

京都大学	博士（工学）	氏名	梶田 進
論文題目	Pd-Cu-Si 金属ガラス薄膜を用いた水素センサに関する研究		
（論文内容の要旨） 本論文は、金属ガラス薄膜をセンサ材料として用いた新規水素センサの開発に世界で初めて成功する共に、水素センサ薄膜の最適組成設計のために、組成と金属ガラスの熱物性に代表される構造安定性及び、水素吸蔵特性との関係を明らかにし、そのメカニズムを局所構造及び微細構造面から論じた結果をまとめたものであって、6章からなっている。 第1章は序論であり、燃料電池自動車用新規水素センサのニーズと、これに対する既存の水素センサの原理と検知能力を説明し、新規材料による水素センサ開発の必要性を指摘している。次いで、Pd が有する優れた水素センシング能力と、金属ガラスが有する耐食性などについて説明し、液体急冷法により作製した Pd 基金属ガラス箔を用いた予備検討により Pd-Cu-Si 金属ガラスをセンサ材料として選定した経緯を説明しており、また薄膜化技術についても説明している。そして、このようにして選定した Pd-Cu-Si 金属ガラス薄膜を用いて新規水素センサを開発するという研究目的を示し、次いで「薄膜作製技術の確立」、「組成と構造安定性、水素吸蔵特性との関係把握及びそのメカニズム解明」、「水素センサ用材料としての実用性検証」から成る研究項目を掲示している。 第2章は、スパッタによる Pd-Cu-Si 金属ガラスの薄膜の作製について述べている。「オンチップ型複合ターゲット法」と「回転成膜法」の2種類のスパッタ法により、組成がコントロールされた Pd-Cu-Si 合金薄膜の作製を行い、そのアモルファス性及び、熱物性（ガラス転移温度：T_g、結晶化温度：T_x）を調べ、金属ガラス化する組成範囲について限定している。 第3章は、金属ガラスの構造安定性について述べている。Pd-Cu-Si 金属ガラス薄膜を水素センサ用材料として適用するにあたり、金属ガラス構造の安定性と、水素吸蔵特性という2つの重要特性についての十分な把握が必要となる。そこで本章においては、構造安定性に関連する熱物性（ガラス転移温度：T_g）に対する組成の影響を調べ、Si 比と Cu 比の増加と共に T_g が上昇するという結果を示している。またこの結果について、Si 比と Cu 比の増加と共に金属ガラスの構造ユニットである三角プリズムの数密度が増加し、それ故 T_g が上昇したというメカニズムを提示しており、これを検証するため、放射光を用いた X 線回折により、短範囲規則性（SRO）に基づく構造パラメータ解析を行っている。その結果 Si 比、Cu 比の増加と共に三角プリズム構造が発達することを、局所構造面より検証している。また一方では、加熱によるその場 TEM 観察により Pd-Cu-Si 金属ガラスの結晶化過程の可視化を試み、原子の再配列に伴うモルフォロジー変化及び、構成元素の相分離挙動を明らかにした。 第4章は、Pd-Cu-Si 金属ガラスの水素との関わりについて述べている。本章においては、水素吸蔵特性として水素に対する薄膜の抵抗変化率（水素応答性）を測定し、これに対する組成の影響を調べている。その結果、水素応答性すなわち水素吸蔵量は Pd 比の増加と共に増加し、Si 比と Cu 比の増加と共に減少するという結果を示している。この結果に対して、Pd 比の正の影響については、Pd が水素を吸蔵する主要元素で			

京都大学	博士（工学）	氏名	梶田 進
あることから説明している。また、Si 比と Cu 比が示した負の影響については、第 3 章で明らかにした Si 比と Cu 比の増加に伴い三角プリズム構造が発達するという結果を基に、三角プリズム構造の発達と共に水素吸蔵量が減少するという、Pd 基金属ガラスと水素との関わりについて、ガラス構造の視点より捉えた新たな知見を見出している。また一方、水素吸蔵状態と水素放出状態の Pd-Cu-Si 金属ガラス薄膜について、局所構造の変化を調べるために放射光を用いた X 線回折による構造解析を実施し、その結果水素吸蔵に伴う Pd-Pd 原子間距離の拡大を観察し、またその拡大幅の増加と共に、水素誘起線膨張係数が増加することを確認している。さらには、水素応答性の測定において、いくつかの組成試料で観察された水素吸放出に伴う急激な電気抵抗の増減を示す異常な水素応答履歴について、そのメカニズムを提示している。Pd/Si 原子比が高い組成を有する試料は、アモルファス・マトリックス中に Pd-nanocrystal が存在し、水素吸蔵時にはアモルファス・マトリックス中の Pd-cluster の膨張を介する Pd-nanocrystal 間の電氣的接続形成による抵抗減少に続いて、Pd-nanocrystal の水素化に伴う電気抵抗増加という挙動を示すというメカニズムである。また電気抵抗の増減に見られるタイムラグについても、アモルファス・マトリックス内と Pd-nanocrystal 内という 2 種類の水素拡散経路における水素拡散速度の違いにより説明している。 第 5 章は、作製した Pd-Cu-Si 金属ガラス薄膜を用いて、水素センサとしての基本特性を確認すると共に、ターゲットとする燃料電池自動車用新規水素センサの種々のスペックに対する特性を評価している。その結果、Pd-Cu-Si 金属ガラスが水素応答に対して温度依存性及び水素圧力依存性を示すという基本特性を見出している。また、新規水素センサのスペックはすべてクリアしたことから、本材料がセンサ用材料として優れた特性を有していることを明らかにしており、これは Pd-Cu-Si 金属ガラスの有する迅速な水素吸放出能力及び、それに伴う電気抵抗変化、水素選択溶解性、耐食性など秀でた特性によるものであると説明している。またこれに加えて水素センサとしての耐久性について、水素吸放出の繰り返し負荷試験を行い、その構造変化の有無について放射光を用いた X 線回折及び、TEM により調べている。また DSC 測定により時間-温度変態線図（T.T.T.線図）を作成し、自動車用水素センサの耐久性目安とされる 10 年で結晶化するための最低温度を推定している。その結果、水素吸放出の繰り返し負荷試験による構造変化や元素偏析は観察されず、ガラス構造が影響を受けないこと、また T.T.T.線図の測定により、水素センサ実用化時の想定動作温度である 373～383 K では、10 年間という時間においても耐結晶化という点で十分に余裕があることを確認しており、Pd-Cu-Si 金属ガラスが新規水素センサ材料として優れた耐久性を有していることを証明している。そして最後に、本章で得られた Pd-Cu-Si 金属ガラスの温度依存性に対処するためのヒーター及び、温度計測パターンを備えた水素センサ・デバイスの作製を行い、実用化時の作製プロセス及び、プロトタイプ・モデルを提示している。 第 6 章は総括であり、本論文で得られた結果について要約していると共に、今後の展開について述べている。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、金属ガラス薄膜を用いた新規水素センサを世界で初めて開発とすることを目的とし、Pd-Cu-Si 金属ガラスの薄膜化技術の確立、ガラス構造の安定性と水素吸蔵特性に対する組成の影響の把握とそのメカニズム解明及び、水素センサとしての実用性検証について研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. Pd-Cu-Si 金属ガラス薄膜の作製法として、2 種類のスパッタ法を検討し、組成、膜厚コントロール技術の確立及び、金属ガラス化する組成範囲を明らかにした。
2. ガラス構造の安定性について、Si 比と Cu 比の増加と共に金属ガラスの構造ユニットである三角プリズムの数密度が増加し、熱物性（ガラス転移温度: T_g ）が上昇し構造が安定するというメカニズムを提示した。またこれに対し放射光を用いた X 線回折を行い、短範囲規則性 (SRO) に基づく構造パラメータ解析による構造学的解明を行った。
3. 加熱によるその場 TEM 観察により、Pd-Cu-Si 金属ガラスの結晶化過程の可視化を行い、原子の再配列に伴う構成元素の相分離挙動を捉えることに成功した。
4. 水素吸蔵特性について、Si 比と Cu 比の増加と共に、水素応答性すなわち水素吸蔵量が減少するという相関を見出し、そのメカニズムについて構造学的解明を行った。その中で、三角プリズム構造の発達と共に水素吸蔵量が減少するという、Pd 基金属ガラスと水素との関わりについて、ガラス構造の視点より捉えた新たな知見を見出した。
5. Pd-Cu-Si 金属ガラスに吸蔵された水素は、Pd-Pd 原子間距離を拡大させ、その拡大幅の増加と共に、水素誘起線膨張係数が増加するという相関を明らかにした。
6. 組織中に Pd-nanocrystal が存在する場合に観察された異常な水素応答履歴データに対し、水素吸蔵時の Pd-nanocrystal 間の電氣的接続形成という挙動を基にしたメカニズム・モデルを考案し明確に説明した。またこの Pd-nanocrystal の存在確率及び、水素応答履歴に対する影響が Pd/Si 原子比との間に強い相関を有していることを見出した。
7. Pd-Cu-Si 金属ガラス薄膜が新規水素センサ用材料として優れた特性を有していることを示した。また耐久性の観点からも、水素吸放出による構造変化がないこと及び、水素センサとしての使用温度に対して十分な耐熱性を有していることを示し、開発した水素センサが実用材として利用可能であることを示した。

以上の研究成果は、Pd-Cu-Si 金属ガラス薄膜を用いた水素センサの実用化のみならず、金属ガラスの機能設計によるデバイス化への発展の重要な基礎情報を与えている。

以上要するに本論文は、Pd-Cu-Si 金属ガラス薄膜を用いた水素センサを世界で初めて開発すると共に、重要特性である構造安定性と水素吸蔵特性がガラス構造と深く関連していることを明らかにした研究であり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。