



Title	ジルコニア酸素センサーにおける固体電解質—参照極界面の局所平衡状態に対する熱力学解析
Author(s)	佐伯, 直哉
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/91933">https://doi.org/10.18910/91933</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名 ( 佐伯 直哉 )

## 論文題名

ジルコニア酸素センサーにおける固体電解質-参照極界面の局所平衡状態に対する熱力学解析

## 論文内容の要旨

本研究は、ジルコニアセンサーの長寿命化を実現するための基礎研究である。

金属材料は工業用材料の1つとして広く利用されており、その多くは鉱石原料から金属成分を取り出す乾式製錬にて生産されている。持続可能社会の創成のためには、環境負荷の低減や高品質材料の生産が求められており、金属製錬のプロセス改善においては、熔融金属中の成分濃度を高精度にその場測定することが重要である。ジルコニアセンサーは熔融金属中の酸素ポテンシャルをその場測定可能な測定装置であるが、短時間の測定しかできないことが課題である。ジルコニアセンサーは、金属と酸化物の混合物である参照極と、ジルコニア固体電解質、測定対象である熔融金属の3領域から構成されており、固体電解質中の酸素ポテンシャル勾配に起因した起電力を出力する。ここで、固体電解質界面の局所平衡状態が測定値に影響を及ぼす可能性があるため、本研究では、固定電解質界面の局所平衡状態とセンサー起電力との相関関係を原理的に解明することを目的とした。また、今後のジルコニアセンサーの開発に向けて、新たな物質系を参照極の候補とするためには、未知の熱力学量を推定して熱力学平衡状態を評価する必要がある。本研究では、理論計算が困難なエントロピーを対象に、機械学習を活用した推算手法の検討も実施した。

ジルコニアセンサーにおける固体電解質の局所平衡状態とセンサー起電力との相関関係に関する調査については、参照極の異なる複数のジルコニアセンサーを作製して、各センサーを活用した測定系を対象に、溶鉄に対する起電力測定値と測定後センサーの断面観察結果を比較した。参照極には、既に鉄鋼製錬にて実用化されているMoとMoO<sub>2</sub>の混合粉末、CrとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合粉末を選択した。また、Mo、Crと同族元素であるWにも着目し、WとWO<sub>2</sub>の混合粉末を参照極とした模擬ジルコニアセンサーを実験対象の測定系として取り扱った。いずれの測定系においても、参照極と溶鉄の酸素ポテンシャル差が大きい条件では、連続測定時に起電力の絶対値が単調減少してゼロに収束する傾向を確認した。特に、参照極の酸素ポテンシャルが溶鉄より高い場合、固体電解質の参照極側界面に参照極の金属成分を主とする相が形成され、界面部における参照極の還元反応が進行したことが明らかとなった。MoとWを用いたジルコニアセンサーでは、固体電解質界面に吸着した酸化物の気相が、Crを用いたジルコニアセンサーでは、固体電解質界面にて形成された氧化物液相が還元された。この還元反応の進行は固体電解質中の酸素イオンが参照極から溶鉄へ拡散されたことに起因するため、参照極を高電位とする方向に直流電圧電流を印加して、酸素イオンの逆方向の拡散を促進した際の影響も調査した。一定以上の印加条件において、起電力は一時的に回復され、起電力回復時のセンサーにおける固体電解質の参照極側界面では、上記の金属相が再酸化除去されたことが明らかとなった。以上の結果より、ジルコニア固体電解質の局所平衡状態とセンサー起電力の間には明確に相関関係が見受けられ、固体電解質の参照極側界面にて進行する酸化還元反応が起電力推移の原因となることを見出した。また、固体電解質界面部では参照極に対する固体電解質中の成分の拡散も見受けられ、局所平衡状態に影響を及ぼす可能性も示唆された。

上記の実験結果より、今後のジルコニアセンサーの開発においては、適切な参照極の選択が極めて重要であることが示唆された。未知の熱力学量を有する物質系を新たな参照極の候補とした場合の熱力学量に対する推算方法を検討するため、機械学習の一手法であるニューラルネットワーク計算を活用した標準エントロピーの推算と影響因子の検討を行った。2元系の固体酸化物、硫化物、ハロゲン化物を対象に、エントロピーに影響を及ぼすと推測される物性値を入力因子とした標準エントロピーの推算ネットワークを構築し、既存の文献値を学習させた結果、高い再現精度と推算精度を示す回帰結果を得ることに成功した。また、得られた回帰結果に対する影響因子の評価から、標準エントロピーに対して、特に大きな影響を及ぼす因子の推定が可能であることを見出した。以上の回帰結果より、理論計算モデルの構築等の、今後の技術発展における計算科学の活用可能性を見出すことができた。

本研究で得られた知見は、ジルコニアセンサーの長寿命化等の性能向上に活用可能であり、今後の金属製錬プロセスの効率化に伴って持続可能社会の構築に貢献できる。また、基礎研究の観点において、本研究は、複数の平衡状態が接する界面部の局所平衡状態を評価することの重要性を示唆しており、今後の材料科学への展開も期待される。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 佐 伯 直 哉 )			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教 授	田 中 敏 宏
	副 査	教 授	山 下 弘 巳
	副 査	教 授	小 泉 雄 一 郎
	副 査	准教授	鈴 木 賢 紀

## 論文審査の結果の要旨

持続可能な社会の創成のためには、環境負荷の低減や高品質材料の生産性の向上が求められており、金属製錬プロセス改善においては、熔融金属中の成分濃度を高精度にその場測定することが重要である。ジルコニア酸素センサーは熔融金属中の酸素ポテンシャルをその場測定可能な測定装置であるが、短時間の測定しかできないことが課題となっている。ジルコニア酸素センサーは、金属と酸化物の混合物である参照極と、ジルコニア固体電解質、測定対象である熔融金属の3領域から構成されており、固体電解質中の酸素ポテンシャル勾配に起因した起電力を出力する。ここで、固体電解質界面の局所平衡状態が測定値に影響を及ぼす可能性があるため、本研究では、起電力低下の原因の解明を目指して、センサー起電力の変化に伴う固体電解質界面状態を詳細に観察するとともに、起電力回復のための手法の検討を行っている。また、ジルコニア酸素センサーの開発に向けて、新たな物質系を参照極の候補とするためには、未知の熱力学量を推定して熱力学平衡状態を評価する必要がある。本研究では、理論計算が困難なエントロピーを対象に、機械学習を活用した推算手法の検討も行っている。本研究で得られた成果は次の通りである。

(1) ジルコニア酸素センサーにおける固体電解質の局所平衡状態とセンサー起電力との相関関係に関する調査については、参照極の種類が異なる3種類のジルコニア酸素センサーを製作して、溶鉄に対する起電力測定値と測定後のセンサーの断面観察結果を比較している。参照極には、既に鉄鋼製錬にて実用化されているMoとMoO<sub>2</sub>の混合粉末、CrとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合粉末、ならびにMo、Crと同族元素であるWにも着目し、WとWO<sub>2</sub>の混合粉末を参照極としたジルコニア酸素センサーを実験対象の測定系としている。いずれの測定系においても、参照極と溶鉄の酸素ポテンシャル差が大きい条件下では、連続測定時に起電力の絶対値が単調に低下してゼロに収束する傾向を確認している。特に、参照極の酸素ポテンシャルが溶鉄より高い場合、固体電解質の参照極側界面に参照極の金属成分を主とする新たな金属薄膜層や液相が形成され、界面部における金属・酸化物の平衡状態が成立しなくなるため、起電力が低下することを明らかにしている。特に、MoとWを用いたジルコニア酸素センサーでは、固体電解質界面に吸着した気相の酸化物が還元して金属薄膜を形成し、Crを用いた場合には固体電解質界面部においてジルコニア電解質の構成物質の拡散によって参照極物質と反応が生じ、低融点の液相が形成され界面に付着したことが起電力低下の原因であることを明らかにしている。

(2) 固体電解質界面における金属薄膜および液相膜の形成は、参照極物質に関係する酸化物相の還元反応が固体電解質界面において生じ、その反応は、固体電解質中の酸素イオンが参照極側から溶鉄側へ拡散することに起因して生じることを見出している。そこで、参照極を高電位とする方向に直流電圧電流を印加すれば、酸素イオンの逆方向の拡散を促進でき、界面に生成した金属薄膜および液相膜が再酸化して起電力が回復する可能性があり、その確認のための実験を実施している。その結果、一定以上の直流電圧電流印加条件においては、起電力は一時的に回復し、起電力回復時のセンサーにおける固体電解質の参照極側界面では、上記の金属薄膜および液相膜が再酸化除去されることを明らかにしている。これにより、起電力測定と逆方向の直流電流電圧印可を交互に行うことによって長時間の起電力測定が可能となることを見出している。

(3) 新たなジルコニア酸素センサーの開発においては、適切な参照極の選択が極めて重要である。熱力学量が未知の物質系を新たな参照極の候補とする場合の熱力学量に対する推算方法を検討するため、機械学習の一手法であるニューラルネットワーク計算を活用した標準エントロピーの推算と影響因子の検討を行っている。2元素の固体酸化物、硫化物、ハロゲン化物を対象に、エントロピーに影響を及ぼすと推測される物性値を入力因子とした標準エントロピーの推算ネットワークを構築し、既存の文献値を学習させた結果、高い再現精度と推算精度を示す回帰結果を得ることに成功している。また、得られた回帰結果に対する影響因子の評価から、標準エントロピーに対して、特に大きな影響を及ぼす因子の推定が可能であることを見出している。

以上のように、本論文は、ジルコニア酸素センサーの長寿命化に向けた性能向上に資する多くの知見を得るとともに、新たな参照極の設計のための未知の熱力学量の推算手法を見出し、金属製錬プロセスの高効率化に寄与する成果をあげており、材料工学の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。