okuyama らの実験においても示されている<sup>8)</sup>。この問題を回避するために、応力による信号 ( $V$ ) を時間で微分したものが Fig. 2 (b) である。数値微分はグラフ作成ソフトにある数値微分を使い、二次多項式で平滑化し、隣接点 101 点とした。水素導入中に極大値をとる曲線となる。上に凸のピーク部分を拡大したものが Fig. 2 (c) である。微分ピークの高さは 1 回目の吸蔵時に比べ、2, 3 回目の吸蔵時では 20~30% 減少したが、良い再現性であると考えられる。微分形での信号であれば、素子信号のベースラインのゆっくりとした長時間変化の影響も無視できる。水素導入後に微分値が極大を示すまでの時間は、水素濃度 40000 ppm の場合で導入後 200 秒程度となり、飽和にかかる時間 (3600 秒) に比べると判定時間が格段に短くなったことがわかる。水素濃度 5~100 ppm 時の結果が Fig. 2 (d) である。水素吸蔵後の再放出に時間がかかり、信号の絶対値により濃度を定めることは困難となる。しかし、これも微分を用いることにより、水素濃

度ごとに再現性の良い値を示した (Fig. 2 (e))。ここで数値微分の方法および条件は高濃度の場合と同じである。Fig. 2 (e) 中の 5 ppm のグラフについて、数値微分の隣接点を 1001 点として拡大したものが Fig. 2 (f) である。このように隣接点を増やすことは、ノイズを減らすことには良いが、一方で時間分解能という観点では劣ることになることには注意が必要である。また、時間微分が示す量は、時間当たりの水素吸蔵量に相当する量、すなわち吸蔵速度に比例する値となる。これらをまとめ、各水素濃度と微分ピークの高さ (吸蔵速度の極大値に相当する量) をグラフ化したのが Fig. 3 である。ピーク高さのプロットは、同じ隣接点数 101 点で微分したも



**Fig. 3.** Relation of square root of hydrogen concentration ( $C^{1/2}$ ) and local maximum peak height of differential ( $dV/dt$  [max]). The mark points means the peak heights at first hydrogen injection (■), ones at second (○), and ones at third (×).

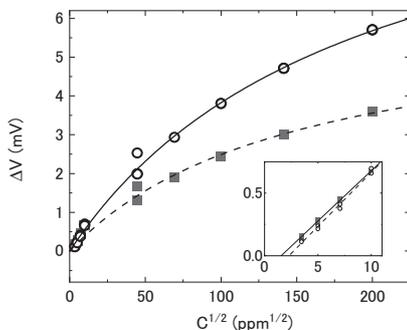


**Fig. 4.** (color online). (a) Responses of PdCuSi on MSS to hydrogen concentrations of 2000, 4800, 10000, 20000, and 40000 ppm. (b) Responses of PdCuSi on MSS to hydrogen concentrations of 12, 25, 50, and 100 ppm.

のを用いた。濃度の平方根とピーク高さはラングミュア型（双曲型）関数でフィットさせることが可能であった。その理論的な理由については3.3章で述べる。

## 2.2 PdCuSi/MSS 水素センサ

$\text{Pd}_{75}\text{Cu}_{10}\text{Si}_{15}$  を三元同時スパッタにより MSS 上に成膜し水素センシングを試みた結果を Fig. 4 に示す<sup>5)</sup>。この計測は MSS を 298 K で動作させた。水素を MFC で調整しながら各濃度（2000～40000 ppm）で 300 秒間導入し、その後純窒素を 300 秒間流すことを 3 回繰り返した (Fig. 4 (a))。100 ppm 以下の低濃度の実験では飽和・放出に時間がかかったため、各濃度（12～100 ppm）での水素導入に 1800 秒間、その後窒素を 5400 秒間流すことで安定を待った (Fig. 4 (b))。Pd<sub>75</sub>Cu<sub>10</sub>Si<sub>15</sub> 膜の水素に対する飽和値までの時間は、単体の Pd 膜に比べると圧倒的に速い。非晶質構造のため解離した水素がバルク中を移動しやすいためであると推測される。また、それぞれの濃度に対する信号値のピーク高さ（水素吸蔵量に対応）と水素濃度の平方根との関係は Fig. 5 に示す。このプロットもまたラングミュア型（双曲型）関数でフィットさせることが可能であった。理論的解釈について3.2章で述べる。



**Fig. 5.** Peak jump heights of MSS output voltage ( $\Delta V$ ) plotted against square root of hydrogen concentration ( $C^{1/2}$ ). Film thicknesses of PdCuSi are 30 nm (■) and 50 nm (○). Inset : Expansion at low concentrations.

## 3. 水素の表面吸着を経た吸蔵の理論モデル

### 3.1 2段階の反応速度論モデル

水素が吸蔵する過程を、次のような表面吸着を経た吸蔵となる2段階の反応速度論モデルを考える (Fig. 6)。水素は表面の吸着サイト (S) で解離吸着され、その後バルクの吸蔵サイト (B) に吸蔵される過程を考えると、

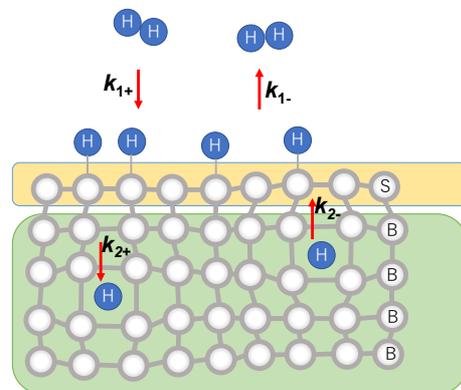


となる。この反応式を微分方程式で表すと、

$$\frac{d}{dt} [\text{S-H}] = k_{1+} [\text{S}] [\text{H}_2]^{\frac{1}{2}} - k_{1-} [\text{S-H}] - k_{2+} [\text{S-H}] [\text{B}] + k_{2-} [\text{S}] [\text{B-H}] \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} [\text{B-H}] = k_{2+} [\text{S-H}] [\text{B}] - k_{2-} [\text{S}] [\text{B-H}] \quad (3)$$

となる<sup>14-16)</sup>。ここでは表面およびバルク中での水素が吸着されているサイト数を [S-H]、[B-H] とし、表面及びバルク中での空サイトを [S]、[B] としている。表面の吸着可能な総サイト数を  $S_0$  およびバルク中の吸蔵可能な総サイト数を  $B_0$  とすると、



**Fig. 6.** (color online). Hydrogen molecules are adsorbed on the surface and the dissociated atoms are absorbed into the bulk.

$$[S] + [S-H] = S_0 \quad (4)$$

$$[B] + [B-H] = B_0 \quad (5)$$

となる拘束条件を持っていることは自明である。

### 3.2 平衡状態での解

ここで、反応式 (1) が平衡状態の場合を考えると、

$$\frac{d}{dt}[S-H] = \frac{d}{dt}[B-H] = 0 \quad (6)$$

の場合について解けばよい。この場合、式 (2), (3) を [S-H] と [B-H] について解けば、

$$[S-H] = \frac{S_0 K_1 [H_2]^{1/2}}{1 + K_1 [H_2]^{1/2}} \quad (7)$$

$$[B-H] = \frac{B_0 K_1 K_2 [H_2]^{1/2}}{1 + K_1 K_2 [H_2]^{1/2}} \quad (8)$$

となる。ここでは  $K_1 = k_{1+}/k_{1-}$ ,  $K_2 = k_{2+}/k_{2-}$  としている。式 (7) はラングミュアの表面解離吸着の式であり、吸蔵量についても同様なものが成り立つ。この式 (8) の結果が前章 2.2 で得られる吸蔵量と水素濃度の平方根がラングミュア型の関係を示す式である。

また、これら式 (7), (8) 中の  $[H_2]$  が十分小さいと考えられる場合には

$$[S-H] \approx S_0 K_1 [H_2]^{1/2} \quad (9)$$

$$[B-H] \approx B_0 K_1 K_2 [H_2]^{1/2} \quad (10)$$

と近似でき、式 (10) は水素吸蔵現象でよく現れるジーベルツ則となる<sup>16)</sup>。Fig. 5 中の挿入図は水素が低濃度付近の拡大図である。この範囲にあるデータは直線で近似できることから、低濃度ではジーベルツ則に従っていると考えられる。ただ、直線近似した線が 0 ppm<sup>1/2</sup> の点から少しずれている。今回の水素センサの実験において繰り返し測定の中で水素放出のための時間が十分でないためわずかに残留水素が固体中に残っているためだと考える。

### 3.3 吸蔵初期かつ吸着反応が吸蔵反応に比べ速い場合の解釈

次に式 (1) の反応式において吸蔵の初期かつ吸着反応が吸蔵反応に比べ非常に速い場合 ( $k_{1+}, k_{1-} \gg k_{2+}, k_{2-}$ ) を考える。この場合式 (2) について  $k_{2+}, k_{2-}$  が係数の項の影響は十分小さいとみなせるので、この場合の式 (2) は

$$\frac{d}{dt}[S-H] \approx k_{1+} S_0 [H_2]^{1/2} - (k_{1+} [H_2]^{1/2} + k_{1-}) [S-H] \quad (11)$$

と近似できる。この式は解析的に解くことができ、[S-H]

について解けば、

$$[S-H] = \frac{S_0 K_1 [H_2]^{1/2}}{1 + K_1 [H_2]^{1/2}} \times [1 - \exp\{-(k_{1+} [H_2]^{1/2} + k_{1-}) t\}] \quad (12)$$

となる。ここで  $k_{1+}, k_{1-}$  が十分大きいと考えれば式 (12) における exp の項はすぐに 0 に近づくと考えられるので、[S-H] は式 (7) と同じく近似的にラングミュアの解離吸着式となる。また、式 (3) について吸蔵初期を考えると  $[B] \approx B_0$ ,  $[B-H] \approx 0$  であるとみなせるので、式 (3) は

$$\frac{d}{dt}[B-H] \approx k_{2+} [S-H] [B] = \frac{S_0 B_0 K_1 k_{2+} [H_2]^{1/2}}{1 + K_1 [H_2]^{1/2}} \quad (13)$$

となる。これは前章 2.1 の実験結果で示した吸蔵速度と水素濃度の平方根との関係を示している。

式 (11)~(13) を現象論的に言えば、吸着速度が非常に速いためラングミュア吸着が表面に起きた後に、ゆっくりとした吸蔵現象が起こることであり、初期の吸蔵速度は、ラングミュア吸着で決まる表面水素量に比例しているためだと考えられる。

## 4. ま と め

これらの理論と実験を解析するにあたり水素吸蔵量による応力値が比例すると仮定している。MSS の信号と表面応力との関係については G. Imamura らによる有限要素法計算により、MSS の円板形状においても表面応力と信号値が線形関係にあることは確かめられている<sup>17)</sup>。Pd-H 系においては H/Pd の濃度により  $\alpha$  相と  $\beta$  相の 2 相があることが知られているが、今回の 4% 以下に相当する水素分圧および 333 K の近辺までの温度においては、ほぼ  $\alpha$  相のみの議論が可能であると考えられる<sup>18)</sup>。単一相であれば格子定数の広がり吸蔵水素量に比例すると考えられる。

今回、MSS と水素吸蔵物質を用いた水素センサの研究として、単体 Pd 薄膜および非晶質 Pd 合金膜を水素吸蔵膜として利用した結果を紹介した。また、センサの信号変化からそれぞれの感応膜への水素の吸着および吸蔵現象を理論的に説明した。

一方、水素センシングの実験的側面から見れば MSS は非常に高感度であり、非常に薄い薄膜に印加される微小な応力を測定可能であることが確認された。MSS は 1 チップで複数の感応膜を扱うことも可能であるため、機械学習と組み合わせたナノイセンサの開発も行われており様々な用途にも応用可能である<sup>19)</sup>。

## 文 献

- 1) Focus NEDO 特別号, “サンシャイン計画 40 周年” (NEDO, 2014).
- 2) 大角泰章: “水素吸蔵合金” (アグネ技術センター, 1993).
- 3) 西村 睦: *膜* **43**, 174 (2018).
- 4) T. Yakabe, G. Imamura, G. Yoshikawa, M. Kitajima and A.N. Itakura : *J. Phys. Commun.* **4**, 025005 (2020).
- 5) T. Yakabe, G. Imamura, G. Yoshikawa, N. Miyauchi, M. Kitajima and A.N. Itakura : *Sci. Rep.* **11**, 18836 (2021).
- 6) T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black and U. Banach : *Sens. Actuators, B* **157**, 329 (2011).
- 7) J.K. Gimzewski, Ch. Gerber, E. Meyer and R.R. Schlittler : *Chem. Phys. Lett.* **217**, 589 (1994).
- 8) S. Okuyama, Y. Mitobe, K. Okuyama and K. Matsushita : *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 3584 (2000).
- 9) A.N. Itakura, T. Narushima, R. Berger and M. Kitajima : *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3712 (2002).
- 10) G. Yoshikawa, T. Akiyama, S. Gautsch, P. Vettiger and H. Rohrer : *Nano Lett.* **11**, 1044 (2011).
- 11) 吉川元起: *表面科学* **35**, 571 (2014).
- 12) S. Kajita, S. Yamaura, H. Kimura and A. Inoue : *Sens. Actuators, B* **150**, 279 (2010).
- 13) Y. Hayashi, H. Yamazaki, D. Ono, K. Masunishi and T. Ikehashi : *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 9438 (2018).
- 14) H. Conrad, G. Ertl and E.E. Latta : *Surf. Sci.* **41**, 435 (1974).
- 15) M.A. Pick, J.W. Davenport, M. Strongin and G.J. Dienes : *Phys. Rev. Lett.* **43**, 286 (1979).
- 16) J.W. Davenport, G.J. Dienes and R.A. Johnson : *Phys. Rev. B* **25**, 2165 (1982).
- 17) G. Imamura, K. Shiba and G. Yoshikawa : *Frontiers in Microbiology* **7**, 488 (2016).
- 18) 深井 有, 田中一英, 内田裕久: “水素と金属” (内田老鶴圃, 1998).
- 19) K. Minami, G. Imamura, R. Tamura, K. Shiba and G. Yoshikawa : *Biosensors* **12**, 762 (2022).