

修士学位論文要約（令和3年3月）

### LAPSを組み込んだ電気化学測定システムによる純鉄中水素透過のイメージング

金子 真直人

指導教員: 吉信 達夫, 研究指導教員: 宮本 浩一郎

Imaging of hydrogen permeation through pure iron by an electrochemical measurement system combined with LAPS

Manato KANEKO

Supervisor: Tatsuo YOSHINOBU, Research Advisor: Ko-ichiro MIYAMOTO

Recently, hydrogen is paid attention to as a new energy source. However, hydrogen has corrosive action on metals. This corrosive action is called “hydrogen embrittlement”. The mechanism of hydrogen embrittlement is complicated and difficult to elucidate completely, since many factors are involved.

In this study, a new method that can visualize hydrogen permeation in real time was proposed. This method uses the combination of electrochemical hydrogen permeation technique and LAPS (Light-Addressable Potentiometric Sensor). Electrochemical hydrogen permeation technique can measure the amount of permeated hydrogen, and LAPS can visualize hydrogen permeation as a change of pH. By using both techniques at the same time, hydrogen permeation could be analyzed in more detail.

#### 1. はじめに

近年, 新しいエネルギー源として水素が注目されているが, 金属中に侵入し蓄積することで, 金属を劣化させる, 「水素脆化」という現象を引き起こすことが知られており, 問題となっている。

水素脆化の原因解明のため, その根本的な原因である金属中の水素透過について様々な測定法が提案されており, 先行研究では透過水素の分布を半導体化学センサにより可視化することに成功した<sup>[1]</sup>. しかし, この測定法では透過水素量の連続した測定が不可能であるという問題があった。

そこで, 本研究では水素透過を連続的に定量測定しながら, 並行して pH 分布のイメージングを行う, 新たな測定システムについて検討した。

#### 2. 原理

本研究では電気化学的水素透過法と LAPS という半導体化学センサを組み合わせることで, 水素透過の定量測定と分布測定を両立した。

##### 2.1. 電気化学的水素透過法

この測定法は図 1(a)に示すように, ポテンショスタットという装置を用いて, 試験片と溶液の電位を一定に制御し, 透過した水素をイオンと電子に分離する。

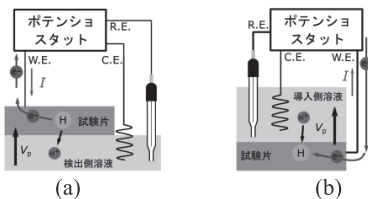


図 1: 電気化学的水素透過法(a)水素検出(b)水素導入

このとき流れる透過電流  $I$  から透過水素量を求めることができる。また, 図 1(b)のように検出時とは逆向きに電位を制御することで, 試験片内に水素を導入することも可能である。

##### 2.2. LAPS(Light-Addressable Potentiometric Sensor)

LAPS は図 2 に示すような構造を持つセンサである。センサ裏面から変調光を照射すると, その部分で光電流が流れる。センサに印加するバイアス電圧を変化させると, センサ内の空乏層容量が変化するため, 測定される光電流も変化し,  $I-V$  曲線を得ることができる。また, センサに接触している溶液の pH が変化すると,  $I-V$  曲線は pH に依存してシフトする。このシフト量から照射部の pH を求められる。

透過水素は電気化学的水素透過法により, 水素イオンに分極されるため, LAPSを用いて pH の変化として検出することができる。

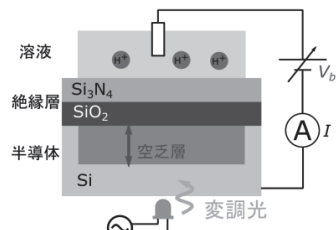


図 2: LAPS 測定

さらに, 光源を移動させながら, 各点で pH を測定し, その値をマッピングすることで, 水素透過の様子をイメージングできる。

### 3. 測定系の構造

測定系の概略図を図3に示す。

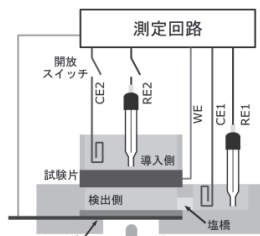


図3:測定系概略図

試験片上部から水素導入を行い、透過した水素を試験片下部で検出する。

試験片は厚さ0.25 mmの純鉄の板を用い、検出面には腐食を防ぐため、2.3 μmのPdめっきを施した。

検出側溶液には0.1 MのNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>を用い、導入側溶液にはNaClとNH<sub>4</sub>SCNの混合溶液を使用した。

### 4. 実験

#### 4.1. 水素透過のI-V測定

測定系の動作確認のため、イメージングの前段階として、透過電流を測定しながら、I-V測定を行った。

透過電流測定は3時間行い、そのうち65~125分の間に水素を導入した。また、並行して10分おきにI-V曲線を測定した。

図4に透過電流の変化を示す。

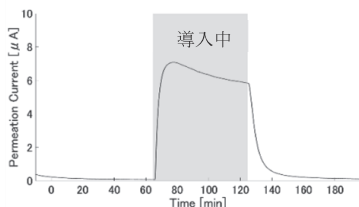


図4:透過電流の変化

図4より、水素導入により水素透過が発生し、100秒ほどして透過電流が立ち上がっていることが読み取れる。このとき、純鉄中における水素の拡散係数は $5.03 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ と計算される。

次に、透過電流の測定と同時に測定したI-V曲線のシフト量の変化を図5に示す。

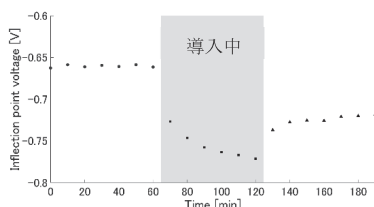


図5:I-V曲線のシフト量変化

図5より水素導入が始まるとI-V曲線は負の方向にシフトしており、pHが低下したことが分かる。

しかし、水素導入後にシフトは正の方向に戻り、pH

は上昇している。これは、検出側溶液に用いたNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>が緩衝作用を持つため、水素透過によって発生した水素イオンが打ち消されたと考えられる。

#### 4.2. 水素透過のイメージング

次に、IV測定時と同様に導入と検出を行いながら、10分おきにイメージングした。結果を図6に示す。

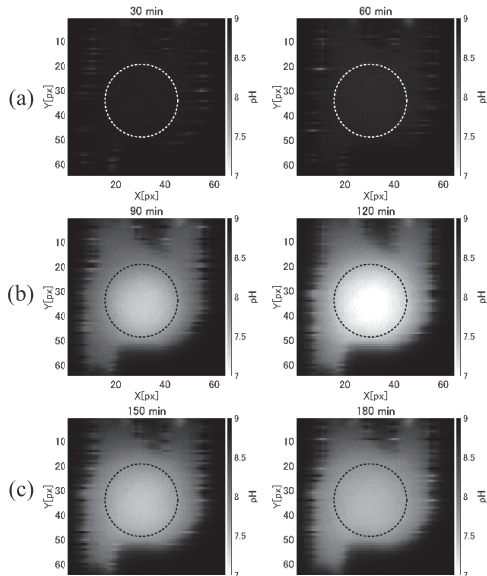


図6:水素透過のイメージング(全面から導入)

(a)導入前(b)導入中(c)導入後

図6の点線で示した円が水素導入位置に対応している。導入を行っている中央部付近で水素透過によるpH低下が確認できた。

続いて導入部を半円に変更し、片側のみ水素導入を行った結果を図7に示す。

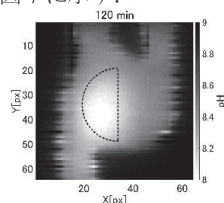


図7:水素透過のイメージング(片側のみ導入)

図7より、導入を行った片側のみで水素透過によるpH低下が確認できる。

### 5. 結論

電気化学的水素透過法とLAPSを組み合わせた、新たな測定方法を開発し、水素透過のイメージングを行った。導入位置の違いによる水素透過の変化を捉えることに成功した。

#### 参考文献

[1] 金井暁広, 「化学イメージセンサによる鋼中水素透過現象の可視化に関する研究」, 東北大学大学院工学研究科, 修士学位論文, (2018)