

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 電気化学法ではかる

March 1994 ■ No.8

ジルコニア式酸素計
— 固体電解質ではかる —

Zirconia Oxygen Analyzer
— Measuring with Solid State Electrolyte —

衣斐寛之
Hiroyuki EBI

(Pages 55-60)

株式会社 堀場製作所

ジルコニア式酸素計
—固体電解質ではかる—

Zirconia Oxygen Analyzer
—Measure with Solid State Electrolyte—

衣斐 寛之
Hiroyuki Ebi

【要旨】

省エネルギーや大気汚染低減のための燃焼管理用として、また自動車エンジンの空燃比測定用に使われているジルコニア式酸素計について述べる。安定化ジルコニア(STABILIZED ZIRCONIA)は古くから酸素伝導性を示す物質として知られており、燃料電池(FUEL CELL)や酸素センサとして使用されている。ジルコニア式酸素計には、濃淡電池方式と、酸素ポンプを利用した電流方式がある。この二者の原理・特長について述べ、さらに各々の方式を使用した当社の製品を紹介する。また実際に工業用や自動車用での使用例をあげる。

Abstract

This paper describes a zirconia oxygen analyzer, which is used for combustion control to save energy and reduce air pollution. Zirconia sensors are also used for air-to-fuel ratio measurement in automotive engines. Stabilized zirconia is a well-known high oxygen ion conductor and is used in fuel cells and oxygen sensors. The zirconia oxygen analyzer employs two methods: the concentration cell method and the current method, which uses an oxygen pump. This paper discusses these methods and their features and introduces products using each method, and industrial applications.

1. はじめに

今日までさまざまなイオン種を透過させる固体電解質が発見されている¹⁾。これらの特定のイオン伝導性を示す固体電解質を用いたガスセンサは、選択性が良いという面で非常に優れている。これらのセンサとしては、ジルコニアを用いた酸素センサや、ナシコンを用いた二酸化炭素²⁾、NO_x、SO_x³⁾センサなどが知られている。しかし実際に大量に使用されているのは、アメリカで最初に実用化され、最近では自動車搭載用、鉄鋼用などに広く使われているジルコニア式酸素計である。当社では燃焼管理用、環境測定用、自動車排ガス測定用に適した各種のジルコニア式酸素計を販売している。以下にこれらの酸素計の原理、および特長について述べる。

2. 酸素計の原理

酸素濃度測定はさまざまな方式のものがさまざまな分野で使用されており、用途に応じた方式が選択されている。当社で販売している酸素計の種類と特長を表1に示す。このうちジルコニアを用いたものには濃淡電池式と電流式がある。

	ガルバニ電池式	ジルコニア式		磁気圧力式
		濃淡電池式	限界電流式	
原理	隔膜を通して電解液に入る酸素による還元電流を測定する。	ジルコニアの両側の酸素濃度差により生じた起電力を検出する。	酸素ポンプにより排出される拡散律速電流を測定する。	酸素の常磁性を利用し磁場中で酸素と他ガスの圧力差を検出する。
特徴	測定範囲 0~25% 応答時間 数十秒 出力 リニア 寿命 約6カ月 センサ温度 常温 サンプリング 要(MEXA)	0~25% 1~15秒 対数 長寿命 400℃以上 不要 直挿式	0~100% 0.2~15秒 リニア 長寿命 400℃以上 不要 xp-120のみ要	0~100% 数秒 リニア 長寿命 常温 要
主な用途とセンサ搭載製品(掘場製品対応機種)	<ul style="list-style-type: none"> 酸欠監視用分析計 ポータブル酸素計 自動車排ガス分析計(MEXA-GE) 溶存酸素計(OXBA-1000) (OM-12, 14) 	<ul style="list-style-type: none"> 工業用(WC 3000) ボイラ, 焼却炉, 熔融炉, キルン 	<ul style="list-style-type: none"> 工業用 燃焼管理用分析計(XP-110) ポータブル酸素計(XP-120) 自動車用 排気ガス, エンジン制御, A/F測定(MEXA-110 λ) 	<ul style="list-style-type: none"> 工業用(ENDAシリーズ)(MPA-510) 防爆用(MPA-31)

表1 酸素計の種類と特徴
Types and features of various oxygen analyzer

純粋なジルコニアは常温では単斜晶、1100℃で正方晶、2370℃で立方晶となるが、単斜-正方晶の変態時には体積膨張、収縮のヒステリシスを示す。このため破壊がおき使用できない。しかしジルコニアよりもイオン半径の大きなCaやYの酸化物であるCaO、Y₂O₃などを添加すると立方晶が低温まで安定になり、安定化ジルコニアが得られる。

イットリウムを添加した場合は、Y³⁺がZr⁴⁺におきかわる。このとき電気的中性を保つために酸素イオン空孔が形成されることになる。この酸素イオン空孔を介してO²⁻が移動するため、安定化ジルコニアは酸素イオン伝導性をしめす。高温にするほどイオンは動きやすくなるため、センサとして使用するには300~400℃以上にする必要がある。このような安定化ジルコニアに白金等の電極を付けたものの両端に酸素濃度差があると、次のネルンストの式で示される起電力を発生する(図1, 2)。

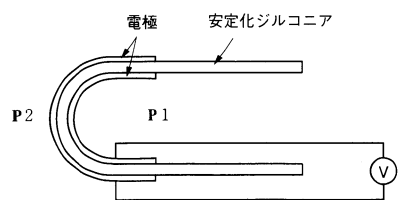


図1 濃淡電池式センサ
Schematic diagram of concentration cell

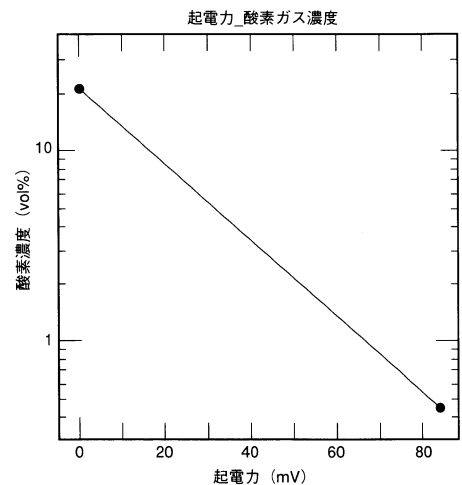


図2 濃淡電池式センサの出力特性
Output characteristic of concentration cell

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots\dots(1)$$

E:起電力 F:ファラデー定数 R:ガス定数
T:温度 P₁:測定ガス中酸素濃度 P₂:参照ガス中酸素濃度

この方式のものは濃淡電池式と呼ばれ、上式からわかるように濃度差が大きくなるほど起電力が大きくなり、正確さが増す。

逆に両電極に電圧を加えると酸素は酸素イオンとなり安定化ジルコニアを通過し他端に達し酸素ガスとして排出される。これは酸素ポンプと呼ばれている(図3)。この機能を利用した方式に電流式酸素計がある。当社の電流式センサは図4のように2個の空洞を持ち、ヒータとセルが一体になっている。参照用の空洞には空気が入っており、参照用空洞と測定ガス空洞の電位差を測定するために使われる。小孔が設けられたジルコニア板はポンプセルとして働き、常に測定側空洞と参照側空洞の電位が一定になるように働く。

測定ガスが酸素雰囲気の場合は、酸素分子はガス拡散孔を通過し拡散室に入る。この中に入った酸素は拡散室からセル外部へ酸素ポンプにより運び出され、運ばれた酸素の量はポンプセルの電流値に比例する。測定ガスが還元性の場合は、可燃物はガス拡散孔を通り拡散室に入り、内部の電極部で測定ガス側から酸素ポンプ効果により運ばれてきた酸素により燃焼する。このときポンプセルには酸素が測定ガス側より測定空洞へ流れる向きに電圧がかかり、酸素は測定ガス中の二酸化炭素、水分の分解により供給される。このようにポンプセルを流れる電流は、可燃物を完全燃焼させるのに必要な酸素量に比例する。拡散室内の酸素濃度はほぼゼロに保たれ、可燃物は水素と一酸化炭素とすると、酸素雰囲気、可燃物雰囲気のポンプ電流はおの次のように表せる。

$$I_o = \frac{4FD_oSP}{RT\ell} X_o \quad \dots\dots(2)$$

$$I_{com} = \frac{2FSP}{RT\ell} (D_{co}X_{co} + D_HX_H) \quad \dots\dots(3)$$

I _o : 酸素による電流	T: 温度
I _{com} : 可燃物による電流	D _o : 酸素の拡散係数
F: ファラデー定数	D _{co} : 一酸化炭素の拡散係数
R: ガス定数	D _H : 水素の拡散係数
ℓ: ガス拡散孔の長さ	X _o : 酸素濃度
S: ガス拡散孔の断面積	X _{co} : 一酸化炭素濃度
P: 圧力	X _H : 水素濃度

この電流値を測定すればセンサ周囲の酸素濃度値が測定できる。この方式では酸素濃度がゼロの場合は電流がゼロであり、酸素の高濃度側は大気中の酸素ガスを用いることができるため、校正ガスを必要としない。可燃物側は水素や一酸化炭素などが拡散孔を通して入り込むが、拡散係数が各ガスで異なるため、感度に差がでる。たとえば、同じ濃度の一酸化炭素は酸素とほぼ同じ拡散係数のため感度は約1/2となり、一方水素は同じ濃度の酸素の約2.2倍の感度がある。

ジルコニアセンサは、電池式、電流式ともに高温の電極付近で可燃性ガスが酸

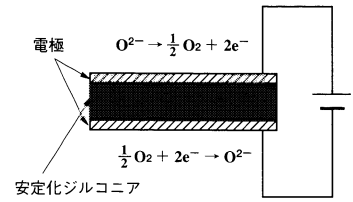


図3 ポンプ作用
Schematic diagram of pumping cell

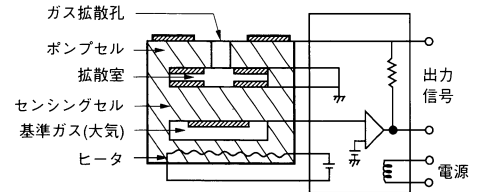


図4 電流式センサ
Schematic configuration of current mode sensor

化されるために、それに費やされる酸素量分が誤差となる。このような誤差は、低温で濃度測定する磁気式にはない。しかし、排気ガス中の酸素濃度から空気と燃料の比を求めるような場合には、排気ガス中の未燃物が完全燃焼することが必要であり、ジルコニア式酸素計がこの用途には適している。

3. ジルコニア酸素センサ

表1に示したように掘場のジルコニア式酸素計は濃淡電池式のWC3000(図5)と限界電流式のXPシリーズ(図6), MEXA-110λ(図7)がある。ジルコニアは温度の高い状態で使用するため、高温度のボイラや炉に直接挿入することができ、ダストの多い雰囲気ではサンプリング方式を採用すると配管が詰まる、などの問題が多い場所でも容易に使用できる。

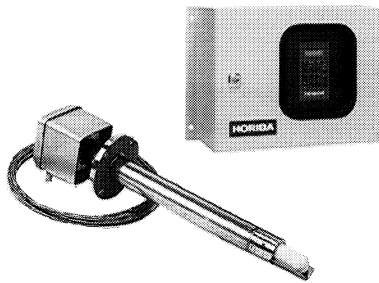


図5 濃淡式ジルコニア酸素計 WC 3000
Oxygen analyzer WC 3000



図6 電流式酸素計 XPシリーズ
Current mode oxygen analyzer XP series

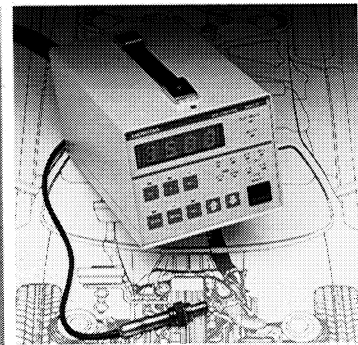


図7 直挿型空燃比計 MEXA-110λ
Air-to-fuel analyzer MEXA-110λ

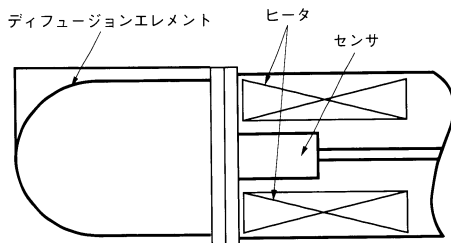


図8 WC 3000のセンサプローブの内部構造
Schematic structure of WC 3000 probe

3.1 濃淡電池式

WC 3000は、従来販売されていた酸素計よりも過酷な条件での使用に耐えられるように開発された、ヘビーデューティ仕様の酸素計である。さらにメンテナンスの面では、セルやヒータの交換が容易にできる構造であり、分析計の保守に関わる時間を従来品より短くする事が可能である。

WC 3000のセルはディスク状の安定化ジルコニアの両面に白金電極をつけたものである(図8)。白金電極は、ガス応答速度、センサ寿命に影響を与えるため、適切な条件でジルコニアに取りつけられている。また、センサ部は金属パイプと気密封着され、センサの測定ガス側電極は金属パイプと電氣的に接続している。このセルユニットをヒータに挿入し加熱している。参照側電極は、プローブの内部でリードとセル表面で接触している。なお参照ガスは計装空気を用いることが多い。セルの外側には、ダストからセンサを保護するディフュージョンエレメントが取り付けられている。さらに、還元雰囲気になるとセンサに電圧を印可して、酸素ポンプ機能により測定ガス側に酸素を送り、電極表面を還元性から酸素雰囲気にしセンサ劣化を防ぐ機能がある。プローブの材質は耐食性に優れたSUS316Lを使用している。校正ガスチューブは、プローブ内部を通るためフランジ部の温度の低い部分での腐食性ガスによる折れはない。セル、ヒータ、熱電対は、ユーザが交換できるような構造になっている。受信機部は、対話型操作になっており、温度異常、誤接続、校正異常などを自己診断して、アラーム表示するなど異常状態が容易に判明できるようになっている。

3.2 電流式

XP-110はWC 3000より小規模なボイラや炉に簡単な工事で設置可能な酸素計である。XP-120はサンプリングポンプ、センサを同じケースに内蔵したポータブルタイプである。この電流式センサは酸素だけでなく、還元領域での不足酸素も測定できることを特長としている。またセンサが小型でヒータと一体型となっているため、暖気時間は3分と短いことも特長の一つである。工業用酸素計の仕様を表2に、センサの温度影響と圧力影響の代表的な例を図9、図10に示す。

型 式	WC 3000	XP-110	XP-120
測定レンジ O ₂ %	0～5、0～10、 0～25	0～5、0～10、 0～25、-15～25	0～5、0～10、 0～25、-15～25
再現性	±0.5%FS	±1%FS	±1%FS
出力	DC 4～20mA DC 0～20mA絶縁	DC 0～20mA 非絶縁	DC 0～20mA 非絶縁
応答速度	約15秒(90%応答) 校正ガスにて	15秒(90%応答)	10秒(90%応答)
暖機時間	約30分	約3分	約3分
供給電源	AC100V±10V 50/60Hz	AC100V±10V 50/60Hz	AC100V±10V 50/60Hz
重量	約25kg	本体約2.5kg	約3.7kg
測定ガス条件	測定ガス温度 10～700℃	SO _x 500ppm以下 ダスト500mg/Nm ³ 以下 ガス温度600℃以下	SO _x 500ppm以下 ダスト500mg/Nm ³ 以下 ガス温度600℃以下

表2 工業用酸素計の仕様
Specifications of industrial oxygen analyzers

可燃物測定で注意することは、可燃物の種類や共存ガスの種類により拡散係数が異なり、感度に差がでることである。調整は、CO 9%、H₂ 7%、CO₂ 7%、N₂ バランスの混合ガスで行うが、これより大きくずれる組成の場合は、測定値に誤差が生じる。このため可燃物側で正確さを必要とする場合は測定の対象とするガス組成で感度合わせをする事が必要である。

MEXA-110 λ は限界電流式でありXPシリーズと同様の原理であるが、自動車の排気管に直接取り付けられ、63%応答は350msであり高速応答タイプである。このセンサは拡散孔は穴ではなく、多孔質物質でできている。出力は酸素濃度の他、空燃比¹⁾、空気過剰率²⁾に切り変えることができる。

4. ジルコニア式酸素計使用例

WC 3000は発電所、ボイラのほか、ゴミ焼却炉、下水汚泥熔融炉、セメントキルン、ガラス熔融炉、その他改質炉などで使用されている。耐久性に優れていることにより鉍石焼却炉などの高SO_x雰囲気でも使用されている。これらの現場での使用目的は過剰空気を抑えることによる燃料の節約や燃焼の管理による製品の品質管理、さらには大気汚染監視などである。ほとんどの場合、プローブをそのまま挿入するが、石炭専焼のような金属の摩耗が激しいところでは保護管を取り付けている。また、温度が700℃以上になる場合でダストが少ない場合は、イジェクタでサンプルガスを吸引し測定する。直接測定する場合は、水冷管でプローブを冷却して測定点に挿入する。

他の応用例では空気中の酸素を測定することで水分を測定することができる。この原理を用いて粉体の乾燥、製紙工場の抄紙機密閉フードドライヤー、など乾

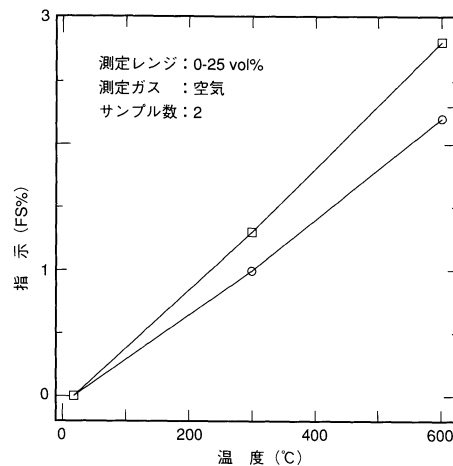


図9 XP用センサの温度特性
Temperature dependence of XP sensors

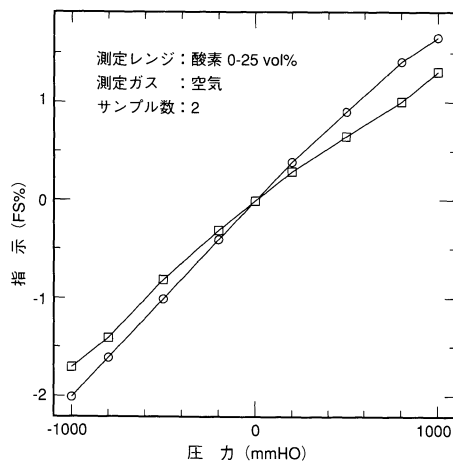


図10 XP用センサの圧力影響
Pressure dependence of XP sensors

- ¹⁾ 空燃比(air fuel ratio:A/F)
ガソリンエンジンなどの燃焼機関において、吸入した助燃空気と燃料の重量比
- ²⁾ 空気過剰率(air excess ratio: λ)
化学量論的なA/F値(理論空燃比)に対する実際のA/F値の比率

乾燥機出口空気の湿度を測定し、送風空気を調整する事で燃料を節約している。

XP-110は中小ボイラの燃焼管理、各種実験炉の管理、金属の熱処理雰囲気等の監視、繊維、化学等の各種炉の酸素濃度管理に使用されている。ポータブルのXP-120は環境測定、一時的な測定などに使用される。

MEXA-110 λ はほとんどが自動車の空燃比計として使用されている。図11にエンジン回転数と、空燃比の測定例を、主な仕様を表3に示す。

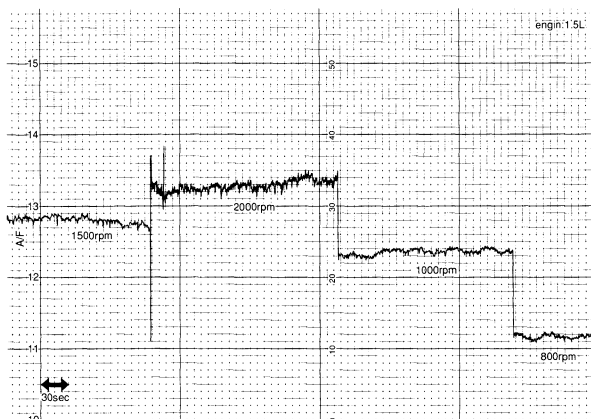


図11 MEXA-110 λ によるガソリンエンジンの排ガスの測定データ
Measurement of gasoline-fueled engine exhaust gas by MEXA-110 λ

型 式	MEXA-110 λ	
測定範囲	O ₂	0~25
	λ	0.5~2.5
	A/F	10~30
精度	12.5A/Fにて	±0.3A/F
	14.7A/Fにて	±0.1A/F
	23.0A/Fにて	±0.5A/F
応答速度	T ₆₃	: 350msec
供給電圧	AC	85~264V
	DC	10~15V
重量	約3kg	
測定ガス温度	-7~900℃	

表3 直挿型空燃比計 MEXA-110 λ
の主な仕様
Principal specifications of situ air-to-fuel analyzer, MEXA-110 λ

5. おわりに

ジルコニア式酸素計はサンプリングポイントに直接挿入して使用できるなど、サンプリング方式よりメンテナンスが少なく、過酷な条件の使用に耐え得る特長がある。今後はこのようなジルコニア式酸素計の持つ特長を生かし、他の方式の酸素計では使用できないような新しい分野に応用して行きたい。

参考文献

- 1) 高橋武彦, "総論: イオン導電性セラミックス", セラミックス, 27, 2, 95-99 (1992).
- 2) T.Maruyama, S.Sasaki, Y.Saito, "Potentiometric gas sensor for carbon dioxide using solid electrolytes", Solid State Ionics, 23, 107-112 (1987).
- 3) T.Maruyama, Y.Saito, Y.Matsumoto, Y.Yano, "Potentiometric sensor for sulfur oxides using nasicon as a solid electrolyte", Solid State Ionics, 17, 281-286 (1985).



衣斐 寛之
Hiroyuki Ebi

開発センター 係長
1979年入社
固体電解質を使ったセンサ・分析計の
開発に従事

