

限界電流式酸素センサの極低濃度計測理論とその検証

秋 田 大 学 泰 松 齊
株式会社東北フジクラ 松 木 幸 生・加 藤 清 輝・小山内 清 隆
自動車電装事業部 永 野 僚 治¹

Measurement Theory of a Limiting Current Type Oxygen Sensor in Ultralow-Concentration Area and Its Verification

H. Taimatsu, Y. Matsuki, S. Kato, K. Osanai & R. Nagano

当社（株式会社フジクラ，株式会社東北フジクラ）はこれまで，自社開発の小型限界電流式酸素センサを用いて，低濃度から高濃度まで計測可能な酸素センサ製品を実用化してきた．近年，これまでよりもさらに低い酸素濃度領域（極低濃度領域）での製品ニーズが高まりつつあり，低濃度用酸素センサの需要は増加傾向にある．そこで，当社はこれまで培った限界電流式酸素センサ技術を応用して，極低濃度領域における計測の可能性について検討を加えた．本稿では限界電流式酸素センサを用いた極低濃度領域での酸素濃度計測理論とその検証結果について報告する．

We have developed a miniature limiting current type oxygen sensor. Using this oxygen sensor of Fujikura has enabled a diversity of oxygen sensor products for use in multiple practical applications. In recent years, there has been an increase in the demand for an oxygen sensor in a low-concentration area because the product needs in the area of lower oxygen concentration (ultralow-concentration area) have risen. We have also investigated the possibility of measurement in the ultralow-concentration area by applying limiting current type oxygen sensor technology. This report describes measurement theory of limiting current type oxygen sensor in ultralow-concentration area and its verification.

1. ま え が き

地球上の多くの生物が生命活動を行う上で，酸素は必要不可欠な物質といえる．また，安全や環境，工業といった視点においても様々な場面で酸素量の計測と制御が求められる．酸素センサはそのための計測デバイスとして，これまでいくつかの方式が提案され，実用発展してきた．その代表は，ガルバニ電池式酸素センサと濃淡電池式ジルコニア酸素センサである．ガルバニ電池式酸素センサは，小型化できるが，液体電解質を用いているために寿命が短い．濃淡電池式ジルコニア酸素センサは，非常に広い範囲の酸素濃度を測定することができるが，形状および消費電力が大きく，さらにガスあるいは金属/金属酸化物の参照極が必要である．当社はこれらの短所を克服した小型の限界電流式ジルコニア酸素センサを開発，実用化してきた．このセンサは，小型で長寿命，さらに参照極が不要であるといった特長を有している．

近年，在宅酸素療法が普及し，これに用いられる酸素濃縮器に搭載する高酸素濃度領域での酸素センサの需要が急激に増加している．また，半導体製造装置や窒素発生装置では，次世代技術の開発やガスの高純度化にともない，酸素濃度管理が一層厳しくなっており，低酸素濃度領域での酸素センサの需要も増加傾向にある．数ppm～数百ppmの極低濃度領域を測定する酸素センサは，検出感度の面から濃淡式ジルコニア酸素センサが有利とされてきたが，今回，当社の限界電流式ジルコニア酸素センサにおいて，極低濃度領域での測定に適した構造と計測理論を検討し，これを用いることにより十分な検出感度が得られることを確認した．本稿では極低濃度領域の酸素濃度計測理論とその検証結果について報告する．

2. 限界電流式ジルコニア酸素センサ

2.1 構造¹⁾²⁾

限界電流式ジルコニア酸素センサの基本構造を図1に示す．ジルコニア固体電解質ディスクの両面に白金電極が取り付けられ，このディスクのカソード電極側に気体拡

¹ センサ技術部グループ長

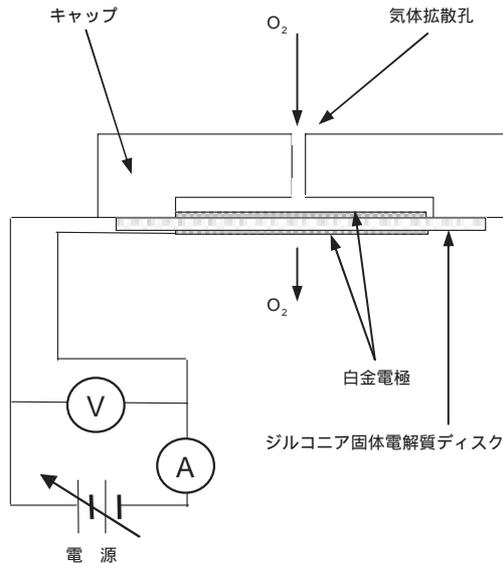


図1 限界電流式酸素センサの構造

Fig. 1. Schematic structure of the limiting current type oxygen sensor.

散孔を有したキャップが接合されている。このキャップまたはその近傍にはセンサ加熱用のヒータが取り付けられ、一定温度に維持するように制御されている。

2.2 測定原理¹⁾²⁾³⁾

ジルコニア固体電解質の酸素ポンピング作用により、キャップ内の酸素分子が排出され、センサキャップ内の酸素分圧が低下すると、センサ外部との酸素濃度差により、酸素分子が気体拡散孔からセンサ内部に拡散流入してくる。気体拡散孔の直径は、酸素の平均自由行程よりはるかに大きいので、酸素はFickの法則にしたがってキャップ内部に拡散する。このとき、酸素分子の流入量に比べ、電極の酸素ポンピング作用による酸素排出能力が十分に大きいと、気体拡散孔を通る酸素の拡散が律速される。このため、酸素排出能力を高めるために白金電極の印加電圧を上昇させても、排出される酸素量すなわちポンプ電流が一定となり、限界電流特性が観察される。こうした一連の現象は、気体拡散孔を通過する酸素拡散にFickの法則を用いた定常1次元モデルで説明でき、このとき次の関係式が成り立つことが知られている。

$$J_{O_2} = -Ds \frac{dC_{O_2}}{dx} + J \frac{C_{O_2}}{C_t} \quad \dots\dots\dots (1)$$

- J_{O_2} : 気体拡散孔からの酸素流入量 (mol・s⁻¹)
- D : 混合ガス中の酸素拡散係数 (m²・s⁻¹)
- s : 気体拡散孔の断面積 (m²)
- C_{O_2} : 混合ガス中の酸素のモル濃度 (mol・m⁻³)
- C_t : 混合ガスの全モル濃度 (mol・m⁻³)
- J : ポンプ電流によって排出される酸素量 (mol・s⁻¹)

ここで(1)式中の C_{O_2}/C_t は酸素のモル分率に相当する。また、右辺第二項は、酸素ポンピング作用による酸素排

出に基づくセンサキャップ内の圧力補正項である。定常状態では、

$$J_{O_2} = J \quad \dots\dots\dots (2)$$

である。限界電流が現れているときには酸素排出能力が高いので、拡散孔の最奥部の酸素濃度は入口部の濃度と比べて十分低いと見なすことができる。よって、拡散孔の長さを l とすると、境界条件は、

$$\begin{aligned} x = 0 : C_{O_2} &= C_{O_2}^0 \\ x = l : C_{O_2} &= 0 \end{aligned}$$

$C_{O_2}^0$: 入口部の混合ガス中の酸素のモル濃度 (mol・m⁻³)

となる。この条件の下に(1)式を解くと、定常状態の解は、

$$J_{O_2} = -\frac{DsC_t}{l} \cdot \ln \left(1 - \frac{C_{O_2}^0}{C_t} \right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

になる。さらに定常状態では酸素イオン輸率 t_{ion} が厳密に1であれば、ファラデーの法則により、流入酸素量 J_{O_2} と限界電流 I_L との間に

$$I_L = 4FJ_{O_2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

F : ファラデー定数 (C・mol⁻¹)

の関係が成り立つ。これらの式から、酸素分子の拡散流入による限界電流 I_L は(3)式と(4)式から

$$I_L = \frac{-4FDsC_t}{l} \cdot \ln \left(1 - \frac{C_{O_2}^0}{C_t} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。この式は、酸素のモル分率が0.01(全圧1atmのとき1%)以下の場合には、

$$I_L = \frac{4FDsC_{O_2}^0}{l} \quad \dots\dots\dots (6)$$

と近似することができる。濃度を圧力で表す場合には、

$$\begin{aligned} P_{O_2}^0 &= C_{O_2}^0 RT \\ P_t &= C_t RT \end{aligned}$$

- $P_{O_2}^0$: 入口部の混合ガス中の酸素分圧 (atm)
- P_t : 混合ガスの全圧 (atm)
- R : 気体定数 (m³・atm・K⁻¹・mol⁻¹)
- T : 絶対温度 (K)
- l : 気体拡散孔の長さ (m)

の関係を用いる。

従来の限界電流型酸素センサは、(5)式を用いて酸素分圧を求めている。この場合、酸素濃度が低くなる

と、測定される限界電流値も小さくなり、100ppm（全圧1atm）以下では高い測定精度が得られない。この問題を解決するためには、拡散孔を広くし、限界電流値を大きくする必要がある。しかし、後述するように、拡散孔のある程度以上大きくすると、拡散孔のみによる律速という仮定が崩れ、(5)式に従わなくなる。

3. 限界電流式ジルコニア酸素センサの極低濃度計測理論とその検証

3.1 極低濃度領域での計測理論

低酸素濃度測定用に開発した限界電流型のセンサ模式図を図2に示す。

酸素モル分率 C_{O_2}/C_t が0.01（全圧1atmでは1%）以下の場合、センサから排出される酸素量は非常に少ないので、酸素排出に伴うキャップ内部へのガス流入、すなわち(1)式の右辺第二項が無視できる。よって(7)式が成り立つ。

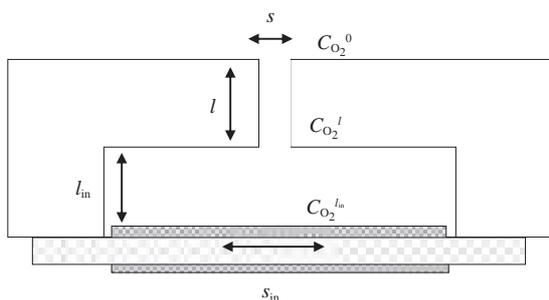
$$J_{O_2} = -Ds \frac{dC_{O_2}}{dx} \dots\dots\dots (7)$$

定常状態では、孔中の酸素濃度勾配は直線となり、 C_{O_2} と距離 x の関係は(8)式で表される。

$$\frac{dC_{O_2}}{dx} = \frac{C_{O_2}^l - C_{O_2}^0}{l} \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 l は孔の長さ、 $C_{O_2}^0$ と $C_{O_2}^l$ は孔の外部と孔の端部分でのそれぞれの酸素濃度である。全体が定常状態にあると、センサ内部の空間にも一定の酸素濃度勾配が生じるので、(9)式の関係が成り立つ。

$$\frac{dC_{O_2}}{dx} = \frac{C_{O_2}^{l_{in}} - C_{O_2}^l}{l_{in}} \dots\dots\dots (9)$$



- s : 気体拡散孔の断面積 (m²)
- s_{in} : 内部空間の有効断面積 (m²)
- l : 気体拡散孔の長さ (m)
- l_{in} : 内部空間の厚さ (m)
- $C_{O_2}^0$: 孔外部の酸素のモル濃度 (mol · m⁻³)
- $C_{O_2}^l$: 孔端部の混合ガス中の酸素のモル濃度 (mol · m⁻³)
- $C_{O_2}^{l_{in}}$: 電極表面の混合ガス中の酸素のモル濃度 (mol · m⁻³)

図2 限界電流式酸素センサの模式図

Fig. 2. Schematic model of the limiting current type oxygen sensor.

ここで、 l_{in} はセンサ内部空間の厚さで、 $C_{O_2}^{l_{in}}$ は酸素排出電極表面の酸素濃度である。定常状態では、流れる酸素量は場所によって変わらないので、(10)式

$$J_{O_2} = -Ds \frac{C_{O_2}^l - C_{O_2}^0}{l} = -Ds_{in} \frac{C_{O_2}^{l_{in}} - C_{O_2}^l}{l_{in}} \dots (10)$$

が成り立つ。ここで、 D は酸素の拡散係数、 s と s_{in} は孔断面面積と内部空間の有効断面面積である。酸素排出電極表面の酸素濃度は非常に低く、 $C_{O_2}^{l_{in}} = 0$ とおくと、(10)式より(11)式が得られる。

$$C_{O_2}^l = \frac{l_{in}s}{ls_{in} + l_{in}s} \cdot C_{O_2}^0 \dots\dots\dots (11)$$

これをさらに(10)式に代入すると、(12)式が得られ、限界電流 I_L は(13)式で表される。

$$J_{O_2} = D \left(\frac{ss_{in}}{ls_{in} + l_{in}s} \right) C_{O_2}^0 \dots\dots\dots (12)$$

$$I_L = 4FJ_{O_2} = 4FD \left(\frac{ss_{in}}{ls_{in} + l_{in}s} \right) C_{O_2}^0 \dots\dots\dots (13)$$

(13)式を変形すると(14)式が得られる。

$$\frac{1}{I_L} = \frac{1}{4FDC_{O_2}^0} \left(\frac{l}{s} + \frac{l_{in}}{s_{in}} \right) \dots\dots\dots (14)$$

(14)式は、限界電流は酸素濃度に比例し、酸素濃度が一定であれば、 $1/I_L$ と l/s との間に直線関係が成り立つことを示している。

3.2 計測理論の検証

図3に、拡散孔径と長さを変えたセンサを用いて、964ppmO₂のガスを全圧1atmで測定した限界電流 I_L と s/l の関係を示す。従来型のセンサ解析では(6)式のように、これらは直線的な関係となるが、実際には s/l が大きくなるほど従来の計測理論からの誤差が増大していくことがわかった。

得られた測定値を、(14)式の関係でプロットしたものを図4に示す。図から明らかなように、良好な直線関係が

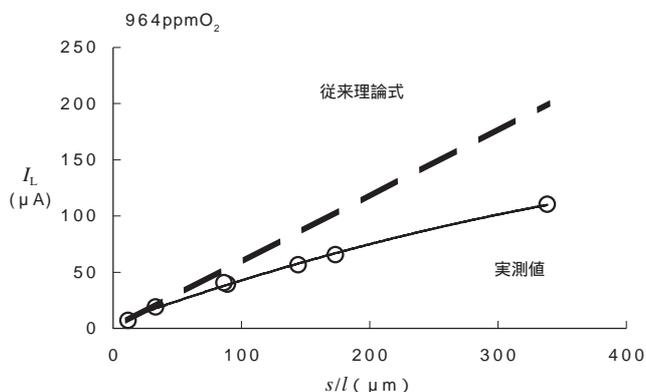


図3 限界電流 I_L とセンサ寸法 s/l の関係

Fig. 3. Relation between I_L and sensor dimension.

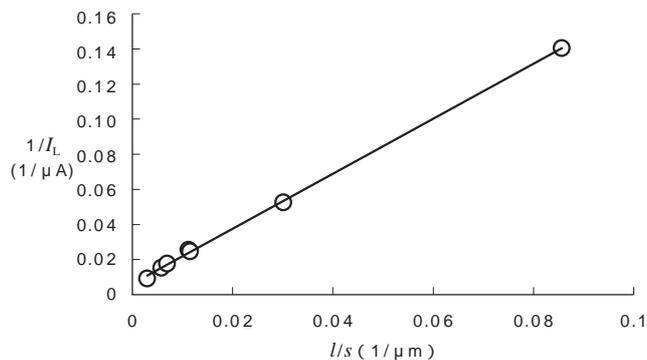


図4 限界電流 I_L とセンサ寸法 l/s の関係
Fig. 4. Relation between I_L and sensor dimension.

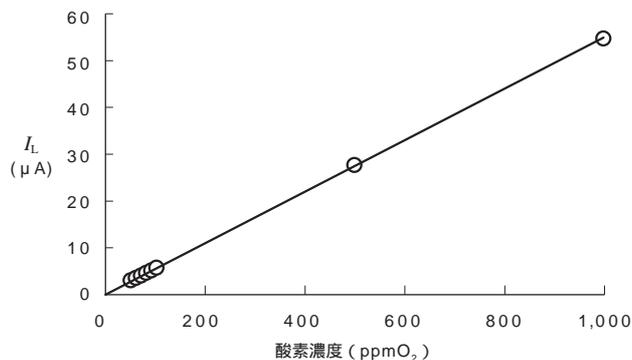


図5 限界電流 I_L と酸素濃度の関係
Fig. 5. Relation between I_L and oxygen concentration.

得られた。このことは(14)式が成り立っていることを示している。

図5は酸素濃度を50から1,000ppmO₂まで変え、全圧1atmで測定した限界電流値と酸素濃度の関係を示す。図から限界電流値は酸素濃度に比例し、(13)式の関係が成り立つことを示している。

以上述べた2つの結果は、この解析に用いた仮定がセンサの形状範囲および測定条件範囲で成立していることを示している。センサ内部空間にも拡散濃度勾配があるものとした本解析が有効であり、大きな拡散孔と適した内部形状を持つセンサを作製することにより、極低酸素濃度領域においても十分な精度で濃度測定可能であることを確認した。

4.むすび

本研究では、限界電流式酸素センサによる極低濃度領域での酸素濃度計測理論とその検証結果について述べた。今回開発した限界電流式酸素センサでは極低濃度領域において十分な検出感度を得ることができた。計測可能な領域を広げることで、酸素センサの新たな用途展開を図りつつ、当社の強みであるカスタマイズ能力を生かして、今後も市場の要求に応えていきたいと考えている。

参考文献

- 1) 山口ほか：新型セラミック酸素センサの開発，藤倉電線技報，第68号，pp.37-43，1984
- 2) 小山内ほか：限界電流式酸素センサの感湿特性，フジクラ技報，第72号，pp.58-66，1987
- 3) 白井：限界電流式ジルコニア酸素センサの出力特性と実用化に関する研究，東京工業大学学位論文，1993