酸素センサ用材料

後 藤 和 弘*

1. 酸素センサの原理

本稿で記述する酸素センサは O^{2-} イオンの電導体を固体電解質に用いたガルバニ電池のことであり、最近研究発表の多い吸着ガスを利用したいわゆる半導体型ガスセンサ^{(1)~(3)}のことではない。前者のみに限った理由は、酸素センサは高温炉工業、ボイラー工業、公害防止技術、自動車工業、非鉄や鉄鋼製錬などの現場で広く実用されているが、後者の半導体ガスセンサは未だ工業利用がほとんどすすんでいない段階であるためである。

さて酸素センサの原理は図1⁽⁴⁾に示したように、 ZrO_2 -CaO 固体電解質の一端閉管の内側に酸素圧一定の標準極を入れ、酸素含有量を分析しようとするガス (p_{O_2} が $1 \sim 10^{-19}$ MPa 気圧くらいの範囲) を外側の白金極に接触させ、酸素含有量を起電力信号に変換する。一定温度、 T で測定される起電力、 E はガス中の酸素含有量と次の関係が成立する。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(\text{ガス中の酸素量/モル})}{(\text{標準極の酸素量/モル})} \quad (1)$$

ここで F はファラデー定数、 R はガス定数である。この式(1)が成立するためには、酸素センサに用いる固体電解質は「 O^{2-} イオンのみが容易に動き得る化学的・物理的に安定なイオン電導体でなければならない」

この条件を満足するものは1957年に Kiukkola と Wagner⁽⁵⁾によって発見された ZrO_2 や ThO_2 や HfO_2 の4価のカチオン格子点に Ca^{2+} や Mg^{2+} や Y^{3+} などの低原子価のカチオンが置換するように CaO , MgO や Y_2O_3 を固溶させた螢石型の2元系固溶体しかない。それ以外の物質で O^{2-} イオン易動度がこれほど大きい物質は CeO_2 - Y_2O_3 , CeO_2 - Gd_2O_3 , Bi_2O_3 - Y_2O_3 などがあるが使用可能な p_{O_2} や T の範囲が限定されるので一般的には使用されていない。

2. 酸素センサ用材料とは何か?

酸素センサ用材料は図1から明らかのように、(1)酸素イオン電導体である固体電解質、(2)白金などの貴金

属電極材料、(3) Fe/FeO 粉末混合物などの焼結体(標準極用物質)の3つに大別されるが本文では(1)の固体電解質についてのみ記す。

表1は工業的に広く用いられている固体電解質の組成と物理的性質を示している⁽⁶⁾。

この表に示す如く、市販の固体電解質には SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 や Fe_2O_3 などの不純物がかかり入っている。しかし均一に溶解しているかぎりこのために O^{2-} イオンの輸率が1.00より下ることはほとんど無い。しかし粒界に濃化していると必ずしもそうでないので注意を要する(GE Report GMR-2521 by R.V. Wilhelm, D.S. Howarth, Sept.19, 1977)。

しかし、これらの不純物が固体電解質の結晶粒界に偏析していると、電極材料と少しずつ反応して、酸素センサの寿命を短くする可能性がある。

図1 固体電解質管を用いた酸素センサ。

* 東京工業大学助教授；工学部金属工学科
Solid Electrolytes for Oxygen Sensors; Kazuhiro Sylvester
Goto (Department of Metallurgy, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)
1978年9月27日受理

表 1 工業的に製造された固体電質の組成と物理的性質の 1 例.

		CaO-ZrO ₂ 系		MgO-ZrO ₂ 系		Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ 系	
記 号		ZR-11	ZR-15	ZR-9 M	ZR-15 M	ZR-6 Y	ZR-8 Y
モ ル 数		11	15	9	15	6	8
化 学 組 成 (%)	SiO ₂	1.58	1.49	0.10	0.14	0.11	0.12
	Al ₂ O ₃	0.71	0.67	0.40	0.42	0.09	0.10
	Fe ₂ O ₃	0.17	0.17	0.05	0.04	0.05	0.05
	CaO	5.49	7.74	0.36	0.44	tr	tr
	MgO	1.16	1.10	3.01	5.44	tr	tr
	Y ₂ O ₃	—	—	—	—	9.73	13.56
	TiO ₂	0.24	0.16	0.16	0.16	0.14	0.13
	Na ₂ O	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
	ZrO ₂	90.62	88.65	95.91	93.35	89.87	86.03
物理的性質	吸水率(%)	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03
	見掛け比重	5.36	5.13	5.74	5.65	5.81	5.53
	抗折力(MPa)	約 200	約 150	約 250	約 150	約 300	約 150
	結晶粒径(μm)	10~30	10~30	3~20	10~20	10~30	10~30
	安定化度(cubic%)	98	100	40	95	95	100
	熱膨張係数/10 ⁻⁶ (1 273K)	10.2	10.5	8.6	9.8	9.3	9.8

図 2 酸素センサ用固体電解質市販品の電気抵抗と温度の関係.

これら種々の固体電解質は酸素センサの使用目的によって選んで使用すべきであるが、実際には粒界分布と不純物偏析の程度や、ラバープレス成型をしているか否かで寿命が異なるので一般的には論ぜられない。しかし図 2 に示す如く、電気抵抗は組成によって非常に異なるので、低温用酸素センサには Y₂O₃ の入ったもの、高温用には MgO などの入ったものが一般的に用いられている。表 1 の市販品は Fe₂O₃ をかなり含んでいるが、最近では ZrO₂ 原料粉末を化学処理して不純物含有量を下げ、純白に硬く焼きしめた電解質の製造が試みられている。

実験室的に純粋な(純白) ZrO₂-CaO 固溶体をつくるには (ZrO) (NO₃)₂ と CaCO₃ の水溶液を加熱乾燥し、ひきつづき 973~1 073 K に加熱し NO₂ と CO₂ を放出させる。その後所定の形状にプレスし 1 773 K 以上で数時間焼結すると ZrO₂ と CaO の均一な固溶体を得る。

3. 使用目的によって要求される酸素センサ材料の性質

一口に酸素センサといってもその使用範囲は非常に広い工業分野にわたっており、かつその要求される性能も非常に異なる。表 2 は酸素センサが工業的にどのように用いられているかをまとめたものである⁽⁶⁾。

図 3~図 6 は酸素センサを工業的に使用する場合の使い方のいろいろを示している。詳細については文献⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を参照されたい。

さて、表 2 やこれらの図を見ると、酸素センサは連続的に長時間使用される場合と、製鋼用の場合の如く十数秒間と短時間使用される消耗型の場合の 2 つに分類される。

長時間用酸素センサ材料に要求される性質はまず第 1 に電極材料と固体電解質が化学的に非常に安定であり、長時間使用中に劣化しないことである。

このため、標準極としては金属とその酸化物の粉末混合体は加熱使用中に焼結したり電解質と反応するので用いられない。化学的に安定な白金と空気流入により長時間安定な標準極をつくる。

一方、ガス検知極の方は同じく白金を用いるが、問題は分析ガスに含まれる粉じんや SO₂, Cl₂ などの有害成分である。これらは白金と固体電解質の界面に蓄積し界面の電気抵抗を大にし酸素センサを劣化させる。

ゆえにこれら有害成分を吸着させるため、白金極の周

図5 酸素センサ使用による銅連鑄中の Q 自動制御法を示す図⁽⁸⁾.

図6 酸素センサを製鋼用転炉中にサブランスを用いて装入する方法を示す図.

重要になる。固体電解質材料がつくられるようになって20年近くになるが、近年ようやく1873 Kの溶鋼の中にしゅん間的に浸漬しても割目1つ(肉眼的には)できない一端閉管タイプの固体電解質が製造されるようになってきた。この方面の技術の進歩に敬意を禁じえない。

以上はなほだ簡単ではあるが、酸素センサ材料に関連したことを記した。昨年30000本使用された製鋼用酸素センサ⁽¹⁰⁾が、広い工業分野でますます数多く手軽に使用されることを祈る次第である。

文 献

- (1) T. Seiyama *et al.* : Anal. Chem., **34**(1962), 1502.
- (2) 田口尚義：ガス警報装置, 特許公告, 昭45-38200.
- (3) 松岡道雄, 中谷吉彦, 中谷誠一, 界 政行：電気化学協会センサ研究会資料, (1978年9月11日 笹川記念会館)。
- (4) 後藤和弘：Ph., D. Thesis, Ohio State Univ., (1962)。
- (5) K. Kiukkola and C. Wagner : J. Electrochem. Soc., **104**(1957), 379.
- (6) 後藤和弘：セラミックデータブック, 工業製品技術協会編(1977/1978), p.341.
- (7) H. Düker, K-H. Friesse and W-D. Häcker : Society for Automotive Engrs. Automobile Eng. Meeting, Paper 750223, (1975), February, 24~28.
- (8) J. M. Dompas and P. C. Lockyer : Met. Trans., **3**(1972), 2597.
- (9) 後藤和弘：鉄と鋼, **62**(1976), 1265; Trans. ISIJ, **16**(1976), 469.
- (10) 後藤和弘：Use of Oxygen Concentration Cells in Japanese Steelmaking Industry, 第3回鉄鋼国際会議, シカゴ, (1978)。