

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 4 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560710

研究課題名（和文）放射線環境下で動作するガスクロミック水素センサーの開発

研究課題名（英文）Development of gasochromic hydrogen sensors
to operate under radiation environment

研究代表者

山本 春也（YAMAMOTO SHUNYA）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：70354941

研究成果の概要（和文）：ガンマ線等の放射線環境下で動作する光学式水素センサーの開発を目的に、水素の吸蔵より吸光度が変化する三酸化タングステン(WO₃)、三酸化モリブデン(MoO₃)等の水素ガスクロミック層と水素分子を解離させるための白金(Pt)等の金属触媒層から成る水素検知素子を作製し、ガンマ線、電子線照射などによる水素ガスクロミック特性への影響を系統的に調べた。その結果、結晶配向した WO₃ 膜と Pt から成る水素検知素子は、ガンマ線照射に対する影響はほとんどなく、ガンマ線環境下で動作する光学式水素センサーの開発ができることがわかった。

研究成果の概要（英文）：Effects of gamma-ray, electron and ion irradiation on hydrogen gasochromic properties of transition metal oxide (tungsten trioxide, molybdenum trioxide etc.) films coated with a noble metal catalyst (platinum, palladium) were investigated for development of hydrogen sensors to operate under radiation environment. The results indicate that hydrogen gasochromism of the crystalline oriented films of tungsten trioxide coated with platinum (Pt/WO₃) is unaffected by gamma-ray irradiation. Successfully realized optical hydrogen sensors made of the Pt/WO₃ films demonstrate for operate to under gamma-ray irradiation conditions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2012 年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：センサー材料、光機能材料

1. 研究開始当初の背景
放射性廃棄物の貯蔵において、残留水分及び有機物の放射線分解によって発生する可燃

性ガスの主成分である水素ガスの漏洩や滞留を長期に渡ってモニタリングする技術開発が課題となっている。水素ガスのモニタリ

ングには、信頼性の高い半導体素子を含む電気式ガスセンサーが使われるが、放射性廃棄物の貯蔵等を想定したガンマ線を主とする放射線環境下では、電子素子等の照射劣化により検出回路の誤作動を生じるため、長期に使用することは困難となり、これに代わる水素センサーの開発が望まれている。しかし、放射線環境下で動作する水素センサーの開発に関する研究報告は僅かであり、さらに、放射線の線種を変えて系統的に行われた研究報告例はない。そこで我々は本研究を開始するにあたって、これまでに実施した三酸化タングステン(WO₃)等の水素ガスクロミック材料から成る光学式水素センサーに関する研究成果をもとに、ガンマ線・電子線照射の影響が少ない水素ガスクロミック材料を見出すことができれば、放射線環境下で動作する光学式水素センサーの開発が可能でると考えた。本研究では、水素の吸蔵・放出により可逆的に着色・脱色を示す WO₃等の遷移金属酸化物層と水素分子を解離させるための白金(Pt)等の触媒層から成る水素検知素子を作製し、ガンマ線・電子線照射による影響を系統的に調べることで水素検知素子を構成する最適な材料系の選定し、さらにガンマ線照射下における水素検知の動作実証を計画した。

2. 研究の目的

放射線環境下で動作する光学式水素センサーの開発を目的に、水素の吸蔵より可視光域の吸光度が変化する三酸化タングステン(WO₃)、三酸化モリブデン(MoO₃)などの水素ガスクロミック層と水素分子を解離させるための白金(Pt)、パラジウム(Pd)等の金属触媒層と組み合わせた水素検知素子をスパッタリング法、パルスレーザー蒸着法により作製し、さらに、ガンマ線(⁶⁰Co線源)、電子線(2 MV 電子線加速器)、⁴He イオンビーム(400 kV イオン注入装置、3 MV シングルエンド加速器)照射による水素ガスクロミック特性への影響を系統的に調べ、光学式水素センサーを構成する最適な材料系の選定を進めた。具体的には、(1)金属酸化物膜の作製と水素ガスクロミック特性評価、(2)ガンマ線照射による水素ガスクロミズムへの影響、(3)電子線・イオン照射による水素ガスクロミズムへの影響、(4)ガンマ線照射下の水素検知、について3. 実験の方法、4. 研究成果にまとめた。

3. 研究の方法

(1) 金属酸化物膜の作製と水素ガスクロミック特性評価

パルスレーザー蒸着法により金属ターゲット(Ti, V, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ag, Ta)を用いて石英(SiO₂)基板及びガラス状炭素(GC)基板上に金属酸化物薄膜を作製した。それぞれ金属ターゲットを酸素雰囲気(6.67~

66.67 Pa)で100~150 mJ/パルス、繰り返し周波数:10 HzでYAGパルスレーザー(波長:532 nm)照射よりアブレーションさせ、室温及び400°Cに保持した基板上に厚さ:約500 nmの薄膜を形成した。さらに、スパッタリング法により触媒としてPtを薄膜試料上に約8 nm蒸着した。水素ガスクロミック特性を調べるために窒素で希釈した濃度1%水素に対する透過光スペクトル(400~1000 nm)の変化をファイバ光学分光器により測定した。また、作製した金属酸化物薄膜の組成、厚さは、2.0 MeV ⁴Heを解析ビームとして用いたラザフォード後方散乱(RBS)法により評価した。WO₃膜については、基板温度と基板の傾け角度を制御できる蒸着用基板ステージを製作し、マグネトロンスパッタリング装置に組み込み、成膜中の基板温度(室温~450°C)、基板の傾け角度(0~80°)をパラメータとしてSiO₂基板上に三酸化タングステン膜を作製し、水素ガスクロミック特性を評価した。

(2) ガンマ線照射による水素ガスクロミズムへの影響

Ptを担持したWO₃など4種類の金属酸化物膜に対して、空気中でガンマ線照射(⁶⁰Co線源、高崎量子応用研究所・ガンマ線照射施設)を実施した。照射条件は、線量率:1.07×10⁴ Gy/h、照射時間:341 h、積算線量:3.6 MGyとした。ガンマ線照射による水素ガスクロミズムへの影響については、窒素で希釈した濃度1%水素をガス流量:100 sccmに制御してガスセル内の試料に曝したときの試料を透過した透過光(波長:645 nm)の強度の時間変化をファイバ光学分光器により測定し、ガンマ線照射前後で比較することにより評価した。さらに触媒層としてPt及びPdを担持したWO₃膜に対して、ガンマ線照射量をパラメータに(積算線量:最大26.8 MGy)による水素ガスクロミズムへの影響について調べた。

(3) 電子線・イオン照射による水素ガスクロミズムへの影響

スパッタリング法により作製したPt(8 nm)/WO₃(約500 nm)膜に対して、空気中で加速エネルギー:2.0 MeVの電子線照射(高崎量子応用研究所・電子線照射施設)及び約20 keVの電子線照射(低エネルギー電子線照射装置)を実施した。さらに、加速エネルギー:2.0 MeV及び350 keV ⁴Heイオン照射(高崎量子応用研究所・イオン照射施設)を真空中(~10⁻⁵ Pa)のPt/WO₃膜に対して実施し、ガンマ線照射試料と同様に水素ガスクロミズムへの影響について調べた。

(4) ガンマ線照射下の水素検知

光学式水素センサーを模擬した測定セルを作製し、ガンマ線照射下における水素検知実験を実施した。測定セルは、ガス流量計及び

排気ポンプを備えた水素ガス導入系、光ファイバ (UV-VIS 用 コア径: 400 μm 、長さ: 10m) とファイバ光学分光器及びハロゲンランプ光源から成る光学測定系から構成されている。実験では、ガンマ線照射室内に測定セルを設置し、石英窓と光ファイバを介して Pt/WO₃ 膜の透過光強度の時間変化を照射室外に設置したファイバ光学分光器により測定した。濃度 1% 水素ガスは、流量計によりガス流量を 100 sccm に制御して測定セルへ導入した。ガンマ線照射は、線量率: 7.78 kGy/h の条件で行い、水素導入前 (空气中)、水素導入後、空気導入後における Pt/WO₃ 膜の透過光強度 (波長: 645 nm) の時間変化を測定した。

4. 研究成果

(1) 金属酸化物膜の作製と水素ガスクロミック特性評価

表面に Pt を担持した 10 種類の金属酸化物薄膜を濃度 1% 水素に曝したときの透過光スペクトルの変化を評価した結果、酸化チタン膜、酸化バナジウム膜、酸化ニッケル膜、酸化モリブデン膜、酸化タンタル膜、酸化タングステン膜で透過光スペクトルの変化が観測され、特に酸化バナジウム膜 (基板温度: 400°C で成膜)、酸化モリブデン膜 (基板温度: 室温、400°C で成膜)、酸化ニッケル膜 (基板温度: 室温で成膜) で有意な変化が観測された。図 1 に示すように水素に対して (a) 酸化モリブデン膜では着色、(b) 酸化ニッケル膜では脱色を示し、可逆的に変化することがわかった。また、これらの膜の組成を RBS 測定により評価した結果、 $O/V=0.23$ 程度の酸化バナジウム (酸素欠損した五酸化バナジウム)、三酸化ニッケル (Ni₂O₃)、三酸化モリブデン (MoO₃) であることがわかった。また、成膜中の基板温度と基板の傾け角度を制御して

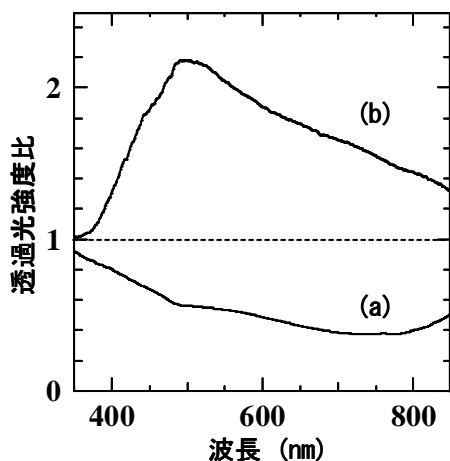


図 1 水素による透過光強度の変化. (a) Pt/酸化モリブデン膜、(b) Pt/酸化ニッケル膜.

作製した WO₃ 膜については、成膜中の基板温度: 350°C 以上で結晶配向した柱状構造の WO₃ 膜が形成され、さらに、基板の傾け角度が 60° 程度になると、石英基板面垂直方向に対して 20° 程度傾いた方向に柱状構造の WO₃ が形成され、ガスとの接触に有利な凸凹な表面形状を有する WO₃ 膜が作製することができた。濃度 1% 水素を用いて水素ガスクロミック特性を調べた結果、基板傾け角度に対する有意な違いは見られなかった。以上の結果から、表面に Pt を担持させた三酸化タングステン、酸素欠損した五酸化バナジウム、三酸化ニッケル、三酸化モリブデンが水素を光学的に検知できる水素ガスクロミック材料として利用できることがわかった。

(2) ガンマ線照射による水素ガスクロミズムへの影響

Pt を担持した WO₃ など 4 種類の金属酸化物膜のガンマ線照射による水素ガスクロミズムへの影響を調べた結果、いずれの試料においても、ガンマ線照射前に比べて照射後の水素による吸光度変化の応答が遅くなる傾向を示した。図 2 (a)、(b) は、Pt/WO₃ 膜及び Pt/MoO₃ 膜の照射前、照射後 (積算線量: 3.6 MGy) の水素に対する透過光強度比 (波長: 645 nm) の時間変化を示している。Pt/WO₃ 膜では、ガ

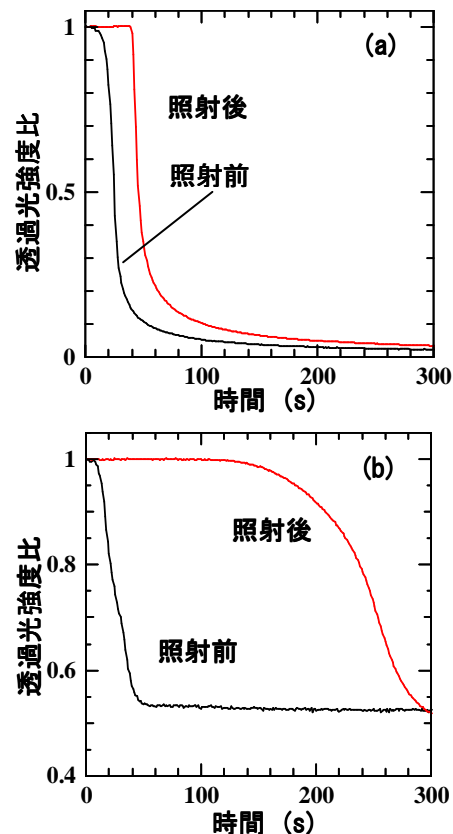


図 2 ガンマ線照射前後の水素による透過光強度の変化. (a) Pt/WO₃ 膜、(b) Pt/MoO₃ 膜.

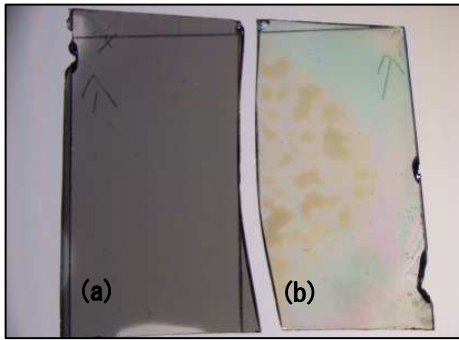


図3 ガンマ線照射後のPd/WO₃膜. (a)未照射、(b)照射

ンマ線照射により水素により透過光強度比の減少(吸光度変化)が起こるまでの時間が約40秒遅くなり、Pt/MoO₃膜ではさらに遅れが生じ、いずれの試料も同様の傾向を示した。以上の結果からガンマ線照射に対して水素ガスクロミズムへの影響が少ないWO₃膜を水素ガスクロミック材料として選定し、さらに触媒層としてPt及びPdを担持したWO₃膜に対して高線量(積算線量:最大26.8MGy)のガンマ線照射を実施した。その結果、積算線量:3.7MGy後のPd/WO₃膜では、図3に示す写真のようにPd層がガンマ線照射によりPd酸化物を形成したため、水素検知ができない状態となった。一方、Pt/WO₃膜では、図4に示すように水素による吸光度変化の応答の遅れを示したが積算線量:26.8MGy後でも水素検知できることが確認できた。図5は、未照射及び積算線量:9.9MGyのガンマ線照射したPt/WO₃膜を1%水素に曝したときの着色の様子を示している。未照射試料では、一様に青色に着色が起こるが、ガンマ線照射したPt/WO₃膜では、斑に着色していることがわかる。さらに照射試料を空気に曝して脱色させて後に再び水素に曝すと、一様に青色に着色

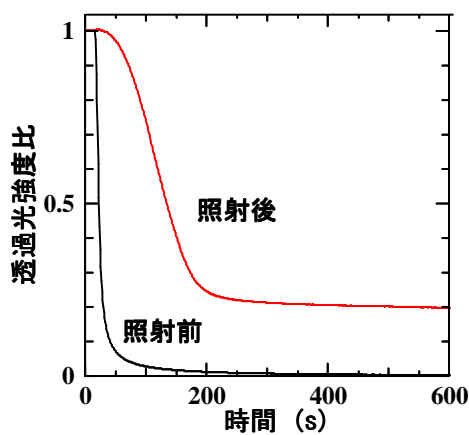


図4 ガンマ線照射前後のPt/WO₃膜の水素による透過光強度の変化.

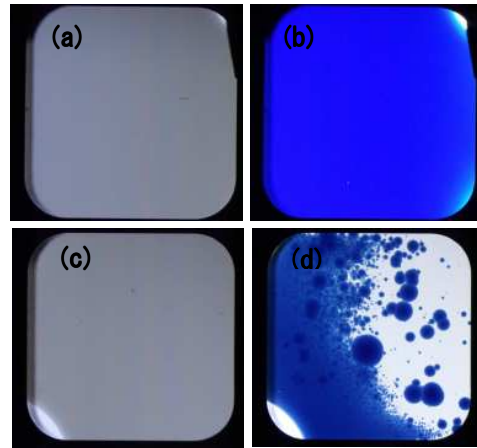


図5 ガンマ線照射によるPt/WO₃膜の水素に対する着色の変化. (a)未照射、(b)未照射・水素、(c)照射、(d)照射・水素

することが確認できた。これより斑に着色する原因として、ガンマ線照射によるPt酸化物の形成が示唆された。そこで、ガラス状炭素基板上に蒸着したPt(厚さ8nm)に対して、空气中で積算線量:3.2MGyガンマ線照射を行い、RBS測定により組成を評価した。その結果、Pt層に酸素が存在していることがわかった。以上の結果から、Pt/WO₃膜では、ガンマ線照射によるPt層の酸化に起因して、水素による吸光度変化の応答の遅れを示したが積算線量:26.8MGy後でも水素検知できることが確認できた。

(3) 電子線・イオン照射による水素ガスクロミズムへの影響

Pt/WO₃膜に対して空气中で2MeVの電子線照射を行った結果、積算線量:15MGyまでの照射では、水素ガスクロミック特性への影響は現れなかった。また、約20keVの電子線照射では、積算線量:8MGyまで照射すると水素による吸光度変化の応答の遅れを示しことがわかった。一方、⁴Heイオン照射では、照射量:1×10¹²ions/cm²程度の比較的低い照射量でも照射による影響が現れ、水素による吸光度変化量が低下する傾向を示した。

(4) ガンマ線照射下の水素検知

図6に作製した測定セルの写真を示す。ガンマ線照射下(線量率:7.78kGy/h)で水素導入前(空气中)、水素導入後、空気導入後におけるPt/WO₃膜の透過光強度(波長:645nm)の時間変化を測定した。水素導入前(空气中)では、ガンマ線照射下における透過光強度の変化、ノイズなどは現れずガンマ線照射が光学測定系への影響を及ぼさないことが確認できた。次にガンマ線照射下において、測定セルに水素を導入した結果、図6に示すようにPt/WO₃膜からの透過光強度の減少が、さらに空気を導入することによりPt/WO₃膜から

の透過光強度の増加が観測され、ガンマ線照射下においても水素検知ができることを確認した。以上に結果から、水素検知素子として Pt/WO₃ 膜を用いることによりガンマ線環境下で動作する光学式水素センサーの開発できることがわかった。

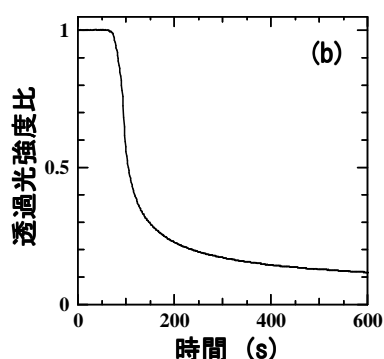
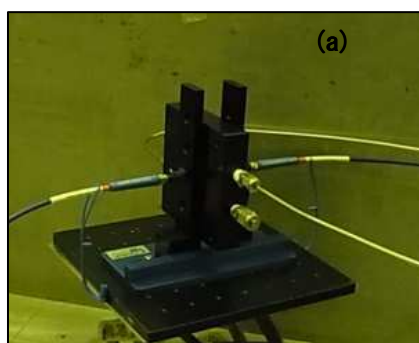


図 6 (a)ガンマ線照射室に設置した測定セル. (b)ガンマ線照射下における Pt/WO₃ 膜の水素による透過光強度の変化.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

S. Yamamoto, T. Hakoda, K. Kawaguchi, M. Yoshikawa, Preparation of gasochromic transition metal oxide thin films by pulsed laser deposition, 査読有, JAEA-Review 2012-046, 2013, p117.

[学会発表] (計 1 件)

山本 春也、レーザー蒸着法によるガスクロミック薄膜の作製、第7回高崎量子応用研究シンポジウム、2012年10月12日、高崎シティギャラリー (高崎市)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：光学的水素ガス検知素子

発明者：山本春也、箱田照幸、吉川正人
権利者：日本原子力研究開発機構
種類：特許
番号：特願 2011-273058 号
出願年月日：2011年12月14日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 春也 (YAMAMOTO SHUNYA)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
研究者番号：70354941

(2) 研究分担者

杉本 雅樹 (SUGIMOTO MASAKI)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹
研究者番号：90354943
吉川 正人 (YOSHIKAWA MASAHIITO)
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主席
研究者番号：40354948

(3) 連携研究者

箱田 照幸 (HAKODA TERUYUKI)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
研究者番号：70354933