

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム修飾 QCM センサへの UV-LED 光の周期的な照射・非照射による新型湿度センサに関する研究

松原 靖廣*

Study on New Humidity Sensor Performing Repetition of Periodic Irradiation and Non-irradiation of UV-LED Light to Sodium Polystyrene Sulfonate Coating QCM Sensor

Yasuhiro MATSUBARA

A new humidity-sensor system which consisted of both an ultra violet light emitting-diode (UV-LED) and a quartz crystal oscillator micro balance gas sensor element (a QCM gas sensor) had been studied. A sodium polystyrene sulfonate (PSNA) film coating QCM sensor was used and repeating UV-light (365nm) irradiation and non-irradiation with interval of 32 sec, to the QCM, the frequency responses of this QCM sensor provided as wave pattern information by such a method. It was wave pattern amplitude (ΔF), frequency of the lower limit (F_{min}) and frequency of the upper limit (F_{max}) that I paid attention and paid my attention to these information and relations with the humidity around the QCM sensor. The value of ΔF , the change of a few hundred Hz from a few tens of Hz was seen and it increased with an increase of atmospheric moisture around the QCM and decreased with a decrease of that. Other hand F_{min} and F_{max} showed reverse regularity of the that for ΔF . In this paper, derived the results of examining these phenomena to the humidity changes, these values showed adapted as a humidity sensor because proportional well in relative humidity.

1. 緒言

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム（以後：PSNA と略記）を感応膜に用いた水晶振動子マイクロバランスガスセンサ（QCM ガスセンサ）素子の表面に紫外線フォトダイオード（UV-LED）の UV 光（350~400nm）の照射と非照射を周期的に繰り返すことによって生じるセンサ応答の周波数変化の大きさ $\Delta F(\text{Hz})$ が環境大気中の湿度に対応することを見出した。この現象を新型の湿度センサとして開発することを検討した。湿度センサは空調関連機器に必要であり、食品製造・貯蔵や精密機械製造において温度と湿度を測定し管理するのに重要な役割を果たす^{1,2)}。その需要や必要性から湿度センサは、非常に多くの研究・開発が行われ、完成され尽くしたセンサと思われる。しかし、食品や油からの有機揮発成分や塵などの汚染でセンサ材料が変質してしまう問題がある。また、耐久性や信頼性を上げる高度な技術が組み込まれた高価な湿度センサを汚れた空気が発生する場所で作動させることに躊躇する。今回、

提案する QCM センサ素子と UV-LED を組み合わせたセンサシステムは、QCM センサ素子の製造や再生が自分で簡単にできるので、センサ素子の汚染を恐れず使用できる。本論文は、UV 光駆動型で PSNA 修飾 QCM を用いた湿度測定の実験を進め、基礎データの収集と解析を行ったのでこれらを報告する。

2. 実験

2-1 実験装置

UV-LED 光の照射・非照射により駆動する湿度センサ測定装置の構成を図 1 に示す。センサ母体の水晶振動子は、多摩デバイス（株）会社より入手した発振周波数 9 MHz、AT カット水晶振動子を用いた。この会社より、QCM 開発・研究用として発振回路と水晶振動子が市販されていて、会社ホームページにその特性が公開されている³⁾。用いた水晶振動子は $\phi 8.6\text{mm}$ 、電極部分は、 $\phi 5\text{mm}$ で下地がクロムメッキで表面は真空蒸着膜の Au 電極である（型式 TM-8.6-H001）。UV-LED には、日亜化学工業（株）の NCSU033B（ピーク波長 365nm、光出力

平成 28 年 9 月 20 日受付 (Received September 20, 2016)

*新居浜工業高等専門学校環境材料工学科 (Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

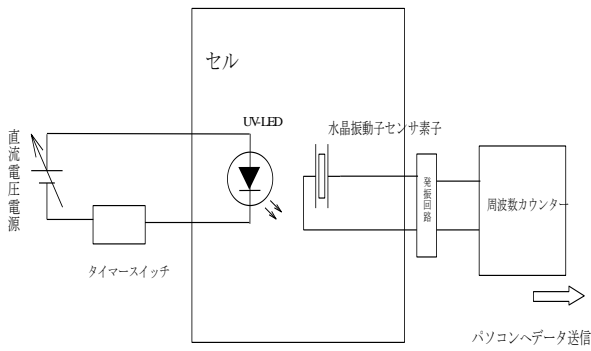


図 1 UV-LED 駆動型 QCM 湿度センサ装置概略

450W) を用いた。この UV-LED 光の周期的なセンサへの照射・非照射は、直流電圧電源による電圧供給回路の途中に設置したタイマにより 32 秒間隔で経時的に on-off を繰り返し行うよう設定しておこなった。QCM センサ素子電極部分と LED 光源からの距離 1.5cm の位置に固定した。QCM センサは測定セル外部に設定した簡易発信回路 (多摩デバイス社) に接続し、その応答周波数を周波数カウンタで測定したデータをパーソナルコンピュータに経時的に記録した。

2-2 センサ素子の調整

QCM センサ素子は、母体となる水晶振動子電極表面に化学物質の薄膜を形成することにより調整される。本研究では、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (分子量 50 万、Scientific Polymer Products Inc.社製) を水晶振動子電極部分に塗布し、薄膜を形成した。形成方法は、約 10mg/ml の PSNA 水溶液を調整し電極表面上に微量 (数 mg 程度) の PSNA 粉末を乗せ、さきの PSNA 水溶液をパスツールピペット等を用いて垂らし、綿棒でこすりつけていく。最初、金電極表面は水を弾くが、PSNA 粉末と溶液を加え綿棒でこする操作を繰り返すと、やがて電極表面に PSNA が均一に広がり、電極表面の金色の反射光が鈍くなり、膜が形成されていることが分かる状態になり、PSNA 修飾 QCM センサ素子が完成した。

2-3 湿度の測定

飽和塩水溶液による湿度調整法⁴⁾に従い LiCl、MgCl₂、NaBr、NaCl の飽和塩溶液を調整した。これら飽和塩水溶液と平衡にある大気(1atm)中の湿度は、表 1 にまとめた特定の値を示す。測定セルには、500ml のフタ付の広口容器を用いた。この容器に、先の飽和塩水溶液の 1 種だけを適量 (約 100ml) 加えておく。容器のフタ部分に、UV-LED 駆動型湿度センサ装置部分を取りつけておく。飽和塩水溶液のはいった容器にセンサ装置部品を容器のフタ部分にセットして、この容器のデッドスペースの空気に対してセンサの測定をおこなった。一方で、一般に製品として市販されている湿度センサ (CHINO 社、型式 MR6661 温湿度ロガー等) を用いて飽

和塩水溶液の入った容器のデッドスペースの温度と湿度測定をおこない、その湿度が対応する飽和塩水溶液の湿度値であることを確認した。このように順次、UV-LED 駆動型 QCM センサ測定をそれぞれ 4 種の飽和塩水溶液について行った。

表 1 各種飽和塩水溶液法での % R.H.について

飽和塩水溶液の種類	%R.H. (20°C)	%R.H. (25°C)	%R.H. (30°C)
LiCl	11.3	11.3	11.3
MgCl ₂	33.1	32.8	32.4
NaBr	59.1	57.6	56.0
NaCl	75.7	75.3	75.1

3. 実験結果と考察

3-1 種々湿度空気下での UV-LED 駆動の QCM センサの応答

本研究の UV-LED 駆動 QCM センサの応答を湿度約 11%R.H. (飽和 LiCl 水溶液を使用) と湿度約 33%R.H. (飽和 MgCl₂ 水溶液を使用) で測定した時の応答を図 2 に示した。

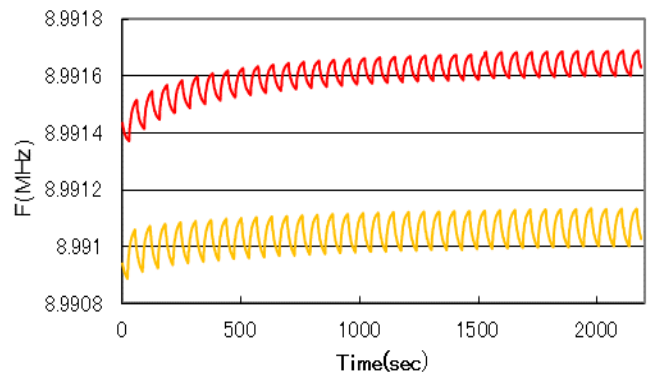


図 2 センサ応答の経時変化

—: 11%R. H. (30°C) —: 33%R. H. (30°C)

図 2 より、湿度 11%R.H. と 33%R.H. の場合、室内湿度 (約 65%R.H.) との差が大きい場合に定常状態になるのに、測定セルにセンサを設置後 10 分程度は必要であった。

図 3 は、それぞれ 11%R.H. (飽和 LiCl 水溶液使用時)、33% (飽和 MgCl₂)、56% (飽和 NaBr)、75% (飽和 NaCl) の測定を行った測定結果を 1 つのチャートにまとめ示したものである。同時測定ではなく、同じセンサ素子で順次、個別に各湿度で測定した結果であることを注意しておく。図 3 を見ると、湿度が高くなると、周波数応答の現れる位置が低周波数側に移動すること、そして応答波形の振幅 ΔF (周波数変化の大きさ) が大きくなることがわかった。

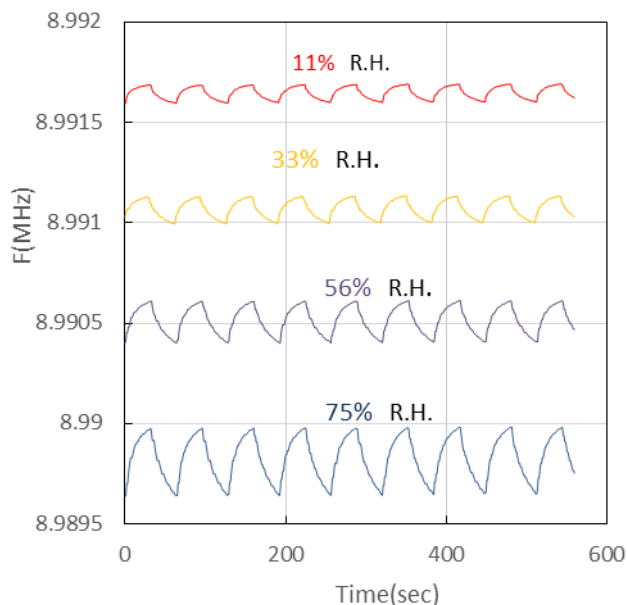


図3 各相対湿度 (30°C) の空気に対する UV 駆動 QCM センサの応答

3-2 センサの湿度応答の解析

この UV-LED 駆動 QCM センサは、センサ応答が周波数変化の応答波形で得られるので、その応答波形の情報を検討した。ここで図4にセンサ応答波形を拡大して示した。UV 光の照射開始とともに応答周波数の上昇がみられるが、これは膜中の水分子が膜と電極表面近傍から離れていくためと考えた。逆に、UV 光を切ることにより元の状態に水分子が戻っていく過程で応答周波数の減少 (低周波数側への移動) が生じている。周波数の上昇、下降のプロセスはともに指数関数的に緩和し、接近していく過程を考えると説明できる。なお周波数変化の原因は、水の吸着による質量変化であり、QCM センサの応答原理である Sauerbrey の式⁵⁾ (式1) に基づく変化と考えている。

$$\Delta F = -\frac{2 \times F_0^2}{A \sqrt{\mu \times \rho}} \Delta m \quad \dots (1) \quad \text{: ここで } \Delta F = \text{周波数の}$$

変化量、 F_0 = センサの周波数、 A = 電極面積、 μ = 水晶のせん断応力 ($2.947 \times 10^{10} \text{ kg m s}$)、 ρ = 水晶の密度 (2648 kg/m^3)、 Δm = 質量変化量である。

UV 光の照射・非照射の間隔は 32 秒であり、64 秒が波形の 1 周期になる。応答波形の形状に関する情報は重要な情報となり、応答気体の種類、センサ材料などと応答波形の変化の関係を追跡する興味が生じる。波形を拡大するとギザギザが目立つが、データサンプリングレートは 1 秒と遅いためであることを注記する。

図4に示すように、1 応答波形の極小周波数 F_{\min} 、極大周波数 F_{\max} 、波形の振幅 ΔF ($\Delta F = F_{\max} - F_{\min}$) のデータを抽

出した。そして 1 つの湿度空気に対する測定データを代表する F_{\min} 、 F_{\max} 、 ΔF は、周波数応答波形が安定している状態 (定常状態) で 10 波形分のデータの平均値を算出し用いた。図3で示した 4 箇所の湿度 (11%、33%、56%、75% R.H.) データを解析に用いた。

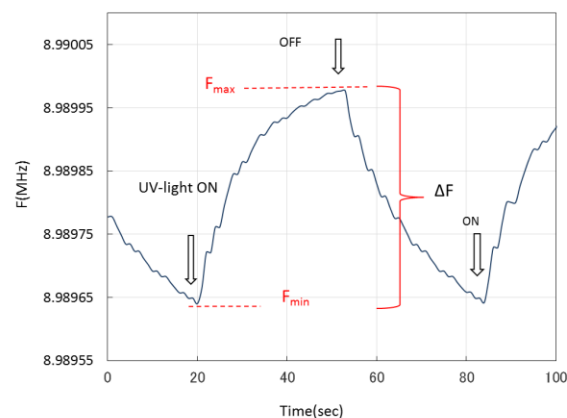


図4 UV 駆動 QCM センサの応答波形解析
湿度 75% R. H. 30°C の応答

図5は、その結果を、横軸に相対湿度、縦第1軸に ΔF 、第2軸に F_{\min} でプロットしたものである。 ΔF と F_{\min} が湿度に比例して直線的变化をしていることがわかった。この場合、 ΔF と相対湿度 (X : R.H.) との関係は、 $\Delta F = 3.24X + 90.81$ と求めることができた。このように、法則が簡単な 1 次方程式で与えられることは湿度解析上の利点といえる。

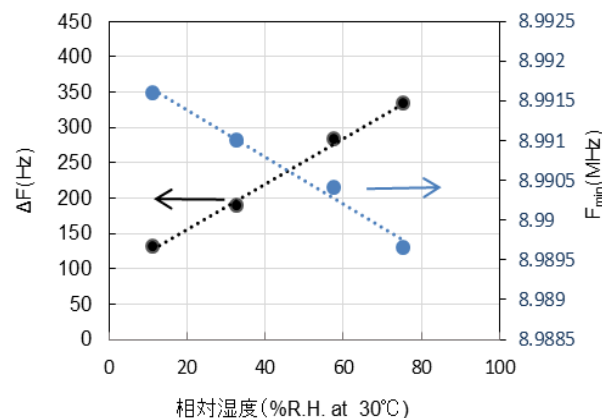


図5 相対湿度 (30°C) とセンサの応答量 ΔF 、 F_{\min} の関係

ここで、水の飽和蒸気圧 P_{ws} は、温度の関数として Wexler-Hyland の式 (式2) 等で算出することができる⁶⁾。
 $\ln(P_{ws}) = -0.58002206 \times 10^4 / T_k + 0.13914993 \times 10^{-1}$
 $-0.48640239 \times 10^{-1} \times T_k + 0.41764768 \times 10^{-4} \times T_k^2$
 $-0.14452093 \times 10^{-7} \times T_k^3 + 0.65459673 \times 10^1 \times \ln(T_k) \quad \dots (2)$
 ここで T_k : [K]、 P_{ws} : [hPa] である。これらの観測温度下での相対湿度 (R. H.) と飽和蒸気圧 $P_{ws}(T)$

との関係は、 $R.H. = P_w / P_{ws}(T) \times 100\%$; これより測定環境の蒸気圧 P_w を算出し、さらに体積濃度 (ppm v/v) は(3)式で与えられ、測定環境における H_2O ガス分子の濃度として求めることが可能である。

$$ppmv/v = \frac{P_w}{(P_{tot} - P_w)} \times 10^6 \dots (3); \text{ここで } P_{tot} \text{ は、}$$

全体の圧力で通常 1 気圧 ($P_{tot}=760\text{mmHg}$) が適応される。

(3)式に従い、相対湿度 (%R.H.) から水蒸気の体積濃度 (ppmv/v)に変換をおこなった。ここで気体の場合、体積濃度 = mole/lであるから、水蒸気の質量濃度 (g/m^3) は(4)式により求まる。

$$g/m^3 = ppmv/v \times \frac{18.0 \times 10^3}{10^6} \dots (4); \text{ここで}$$

H_2O の分子量=18.0 である。

このように、相対湿度(%R.H.)から水蒸気の体積濃度 (ppmv/v) と水蒸気の質量濃度(g/m^3)を求めた。そして、水蒸気の体積濃度と ΔF および F_{min} の関係を図 6(a)、水蒸気の質量濃度と ΔF および F_{min} の関係を(b)に示した。

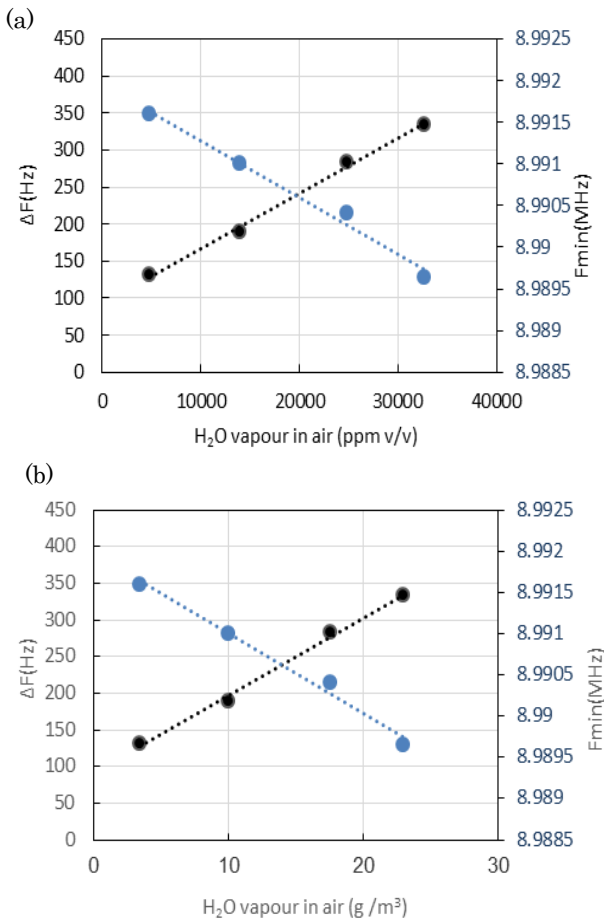


図 6 水蒸気濃度 (30°C) とセンサの応答量 ΔF 、 F_{min} の関係

(a) 体積濃度 (ppm v/v) (b) 質量濃度 (g/m^3)

これら H_2O 濃度としての体積濃度や g/m^3 と ΔF 、 F_{min} と

の関係が線形な 1 次方程式の関係で表される。このように相対湿度から直接 H_2O 濃度に変換しておくことは、この QCM センサの ΔF 等周波数応答が H_2O 分子の吸着・脱着の質量変化に基づくものであり、今後の解析や応用において重要となるからである。

ここで PSNA 修飾 QCM センサの作成は 1 つずつ手作業でおこなっており、今回、同じ方法で別個に作った 3 個の PSNA 修飾センサについて調べたところ、いずれも先に調べたように特性式(5 式)であらわされる湿度応答特性を示した。

$$\Delta F = aX + b \dots (5); \text{ここで } X \text{ は、R.H.、ppm v/v、} g/m^3 \text{ など観測大気中の湿度量であり、} a, b \text{ は、定数である。}$$

この a および b の値は、ばらつきがみられた。実際の使用に際して検定が必要でありこのセンサシステムの問題点である。

3-3 本湿度センサの応答速度

湿度環境変化に鋭敏に対応できるかを知るため湿度測定環境を変化させ、その過程を継続的に測定した。図 7 に、このセンサシステムの測定環境を変化させ、その応答を経時的に測定した結果を示した。図 7 よりこの UV 駆動湿度センサは湿度環境の変化に十分な応答速度で対応しているといえる。

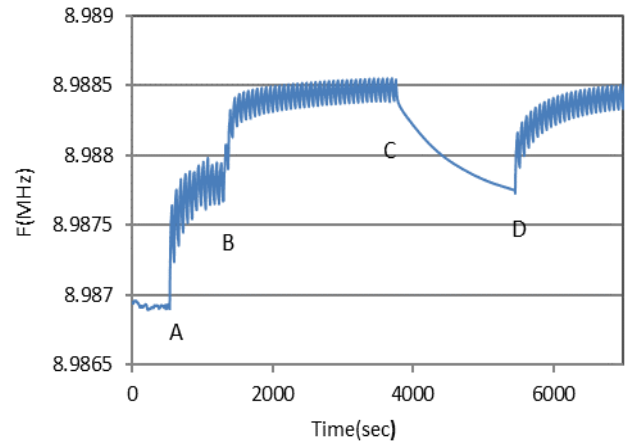


図 7 センサの応答速度の検討

区間 A-B: 室内空气中 (67% R.H. 30°C)、A 点で UV 照射・非照射を開始、区間 B-C: 測定セル内へ移動 (56% R.H.)、区間 C-D: セル内で UV 非照射で放置、D 点で再び UV 照射を開始

4. 結言

UV 照射と非照射により駆動される PSNA 修飾 QCM センサの動的な周波数応答波形における振幅 ΔF が明確に湿度に直線的に対応し、応答速度も充分で、湿度センサとして実用可能なことを示すことが出来た。UV 光がどのように作用してこのような振動子の周波数変化を引き起こしているかは、照射と非照射による内部光電効果により生じる電場の分極と

脱分極が繰り返すことにより大きな双極子をもつ H_2O の分子集団がそれに伴って電極表面と PSNA 膜中で離れたり近づいたりといった運動が生じることが原因と現段階では考えている。今回、新型湿度センサと題目をつけたが、ポリスチレンスルホン酸そのものが湿度センサの材料の候補として取り上げられ、また水晶振動子を用いた湿度センサについても考案されているので、新型というはおこがましいかもしれない。しかし、QCM センサを用いて UV 光の照射と非照射により、その応答周波数変化を追跡して湿度センサを構築するのは見受けられないので、新型とした。また UV-LED を使用することにより、コンパクトなセンサシステムとして利用可能であることを示すことができた。

QCM ガスセンサは、匂いセンサや環境モニターセンサなど高次の機能を持つセンサシステムとへの応用が盛んに研究されている。この UV 光の照射・非照射による動的センサ応答信号を得る方法がこれらの分野に適応できると考え、検討していく興味へと広がる。ここで QCM センサを匂いセンサとして適用する場合の妨害要素が水（湿度）である場合がある⁸⁾。そのようなことから環境モニタシステムとして匂い、湿度そして温度も管理する機能を持つには多種の QCM センサ素子を必要とするが、その中で湿度を正しく測定する QCM センサに本方法が適用できると考えている。

参考文献

- 1) a) 片岡照栄、柴田幸男、高橋清、山崎弘郎；センサハンドブック(1986) pp.303-416, 培風館
b) 都甲潔、宮城幸一郎；センサがわかる本 (2002) pp.102-109, オーム社
- 2) a) K.Suzuki, K.Koyama, Y.Nabeta and T.Inuzuka;
“Mechanism of Moisture Sensing by Thin Film Humidity Sensor” Proc. of The 4th Sensor Symposium, (1984) pp.287-291 IEE of Japan
b) 鈴木一博；「電気容量型湿度センサ用材料と感湿機構」電気学会論文誌 A, 112 (1992) pp.782-788
c) 新田恒治；「湿度センサ」日本金属学会会報 Vol. 17 (1978) No.12 pp.1026-1029
- 3) (株)多摩電子デバイス「QCM 水晶振動子マイクロバランス測定法 (Quartz Crystal Microbalance)」
[On-Line] <http://www.tamadevice.co.jp/9mhz.htm>
(参照 2016-9-17)
- 4) JIS B 79202000 湿度計-試験方法
[On-Line] <http://kikakurui.com/b7/B7920-2000-01.html>
(参照 2016-9-17)
- 5) a) (株)多摩電子デバイス「QCM 水晶振動子マイクロバランス測定法 (Quartz Crystal Microbalance)」
[On-Line] <http://www.tamadevice.co.jp/9mhz.htm>
(参照 2016-9-17)
b) ビーエーエス株式会社「水晶振動子マイクロバランス (QCM) と電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM)」
[On-Line]
http://www.bas.co.jp/xdata/electorode_photo/QCM_floell_kit2.pdf(参照 2016-9-17)
- 6) 3rdeye.Inc 「飽和水蒸気圧」
[On-Line]
<http://www.3rdeye.co.jp/softs/exenvfunc/svpformula.html>
(参照 2016-9-17)
- 7) 中本高道、森泉豊栄；「におい計測技術の基礎と応用」インターフェース Feb(1995) pp149-165 CQ 出版
- 8) 大藪多可志、勝部昭明、木村春彦；化学センサシステムとソフトコンピューティング(2001) pp14-18 海文堂出版

