

酸素分析計用ジルコニア素子

Element Used for Zirconia Oxygen Analyzer

白石 秀夫* 山崎 順一*
Hideo Shiraiishi Jun-ichi Yamazaki

I. ま え が き

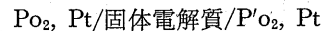
固体電解質を応用したガルバニックセル形の酸素分析計は、素子として、ジルコニア・カルシア系の固体電解質を用いている例がほとんどであるが、ジルコニア・イットリア系のももある。ジルコニア酸素分析計には、種々の応用例があるが、ボイラ排ガスの燃焼管理用として用いられるケースが最も多い。しかしジルコニア素子を煙道排ガス中で使用すると、寿命が長期間もたないことが難点とされてきた。これは、ボイラ排ガス中の亜硫酸ガスによるジルコニア素子の腐食が原因で、さらに、動作温度が850℃程度と高温なのでこの腐食が一層促進されると考えられている。そこで筆者らは、長寿命素子の開発を目的に、できるだけ低温で使用可能な素子の開発をすすめ、固体電解質として、ジルコニア・イッテルピア(ZrO₂-Yb₂O₃)を用い電極として白金合金を使用した素子を開発した。

ジルコニア・イッテルピアは、酸素イオン導電性の固体電解質のなかで、最もイオン導電性の高い材料であり、低温操作を可能にする。以下、ジルコニア酸素分析計の一般的な原理、特徴を述べ、次いで本素子の構造、材質、製法、特性についてのべる。

II. ジルコニア酸素計の原理と構成

ジルコニア系の固体電解質は、高温で、酸素イオン導電性を示す。ジルコニアそれ自身は、単斜晶系の物質で、酸素イオン導電性は小さいが、これに、カルシア(CaO)、イットリア(Y₂O₃)、イッテルピア(Yb₂O₃)などの稀土類酸化物を固溶させると、面心立方の結晶構造に変化し、同時に高い酸素イオン導電性を示すようになる。この酸素イオン導電性は、2価(Ca²⁺)あるいは3価(Y³⁺, Yb³⁺)の金属陽イオンが、4価のジルコニウムイオン(Zr⁴⁺)と結晶内で置き換わる結果、電気的中性の条件から、酸素イオン(O²⁻)の空格子点が統計的に結晶内に生成するため、酸素イオンの拡散恒数が増大するためと説明されている。このような酸素イオン導電性

固体電解質を用いて、次のような電池を構成することができる。

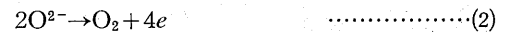


この検出原理図を第1図に示す。ジルコニア電解質は両端に白金電極がとりつけられ、両電極はそれぞれ酸素分圧の異なるふんい気内におかれる。酸素分圧 Po₂ が P'o₂ より高いとすると、Po₂ 側の白金電極はカソードとなり、白金電極上で次の反応が起こって、酸素分子が酸素イオンに還元される。



ここに e は電子である。

また、P'o₂ 側では、つぎのアノード反応が起こり、式(1)の逆反応によって酸素イオンは、酸素分子に酸化される。

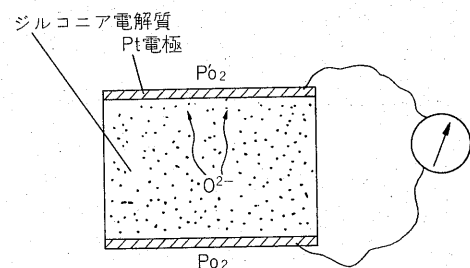


電子は、外部回路を流れ、電流計を振らす。式(1)および式(2)の反応の結果、酸素は、Po₂ 側より、P'o₂ 側へ移動することになるが、固体電解質内部では、酸素イオンの形で移動する。電池の極性は、カソード(Po₂)がプラス、アノード(P'o₂)がマイナスとなる。この際アノード、カソード間には、Nernst の式

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{\text{P}'\text{o}_2}{\text{Po}_2} \quad \dots\dots\dots(3)$$

に示す起電力が発生する。

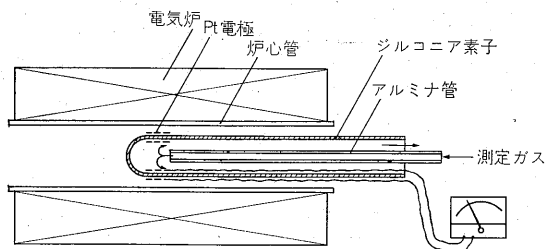
そこで、一方の側の酸素分圧(Po₂)を空気あるいは、基準ガスを使って、一定にすると、式(3)から他方の被測



第1図 検出原理図

Fig.1. Detecting principle

* 中央研究所



第2図 ジルコニア酸素計検出部
Fig. 2. Sensor of the zirconia oxygen analyzer

定ガス中の酸素分圧 ($P'O_2$) を測定できる。以上の原理を用いて、第2図に示すような酸素分析計が構成される。ジルコニア素子の構造は後に述べるが、図に示すように大気(基準ガス)を満たした電気炉内にそう入されて所定温度に加熱される。被測定ガスは、素子内のアルミナ磁器の管を通してジルコニア素子先端の電極部へ送り込まれ、アルミナ管の外側を逆方向に排出される。

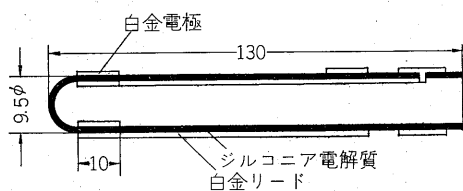
素子外部の大気と内部の被測定ガスとの酸素分圧の相違により、素子内外の電極間に発生する起電力は、出力電気信号として処理され、指示計と記録計の入力となり、また伝送のために、統一信号に変換される。このほか、電気炉の温度を所定温度に保持するための温度制御回路が付属する。

ジルコニア酸素分析計は、上記からわかるように、原理、構造が簡単で、操作が容易であり、また消耗品もなく、メンテナンスフリーという特長がある。また自動測定や連続測定が可能な特長もあわせもっているが、被測定ガス中に、可燃性ガスが存在すると白金電極上で、酸素と反応して燃焼するので、酸素濃度の指示が小さくなる欠点がある。

III. ジルコニア素子の構造と材質

1. 素子の構造

素子の構造は、第3図に示すように、試験管形の固体電解質の先端部に多孔性電極が10ミリ程度の幅でその内外壁に焼きつけられている。この電極から端子を引き出すため、白金とガラスフリットを混合したペーストが電解質の上に細い線状に塗布、焼きつけられて、リード線としての役割を果たす。被測定ガスは、第II章でのべた



第3図 素子の構造
Fig. 3. Construction of the element



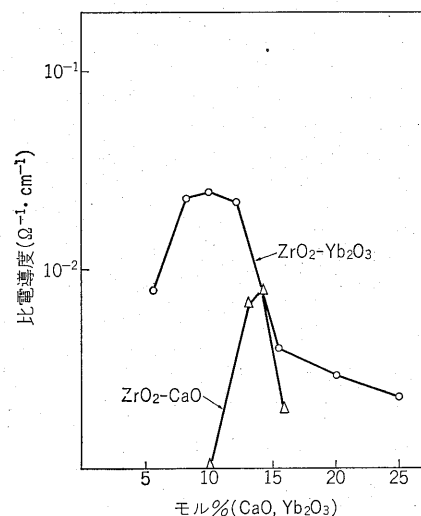
第4図 素子外観
Fig. 4. View of the element

ように電解質管の中心に固定されたアルミナ磁器の管を通して素子先端の多孔性電極部へ送り込まれるが、この方法によると導入ガスは、測定ずみのガスと、アルミナ管を通して熱交換され充分熱されるので、測定値の流量依存性が著しく改善される。素子外観を第4図に示す。リードの端部にはステンレス製のハンパが締めつけられており、電気出力は、この端子からアンプへ送り込まれる。

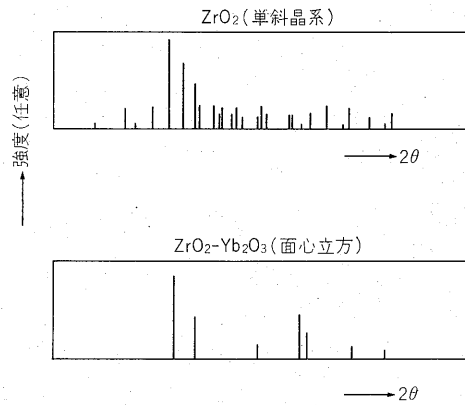
2. 固体電解質

既述のように、現在市販されているジルコニア酸素分析計の大部分は、固体電解質にジルコニア・カルシア系を使用しているが、動作温度が850℃程度の高温に設定されるので、煙道排ガス中で使用すると、素子が、排ガス中の亜硫酸ガスなどと反応して腐食する結果、電気的特性が劣化しやすく、その寿命は、このような用途では約1~2か月といわれている。したがって、この寿命を延ばすためには、より低い温度で動作する素子を開発することが必要である。

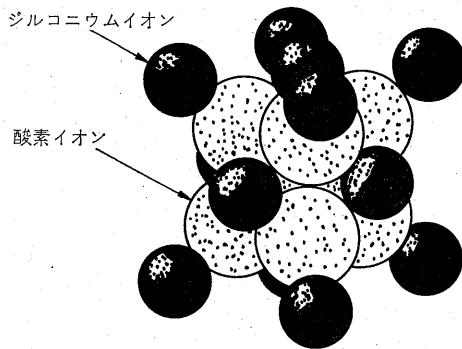
さて、素子の使用温度は、出力の濃度特性と温度特性、応答性、零点、出力のガス流量依存性など多くの点を考慮して決められるが、比較的低温で使用するためには、特に固体電解質の導電率の高いことがまず必須条件である。ジルコニア・カルシアより導電率の高い団体電解質には、ジルコニア・イットリア系とジルコニア・イッテルビア系があり、後者の方が、若干導電率が高い。ジル



第5図 固体電解質の導電率(800℃)
Fig. 5. Specific conductivity of the solid electrolyte (800℃)



第 6 図 X 線回析図
Fig. 6. X ray diffraction pattern



第 7 図 固体電解質の単位格子 (萤石構造)
Fig. 7. Unit lattice of the solid electrolyte (Fluorite structure)

コニア・イットルビア系の固体電解質は、イットルビア (Yb_2O_3) 10 モル% に、比電導度の最大点があり、温度 $800^\circ C$ で、 $2.5 \times 10^{-2} \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の比電導度を示す (第 5 図)⁽¹⁾。その結晶は、X線解析によれば、他の酸素イオン導電性固体電解質と同様、面心立方の萤石形結晶である (第 6 図, 第 7 図)。

単斜晶系のジルコニア (ZrO_2) の結晶は、 $1,100^\circ C$ 付近以上で、正方晶系に転移するため、素子の破損が起こるが、萤石形のジルコニア・イットルビアではこのような転移は起こらず、安定化されている。温度 $800^\circ C$ 以下のジルコニア・イットルビア固体電解質の導電性、イオン輸率などの電気的性質は、V. 特性において詳述する。

3. 電 極

電極材料として要求される特性は次のとおりである。

- (1) 素子との接触抵抗が小さく、かつオーミック接触であること。
- (2) 高温時の化学的安定性が高く、酸化、あるいは硫化しないこと。
- (3) 電子導電性が大きく、電極での電子の授受が行なわれやすいこと。
- (4) 多孔性であり、このため酸素分子が電極を通りぬけ

て電解質・電極・ガスの 3 相界面に早く到達して電子授受反応を生じやすく、しかもその 3 相界面が十分な面積を有すること。

- (5) 熱膨張率が固体電解質と同一かあるいはそれに近いこと。
- (6) 電気化学的酸素触媒能が高く、酸素分子が電極表面で、その作用によって、電気化学的に、酸化あるいは還元されやすいこと。
- (7) 使用温度で酸素イオン反応が可逆性で大きな分極や起電力の減少が生じないこと。
- (8) 応答性が早いこと。

この目的に現在、白金が多く用いられているが、白金は $600^\circ C$ 以下では酸素イオン反応が不可逆で起電力を発生しなくなる⁽²⁾。銀は、低温 $400^\circ C$ においても可逆であるが、硫化しやすい欠点があり、ポイラ排ガスのように、亜硫酸ガスを含む場合には適当でない。したがって低温で使用できる素子を開発するには、固体電解質の選択のほか、低温で酸素イオン反応が可逆で、かつ化学的に安定な電極材料を開発することが必要である。筆者らは各種白金系電極材料について検討した結果、白金-金-パラジウムの白金系合金を使用している。この合金は低温で可逆性が白金より良好で、白金に近い耐食性をあわせもち、ポイラ排ガス用低温素子の電極として最適なものである。この合金は、面心立方である各組成金属の固液体であって、微粉体を有機溶剤と混合したペーストの状態ではジルコニア磁器に塗され、焼き付けられる。

IV. 素子の製法

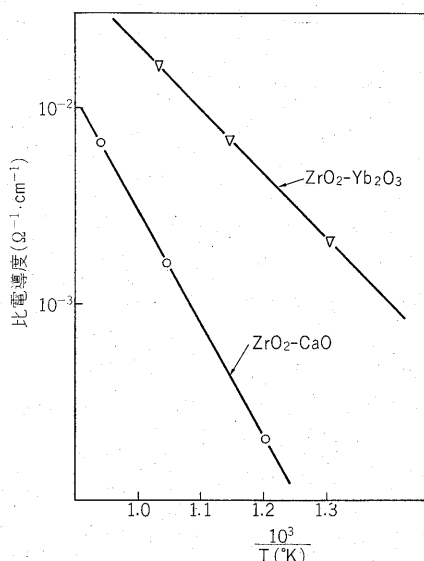
ジルコニア磁器は、水溶性スラリーを吸水性の石膏型に流し込むいわゆる鑄込法によって成形された後、乾燥工程を経てガス炉で $2,000^\circ C$ 近い高温で焼成される。次にこの磁器管に電極として白金系合金のペーストを所定のパターンに塗布し、乾燥後、電気炉で $1,300^\circ C$ で焼きつける。

この電極づけののち、高温に保持しながら通電処理すると、電極の可逆性が改善され応答も早くなるが、経時的に、通電効果が消滅する傾向がある⁽²⁾。ガス電極づけ後リード部の塗布、焼付けが行なわれる。リード部の白金ペーストは、ガラスフリットを含むために焼付け温度は低く $800^\circ C$ 位である。

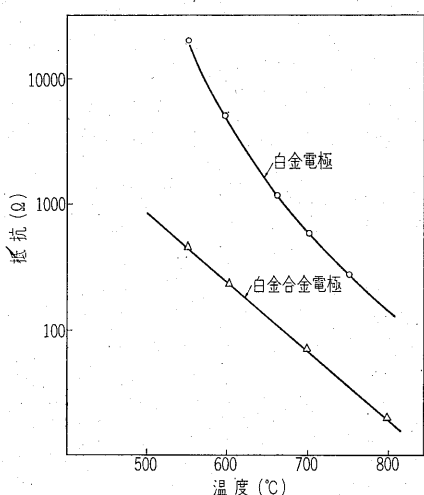
V. 特 性

1. 導 電 性

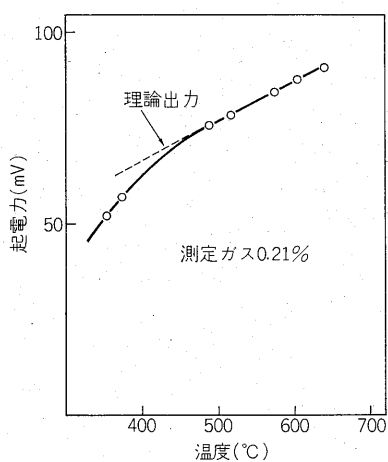
ジルコニア・イットルビア素子とジルコニア・カルシア素子の温度と導電率との関係を第 8 図に示す。電極の通電時の電位変化の程度を表わす分極インピーダンスを第 9 図に示す。これは、電解質の抵抗をも含むが、無視



第8図 固体電解質の導電率 (温度依存性)
Fig. 8. Specific conductivity of the solid electrolyte (temperature dependence)



第9図 分極インピーダンス
Fig. 9. Electrode impedance



第10図 出力の温度特性
Fig. 10. Temperature dependence of the output

し得る。

第8図から、ジルコニア・イットルビウム固体電解質の比電導度は温度により違いますが650℃付近でジルコニア・カルシアより、約一桁大きいことがわかる。分極インピーダンス (第9図) は、電極材料、電極焼付法などによって決まるが、白金合金は、白金に比べて、分極抵抗が、約一桁小さい。電極材料は、分極インピーダンスと、酸素イオン反応に対する可逆性はその性能の良否を決める要因である。

2. 出力の温度特性

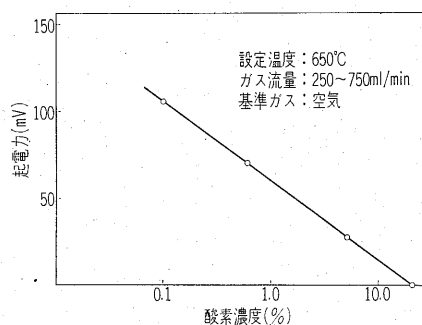
これは、電解質の全電流中に占めるイオン導電性の比率をあらわすイオン輸率と電極の可逆性に関連した特性である。第10図から、起電力は500℃以上で理論値にのっていることがわかる。したがって、イオン輸率は、少なくとも500℃以上において1である。また500℃以上で白金合金の電極特性は可逆である。以上の事実から、白金合金は、白金に比べ、可逆性、分極特性ともに良好で、電極材料として、すぐれていると判断される。

3. 出力の濃度特性

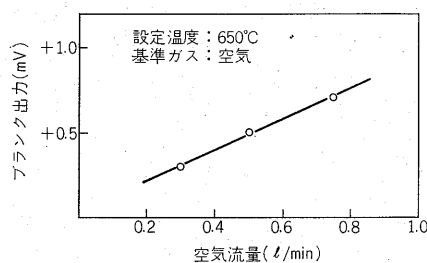
空気を基準としたときの出力を第11図に示す。出力は入力抵抗1MΩの記録計で測定した。これは後述のブランク値 (V.4参照) で補正してある。直線性はフルスケールに対して±1%以内である。基準とした空気は、特にフローさせていない。ガス流量は500ml/minを標準とし、これに対して、±50%の変動を見込んでいる。

4. ブランク値

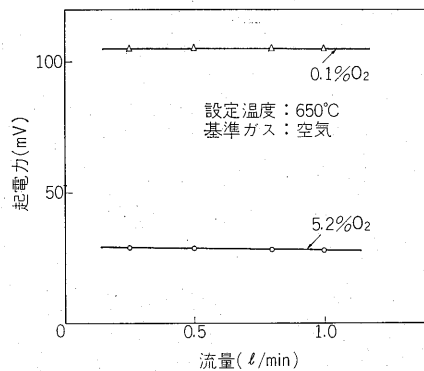
測定ガスとして、空気を送ったとき、素子は、一定の



第11図 出力の濃度特性
Fig. 11. Concentration dependence of the output



第12図 素子のブランク値
Fig. 12. Blank of the electromotive force



第13図 起電力の流量依存性

Fig. 13. Flow dependance of the electromotive force

出力を示す。これがブランク値である(第12図)。これは素子内外壁の酸素の温度差による、素子の熱起電力である。流量による起電力の変動は、フルスケールの $\pm 1\%$ 以内である。

5. 起電力の流量依存性

試験管形素子の測定ガスの酸素量を0.1%と5.2%濃度にした時の流量による出力依存性を第13図に示す。図からこの素子構造は流量依存性が小さいことがわかる。

6. 応答速度

応答速度は、送入ガスを空気から、測定ガスに切換えたとき、その逆で異なり、また酸素濃度、流量などによって、影響を受けるが、数秒の応答速度が得られる。

7. 可燃性ガスの影響

可燃性ガスの濃度により影響の程度は異なる。メタン 989ppm, 酸素 5.1%を含む場合、出力は650°Cで理論出力に対して+3%の誤差を示す。一酸化炭素 1,020ppmを含む場合、酸素5.02%として、理論出力の+2%の誤差となる。亜硫酸ガスは97.5ppm, 酸素5.18%の場合、ほとんど影響がない。しかしながら通常のボイラ排ガス

の可燃性ガスの濃度は上記以下であるので、誤差は小さい。

8. 寿命

亜硫酸ガス1,000ppmを含むガスに対して、700°Cで寿命試験を行ない、3か月以上の寿命を確認している。

VI. む す び

ボイラ排ガス酸素分析用に固体電解質として $ZrO_2-Yb_2O_3$ を、電極として白金合金を使用した素子を開発した。

$ZrO_2-Yb_2O_3$ 固体電解質は、導電率が高く、イオン輸率は500°C以上において1である。また結晶は、螢石形の面心立方で安定性が高い。電極に使用した白金系の合金は良好な可逆性と白金に近い耐食性を持ち、酸素ガス電極材として良好な性質を有することを見出した。

今回開発した素子は、以上の材料を用い、構造上の工夫を加え、動作温度が650°Cと低く、直線性がよく、ブランク値、出力の流量依存性、可燃性ガスの影響が低いなどの特長をもつものである。現在この素子を使用した酸素分析計の製作が進められている。

参考文献

- (1) Stricker and Carlson: J. Electrochem. Soc. **48** No. 6 286 (1965)
- (2) 鈴木豊・高橋武彦: 電気化学 **39** No.5 406 (1971)
- (3) 素木洋一: セラミックス **8** No.6 425 (1971)
- (4) M.A. Schwartz et al: ORNL-1354 Crucible Handbook April 17, 1953
- (5) P.E. PEMPS et al: Ceramic Bullentin **37** No. 7 334 (1958)
- (6) John G. Thompson et al: NBS **23** 319 (1939) Research Paper RP 1236
- (7) P.D.S.ST. PIERRE: Ceramic Bulletin **34** No. 7 231 (1955)



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。