

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-37944

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
G 0 1 N	21/77	G 0 1 N	21/77 A
G 0 1 L	11/00		21/64 C
G 0 1 N	21/64		21/78 B
	21/78		31/00 L

審査請求 有 請求項の数 9 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-207351

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月17日

(71) 出願人 391037397

科学技術庁航空宇宙技術研究所長

東京都調布市深大寺東町7丁目44番地1

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 浅井 圭介

東京都多摩市愛宕4-41-1-102

(74) 代理人 弁理士 大城 重信 (外1名)

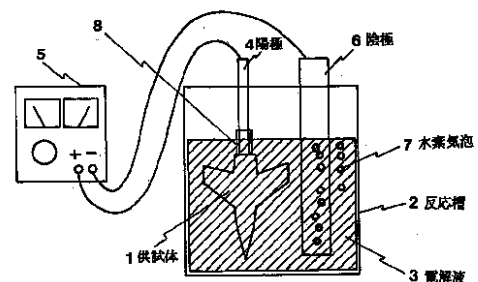
(54) 【発明の名称】 酸素感応皮膜の形成方法及びそれを利用した酸素センサー並びに圧力測定方法

(57) 【要約】

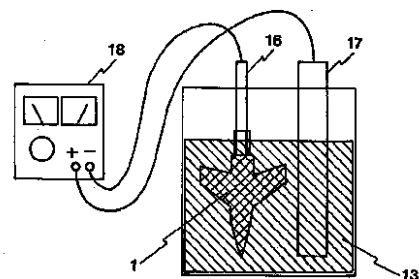
【課題】 極低温及び常温雰囲気中で極めて高い酸素感度を有する発光物質皮膜を容易に得ることができ、低温乃至常温雰囲気中で高い酸素感度を有する酸素センサーを得、且つそれを利用して低温風洞や高層大気環境等の微酸素低温雰囲気中で圧力分布を高感度で正確に且つ簡単に測定する。

【解決手段】 金属母材1を陽極4として電解液3中で電気化学的に前記金属母材表面に多孔質の酸化皮膜を形成させ、該酸化皮膜が形成された前記金属母材を陰極16として、酸素感応特性を有する光励起物質の溶液13に浸して、酸素感応物質を電気化学的に酸化皮膜の前記微細孔に吸着させることにより、酸素透過性樹脂を用いることなく酸素感度を有する発光物質皮膜を得ることができる。

(a)



(b)



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 金属母材面に多孔質の酸化皮膜を形成する酸化皮膜形成工程、該酸化皮膜表面に酸素感応物質を電気化学的に吸着させる酸素感応物質吸着工程からなることを特徴とする酸素感応皮膜の形成方法。

【請求項 2】 前記酸化皮膜形成工程は、金属母材を陽極として電解液中で電気化学的に前記金属母材に酸化皮膜を形成させ、前記酸素感応物質吸着工程は、酸化皮膜が形成された前記金属母材を陰極として、酸素感応特性を有する金属錯体の溶液に浸して、酸素感応物質を電気化学的に酸化皮膜の前記微細孔に吸着させる請求項 1 記載の酸素感応皮膜の形成方法。

【請求項 3】 前記酸素感応物質が、酸素消光特性を有する光励起物質である請求項 1 又は 2 記載の酸素感応皮膜の形成方法。

【請求項 4】 金属母材に形成された多孔性酸化皮膜に酸素感応物質を電気化学的に吸着させて形成してなることを特徴とする酸素センサー。

【請求項 5】 前記酸素感応物質が酸素消光特性を有する光励起物質である請求項 4 記載の酸素センサー。

【請求項 6】 前記酸素感応物質を吸着させた前記金属母材を光ファイバーの先端に組込んでなる請求項 4 又は 5 記載の酸素センサー。

【請求項 7】 微量酸素雰囲気における物体表面の圧力測定方法であって、該物体表面に金属母材に形成された多孔性酸化皮膜に酸素消光特性を有する光励起物質を電気化学的に吸着してなる酸素感応皮膜を設け、該物体の酸素感応皮膜が微量酸素雰囲気中で発するルミネセンスの強度又は寿命を、光センサーで計測することによって該物体表面の圧力分布を測定することを特徴とする微量酸素雰囲気における圧力測定方法。

【請求項 8】 前記微量酸素雰囲気が低温風洞における低温窒素ガス雰囲気中に微量の酸素を混入して形成した雰囲気であり、低温風洞における供試体表面の圧力分布測定方法である請求項 7 記載の圧力測定方法。

【請求項 9】 前記微量酸素雰囲気が、高層大気環境等の低圧環境である請求項 7 記載の圧力測定方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、低温でも高い酸素感度をもつ酸素反応皮膜の形成方法と、それを利用した酸素センサー並びに微量酸素雰囲気における圧力測定方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】従来、酸素センサーとして酸素感応塗料が知られている。従来の酸素感応塗料による酸素センサー 20 は、図 3 に示すように、酸素消光特性を有する光励起物質 21 を塩化ビニールやポリメチル等の酸素透過性樹脂 22 に溶かして金属母材 23 に塗布したものであった。しかしながら、上記従来の酸素感応塗料は、光励

起物質と酸素の直接的な接触が樹脂内の気体の拡散現象に依存すること等により、その分酸素感度が低下するという問題点があった。また、低温においては樹脂の酸素透過性が小さくなるため、酸素に対する感度が極めて小さくなる欠点がある。そのため、従来の酸素感応塗料は、低温雰囲気での酸素センサーとしては機能しない問題点があった。従って、従来の酸素センサーは、高層大気環境での微量酸素検出や物体表面の微小圧力測定や低温風洞での供試体の表面の圧力分布測定等に利用することはできなかった。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の酸素感応塗料の問題点を解決するために創案されたものであって、極めて高い酸素濃度を有し液体窒素温度程度の極低温雰囲気でも酸素感度を保持する酸素感応皮膜を容易に得ることができる酸素感応皮膜の形成方法と、該酸素感応皮膜の形成方法により得られる常温雰囲気及び低温雰囲気でも高い酸素感度を有する酸素センサーと、且つそれを利用して特に低温風洞や高層大気環境等の微量酸素雰囲気での微量酸素を検出して物体表面の圧力分布を高感度で正確に且つ簡単に測定することができる圧力測定方法を提供することを目的とする。

**【0004】**

【課題を解決するための手段】本発明者は上記問題点を解決するために種々研究した結果、酸素感応特性を有する化合物を酸素透過性樹脂を介さずに金属母材の表面に直接吸着させて固定させることを着想し、それにより酸素が直接酸素感応物質に接触することができ、低温での樹脂による酸素透過阻害問題が発生することなく、雰囲気温度に関係なく微量な酸素でも高い感度で酸素を検知できることを知得し本発明に到達したものである。

**【0005】**即ち、本発明の酸素感応皮膜の形成方法

は、金属母材面に多孔質の酸化皮膜を形成する酸化皮膜形成工程、該酸化皮膜表面に酸素感応物質を電気化学的に吸着させる酸素感応物質吸着工程からなることを特徴とする。前記金属母材として、アルミニウムやチタニウム等の金属母材、あるいは金属をある厚さに接着したその他の材料の採用が可能である。

**【0006】**前記酸化皮膜形成工程では、金属母材を陽

極として電解液中で電気化学的に前記金属母材に酸化皮膜を形成させ、前記酸素感応物質吸着工程では、酸化皮膜が形成された前記金属母材を陰極として、酸素感応特性を有する電解性の光励起物質の溶液に浸して、酸素感応物質を電気化学的に酸化皮膜の前記微細孔に吸着させることにより、酸素感応皮膜を簡単に且つ均一に形成することができる。前記酸素感応物質吸着工程は、酸素感応特性を有する光励起物質の極性により、酸化皮膜が形成された金属母材を陽極にすることも可能である。また、前記酸素感応物質として、ルテニウム、白金、オスミウム等の酸素消光特性を有する発光性の金属錯体及び

芳香化合物が好適に採用できるが、T P P (テトラフェニルポリフィン) 等の光励起三重項寿命が酸素濃度によって減衰特性を有する非発光化合物も採用可能である。

【0007】上記の方法で形成された酸素感応皮膜は、そのまま酸素センサーとして利用でき、直接被測定供試体金属表面に該酸素感応皮膜を形成してもよく、単体の金属母材に酸素感応皮膜を形成して単体の酸素センサーとしても良い。また、酸素感応皮膜が形成された金属母材を光ファイバーの先端に組込み込んで酸素センサーを形成することによって、ppmオーダーの微量酸素の検出や酸素漏れの感知を行うことができる。

【0008】また、本発明の微量酸素雰囲気における物体表面の圧力測定方法は、物体表面に金属母材に形成された多孔性酸化皮膜に酸素消光特性を有する発光化合物を電気化学的に吸着してなる酸素感応皮膜を設け、該物体の酸素感応皮膜が微量酸素雰囲気中で発するルミネセンスの強度又は寿命を、光センサーで計測することによって該物体表面の圧力分布を測定することを特徴とする。該圧力測定方法は、高層大気環境等における微量酸素の検出及び物体表面の微小圧力分布測定にも利用できるだけでなく、低温風洞における低温窒素ガス雰囲気中一定の割合の微量の酸素を混入して微量酸素雰囲気中を形成することによって、低温風洞における供試体表面の圧力分布測定方法に適用できる。本発明による酸素センサー及び圧力測定方法は、次のような原理に基づくものである。

【0009】酸素消光特性を有する光励起物質に、その吸収スペクトルに相当する波長の励起光を照射すると、励起状態の物質分子は、基底状態に戻る際に励起光より長い波長のルミネセンスを発する。しかし、励起状態の物質分子の周辺に酸素分子が存在すると、励起分子は酸素エネルギーを奪われ、ルミネセンスを発することなく基底状態に落ちる。即ち、ルミネセンスの強度(又は寿命)は、光励起物質の周辺の雰囲気中の酸素濃度によって増減する。これを測定すれば、酸素濃度が測定できる。従って、もし、被測定体のまわりの気体中の酸素成分の割合が、地球大気のように一定に保たれているならば、酸素濃度の測定値を圧力に対応付けることが可能である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に示す実施形態は、酸素感応物質として酸素消光特性を有する発光性の光励起物質を採用した場合を示す。本発明における酸素感応皮膜の形成方法は、アルミニウム又はチタニウム等の金属母材、又はこれらの金属をある厚さに接着した材料に適用可能である。まず、図1(a)に模式的に示すように、硫酸、しゅう酸、又はクロム酸などの電解液3を充填した反応槽2内に、よく脱脂した前記金属母材からなる供試体(物品)1を陽極4として、電気化学的に供試体1の表面に人工的に酸化皮膜を生成する。その際、陽極の

電解液に浸される部分及び金属母材の皮膜形成の必要がない箇所はシリコンゴム等の電極カバー8で被覆する。電流密度は供試体の表面積100cm<sup>2</sup>当り1Aを目安とし、通電時間は約5~60分の範囲内とする。しかし、電流密度及び通電時間は、金属母材や電解液の種類及び電圧等によって相違し、必ずしも上記範囲に限らず金属母材に形成する酸化皮膜が最適条件となるように適宜選択すれば良い。なお、図1(a)において、5は電源、6は陰極、7は水素気泡を表している。

【0011】上記処理により、供試体1の金属母材表面に、図2に酸素センサー9として模式的に示すように、10~50ナノメートル径の微細孔11が均一に規則正しく形成された多孔面からなる酸化皮膜10が形成される。次いで、前記供試体1を良く水洗いした後、図1(b)に示すように、酸素消光特性を有し、かつ水又は有機溶媒に溶解したルテニウム、白金、オスミウム等の光励起物質溶液13の中に浸す。そして、供試体1を陰極16とし、電圧をかける。それにより、光励起物質の主成分が陽イオンとなって図3に模式的に黒丸で示すように、酸化皮膜表面10の微細孔11内に電気化学的に吸着する。従って、発光化合物14は微細孔内で直接外気と接触できる状態にある。それにより、均一で強い発光化合物皮膜15が形成される。通電時間は1~60分の範囲が良い。通電時間をこの範囲に限ることによって、光励起物質の濃度消光を防ぎ、酸素に対する感度を維持することができる。通電時間が長過ぎると、酸素感度が低下する。なお、図1(b)において、17は陽極、18は電源を表している。

【0012】以上のように形成された発光化合物皮膜15は、従来の酸素感応塗料皮膜と相違して、酸素透過性樹脂を用いることなく、酸素消光特性を有する光励起物質が直接金属母材の表面に吸着されているので、従来の酸素感応塗料では不可能であった、酸素濃度の極めて低い高層大気環境等でのごく微小な酸素でも高感度で測定することが可能である。また、液体窒素温度と同程度の低温においても前記化合物と酸素の接触を妨げることなく、極めて高い酸素感度を有する酸素感応皮膜として機能する。そのため、従来の酸素感応塗料では不可能であった、低温でしかも酸素濃度の極めて低い高層大気環境等でのごく微小な酸素でも高感度で測定することが可能である。

【0013】また、上記発光化合物皮膜は、窒素の液化温度程度の極低温雰囲気でも微量の酸素を検出することができるので、種々の用途に適用が可能である。例えば、次のようにして低温風洞における供試体表面の圧力分布の計測に適用できる。低温風洞は、液体窒素の噴射により冷却しているため、作動気体のほぼ100%が窒素ガスであるが、0.1%以下の微量の酸素を意図的に気流中に混入して、表面に前記光励起物質皮膜を形成した供試体の発するルミネセンスの強度を、CCD(電荷

結合素子)カメラ、光電管増倍管、シリコンダイオード等の光センサーで計測し、酸素0%の状態又は気流静止状態におけるルミネセンス強度と比較すれば、風洞圧力の範囲内の圧力分布の正確な計測が可能になる。その場合、風洞気流中の酸素濃度は、ジルコニア式酸素センサー等でモニターして制御すると良い。

【0014】図4は、低温風洞中の圧力分布を測定する実験に用いた圧力測定装置の模式図である。図の装置において、液体窒素タンク31から供給される液体窒素を飛沫状にして液体窒素噴射系32を介して風洞内に噴射することによって、低温風洞30は、気流の温度を窒素の液化点近くまで下げることができる。低温風洞内の気流の速度、温度、圧力は、送風機の回転数、液体窒素噴射量、ガス排気量の調節によって制御される。低温風洞の作動気体の気流中に0.1%以下の微量の酸素を酸素供給源33から酸素供給系34を介して一定量混入する。気流中の酸素濃度は、ガス排気系35によって排気される排気ガスの一部をサンプリングして、ジルコニア酸素計等の酸素濃度モニター装置36を用いてモニターする。供試体37の表面に前記のようにして酸素感応皮膜38を形成し、励起光源39からその吸収スペクトルに相当する励起光を集光レンズ40により供試体37の酸素感応皮膜38に集光する。酸素感応皮膜38の発するルミネセンスを、その波長に相当するバンドパスフィルターを取り付けた高感度CCDカメラ41等で撮影する。なお、図中42は励起光源側の励起光バンドパスフィルター、43は高感度CCDカメラ側の検出光バンドパスフィルター、44はダイロックミラー(波長分離反射鏡)、45はレンズである。

【0015】また、他の応用例として、本発明の光励起物質皮膜を光ファイバーの先端に組み込むことによって、ppmオーダの微量酸素の検出、酸素洩れの感知等を行なう酸素検出器或いは酸素スイッチ、酸素アラームとして利用することができる。この場合、光センサーは光電子増倍管等のポイントセンサーを使用する。また、この光励起物質皮膜の発光強度、寿命等を計測することによって、酸素濃度を計測することができる。このセンサーは、常温だけでなく、低温雰囲気においても機能する。

【0016】

【実施例】

#### 実施例 1

上記方法により、次の条件でアルミニウムの金属母材に発光化合物皮膜を得た。

工程 1 :

電解液 希硫酸

処理条件 0.5 A の電流を 20 分間通電する。

工程 2 :

光励起物質 ルテニウム錯体の有機溶媒溶液

処理条件 20 V の電圧を 5 分間印加する。

【0017】また、上記実施例の酸素感応特性を評価するために、比較例として前記実施例と同じ光励起物質(ルテニウム錯体)を、酸素透過性樹脂であるシリコンポリマーに混ぜて金属母材に光励起物質皮膜を形成したのもも作成した。

【0018】以上のようにして得られた本実施例の光励起物質皮膜と比較例の光励起物質皮膜を、低温雰囲気での酸素感度特性を低温装置試験により計測した。試験は、作動気体のほぼ100%が窒素ガスである低温装置内に0~1.0%の微量の酸素を混入して、それぞれの酸素濃度における発光強度を測定することによって行なった。その結果を図5に示す。図5は絶対温度100Kにおける場合を示している。図4の線図におけるaは比較例に対応し、iは本発明の実施例に対応している。

【0019】図5のグラフにおいて、縦軸は酸素濃度0の場合の発光強度と各酸素濃度での発光強度との比( $I/I_0$ )を表し、横軸は酸素濃度(%)を表す。この図から明らかなように、実施例iは、酸素量が極微細(0.1%程度)な状態で発光強度が急激に減少し、低温雰囲気において極めて高い酸素感度を有し、極微細な酸素量も検出可能であることが分かる。これに対し、比較例a(即ち従来の酸素感応塗料)の場合は、発光強度の低下は酸素濃度1%までに僅かしか認められず、低温においては酸素センサーとして全く機能していないことが分かる。

【0020】また、本発明は低温雰囲気のみならず常温においても従来のものと比較して高い酸素感度を有することも確認された。図6は雰囲気温度280Kでの酸素濃度に対する発光強度の低下度を測定したもので、常温においても、酸素濃度0.1%で約0.65、0.2%で約半分に酸素強度が低下しており、常温においても極めて高い酸素感度を有していることが確認された。

#### 【0021】実施例 2

図4に模式的に示す低温風洞における圧力測定装置によって、厚み14%の円弧翼上に前記のようにして得られた酸素感応皮膜を設けた供試体について、気流温度100Kで、気流マッハ数を0.75と0.82の場合における圧力分布を測定する実験を行った。その結果を図7に示す。図7は、低温風洞で撮影した供試体の円弧翼上のルミネセンスの分布を、酸素感応皮膜の酸素感度曲線を基に、圧力分布に変換したグラフである。該グラフにおいて、マッハ数が0.82の場合、円弧翼上の流れの加速によって、圧力が急激に上昇する衝撃波がとらえられていることが分かる。この試験により、本発明を用いることによって、100Kという極低温においても圧力分布を測定することが可能であることが確認された。

【0022】

【発明の効果】本発明の酸素感応皮膜の形成方法によれば、酸素透過性樹脂を用いることなく、酸素感応物質を直接金属母材の表面に均一に且つ強く吸着させることが

できるので、従来の酸素感応塗料皮膜と相違して、酸素感応物質と酸素の接触を妨げることなく、極めて高い酸素感度を有する酸素感応皮膜を得ることができる。また、この皮膜は極低温においても酸素感度を失わない。

【0023】従って、本発明により得られた酸素反応皮膜は、従来の酸素感応塗料では不可能であった、酸素濃度の極めて低い高層大気環境等のごく微小な酸素でも高感度で測定することが可能であり、また低温風洞等での物体表面の圧力分布を高感度で正確に且つ簡単に測定することができる圧力測定センサーとしても適用可能である。また、高い酸素感度を有するので、光ファイバーの先端に装着すれば、極微量の酸素センサー、及び酸素漏れ検出器や酸素スイッチとしても適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は本発明の酸素感応皮膜の形成方法の実施形態に係る第1工程を示す模式図であり、(b)は第2工程を示す模式図である。

【図2】本発明の酸素感応皮膜による酸素センサーを示す模式図である。

【図3】従来の酸素感応塗料による酸素センサーを示す模式図である。

【図4】本発明の実施形態に係る低温風洞における圧力測定装置の模式図である。

【図5】絶対温度100Kにおける本発明の実施例と比較例における酸素濃度と酸素消光特性の関係を示す線図である。

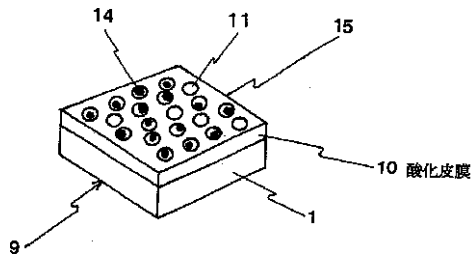
【図6】絶対温度280Kにおける本発明の実施例の酸素濃度と酸素消光特性の関係を示す線図である。

【図7】本発明に係る低温風洞における圧力測定装置を用いて測定した気流温度100Kにおける厚み1.4%の円弧翼の表面圧力分布を示す線図である。

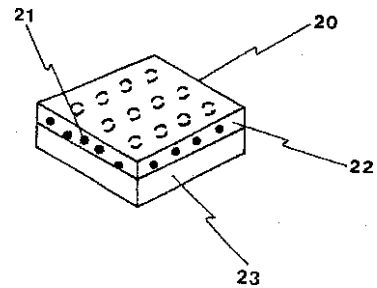
【符号の説明】

- |              |               |
|--------------|---------------|
| 1 供試体(金属母材)  | 2 反応槽         |
| 3 電解液        | 4 陽極          |
| 6 陰極         | 8 電極カバー       |
| 9 酸素センサー     | 10 酸化皮膜       |
| 11 微細孔       | 13 光励起物質溶液    |
| 14 光励起物質皮膜   | 15 光励起物質      |
| 16 陰極        | 17 陽極         |
| 30 低温風洞射系    | 32 液体窒素噴射系    |
| 34 酸素供給系     | 36 酸素濃度モニター装置 |
| 37 供試体       | 39 励起光源       |
| 41 高感度CCDカメラ |               |

【図2】

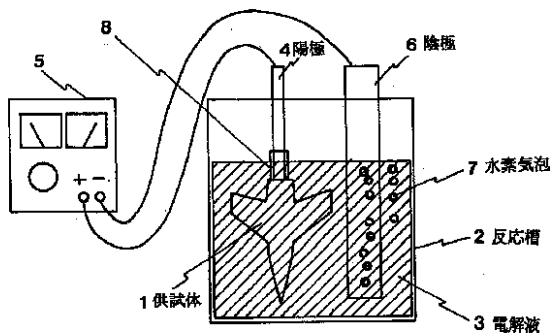


【図3】

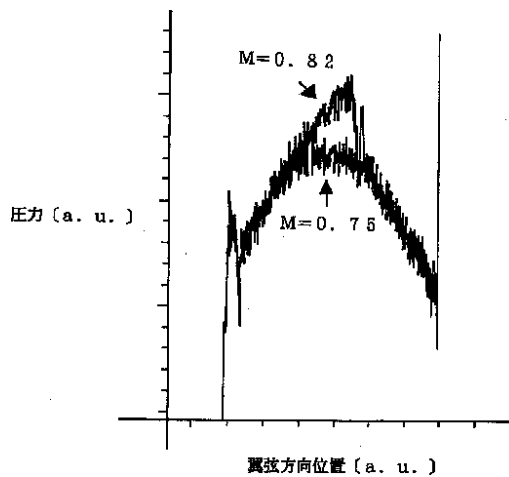


【図1】

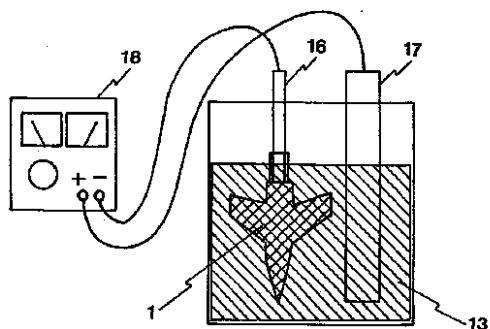
(a)



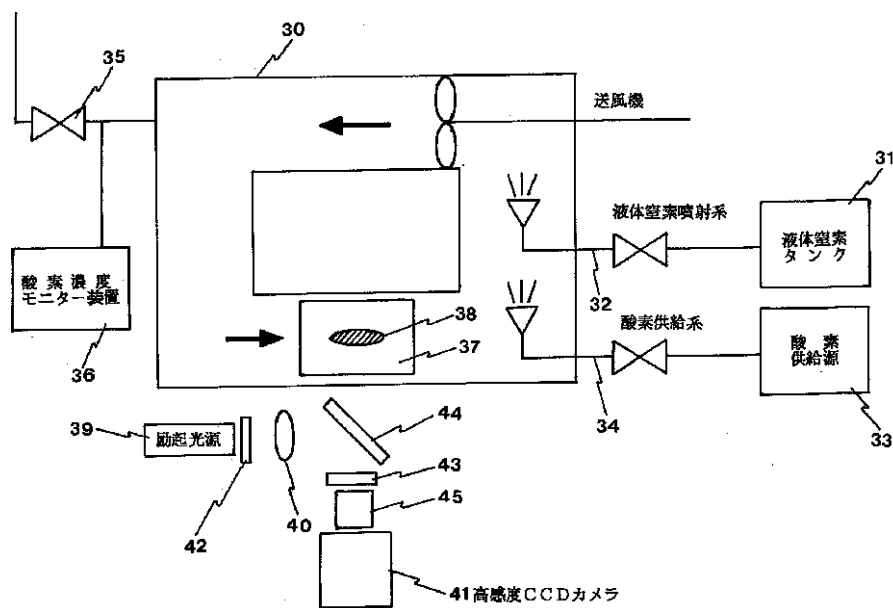
【図7】



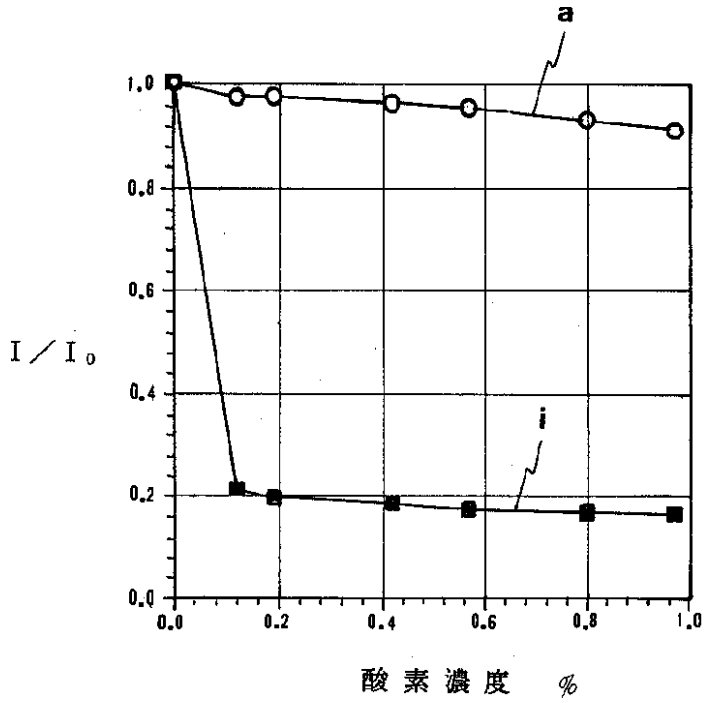
(b)



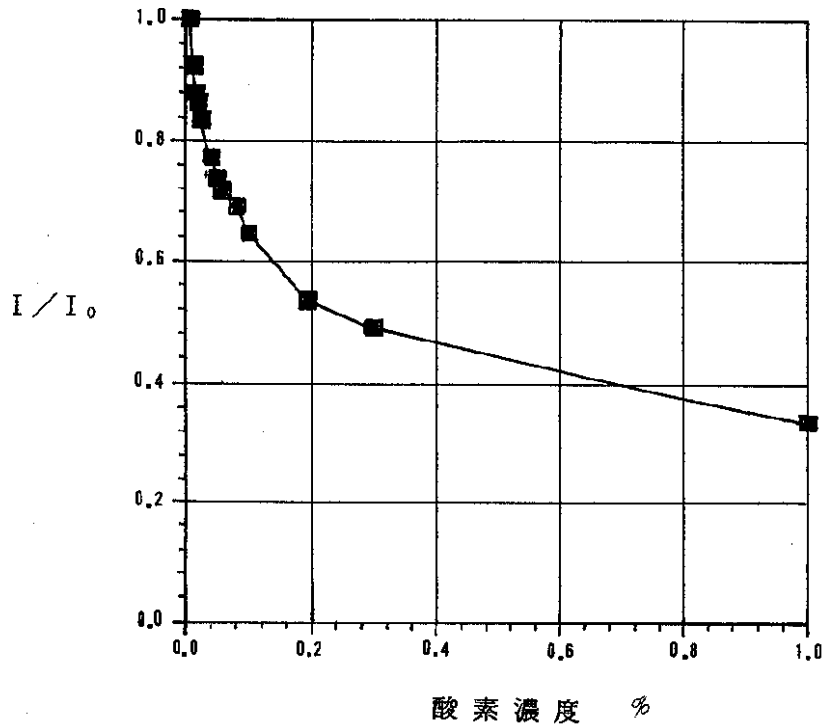
【図4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.6

G 0 1 N 31/00

識別記号

F I

G 0 1 L 11/00

Z