

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7648118号
(P7648118)

(45)発行日 令和7年3月18日(2025. 3. 18)

(24)登録日 令和7年3月10日(2025. 3. 10)

(51)Int. Cl.	F I
G 0 1 N 17/04 (2006. 01)	G 0 1 N 17/04
G 0 1 N 27/00 (2006. 01)	G 0 1 N 27/00 L
G 0 1 N 27/06 (2006. 01)	G 0 1 N 27/06 Z
G 0 1 N 27/12 (2006. 01)	G 0 1 N 27/12 A
	G 0 1 N 27/12 C

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21)出願番号	特願2020-62404(P2020-62404)	(73)特許権者	505374783
(22)出願日	令和2年3月31日(2020. 3. 31)		国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
(65)公開番号	特開2021-162404(P2021-162404A)		茨城県那珂郡東海村大字舟石川7 6 5 番地
(43)公開日	令和3年10月11日(2021. 10. 11)		1
審査請求日	令和5年3月22日(2023. 3. 22)	(74)代理人	110002860
			弁理士法人秀和特許事務所
		(72)発明者	上田 光敏
			東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国
			立大学法人東京工業大学内
		(72)発明者	林 優作
			東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国
			立大学法人東京工業大学内
		(72)発明者	河村 憲一
			東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国
			立大学法人東京工業大学内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属酸化物薄膜還元検知センサ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属酸化物薄膜と、該薄膜上に設置された電極対を含むセンサであって、
電極間に電流を流し、該薄膜上の環境変化に基づく金属酸化物薄膜の金属への還元による電極間の電気抵抗変化を該センサが検知し、
該金属酸化物が、四酸化三鉄(Fe₃O₄)である、ことを特徴とする、センサ。

【請求項 2】

金属酸化物薄膜が絶縁性基板上に設けられた、請求項 1 に記載のセンサ。

【請求項 3】

電極間に電圧を印加するための電源、電極間の電圧を測定する電圧計、および電極間に流れる電流値を制御するガルバノスタットを有する、請求項 1 又は 2 に記載のセンサ。

【請求項 4】

設置環境中の酸素濃度の変化を検知するために使用される、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のセンサ。

【請求項 5】

センサを用いた金属酸化物薄膜の劣化を検出する方法であって、
該センサが、金属酸化物薄膜と、該薄膜上に設置された電極対を含み、
該金属酸化物が、四酸化三鉄(Fe₃O₄)であり、
該方法が、
該センサの電極間に電流を流し、該薄膜上の環境変化に基づく金属酸化物薄膜の金属

への還元による電極間の電気抵抗変化を該センサが検知する工程を含む、

金属酸化物薄膜の劣化を検出する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は金属酸化物薄膜還元検知センサに関する。より具体的には、四酸化三鉄などの金属酸化物が金属に変化する還元反応を、金属酸化物薄膜上に設置された電極間の電気抵抗変化から検知するセンサ（抵抗変化型センサとも呼ぶ）に関する。

【背景技術】

【0002】

四酸化三鉄は、実社会の様々な環境で多様に用いられている鉄系金属材料(炭素鋼やステンレス鋼)の表面に生成し、その金属材料の腐食進展を抑制する保護皮膜の働きをすることで知られている。腐食進展による鉄系金属材料の劣化事象は、多くの工業プラント等において発生するので、その対策コストは社会問題である。この腐食進展を早期に抑制し、安定してプラントを運転するためには、鉄系金属材料の使用環境を保護皮膜が存在できる雰囲気には制御する必要がある。そのために、四酸化三鉄などの保護皮膜の状態を検知するセンサの開発が求められている。

【0003】

金属酸化物と電極を有するセンサとしては、ジルコニアなどの固体電解質センサが知られており、酸素濃度の検知などに使用されている（例えば、特許文献1）。しかしながら、このようなセンサは一方の電極で酸素分子をイオン化し、固体電解質に酸化物イオンを透過させてもう一方の電極で酸素分子に戻すことにより酸素の濃度を測定するもので、金属酸化物自体の状態変化に基づくセンサではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平11-281611号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、四酸化三鉄などの金属酸化物の皮膜の状態を簡便に評価・モニターするためのセンサを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、金属酸化物薄膜と、該薄膜上に設置された電極対を含むセンサであって、電極間に電流を流し、該薄膜上の環境変化に基づく該薄膜の還元による電極間の電気抵抗変化を検知することを特徴とするセンサを開発し、これを使用することで、環境中の金属酸化物皮膜の状態を簡便に検知することができ、また、環境中の酸素濃度の変化も検知できることを見出した。このような知見に基づき、本発明を完成させた。

【0007】

本発明の要旨は以下の通りである。

[1] 金属酸化物薄膜と、該薄膜上に設置された電極対を含むセンサであって、電極間に電流を流し、該薄膜上の環境変化に基づく金属酸化物薄膜の還元による電極間の電気抵抗変化を検知することを特徴とする、センサ。

[2] 金属酸化物が、四酸化三鉄（ Fe_3O_4 ）、酸化銅（ Cu_2O ）、酸化ニッケル（ NiO ）、酸化コバルト（ CoO ）、酸化鉄（II）（ FeO ）または酸化クロム（ Cr_2O_3 ）である、[1]に記載のセンサ。

[3] 金属酸化物が四酸化三鉄（ Fe_3O_4 ）である、[1]に記載のセンサ。

[4] 金属酸化物薄膜が絶縁性基板上に設けられた、[1]～[3]のいずれかに記載の

10

20

30

40

50

センサ。

〔 5 〕電極間に電圧を印加するための電源、電極間の電圧を測定する電圧計、および電極間に流れる電流値を制御するガルバノスタットを有する、〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載のセンサ。

〔 6 〕設置環境中の酸素濃度の変化を検知するために使用される、〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載のセンサ。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明のセンサによれば、環境中の金属酸化物の状態を簡便に検知することができる。例えば、本発明のセンサを用いることにより、四酸化三鉄などの金属酸化物が還元されて当該金属酸化物の保護皮膜が消失したことを検知し、鉄系金属材料の適切な使用環境から逸脱したことをいち早く検知することができる。それにより、早期に使用環境を制御し、腐食進展を抑制することができる。発明のセンサはシンプルな構造であり、耐熱性に優れるので、室温から高温まで幅広い温度範囲で使用可能であり、耐放射線性も高い。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】本発明のセンサの一態様を示す概略図。(A) がセンサを横から見た図であり、(B) がセンサを上から見た図である。

【図 2】金属酸化物の種類ごとに ΔG^0 の値を温度に対してプロットしたエリンガム図。

【図 3】鉛ビスマス流動ループ配管への本発明の設置例を示す図。

20

【図 4】本発明のセンサにおける、酸素分圧に応じた電圧応答の例を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

本発明のセンサは、金属酸化物薄膜と、該薄膜上に（薄膜上に接触するように）設置された電極対を含むセンサであって、電極間に電流を流し、該薄膜上の環境変化（酸素濃度の変化等）に基づく該薄膜の還元による電極間の電気抵抗変化を検知することを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

金属酸化物の種類は、センサ設置環境中の酸素濃度（酸素分圧）の変化に応じて金属に還元されるものであればよく、種々の金属酸化物が使用できるが、例えば、以下のものが挙げられる。

30

酸化銅（ Cu_2O ）、酸化ニッケル（ NiO ）、酸化コバルト（ CoO ）、四酸化三鉄（ Fe_3O_4 ）、酸化鉄（II）（ FeO ）、酸化クロム（ Cr_2O_3 ）

【 0 0 1 2 】

薄膜のサイズはその上に電極対を設置できるサイズであれば特に制限はなく、センサのサイズに合わせて適宜設定できる。

薄膜の厚さは表面が還元されて、電極間の電気抵抗変化を生じうる厚さであればよく、例えば、 $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

【 0 0 1 3 】

電極対は、同種または異種の導電体で構成される。例えば、白金、パラジウム、銀、ロジウム等の貴金属類及びそれらの酸化物、カーボンなどの材料で構成される電極が例示される。

40

【 0 0 1 4 】

金属酸化物の薄膜は好ましくは絶縁性基板上に設けられる。

基板は絶縁性を有する平板であれば特に制限はなく、例えば、 SiO_2 等のガラス基板や石英基板、 Al_2O_3 等のセラミックス基板、イオンをドーピングしていない絶縁基板としての Si 基板等の絶縁材料を使用することができる。

【 0 0 1 5 】

絶縁性基板上への金属酸化物の薄膜の形成は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの物理蒸着（PVD）法、化学蒸着法（CVD）、化学メッキ法な

50

どの公知の方法によって行うことができる。

【0016】

金属酸化物の薄膜上への電極対の形成方法も特に限定されるものではなく、公知の方法が採用される。例えば、スクリーン印刷法、エッチング加工等が挙げられる。

【0017】

本発明のセンサは、薄膜上の電極対に接続され、電極間に電圧を印加して電流を流すための電源、および電極間の電位差（電圧）を測定する電圧計を含むことが好ましく、さらに、電極間に流れる電流を制御するためのガルバノスタットを含むことが好ましい。

また、電圧の急激な変化を検知したときに作動する警報ブザーや警報ランプなどの警報装置を含んでもよい。

10

【0018】

次に、図1を参照しつつ、本発明のセンサの使用態様について説明する。

図1は本発明のセンサ10の一態様を示す概略図である。

金属酸化物薄膜12は絶縁性基板13上に配置され、金属酸化物薄膜12上に電極対11が設置される。電極対11は電源に接続され、図示しないガルバノスタットにより、電極間に一定の電流が流される。電圧計で電極間の電位差（電圧）が測定される。電流の値は、電圧変化が電圧計で正確に測定できる範囲であれば自由に設定できる。

【0019】

センサ設置環境、すなわち、金属酸化物薄膜上の環境において酸素濃度が一定の濃度以下に低下すると、金属酸化物薄膜が金属に還元され（四酸化三鉄の場合は $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{Fe} + 2\text{O}_2$ ）、これにより、電極間の電気抵抗が変化し、電極間の電位差が低下する。この電位差（電圧）の低下を検知することにより、環境中の酸素濃度低下、及びそれに伴う金属酸化物皮膜の劣化を検出できる。電圧低下により警報ブザーが発報したり警報ランプが点灯するようにすることで検出が容易になる。

20

【0020】

例えば、四酸化三鉄の薄膜が存在する環境中に、金属酸化物薄膜として四酸化三鉄の薄膜を有する本発明のセンサを設置することで、環境中の四酸化三鉄の薄膜の状態をモニターすることができ、センサの電圧の値が急激に変化したときには環境中の四酸化三鉄の薄膜に異常が生じていると判定することができる。

【0021】

他の金属酸化物の場合でも同様に薄膜として使用し、環境の酸素濃度の変化や金属酸化物の薄膜の劣化の検知に使用することができる。

30

【0022】

金属酸化物は、標準状態にあると、各温度での平衡酸素分圧 P_{O_2} （解離圧と同じ意味）より低い酸素分圧のガス中に曝露されると還元し金属になる。この平衡酸素分圧は以下の式から求められる。

$$\ln P_{\text{O}_2} = \Delta G^\circ / RT$$

ここで、 ΔG° は純金属と1 molの酸素から金属酸化物が生成する反応の標準ギブズエネルギー変化、Rは気体定数、Tは温度(K)である。したがって、解離圧は金属酸化物の種類ごとに異なり、 ΔG° の値から算出できる。金属酸化物の金属と酸素へ解離する反応を考える場合、 ΔG° は金属酸化物の標準生成ギブズエネルギーを用いることができ、これらは熱力学データ集に収録されている（参考文献：Ihsan Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBN:9783527619825 (1995)）。

40

【0023】

金属酸化物の種類ごとに上記の ΔG° の値を温度に対して図示したのがエリンガム図（図2）である。例として、 Cu_2O 、 NiO 、 CoO 、 Fe_3O_4 、 FeO 、 Cr_2O_3 をエリンガム図上に示す。

【0024】

特定の金属酸化物薄膜を有するセンサを環境中に設置した場合、センサ設置環境の温度における、その金属酸化物の平衡酸素分圧を越えて、センサ設置環境の酸素濃度が変化したとき、電圧変化を検知できるので、薄膜として使用する金属酸化物の種類を選択すること

50

により、検知したい酸素濃度を調整することができる。

例えば、酸化ニッケルの薄膜をセンサに使用した場合において、600 の環境中に設置した場合、酸素分圧が約 10^{-19} atm よりも小さくなると電圧の急激な変化を検知することができる。

【0025】

このように、金属酸化物の還元反応を用いて酸素分圧の低下を検知する際に、検知したい酸素分圧の基準値から、適切な金属酸化物の種類を選定することができる。

薄膜として使用可能である金属酸化物は、実用されている耐熱金属材料の表面に生成するものや、それに近い解離圧となるものが挙げられ、上記の Cu_2O 、 NiO 、 CoO 、 Fe_3O_4 、 FeO 、 Cr_2O_3 などが挙げられる。

上記参考文献より、各金属酸化物の解離圧 P_{O_2} (atm) は、任意の温度 T (K) の関数として以下のように計算できる。

$$\text{Cu}_2\text{O}: P_{\text{O}_2} = e^{(-339.68 + 0.15T)/RT}$$

$$\text{CoO}: P_{\text{O}_2} = e^{(-470.3 + 0.14T)/RT}$$

$$\text{NiO}: P_{\text{O}_2} = e^{(-474.59 + 0.18T)/RT}$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4: P_{\text{O}_2} = e^{(-555.07 + 0.16T)/RT} \quad (848 \text{ K以下})$$

$$\text{FeO}: P_{\text{O}_2} = e^{(-526.76 + 0.13T)/RT} \quad (848 \text{ K以上})$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3: P_{\text{O}_2} = e^{(-756.07 + 0.17T)/RT}$$

【0026】

次に、本発明のセンサの設置環境の例を以下に挙げる。

(1) 火力発電のボイラ配管、ガスタービン、高温装置全般などの高温ガス環境

高温ガスと接する機器の構造材料にはステンレス鋼が多く使用されている。クロムや鉄の酸化物が緻密で様な保護皮膜を形成することで、激しい腐食進展を抑制することができる。本発明のセンサを高温ガス環境下に設置することにより、流れる高温ガスの組成が変化して酸素濃度が変化した場合に、いち早く検知することで、早期に腐食対策を行うことができる。

【0027】

(2) 軽水炉などの高温高圧水環境

特に沸騰水型炉 (BWR) では、高温高圧水を取り扱う機器が多く、炭素鋼やステンレス鋼が使用されている。これらの材料は、高温水中に微量に添加された溶存酸素により、表面に四酸化三鉄皮膜が生成し、十分な保護性を有する状態で運転されるよう、水質管理されている。本発明のセンサにより、この水質が管理範囲より逸脱したことを、いち早く検知できる。

【0028】

(3) 鉄筋コンクリートなどのコンクリート内部の環境

鉄筋コンクリートは、鉄筋 (炭素鋼) とコンクリートからなる複合材料である。コンクリート内部では、アルカリ環境にあり、炭素鋼は四酸化三鉄皮膜が形成し保護性を有するので、耐食性を示す。しかし塩化物や大気中の二酸化炭素等により中性化が進行すると四酸化三鉄皮膜が消失する環境になる。本発明のセンサによりいち早く鉄筋の劣化を検知できる。

【0029】

(4) 加速器駆動核変換システムなどの高温の液体金属環境

例えば、加速器駆動核変換システム (ADS) の中性子発生ターゲットおよび冷却材として液体鉛合金が使用される。この液体鉛合金と構造材料のステンレス鋼との共存性を保持するためには、溶存酸素により表面に四酸化三鉄皮膜が生成し、十分な保護性を有する状態を保つ必要がある。本発明のセンサにより、この溶存酸素濃度が管理範囲より逸脱したことを、いち早く検知できる。

【0030】

なお、上記液体鉛合金のような液体環境における酸素濃度変化を検知するためには、図3に示すように、液体の流路に接した金属酸化物薄膜が形成する部位 (例えば、配管表面)

10

20

30

40

50

に近接した空間に、液体は透過させずに酸素を透過可能な膜を介して、本発明のセンサを設置し、流路内の酸素濃度を検知し、上記金属酸化物薄膜が形成する部位の状態を検知する態様が挙げられる。

【実施例】

【0031】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施態様には限定されない。

【0032】

四酸化三鉄(Fe_3O_4)薄膜の還元・酸化を利用した抵抗変化型センサを作製した。

図1にセンサの概略を示す。サファイア基板上に Fe_3O_4 薄膜を製膜し、電気回路を構成し、 Fe_3O_4 薄膜の還元・酸化に伴う回路の電気抵抗変化を利用して、暴露環境中の酸素濃度低下を検知することができる。

10

【0033】

図3は、抵抗変化型センサの実装例である。このセンサをセラミックス製の多孔質プラグを介して液体鉛ビスマス合金(LBE)のような液体金属が流れている配管等に設置することができる。液体金属は多孔質プラグに浸潤し、プラグ内の気相と接している。液体金属/気相界面における酸素の溶解反応により、プラグ内の酸素分圧は液体金属中の酸素濃度によって決定される。図3(a)に示すように、液体金属中の酸素濃度が Fe_3O_4 安定領域にあれば(正常時)、配管表面には Fe_3O_4 の保護膜が生成する。多孔質プラグ内の酸素センサも化学的に安定な状態にあり、 Fe_3O_4 の電気伝導度に由来する電気抵抗が測定される。実際の測定ではセンサに一定の電流を流しておき、薄膜の電気抵抗変化を電圧変化として検出する。一方、図3(b)に示すように、液体金属中の酸素濃度が極端に低下し、鉄(Fe)の安定領域になった場合(異常発生時)、配管表面の Fe_3O_4 保護膜が還元する。この時、センサを構成する Fe_3O_4 薄膜も還元するため、測定している電圧が減少する。このように液体金属中の酸素濃度の低下を Fe_3O_4 の還元・酸化を利用して検知することができる。

20

【0034】

センサを用いた電圧応答

作製した Fe_3O_4 薄膜抵抗変化型センサを、 $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガス気流中においてセンサの動作確認を行った。センサ近傍にR熱電対を設置し、測定中のセンサの温度を測定した。系内の酸素分圧が Fe_3O_4 安定領域となる $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスを流した状態で、773 K(500)まで昇温し、等温保持状態となったところで、ポテンショ・ガルバノスタットを用いて電極間に2 mAの定電流を流しながら、電極間に発生する電圧を連続的に測定した。次に、 $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスの $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比を変化させることで、系内の酸素分圧を $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ の平衡酸素分圧を横断するように変化させ、その際のセンサの電圧応答を測定した。今回の実験で用いた Ar-H_2 混合ガスは、 $\text{Ar-1\%H}_2$ と $\text{Ar-10\%H}_2$ である。

30

【0035】

図4は、作製した抵抗変化型センサにおける電圧応答の測定結果である。電気炉の昇温が完了し、センサに2 mAの電流を流した時点をと $t = 0$ ksとした。図4には、センサ近傍の酸素分圧と測定された電圧の経時変化が示されている。雰囲気中の酸素分圧をFeの安定領域に向けて低下させると、センサの電圧が小さくなった。次いで、雰囲気中の酸素分圧を Fe_3O_4 の安定領域に向けて上昇させると、センサの電圧が徐々に大きくなり一定の値を示した。本研究では、この操作を合計4回繰り返したが、いずれの操作においても同じような電圧応答が確認された。雰囲気中の酸素分圧変化に伴って Fe_3O_4 薄膜の還元・酸化が起こっており、これを電圧変化として捉えることができた。

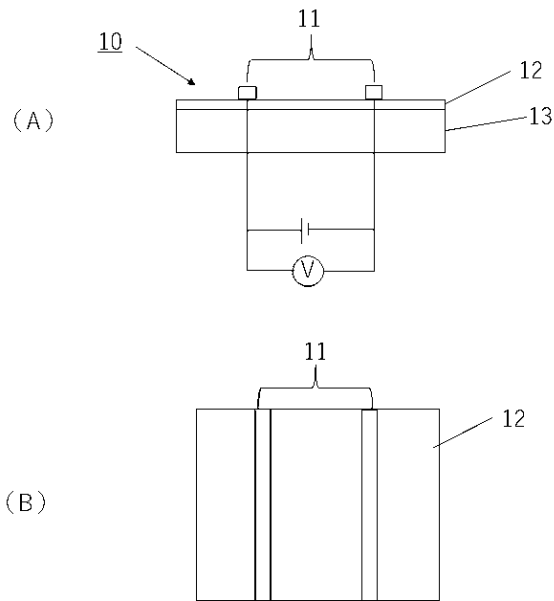
40

【符号の説明】

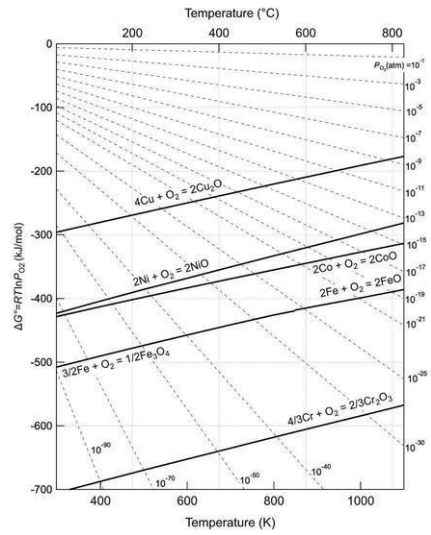
【0036】

1 0・・・センサ、 1 1・・・電極対、 1 2・・・金属酸化物薄膜、 1 3・・・絶縁性基板

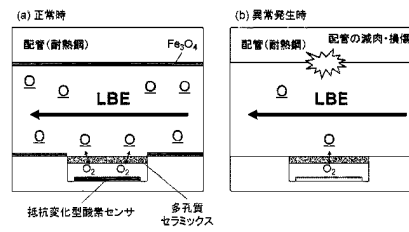
【図 1】



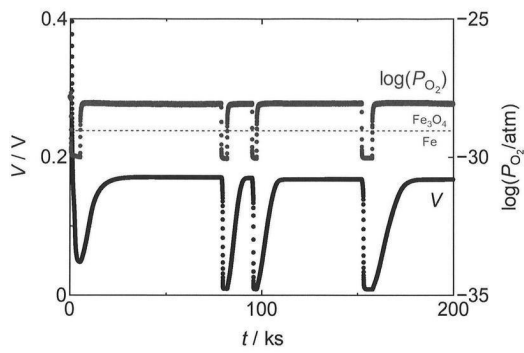
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 入澤 恵理子
茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構原子力科学研究所内
- (72)発明者 小松 篤史
茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構原子力科学研究所内
- (72)発明者 大久保 成彰
茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構原子力科学研究所内
- (72)発明者 山口 周
東京都小平市学園西町1-29-1 独立行政法人大学改革支援・学位授与機構内

審査官 前田 敏行

- (56)参考文献 特開昭60-003533(JP,A)
特開昭63-008547(JP,A)
特開平03-104852(JP,A)
特開昭62-140099(JP,A)
特開平07-333188(JP,A)
特開昭59-034141(JP,A)
特開2004-317389(JP,A)
上田剛, ガスセンサの進歩と新たな応用, 化学工学, 2017年04月26日, Vol.81 No.8, P410-413

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 17/04
G01N 27/00
G01N 27/06
G01N 27/12