

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5241744号
(P5241744)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int.Cl.

G01N 27/409 (2006.01)

F I

G O I N 27/58

B

請求項の数 2 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-15443 (P2010-15443) (22) 出願日 平成22年1月27日 (2010.1.27) (65) 公開番号 特開2011-153908 (P2011-153908A) (43) 公開日 平成23年8月11日 (2011.8.11) 審査請求日 平成24年10月15日 (2012.10.15)</p>	<p>(73) 特許権者 000006633 京セラ株式会社 京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地 (72) 発明者 小林 善宏 鹿児島県霧島市国分山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内 審査官 大竹 秀紀</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素センサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

先端側が閉じた筒状の固体電解質の外面に外側電極が形成されるとともに内面に内側電極が形成された酸素センサ素子を具備し、前記外側電極に被検知ガスを接触させるとともに前記内側電極に基準ガスを接触させて前記外側電極と前記内側電極との間に起電力を生じさせるようにした酸素センサであって、前記固体電解質が1～4モル%のディスプロシアおよび3～7モル%のセリアを合計で7～11モル%含むディスプロシア-セリア安定化ジルコニアからなることを特徴とする酸素センサ。

【請求項2】

前記酸素センサ素子を保護し、被検知ガス導入口を除いて先端側が閉じた筒状のプロテクタと、該プロテクタの基端側に連結された金属製筒体とを含むケーシングの内部に、前記酸素センサ素子が、前記固体電解質の先端側が前記プロテクタ内に位置し、かつ前記外側電極に触れる空間と前記内側電極に触れる空間とが遮断されるようにして収容されており、前記外側電極に前記金属製筒体が電氣的に接続され、かつ前記内側電極に前記起電力を検出信号として前記ケーシングの外部に出力するためのリード線が電氣的に接続されていることを特徴とする請求項1に記載の酸素センサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば自動車の排気ガス中の酸素濃度を検出するのに好適に用いられる酸素

10

20

センサに関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、自動車等のエンジンにあっては、空気と燃料との混合気を燃焼室内で燃焼させて所望の出力を得るようにしているから、空燃比（混合気における空気質量を燃料質量で割った値）が小さくなると不完全燃焼を生じ、逆に空燃比が大きくなると出力が低下してしまう。このために、自動車には排気管等に酸素センサを取り付けて、排気ガス中の酸素濃度を検出し、これによって、空燃比をフィードバック制御している。

【0003】

ここで、図1および図2に示すように、酸素センサは、一端側が閉じた筒状の固体電解質11の外面に外側電極12が形成されるとともに内面に内側電極13が形成された酸素センサ素子1を具備し、外側電極12に被検知ガスを接触させるとともに内側電極13に基準ガスを接触させて外側電極12と内側電極13との間に起電力を生じさせるようにしたものである。

【0004】

具体的には、酸素センサ素子1を保護し、被検知ガス導入口211を除いて先端側が閉じた筒状のプロテクタ21と、このプロテクタ21の基端側に配置された金属製筒体22とを含むケーシング2の内部に、外側電極12に触れる空間と内側電極13に触れる空間とが遮断されるようにして酸素センサ素子1が収容されており、外側電極12が金属製筒体22と電気的に接続されてアースされ、かつ内側電極13が起電力を検出信号としてケーシング2の外部に出力するためのリード線3と電気的に接続された構成になっていて、酸素センサ素子1およびプロテクタ21を自動車用エンジンの排気管（図示せず）内に突出させるように、金属製筒体22が排気管に取り付けられる（例えば、特許文献1を参照。）。
10
20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平10-332627号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そして、特許文献1に記載の酸素センサにおいては、固体電解質として酸化ジルコニウムを用いることが記載されていて、一般には、ジルコニア（ ZrO_2 ）原料に安定化剤としてイットリア（ Y_2O_3 ）を適量添加して焼成することにより得られ、結晶相が主として正方晶相又は正方晶相と立方晶相の混合相から成る、高強度、高靱性のイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を用いることが知られている。
30

【0007】

ところが、イットリア安定化ジルコニアから成る部材を高温下、水蒸気雰囲気下または水との接触を伴って長期にわたって使用した場合には、水および熱が原因となって正方晶相の単斜晶相への変態を促進し、強度および靱性の劣化が顕著になって現れる。

【0008】

ここで、酸素センサを自動車用エンジンの排気管に取り付けると、高温下に配置され、また外部の雨水が排気管を通じてプロテクタ21の被検知ガス導入口211から侵入して酸素センサ素子1にまで達することがあるため、イットリア安定化ジルコニアの正方晶相が単斜晶相へと相変態を起こしやすくなり、この相変態時にジルコニアチューブが急激に膨張して割れが発生する可能性があり、これによって、検出信号の出力特性が変わるばかりでなく、検出信号の出力自体が不可能になるおそれがあるという課題があった。
40

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、長期使用による正方晶相から単斜晶相への変態が少なく、長期使用によって固体電解質が破壊するのを抑制された、長期信頼性に優れている酸素センサを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、先端側が閉じた筒状の固体電解質の外面に外側電極が形成されるとともに内面に内側電極が形成された酸素センサ素子を具備し、前記外側電極に被検知ガスを接触させるとともに前記内側電極に基準ガスを接触させて前記外側電極と前記内側電極との間に起電力を生じさせるようにした酸素センサであって、前記固体電解質が1～4モル%のディスプロシアおよび3～7モル%のセリアを合計で7～11モル%含むディスプロシア-セリア安定化ジルコニアからなることを特徴とするものである。

【0011】

また本発明は、上記の酸素センサにおいて、前記酸素センサ素子を保護し、被検知ガス導入口を除いて先端側が閉じた筒状のプロテクタと、該プロテクタの基端側に連結された金属製筒体とを含むケーシングの内部に、前記酸素センサ素子が、前記固体電解質の先端側が前記プロテクタ内に位置し、かつ前記外側電極に触れる空間と前記内側電極に触れる空間とが遮断されるようにして収容されており、前記外側電極に前記金属製筒体が電氣的に接続され、かつ前記内側電極に前記起電力を検出信号として前記ケーシングの外部に出力するためのリード線が電氣的に接続されていることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明の酸素センサによれば、酸素センサ素子を構成する固体電解質が1～4モル%のディスプロシアおよび3～7モル%のセリアを合計で7～11モル%含むディスプロシア-セリア安定化ジルコニアからなることで、長期使用による正方晶相から単斜晶相への変態が少なく、長期使用によって固体電解質が破壊するのを抑制された、長期信頼性に優れている酸素センサを実現することができる。

【0013】

また、上記の酸素センサとして、酸素センサ素子を保護し、被検知ガス導入口を除いて先端側が閉じた筒状のプロテクタと、このプロテクタの基端側に連結された金属製筒体とを含むケーシングの内部に、酸素センサ素子が、固体電解質の先端側がプロテクタ内に位置し、かつ外側電極に触れる空間と内側電極に触れる空間とが遮断されるようにして収容されており、外側電極に金属製筒体が電氣的に接続され、かつ内側電極に起電力を検出信号としてケーシングの外部に出力するためのリード線が電氣的に接続されていることで、自動車の排気ガス測定用の酸素センサとして好適な形態を実現でき、自動車用エンジンの排気管に取り付けて長期使用しても、長期使用による正方晶相から単斜晶相への変態が少なく、長期使用によって固体電解質が破壊するのを抑制された、長期信頼性に優れている酸素センサを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の酸素センサの実施の形態の一例を示す概略断面図である。

【図2】図1に示す酸素センサ素子の拡大断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の実施の形態の一例について図面に基づいて説明する。

【0016】

図1は本発明の酸素センサの実施の形態の一例を示す概略断面図であり、図2は図1に示す酸素センサ素子の拡大断面図である。

【0017】

図1および図2に示す酸素センサは、先端側が閉じた筒状の固体電解質11の外面に外側電極12が形成されるとともに内面に内側電極13が形成された酸素センサ素子1を具備し、外側電極12に被検知ガスを接触させるとともに内側電極13に基準ガスを接触させて外側電極12と内側電極13との間に起電力を生じさせるようにしたものである。

【0018】

酸素センサ素子1は、先端側が閉じた筒状に形成されていて、後述するように固体電解

10

20

30

40

50

質11の外面に触れる空間と内面に触れる空間とが遮断され、その外面に形成された外側電極12とその内面に形成された内側電極13との間に起電力を生じさせるように、ケーシング2の内部に收容される。

【0019】

外側電極12および内側電極13は、白金(Pt)、金(Au)、銀(Ag)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)等の貴金属で形成されたもので、例えば、外側電極12としてロジウム、内側電極13として金を用いたものが採用される。

【0020】

ケーシング2は、酸素センサ素子1を保護するためのプロテクタ21と、このプロテクタ21の基端側に連結された金属製筒体22とを含む構成になっている。具体的には、プロテクタ21の開口部と金属製筒体22の開口部とを合わせて内部空間が連結するように接続された構成になっている。

10

【0021】

プロテクタ21は、被検知ガス導入口211を除いて先端側が閉じた筒状に形成されたもので、その基端側が金属製筒体22の先端に固着されている。

【0022】

金属製筒体22の内壁は先端側が狭く基端側が広くなるように段差が形成され、酸素センサ素子1の外壁は基端側が外側に突出するように段差が形成されている。そして、酸素センサ素子1は、その基端側に接して配置された絶縁性筒体4により、必要によりシール部材を用いるなどして固定されていて、その先端側を金属製筒体22の先端から突出させ、プロテクタ21に位置するようにしてケーシング2に收容され、突出した部分がプロテクタ21で保護されている。

20

【0023】

このとき、酸素センサ素子1を構成する外側電極12に触れる空間と酸素センサ素子1を構成する内側電極13に触れる空間とは遮断されるように、酸素センサ素子1がケーシング2に收容されている。また、酸素センサ素子1の外側電極12に金属製筒体22が電氣的に接続された状態となっている。

【0024】

金属製筒体22の先端側外周にはおねじ部221が形成されていて、酸素センサ素子1およびプロテクタ21を自動車用エンジンの排気管(図示せず)内に突出させるようにして、おねじ部221が排気管に螺着されて、酸素センサが排気管に取り付けられる。このように、金属製筒体22は、排気管に螺着されるなどして、通常アースに接続される。これにより、酸素センサ素子1の外側電極12もアースされる。

30

【0025】

一方、酸素センサ素子1の内側電極13には、導電性筒体51および接続導体52を介してリード線3が電氣的に接続されている。

【0026】

リード線3は、複数の金属線からなる芯線と、例えばポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂により形成された絶縁性の被覆チューブとから構成され、金属製筒体22の基端側に設けられたシール部材6のリード線挿通孔(図示せず)を通過してケーシング2の外部に引き出され、エンジン制御用のコントロールユニット(図示せず)等に接続される。

40

【0027】

ここで、酸素センサ素子1の外側電極12に接触させる被検知ガスは自動車の排気ガスであり、内側電極13に接触させる基準ガスは大気である。そして、固体電解質11は、外側の排気ガスと内側の空気との間で酸素濃度に差が生じると、この酸素濃度差に基づき、外側電極12と内側電極13との間に起電力を発生させ、この起電力が検出信号としてリード線3を介してケーシング2の外部に出力されるようになっている。

【0028】

なお、酸素センサ素子1の固体電解質11を加熱して早期に活性化させるために、図1に示すように、酸素センサ素子1の内側にヒータ7を設けてもよい。ヒータ7は、セラミッ

50

クス材料により小径のロッド状に形成され、内部に発熱抵抗体が埋設されたもので、外部から給電されることにより発熱する。また、ヒータ7に給電するために、酸素センサ素子1の内側電極13と電氣的に接続されたリード線3と同様の構成のリード線31, 32が設けられ、金属製筒体22の基端側に設けられたシール部材6のリード線挿通孔(図示せず)を通過してケーシング2の外部に引き出され、エンジン制御用のコントロールユニット(図示せず)等に接続される。

【0029】

これにより、コントロールユニットでは、酸素センサから出力された酸素濃度の検出信号に基づいて燃料噴射量を補正演算し、空燃比を最適にフィードバック制御する。また、コントロールユニットは、例えばエンジンの始動時等により固体電解質11が低温である場合に、各リード線31, 32を介してヒータ7に給電を行ない、これにより固体電解質11を加熱して早期に活性化させる。

10

【0030】

そして、固体電解質11は、酸素イオン伝導性物質のディスプロシア-セリア安定化ジルコニアからなる焼結体であることが重要である。ジルコニアの安定化剤としてのセリアは酸素イオン伝導性が良い物質として兼ねてより認められているが、強度が弱く構造材料としては有効に使用できない問題点があったが、酸素イオン伝導性の良いディスプロシアを安定化剤としてセリアに加えて含有させることにより、酸素イオン伝導性が良く、しかも強度が強く、さらに、高温多湿環境においても劣化の抑制されたものとなっている。

【0031】

具体的には、固体電解質11を形成するディスプロシア-セリア安定化ジルコニアは、主としてジルコニア(ZrO_2)からなり、1~4モル%のディスプロシア(Dy_2O_3)および3~7モル%のセリア(CeO_2)を合計で7~11モル%含むディスプロシア-セリア安定化ジルコニアからなることが重要である。

20

【0032】

ここで、安定化剤の量を上記範囲としたのは、ディスプロシアが1モル%未満であれば、製造過程である焼成時に単斜晶相が50質量%以上生じてクラックが発生しやすくなり、逆に4モル%を超えた場合には強度(曲げ強度)が顕著に低下するためである。

【0033】

また、セリアが3モル%未満では、単斜晶相が50質量%以上生じて焼結時にクラックが発生し、逆に7モル%を超えた場合は強度(曲げ強度)が低下するためである。

30

【0034】

さらに、ディスプロシアとセリアの合計量が7モル%未満であると、高温条件下にて単斜晶量が50質量%以上に増加するためであり、特に好ましくはディスプロシアとセリアの合計含有量は7~11モル%の範囲であるのがよい。

【0035】

このように、本発明の酸素センサでは、酸素センサ素子を構成する固体電解質に、安定化剤としてディスプロシアおよびセリアの両方を上記の割合で含有することを特徴とし、これにより、酸素イオン伝導性が良く、しかも強度が強く、さらに高温多湿環境においても劣化を極めて小さくできる。

40

【0036】

なお、1~4モル%のディスプロシアおよび3~7モル%のセリアを合計で7~11モル%含むことを条件に、これら以外の成分として、例えばディスプロシアおよびセリアからなる安定化剤100質量%のうち30質量%までを、他の安定化剤である希土類元素酸化物、例えばカルシア(CaO)、マグネシア(MgO)等で置換してもよい。さらに、原料中の不純物や製造工程中に混入する成分として、アルミナ(Al_2O_3)、シリカ(SiO_2)、酸化鉄(Fe_2O_3)、チタニア(TiO_2)等を合計で焼結体全体の3質量%まで含んでもよい。また、ジルコニア原料中には分離が困難なハフニア(HfO_2)を含有してもよい。

【0037】

50

このようなディスプロシア - セリア安定化ジルコニアは、結晶相が主として正方晶相または正方晶相と立方晶相の混合相からなり、強度および靱性の点から好ましくは正方晶相が80質量%以上存在するものである。また、このようなディスプロシア - セリア安定化ジルコニアは、長期使用によっても単斜晶相の比率が50質量%を超えないようなものである。

【0038】

固体電解質11を形成するディスプロシア - セリア安定化ジルコニアの平均結晶粒径は、単斜晶相の析出が抑えられ、高強度の焼結体とすることができる点から、 $1.0\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、特に $0.4\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。

【0039】

以上述べたような固体電解質11は、上記組成となるように各種成分の粉体を混合してなる原料粉末を用意してもよいが、好ましくは予め所定量のディスプロシア - セリアを含むジルコニアの共沈により得られた原料粉末を用意する。そして、この原料粉末をプレス成形、押出成形、射出成形等の手段によって所定形状に成形した後、 $1300\sim 1500$ で焼成すればよい。また、固体電解質11の外面及び内面への電極形成方法は、電極を形成する金属成分をそれぞれの面に塗布した後、焼成すればよい。

【0040】

なお、上述の実施形態では、酸素センサとして、ヒータ7を設けた構成としたが、本発明はこれに限らず、ヒータ7を省略したものであってもよい。

【実施例】

【0041】

酸素センサ素子として用いられる固体電解質は、そのものでは曲げ強さを測定することが困難なために、曲げ強さ試験用として、JIS - R - 1601に規定されている幅4mm、厚さ3mm、長さ36mmの長辺形断面の角柱の試験片を用いた。

【0042】

試験サンプルは、表1に示す割合で安定化剤（ディスプロシアおよびセリア）を含み、残部がジルコニアであるディスプロシア - セリア安定化ジルコニアの試験サンプルと、比較例としてイットリアを5モル%含むイットリア安定化ジルコニアからなる試験サンプルを用意した。

【0043】

そして、曲げ強さ（Pa）と単斜晶相の量比（質量%）を測定した後、熱劣化試験を行い、試験前後の曲げ強さの変化および単斜晶相の量比を測定した。熱劣化試験は、熱水処理試験（このような試験は一般にPressure Cooker Testと呼ばれており、以下、これをPCTと略す）として、温度 121 、2気圧の沸騰状態下の熱水中に固体電解質を100時間放置するというものである。

【0044】

曲げ強度は、JIS - R - 1601の3点曲げ試験法から求め、10個の平均値とした。

【0045】

また、単斜晶相の量は、R.C.Carvie and P.S.NicholsonのJ.Am.Ceram.Soc.Vol.55, No.6, p.303-305(1972)に記載されたX線回折法に基づき、数1により単斜晶相の量比（質量%）を求めた。

【0046】

10

20

30

40

【数1】

$$\text{単斜晶相の量比} = \frac{\text{Im}(111) + \overline{\text{Im}(111)}}{\text{Im}(111) + \overline{\text{Im}(111)} + \text{Ic}(111) + \text{It}(111)} \times 100$$

ただし、単斜晶相の回折ピーク強度を $\text{Im}(111)$ 、 $\overline{\text{Im}(111)}$

立方晶相の回折ピーク強度を $\text{Ic}(111)$

正方晶相の回折ピーク強度を $\text{It}(111)$

10

【0047】

その結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

試料 No.	安定化剤含有量				PCT前		PCT後	
	ディスプロシア (モル%)	セリア (モル%)	イットリア (モル%)	合計量 (モル%)	曲げ強度 ($\times 10^8$ Pa)	単斜晶相 の量比 (質量%)	曲げ強度 ($\times 10^8$ Pa)	単斜晶相 の量比 (質量%)
*1	2	2	0	4	9.120	7	3.432	77
*2	2	3	0	5	6.767	3	3.040	58
3	1	6	0	7	9.022	15	8.238	23
4	2	5	0	7	7.551	1	6.865	39
5	4	3	0	7	5.590	1	4.707	36
6	1	7	0	8	8.041	11	7.943	23
7	2	6	0	8	7.159	0	6.669	6
8	3	5	0	8	5.688	0	4.805	32
9	2	7	0	9	6.276	0	5.884	4
10	3	6	0	9	5.394	0	5.001	10
11	4	5	0	9	4.805	0	4.315	20
12	3	7	0	10	5.001	0	4.609	8
13	4	6	0	10	4.315	0	4.021	16
*14	5	5	0	10	3.923	0	3.923	8
15	4	7	0	11	4.315	0	4.021	11
*16	5	6	0	11	3.727	0	3.530	4
*17	5	7	0	12	3.530	0	3.236	0
*18	0	0	5	5	9.481	0	1.429	81

*印は本発明範囲外の試料を示している。

【0049】

表1によれば、本発明の範囲内の酸素センサ素子として用いられる試料No. 3~13、15はPCT前で大きな曲げ強度を示しており、PCT後であっても単斜晶相の量比が50質量%以下に抑えられるとともに曲げ強度 3.9228×10^8 Pa以上の高強度の値が得られていることがわかる。とりわけ、試料No. 3, 6, 7, 9においてはPCT後であっても単斜晶相の量比が23質量%以下であるとともに 5.88×10^8 Pa以上の曲げ強度が得られている。

40

【0050】

これに対して、本発明範囲外の試料No. 12, 14, 16, 17は、PCT後の単斜晶相が50質量%を超えてクラックが発生するか、あるいは 4.020×10^8 Pa未満の曲げ強度しか得られなかった。

【0051】

また、比較例としての試料No. 18(5モル%のイットリアを含有したイットリア安定化ジルコニア)では、PCT前の曲げ強度が大きく、しかも単斜晶相の量比が小さかったが、PCT後では曲げ強度の劣化が激しく、しかも単斜晶相の量比が格段に大きくなっていった。

【0052】

50

以上の結果より、本発明の酸素センサ（酸素センサ素子）として用いられる固体電解質は、1～4モル%のディスプロシアおよび3～7モル%のセリアを合計で7～11モル%含むディスプロシア-セリア安定化ジルコニアを採用したことにより、曲げ強度が強く、さらに高温多湿環境においても劣化が抑制されることがわかる。

【符号の説明】

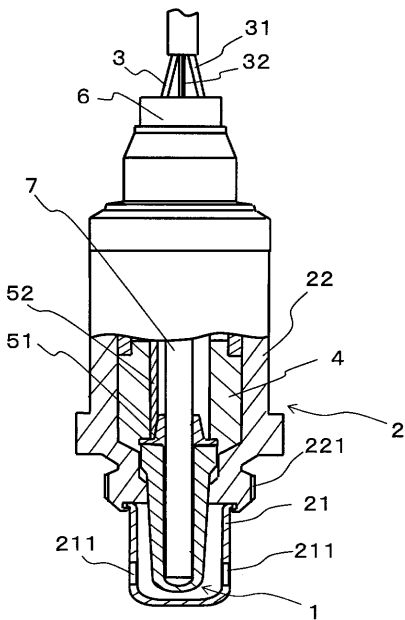
【0053】

- 1：酸素センサ素子
- 11：固体電解質
- 12：外側電極
- 13：内側電極
- 2：ケーシング
- 21：プロテクタ
- 211：被検知ガス導入口
- 22：金属製筒体
- 221：おねじ部
- 3、31、32：リード線
- 4：絶縁性筒体
- 51：導電性筒体
- 52：接続導体
- 6：シール部材
- 7：ヒータ

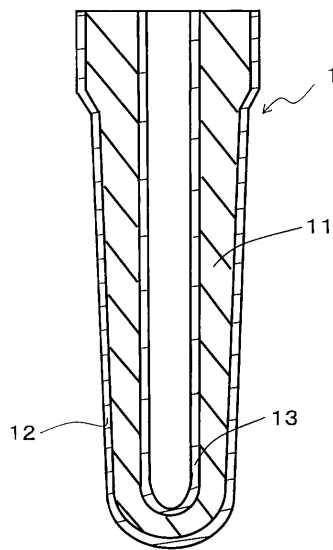
10

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-024670(JP,A)
特開2007-042615(JP,A)
特開2007-055862(JP,A)
特開2006-337384(JP,A)
特表2004-507862(JP,A)
特開2001-013101(JP,A)
特開昭63-144167(JP,A)
特表平08-503193(JP,A)
特開平07-128276(JP,A)
特開平05-188034(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/409
G01N 27/41
G01N 27/419
C04B 35/00