GIS故障点標定のための分解ガスセンサの開発

－ 電流出力型固体電解質センサの基礎特性－

正員 岡部 成光 (東京電力) 正員 大野 高宏 (東京電力)

正員 山内 四郎 (三菱電機) 正員 皆川 忠郎 (三菱電機)

正員 亀井 光仁 (三菱電機) 正員 西田智恵子 (三菱電機)

Development of Gas Sensors for Detecting SF₆ Decomposition Products and Locating Faults in GIS

-Amperometric Solid State Ionic Sensor-

Shigemitsu Okabe, Member, Takahiro Ohno, Member (Tokyo Electric Power Company)

Shiro Yamauchi, Member, Tadao Minagawa, Member, (Mitsubishi Electric Corp.)

Mitsuhiro Kamei, Member, Chieko Nishida, Member (Mitsubishi Electric Corp.)

Gas sensors for detecting SF₆ decomposition products are being actively pursued as low cost instrumentation for detecting and locating faults in GIS. We developed an amperometric solid state ionic sensor using high ionic conductive solid. The sensor responded to the changes in HF concentration ranging from 1 to 10 wt.ppm in SF₆ gas at 1 atm. The rapid rising current based on the electrode reaction was detected in a few minute and gradually increased toward a stationary state. After purging the sample gas, the output current reduced and returned to the base line.

We have revealed that amperometric solid state ionic sensor has strong possibility for detecting SF₆ decomposition products and locating faults in GIS.

キーワード：故障点標定，分解ガス，センサ，固体電解質，GIS，SF₆，電流出力型，ガスチェッカ

1. はじめに

ガス絶縁開閉装置（GIS：Gas Insulated Switchgear）に万一にも事故（地絡，短絡）が発生した場合の復旧作業を速やかに行うための故障点標定技術において、分解ガスの検出による方式は必要不可欠な要素となっている。筆者らは分解ガスを速やかに検出し、測定時にガス抽出が不要で、受感部を繰り返し使用でき、かつ電気信号出力可能なセンサとして、固体電解質を用いたSF₆分解ガスセンサの開発を行ってきた^{1) 2) 3) 4)}。

前報⁵⁾において分解ガスが電極表面で自然に生じた反応を電気エネルギーに変換する電圧出力型の固体電解質センサの出力効果を検証した。このセンサは反応が定常状態に到達してからの出力をみることになり応答時間の点で改善の余地があることが明らかになった。本報告では、外部から電気エネルギーを与えて電極反応を制御できる電流出力型のセンサについて検討を加えた。電流検出型センサ型のセンサ構成の絞り込み、電流検出効果、繰り返し使用の可能性、応答時間について得られた知見を報告する。

2. 検出原理とセンサの構造

電流検出式のセンサの基本構成は電圧検出式の場合⁵⁾と同じで固体電解質の対向面に多孔性の金属電極を被着し電気化学的セルを形成したものであるが、外部から電気エネルギーを与え、電極反応を起こさせるための直流電源を備えている（図1）。

図1 センサの構造と検出原理

Fig.1 Structure and Principle of Gas Sensor

検出電極と対向電極の両電極間に印加する電圧は電極反応を行わせるのに必要な電圧以上で固体電解質がイオン導電機能を失う破壊電圧以下にする必要がある。固体電解質がフッ素イオン導電性である場合について説明する。今回の試験に於いて対象とする分解ガスは前報と同様にHFとした。検出電極、対向電極ではそれぞれ(1)、(2)の反応が起こる。

反応(1)と(2)の系での実質的な反応は(3)式になる。

この反応を起こさせるために必要な電圧は次のネルンストの式⁶⁾で示される。

$$E = E_0 + (RT/nF) \ln [\text{H}_2][\text{F}_2]/[\text{HF}]^2 \quad (4)$$

ここで、 E_0 は反応(1)と(2)の E_0 (標準電極電位) の差で3.06Vである。Rは気体定数、Tは絶対温度、nは反応に関与する電子数、FはFaraday定数である。検出電極と対向電極の両電極間に印加する電圧はこの電圧に加え固体電解質中のイオン電流によるオーム損、そして電極反応に伴う過電圧を考慮する必要がある。

一方、固体電解質がイオン導電機能を失う破壊電圧は固体電解質の生成の自由エネルギー ΔG から求められる⁶⁾。

$$E = \Delta G / nF \quad (5)$$

ここでEは固体電解質が分解する電圧[V]、 ΔG は固体電解質生成の自由エネルギーGibbsの自由エネルギー[kcal/mol]、FはFaraday定数[kcal/g·eq]、nは反応に関与する電子数である。今回使用する LaF_3 の ΔG は既知であり、分解電圧は(5)式に従って $E = 5.6\text{V}$ となる。以上の結果を考慮して電圧の設定を行った。

センサの構造として、固体電解質は前報と同じく、フッ素イオン導電性の固体電解質を用い、電極は多孔性金属を用いた。二つの多孔性金属電極の一方を検出電極、他方を対向電極とし、両電極間に直流電源を接続すると被検ガス中のHFは検出電極へ拡散により到達し、検出電極上でフッ素イオンと水素に分解される。生じたフッ素イオンは固体電解質中を対向電極に向かって移動し、そこで再結合しフッ素ガスとして排出される。フッ素イオンの流れは電流として検出される。あらかじめHF濃度と電流の関係を実験で調べることでセンサとしての利用が可能となる。また、HF濃度と電流の関係を明らかにすることはHFの電極への拡散と電極でのイオン化の主要な反応プロセスのいずれが支配的であるかが明らかにすることができ、センサの最適設計に有効な情報が得られる。

3. 実験方法

<3・1> 試作センサの電極と電解質

センサ形態を決定するために、各種形状パラメータを表のようにふり、各種センサの試作を行った。試作センサの電極と電解質の一覧を表2に示す。電極の形成方法としては、厚膜の電極は金属微粒子を溶剤に分散させてペースト

表1 抽出パラメータとそのねらい

Table1. Sampling Parameters and the Aims

パラメータ			ねらい
電極	材質	Au	<ul style="list-style-type: none"> ・反応生成物が容易に生成、容易に分解。(繰返し使用) ・不純物ガス(H_2O, O_2)を吸着しにくい。
	形状	厚膜 薄膜	<ul style="list-style-type: none"> ・反応箇所の増大 (ガスと電極と電解質の三相界面を増やす) ・検出感度を上げる ・反応速度を速くする。 ・加工容易をねらう
電解質	材質	$\text{LaF}_3(\text{Eu})^{-7^\circ}$ $\text{LaF}_3(\text{Ba})^{-7^\circ}$ $\text{PbF}_2(\text{KI})^{-7^\circ}$	<ul style="list-style-type: none"> ・導電率を上げる。 ・反応速度を早くする ・製造/廃棄時の安全性 (毒性のないこと)
	形状	多結晶 単結晶	<ul style="list-style-type: none"> ・加工容易性 ・品質安定
	厚み	0.2mm 1.0mm	<ul style="list-style-type: none"> ・応答速度を上げる ・検出感度を上げる

表2 試作センサの電極と電解質

Table2. Shape of the Electrode and Electrolyte of the Sensor for Trial Manufacture

センサNo	電解質種類	結晶性	厚さ	電極(Au)
1	$\text{LaF}_3 \cdot \text{Eu}$	単結晶	1.0mm	1 μm
2			1.0mm	0.25 μm
3			1.0mm	0.10 μm
4			0.2mm	30 nm
5			0.2mm	25 nm
6			0.2mm	20 nm
7	$\text{LaF}_3 \cdot \text{Ba}$	多結晶	1.0mm	25 nm
8			0.2mm	25 nm
9	$\text{PbF}_2 \cdot \text{KI}$	多結晶	1.0mm	25 nm

として固体電解質表面に塗布し焼成させて行った。また、薄膜電極はスパッタ装置により成膜し、その厚みは成膜時間をコントロールして調整した。このようにして試作したセンサを用いて、センサ基本構成に関するパラメータの絞り込みのための評価を行った。

<3・2> 実験装置

センサの評価試験に用いた実験系の構成を図2に示す。容量500mlのステンレス耐圧容器内に試作センサを装填し、電流導入端子を介してセンサの出力を測定した。試験ガスはHFを SF_6 ガスで所定濃度に希釈して用いた。センサ出力計測は電圧印加機能と電流計測機能を備えたKEITHLEY社製ソースメジャーユニット238型を用いた。センサの導電率はYHP社製4192Aインピーダンスアナライザにより1kHz

図2 実験装置
Fig.2 Experimental Apparatus

における抵抗値を測定し導電率に変換した。HF濃度は被検ガスをKOHアルカリ液に吸収し、生じた F^- イオンをイオンクロマトグラムで分析した。

以上のような装置構成で、各種試作センサの特性確認試験を行った。

4. 結果と考察

〈4-1〉 センサの絞り込み

試作したセンサの電気的特性を調べるために導電率の測定を行った。固体電解質の導電率測定において、直流ではイオンの移動、偏在化に伴う分極の影響がでるためkHzの交流における値を求めた。結果を図3に示す。

センサNo.4, No.5, No.7の LaF_3 (Euドープ) 単結晶については文献値⁷⁾とほぼ一致した値を示した。同じ LaF_3 (Euドープ^o) 単結晶を用いたセンサで、電極の厚さが μm 、または数 μm オーダーの比較的厚いセンサであるNo.1, No.2, No.3については文献値⁷⁾より一桁低い値であった。また、 LaF_3 (Euドープ) 単結晶を用いたセンサで、電極の厚さが20nmの比較的薄いセンサであるNo.6についても文献値⁷⁾

図3 試作センサの導電率
Fig.3 Conductivity of Sample Sensors

より一桁低い値であった。導電率の観点からはNo.4, No.5およびNo.7のセンサが良好であった。

さらに、HFに対する試作センサの応答性の評価試験を以下の手順で行った。

- (1) 供試センサを試験容器内に接続。
- (2) SF_6 ガスを試験容器内に0.5 l/minで導入。
(30分間)
- (3) センサ出力測定開始。
- (4) 所定濃度のHFガスを試験容器に導入。出力測定HFを導入する前のブランク特性を図4に示す。電圧印加初期には大きな電流が流れ、その後、しばらく減少し定常値に近づく。センサ出力電流はHF導入後の電流値からブランク時の電流値を差し引いた値とした。

図4 センサのブランク特性
Fig.4 Response of the Sensor at HF=0wt.ppm

試験の結果、センサNo.1, No.2, No.3のAu厚膜電極タイプのものはHF濃度1 wt.ppmに対してほとんど応答しなかった。Au厚膜を用いた電極では膜厚が厚いためガスと電子導電体(電極)と電解質の三相界面の箇所が少なかったためと考える。

センサNo.4, No.5, No.6はHF濃度2 wt.ppm~10 wt.ppmの範囲で出力5~30 nAを得た。このことよりEuをドープした LaF_3 単結晶にAu薄膜電極を被着したものは有効であることがわかった。また、Au電極の厚さは薄くなる方が出力が増加する傾向にあった。20nm厚さの電極ではセンサの抵抗も増大(導電率が低下: 図3のセンサNo.6)が認められたことから25nmに絞り込んだ。

センサNo.7, No.8のBaをドープした LaF_3 単結晶にAuを被着したセンサはそれぞれHF濃度1 wt.ppmに対して2 nA, 3 nA程度の出力であり、Euをドープしたセンサより低い出力であった。センサの導電率が低いこと⁷⁾によると考える。

センサNo.9の PbF_2 を用いた素子は、 LaF_3 (Euドープ) 単結晶を用いたセンサと同程度の出力で良好な特性を示したが、毒性を有する物質であり、製作上、使用上の点で安全性に問題がある可能性があるため候補から外した。

以上の結果からセンサ基本構成については、次の通りとした。固体電解質の材質はLaF₃ (Euドープ) 単結晶とし、電解質の厚さについてはHFに対する応答性、並びに抵抗値の観点から薄い方が好ましいが、一方で薄くなると加工が困難となることから、今回、0.2mmに絞り込んだ。電極については、厚膜タイプのものはほとんど応答しなかったため、薄膜タイプを選択した。膜厚は出力値大、抵抗値小とする観点から25nmとした。

〈4.2〉 印加電圧と出力電流

HF濃度1wt.ppmにおいて印加電圧を0.8~2.5Vまで変化させて電流出力を調べた結果を図5に示す。電流の対数と印加電圧が概ね線形の関係にあった。

図5 印加電圧と出力電流

Fig.5 Response Current and Applied Voltage

〈4.3〉 応答特性

HF濃度0~5wt.ppmの濃度範囲での電流出力を評価した。図6にHFガス導入とSF₆によるパージを繰り返した時のHF濃度—電流出力特性を示す。HFの濃度の増加に応じて出力電流は増大した。SF₆によるパージ毎に電流出力はHF導入前のベースラインに回復し、本センサの繰り返し使用が可能であることが明らかになった。

HFガス導入後、数分以内に電流出力は急速に立ち上がり、やがて一定値に向かって収束していった。SF₆によるパージ後は電流出力は急速に減少したが、その変化の程度

図6 電流出力特性(1)

Fig.6 Amperometric Response of the Sensor(1)

図7 電流出力特性(2)

Fig.7 Amperometric Response of the Sensor (2)

は、SF₆ガス導入時に比較して穏やかであった。

図7はパージすることなく、順次HFガス濃度を高めて電流出力(往ピーク)を得、その後、HF濃度を下げて電流出力(復ピーク)を得た時のHF濃度—電流出力特性を示した。この濃度領域において出力はガス濃度に対してほぼ線形になった。

図8 HF濃度と出力電流

Fig.8 Dependence of Amperometric Response on the HF Sensor

図8はHF濃度に対して電流値がほぼ平衡状態に到達した時のHF濃度と出力電流(ベースラインからの増分)をプロットしたもので、図6の独立ピーク、図7の往ピーク、復ピークを図示したものである。出力電流はHF濃度の上昇とともに増大した。低濃度域では出力電流はHF濃度に対してほぼ比例したがHF濃度の上昇とともに増加の程度は穏やかになった。同一のHF濃度に対して往ピークと復ピークの間に若干のズレを生じ、前者に比較し、後者が大きい値を示した。

〈4.4〉 考察

(1) 支配的な反応プロセス

センサ電極表面に吸着したHFなどの反応物やガス中H

Fが電極に到達し電流に変換されるプロセスはHFの電極への拡散という物理的プロセスと電極上でイオン化する電気化学プロセスに大別される。拡散速度がイオン化の速度より遅い時は全体の反応速度、即ち電流は拡散速度に支配され被検ガスの濃度に比例する。一方、イオン化速度が支配的な場合、電流は被検ガスの濃度と非線形な関係になる。本実験結果では陽極の過電圧と陰極の過電圧を分離するための参照電極を備えていないので陽/陰のどちらの過電圧が支配的であるかは不明であるが、電流密度の対数と端子電圧の間に線形の関係があった(図5)。

端子電圧(印加電圧)Vは以下のような内訳で表される。

端子電圧 分解電圧 オーム損 陽極過電圧 陰極過電圧

$$V = E + IR + \eta a + \eta b \quad (6)$$

Eの分解電圧は図5の条件下ではHFは濃度一定(1wt.ppm)であったので、E=一定である。固体電解質のオーム損(IR)は、今回の導電率(図3)と電流(図5, 7, 8)の値から相対的に印加電圧の中で占める割合は小さい。従って、端子電圧Vを決定するのは、式(6)の中で陽極過電圧(ηa)および陰極過電圧(ηb)が支配的であることがいえる。

過電圧の中で電流密度の対数と線形の関係があるものは一般に電荷移動過電圧と呼ばれ、電極上での電極反応の遅れに起因している。過電圧を下げ、反応速度を上げるためには、電極反応面の有効面積を拡大して電流密度を下げるのが有効である。換言すれば電極の有効面積の拡大により高感度化が図れることを示唆している。

(2)ゼロ点復帰を妨げる要因

HF導入前の無負荷時に、センサに電圧を印加したのちベースラインが安定化するまでしばらく時間を要した(図4)。また、電圧を印加した状態でHFの導入前後で出力電流が一定の値に落ち着くまでしばらく時間を要した(図6、図7)。これらの現象は電極表面でのガスの吸着と脱離、電極と電解質界面近傍の可動イオン(F^-)の濃度勾配の形成と関係があると考えられる。

HF導入前の無負荷時に、センサに電圧を印加すると、不純物として検出電極吸着していた O_2 分子や H_2O 分子は、一部イオン化して固体電解質中の F^- と電荷を交換し固体電解質中に移動⁹⁾し、このときに電流が流れる。

センサの両端に電圧が印加されると電極の電位の符号と反対符号のイオンが電極近傍に引きつけられ電極と電解質界面に電気二重層が形成される⁹⁾。電圧をさらに上げると反対符号のイオンはますます集まり、やがて放電が起こり電極反応を開始する。電圧印加前に固体電解質内に一様に分布していた F^- イオンは電界がかけられた結果、電界の方向に沿ってイオンの移動が起こり、電極近傍で濃度勾配層ができる。これが新たな電気二重層を形成する。すなわち、電極と電解質の近傍では電圧印加時に直列に並んだ二つの電気二重層が存在する。

これら二つの電気二重層の容量は下式で表される⁹⁾。

$$1/C = 1/C'' + 1/C' \quad (7)$$

ここで、Cは電気二重層全体の容量、C''は電極近傍に形成される電気二重層に相当し、Helmholtz層と呼ばれている。この静電容量はイオン濃度の影響を受けない。C'は電極から電解質内部の比較的幅の広い層に形成される電気二重層に相当しGouy-Chapman層と呼ばれている。この静電容量はイオン濃度の影響を受ける。イオン濃度高くなるほど静電容量が大きくなる。

今回の実験ではC''とC'と相対的にどちらが大きいかは分離できていないが、HF導入前のCの値を図4の電流時間曲線から算出すると8.6nFのオーダーであった。定常値に至る時間を早め応答速度を上げるためには、センサ作動温度を上げ、電解質内のイオンの動きを早くすることが一つの有効手段であると考えられる。

(3)往ピークと復ピークのズレの要因

図7, 8において同一のHF濃度に対して往ピークより復ピークの方が大きな出力を示した要因の一つはガス配管系の内壁でのガスの吸着、脱着の現象と関係があると考えられる。往ピーク時、すなわち、濃度増大時にはガス(HF)が配管系内壁に一部吸着しつつ電極表面に到達するため、センサに対しては吸着分を差し引いたガスが到着し反応に寄与する。復ピーク時、すなわち、濃度減少時には配管系内壁に吸着していたガス成分が気相での成分濃度低下に伴い、気相側へ脱着し気相成分に加わった形でセンサ電極表面に到着し反応に寄与する。これらが往ピーク、復ピークの出力値のズレの一因になったと推察することができる。一方で電極表面におけるガスの吸着、脱着プロセスも関係があると考えられるが、今後、反応メカニズムを解明する課程で検討を加えていく予定である。

5. まとめ

GISの故障点標定用分解ガスセンサとして、ガスチェッカの機能を持ち、かつ電気信号出力の得られる分解ガスセンサの開発を目的として外部から電気エネルギーを加えて電極反応を制御できる電流検出型分解ガスセンサについて検討した。試作モデルの検討のためのパラメータの抽出とその絞り込み、電流検出効果、繰り返し使用の可能性、応答時間について検討し、以下の結果を得た。

(1) 試作モデルのパラメータとして固体電解質、電極についてそれぞれ材質、形状、厚さについて検討した。固体電解質としてEuをドーブした結晶性LaF₃で厚さ0.2mmを選定した。電極としてAuスパッタ薄膜厚さ25nmを選定した。

(2) 上記構成のセンサは、1wt.ppm(7.3vol.ppm)~10wt.ppm(73vol.ppm)までのHF(1atm中)に対して、HF濃度の増加に対応する電流増減効果を確認した。

(3) HFのSF₆によるパージ後の出力がHF導入前のベースラインにほぼ復帰することを確認した。

(4) HF導入後、数分以内に急速に出力電流は立ち上がり、その後、一定値に向けて暫増する応答特性を示した。

今回試作したセンサはSF₆が5atmのGISタンク内を想定すると0.2wt.ppmのセンサ感度に相当する。このよう

な低濃度域の分解ガス検出に加え、分解ガスをパージ後のゼロ点復帰、応答時間が数分以内の結果から本センサのGIS故障点標定を対象とした分解ガスセンサへの適用可能の見通しを得ることができた。

(平成9年3月3日受付、平成9年6月16日再受付)

文 献

- (1) 山内四郎, 高橋久光, 亀井光仁, 前川洋, 山本治: 「固体電解質を用いたSF₆分解ガスセンサ」, 平7電気学会全大, No.454
- (2) 岡部成光, 大野高広, 山内四郎, 亀井光仁, 西田智恵子: 「GIS故障点標定用分解ガスセンサの開発(電流出力型固体電解質センサ)」, 平成8年電気学会電力・エネルギー部門大会, 論文集(論文II), 662, 909, (1996)
- (3) 岡部成光, 大野高広, 皆川忠郎, 山内四郎, 亀井光仁: 「GIS故障点標定用分解ガスセンサの開発(電圧出力型固体電解質センサ)」, 平成8年電気学会電力・エネルギー部門大会, 論文集(論文II), 661, 907, (1996)
- (4) 岡部成光, 大野高広, 東中川敏, 山内四郎, 亀井光仁: 「GIS故障点標定用分解ガスセンサの開発(複合型固体電解質センサ)」, 平成8年電気学会電力・エネルギー部門大会, 論文集(論文II), 660, 905, (1996)
- (5) 岡部成光, 大野高広, 山内四郎, 皆川忠郎, 亀井光仁, 西田智恵子: 「GIS故障点標定のための分解ガスセンサの開発—電圧出力型固体電解質センサの基礎特性」, 電気学会誌投稿中。
- (6) 前田正雄: 「電極の化学」, 技報堂, 51, (1967)
- (7) 河野洋二: 「フッ化物イオン伝導体とその応用」, セミックス, 27巻, No.2, 105, (1989)
- (8) Norio Miura, Shugeki Kuwata, Jun Hisamoto, Noboru Yamazoe: "Development of Solid State Oxygen Sensor Operative at Room Temperature", TRANSDUCER, 87, 681, (1987)
- (9) 喜多英明, 魚崎浩平: 「電気化学の基礎」, 技報堂, 132, (1985)

岡部 成光 (正員) 1958年9月18生。1986年3月東京大学大学院博士課程修了。同年4月東京電力(株)入社。主として、変電機器の診断技術および絶縁協調の研究に従事。現在、電力技術研究所絶縁・機器研究室。工学博士。1993年電気学会論文賞受賞。

大野 高宏 (正員) 1964年10月9日生。1990年3月北海道大学大学院修士課程修了。同年4月東京電力(株)入社。主として、変電機器診断技術の研究に従事。現在、工務部変電課。

山内 四郎 (正員) 1947年7月6日生。1973年3月名古屋大学大学院修士課程修了。同年4月三菱電機(株)入社。主として、オゾン応用機器、固体イオニクス応用機器の開発に従事。現在、伊丹製作所開発部新製品開発グループ。

皆川 忠郎 (正員) 1963年7月3日生。1986年3月神戸大学卒業。同年4月三菱電機(株)入社。主として、エキシマレーザの開発、SF₆分解ガスセンサの開発に従事。現在伊丹製作所開発部材料技術グループ。応用物理学会、レーザー学会会員。

亀井 光仁 (正員) 1951年2月17日生。71年3月奈良高等専門学校卒業。同年4月三菱電機(株)入社。主として、計測技術の研究をへて、変電機器監視装置の開発・設計に従事。現在、伊丹製作所電力交通変電システム部監視装置設計課。計測自動制御学会会員。

西田智恵子 (正員) 1970年10月26日生。93年3月奈良女子大学卒業。同年4月三菱電機(株)入社。主として、変電機器監視装置の開発・設計に従事。現在、伊丹製作所電力交通変電システム部監視装置設計課。