



第7章 固体電解質による 小型・低消費電力の半導体ガス・センサ

CO₂ガス・センサの基礎と使い方

上村 裕美
Hiromi Uemura

ガス・センサとは？

ガス・センサは、単独商品として一般消費者の目に触れる機会は少ないものの、すでに生活環境の中で多く使用されており、代表的なものだけでもガス漏れ警報器、不完全燃焼警報器、空気清浄機、エアコン、換気扇、自動車と多岐にわたっています。ところが「ガ

ス・センサ」と一口にいても、表1に示すように種々の方式があり、検知対象ガスや応用分野に合わせて使用されています。

代表的なのは半導体式です。半導体式は、SnO₂を代表とする限られた材料で種々のガスを検知することが可能であるという特徴をもつ反面、選択性に難があるため、これを克服する方式として、近年は電気化学式センサがシェアを伸ばしつつあります。

本稿では写真1に示すCO₂ガス・センサの動作原理を説明し、使用例などを解説します。

固体電解質型ガス・センサとは？

電気化学式センサは、固体電解質型と電解液型に大きく分けることができます。このセンサは一般的に「イオン伝導可能な電解質を使ったセンサ」ということができ、「固体電解質型ガス・センサ」は、その電解質が固体で形成されたものを指します。

■ 自動車エンジンのO₂ガス・センサ

厳密には固体電解質型ガス・センサにもいくつかの方式がありますが、現在最も身近に使用されているも



〈写真1〉CO₂ガス・センサTGS4160とTGS4161
[フィガロ技研㈱]

〈表1〉ガス・センサの代表的な方式と特徴

方式	半導体式	接触燃焼式	電気化学式	
			固体電解質型	電解液型
材料	SnO ₂ 、WO ₃ ほか	Al ₂ O ₃ ＋触媒ほか	ZrO ₂ 、NASICONほか	H ₂ SO ₄ ほか
検知ガス種	可燃性、フロン、CO、アルコール、NOほか	可燃性	O ₂ 、CO ₂ ほか	O ₂ 、CO ₂ 、可燃性、アルコール、NO、H ₂ Sほか
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ●高温動作 ●長期安定性に優れる ●検知ガスの種類が豊富 ●安価 	<ul style="list-style-type: none"> ●高温動作 ●長期安定性に優れる ●安価 	<ul style="list-style-type: none"> ●高温動作 ●長期安定性に優れる ●選択性に優れる ●安価 	<ul style="list-style-type: none"> ●常温動作 ●比較的高価 ●選択性に優れる ●検知ガスの種類が豊富

注▶ NASICON：Natrium Super Ionic Conductor

Keywords

固体電解質、半導体ガス・センサ、O₂ガス・センサ、酸素センサ、炭酸ガス・センサ、ネルンストの式、TGS4160、TGS4161、ナトリウム・イオン伝導体、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、濃淡電池。

のとしては、自動車エンジン燃焼制御用のO₂(酸素)ガス・センサがあります。このO₂ガス・センサの代表的なものは、酸素イオン伝導体である酸化ジルコニウムの両端に白金電極を形成し、その一方に大気を、他方に燃焼排ガスをそれぞれ接触させた構造です。

酸素ガス分子の一部は白金電極上で酸素イオンとなり、その酸素イオンの量がガス中の酸素分圧に依存するために、センサは一種の濃淡電池を形成して電圧出力(起電力)を発生します。この起電力がネルンストの式にしたがって変化することにより、酸素濃度を測ることが可能となります。

CO₂ガス・センサ

前述したO₂ガス・センサは、検知ガスのイオン化したものが固体電解質の伝導イオンと同種である代表的な例です。CO₂ガス・センサをこれと同じように構成する場合、炭酸イオンを伝導する固体電解質を準備すれば容易にセンサを作ることが可能となります。

ところが実際には、工業的に安定して炭酸イオンを伝導する物質は存在しないため、検知ガスと反応する補助物質を通して伝導イオンを形成する方式が考案されました。この場合、固体電解質の伝導イオン種は限定されませんが、**写真1**のセンサが採用しているナトリウム・イオン伝導体を例に挙げて説明します。

● 検知メカニズム

図1にはCO₂ガス・センサの検知メカニズムを示しました。この図はCO₂ガスと反応する補助物質として炭酸ナトリウムを使った場合です。CO₂ガス(CO₂)は、直接イオン化して固体電解質に影響を及ぼすことができないため、炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)との反応

により生成するナトリウム・イオンを増減させています。

補助物質である炭酸ナトリウムは、ガス検知極側にだけ形成してあるため、**図中**に示した炭酸ナトリウムとCO₂ガスとの平衡反応はガス検知極上だけで起こります。また、大気中には一定以上(清浄大気で約350 ppm)のCO₂ガスが含まれるために、固体電解質中にはナトリウム・イオンの濃度分布が発生しています。センサは動作温度に加熱されることにより、一種の**濃淡電池を形成して起電力を発生**します。**図中**の式(1)に濃淡電池の反応を示しました。

CO₂ガス濃度が変化すると**図1**の平衡反応が左右に進行することにより、検知極側のナトリウム・イオンが増減することで起電力が変化します。その変化量は式(2)のネルンストの式にしたがって、CO₂ガス濃度分圧の対数に比例するため、起電力の変化量からCO₂ガス濃度を求めることが可能です。

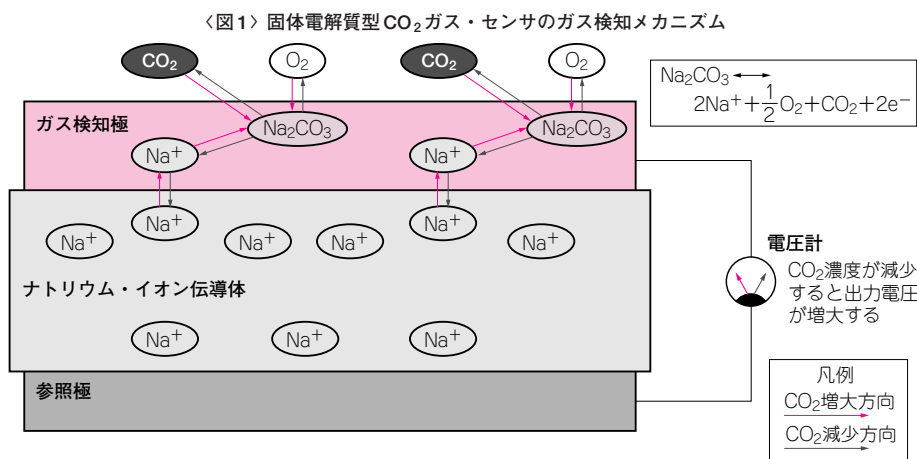
$$V_{EMF} = E - \left\{ \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 V_{EMF} ：起電力 [V]、 E ：定数 [V]、 R ：気体定数(8.314 [J/(mol・K)])、 T ：絶対動作温度 [K]、 F ：ファラデー定数(9.649 × 10⁴) [C/mol]、 P_{CO_2} ：CO₂ガス分圧

● 水に対して安定な炭酸リチウムを使う

ここまでは補助物質として炭酸ナトリウムを使って説明してきました。しかし、炭酸ナトリウムには潮解性があり、水に対する安定性に乏しいため、工業製品として安定に使用するには問題がありました。

そこで、炭酸塩の中でも耐水性に優れる炭酸リチウムを使用する構成が考案されました。その場合、原理



(a) 化学反応の流れ

Air, Au/ナトリウム・イオン伝導体/Au, Na₂CO₃, CO₂+Air …………… (1)
(Auは集電体として一般に使用されている)

(b) 濃淡電池の反応式