

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04796

研究課題名(和文)ハンドリングに富む熔融金属用水素センサーの開発

研究課題名(英文)Development of Hydrogen Sensors for Molten Metals with Rich Handling

研究代表者

栗田 典明(KURITA, NORIAKI)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20242901

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：アルミナを用いた高温熔融用金属用水素センサーにおいてガルバニック型水素センサーとして利用するには標準極内の水素活量を所定の状態に維持する必要がある。従来は空気を標準極内に流すことで低水素活量状態を維持した。しかしながらこの方法では空気を流すための管が必要になり装置の小型化に支障があった。本研究により特殊な処理を施したチタニアの粉末を用いれば標準極活物質として用いることが可能であることが明らかになった。チタニアは安価な化合物であり、この物質を標準極活物質として用いた高温熔融金属用水素センサーの実用化により安価な簡易型の水素センサーの開発が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

銅線業界あるいは伸銅業界においては長らくハンドリングに優れた水素センサーが求められてきた。一方で、アルミナを用いた熔融銅用水素センサーは、銅精錬プロセスにおける省エネルギー化に資する優れた水素濃度センシング能力が有りながらそのハンドリング性の悪さ故あまり広がらなかった。本研究によりハンドリング性に富む水素センサーの作製が可能となり、銅精錬業界におけるプロセスの改善に大いに役立つと考えられる。またそのことより今まで原因不明な不良製造により銅資源およびエネルギーの無駄が改善され、また銅製品の高性能化へのプロセス構築も可能となり持続可能な社会の実現の一助になると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In the hydrogen sensor for molten metal using alumina for high-temperature melting, it is necessary to maintain the hydrogen activity in the standard electrode in a prescribed state in order to utilize it as a galvanic hydrogen sensor. Conventionally, low hydrogen activity was maintained by flowing air into the standard electrode. However, in this method, a tube for flowing air is required, and the miniaturization of the device is hindered. This study revealed that titania powder with special treatment can be used as a standard electrode active material. Titania is an inexpensive compound, and the practical application of a hydrogen sensor for high-temperature molten metal using this material as a standard electrode active material made it possible to develop a low-cost, simple hydrogen sensor.

研究分野：冶金熱力学

キーワード：チタニア セリア アルミナ 熔融銅用水素センサー 標準極 固体電解質 活物質 ガルバニ電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

報告者は従来より高温作動型プロトン伝導性酸化物の基礎あるいは応用研究を行っており、そのなかで熔融金属用水素センサーの実用化をいち早く達成した。この水素センサーはガルバニ電池型水素センサーであり、原則として標準極側には水素濃度を一定に保つ仕組みが必要である。現行の水素センサーは標準極としてガスを流しており、そのためのプローブの大型化ゆえのハンドリングに多少の困難さが存在する。しかし、水素濃度を一定に保つ固体物質があれば、水素センサーの小型化が可能となり、その普及に貢献できる。特に、近年の金属材料の高精浄化のなかでその利便性は、高品質化、省エネルギーに大きく貢献できると考えられる。

2. 研究の目的

ガルバニ電池型センサーの場合は、標準極活物質として水素濃度を一定に保つ固体物質があれば、水素センサーの小型化が可能となり、その普及に貢献できる。特に、近年の金属材料の高精浄化のなかでその利便性は、高品質化、省エネルギーに大きく貢献できると考えられる。本研究は熔融金属用水素センサーの標準極物質の探索を行い、小型化した熔融金属用水素センサーの開発を目的とする。このようなハンドリング性の優れた水素センサーが開発されれば、より一層大量に製造される素材の管理に用いられ、再溶解の回避などにより、歩留まりや省エネルギー、あるいは品質管理の面で素材製造メーカーに大きなメリットを生むと考えられる。

3. 研究の方法

安定化ジルコニアに代表されるガルバニ電池型のガスセンサーの場合は標準極は金属水素化物の平衡水素分圧を用いる事で標準極の水素濃度の固定が可能である。しかし、700~1200 のような高温においては、そのような物質はほとんどない。一方で今回プロトン伝導体として用いる アルミナは我々の研究により大気下のような酸素雰囲気側ではプロトン伝導の輸率がほぼ "0" となり、正孔伝導体となることが判っている。このような条件では、起電力はほぼ測定極、すなわち熔湯内の水素濃度によってのみ決まる ($E = -(RT/F) \ln(A / (\rho_{H_2}^{1/2} + A))$) ことが判っている。従って、標準極内の酸素濃度を高く保つことが可能な物質なら、標準極活物質として機能すると言える。そのような観点から、(イ) 平衡酸素分圧が高い物質の組み合わせ、(ロ) 使用温度で分解し酸素を放出する酸化物、(ハ) 金属イオンの価数変化に伴う酸素不足非性を利用して使用温度で酸素を緩やかに放出する酸化物などを候補物質として考えられる。本研究では実際にこれらの候補から熔融金属用水素センサーとして最適な酸化物の組み合わせを明らかにして、実際に小型化した水素センサーの試作を行い、水素センサーとしての検討を行い、その可能性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 当初の実験で $CuO-Cu_2O$ の様に平衡酸素分が実験条件で 1atm を越えるような物質の組み合わせや $LaNiO_3-La_2NiO_4$ の様に平衡酸素分圧が 1atm を越えないまでも 1atm に近い物質の組み合わせを用いた場合には、実験温度に於いて封止したセンサー内部(標準極側)の圧力が大きくなりすぎて封止を破ってしまう現象が確認された。このため(イ) 平衡酸素分圧が高い物質の組み合わせ、(ロ) 使用温度で分解し酸素を放出する酸化物は標準極活物質として利用できないことが明らかになった。一方で(ハ) 金属イオンの価数変化に伴う酸素不足非性を利用して使用温度で酸素を緩やかに放出する酸化物を用いた場合には内部の圧力はそれほど上昇せずに標準極側の封止が実験終了後でも破られずに保持されていることがわかり、標準極活物質として適当であることが明らかになった。その中でも自動車の排気ガス触媒として利用されている Nd をドーブした CeO_2 を用いた場合と、特殊な処理を施した TiO_2 が候補物質として有望であることがわかった。どちらも金属イオンの価数変化による酸素不足非性を伴い還元雰囲気置いては酸素を放出して標準極室内の酸素活量を高く維持する可能性がある。

(2) Nd をドーブした CeO_2 を用いた場合の結果を次に示す。水素活量を制御した雰囲気下での消耗型水素センサーの起電力測定で得られた起電力の雰囲気依存性の結果を図1に示す。各分圧における理論起電力と測定された起電力はほぼ一致している。

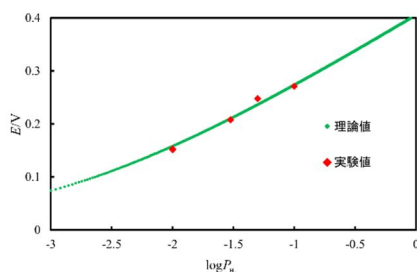


図1 Ndドーブした CeO_2 を用いた時の理論起電力との比較

次に、大気開放下における溶融銅中への浸漬試験の水素濃度変化を図2に示す。連続型水素センサーと消耗型水素センサーを比較すると、同じような挙動を示し、水素濃度の差は0.3ppm未満であった。この濃度差は坩堝の溶融銅中の濃度差と考えられる。よって、この2つの実験で標準極活物質にNdをドーブした CeO_2 粉末を封入した消耗型水素センサーは使用可能であると判断した。

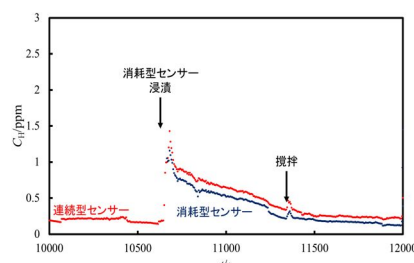


図2 大気開放化における測定実験

(3) 特殊な処理を施した TiO_2 を用いた場合の結果を次に示す。炉内を $1\%H_2-1\%H_2O-98\%Ar$ 雰囲気中に制御し、起電力測定を行った。測定した起電力とセンサー内の温度から計算した起電力の理論値を図3に示す。雰囲気制御後、Pt線の接触不良により、起電力がバラついているが、7000秒程度理論値に近い起電力を示した。よって TiO_2 粉末は消耗型水素センサーの標準極活物質として適していると考えられる。

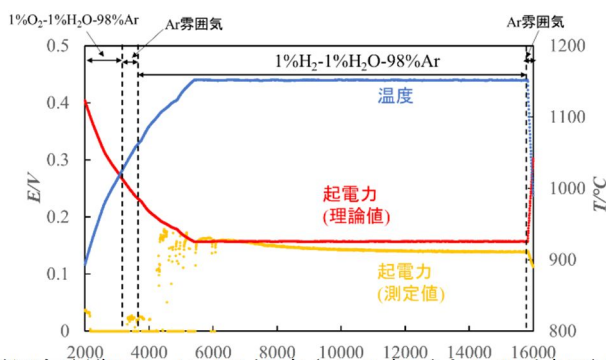


図3 雰囲気制御下における測定された起電力と理論起電力との比較

測定後にセンサーを切断し、センサー内部を観察したところ、センサー内に濃い青色の粉末が確認された。これはTsuyomotoらの報告[1]より、 TiO_2 から期待通り酸素が放出され、 $TiO_{1.94}$ となった可能性がある。さらにTG-DTAより、消耗型水素センサーの電極として用いたPtが触媒となり、 TiO_2 の還元反応を促進したと考えられる。

(4) 以上のように2つの候補物質が有ることがわかった。しかしながら、 CeO_2 の場合には希少金属であり戦略物質でもあるNdを使用するため資源的にも TiO_2 を用いる事がより地球環境には適していると考えられる。

参考文献

- [1] Tsuyomoto et al Materials Research Bulletin 29 (2004)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 森一馬、栗田典明
2. 発表標題 溶融金属用水素センサーの銅合金中における評価
3. 学会等名 日本銅学会第59回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栗田典明、堀尾卓矢、高橋宏介
2. 発表標題 アルミナを用いた溶融銅用水素センサーの標準極活物質
3. 学会等名 資源素材学会2019秋季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北村直哉
2. 発表標題 Mgをドーブした アルミナの重水素溶解特性
3. 学会等名 日本金属学会東海支部
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 家永拓
2. 発表標題 FeとMgを共ドーブした単結晶 アルミナのプロトン溶解特性
3. 学会等名 日本金属学会東海支部
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋宏介
2. 発表標題 消耗型溶融銅用水素センサーの標準極活物質の検討
3. 学会等名 日本金属学会東海支部
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋宏介、栗田典明
2. 発表標題 消耗型溶融銅用水素センサーの標準極活物質の検討
3. 学会等名 日本金属学会東海支部
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金城祐一郎、栗田典明
2. 発表標題 ガルバニ型ハイブリッド水蒸気センサーの起電力特性
3. 学会等名 日本金属学会東海支部
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森一馬、栗田典明
2. 発表標題 溶融銅用水素センサーの起電力に及ぼすFeおよびSi成分の影響
3. 学会等名 日本金属学会東海支部
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 澤田裕貴、栗田典明
2. 発表標題 溶融銅用水素センサーの起電力に及ぼすZr成分の影響
3. 学会等名 日本金属学会東海支部
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木涼平、栗田典明
2. 発表標題 Mgをドーブしたアルミナに第3元素をドーブした際のプロトン移動度への影響
3. 学会等名 日本金属学会東海支部
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 簡易型水素センサー、標準極活物質混合粉末及び水素の測定方法	発明者 栗田典明	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2020-185801	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 高温作動型水蒸気センサー及び水蒸気測定方法	発明者 栗田典明	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-006093	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------