

公益財団法人富山第一銀行奨学財団

理事長 横田 格 殿

助成研究成果概要報告書

教育機関名 : 富山大学	助成金額 :	800 千円
研究代表者 : 赤丸 悟士	所属 : 学術研究部理学系	職位 : 助教
研究題目 : PdCo ナノ薄膜を利用したマルチレベル磁気応答型水素センサの構築		

研究概要

多方面での水素利用に対する安全性担保のため、水素爆発下限 4%以上から一般的な注意レベル 0.05%までを含む広い濃度範囲に対応し、かつ多様な環境下に対応できる耐久性のあるセンサの開発が必要である。近年提案した 0.1%の低濃度から 40%程度の高濃度まで高精度で測定できる磁気応答型水素センサでは、その実用化に向け、低濃度測定範囲の拡大、再現性確保のための磁気ヒステリシスの抑制、低コスト化に向けた貴金属の使用量抑制、などの課題を解決する必要がある。これまで PdCo 合金のナノ構造化=nm オーダーの超薄膜を利用することで磁気ヒステリシスを回避できることを見出し、また貴金属使用量の削減が可能となった。一方で薄膜では、酸素による劣化や、酸素の表面吸着によると思われる磁性の変化が見られることから、これら表面吸着種の影響を見積もり、また劣化を促進する吸着種を防ぐ必要がある。そこで本研究では、吸着酸素の影響が大きいと考えられる 0.5%以下の水素濃度における水素応答特性を調べ、また有機被膜による表面被覆を施した PdCo 薄膜を作成し、表面被覆が水素応答特性に与える影響、及び吸着種による劣化の防止効果について検討した。

成果要約

10x10 mm の石英基板上に 5 nm 厚さの Pd_{0.8}Co_{0.2} 薄膜を電子ビーム蒸着装置により作製したところ、膜厚測定器が劣化しており、本助成にて薄膜レートモニタを交換した。また、水素に対する磁気応答を観測するための異常ホール効果測定の高精度化を狙い、高精度定電流電源を本助成にて購入し、測定装置に組み入れた。

PdCo 薄膜の低水素濃度に対する磁気応答（ホール電圧）を調べると、空气中水素濃度が 1%あたりで酸素の影響が表れ、窒素雰囲気下（無酸素下）での測定に比べ磁気応答が小さくなった。この変化はバルクの PdCo と同じであった。酸素存在下では水素濃度 1%以下では水素に対する磁気応答変化が小さくなるが、水素濃度 0.01%でも磁気応答が表れ、空气中 0.01%の水素が検出できる可能性が示された。

空気中において PdCo 薄膜は、Co が徐々に酸化していくことが知られている。この酸化を防ぐため、PdCo 薄膜上に 1 μm 厚さ以下の酢酸セルロース (CA) あるいはポリ塩化ビニル (PVC) をスピンコート法により作製した。被覆した PdCo 薄膜のホール電圧を測定すると、被覆なしの時の値から減少したが、過去に行った金属被覆した PdCo 薄膜よりは大きくなった。経時変化を測定することで Co 酸化の影響を調べたところ、有機膜被覆 PdCo 薄膜は Co 酸化の速度を遅くする効果があった。CA と PVC を比べると、PVC 被覆のほうが Co 酸化防止効果が高いことが示唆された。これは PVC 膜の酸素透過能がより小さいことで説明できる。PVC では水素透過能も小さく、水素に対する磁気応答の時間は PVC 被覆により 1.3 倍となった。過去に調べた金属被覆 PdCo 薄膜と比べると、応答時間はほぼ変わらないが、Co 酸化防止効果は PVC 被覆が劣っており、将来の有機膜利用には膜厚や材質の改善が必要である。

<p>研究成果 発表状況</p>	<p>【雑誌論文、学会発表、図書、新聞掲載、作成 Web ページ、特許権等の出願・取得状況】</p> <p>“磁化変化型水素センサ”， においのセンシング、分析とその可視化、数値化, pp328-334, (株) 技術情報協会 (2020).</p>		
<p>経費の 執行状況</p>	<p>区 分</p>	<p>執行額 (円)</p>	<p>備 考</p>
	<p>【物品費】</p>		
	<p>直流電源</p>	<p>323,950</p>	
	<p>膜厚レートモニタ</p>	<p>172,062</p>	
	<p>実験用消耗品 (ガス、基板など)</p>	<p>303,988</p>	
	<p>【旅費】</p>		
	<p>なし</p>		
	<p>【謝金】</p>		
	<p>なし</p>		
	<p>【その他】</p>		
	<p>なし</p>		
	<p>合計</p>	<p>800,000 円</p>	