



技術解説

固体電解質を用いた炭酸ガスセンサ

足立 吟也*, 今中 信人**

A Carbon Dioxide Gas Sensor Using Solid Electrolytes

Key Words : Carbon Dioxide, Solid Electrolyte, Lithium, Sensor

1. はじめに

温室効果を引き起こすガスの中でも炭酸ガス(CO₂)は主因ガスであり、このものは化石燃料の燃焼により多量に発生する。そのため、炭酸ガスを源から監視することは総排出量の制御の点でたいへん有効な方法となる。

現在、炭酸ガスの分析には赤外線吸収法が一般に用いられている。この方法は確かに精度はよいが、大型で高価であることに加えて、ほこりなど気体中の汚れにより測定値にばらつき(ドリフト)が生じるため頻繁に校正する必要がある。さらに、赤外に吸収を持つガスをあらかじめ除去することも必要となる。そこで、個々の炭酸ガスの排出源に設置でき、しかも、小型で安価な炭酸ガスセンサの開発が切に望まれている。

ここではリチウムイオン導電性固体電解質を用いた小型で安価な炭酸ガスセンサについて解説する。

*Gin-ya ADACHI

1938年1月26日生
昭和42年大阪大学大学院工学研究科博士課程修了
現在、大阪大学工学部応用化学科、教授、工学博士、無機工業化学、無機材料化学
TEL 06-877-5111(内線 4251)



**Nobuhito IMANAKA

1958年9月1日生
昭和61年大阪大学大学院工学研究科博士課程修了
現在、大阪大学工学部応用化学科足立研究室、助手、工学博士、無機工業化学、無機材料化学
TEL 06-877-5111(内線 4253)



2. 固体電解質の選択

固体電解質とは熔融塩に匹敵するくらいの高イオン伝導を示す固体のことであり、この中では可動イオンはただ1つである。したがって、炭酸ガスを検出するためには固体電解質中を被検ガスのイオンである炭酸イオン(CO₃²⁻)が移動するものが最も理想的ではあるがこのものはかさ高く固体中を移動できない。そこで、炭酸イオンの代わりにカチオンが可動する固体電解質(カチオン伝導体)を用いる方法が次の候補となる。カチオン伝導体にはアルカリ金属やアルカリ土類金属のイオンなどイオン半径の小さなイオンが可動するものが多いが、イオン伝導の観点から考えるとアルカリ金属イオンの方が適している。その中でもナトリウムとリチウムイオンの伝導体が高い導電率を示す。

カチオン伝導体を用いて炭酸ガス検出を目指す場合、伝導体中には炭酸ガスの源となる炭酸イオンが存在しないため、用いたカチオンの炭酸塩を併用することが必要となってくる。排煙等の過酷な環境下で炭酸ガスを検出するわけであるからナトリウム、リチウムの炭酸塩ももちろん耐水性に優れていることが必須条件となる。ナトリウムの炭酸塩(炭酸ナトリウム(Na₂CO₃))は水に対する溶解度が大きく、かつ、吸湿性がありセンサには不向きである。したがって、より水に安定で耐水性に優れたリチウムの炭酸塩(炭酸リチウム(Li₂CO₃))を併用して用いるリチウムイオン伝導体が炭酸ガスセンサ用の固体電解質の候補に絞られる。

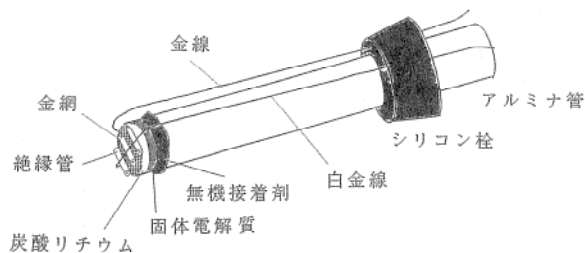


図1 炭酸ガスセンサプローブの外観図

3. 小型炭酸ガスセンサプローブ

図1に小型センサプローブの外観図を示す。リチウムイオン伝導性の固体電解質を、無機接着剤(スミセラム)を用いてアルミナ管の一端に固定した後、固体電解質の両側に薄い炭酸リチウム層を取り付け、さらに、その上から金網電極を固定する。プローブの大きさは直径13mm程度であり、挿入型の小型で安価なセンサである。

ところで、ガスセンサ用の固体電解質としては導電率が高いことはもちろんではあるが、ガス漏れを起こさない気密性も必要とされる。リチウムイオン伝導体の中でも最も高い導電率を示すものの一つは我々が既に開発した $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ であるが¹⁾、このものは気孔率が大きくガス漏れが起こるため、炭酸ガスセンサの用途には不適當である。センサ用の固体電解質には気密性が高いことに加えて排煙等の多量の水蒸気存在下でも機能するだけの十分な耐水性も要求される。ここでは、我々が一連のリチウムチタンリン酸塩系の固体電解質の開発の過程で¹⁻⁸⁾、気密性にも優れ、かつ、耐水性にも優れた $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ に Li_3PO_4 を加えた系³⁾をセンサ用の固体電解質に用いている。

4. 小型センサプローブでの炭酸ガス検出

炭酸ガス濃度を変化させたときの起電力応答変化の一例を図2に示す。炭酸ガス濃度の変化に対して迅速に応答し、かつ、連続、可逆的に計測が可能であることがわかる。一般に応答時間は90%応答に要する時間と定義されており、このセンサでは約数分程度と短い。

次に、電圧出力値から得られる炭酸ガス濃度と実際の炭酸ガス濃度との関係を図3に示す。

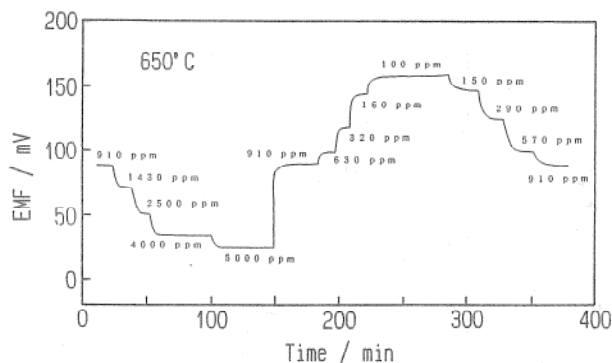


図2 CO₂濃度変化に対するセンサの応答性

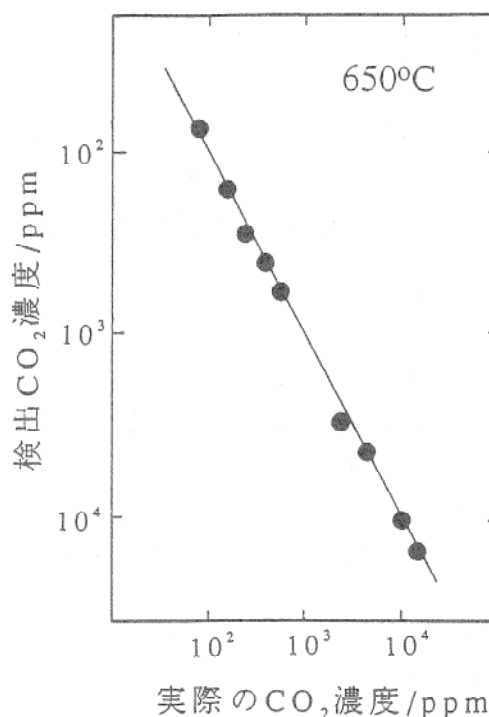


図3 CO₂センサの検出能

炭酸ガス濃度、約100ppmから約1%の濃度範囲で検出値は実際の濃度と良く一致した直線関係が得られ、炭酸ガス濃度を精度良く計測できることがわかる⁹⁻¹²⁾。

5. 実装条件下での炭酸ガス検出能

この炭酸ガスセンサは主に排煙等への実装を目指しているのであるから、燃料によって多種多様な共存ガスが発生する環境下での計測が主となる。

①二酸化窒素

排煙ガス中に存在する代表的なガスは窒素酸化物であり、脱硝していない排煙中には数百

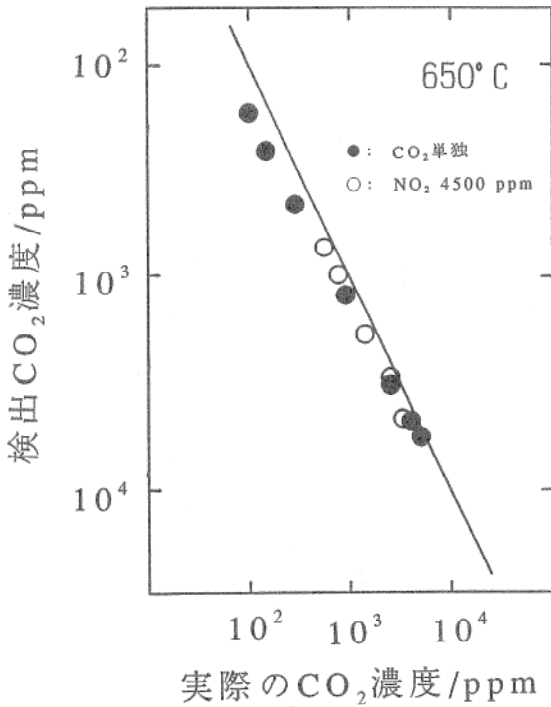


図4 NO₂共存下でのセンサ応答

ppmの二酸化窒素(NO₂)が含まれている。そこで、二酸化窒素を共存させて炭酸ガス検出能を調べた。その結果を図4に示す。NO₂が共存するかないかにはかわからず、同等の出力応答を示し、炭酸ガスとともにNO₂が約4500ppmと多量に共存しても全く炭酸ガス検出に悪影響を与えないことがわかる。

NO₂が共存する場合にはリチウム伝導体と組み合わせるLi₂CO₃がNO₂と反応することにより硝酸リチウムを生成し、炭酸ガス検出能に影響を与えることが予想される。しかし、硝酸リチウムの分解温度は約600℃であり、この温度は測定温度(650℃)よりも低いことから硝酸リチウムは生成せず、NO₂共存は炭酸ガス検出能に影響を全く与えない。

②二酸化硫黄

もう一つの代表的な排ガス中の共存ガスである二酸化硫黄(SO₂)を100ppm共存させた場合、二酸化硫黄ガスを流通させると同時に応答出力は徐々に低下し、また、この低下量は炭酸ガスの低濃度側ほど大きく、明らかに炭酸ガス検出能に悪影響を及ぼすことがわかる。

測定後、検出側の固体電解質に組み合わせた炭酸リチウム層表面に硫酸リチウムが生成して

おり、この硫酸リチウムの生成が妨害の原因であることがわかる。

二酸化硫黄の影響を詳しく調べるため、炭酸ガス濃度を1000ppmに固定し、SO₂濃度を変化させ出力応答変化を調べたところ、低濃度では変化が見られないが約20ppm以上から徐々に出力が低下し始めた(図5)。20ppm以上のSO₂ガス存在下での炭酸ガス計測には問題が残っているが脱硫後の排煙等SO₂の低い濃度中での炭酸ガス分析には十分使用可能である。

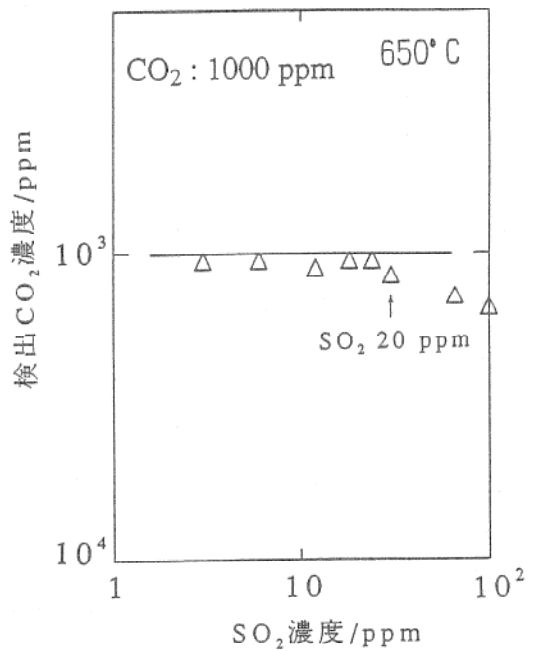


図5 SO₂共存下でのセンサ応答

③水蒸気

燃焼排ガス中にはこれらの窒素酸化物や硫黄酸化物とともにさらに水蒸気が多量に発生している。そこで、大量の水蒸気の影響を調べるために水蒸気を含んだ空気と炭酸ガスを高温で種々の割合で直接混合し、種々の濃度で水蒸気が存在しているときの炭酸ガス検出能を調べた。結果を図6に示す¹⁾。0~30.8vol% (絶対湿度で0~220g/m³)の範囲で、水蒸気濃度を種々に変えて測定したところ、1000ppm~1%の炭酸ガス濃度ではセンサから得られるCO₂の濃度はほぼ実際のCO₂濃度と一致するが、1000ppm以下の低い炭酸ガス濃度では水蒸気量が増えるほど検出CO₂濃度を表す電圧出力が低

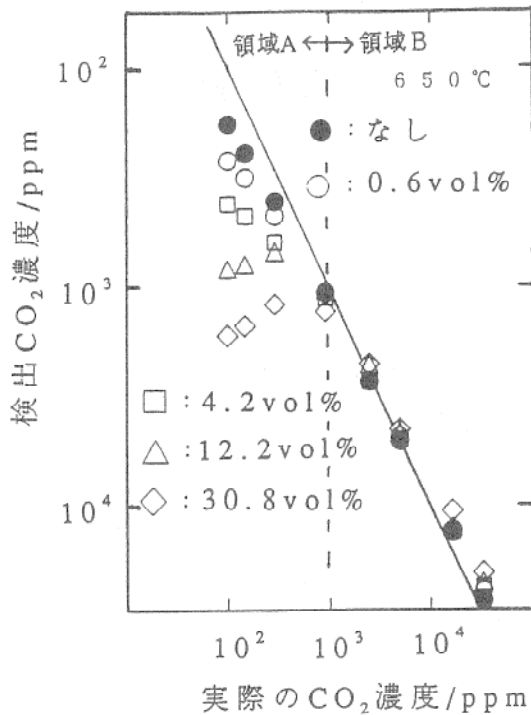


図6 様々な水蒸気共存下でのセンサ応答

下することがわかった。この原因には電極部分で電極物質が水蒸気と反応することが考えられる。つまり、炭酸リチウムと水蒸気との反応は検出素子表面に水酸化リチウム層を生成させる。この水酸化物の生成は炭酸リチウムの分解反応を妨げ、低濃度での炭酸ガス検出に大きく影響を与える。

ただし、たとえ一部水酸化物が生成しても炭酸リチウムが依然電極表面に残っている条件下では、電極反応は有効に働く。つまり、1000 ppm 以上での炭酸ガス検出に対しては水蒸気の共存は全く妨害を与えず、炭酸ガス計測も可能となるのである。ここで、特筆すべきことはひとたび大量の水蒸気によりその検出特性が抑制されても雰囲気中の炭酸ガスと水酸化物が反応することにより炭酸リチウムが再生され、再び検出能を回復できる点にある。

6. おわりに

固体電解質を用いた炭酸ガスセンサは迅速、かつ、連続にガス濃度を計測できることがわかった。しかも、出力は計算式にしたがって電圧として得られるため、精度が高いのに加えて電圧

出力に対して一意的に炭酸ガス濃度を求めることができる。リチウムイオンが動く固体電解質を用いたセンサにより炭酸ガスを検出できないか、検出に必要な炭酸リチウムが電極部分に存在するかないかにかかっている。したがって、炭酸リチウムを表面に存在させるよう意図的に工夫することにより選択性も自ずと向上させることができる。

参考文献

- 1) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 590 (1989).
- 2) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1023 (1990).
- 3) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *Chem. Lett.*, **1990**, 331..
- 4) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *Chem. Lett.*, **1990**, 1825.
- 5) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *Solid State Ionics*, **40/41**, 38 (1990).
- 6) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *Solid State Ionics*, **47**, 257 (1991).
- 7) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *Chem. Lett.*, **1991**, 1567.
- 8) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2200 (1992).
- 9) N. Imanaka, T. Kawasato, and G. Adachi, *Chem. Lett.*, **1990**, 497.
- 10) N. Imanaka, T. Kawasato, and G. Adachi, *Chem. Lett.*, **1991**, 13.
- 11) N. Imanaka, T. Kawasato, and G. Adachi, *Chem. Lett.*, **1991**, 1743.
- 12) N. Imanaka, T. Murata, T. Kawasato, and G. Adachi, *Chem. Lett.*, **1992**, 103.