

RoHS 規制有害物質のない環境対応形 新酸素ガスセンサの開発

Development of Environmental Protection New Type Oxygen Gas Sensor Free of Harmful Substance by RoHS Restriction

北 澤 直 久* 岩 波 良 治* 北 村 直 也*

Naohisa Kitazawa Yoshiharu Iwanami Naoya Kitamura

Abstract

A new electrochemical type oxygen gas sensor without any harmful substance for environmental protection has been developed to meet RoHS regulation. This sensor consists of Au cathode sputtered on tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer membrane, Zn anode, KOH-KCl electrolyte solution, and electric control circuit. The oxygen gas detection function is based on the principle, originally found by us, that the discharge current of O₂-Zn electrochemical cell is proportional to O₂ concentration of environmental atmosphere. The test sample showed a good linearity characteristic in the concentration range of 0 – 100%, and temperature compensation of output was ensured from -10 to 50 °C. The characteristic of 90% response time in changing oxygen gas concentration from atmosphere to 0% turned out to be around 18 seconds. Moreover, the good accuracy was remained even after 4.2 years of life test.

Key words: Oxygen gas sensor; RoHS restriction; Harmful substance; Zn anode

1 はじめに

ガルバニ電池式酸素ガスセンサは、外部電源が不要で、室温で動作し、取り扱いが簡便で、しかも安価という理由から、麻酔器、人工呼吸器などの医療機器における酸素濃度の検出や船倉、マンホールの酸欠状態

のモニターなど、広い分野で使用されている。当社では、1985年に独自の特殊酸性電解液を用い、大気中の二酸化炭素ガスの影響を全く受けず、従来のセンサより大幅に長寿命化したガルバニ電池式酸素センサを開発し¹⁾、長年にわたり製造・販売している。

当社のセンサを含め、現在世界中で使用されているガルバニ電池式酸素ガスセンサは安定な化学反応を用いるためにアノード材料に鉛を使用している。近年、世界的な環境意識の高まりから、EUで

* (株) ジーエス・ユアサ パワーサプライ
インダストリー事業本部 特機事業部 開発生産部

は WEEE (Waste electrical and electronic equipment : 廃電気電子機器) 指令や RoHS (Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment : 電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用規制) 指令が施行され、鉛やその他の環境に有害な物質を製品中に使用しない取り組みが強化されてきている。2006年7月より施行されている欧州 RoHS 指令では、医療機器やモニター、ガスのコントロールシステムに搭載されるガスセンサについては代替技術の確立が必要として、指令の対象外として位置づけているが、とくに日本国内では環境負荷を低減するために RoHS 指令に準じた環境対応形酸素センサが強く求められている。

そこで、当社では鉛をはじめ、RoHS 指令が定める6物質(水銀、カドミウム、鉛、6価クロム、ポリ臭化ビフェニル(PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE))を含まない環境対応形酸素センサの開発をおこなってきた(以降、鉛フリー酸素センサと称する)。本稿では現在、開発中の鉛フリー酸素センサについて、これまでに得られた結果について述べる。

2 鉛フリー酸素ガスセンサの開発

2.1 従来のガルバニ電池式酸素ガスセンサの原理

当社の酸素ガスセンサは Fig. 1 に示すように、カソードに金の酸素極を、アノードに鉛電極を、電解液に特殊酸性水溶液を用いる酸素-鉛電池から構成されている。カソードの金電極は、非多孔性のフッ素樹脂製薄膜の隔膜と一体に接合されていて、その電極上で、

この隔膜を通して、わずかに拡散してくる酸素が電気化学的に還元される。そのカソードとアノードの間には、温度補償用サーミスタおよび補正用抵抗が接続されており、酸素の還元によって生じた電流は、これらの抵抗で電圧に変換される。隔膜を通過してくる酸素の量は、隔膜に接触している雰囲気気体の酸素濃度(厳密には酸素分圧)に比例するので、カソードとアノードの間に流れる電流は、その濃度に比例することになる。したがって、酸素濃度は、抵抗端の電圧をセンサ出力として測定することができる。

この原理は電解液がアルカリ性あるいは酸性であっても同じであり、その反応式は、それぞれ、つぎのとおりである。

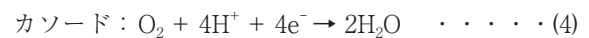
電解液にアルカリ性水溶液を用いた場合



アノード :



電解液に酸性水溶液を用いた場合



アノード :



(2)式あるいは(5)式の反応によって生成するPbO(酸化鉛)がアノード表面を被覆するとアノード電位が変化し、センサ出力が極端に小さくなるが、実際には、

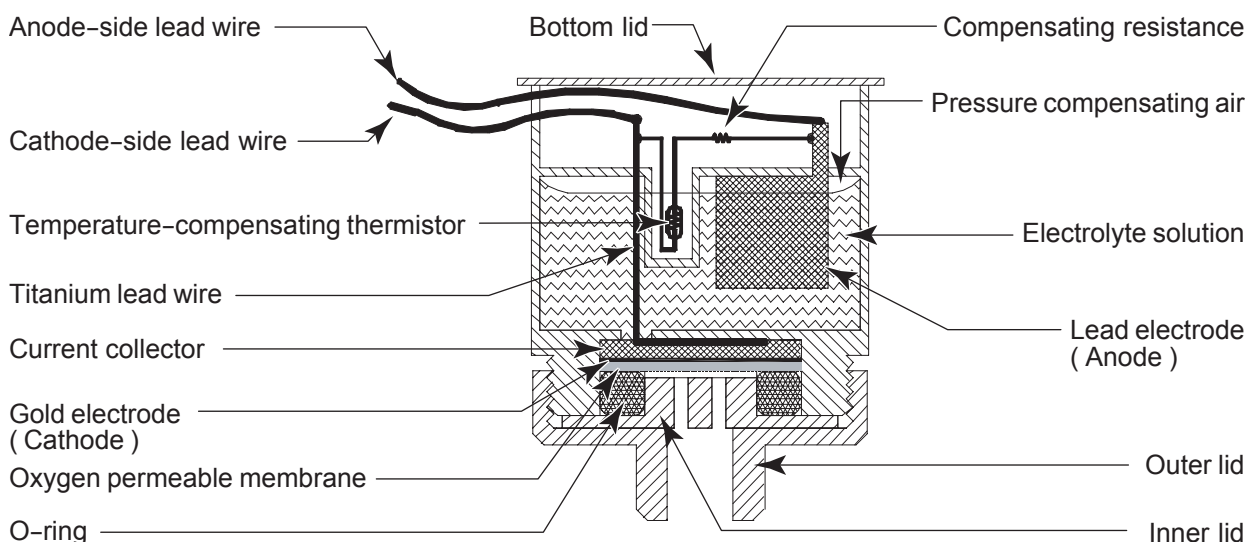


Fig.1 Schematic structure of conventional oxygen gas sensor.

PbOはアルカリあるいは酸に溶解し、アノード表面が絶えず更新されるので、直ちにそのようになることはない。ところが、電解液のPbOに対する溶解度が飽和に達するとPbOが析出してセンサ寿命がつかまる。いいかえると、電解液のPbOに対する溶解度が大きければ大きいほどセンサ寿命が長いことになる。当社のガルバニ電池式酸素ガスセンサに用いられている特殊酸性電解液は、従来から酸素センサの電解液に用いられてきた水酸化カリウム水溶液に比較してPbOに対する溶解度が約20倍あるので、センサ寿命もはるかに長くなっている。

2.2 鉛フリー酸素ガスセンサの開発

鉛フリー酸素センサの開発にあたり、下記項目について検討した。

2.2.1 隔膜の選定

カソード表面に位置し、電解液の漏出を防止すると同時に、酸素のカソードへの供給を制限する働きをする。本センサでは従来の酸素ガスセンサ（以降、KEセンサと称する）で実績があるFEP膜（4フツ化エチレン-6フツ化プロピレンコポリマー）を用いた。

2.2.2 カソードの選定

酸素還元活性な触媒電極としてAu、Pt、Agなどがあげられるが、隔膜同様、KEシリーズのセンサで実績があり、電解液や干渉ガスに対して反応性が低く、かつ、水素過電圧が比較的大きいことから金電極を使用した。

2.2.3 アノードの選定

鉛に代わるアノード材料として環境負荷が小さく、比較的安価な金属亜鉛を選定した。亜鉛をアノードとして使用すると、カソードとなる酸素極との電位差が大きくなるために、セル特性で酸素ガスの拡散律速領域が広く形成される利点がある。

2.2.4 電解液の選定

安定したセンサ特性を示すためには、電解液は各電極の放電生成物を円滑に拡散させる必要がある。また電解液として一定以上のイオン伝導性が必要となる。一般にセンサの電解液としては酸やアルカリが考えられるが、亜鉛を使用した場合、電解液に対する腐食速度が大きく、亜鉛上で局部腐食が加速される²³⁾。その結果、アノード上から水素が発生して液漏れをおこす問題があった。また、KEセンサで使用している特殊酸性電解液を使用した場合、アノード上から水素が発生するほか、その上に緻密な酢酸亜鉛が形成するため特性を大幅に劣化させる問題があった。したがって、亜鉛をセンサのアノードとして使用するためには、

その腐食電流を抑制するとともにアノード反応を円滑に進行させる必要がある。亜鉛の腐食を加速する因子としては、電解液中の溶存酸素やその他の酸化剤の存在、水素イオン濃度、水酸化物イオン濃度があげられる。そのうち、水素イオン濃度や水酸化物イオン濃度については、電解液を中性に保つことによって抑制することができる。そこで、本センサではKCl電解液を使用し、KOHを添加して、腐食がおこりにくくなるようpH調整をおこなった。ここで、電解液中のCl⁻イオンは、液中の溶存酸素量を低下させるので、亜鉛の腐食電流を抑えることができる。このようにして製作した鉛フリー酸素センサの概要図をFig. 2に示す。カソードにはAu電極、アノードにはZn電極および電解液には、KOH-KClの混合電解液⁴⁾を用いている。

3 センサの電気化学反応

センサの電気化学反応を解明するためにアノードの反応生成物を分析した。アノード生成物を収集し、水洗、濾過した後、60℃で12時間乾燥して採取した粉末のXRD解析をFig. 3に示す。図から、Simonkolleite ($ZnCl_2 \cdot [Zn(OH)_2]_4$)の生成が明確に検出されることがわかる。なお、ZnOのピークも検出されたが、反応生成物を採取した際の水洗・乾燥工程で析出したものとおもわれる。したがって、本センサの電気化学反応は、つぎのようになるものと考えられる⁵⁾。

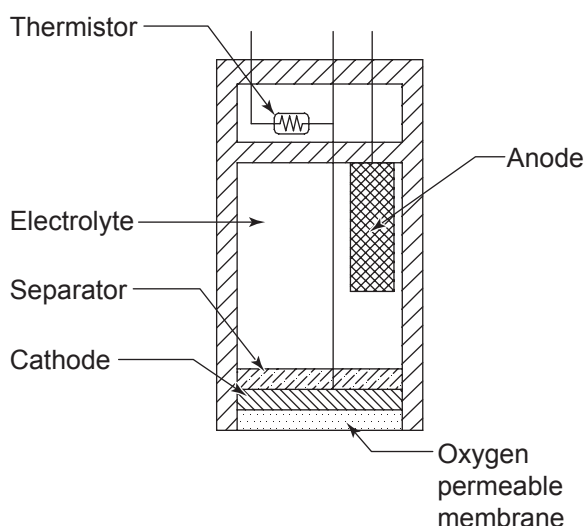
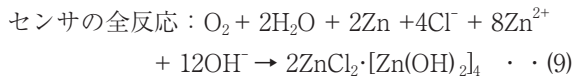
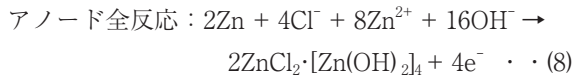
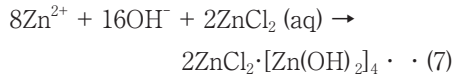
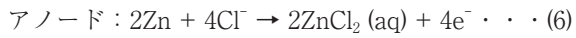
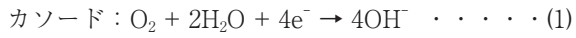


Fig. 2 Schematic diagram of new type Pb free oxygen sensor.



4 センサの IV 特性

製作した鉛フリー酸素ガスセンサの IV 特性を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。

図から、窒素 100%、大気、酸素 100% の各ガス雰

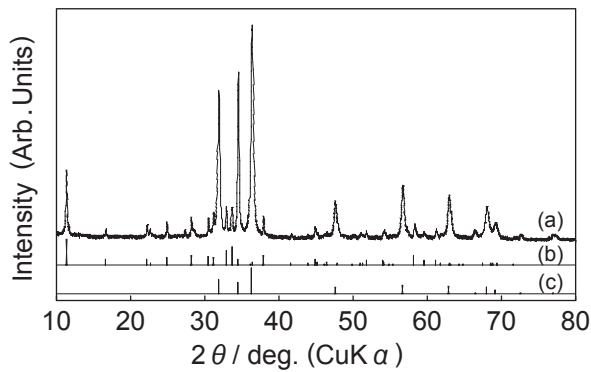


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of anode precipitate of new type Pb free oxygen gas sensor (a). The tick marks indicate allowed peaks of simonkolleite (b) and ZnO (c) by JCPDS cards.

囲気中、100 ~ 400 mV で酸素の拡散律速領域が形成されることがわかる。ここで、各ガス雰囲気中、100 mV 以下で電流が拡散律速のフラットな領域から外れて大きくなるのは、カソード上で酸素の消費反応の他、水素発生反応がおこるためであると考えられる。このことから、カソード電位をアノード電位に対して 100 ~ 400 mV の定電圧に制御することによって酸素消費による還元電流を分離でき、0 ~ 100% の酸素ガス濃度で酸素ガスセンサとして機能させることができるといえる。

5 センサの制御回路

本センサの制御回路の一例を Fig. 5 に示す。センサ

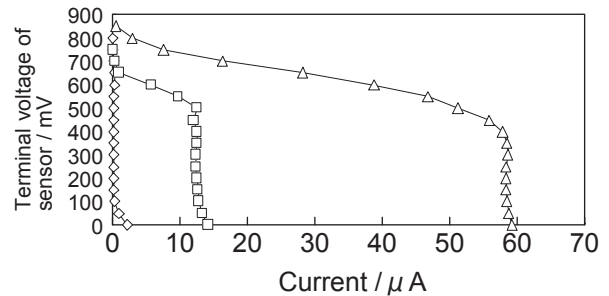


Fig. 4 V-I characteristics of new type Pb free oxygen gas sensor in nitrogen gas (◇), atmosphere (□), and oxygen gas (△).
 Cathode: Au; Anode: Zn
 Oxygen gas permeable membrane: FEP 25 μm
 Electrolyte: KOH-KCl solution

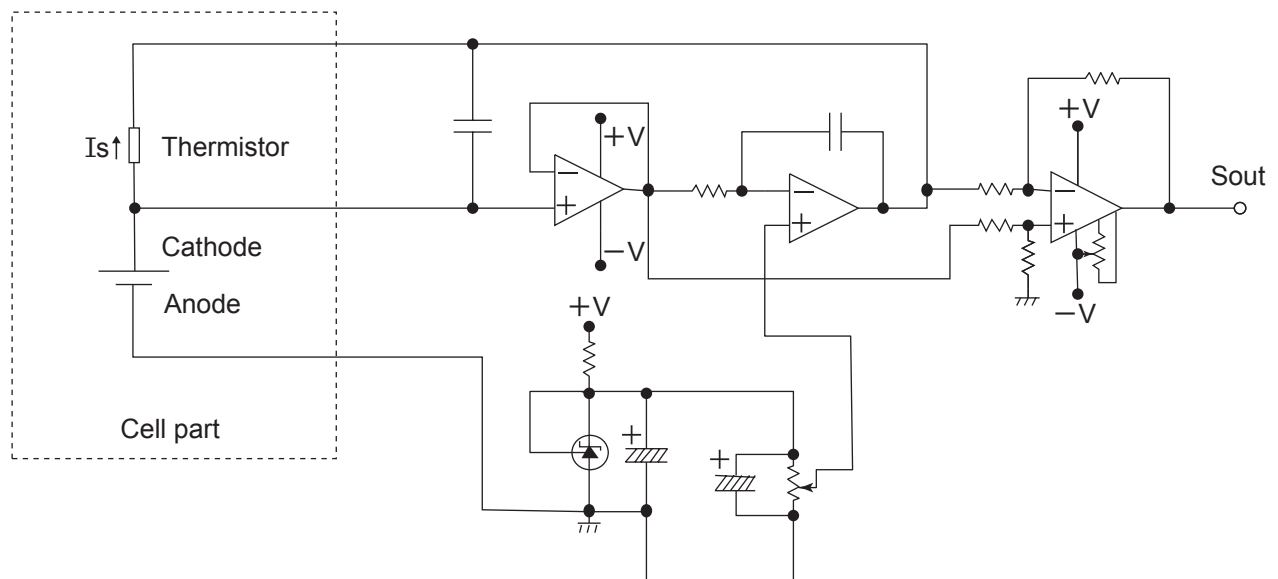


Fig. 5 Electric circuit of new type Pb free oxygen gas sensor.

のカソードとアノードの間の電位差を外部基準電圧を用いて 100 ~ 400 mV の一定電位に保ち、その際に、カソードとアノードの間に流れる電流を固定抵抗やサーミスタで電圧変換することによって、0 ~ 100% の全範囲で酸素ガス濃度に比例した電圧が得られる。なお、回路を低消費電力の IC などで構成すれば乾電池で長時間使用することも可能である。

6 センサ特性について

6.1 センサの酸素ガス濃度-出力特性

センサの代表的な酸素ガス濃度-出力特性を Fig. 6 に示す。図から、0 ~ 100% の全範囲の酸素ガス濃度領域で優れた直線性を示すことがわかる。

6.2 温度特性

センサの代表的な温度特性を Fig. 7 に示す。図から、センサ内部にサーミスタを用いることにより、-10 ~ +50 °C で温度補償されていることがわかる。

6.3 応答性

大気通気から 0% 酸素通気に切り替えた場合のセンサの応答を Fig. 8 に、大気通気から 100% 酸素通気に切り替えた場合のセンサの応答を Fig. 9 にそれぞれ示す。図から、大気-0% 酸素の 90% 応答速度は、およそ 18 秒であり、大気-100% 酸素の 90% 応答速度は、およそ 40 秒であることがわかる。このように応答速度に違いが生じる原因は、100% 酸素ガス中では大気中の約 5 倍の速度で電気化学反応が進行することから、アノード生成物の拡散速度が酸素の還元、亜鉛の酸化速度よりも遅く、酸素還元の電気化学反応速度が、アノード生成物の拡散速度により律速されているため

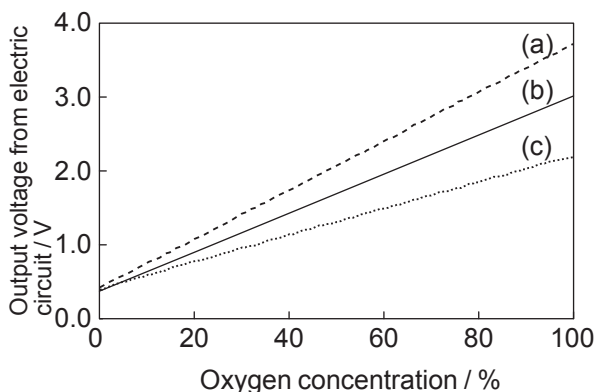


Fig. 6 Linearity characteristic of new type Pb free oxygen sensor under the condition of ambient atmospheric pressure at 24 °C.
(a) Maximum, (b) Average, (c) Minimum

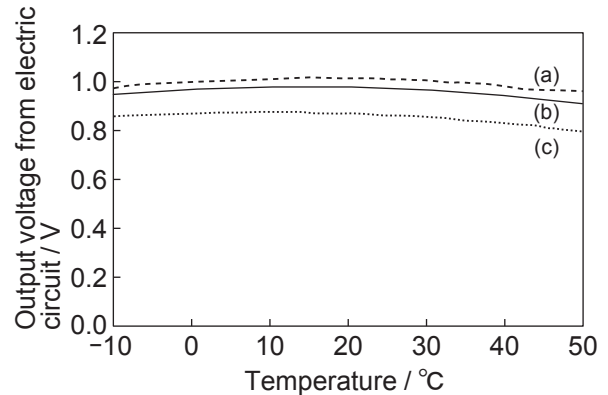


Fig. 7 Temperature-output characteristic of new type Pb free oxygen sensor under the condition of balanced temperature after 3 hours holding in atmosphere.
(a) Maximum, (b) Average, (c) Minimum

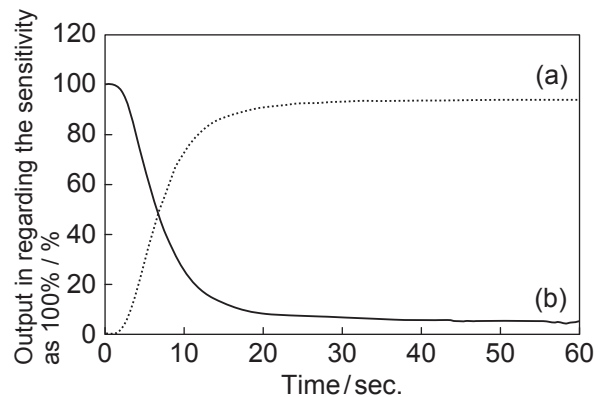


Fig. 8 Response characteristics of new type Pb free oxygen sensor in changing flow gas from nitrogen gas to atmosphere (a) and from atmosphere to nitrogen gas (b). The outputs after 30 minutes were calculated as the saturation value.

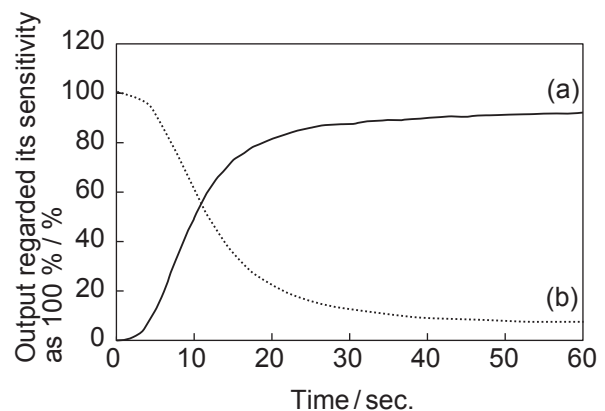


Fig. 9 Response characteristics of new type Pb free oxygen sensor in changing flow gas from atmosphere to oxygen gas (a) and from oxygen gas to atmosphere (b). The outputs after 30 minutes were calculated as the saturation value.

であると考えられる。

6.4 他ガス干渉性

センサの他ガス干渉性について Table 1 に示す。本センサの電解液は中性から弱アルカリ電解液を使用しているため、100% CO₂ には +1.2% O₂ 相当の干渉性があり、1.000% NO₂、0.995% NH₃ には +0.4% O₂ に相当する干渉性があったが、NO、CO、H₂、SO₂、H₂S については表中の各濃度において干渉性はなかった。

6.5 寿命

一般に、温度の上昇により隔膜中の酸素ガス透過速度が上昇するため、センサ電流が増大する。そのために、温度を上げることにより、センサの電気化学反応を加速させることができる。本センサでは 40 °C の大気中では、20 °C の大気中に対して 2 倍の電流が流れることが確認された。また、センサは大気中と比較して 100% 酸素中では、約 5 倍の電流が流れることから、40 °C の 100% 酸素中では、20 °C の大気中に対して約 10 倍の電流を流すことができる。センサを 40 °C 中で 100% 酸素を通気したときの加速寿命試験の結果を Fig. 10 に示す。試験の結果、センサ出力は試験の経過とともに、緩やかに出力減少する傾向があるが、大気中換算で約 1 年頃から試験中に 0.3% 程度の出力の乱れが生じるセンサがあった。しかしながら、試験中、大気に取り出して測定した直線性測定では 4.2 年頃まで酸素ガス濃度-出力の直線性があり、精度よく測定できることがわかった。

7 おわりに

鉛をはじめ、RoHS 指令が定める 6 物質（水銀、カドミウム、鉛、6 価クロム、ポリ臭化ビフェニル (PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDE)）を含まない環境対応形酸素ガスセンサの開発をおこない、実用化可能な性能を得た。

今後、電解液組成やアノード構造を最適化し、応答速度や寿命の特性改善をおこなうとともに、早期に、実用化をはかりたい。

文 献

- 1) 工藤寿士, 谷川郁夫, 藤田雄耕, 日本特許 第 1638063 号.
- 2) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria or Aqueous Solutions*, National Association of corrosion engineers, Houston, p. 406 (1974).

Table 1 Interference by other gases.

Gas components	Gas concentration	Interference (Note 1)
NO	0.996% (N ₂ balance)	None
NO ₂	1.000% (N ₂ balance)	+0.4%
CO	405 ppm (Air balance)	None
H ₂	400 ppm (Air balance)	None
SO ₂	0.996% (N ₂ balance)	None
H ₂ S	50.2 ppm (N ₂ balance)	None
NH ₃	0.995% (N ₂ balance)	+0.4%
CO ₂	100%	+1.2%
Toluene (Note 2)	Saturated vapor pressure in atmosphere	Deterioration of output and degradation of part or resin

Note 1 :

"Interference" is converted into oxygen gas concentration (%). For example, when "1.000%NO₂" gas coexists in atmosphere (oxygen 20.7%), the sensor output will be ca. 0.4% larger, and the measured oxygen concentration will be 20.7 + 0.4 = 21.1 (%).

Note 2 :

When the sensor is exposed in an organic solvent gas, such as toluene, for a certain time, the sensor jackets made of ABS resin degenerate and degrade, resulting in unstable sensor output. Condensation attached on the oxygen concentration detection part at the tip of the sensor will reduce the output and response speed. In addition to toluene, the following organic solvents have been verified to be harmful to the sensor : benzen, xylene, acetone, methyl ethyl ketone, methylene chloride, kerosene, gasoline, naphtha, and gas oil.

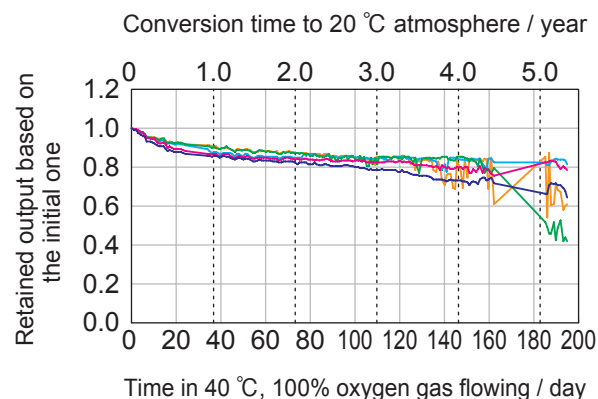


Fig. 10 Estimated life performance of new type Pb free oxygen sensor. The case of 20 °C atmosphere is accelerated to 10 times in comparison with in 40 °C, 100% oxygen gas.

Sample No: 1 —, 2 —, 3 —, 4 —, 5 —.

- 3) A. YA. Chatalov, *Doklad. Akad. Nauk S. S. S. R.* **86**, 775 (1952).
- 4) 北澤直久, 北村直也, 岩波良治, 日本特許 第 3924791 号.
- 5) T. Ohtsuka and M. Matsuda, *Corrosion*, **59**(5), 407 (2003).