

## 電解式リークディテクター

金藤敬一\*・宇戸禎仁

工学部 生命工学科

(2021年11月29日受理)

Electrolytic Leak Detectors

by

Keiichi KANETO\*, and Sadahito UTO

Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering

(Manuscript received 29, Nov. 2021)

In this paper, we propose a novel leak detector based on electrolytic O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> pumps, which can detect leak in closed containers and the location of pinholes. The O<sub>2</sub> pump is a combination of a cathode that harvests O<sub>2</sub> in fuel cell and anode that generates O<sub>2</sub> in water electrolysis (splitting). The deoxygenation due to the O<sub>2</sub> pump in a closed container reduces the internal pressure of the container due to evacuation of O<sub>2</sub>, and the leakage rate is estimated from the level off current of deoxygenation. Furthermore, the H<sub>2</sub> pump is operated reversibly by switching the polarity of power source to the cell of O<sub>2</sub> pump; that is, the anode detects H<sub>2</sub> and cathode generates H<sub>2</sub>. The H<sub>2</sub> pump can be used to detect locations of pinholes of the closed container. This can be performed by locally spraying H<sub>2</sub> generated at cathode to the exterior of the container. Hence, H<sub>2</sub> is detected by the anode. The leak detector system is developed by combining O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> pumps in a tandem structure. The characteristics and merits of the leak detector systems composed of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> pumps are discussed in terms of the detection limit.

キーワード ; リークディテクター、電気化学、酸素ポンプ、水素ポンプ

**Keyword** ; Leak detector, Electrolytic Oxygen pump, Hydrogen pump

## 1. はじめに

リチウムイオン電池、エアコン・冷蔵庫のコンプレッサーや配管、車や航空機の燃料供給パイプ、半導体製造装置の高真空機器や化学プラントのプロセスガス配管、宇宙船などの気密保持は、製品の信頼性のみならず人命や大事故に関わる重要な基盤技術である。製造工程ではパーツのつなぎ箇所から組み立て工程、更に製品に至るまで、何度も機密漏れ（リーク）チェックが行われる。完成してから漏れが判れば、ボタンの掛け違いと同じで、分解して初めからやり直しになる。更に、製品になっても腐食や劣化、振動、疲労によって漏れが発生する。

漏れには、例えば、バリアフィルムで食品をパックするように、フィルムが酸素を透過する場合は仕方ないが、穴（ピンホール）があれば問題で、塞いで修理するか廃棄しなければならない。漏れ箇所を特定することが漏れ検査である。漏れの検査には、容器とガスの種類や大きさなどに対応して色々な方法（リークディテクター）が用いられている<sup>1)</sup>。気密容器を水没させ加圧して泡の発生から漏れ箇所を探す簡便な方法から、微小な漏れの検査にはヘリウムリークディテクターが用いられている。

かつて、硫黄と窒素の1次元ポリマー、ポリチアジル(SN)<sub>x</sub>の電気抵抗がゼロになる超電導を確認するため、0.3 K以下の極低温装置を組み立てたことがある<sup>2)</sup>。極低温の絶対温度、10K以下は1K, 0.1K, 10mK, 1mKと一桁ずつ下がって行き、0Kは無遠慮のように到達不可能である。その費用は温度の逆数で、一桁ずつ上昇する。真空断熱容器（クライオスタット）に4.2Kの液体ヘリウム入れ、これをターボ分子ポンプにより断熱排気（ポンピング）して1.6Kまで下げる。それより低温には、更に断熱容器に格納した<sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He希釈冷凍機によって0.1 Kまで下げる。それ以下は断熱消磁法などを用いる。極低温技術は、断熱容器の到達真空度にかかっており、極微小な漏れがあれば温度は下がらない。装置が大がかりになると容器の外側・内側、ガスケット、溶接部などの漏れ箇所にヘリウムリークディテクターを使って何時間もかけて探す。特に、微細な漏れを探すのは大変である。

ヘリウムリークディテクターの減圧法は、被検査の密閉容器を高真空に減圧しその排気ガスをヘリウムの質量分析器に通す構造である。密閉容器の外側からヘリウムをスプレーガンで局所的に吹き付け、漏れがあればヘリウムが検知される仕組みである。ヘリウムガスは、希ガスで大気中に殆んど存在しない(5.2ppm)ことからバックグラウンドが小さい。また、単原子で極性がなく最も小さいことから、微細な穴も通り抜けることができる。従っ

て、ヘリウムリークディテクターは感度が最も高い。しかし、質量分析器を備えているため装置が大がかりで、しかもヘリウムが高価なことが問題である。

水素リークディテクターの減圧法は、ヘリウムリークディテクターと同じ原理である。大気中の水素濃度は0.5 ppmでヘリウムより少ないが、水素の検知を質量分析器で行うと、容器内の吸着水素と漏れた水素が区別できない問題がある。特に、水素吸蔵合金があるように水素は金属内部に吸蔵され易く、また、水素化合物を高真空にするとジワジワ放出されるので、断熱する際には厄介な存在である。このため、検知感度はヘリウムより劣る。水素の検知器が熱電式による場合は常圧に近い緩い減圧でよい。加圧型水素リークディテクターは被検容器に5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>ガスを注入して加圧し、水素ガスが漏れ噴き出す箇所を水素検知器により探す。水素検知器には、色々な方式のものが開発されており<sup>3)</sup>、熱電式マイクロ水素検知器<sup>4)</sup>では0.5 ppmの測定感度が報告されている。

本提案の電解式リークディテクターは全く新しい方式である。従来の各種リークディテクター比べて、感度と特徴にメリットがあるかどうかは問題ではあるが、ここでは電解式酸素・水素ポンプの原理、構造、特性、およびリークディテクターへの応用とその利点と課題について述べる。

## 2. 電解式酸素・水素ポンプの原理

化学反応は全て原子・分子間の電子のやり取り(酸化・還元)で起こる。電気化学反応は、化学反応を酸化極(アノード)と還元極(カソード)に分けて、更に、その間をイオンと電子の移動経路に分け、電子の流れを外部回路で制御することによって、化学反応がコントロールできるシステムである。化学反応が電氣的に制御できる点が面白い。

水の電気分解とその逆の水素燃料電池は、HとOだけの最もシンプルな電気化学反応であるが、そのメカニズムは複雑である。電解式酸素ポンプ<sup>5)</sup>は、燃料電池の酸素を取り込むカソード反応と水の電気分解で酸素を発生するアノード反応を融合した装置である。水の電気分解は外部から電圧を印加して水素と酸素に分解するが、燃料電池は水素を酸素で酸化することによって電気エネルギーを発生する装置である。相反する反応を、どのようにして融合するのであろうか？

酸素ポンプの構造、原理と特性については既に詳細を述べているので<sup>5)</sup>、ここでは、水素ポンプの構造と原理について説明する。水素ポンプの構造は酸素ポンプと

全く同じで、酸素ポンプのセルに印加する電圧の極性を反転すれば水素ポンプになる。水素ポンプの構造を Fig.1 に示す。セルの右半分は水素燃料電池のアノードで水素を取り込み、左半分は水の電気分解で水素が発生するカソードである。

特に注目すべき点は、水の電気分解に用いる電極は、炭素棒、ステンレス板あるいは白金板でも良いが、燃料電池の電極には活性が高い触媒が必要である。実験では、アノードには触媒活性が高い Pt などを用い、カソード側は多孔質のニッケルスポンジを用いた。更に、燃料電池にはクロスオーバーを避けるためにイオン交換膜が必要で、水素ポンプにも欠かせない。この装置は、 $H_2$  を検知、回収して精製、濃縮する多様な機能を合わせ持つ。

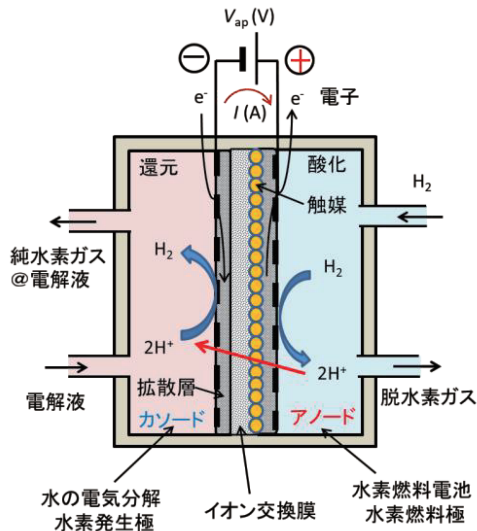
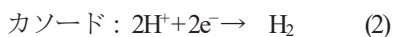
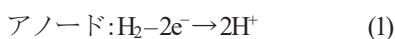


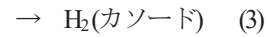
Fig.1 Structure and reaction schemes of hydrogen pump

Fig.1 は燃料電池に必要なイオン交換膜にカチオン交換膜を用いた例を示しており、その反応はアノードでは(1)式により水素 $H_2$ が酸化され $H^+$ が生成する。 $H^+$ はカチオン交換膜を透過して、セルの左側のカソードへ移動する。カソードでは、水の電気分解による反応と同じように、 $H^+$ は(2)式により還元されて $H_2$ が生成する。この全反応は、(3)式で示すようにアノードの $H_2$ がカソードに移動する。

カチオン交換膜では、

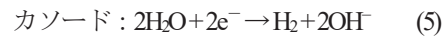
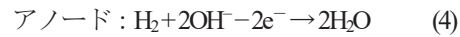


全体の反応:  $H_2$ (アノード)

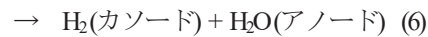


一方、アニオン交換膜を用いた場合、カソードで(5)の反応により $H_2O$ が還元され $H_2$ と $OH^-$ が生成、 $OH^-$ はアニオン交換膜(AEM)を透過して、アノードで $2OH^-$ と $H_2$ が酸化されて $2H_2O$ が生成する(4)。

アニオン交換膜では、



全体の反応:  $H_2$ (アノード) +  $H_2O$ (カソード)



カチオン交換膜を用いてもアニオン交換膜を用いても、アノードで $H_2$ が収集され、カソードで純粋な $H_2$ ガスが発生する。ところで、(1)と(2)あるいは(4)と(5)式に示すように、アノードとカソードは同じ反応であるから、原理的には印加電圧( $V_{ap}$ )は、集電極と触媒との接触抵抗などを補える電圧で良いことになる。また、Fig.1 に示すようにアノードへ $H_2$ が十分に供給されていれば(1)、(4)の反応が持続するが、 $H_2$ が供給されなくなると反応は起こらず電流はゼロとなる。

印加電圧  $V_{ap} > 1.229V$  (実際は  $1.5V$  以上)では、Fig.2 に示すように水の電気分解(Water splitting)が起こる。水の電気分解には、水が電気を流せるように、イオン化傾向を考慮して、薄い硫酸(酸性)、あるいは $NaOH$ (アルカリ)を入れて電解液とする。水に伝導性を付与するために食塩などを入れてもよいが、複雑な反応<sup>9)</sup>が起こるので用いない。

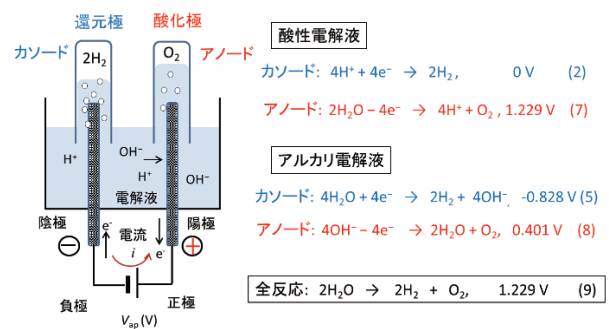


Fig.2 Generation of  $H_2$  and  $O_2$  gases by water splitting

カチオン交換膜では酸性電解液、あるいはアニオン

交換膜ではアルカリ電解液を用いた場合と同じように、水の電気分解が起こる。結局、印加電圧を高くすると、カソードでは常に水素が発生し、アノードでは酸素が発生する。また、Fig2 に示す水の電気分解で、印加電圧の極性、即ち、+−を入れ変えると、発生するガスの種類は入れ替わることは容易に理解できる。同様に、Fig.1 の構造で電源の極性を入れ変えると、右側のアノードがカソードとなり、(7)および(8)式で示す酸素ポンプとなる<sup>5)</sup>。

### 3. 電解電流と水素発生量の関係

外部回路を流れる電流( $i$ )から、1秒間にイオン交換膜を透過した $H^+$ の数、即ち、単位時間に取り込む(発生した) $H_2$ の数、および、電流の積分値(クーロン量)からその体積を求めることができる。ファラデー定数 $F$ は、1molの電子が持つ電荷量で $F=N_A \times e^-(=9.648 \times 10^4 \text{ C/mol})$ で与えられる。但し、 $N_A=6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ はアボガドロ定数、 $e=1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ は電気素量である。 $H_2$ 分子当たり2個の電子が酸化還元に参加することから、ファラデー定数を用いて電解電流 $i$ (A)より、単位時間(s)に取り込んだ $H_2$ のモル数( $n_{H_2}$ )は、(10)式より求められる。

$$n_{H_2} = \frac{i}{2F} \text{ [mol]} \quad (10)$$

(10)に気体のモル体積(標準状態  $V_M=22.4 \text{ L/mol}$ )を掛けると、 $H_2$ ガスの体積(L)が求められる。脱酸素システムの例では、密閉容器から酸素をポンピングした場合、約0.1 mAのレベルオフ電流を観測することができ、大ざっぱに見積もって $10^{-10} \text{ mol/s}$ のリーク量まで検知できた<sup>5)</sup>。電流の測定限界は通常のDMMでnA以上の感度が保証されているので、このリーク量より3~4桁高い検知能力が期待できる。

### 4. 水素ポンプセルの構造

Fig3 に電解セルの基本構造を示す。コアラミネートは、イオン交換膜の両面をカソード電極とアノード電極(触媒)で挟み、気密を保つためガスケットを用いてセルの両面を樹脂の板により密閉する。このセルの電極面積は $1 \text{ cm}^2$ である。

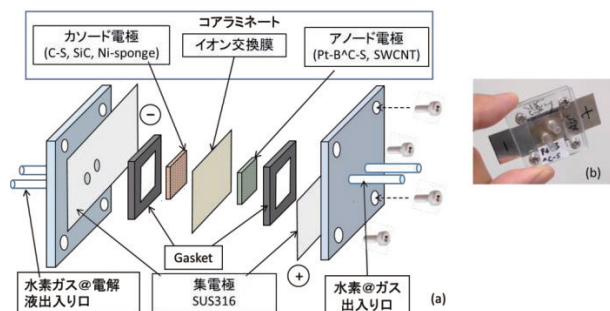


Fig3 (a)Structure and (b)photograph of hydrogen pump cell

水素/酸素ポンプシステムをFig4に示す。その構成は(a)セル・ガス循環システム、(b)電解液循環システム、(c)電源部、(d)外付け脱水素・酸素容器および $H_2$ 検知器と $O_2$ 濃度計である。

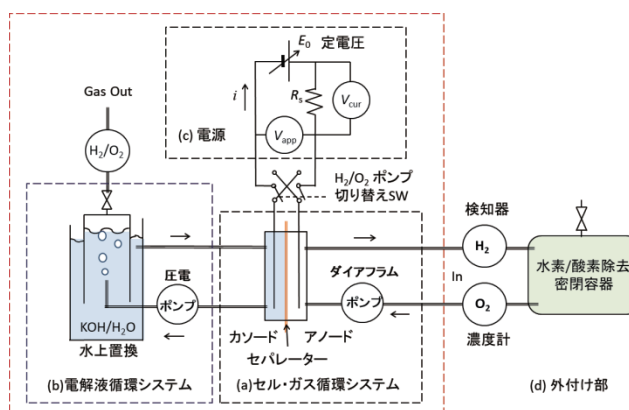


Fig4  $H_2/O_2$  pump system switched by changing polarity of the power source

カソード電極は住友電工のNi-sponge(C8N-14-ETC)、アノード触媒にはケミックス社の拡散層付き白金黒担持( $1 \text{ mg/cm}^2$ )カーボンペーパー(TGP-H-60)を用いた。イオン交換膜にはASTOMのアニオン交換膜(ASE-5142)を用いた。酸素濃度はDO酸素計(気体および水中溶存酸素両用、SATO TECH DO-5510HA)で測定した。水素の検知には、手製の水素燃料電池(Pt-B/Nafion/Pt-B)を用いて、その起電力により水素濃度を定性的に測定した。水素濃度が高いとき起電力は約1Vである。ここでは、水素濃度は判らないので、 $H_2$ 検知器と呼ぶ。カソードの電解液の循環は小型の圧電ポンプNITTO KOHKEI UPS-112E, 35 mL/min、アノードのガス循環はダイアフラムポンプDENSU SANGYO HANDIPUMP(Air and Liquid: DSC-2F-12W)を用いた。電源回路は脱酸素装置と同じである<sup>5)</sup>。セル電圧および電流は(株)GRAPHTECHのデータロガーGL240により測定および記録した。

Fig.6 (a)はプロトタイプの水素酸素ポンプシステムの写真、(b)電解セル、および(c)セル内部のパーツである。(b)に示すように電解セルは厚さ 5 mm、50 mm 角の樹脂板 (PMMA)を用いて、3層構造とした。セル内部は、中央の樹脂板の両面に Ni-sponge を置いてカソード電極とし、その上部をアニオン交換膜で覆った。その両面を Pt-B<sup>+</sup>カーボンシートのアノード触媒で挟んだ。従って、セル中央の両面の Ni-sponge を電解液が循環し、その外側の Pt-B<sup>+</sup>カーボンシートをガスが循環する。電極面積は両面合わせて約 15 cm<sup>2</sup>である。

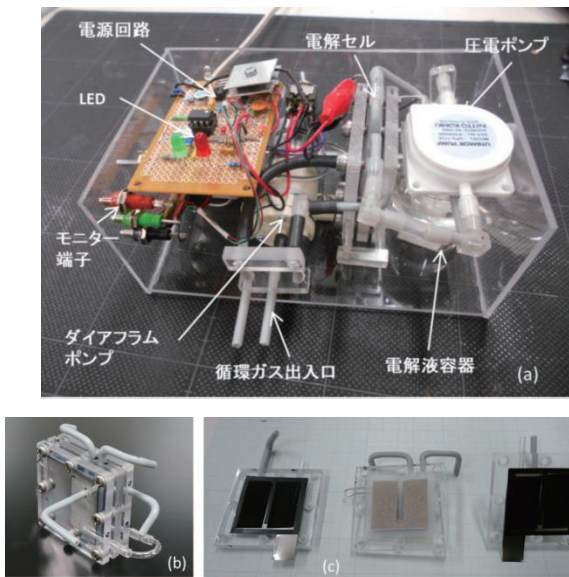


図 6. Photographs of (a) prototype Hydrogen/Oxygen pump system, (b) electrolysis cell and (c) the inside parts of cell

## 5. 水素/酸素ポンプの動特性

Fig.7(a)は、Fig.4の O<sub>2</sub>モードで密閉容器 (50 mL ラミネートバッグ) の大気を脱気したときのガス循環システム入口(In)と電解液循環システムのガス出口(Gas out)における酸素濃度の時間応答を示す。Fig.7(a)は測定器の性質上データが抜けているが、おおよその傾向は把握できる。(b)は同時に測定した  $i$  と  $V_{app}$  である。 $i$  はアノードに供給される O<sub>2</sub> 濃度に依存し、無くなれば  $E_0$  にもよるが H<sub>2</sub> が発生する。 $E_0$  が一定であるため、電流が変動するとシャント抵抗分  $V_{app}$  が変化する。この測定の直後に、H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ポンプを H<sub>2</sub>モードに切り替え、Fig.8の測定を行った。Fig.8は Fig.7と同様に H<sub>2</sub>モードの In と Gas out における水素検知器と  $i$  と  $V_{app}$  の時間応答を示す。ここで H<sub>2</sub> (V) は検知器に用いた水素燃料電池の起電力を示しており、その値は必ずしも濃度に比例するものではない。

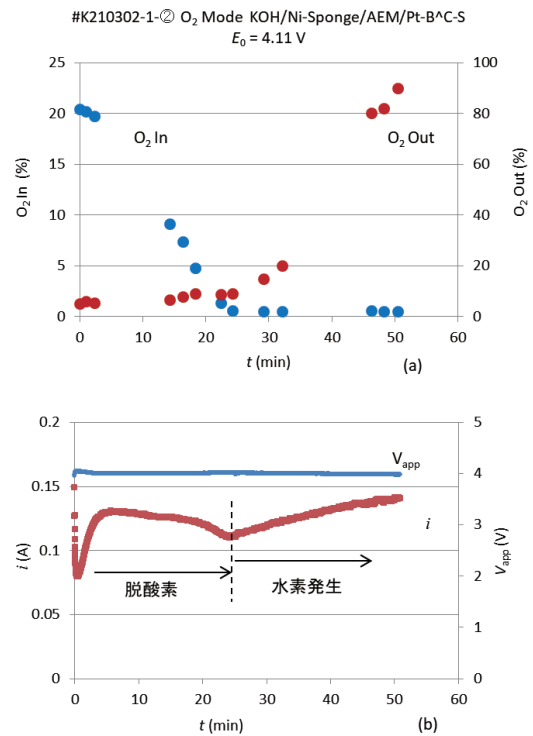


Fig.7 Time responses of (a) O<sub>2</sub> In from container filled with air in gas circulation system and O<sub>2</sub> Out gas from electrolyte circulation system, and (b)  $i$  and  $V_{app}$

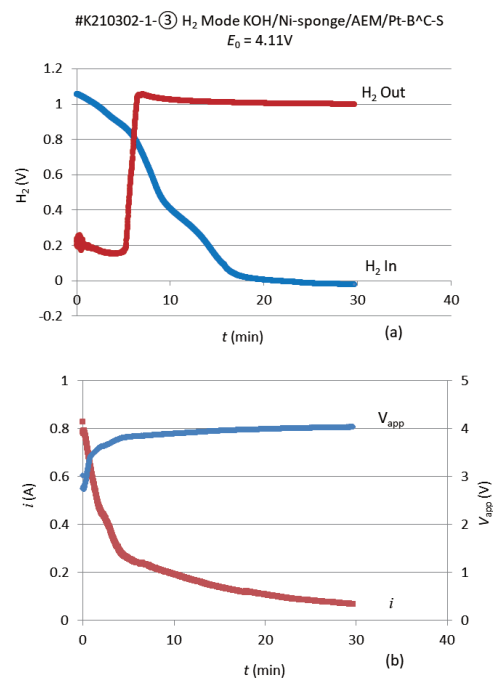


Fig.8 Time responses of (a) H<sub>2</sub> from container filled with H<sub>2</sub> at gas circulation systems (In) and gas from electrolyte circulation system (Out), and (b)  $i$  and  $V_{app}$

実験の経緯を詳細に説明しなければ、Fig7と8の結果を合理的に説明できないが、その要点を述べる。Fig7(a)の $O_2$ Inと $O_2$ Outに示すように、脱気を始めて約25分で容器内の $O_2$ 濃度が減少し、その後、Gasoutの $O_2$ 濃度は90%に上昇する。Fig7(b)の $i$ 変化は、25分で密閉容器内の脱酸素が完了して、 $H_2$ が発生して蓄積され始めることによる。Fig8(a)における $H_2$  Outの検知に時間遅れが見られるのは、電解液循環システムに残る酸素によるものと推測される。Fig7と8を比べると、検知器の特性に違いはあるが、 $H_2$ と $O_2$ ガスの性質が異なることが判る。即ち、Fig7(b)およびFig8(b)に示すように、 $H_2$ ポンプの初期電流が $O_2$ ポンプの場合より大きいことで、これは拡散係数の違いによるものと考えている。しかし、二つの電流の時間応答が大きく異なる点は判らない。

Fig9は水素が約40mL入っている50mLの容器(Bag)から $E_0=3.0V$ で $H_2$ モードを稼働したときの $i$ とガス循環システム内の $H_2$ と $O_2$ 濃度の時間応答である。Fig8(b)と同様に、初期電流の0.5Aは時間と共に減少し、30分後には $i$ および $H_2$ は急激に減少した。その後、電流はレベルオフし、それとほぼ同時に酸素濃度が上昇した。これは、容器内の水素が消費されて、水が電気分解されて酸素が発生したことによる。水が電気分解されるには水が必要であるが、水は(4)式から供給されており、更に、イオン交換膜を透過する水によって、アノードで近辺には水は十分存在する。

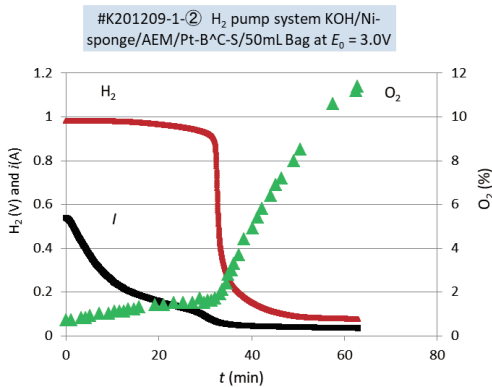


Fig9 Time responses of  $H_2$ ,  $O_2$  concentrations and  $i$  in gas circulation system under  $H_2$  pumping

Fig10は水素ポンプを稼働する前(水素濃度が高い $H_2=0.98V$ )と、後( $H_2=0.03V$ )に測定した $i$ と $O_2$ 濃度の $V_{app}$ 依存性である。 $i-V_{app}$ 特性は水素の有無で大きく異なることが判る。即ち、水素が多い場合( $H_2=0.98V$ )には、電流は $V_{app}=0.6V$ から増加するが、 $V_{app}>2V$ 以上でも酸素は発生

しない。一方、水素濃度が低いとき( $H_2<0.03V$ )、電流は $V_{app}>2V$ で流れ始め酸素が発生する。 $V_{app}<2V$ で $O_2$ 濃度が14%以上あるのは、実験の経緯上、既に酸素が発生していたことによる。これらの結果は脱酸素ポンプの場合も同様である。電流値の30分間の積分値から電荷量は約360Cと見積もられ、回収した水素量は(10)式より、40mLが得られた。これは、最初に容器に入れた水素量にほぼ等しい。

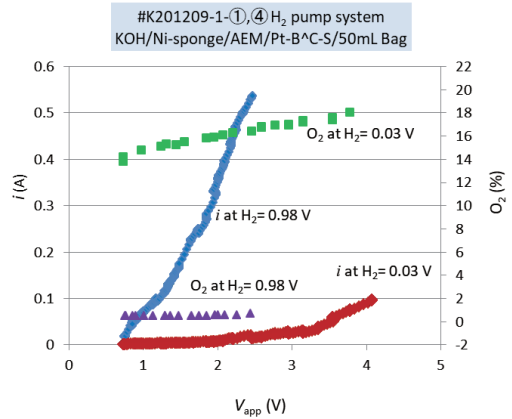


Fig.10  $i-V_{app}$  characteristic and  $O_2(\%)$  in gas circulation system at high ( $H_2=0.98V$ ) and low ( $H_2=0.03V$ ) hydrogen contents

## 6. 水素ポンプのリークディテクターへの応用例

水素除去ポンプは、アノードで収集された水素がカソード側で回収されるが、アノード側に水素が無い場合、 $V_{app}>1.5V$ の電圧を印加すれば、水が電気分解されてカソードで水素が発生する。従って、このシステムでは別途水素を準備する必要がない。これは、このシステムの最大の利点である。以上のように、色々な観点から水素ポンプをリークディテクターに応用することは、理に叶った活用法である。Fig.11に水素ポンプを用いた、基本的なリークディテクターシステムを示す。

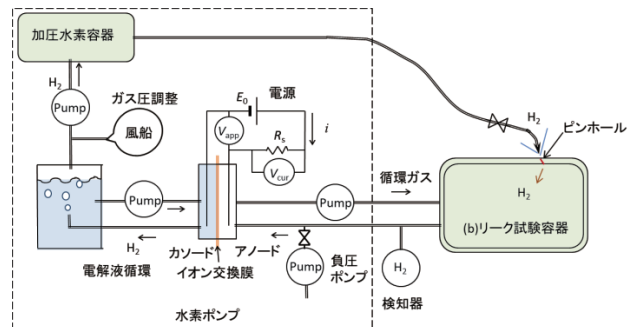


Fig.11 Basic system for electrolytic hydrogen leak detector

Fig.12 に水素ポンプのカソードと電解液循環システムを一体化した改良型ディテクターシステムを示す。一体化によって、電解液のポンプによる循環システムが省略される。水素ポンプは、水素の検知のみならず水素発生装置として利用するものである。漏れを探すには、リーク試験容器を減圧するか加圧して圧力差を与えなければ検知できない。圧力差を与えるために、Fig.12 に示す試験容器に対する、(a)減圧型と(b)加圧型を示す。

減圧型は負圧ポンプによって試験容器を脱気して、水素ガスをスプレーガンにより漏れ箇所を特定する。負圧ポンプにロータリーポンプを用いることも可能であるが、ガスの流量および圧力調整が難しいと予想される。加圧型は水素ポンプのカソードでは純粋  $H_2$  が圧縮されることから、水素ガス容器を加圧することができる。あるいは、ダイヤフラムポンプにより水素を加圧して水素ガス容器に蓄積する。

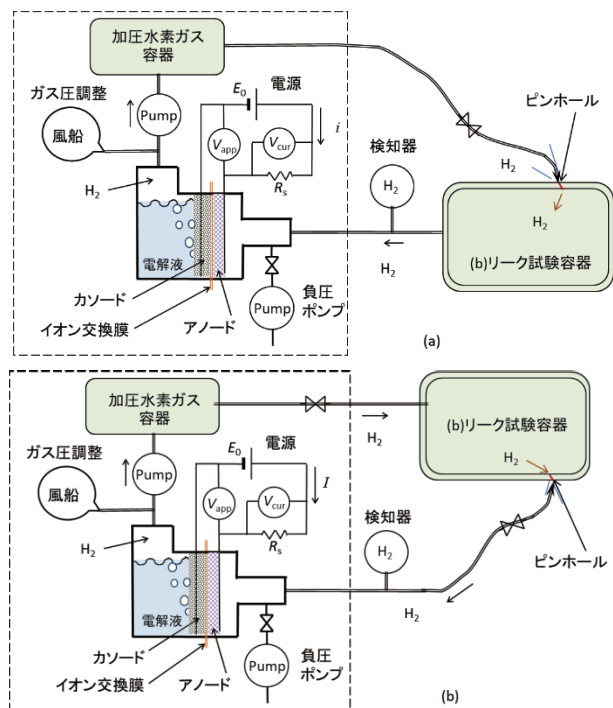


Fig.12 Advanced systems for hydrogen leak detectors, (a) decompression and (b) pressurize methods to container

水素リークディテクターの効果的な使用法として、これまでの経験から、次の点が考えられる。水素ポンプはセルに印加する電圧の極性を反転することによって、酸素ポンプとして動作する。大気中に 20%の酸素が存在するので、酸素ポンプのモードで運転すると最大0.8気圧まで減圧される。その後、水素リークディテクターとして

使うと、リーク箇所の特定が容易になる。実際、酸素ポンプの実験で、酸素濃度が低下せず、レベルオフ電流が下がらないことがあった。それは酸素ポンプの不調ではなく、殆どがリークによるもので、この経験からリークディテクターへの応用を着想した。

負圧ポンプの代わりに酸素ポンプと水素ポンプをタンドム配置したリークディテクターシステムを Fig.13 に示す。ここでは、酸素ポンプを直列に接続しているが、並列配置によって試験容器を減圧することもできる。試験容器に大気が入っていれば、酸素ポンプによって脱酸素されその体積分が減圧され、試験容器に漏れがあれば、その酸素が検出される。

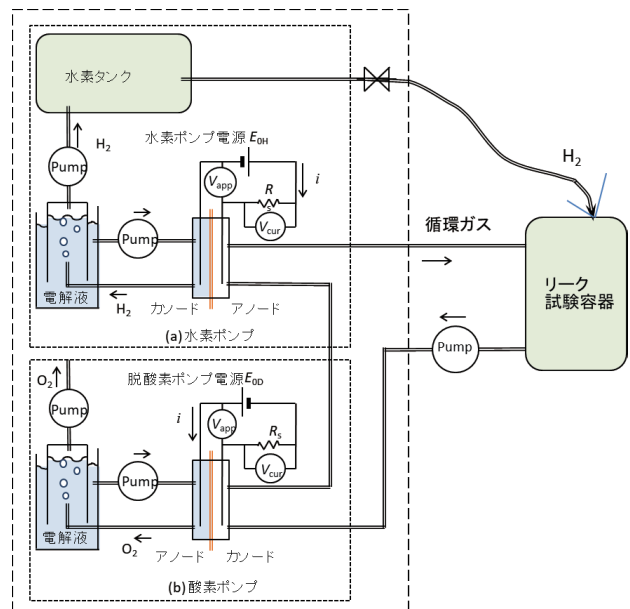


Fig.13 Electrolytic leak detector combined with  $O_2/H_2$  pump systems

## 7. 水素ポンプを用いたリークテスト

Fig.14 に示すように水素ポンプと  $H_2$  検知器を用いて、リークの検知を行った。今回は予備的な実験で、課題と解決策を探ることが目的である。 $H_2$  container には、予め水素ポンプによって生成して貯めた  $H_2$  を用いた。アノード側ガス循環システムの配管に  $V_1$  を開くことによって、模倣的に水素をリークさせた。水素ポンプのセル電流( $i$ )と  $H_2$  検知器(水素燃料電池)により得られた応答を Fig.15 に示す。

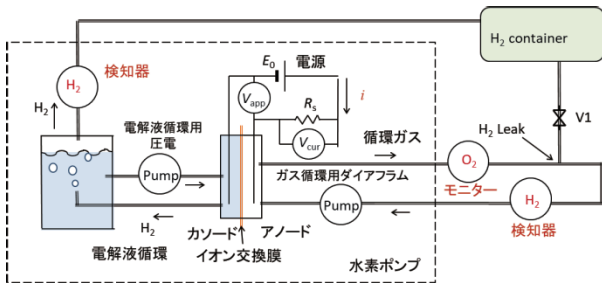
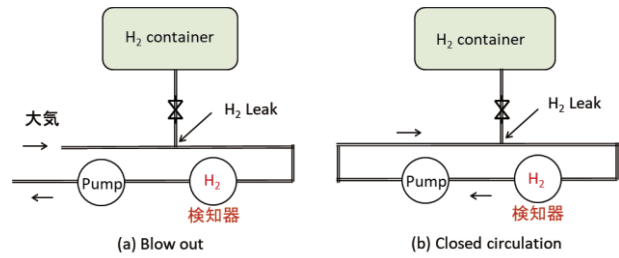
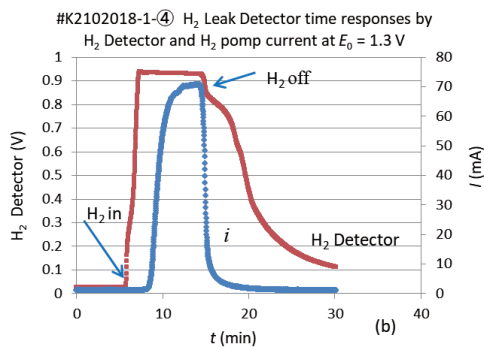
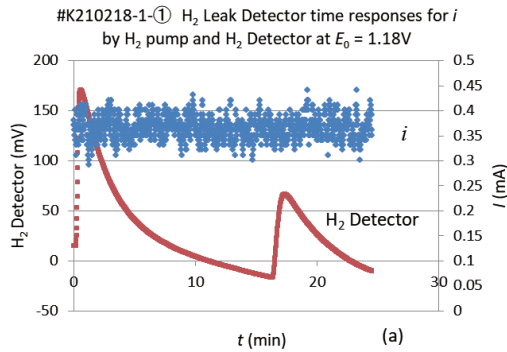
Fig.14 Leak detector system using H<sub>2</sub> pumpFig.16 Detection of H<sub>2</sub> leak using hydrogen fuel cell, (a) blow out and (b) closed circulationFig.15 Time responses of  $i$  and H<sub>2</sub> detector, (a) a trace of H<sub>2</sub>, (b) a little of H<sub>2</sub> until  $i$  detects H<sub>2</sub>

Fig.15(a)の結果によると、ごく微量の水素を注入すると H<sub>2</sub> 検知器は直ぐに反応するが、 $i$  からは検知できないことが判った。また、(b)から電流が反応するには2~3分の時間遅れがあり、H<sub>2</sub> 検知器が完全に飽和してから  $i$  が増加することが判った。一方、H<sub>2</sub> の供給を止めると、 $i$  は直ぐに反応するが、H<sub>2</sub> 検知器はかなりの時間まで検知続けることが判った。この結果はネガティブで、その原因を突き止める必要がある。

そこで、H<sub>2</sub> 検知器のみを用いた Fig.16 に示す装置を用いて、リークの H<sub>2</sub> 検知器による反応を調べた。その結果を Fig.17 に示す。

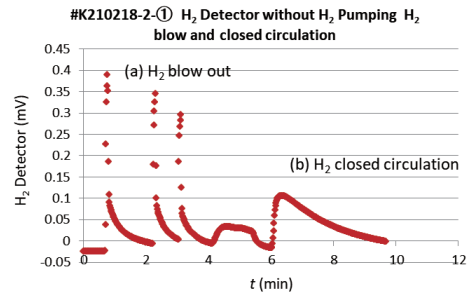
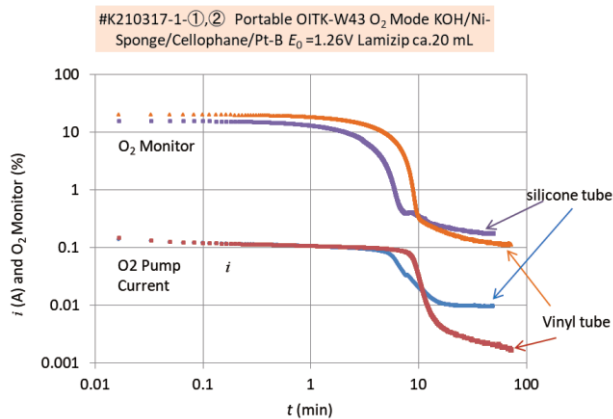
Fig.17 Responses of H<sub>2</sub> detector for (a) blow out and (b) closed circulation systems

Fig.17 の結果から、開環吹き流しのシステムで水素のリークを検知する方法が、感度および応答共に優れていることが判った。更に、Fig.14 に示す水素ポンプのみを用いたリークディテクターに、応答時間と感度に課題があることが判った。今後、これらの課題を解決するための研究が必要である。

## 8. 酸素ポンプによるリーク量の計算

Fig.18 は、Fig.4 のシステムを O<sub>2</sub> モードで使い、気密容器として 20 mL のラミネートバッグに封入した大気を脱酸素したときの、ガルバニ O<sub>2</sub> Monitor と脱酸素電流  $i$  (O<sub>2</sub> Pump current) の時間応答を示す。Silicon tube と Vinyl tube 意味は、ラミネートバッグと脱酸素装置を接続する長さ約 5 cm の tube (外径 5 mm × 内径 3 mm) に用いた材質の違いで、シリコンチューブがビニールチューブより酸素の透過による漏れ量が多いことを示す。更に、 $i$  による漏れの方、O<sub>2</sub> モニターより高感度に検知していることが、一目瞭然である。



Fig.18 Responses of Galvani O<sub>2</sub> monitor and *i*

酸素ポンプの *i* から、1秒間に流れる酸素の体積 *v* (cm<sup>3</sup>) は、標準状態(STP; 0 Ω、1 atm) で (11)式によって与えられる<sup>7)</sup>。

$$v = \frac{j_{O_2} \times V_m}{N_A} = \frac{i V_m}{4e N_A} = \frac{i V_m}{4F}, \quad (11)$$

*i* (A)のレベルオフ電流を(11)式に代入すれば、1秒間にリークする酸素の体積 *v* を見積もることができる。レベルオフ電流を 1mA とすると、 $v = 5.8 \times 10^5$  mL/s が得られる。電流から漏れを定量的に求めることができるのは、この方法の優れた点である。更に、大気中の酸素濃度が外部圧力(*p*)として  $p = 0.2 \times 1$  気圧 ( $1.013 \times 10^5$  Pa) =  $2 \times 10^4$  Pa から、分解能  $< 10^6$  Pa · m<sup>3</sup>/s が得られる。もし、電流値が μA レベルの差まで検知できれば、分解能は  $10^9$  Pa · m<sup>3</sup>/s となり、He スニッファー法に匹敵する<sup>7)</sup>。

## 9. まとめと課題

電解式水素・酸素ポンプを作製し、その機能を気密容器のリークディテクターとして利用できることを提案した。予備的ではあるが、基礎的な特性について調べた。従来のリークディテクターにはない新規な特性を示すことが判った。そのメリットとして、

- (1) 水素ポンプは水素発生器として働くことから、水素を別途容易する必要がない。
- (2) 水素・酸素を検知し、電流から漏れ量が求められる。
- (3) 酸素ポンプは水素ポンプと同じ構造で、スイッチ一つで切り替えることができる。
- (4) 気密容器の漏れを検知するために、酸素ポンプを減圧器として用いることができる。

(5) 水素燃料電池は水素ディテクターとして利用できる。

(6) 実用化されている水素燃料電池を水素および酸素ポンプとして転用することができる。

今後、下記の課題について、さらに検証と改良を行っていく必要がある。

- (1) 検知感度
- (2) 応答速度
- (3) 水素のクロスオーバー
- (4) 水素・酸素ポンプの耐久性
- (5) メンテナンス

## 参考文献

- 1) <https://www.ulvac-es.co.jp/component-guide/structure/heliot-900/>
- 2) S. Sasa, K. Kaneto, K. Yoshino and Y. Inuishi, "Superconductivity and Magnetoresistance in (SN)<sub>x</sub> Single Crystal at Low Temperature", *Technology Reports Osaka Univ.*, **1982**, 32 (1638), pp.75-80.
- 3) <https://www.new-cosmos.co.jp/tec/sensor/type01.html>
- 4) 申ウソク, 西堀麻衣子, 松原一郎, 「熱電式マイクロガスセンサの開発」 *J. Plasma Fusion Res.* **2011**, 87(12), 835-839.
- 5) 金藤敬一, 山下絵理香, 佐々誠彦, 宇戸禎仁, 「電解による脱酸素装置の作製と湿度調整」 *大阪工業大学紀要* **2020**, 65(2), 83-102.
- 6) 浅見真理, 小坂浩司, 島崎大, 武井佳奈子, 「塩水電解による塩素酸及び過塩素酸の生成特性と電極材質に関する検討」, *水環境学会誌*, **2014**, 37 (5), 189-195.
- 7) 金藤敬一, 宇戸禎仁, 「水中溶存酸素の燃料電池による除去と発電」 *大阪工業大学紀要* **2020**, 65(1), 51-60.

