



(12)

Patentschrift

- (21) Deutsches Aktenzeichen: 11 2018 005 236.2
(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/JP2018/038082
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2019/087736
(86) PCT-Anmeldetag: 12.10.2018
(87) PCT-Veröffentlichungstag: 09.05.2019
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: 18.06.2020
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 07.11.2024

(51) Int Cl.: **C04B 35/486 (2006.01)**
H01B 1/06 (2006.01)
H01B 1/08 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität: 2017-213346	03.11.2017	JP
(73) Patentinhaber: DENSO CORPORATION, Kariya-city, Aichi-pref., JP		
(74) Vertreter: KUHNEN & WACKER Patent- und Rechtsanwaltsbüro PartG mbB, 85354 Freising, DE		

(72) Erfinder:
Suzuki, Satoshi, Kariya-city, Aichi-pref., JP;
Yoshida, Mitsuhiro, Kariya-city, Aichi-pref., JP;
Noguchi, Makoto, Kariya-city, Aichi-pref., JP

(56) Ermittelter Stand der Technik:

WO 2012/ 105 579 A1
JP 2009- 104 990 A

(54) Bezeichnung: Festelektrolyt, dessen Herstellungsverfahren und Gassensor

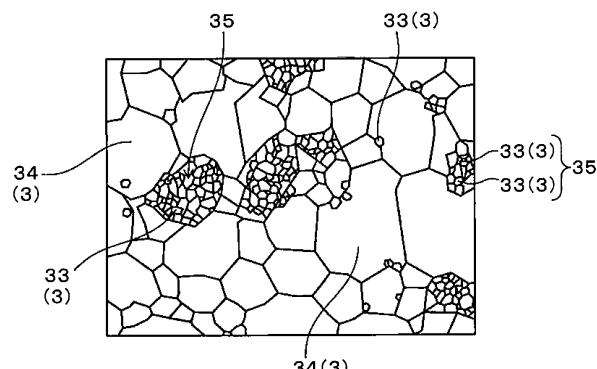
(57) Hauptanspruch: Festelektrolyt (1), aufweisend:
teilweise stabilisiertes Zirconiumdioxid (2), in welchem ein
Stabilisator eine Feststofflösung in Zirconiumdioxid ausbil-
det, wobei:

das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid als Kristallparti-
kel (3), die das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid kon-
figurieren, folgendes aufweist: Stabilisator-Niedrigkonzentra-
tionsphasen-Partikel (33), dessen Konzentration des Stabilisa-
tors an einem Partikelmittelpunkt (O) weniger als
4,7 mol% beträgt, und Stabilisator-Hochkonzentra-
tionsphasen-Partikel (34), deren Konzentration des Stabilisa-
tors an dem Partikelmittelpunkt (O) größer als 4,7 mol%
ist, und einen benachbarten Partikelabschnitt (35) auf-
weist, bei welchem zwei oder mehr Partikel der Stabilisa-
tor-Niedrigkonzentra-
tionsphasen-Partikel, deren durch-
schnittliche Partikelgröße größer gleich 0,1 µm ist,
benachbart angeordnet sind;

ein Häufigkeitsanteil der Stabilisator-Hochkonzentra-
tionsphasen-Partikel auf einem Querschnitt des Festelektrolyts
in Hinblick auf ein Flächenverhältnis relativ zu allen Kris-
tallpartikeln größer gleich 70 % ist; und

die Flächen der benachbarten Partikelabschnitte (35) Flä-
chen von Kreisen sind, die Radien aufweisen, welche die
Hälfte der Länge der jeweiligen Partikelgrößen betragen,
und das Vorhandensein der benachbarten Partikelab-

schnitte (35) durch eine SEM/EDX-Analyse bestätigt wer-
den kann.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Festelektrolyt, der aus teilweise stabilisiertem Zirconiumdioxid hergestellt ist, dessen Herstellungsverfahren, sowie einen Gassensor, der den Festelektrolyt beinhaltet.

Stand der Technik

[0002] Ein Gassensorelement wird in einem Abgassystem einer Maschine mit interner Verbrennung und dergleichen zu dem Zweck verwendet, eine Sauerstoffkonzentration, ein Luft-Kraftstoff- Verhältnis und dergleichen im Abgas zu erfassen. In einem derartigen Gassensorelement wird ein Oxidionen leitender Festelektrolyt wie beispielsweise Zirconiumdioxid verwendet.

[0003] PTL 1 offenbart zum Beispiel ein Keramiklaminat, das eine Festelektrolytschicht beinhaltet. Ein solches Keramiklaminat wird in Gassensoren und dergleichen verwendet. Die Festelektrolytschicht wird zum Beispiel in einem Zustand verwendet, in welchem die Festelektrolytschicht mit einem Bauteil aus unähnlichem Material in Kontakt steht, das aus Aluminiumoxid oder dergleichen hergestellt ist. Die Festelektrolytschicht wird zum Beispiel in einem Zustand verwendet, in welchem die Festelektrolytschicht mit einem Bauteil aus unähnlichem Material einer Keramik-Heizvorrichtung in Kontakt steht, die Aluminiumoxid beinhaltet. Zusätzlich wird der Festelektrolyt in einem Gassensor vom Bechertyp, der einen mit einem Boden versehenen zylindrischen Festelektrolyt aufweist, in einem Zustand, in welchem der Festelektrolyt mit einem Bauteil aus unähnlichem Material einer Schutzschicht in Kontakt steht, die eine Oberfläche des Festelektrolyts abdeckt und aus Spinell oder dergleichen hergestellt ist, oder einem Zustand, in welchem der Festelektrolyt mit einer Elektrode von ungefähr 1 µm durch eine Schutzschicht abgedeckt ist, verwendet. Die Schutzschicht ist zum Beispiel durch Plasmasprühen ausgebildet.

[0004] Ferner offenbaren die PTL 2 und PTL 3 Feststoffelektrolytmaterialien aus dem Stand der Technik.

Patentliteratur

PTL 1: JP 2000-202406 A

PTL 2: WO 2012/105579 A1

PTL 3: JP 2009-104990 A

Kurzfassung der Erfindung

[0005] Allerdings kann zwischen dem Festelektrolyt, der aus dem teilweise stabilisierten Zirconiumdioxid hergestellt ist, und dem Bauteil aus unähnlichem Material eine Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung auftreten. Daher kann in einen Kühl-/ Heizzyklus zwischen dem Festelektrolyt und dem Bauteil aus unähnlichem Material eine Beschädigung auftreten, die der Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung zugeschrieben wird. In einem Gassensor führt die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung zum Beispiel zu einem Auftreten eines Ablösens und einer Rissbildung zwischen dem Festelektrolyt und der Keramik-Heizvorrichtung, der Schutzschicht und dergleichen.

[0006] Seit einigen Jahren ist bei eingebauten bzw. fahrzeuginternen Gassensoren aufgrund von Veränderungen hinsichtlich von Montagepositionen und dergleichen zum Beispiel eine Verlässlichkeit in Umgebungen mit noch höheren Temperaturen erforderlich, da erforderlich ist, dass Fahrzeuge strenge Kraftstoffeffizienz- und Emissionsregulierungen befolgen. Dagegen kommt infolge der Beliebtheit von Hybridwagen, Wagen mit Start-Stopp-Automatik und dergleichen ein häufiges Stoppen/ Starten von Maschinen häufiger vor. Zusätzlich werden Heizvorrichtungen während eines Stopps aus der Sicht, einen Leistungsverbrauch zu reduzieren, häufig ausgeschaltet. Daher ist bezüglich einer Erhöhung hinsichtlich einer Last während des Kühl-/ Heizzyklus eine hohe Verlässlichkeit erforderlich.

[0007] Hierbei ist während des Kühl-/ Heizzyklus bei dem Festelektrolyt, der in Gassensoren und dergleichen verwendet wird, zudem weitere Stabilität erforderlich. Das heißt, es ist zum Beispiel Stabilität in einem höheren Temperaturbereich erforderlich, der 1.000 °C überschreitet. In einem herkömmlichen Festelektrolyt ist die Stabilität verbesserungsfähig.

[0008] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Festelektrolyt, dessen Herstellungsverfahren, und einen Gassensor vorzusehen, der den Festelektrolyt verwendet, bei welchem der Festelektrolyt dazu in der Lage ist, eine Beschädigung zu verhindern, die zum Beispiel durch eine Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit einem Bauteil aus unähnlichem Material, wie beispielsweise Aluminiumoxid oder Spinell, verursacht wird.

[0009] Ein Aspekt bzw. Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht einen Festelektrolyt vor, der teilweise stabilisiertes Zirconiumdioxid beinhaltet, in welchem ein Stabilisator eine Feststofflösung in Zirconiumdioxid ausbildet. Das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid enthält Stabilisator-Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel, deren Konzentration des Stabilisators an einem Partikelmittelpunkt kleiner 4,7 mol% ist, und Stabilisator-Hochkonzentrationsphasen-Partikel, deren Konzentration des Stabilisators an dem Partikelmittelpunkt größer gleich 4,7 mol% ist, als die Kristallpartikel, die das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid konfigurieren. Das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid beinhaltet einen benachbarten Partikelabschnitt, bei welchem zwei oder mehr Partikel der Stabilisator-Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel, deren durchschnittliche Partikelgröße größer gleich 0,1 µm ist, benachbart angeordnet sind. Ein Häufigkeitsanteil der Stabilisator-Hochkonzentrationsphasen-Partikel auf einem Querschnitt des Festelektrolyts ist in Hinblick auf ein Flächenverhältnis relativ zu allen Kristallpartikeln größer gleich 70 %. Die Flächen der benachbarten Partikelabschnitte sind Flächen von Kreisen, die Radien aufweisen, welche die Hälfte der Länge der jeweiligen Partikelgrößen betragen. Das Vorhandensein der benachbarten Partikelabschnitte kann durch eine SEM/EDX-Analyse bestätigt werden.

[0010] Ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung sieht einen Gassensor vor, der den vorstehend beschriebenen Festelektrolyt beinhaltet.

[0011] Noch ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung sieht ein Herstellungsverfahren eines Festelektrolyts vor, bei welchem das Herstellungsverfahren folgendes beinhaltet: einen Mischschritt, bei dem ein Gemisch erhalten wird, indem folgendes vermischt wird: ein erstes Rohmaterialpulver, das aus Zirconiumdioxidpartikeln hergestellt ist, ein zweites Rohmaterialpulver, das aus aggregierten Partikeln hergestellt ist, bei welchen eine Mehrzahl von Zirconiumdioxidpartikeln aggregiert sind, und ein Stabilisator-Rohmaterialpulver; einen Formungsschritt, bei dem durch Ausformen des Gemisches ein ausgeformter Körper erhalten wird; und einen Sinterschritt, bei dem ein Festelektrolyt erhalten wird, der aus teilweise stabilisiertem Zirconiumdioxid hergestellt ist, indem der ausgeformte Körper gesintert wird. Der Mischschritt weist einen ersten Mischschritt (S11), bei dem das erste Rohmaterialpulver und das Stabilisator-Rohmaterialpulver vermischt werden, und einen zweiten Mischschritt (S12), bei dem nach dem ersten Mischschritt ferner das zweite Rohmaterialpulver vermischt wird, auf. Die d₅₀ Partikelgröße des ersten Rohmaterialpulvers (221) liegen innerhalb eines Bereichs von 0,2 bis 0,5 µm, und die d₅₀ Partikelgröße des zweiten Rohmaterialpulvers (222) liegen innerhalb eines Bereichs von 1 bis 5 µm.

[0012] Zum Beispiel bei dem Festelektrolyt, der wie vorstehend beschrieben konfiguriert ist, nähert sich der Koeffizient einer Wärmeausdehnung an den eines Bauteils aus unähnlichem Material wie beispielsweise Aluminiumoxid oder Spinell an. Daher kann eine Beschädigung verhindert werden, die der Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung zwischen dem Festelektrolyt und dem Bauteil aus unähnlichem Material zugeschrieben wird. Zum Beispiel bei dem Festelektrolyt kann eine Wärmebelastung mit dem Bauteil aus unähnlichem Material selbst während eines Kühl-/ Heizzyklus reduziert werden, in welchem der Festelektrolyt zu einer Region mit hoher Temperatur, die 1.000 °C überschreitet, freigelegt ist. Folglich kann verhindert werden, dass in einem Kontaktierungsabschnitt ein Ablösen und eine Rissbildung auftreten, wenn der Festelektrolyt zum Beispiel derart verwendet wird, dass dieser mit dem Bauteil aus unähnlichem Material in Kontakt steht.

[0013] Zum Beispiel erfährt der benachbarte Partikelabschnitt bei dem Festelektrolyt, der den benachbarten Partikelabschnitt aufweist, in der Peripherie während einer Herstellung durch Sintern und dergleichen nicht in einfacher Weise eine Druckbelastung von den Hochkonzentrationsphasen-Partikeln und dergleichen. Es wird davon ausgegangen, dass ein Grund dafür ist, dass eine Druckbelastung an Partikelgrenzen der zwei oder mehr Partikel der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel reduziert wird, die den benachbarten Partikelabschnitt konfigurieren. Im Ergebnis wird bei dem benachbarten Partikelabschnitt während einer Herstellung in einfacher Weise eine thermisch stabile Phase ausgebildet. Das heißt, es wird davon ausgegangen, dass eine instabile Phase reduziert wird. Im Ergebnis wird davon ausgegangen, dass sich der Koeffizient einer Wärmeausdehnung an den des Bauteils aus unähnlichem Material annähert, wie vorstehend beschrieben wird.

[0014] Der vorstehend beschriebene Gassensor beinhaltet zum Beispiel den Festelektrolyt, dessen Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit einem Bauteil aus unähnlichem Material, wie beispielsweise Aluminiumoxid oder Spinell, klein ist, wie vorstehend beschrieben wird. Daher tritt bei dem Gassensor nicht in einfacher Weise eine interne Beschädigung auf. Der Gassensor weist eine hohe Verlässlichkeit vor, die selbst einer Umgebung mit hoher Temperatur, die 1.000 °C überschreitet, standhalten kann.

[0015] Der vorstehend beschriebene Festelektrolyt wird erhalten, indem der Mischschritt, der Formungsschritt und der Sinterschritt durchgeführt werden. Bei dem Mischschritt werden das erste Rohmaterialpulver, das zweite Rohmaterialpulver und das Stabilisator-Rohmaterialpulver vermischt. Das zweite Rohmaterialpulver ist aus aggregierten Partikeln aus Zirconiumdioxidpartikeln hergestellt. Derartige aggregierte Partikel reagieren bei dem Sinterschritt nicht in einfacher Weise mit dem Stabilisator-Rohmaterialpulver. Der Stabilisator bildet nicht in einfacher Weise eine Feststofflösung in den Zirconiumdioxidpartikeln aus, welche die aggregierten Partikel konfigurieren. Im Ergebnis werden die vorstehend beschriebenen Stabilisator-Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel produziert. Zusätzlich wird der benachbarte Partikelabschnitt ausgebildet, bei welchem zwei oder mehr Partikel der Stabilisator-Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel benachbart angeordnet sind. Auf diese Weise kann der Festelektrolyt der vorstehend beschriebenen Konfiguration erhalten werden.

[0016] Bei dem Sinterschritt wird auf die Zirconiumdioxidpartikel für gewöhnlich eine Druckbelastung angewendet. Allerdings liegt bei den aggregierten Partikeln eine Oberfläche vor, welche nicht die Druckbelastung erfährt. Im Ergebnis kann bei dem Sinterschritt zum Beispiel während einer Temperaturverringerung in einfacher Weise eine thermisch stabilere Phase ausgebildet werden. Folglich wird bei dem Festelektrolyt, der durch das vorstehend beschriebene Herstellungsverfahren erhalten wird, davon ausgegangen, dass eine thermisch instabile Phase reduziert wird.

[0017] Wie vorstehend beschrieben können gemäß den vorstehend beschriebenen Aspekten ein Festelektrolyt, der eine Beschädigung verhindern kann, die durch eine Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit einem Bauteil aus unähnlichem Material, wie beispielsweise Aluminiumoxid oder Spinell, verursacht wird, selbst wenn dieser zu einer Region mit hoher Temperatur freigelegt ist, die zum Beispiel 1.000 °C überschreitet, dessen Herstellungsverfahren und ein Gassensor, der den Festelektrolyt verwendet, vorgesehen sein.

[0018] Bezugszeichen in den Klammern in dem Umfang von Ansprüchen zeigen entsprechende Beziehungen mit spezifischen Mitteln an, die gemäß Ausführungsformen, die nachfolgend beschrieben werden, beschrieben sind, und beschränken nicht den technischen Umfang der vorliegenden Erfindung.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0019] Die vorstehend beschriebene Aufgabe, andere Aufgaben, Eigenschaften und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden durch die untenstehende detaillierte Beschreibung mit Bezug auf die beiliegenden Zeichnungen klar werden. Eine Übersicht der Zeichnungen ist wie folgt:

Fig. 1 ein schematisches Diagramm eines Querschnitts eines Festelektrolyts gemäß einer ersten Ausführungsform;

Fig. 2 ein schematisches Diagramm einer Mikrostruktur von teilweise stabilisiertem Zirconiumdioxid, das den Festelektrolyt gemäß der ersten Ausführungsform zusammensetzt;

Fig. 3 ein erläuterndes Diagramm eines Partikelmittelpunkts und einer Partikelgröße eines Kristallpartikels gemäß der ersten Ausführungsform;

Fig. 4 ein erläuterndes Diagramm einer Partikelgröße eines benachbarten Partikelabschnitts gemäß der ersten Ausführungsform;

Fig. 5 ein erläuterndes Diagramm eines Herstellungsverfahrens des Festelektrolyts gemäß der ersten Ausführungsform;

Fig. 6 ein erläuterndes Diagramm eines Mischschritts von Rohmaterialien gemäß der ersten Ausführungsform;

Fig. 7 ein schematisches Diagramm einer Mikrostruktur von teilweise stabilisiertem Zirconiumdioxid, das einen Festelektrolyt in einem Vergleichsbeispiel 1 zusammensetzt;

Fig. 8 eine Querschnittsansicht eines Gassensors gemäß einer zweiten Ausführungsform;

Fig. 9 eine Querschnittsansicht eines Gassensorelementes vom Laminierungstyp gemäß der zweiten Ausführungsform; und

Fig. 10 ein erläuterndes Diagramm eines Querschnitts eines Gassensorelements vom Bechertyp gemäß der zweiten Ausführungsform.

Beschreibung der Ausführungsformen

Erste Ausführungsform

[0020] Ein Festelektrolyt gemäß einer Ausführungsform wird unter Bezugnahme auf **Fig.** 1 bis **Fig.** 6 beschrieben werden. Wie in Beispielen in **Fig.** 1 und **Fig.** 2 durch (a) und (b) gezeigt wird, ist ein Festelektrolyt 1 aus teilweise stabilisiertem Zirconiumdioxid 2 hergestellt. Das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid 2 ist ein sogenannter gesinterter Körper. Das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid 2 ist ein gesinterter Körper, in welchem ein Stabilisator eine Feststofflösung in Zirconiumdioxid ausbildet.

[0021] Yttriumoxid, Kalziumoxid, Magnesiumoxid, Scandiumoxid, Ytterbiumoxid und dergleichen sind als Beispiele als der Stabilisator angegeben. Das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid kann zumindest einen Typ der Vorhergehenden als den Stabilisator enthalten.

[0022] Das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid 2 enthält als Kristallpartikel 3, die das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid 2 konfigurieren, Stabilisator-Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 und Stabilisator-Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34. Der Stabilisator-Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 wird dementsprechend als „Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33“ bezeichnet. Der Stabilisator-Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 wird dementsprechend als „Phasen-Hochkonzentrationspartikel 34“ bezeichnet.

[0023] Die Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 und die Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 sind die Kristallpartikel 3, die das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid 2 konfigurieren, die auf Grundlage eines Feststofflösungszustands des Stabilisators klassifiziert sind. Das heißt, die Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 und die Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 sind die Kristallpartikel 3, die aus der Sicht des Feststofflösungszustands des Stabilisators betrachtet werden. Der Feststofflösungszustand kann auch als ein Feststofflösungs-Konzentrationszustand des Stabilisators bezeichnet werden.

[0024] Der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 bezeichnet den Kristallpartikel 3, dessen Konzentration des Stabilisators, wie beispielsweise Yttriumoxid, an einem Partikelmittelpunkt O weniger als 4,7 mol% beträgt. Eine Messung der Konzentration des Stabilisators wird durchgeführt, indem die Konzentration von Metallelementen, wie beispielsweise Yttrium, in dem Stabilisator durch Rasterelektronenmikroskop-/ energie-dispersive Röntgenspektroskopie (engl. scanning electron microscope/energydispersive X-ray spectroscopy, das heißt, SEM/EDX-Analyse) gemessen werden, die nachfolgend beschrieben wird. Bei einem Versuchsbeispiel wird nachfolgend ein spezifisches Messverfahren beschrieben werden.

[0025] Wie in einem Beispiel in **Fig.** 3 gezeigt wird, bezeichnet der Partikelmittelpunkt des Kristallpartikels 3 einen Mittelpunkt einer Schwerkraft eines Rechtecks, in welchem der Kristallpartikel in einer horizontalen Richtung und einer vertikalen Richtung durch maximale Breiten des Partikels umgeben ist. Dies gilt ähnlich nicht nur für die Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33, sondern zudem auch für die Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34.

[0026] Der vorstehend beschriebene Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 bezeichnet den Kristallpartikel, der nicht dem Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 entspricht. Das heißt, der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 bezeichnet den Kristallpartikel, dessen Konzentration des Stabilisators, wie beispielsweise Yttriumoxid, an dem Partikelmittelpunkt O größer gleich 4,7 mol% ist.

[0027] Bei einem Produktionsprozess für das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid 2 wird berücksichtigt, dass der Stabilisator ausgehend von der Oberfläche eines Zirconiumdioxidpartikels hin zu dem Mittelpunkt eine Feststofflösung ausbildet. Es wird davon ausgegangen, dass ein Konzentrationsgradient, bei welchem sich die Feststofflösungs-Konzentration des Stabilisators ausgehend von der Oberfläche hin zu dem Mittelpunkt verringert, dazu neigt, ausgebildet zu werden. Daher wird davon ausgegangen, dass bei dem Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34, dessen Konzentration des Stabilisators an dem Partikelmittelpunkt größer gleich 4,7 mol% ist, der Stabilisator für gewöhnlich eine Feststofflösung ausreichend über den gesamten Kris-

tallpartikel 3 ausbildet. Eine Gesamtmenge der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 und der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 beträgt 100 %.

[0028] Das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid 2 beinhaltet einen benachbarten Partikelabschnitt 35, bei welchem zwei oder mehr Partikel der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33, deren durchschnittliche Partikelgröße größer gleich 0,1 µm ist, benachbart angeordnet sind. Das heißt, es kann berücksichtigt werden, dass bei einer Kristallstruktur des Feststofflösungszustands des teilweise stabilisierten Zirconiumdioxids 2 der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 einen primären Partikel ausbildet und ein verbundener Partikelabschnitt, in welchem eine Mehrzahl von Niedrigkonzentrationsphasen-Partikeln 33 benachbart angeordnet sind, einen sekundären Partikel ausbildet.

[0029] Wenn die durchschnittliche Partikelgröße der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33, die den benachbarten Partikelabschnitt 35 konfigurieren, weniger als 0,1 µm beträgt, gehen Vorteile verloren, die erzielt werden, indem der verbundene Partikelabschnitt ausgebildet wird. Im Ergebnis kann sich zum Beispiel eine Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit einem Bauteil aus unähnlichem Material erhöhen. Aus der Sicht, die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung weiter zu reduzieren, ist die durchschnittliche Partikelgröße der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 vorzugsweise größer gleich 0,2 µm, weiter vorzugsweise größer gleich 0,25 µm, und noch weiter vorzugsweise größer gleich 0,3 µm.

[0030] Dagegen ist aus der Sicht, die Materialfestigkeit weiter zu verbessern, die durchschnittliche Partikelgröße der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33, die den benachbarten Partikelabschnitt 35 konfigurieren, vorzugsweise kleiner gleich 1 µm, weiter vorzugsweise kleiner gleich 0,5 µm, und noch weiter vorzugsweise kleiner gleich 0,4 µm.

[0031] Wie in dem Beispiel in **Fig. 3** gezeigt wird, wird die Partikelgröße des Niedrigkonzentrationsphasen-Partikels 33 durch ein arithmetisches Mittel einer Länge L1 in der horizontalen Richtung und einer Länge L2 in der vertikalen Richtung eines Rechtecks, in welchem der Partikel in der horizontalen Richtung und der vertikalen Richtung durch die maximalen Breiten des Partikels umgeben ist, ausgedrückt. Die durchschnittliche Partikelgröße der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 ist ein arithmetisches Mittel der Partikelgrößen von zumindest 30 Niedrigkonzentrationsphasen-Partikeln 33.

[0032] Bei dem benachbarten Partikelabschnitt 35 sind zwei oder mehr Partikel der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 benachbart angeordnet. Bei dem Festelektrolyt, der einen derartigen benachbarten Partikelabschnitt 35 in der Kristallstruktur aufweist, wird zum Beispiel während eines Sinterns bei der Herstellung des Festelektrolyts nicht in einfacher Weise eine Druckbelastung von dem Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 erfahren bzw. aufgenommen, der aus einer kubischen Phase (C-Phase) hergestellt ist.

[0033] Ein Grund dafür ist, dass eine Belastung an einer Partikelgrenze jedes Niedrigkonzentrationsphasen-Partikels 33 reduziert wird, der den benachbarten Partikelabschnitt 35 konfiguriert. Daher tritt während eines Sintertemperaturverringerungsprozesses in einfacher Weise eine Umwandlung von der tetragonalen Phase (T-Phase) zu einer monoklinen Phase (M-Phase) auf. Im Ergebnis verringert sich die thermodynamisch instabile T-Phase und der Festelektrolyt wird thermodynamisch stabil. Im Ergebnis verringert sich die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit dem Bauteil aus unähnlichem Material, wie beispielsweise Aluminiumoxid und Spinell.

[0034] Aus der Sicht, diesen Effekt weiter zu steigern, weist teilweise stabilisiertes Zirconiumdioxid 2 des Festelektrolyts vorzugsweise den benachbarten Partikelabschnitt 35 auf, bei welchem drei oder mehr Partikel des Niedrigkonzentrationsphasen-Partikels 33 benachbart angeordnet sind, weist weiter vorzugsweise den benachbarten Partikelabschnitt 35 auf, bei welchem fünf oder mehr Partikel des Niedrigkonzentrationsphasen-Partikels 33 benachbart angeordnet sind, und weist noch weiter vorzugsweise den benachbarten Partikelabschnitt 35 auf, bei welchem zehn oder mehr Partikel des Niedrigkonzentrationsphasen-Partikels 33 benachbart angeordnet sind.

[0035] Auf einem Querschnitt des Festelektrolyts ist ein Häufigkeitsanteil der benachbarten Partikelabschnitte 35 in Hinblick auf ein Flächenverhältnis relativ zu den Niedrigkonzentrationsphasen-Partikeln 33 vorzugsweise größer gleich 50 %. Das heißt, der Häufigkeitsanteil der benachbarten Partikelabschnitte 35 relativ zu allen Niedrigkonzentrationsphasen-Partikeln 33 ist in Hinblick auf ein Flächenverhältnis vorzugsweise größer gleich 50 %. In diesem Fall wird der vorstehend beschriebene Effekt, der erzielt wird, indem die benachbarten Partikelabschnitte 35 ausgebildet werden, weiter gesteigert. Das heißt, die Differenz hinsichtlich eines

Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit dem Bauteil aus unähnlichem Material, wie beispielsweise Aluminiumoxid und Spinell, wird weiter reduziert.

[0036] Hierbei können aus der Sicht der Thermodynamik die Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 als die M-Phase gelten. Aus der Sicht, die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung weiter zu reduzieren, ist der Häufigkeitsanteil der benachbarten Partikelabschnitte 35 relativ zu allen Niedrigkonzentrationsphasen-Partikeln 33 weiter vorzugsweise größer gleich 70 % und noch weiter vorzugsweise größer gleich 80 %.

[0037] Bezuglich einer Berechnung des Flächenverhältnisses wird eine Fläche der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 anhand eines Produkts aus einem Verhältnis eines Umfangs eines Kreises zu dessen Durchmesser π und Partikelgröße/2 im Quadrat berechnet. Dies gilt auf ähnliche Weise für die Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 und die benachbarten Partikelabschnitte 35. Das heißt, die Flächen des Niedrigkonzentrationsphasen-Partikels 33, der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 und der benachbarten Partikelabschnitte 35 sind Flächen von Kreisen, die Radien aufweisen, welche die Hälfte der Länge der jeweiligen Partikelgrößen betragen.

[0038] Der Häufigkeitsanteil der benachbarten Partikelabschnitte 35 beträgt in Hinblick auf ein Flächenverhältnis relativ zu allen Kristallpartikeln vorzugsweise 8 % bis 16 %. Genauer gesagt beträgt der Häufigkeitsanteil der benachbarten Partikelabschnitte 35 in Hinblick auf ein Flächenverhältnis relativ zu einem Gesamtwert von bzw. insgesamt 100 % der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 und der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 vorzugsweise 8 % bis 16 %. In diesem Fall wird zudem der vorstehend beschriebene Effekt, der erzielt wird, indem die benachbarten Partikelabschnitte 35 ausgebildet werden, weiter gesteigert. Das heißt, die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit dem Bauteil aus unähnlichem Material, wie beispielsweise Aluminiumoxid und Spinell, wird weiter reduziert.

[0039] Die durchschnittliche Partikelgröße der benachbarten Partikelabschnitte 35 ist vorzugsweise größer gleich 1 µm. In diesem Fall wird der vorstehend beschriebene Effekt, die Druckbelastung während eines Sinterns bei der Herstellung des Festelektrolyts nicht in einfacher Weise zu erfahren, erheblich. Daher wird die instabile T-Phase weiter reduziert und die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit dem Bauteil aus unähnlichem Material wird weiter reduziert. Aus der Sicht, die T-Phase weiter zu reduzieren, ist die durchschnittliche Partikelgröße der benachbarten Partikelabschnitte 35 weiter vorzugsweise größer gleich 2 µm, und noch weiter vorzugsweise größer gleich 3 µm.

[0040] Zusätzlich ist die durchschnittliche Partikelgröße der benachbarten Partikelabschnitte 35 vorzugsweise kleiner gleich 5 µm. In diesem Fall kann eine erzeugte Belastung während eines Übergangs von der T-Phase zu der M-Phase reduziert werden. Daher wird das Auftreten einer Rissbildung und dergleichen verhindert, und eine Festigkeit des Festelektrolyts wird verbessert. Aus der Sicht, die Festigkeit weiter zu verbessern, ist die durchschnittliche Partikelgröße der benachbarten Partikelabschnitte 35 weiter vorzugsweise kleiner gleich 4 µm, und noch weiter vorzugsweise kleiner gleich 3,5 µm.

[0041] Wie in einem Beispiel in **Fig. 4** gezeigt wird, wird die Partikelgröße des benachbarten Partikelabschnitts 35 durch ein arithmetisches Mittel einer Länge L3 in der horizontalen Richtung und einer Länge L4 in der vertikalen Richtung eines Rechtecks, das in der horizontalen Richtung und der vertikalen Richtung durch die maximalen Breiten der Partikel umgeben ist, ausgedrückt. Die durchschnittliche Partikelgröße der benachbarten Partikelabschnitte 35 ist ein arithmetisches Mittel der Partikelgrößen von zumindest 30 benachbarten Partikelabschnitten 35.

[0042] Zusätzlich ist der Häufigkeitsanteil der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 auf dem Querschnitt des Festelektrolyts 1 in Hinblick auf ein Flächenverhältnis relativ zu allen Kristallpartikeln 3 größer gleich 70 %. Der Häufigkeitsanteil der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 ist ein Flächenverhältnis, das durch die Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 besetzt ist, relativ zu allen Kristallpartikeln 3, das heißt, eine Summe der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 und der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34.

[0043] Wenn der Häufigkeitsanteil der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 weniger als 70 % beträgt, verringert sich der Koeffizient einer Wärmeausdehnung des Festelektrolyts 1. Im Ergebnis erhöht sich, zum Beispiel wenn der Festelektrolyt 1 derart verwendet wird, dass dieser mit dem Bauteil aus unähnlichem Material in Kontakt platziert wird, das aus Aluminiumoxid, Spinell ($MgAl_2O_4$) oder dergleichen hergestellt ist, dessen Koeffizient einer Wärmeausdehnung 7 bis 10 ppm/°C beträgt, die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung zwischen dem Festelektrolyt 1 und dem Bauteil 4 aus unähnlichem Material.

[0044] Folglich kann eine interne Beschädigung innerhalb einer Vorrichtung wie beispielsweise einem Gas-sensor, der den Festelektrolyt 1 verwendet, auftreten. Genauer gesagt kann zwischen dem Festelektrolyt 1 und dem Bauteil 4 aus unähnlichem Material ein Ablösen oder eine Rissbildung auftreten. Aus der Sicht, die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung zwischen dem Bauteil 4 aus unähnlichem Material, wie beispielsweise Aluminiumoxid oder Spinell, und dem Festelektrolyt 1 weiter zu reduzieren, ist der Häufigkeitsanteil des Hochkonzentrationsphasen-Partikels 34 vorzugsweise größer gleich 75 % und weiter vorzugsweise größer gleich 80 %.

[0045] Dagegen kann aus der Sicht eines Kristallsystems auf Grundlage von allgemeinem technischem Wissen berücksichtigt werden, dass das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid 2 zumindest monokline Phasen-Partikel 31 und kubische Phasen-Partikel 32 als die Kristallpartikel 3 enthält, die das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid 2 konfigurieren.

[0046] In der nachfolgenden Beschreibung wird die monokline Phase dementsprechend als die „M-Phase“ bezeichnet. Die kubische Phase wird dementsprechend als die „C-Phase“ bezeichnet. Zusätzlich kann das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid 2 eine tetragonale Phase enthalten. Die tetragonale Phase wird dementsprechend als die „T-Phase“ bezeichnet. Die C-Phase, M-Phase und T-Phase sind die Kristallpartikel 3, die das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid 2 konfigurieren, die auf Grundlage einer Kristallphasenstruktur klassifiziert sind. Das heißt, die C-Phase, M-Phase und T-Phase sind Kristallpartikel, die aus der Sicht des Kristallsystems, das die Kristallphase konfiguriert, betrachtet werden. Obwohl dies allgemeines technisches Wissen ist, können die C-Phase, M-Phase und T-Phase durch Röntgenbrechungs-Analyse bestimmt werden.

[0047] Auf Grundlage des Kristallsystems kann berücksichtigt werden, dass der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 bei Zimmertemperatur aus der C-Phase hergestellt ist. Auf Grundlage des Kristallsystems kann berücksichtigt werden, dass der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 bei Zimmertemperatur aus der M-Phase oder der T-Phase hergestellt ist. Bei den Niedrigkonzentrationsphasen-Partikeln 33 sind Partikel, die aus der M-Phase hergestellt sind, und Partikel, die aus der T-Phase hergestellt sind, vorhanden.

[0048] Aus der Sicht, den vorstehend beschriebenen Effekt, der erzielt wird, indem die benachbarten Partikelabschnitte 35 ausgebildet werden, ausreichend zu erzielen, sind die Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 vorzugsweise aus der M-Phase hergestellt. Der Kristallpartikel, der aus der M-Phase hergestellt ist, kann als ein M-Phasen-Partikel bezeichnet werden. Der Koeffizient einer Wärmeausdehnung der M-Phase beträgt 2 bis 3 ppm/°C. Der Kristallpartikel, der aus der C-Phase hergestellt ist, kann als ein C-Phasen-Partikel bezeichnet werden. Der Koeffizient einer Wärmeausdehnung der C-Phase beträgt 10 bis 11 ppm/°C. Der Kristallpartikel, der aus der T-Phase hergestellt ist, kann als ein T-Phasen-Partikel bezeichnet werden. Der Koeffizient einer Wärmeausdehnung der T-Phase beträgt 10 bis 11 ppm/°C.

[0049] Wie in dem Beispiel in **Fig. 2** durch (b) gezeigt wird, sind die Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 und die benachbarten Partikelabschnitte 35 auf den Partikelgrenzen der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 ausgebildet. Die durchschnittliche Partikelgröße der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 ist zum Beispiel kleiner als die durchschnittliche Partikelgröße der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34.

[0050] Die durchschnittliche Partikelgröße der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 ist vorzugsweise größer gleich 1 µm. In diesem Fall wird die Druckbelastung, die während eines Sinterns bei der Herstellung des Festelektrolyts ausgehend von den Hochkonzentrationsphasen-Partikeln 34 auf die Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 angewendet wird, reduziert. Im Ergebnis werden die Vorteile, die erzielt werden, indem die benachbarten Partikelabschnitte 35 ausgebildet werden, nicht in einfacher Weise erzielt.

[0051] Aus der Sicht, den vorstehend beschriebenen Effekt, der erzielt wird, indem die benachbarten Partikelabschnitte 35 ausgebildet werden, ausreichend zu erzielen, ist die durchschnittliche Partikelgröße der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 vorzugsweise größer gleich 2,5 µm und noch weiter vorzugsweise größer gleich 3 µm.

[0052] Die durchschnittliche Partikelgröße der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 ist vorzugsweise kleiner gleich 5 µm. In diesem Fall kann die Festigkeit des teilweise stabilisierten Zirconiumdioxids 2 selbst, das den Festelektrolyt 1 konfiguriert, daran gehindert werden, dass diese sich verringert. Aus der Sicht, die Festigkeit weiter zu verbessern, ist die durchschnittliche Partikelgröße der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 weiter vorzugsweise kleiner gleich 4 µm, und noch weiter vorzugsweise kleiner gleich 3,5 µm.

[0053] Die Partikelgröße der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 wird durch ein arithmetisches Mittel der Länge L1 in der horizontalen Richtung und der Länge L2 in der vertikalen Richtung eines Rechtecks, das in der horizontalen Richtung und der vertikalen Richtung durch die maximalen Breiten des Partikels umgeben ist, ausgedrückt. Die durchschnittliche Partikelgröße der Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 ist ein arithmetisches Mittel der Partikelgrößen von zumindest 30 Hochkonzentrationsphasen-Partikeln 34.

[0054] Der Festelektrolyt 1 kann zum Beispiel derart verwendet werden, dass dieser in Kontakt mit dem Bauteil aus unähnlichem Material, das aus Aluminiumoxid, Spinell oder dergleichen hergestellt ist, platziert wird. Zum Beispiel kann der Koeffizient einer Wärmeausdehnung während des Kühl-/ Heizzzyklus, in welchem der Festelektrolyt, der wie vorstehend beschrieben konfiguriert ist, zu einer Region mit hoher Temperatur, die 1.000 °C überschreitet, freigelegt ist, bis hin zu der Region mit hoher Temperatur an den des Bauteils aus unähnlichem Material angeglichen werden. Daher kann ein Thermoschockbruchschaden selbst bei Verwendungen, bei welchen der Festelektrolyt 1 zu einer Region mit hoher Temperatur freigelegt ist, ausreichend verhindert werden.

[0055] Aus der Sicht, die Effekte der vorliegenden Erfindung zu erzielen, ist der Typ des Stabilisators nicht besonders beschränkt. Allerdings ist der Stabilisator aus der Sicht, eine chemische Stabilität des Stabilisators günstig herzustellen, vorzugsweise aus Yttriumoxid hergestellt.

[0056] Wie in **Fig. 1** gezeigt wird, weist der Festelektrolyt vorzugsweise einen Kontaktierungsabschnitt auf, der dazu konfiguriert ist, um mit dem Bauteil aus unähnlichem Material in Kontakt zu kommen. In diesem Fall kann im Ergebnis einer Verringerung hinsichtlich der Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung zwischen dem Festelektrolyt und dem Bauteil aus unähnlichem Material der Effekt, dass verhindert wird, dass ein Ablösen und Risse zwischen dem Bauteil aus unähnlichem Material und dem Festelektrolyt auftreten, genauer erhalten werden. Hierbei ist das Bauteil aus unähnlichem Material ein Bauteil, das aus einem Material hergestellt ist, das sich von dem des Festelektrolyts unterscheidet.

[0057] Es ist lediglich erforderlich, dass der Kontaktierungsabschnitt ein Abschnitt ist, der zumindest teilweise in Kontakt steht. Eine Kontaktoberfläche ist zum Beispiel ebenfalls in dem Kontaktierungsabschnitt beinhaltet. „Der Festelektrolyt weist einen Kontaktierungsabschnitt auf, der dazu konfiguriert ist, mit dem Bauteil aus unähnlichem Material in Kontakt zu kommen“ bedeutet, dass der Festelektrolyt derart verwendet wird, dass dieser mit dem Bauteil aus unähnlichem Material in Kontakt steht, das heißt, dieser weist einen Bestandteilsabschnitt auf, der in Kontakt mit dem Bauteil aus unähnlichem Material platziert ist. Ein tatsächlicher Kontakt mit dem Bauteil aus unähnlichem Material ist nicht notwendigerweise erforderlich. Der Festelektrolyt 1 kann zum Beispiel in einem Gassensor verwendet werden. Ein solcher Festelektrolyt 1 kann einen Gaskontaktierungsabschnitt beinhalten, der dazu konfiguriert ist, mit einem Messgas wie beispielsweise Abgas in Kontakt zu kommen.

[0058] Als nächstes wird ein Herstellungsverfahren des Festelektrolyts beschrieben werden. Wie in den Beispielen in **Fig. 5** und **Fig. 6** gezeigt wird, wird der Festelektrolyt erhalten, indem ein Mischschritt S1, ein Formungsschritt S2 und ein Sinterschritt S3 durchgeführt werden.

[0059] Bei dem Mischschritt S1 werden ein erstes Rohmaterialpulver 221, ein zweites Rohmaterialpulver 222 und ein Stabilisator-Rohmaterialpulver 211 vermischt. Im Ergebnis wird ein Gemisch 20 erhalten. Das erste Rohmaterialpulver 211 und das zweite Rohmaterialpulver 222 sind beide aus Zirconiumdioxid hergestellt. Allerdings ist das zweite Rohmaterialpulver 222 aus aggregierten Partikeln hergestellt, bei welchen eine Mehrzahl von Zirconiumdioxidpartikeln aggregiert sind. Das Stabilisator-Rohmaterialpulver 211 ist aus einem Stabilisator wie beispielsweise Yttriumoxid hergestellt. Das zweite Rohmaterialpulver 222 ist ein Pulver, dessen durchschnittliche Partikelgröße größer ist als die des ersten Rohmaterialpulvers 221.

[0060] Als das Stabilisator-Rohmaterialpulver 211 können Yttriumoxidpulver, Kalziumoxidpulver, Magnesiumoxidpulver, Scandiumoxidpulver, Ytterbiumoxidpulver oder dergleichen verwendet werden. Zumindest ein Typ aus den vorhergehenden kann als das Stabilisator-Rohmaterialpulver 211 verwendet werden.

[0061] Das zweite Rohmaterialpulver 222 kann gefertigt werden, indem ein Rohmaterialpulver, das aus Zirconiumdioxidpulver hergestellt ist, einer Wärmebehandlung unterzogen wird. Im Ergebnis der Wärmebehandlung werden die Zirconiumdioxidpartikel miteinander aggregiert. Folglich wird das zweite Rohmaterialpulver 222 erhalten, das aus aggregierten Partikeln hergestellt ist. Die aggregierten Partikel können als sekundäre Partikel gelten, die ausgebildet werden, indem die Zirconiumdioxidpartikel (das heißt primäre Partikel) aggregiert werden.

[0062] Die durchschnittlichen Partikelgrößen des ersten Rohmaterialpulvers 221 und des zweiten Rohmaterialpulvers 222 bezeichnen die Partikelgröße bei einer Volumenintegration von 50 % hinsichtlich einer Partikelgrößenverteilung, die durch ein Laserbeugungs-/ -streuungsverfahren bestimmt wird. Die Partikelgröße bei einer Volumenintegration von 50 % hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung, die durch ein Laserbeugungs-/ -streuungsverfahren bestimmt wird, wird dementsprechend als eine „d50-Partikelgröße“ bezeichnet.

[0063] Die d50-Partikelgröße des ersten Rohmaterialpulvers 221 liegt innerhalb eines Bereichs von 0,2 bis 0,5 µm. Dagegen liegt die d50-Partikelgröße des zweiten Rohmaterialpulvers 222 innerhalb eines Bereichs von 1 bis 5 µm.

[0064] Der Mischschritt S1 beinhaltet ferner einen ersten Mischschritt S11 und einen zweiten Mischschritt S12. Bei dem ersten Mischschritt S11 werden das erste Rohmaterialpulver 221 und das Stabilisator-Rohmaterialpulver 211 vermischt. Nach dem ersten Mischschritt S11 wird bei dem zweiten Mischschritt S12 das zweite Rohmaterialpulver 222 ferner mit dem Gemisch aus dem ersten Rohmaterialpulver 221 und dem Stabilisator-Rohmaterialpulver 211 vermischt, und es wird ein Gemisch 20 erhalten.

[0065] Aus dem Gemisch 20 kann vor einem Ausformen ein Schlamm hergestellt werden. Um aus dem Gemisch 20 einen Schlamm herzustellen, kann eine Flüssigkeit wie beispielsweise Wasser, Alkohol oder ein flüssiger organischer Stoff verwendet werden. Vorzugsweise wird eine Flüssigkeit auf Wasserbasis verwendet. Das Gemisch, aus dem ein Schlamm hergestellt wird, kann granuliert werden.

[0066] Als nächstes wird der Formungsschritt S2 durchgeführt. Bei dem Formungsschritt S2 wird das Gemisch 20 ausgeformt, welches das erste Rohmaterialpulver 221, das zweite Rohmaterialpulver 222 und das Stabilisator-Rohmaterialpulver 211 enthält. Im Ergebnis wird ein ausgeformter Körper erhalten.

[0067] Das Ausformverfahren ist nicht besonders beschränkt. Es können Verdichten, Druckformen, Extrusionsformen, Einspritzformen, Heißpressen, isotropisches Kaltpressformen, Mahlen und dergleichen angewendet werden. Im Ergebnis eines Ausformens kann auf Grundlage einer beabsichtigten Verwendung ein ausgeformter Körper mit einer gewünschten Form erhalten werden. Zum Beispiel können ausgeformte Körper mit verschiedenen Formen wie beispielsweise einer Brettform, einer Blattform, einer hohlen Blattform, einer Stabform, einer zylindrischen Form und einer mit einem Boden versehen zylindrischen Form erhalten werden. Auf dem ausgeformten Körper kann bei Bedarf Mahlen durchgeführt werden.

[0068] Als nächstes wird der ausgeformte Körper bei dem Sinterschritt S3 gesintert. Im Ergebnis des Sinters wird das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid 2 produziert und der Festelektrolyt 1 erhalten. Eine Sintertemperatur kann dementsprechend bzw. wie geeignet auf Grundlage einer Zusammensetzung und dergleichen verändert werden, beträgt aber zum Beispiel 1.300 °C bis 1.500 °C.

[0069] Bei dem vorstehend beschriebenen Herstellungsverfahren wird das zweite Rohmaterialpulver 222, das aus aggregierten Partikeln hergestellt ist, die nicht in einfacher Weise mit dem Stabilisator reagieren, als ein Abschnitt des Zirconiumdioxid-Rohmaterials verwendet. Im Ergebnis werden die vorstehend beschriebenen Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 bei dem Sinterschritt ausgebildet. Zusätzlich sind die benachbarten Partikelabschnitte 35 ausgebildet. Auf diese Weise kann der Festelektrolyt 1 gemäß der vorliegenden Ausführungsform erhalten werden.

[0070] Der Festelektrolyt 1 gemäß der vorliegenden Ausführungsform ist aus dem teilweise stabilisierten Zirconiumdioxid 2 hergestellt, in welchem der Stabilisator eine Feststofflösung in Zirconiumdioxid ausbildet. Das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid 2 beinhaltet die Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33 und die Hochkonzentrationsphasen-Partikel 34 als die Kristallpartikel 3, die das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid 2 konfigurieren. Der Häufigkeitsanteil der Hochkonzentrationsphasen-Partikeln 34 ist größer gleich 70 %.

[0071] Zusätzlich weist das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid 2 den benachbarten Partikelabschnitt 35 auf, bei welchem zwei oder mehr Partikel der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel 33, deren durchschnittliche Partikelgröße größer gleich 0,1 µm ist, benachbart angeordnet sind.

[0072] Weil der Festelektrolyt 1 zum Beispiel auf diese Weise konfiguriert ist, nähert sich der Koeffizient einer Wärmeausdehnung des Festelektrolyts 1 an den des Bauteils aus unähnlichem Material wie beispielsweise Aluminiumoxid oder Spinell an. Daher kann eine Beschädigung verhindert werden, die der Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung zwischen dem Festelektrolyt 1 und dem Bauteil 4 aus unähnlichem Material zugeschrieben wird.

[0073] Ein Grund dafür ist, dass der benachbarte Partikelabschnitt 35 zum Beispiel bei dem Festelektrolyt 1, der die benachbarten Partikelabschnitte 35 aufweist, in der Peripherie während einer Herstellung durch Sintern und dergleichen nicht in einfacher Weise eine Druckbelastung von den Hochkonzentrationsphasen-Partikeln 34 und dergleichen erfährt. Das heißt, es wird davon ausgegangen, dass ein Grund dafür ist, dass eine Druckbelastung an den Partikelgrenzen der zwei oder mehr Partikel von Niedrigkonzentrationsphasen-Partikeln 33 reduziert wird, die den benachbarten Partikelabschnitt 35 konfigurieren.

[0074] Im Ergebnis wird davon ausgegangen, dass bei dem benachbarten Partikelabschnitt 35 während einer Herstellung in einfacher Weise eine thermisch stabile Phase ausgebildet wird und sich eine instabile Phase verringert. Hierbei gilt die thermisch stabile Phase als die M-Phase und die instabile Phase gilt als die T-Phase. Das heißt, es wird davon ausgegangen, dass bei dem benachbarten Partikelabschnitt 35 während eines Sinterns in einfacher Weise ein Übergang von der instabilen T-Phase zu der stabilen M-Phase auftritt und sich die T-Phase verringert.

[0075] Daher kann zum Beispiel bei dem Festelektrolyt 1 eine Wärmebelastung mit dem Bauteil 4 aus unähnlichem Material selbst während des Kühl-/ Heizzyklus reduziert werden, in welchem der Festelektrolyt 1 zu einer Region mit hoher Temperatur, die 1.000 °C überschreitet, freigelegt ist. Folglich kann verhindert werden, dass in dem Kontaktierungsabschnitt ein Ablösen und eine Rissbildung auftreten, wenn der Festelektrolyt 1 zum Beispiel derart verwendet wird, dass dieser in Kontakt mit dem Bauteil 4 aus unähnlichem Material steht.

Vergleichsbeispiel 1

[0076] Als nächstes wird ein Festelektrolyt eines Vergleichsbeispiels beschrieben werden. Ein Festelektrolyt 9 eines Vergleichsbeispiels 1 wird durch ein Verfahren hergestellt, das abgesehen davon, dass das zweite Rohmaterialpulver nicht verwendet wird, dem gemäß der ersten Ausführungsform ähnelt.

[0077] Genauer gesagt werden das erste Rohmaterialpulver 221 und das Stabilisator-Rohmaterialpulver vermischt. Als nächstes wird das Gemisch in einen Schlamm hergestellt, ausgeformt und gesintert. Der Festelektrolyt 9 des vorliegenden Beispiels kann auf diese Weise erhalten werden.

[0078] Wie in einem Beispiel in **Fig. 7** gezeigt wird, enthält teilweise stabilisiertes Zirconiumdioxid 90, das den Festelektrolyt 9 des vorliegenden Beispiels zusammensetzt, C-Phasen-Partikel 91 und M-Phasen-Partikel 92 als die Kristallpartikel 3.

[0079] Bei dem vorliegenden Beispiel wird nicht das zweite Rohmaterialpulver verwendet, das aus aggregierten Partikeln hergestellt ist. Daher ist eine Reaktionsfähigkeit zwischen dem ersten Rohmaterialpulver 221 und dem Stabilisator hoch. Im Ergebnis bildet der Stabilisator zusätzlich zu den C-Phasen-Partikeln 91 auch eine Feststofflösung in das Innere der M-Phasen-Partikel 92 aus, obwohl ein Feststofflösungs Zustand in den Zeichnungen weggelassen wird. Dies kann durch SEM/EDX bestätigt werden. Der Festelektrolyt 9 des vorliegenden Beispiels weist keinen benachbarten Partikelabschnitt wie den gemäß der ersten Ausführungsform auf. Folglich erhöht sich die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit dem Bauteil aus unähnlichem Material.

[0080] Daher neigt der Koeffizient einer Wärmeausdehnung des Festelektrolyts zum Beispiel während des Kühl-/ Heizzyklus dazu, erheblich von dem des Bauteils aus unähnlichem Material zu divergieren. Im Ergebnis wird die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung zwischen dem Festelektrolyt und dem Bauteil aus unähnlichem Material zum Beispiel, wenn der Festelektrolyt derart verwendet wird, dass dieser mit dem Bauteil aus unähnlichem Material in Kontakt steht, das aus Aluminiumoxid, Spinell (MgAl_2O_4) oder dergleichen hergestellt ist, groß.

[0081] Zwischen dem Festelektrolyt und dem Bauteil aus unähnlichem Material können ein Ablösen und eine Rissbildung auftreten. Insbesondere erhöht sich die Divergenz der Differenz hinsichtlich des Koeffizienten einer Wärmeausdehnung zum Beispiel während des Kühl-/ Heizzyklus, in welchem der Festelektrolyt zu einer Region mit hoher Temperatur, die 1.000 °C überschreitet, freigelegt ist, und ein Ablösen und eine Rissbildung treten in einfacherer Weise auf.

Versuchsbeispiel 1

[0082] Eine Mehrzahl von Festelektrolyten eines Versuchsbeispiels und eines Vergleichsbeispiels werden gefertigt, und deren Performances werden verglichen und ausgewertet. Ein Fertigungsverfahren des Festelektrolyts des vorliegenden Beispiels wird untenstehend beschrieben werden.

[0083] Zunächst wurden ein Yttriumoxidpulver und ein Zirconiumdioxidpulver, dessen d₅₀-Partikelgröße 0,30 µm ist bzw. beträgt, vermischt und vermessen. Zusätzlich wurden im Ergebnis dessen, dass das Zirconiumdioxidpulver, dessen d₅₀-Partikelgröße 0,30 µm beträgt, bei 1.100 °C mit Wärme behandelt wird, die Zirconiumdioxidpartikel miteinander aggregiert. Im Ergebnis wurde ein aggregiertes Zirconiumdioxidpulver erhalten, das aus aggregierten Partikeln des Zirconiumdioxidpulvers hergestellt ist.

[0084] Als nächstes wurde aggregiertes Zirconiumdioxidpulver mit dem Gemisch aus Zirconiumdioxidpulver und Yttriumoxidpulver vermischt. Das Zirconiumdioxidpulver, dessen d₅₀-Partikelgröße 0,30 µm beträgt, entspricht dem ersten Rohmaterialpulver, und das aggregierte Zirconiumdioxidpulver entspricht dem vorstehend beschriebenen zweiten Rohmaterialpulver. Das Yttriumoxidpulver entspricht dem vorstehend beschriebenen Stabilisator-Rohmaterialpulver. Dessen Mischverhältnis kann auf Grundlage einer Soll-Zusammensetzung angepasst werden.

[0085] Als nächstes wurden das Gemisch aus dem Zirconiumdioxidpulver, dem Yttriumoxidpulver und dem aggregierten Zirconiumdioxidpulver und Wasser vermischt, und es wurde ein Schlamm des Gemisches erhalten. Um eine Fluidität der Rohmaterialpartikel zu erhöhen, welche das Gemisch zusammensetzen und ein Ausformen in eine gewünschte Form erleichtern, wurde eine Granulation des Schlamms des Gemisches durchgeführt. Eine Granulation wird zum Beispiel durch Sprühgranulation durchgeführt.

[0086] Als nächstes wurde das Gemisch ausgeformt und ein ausgeformter Körper erhalten. Ausformen wird zum Beispiel durch Verdichten durchgeführt. Bei dem vorliegenden Beispiel wurde das Gemisch in eine Probeform ausgeformt, die bei den nachfolgend beschriebenen Auswertungen verwendet wird.

[0087] Als nächstes wurde der ausgeformte Körper bei einer Temperatur von 1.400 °C gesintert. Auf diese Weise wurde der Festelektrolyt erhalten. Bei dem vorliegenden Beispiel wurden die Festelektrolyte der Proben 1 bis 13, die in Tabelle 1 gezeigt werden, gefertigt, indem die durchschnittlichen Partikelgrößen der Rohmaterialien, Mischungsverhältnisse und dergleichen verändert werden.

Bestimmung von Niedrigkonzentrationsphasen-Partikeln und Hochkonzentrationsphasen-Partikeln und
Bestätigung eines Vorhandenseins von benachbarten Partikelabschnitten

[0088] Von jeder Probe wurde eine Messprobe geschnitten, die eine Breite von 5 mm, eine Länge von 20 mm und eine Dicke von 2 mm aufweist. Nachdem die Oberfläche der Messprobe gemahlen wurde, wurde ein thermischer Ätzvorgang durchgeführt. Es wurde ein thermisches Ätzen durchgeführt, indem die Messprobe 1 Stunde lang bei einer Temperatur von 1.200 °C erwärmt wurde. Eine Zuordnung von Y-Elementen wurde bei fünf Flächen durch eine Zusammensetzungsanalyse durch eine SEM/EDX-Analyse durchgeführt. Aus den beobachteten Partikeln wurde bezüglich von Partikeln, deren Y-Konzentration klein ist, die Y-Konzentration an dem Partikelmittelpunkt gemessen.

[0089] Im Ergebnis wurde bestimmt, dass die Partikel, deren Y-Konzentration an dem Partikelmittelpunkt kleiner 4,7 mol% ist, die Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel sind. Dagegen wurde bestimmt, dass die Partikel, deren Y-Konzentration an dem Partikelmittelpunkt größer gleich 4,7 mol% ist, die Hochkonzentrationsphasen-Partikel sind.

[0090] Zusätzlich wurde das Vorhandensein der benachbarten Partikelabschnitte, bei welchen eine Mehrzahl von Niedrigkonzentrationsphasen-Partikeln benachbart angeordnet sind, durch eine SEM/EDX-Analyse bestätigt. Die Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel, die benachbart angeordnet sind, können zum Beispiel durch das Vorhandensein von Partikelgrenzen zwischen den Niedrigkonzentrationsphasen-Partikeln bestätigt werden. Allerdings kann durch Beobachtung eines Bilds, das durch eine SEM/EDX-Analyse erlangt wird, für gewöhnlich in einfacher Weise bestätigt werden, dass die Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel benachbart angeordnet sind.

[0091] Beobachtungsbedingungen für SEM sind wie folgt: Vorrichtung: „SU8220“, hergestellt durch die Hitachi High-Technologies Corporation; Beschleunigungsspannung: 5 kV; WD-Einstellung: 8,0 mm; Strom: 10

mA; Vergrößerung: 10.000-fach. Zusätzlich sind die Messbedingungen für EDX wie folgt: Vorrichtung: „XFlash 6|60“, hergestellt durch die Bruker Corporation; Beschleunigungsspannung: 5 kV; WD-Einstellung: 14 mm; Strom: 5 bis 15 mA; Vergrößerung: 50.000-fach. Der Strom wurde derart angepasst, dass eine Erfassungsmenge 40 bis 55 kcps beträgt.

[0092] Als nächstes wurden aus den vorstehend beschriebenen fünf Flächen insgesamt 30 Niedrigkonzentrationsphasen-Partikeln ausgewählt und durch das vorstehend beschriebene Verfahren wurden deren Partikelgrößen gemessen. Die durchschnittliche Partikelgröße der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel wurde durch ein arithmetisches Mittel der Partikelgrößen der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel bestimmt.

[0093] Zusätzlich wurden jeweils die Partikelgrößen aller Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel, die in Isolation vorliegen, in dem Bild der vorstehend beschriebenen fünf Flächen, die durch SEM/EDX-Analyse erlangt wurden, und die Partikelgrößen aller benachbarten Partikelabschnitte bestimmt. Jeweilige Flächen S der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel, die in Isolation vorliegen, und der benachbarten Partikelabschnitte werden anhand von Partikelgrößen r durch einen untenstehenden Ausdruck (1) berechnet. Als nächstes wurde ein Häufigkeitsanteil S3 (Einheit: %) der benachbarten Partikelabschnitte relativ zu allen Niedrigkonzentrationsphasen-Partikeln anhand eines Gesamtwerts S1 der Flächen der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel, die in Isolation vorliegen, und eines Gesamtwerts S2 der Flächen der benachbarten Partikelabschnitte durch einen untenstehenden Ausdruck (2) berechnet. Jede Fläche ist eine Fläche von $12 \mu\text{m} \times 9 \mu\text{m}$.

$$S = \pi r^2 / 4 \quad (1)$$

$$S_3 = 100 \times S_2 / (S_1 + S_2) \quad (2)$$

[0094] Zusätzlich wird der Häufigkeitsanteil der benachbarten Partikelabschnitte relativ zu allen Kristallpartikeln berechnet, indem der vorstehend beschriebene Gesamtwert S2 der Flächen der benachbarten Partikelabschnitte durch eine Fläche einer Beobachtungsfläche geteilt wird. Der Häufigkeitsanteil der benachbarten Partikelabschnitte wird durch ein arithmetisches Mittel der Häufigkeitsanteile der fünf Flächen ausgedrückt. Der Häufigkeitsanteil der benachbarten Partikelabschnitte wird durch einen Prozentsatz ausgedrückt.

Häufigkeitsanteil von Hochkonzentrationsphasen-Partikeln relativ zu allen Kristallpartikeln

[0095] Auf eine ähnliche Weise wie bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren wurde neben einer Zuordnung von Y-Elementen, die bei zehn Flächen der Messprobe durchgeführt wird, eine SEM/EDX-Analyse durchgeführt. Die Partikelgrößen aller Hochkonzentrationsphasen-Partikel, die in den Flächen beinhaltet sind, wurden gemessen, und Flächen der Hochkonzentrationsphasen-Partikel wurden durch einen Ausdruck (1) berechnet. Der Häufigkeitsanteil der Hochkonzentrationsphasen-Partikel in jeder Fläche wurde durch einen Gesamtwert der Flächen der Hochkonzentrationsphasen-Partikel geteilt durch die Fläche der Beobachtungsfläche berechnet. Der Häufigkeitsanteil der Hochkonzentrationsphasen-Partikel wird durch ein arithmetisches Mittel der Häufigkeitsanteile der zehn Flächen ausgedrückt. Der Häufigkeitsanteil der Hochkonzentrationsphasen-Partikel wird durch einen Prozentsatz ausgedrückt.

Koeffizient einer Wärmeausdehnung

[0096] Von jeder Probe wurde eine Messprobe geschnitten, die eine Breite von 5 mm, eine Länge von 20 mm und eine Dicke von 2 mm aufweist. Für die Messproben wurde ein Wärmeausdehnungsverhalten zwischen einer Zimmertemperatur und 1.050 °C gemessen. Die Zimmertemperatur beträgt 25 °C. Für eine Messung des Wärmeausdehnungsverhaltens wurde eine thermomechanische Analyseeinrichtung (das heißt, eine TMA) verwendet. Als die TMA wurde TMA 4000 SA verwendet, die durch die Bruker AXS Corporation hergestellt wird. Bei einer Referenzprobe, die für eine Messung verwendet wird, wurde ein gesinterter Körper aus Aluminiumoxid verwendet.

[0097] Hierbei wurde die Messung für jede Probe fünfmal durchgeführt. Zusätzlich wurde bezüglich des Wärmeausdehnungsverhaltens eine Neigung von 500 °C bis 600 °C als der Koeffizient einer Wärmeausdehnung eingestellt. Tabelle 1 zeigt den Durchschnittswert der Messungen, die fünfmal durchgeführt werden. Ein Bestimmungskriterium ist, dass aus der Sicht, den Koeffizienten einer Wärmeausdehnung an die des unähnlichen Materials anzugeleichen, bestimmt wird, dass die Probe „gut“ ist, wenn der Koeffizient einer Wärmeausdehnung 8 bis 9 ppm/°C beträgt, „ausgezeichnet“ ist, wenn der Koeffizient einer Wärmeausdehnung 8,3 bis 8,7 ppm/°C beträgt, und „nicht gut“ ist, wenn der Koeffizient einer Wärmeausdehnung weniger als 8 ppm/°C oder mehr als 9 ppm/°C beträgt.

Tabelle 1

Probe Nr.	Häufigkeitsanteil von Hochkonzentrierten Phasen-Partikeln relativ zu allen Kristallpartikeln (Flächenverhältnis)	Vorhandensein von benachbarten Partikelabschnitten	Durchschnittliche Partikelgröße von Niedrigkonzentrierten Partikeln	Häufigkeitsanteil von benachbarten Partikelabschnitten relativ zu allen Niedrigkonzentrierten Partikeln (Flächenverhältnis)	Koeffizient einer Wärmeausdehnung ppm/°C	Bestimmung
1	85 %	keines	0,28µm		9,5	Nicht gut
2	86 %	vorhanden	0,25µm	42 %	8,9	Gut
3	70 %	vorhanden	0,26µm	55 %	8,2	Gut
4	60 %	vorhanden	0,26µm	80 %	30 %	Nicht gut
5	86 %	vorhanden	0,25µm	42 %	7 %	8,9
6	84 %	vorhanden	0,1µm	48 %	8 %	Gut
7	84 %	vorhanden	0,05µm	46 %	9 %	9,7
8	85 %	vorhanden	0,31µm	50 %	8 %	Ausgezeichnet
9	84 %	vorhanden	0,32µm	81 %	13 %	8,5
10	85 %	vorhanden	0,35µm	80 %	7 %	Gut
11	88 %	vorhanden	0,26µm	78 %	10%	8,7
12	80 %	vorhanden	0,31µm	83 %	16%	Ausgezeichnet
13	77 %	vorhanden	0,32µm	77 %	18 %	8,1

[0098] Wie aus Tabelle 1 so wie bei Probe 2, Probe 3, Probe 5, Probe 6 und Probe 8 bis Probe 13 ersichtlich ist, beträgt der Koeffizient einer Wärmeausdehnung bei dem Festelektrolyt, dessen Häufigkeitsanteil der Hochkonzentrationsphasen-Partikel relativ zu allen Kristallpartikeln größer gleich 70 % ist, und bei welchem der benachbarte Partikelabschnitt, bei welchem zwei weitere Partikel der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel, deren durchschnittliche Partikelgröße größer gleich 0,1 µm ist, benachbart angeordnet sind, vorhanden ist, 8 bis 9 ppm/°C.

[0099] Daher ist bezüglich dieser Festelektrolyte die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit einem Bauteil aus unähnlichem Material, das aus Aluminiumoxid, Spinell oder dergleichen hergestellt ist, klein. Folglich kann während eines Kühl-/ Heizzzyklus verhindert werden, dass ein Ablösen und eine Rissbildung zwischen dem Festelektrolyt und dem Bauteil aus unähnlichem Material auftreten.

[0100] Zusätzlich wird die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit dem Bauteil aus unähnlichen Material, wie beispielsweise Aluminiumoxid oder Spinell, weiter reduziert, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, wenn der Häufigkeitsanteil der benachbarten Partikelabschnitte relativ zu den Niedrigkonzentrationsphasen-Partikeln auf einem Querschnitt des Festelektrolyts in Hinblick auf ein Flächenverhältnis größer gleich 50 % ist. Außerdem wird die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit dem Bauteil aus unähnlichem Material im Ergebnis dessen, dass der Häufigkeitsanteil der benachbarten Partikelabschnitte auch in Hinblick auf ein Flächenverhältnis relativ zu allen Kristallpartikeln auf 8 bis 16 % eingestellt ist, weiter reduziert.

Versuchsbeispiel 2

[0101] Auf eine ähnliche Weise wie die bei dem Versuchsbeispiel 1 wird eine Mehrzahl von Festelektrolyten gefertigt, und deren Performances werden verglichen und ausgewertet. Bei dem vorliegenden Beispiel wird auch aus der Sicht einer Festigkeit eine Performance-Auswertung durchgeführt.

[0102] Zunächst wurden auf eine ähnliche Weise wie bei dem Versuchsbeispiel 1 die Festelektrolyte der Proben 14 bis 21, die in Tabelle 2 gezeigt werden, gefertigt, indem die durchschnittlichen Partikelgrößen der Rohmaterialien, Mischungsverhältnisse und dergleichen verändert werden. Zusätzlich zu den Messungen, die jenen bei dem Versuchsbeispiel 1 ähneln, wurden für jede Probe auch die folgenden Messungen durchgeführt.

Durchschnittliche Partikelgröße von benachbarten Partikelabschnitten

[0103] Auf eine Weise ähnlich der bei dem Versuchsbeispiel 1 wurde das Vorhandensein/Fehlen des benachbarten Partikelabschnitts bestätigt, und die Partikelgröße des bestätigten benachbarten Partikelabschnitts wurde durch das vorstehend beschriebene Verfahren gemessen. Zusätzlich wurden insgesamt 30 benachbarte Partikelabschnitte aus einer Mehrzahl von Flächen ausgewählt, und die durchschnittliche Partikelgröße der benachbarten Partikelabschnitte wurde durch ein arithmetisches Mittel der Partikelgrößen der benachbarten Partikelabschnitte bestimmt.

Durchschnittliche Partikelgröße von Hochkonzentrationsphasen-Partikeln

[0104] Auf eine Weise ähnlich dem Versuchsbeispiel 1 wurde eine Bestimmung des Hochkonzentrationsphasen-Partikels durchgeführt, und die Partikelgröße des bestätigten Hochkonzentrationsphasen-Partikels wurde durch das vorstehend beschriebene Verfahren gemessen. Zusätzlich wurden insgesamt 30 Hochkonzentrationsphasen-Partikel aus einer Mehrzahl von Flächen ausgewählt, und die durchschnittliche Partikelgröße der Hochkonzentrationsphasen-Partikel wurde durch ein arithmetisches Mittel der Partikelgrößen der Hochkonzentrationsphasen-Partikel bestimmt.

Festigkeit

[0105] Es wurde eine Messprobe geschnitten, die eine Breite von 5 mm, eine Länge von 45 mm und eine Dicke von 5 mm aufweist. Eine Festigkeits-Auswertungsprobe wurde auf Grundlage eines Vier-Punkt-Biegefestigkeits-Versuchs, der in JIS R 1601:2008 beschrieben wird, aus einer Messprobe gefertigt. Als nächstes wurde der Vier-Punkt-Biegefestigkeits-Versuch auf Grundlage von JIS R 1601:2008 durchgeführt. Dessen Ergebnis ist die Festigkeit.

[0106] Hierbei wurde der Versuch für jede Probe zehnmal durchgeführt. Die Tabelle zeigt einen durchschnittlichen Wert bzw. Durchschnittswert der Tests bzw. Versuche. Die Festigkeit wurde derart bestimmt, dass diese bei 250 MPa oder mehr „gut“ ist, und bei weniger als 250 MPa „nicht gut“ ist. Wenn die Festigkeit zum Beispiel weniger als 250 MPa beträgt, können Risse auftreten, wenn der Festelektrolyt an einem Sensor oder dergleichen eingebaut ist. Das heißt, aus der Sicht, bei einem Einbau innerhalb einer Vorrichtung eine Festigkeit sicherzustellen, ist die Festigkeit des Festelektrolyts vorzugsweise größer gleich 250 MPa.

[0107] Zusätzlich wird die Probe derart ausgewertet, dass diese „X“ ist, wenn die Bestimmung von entweder dem Koeffizienten einer Wärmeausdehnung oder einer Festigkeit „nicht gut“ ist. Zusätzlich wird die Probe derart ausgewertet, dass diese „OO“ ist, wenn die Bestimmung von weder dem Koeffizienten einer Wärmeausdehnung noch einer Festigkeit „nicht gut“ ist und die Bestimmung von wenigstens einer „ausgezeichnet“ ist. Außerdem wird die Probe derart ausgewertet, dass diese „O“ ist, wenn die Bestimmungen von sowohl dem Koeffizienten einer Wärmeausdehnung als auch einer Festigkeit „gut“ sind. Diese sind Auswertungen einer Eignung, wenn der Festelektrolyt auf ein Gassensorelement vom Laminierungstyp angewendet wird. „OO“ bedeutet, dass eine Eignung ausgezeichnet ist, und „O“ bedeutet, dass eine Eignung gut ist. „X“ bedeutet, dass eine Eignung nicht gut ist.

Tabelle 2

Probe Nr.	Häufigkeitsanteil von Hochkonzentrationssphasen-Partikeln relativ zu allen Kristallpartikeln (Flächenverhältnis)	Vorhandensein von benachbarten Partikelabschichten	Durchschnittliche Partikelgröße von Niedrig konzentrierten Partikelschichten	Häufigkeitsanteil von benachbarten Partikelabschichten relativ zu allen Niedrigkonzentrierten Phasen-Partikeln (Flächenverhältnis)	Häufigkeitsanteil von benachbarten Partikelabschichten relativ zu allen Kristallpartikeln (Flächenverhältnis)	Durchschnittliche Partikelgröße von benachbarten Partikelabschichten	Durchschnittliche Partikelgröße von Hochkonzentrierten Partikelabschichten	Koeffizient einer Wärmeausdehnung ppm/°C	Festigkeit	Auswertung
14	85 %	vorhanden	0,27µm	81 %	12 %	0,5µm	3,0µm	8,8 (Gut)	Gut	O
15	86 %	vorhanden	0,31µm	80 %	12 %	1,0µm	2,8µm	8,6 (Ausgezeichnet)	Gut	OO
16	84 %	vorhanden	0,3µm	78 %	11 %	5,0µm	3,3µm	8,5 (Ausgezeichnet)	Gut	OO
17	86 %	vorhanden	0,28µm	75 %	12 %	8,2µm	3,2µm	8,8 (Gut)	Nicht gut	X
18	83 %	vorhanden	0,33µm	83 %	13 %	2,8µm	0,6µm	8,5 (Ausgezeichnet)	Gut	O
19	87 %	vorhanden	0,32µm	75 %	11 %	3,5µm	1,0µm	8,5 (Ausgezeichnet)	Gut	OO
20	86 %	vorhanden	0,32µm	80 %	12 %	3,2µm	5,0µm	8,5 (Ausgezeichnet)	Gut	OO
21	85 %	vorhanden	0,28µm	86 %	12 %	3,1µm	8,2µm	8,5 (Ausgezeichnet)	Nicht gut	X

[0108] Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, beträgt der Koeffizient einer Wärmeausdehnung bei dem Festelektrolyt, dessen Häufigkeitsanteil der Hochkonzentrationsphasen-Partikel größer gleich 70 % ist, und bei welchem der benachbarte Partikelabschnitt, bei welchem zwei weitere Partikel der Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel, deren durchschnittliche Partikelgröße größer gleich 0,1 µm ist, benachbart angeordnet sind, vorhanden ist, 8 bis 9 ppm/°C. Daher ist bezüglich dieser Festelektrolyte die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit einem Bauteil aus unähnlichem Material, das aus Aluminiumoxid, Spinel oder dergleichen hergestellt ist, klein. Folglich kann während eines Kühl-/ Heizzyklus verhindert werden, dass ein Ablösen und eine Rissbildung zwischen dem Festelektrolyt und dem Bauteil aus unähnlichem Material auftreten.

[0109] Zusätzlich wird die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit dem unähnlichen Material weiter reduziert, wenn die durchschnittliche Partikelgröße der benachbarten Partikelabschnitte 1 bis 5 µm beträgt. Außerdem wird die Festigkeit des Festelektrolyts verbessert. Überdies wird die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit dem unähnlichen Material weiter reduziert, wenn die durchschnittliche Partikelgröße der Hochkonzentrationsphasen-Partikel ebenfalls 1 bis 5 µm beträgt. Außerdem wird die Festigkeit des Festelektrolyts verbessert.

Zweite Ausführungsform

[0110] Als nächstes wird eine Ausführungsform eines Gassensors 5 beschrieben werden, der einen Festelektrolyt verwendet. Hierbei zeigen aus den Bezugszeichen, die gemäß der zweiten und nachfolgenden Ausführungsformen verwendet werden, Bezugszeichen, die mit denen identisch sind, die gemäß einer vorherigen Ausführungsform verwendet werden, Bestandteilelemente und dergleichen an, die jenen gemäß den vorherigen Ausführungsformen ähneln, sofern dies nicht im Besonderen anderweitig angegeben ist.

[0111] Wie in **Fig. 8** und **Fig. 9** gezeigt wird, beinhaltet der Gassensor 5 gemäß der vorliegenden Ausführungsform ein Sensorelement 6. Das Sensorelement 6 gemäß der vorliegenden Ausführungsform ist ein Gassensorelement, das Gas erfasst. Das Sensorelement 6 beinhaltet den Festelektrolyt 1, eine Erfassungselektrode 62, eine Referenzelektrode 63 und eine Diffusionswiderstandsschicht 66. Das heißt, der Gassensor 5 beinhaltet den Festelektrolyt 1 innerhalb des Sensorelements 6.

[0112] Die Erfassungselektrode 62 und die Referenzelektrode 63 sind jeweils auf beiden Oberflächen 601A und 602A des Festelektrolyts 1 ausgebildet. Die Erfassungselektrode 62 und die Referenzelektrode 63 bilden ein Elektrodenpaar bzw. Paar von Elektroden aus, die in Positionen ausgebildet sind, die einander gegenüberliegen. Die Diffusionswiderstandsschicht 66 schränkt eine Strömungsmenge von gemessenem Gas bzw. Messgas wie beispielsweise einem Abgas G ein, das die Erfassungselektrode 62 erreicht. Der Gassensor 5 ist von einem Grenzstromtyp, der eine Sauerstoffkonzentration (das heißt, ein Luft-Kraftstoff-Verhältnis) in dem Abgas G auf Grundlage einer Größe eines Grenzstroms erfasst, der zwischen dem Paar von Elektroden 62 und 63 in einem Zustand erzeugt wird, in welchem über das Paar von Elektroden 62 und 63 eine Spannung angelegt wird.

[0113] Der Gassensor 5 gemäß der vorliegenden Ausführungsform wird untenstehend detailliert beschrieben werden. Hierbei wird in der untenstehenden Beschreibung eine Seite in einer axialen Richtung X des Gassensors 5, der zu dem gemessenen Gas bzw. Messgas, wie beispielsweise dem Abgas G, freigelegt ist, als eine distale Endseite X1 bezeichnet, und deren gegenüberliegende Seite wird als eine Basisendseite X2 bezeichnet.

Gassensor

[0114] Der Gassensor 5 wird derart verwendet, dass dieser in einem Abgasrohr einer Maschine mit interner Verbrennung eines Fahrzeugs oder dergleichen angeordnet ist. Wie gemäß der vorliegenden Ausführungsform wird der Gassensor 5 vom Grenzstromtyp als ein Luft-Kraftstoff-Verhältnis-Sensor verwendet, der das Luft-Kraftstoff-Verhältnis des Abgases G, das durch das Abgasrohr strömt, quantitativ erfasst. Der Gassensor 5 kann das Luft-Kraftstoff-Verhältnis sowohl in einem Fall, bei welchem das Luft-Kraftstoff-Verhältnis auf einer fetten Seite vorliegt, als auch in einem Fall, bei welchem das Luft-Kraftstoff-Verhältnis auf einer mageren Seite vorliegt, quantitativ bestimmen.

[0115] Hierbei bezeichnet das Luft-Kraftstoff-Verhältnis des Abgases G ein Mischverhältnis von Kraftstoff und Luft während einer Verbrennung in der Maschine mit interner Verbrennung. Zusätzlich bezeichnet die fette Seite den Umstand, wenn das Luft-Kraftstoff-Verhältnis des Abgases G verglichen mit einem theoreti-

schen Luft-Kraftstoff-Verhältnis, wenn der Kraftstoff und die Luft vollständig verbrennen, derart ist, dass der Kraftstoff auf der größeren Seite vorliegt. Die magere Seite bezeichnet ein Luft-Kraftstoff-Verhältnis des Abgases G, bei welchem der Kraftstoff verglichen mit dem theoretischen Luft-Kraftstoff-Verhältnis auf der geringeren Seite vorliegt.

[0116] In dem Gassensor 5 gemäß der vorliegenden Ausführungsform wird im Ergebnis dessen, dass die Sauerstoffkonzentration in dem Abgas erfasst wird, das Luft-Kraftstoff-Verhältnis des Abgases erfasst. Der Gassensor 5, der als der Luft-Kraftstoff-Verhältnis-Sensor dient, erfasst im Wesentlichen die Sauerstoffkonzentration in dem Abgas G auf der mageren Seite, und erfasst andererseits eine unverbrannte Gaskonzentration bzw. Konzentration von unverbranntem Gas in dem Abgas G auf der fetten Seite.

[0117] Wie in **Fig. 8** gezeigt wird, beinhaltet der Gassensor 5 zusätzlich zu dem Sensorelement 6 ein Gehäuse 71, eine Abdeckung 72 auf der distalen Endseite, eine Abdeckung 73 auf der nahen Endseite und dergleichen. Das Gehäuse 71 ist an dem Abgasrohr angebracht und hält das Sensorelement 6 mit einem Isolator 74. Die Abdeckung 72 auf der distalen Endseite ist an der distalen Endseite X1 des Gehäuses 71 angebracht und deckt das Sensorelement 6 ab. Die Abdeckung 72 auf der distalen Endseite weist eine Doppelschichtstruktur auf und ist aus einer Innenabdeckung 721 und einer Außenabdeckung 722 hergestellt. Die Abdeckung 73 auf der nahen Endseite X2 ist an der nahen Endseite des Gehäuses 71 angebracht und deckt einen Anschluss 75 für eine elektrische Verdrahtung und dergleichen des Sensorelements 6 ab.

Sensorelement

[0118] Wie in einem Beispiel in **Fig. 9** gezeigt wird, wird zum Beispiel ein Sensorelement vom Laminierungstyp als das Sensorelement 6 verwendet. Das heißt, das Sensorelement 6 kann durch einen Laminierungskörper konfiguriert sein, in welchem die Referenzelektrode 63, der plattenförmige Festelektrolyt 1 und die Erfassungselektrode 62 aufeinanderfolgend laminiert werden.

[0119] Wie in dem Beispiel in **Fig. 9** gezeigt wird, beinhaltet das Sensorelement 6 zum Beispiel den plattenförmigen Festelektrolyt 1. Der Festelektrolyt 1 weist eine Messgasoberfläche 601A und eine Referenzgasoberfläche 602A auf. Die Messgasoberfläche 601A ist eine Oberfläche, die zu dem gemessenen Gas, wie beispielsweise dem Abgas G, freigelegt ist. Dagegen ist die Referenzgasoberfläche 602A eine Oberfläche, die zu dem Referenzgas, wie beispielsweise der atmosphärischen Luft A, freigelegt ist. Die Messgasoberfläche 601A und die Referenzgasoberfläche 602A sind Oberflächen des Festelektrolyts 1, die einander gegenüber angeordnet sind.

[0120] Die Erfassungselektrode 62 ist auf der Messgasoberfläche 601A des Festelektrolyts 1 vorgesehen. Dagegen ist die Referenzelektrode 63 auf der Referenzgasoberfläche 602A vorgesehen. Wenn das Sensorelement 6 durch ein solches Sensorelement vom Laminierungstyp konfiguriert ist, ist ein Wärmeerzeugungsbau teil 641, das eine Heizvorrichtung 64 konfiguriert, mit einem Isolator 642 auf den Festelektrolyt 1 laminiert. Der Isolator 642 ist zum Beispiel aus Aluminiumoxid hergestellt.

[0121] Die Erfassungselektrode 62 ist einer Messgaskammer 68 zugewandt angeordnet. Das gemessene Gas bzw. Messgas G, das durch die poröse Diffusionswiderstandsschicht 66 durchgetreten ist, wird in die Messgaskammer 68 eingeführt. Die Messgaskammer 68 ist ein Raum, der durch den Festelektrolyt 1, eine Messgaskammer-Bildungsschicht 681 und die Diffusionswiderstandsschicht 66 umgeben ist.

[0122] Die Erfassungselektrode 62 ist derart ausgebildet, dass dieser mit dem Festelektrolyt 1 in Kontakt steht. Außerdem ist die Messgaskammer-Bildungsschicht 681, die eine strukturelle Komponente der Messgaskammer 68 ist, derart ausgebildet, dass diese mit dem Festelektrolyt 1 in Kontakt steht. Die Erfassungselektrode 62 ist zu dem gemessenen Gas, wie beispielsweise dem Abgas G, freigelegt und ist ein Abschnitt, der zusammen mit der Referenzelektrode 63 eine Gaserfassung durchführt. Die Erfassungselektrode 62 ist elektrisch mit dem Anschluss 75 verbunden, mit welchem ein Anschlussdraht 76 verbunden ist.

[0123] Die Referenzelektrode 63 ist einer Referenzgaskammer 69 zugewandt angeordnet. Das Referenzgas, wie beispielsweise die atmosphärische Luft A, wird ausgehend von der nahen Endseite X2 durch ein Durchlassloch 731 in der Abdeckung 73 auf der nahen Endseite in die Referenzgaskammer 69 eingeführt. Hierbei kann anstelle des Sensorelements vom Laminierungstyp auch ein Sensorelement vom Bechertyp, das nachfolgend beschrieben wird, als das Sensorelement 6 verwendet werden.

[0124] Die Erfassungselektrode 62 ist zu dem gemessenem Gas bzw. Messgas wie beispielsweise dem Abgas G freigelegt, das durch Durchlasslöcher 723, 724 und 725, die in der Abdeckung 72 auf der distalen Endseite vorgesehen sind, in die Abdeckung 72 auf der distalen Endseite strömt. Die Referenzelektrode 63 ist zu dem Referenzgas wie beispielsweise der atmosphärischen Luft A freigelegt, die durch das Durchlassloch 731, das in der Abdeckung 73 auf der nahen Endseite vorgesehen ist, und ausgehend von innerhalb der Abdeckung 73 auf der nahen Endseite in die Referenzgaskammer 69 des Festelektrolyts 1 strömt.

[0125] Die Heizvorrichtung 64 erzeugt durch Erregung Wärme. Die Heizvorrichtung 64 erwärmt den Festelektrolyt 1 und die Elektroden 62 und 63 während eines Anlassens der Maschine mit interner Verbrennung und des Gassensors 5 oder dergleichen auf eine Aktivierungstemperatur. Die Heizvorrichtung 64 ist durch den Isolator 642, der aus einem gesinterten Körper aus Aluminiumoxid hergestellt ist, und den Wärmeerzeugungskörper 641, der innerhalb der Heizvorrichtung 64 ausgebildet ist, konfiguriert.

[0126] Der gesinterte Körper aus Aluminiumoxid setzt den Isolator 642 zusammen, der mit dem Festelektrolyt in Kontakt steht. Mit anderen Worten ist das Sensorelement 6 ein struktureller Körper, in welchem der Festelektrolyt 1 und das Bauteil 4 aus unähnlichem Material, das aus einem gesinterten Körper aus Aluminiumoxid hergestellt ist, miteinander in Kontakt stehen. Der Festelektrolyt 1 weist einen Kontaktierungsabschnitt 1A (genauer gesagt eine Kontaktierungsoberfläche) mit dem Bauteil 4 aus unähnlichem Material, das aus Aluminiumoxid hergestellt ist, auf. Der Isolator 642, der die Heizvorrichtung konfiguriert, ist ebenfalls eine strukturelle Komponente, welche die Referenzgaskammer 69 ausbildet und zudem als eine Referenzgaskammer-Ausbildungsschicht dient.

[0127] Zusätzlich ist in dem Festelektrolyt 1 die Messgaskammer-Bildungsschicht 681, welche die Messgaskammer 68 konfiguriert, laminiert und auf der Seite der Messgasoberfläche 601A ausgebildet. Die Messgaskammer-Bildungsschicht 681 ist aus Aluminiumoxid hergestellt. Das heißt, der Festelektrolyt 1 steht auf der Seite der Referenzgasoberfläche 602A mit dem Isolator 642 (das heißt, dem Bauteil 4 aus unähnlichem Material) in Kontakt, das die vorstehend beschriebene Heizvorrichtung 64 konfiguriert, und steht mit der Messgaskammer-Bildungsschicht 681 (das heißt dem Bauteil 4 aus unähnlichem Material) auf der Seite der Messgasoberfläche 601A in Kontakt. Der Festelektrolyt 1 kommt an der Messgasoberfläche 601A mit dem gemessenen Gas in Kontakt. Die Messgasoberfläche 601A kann als der vorstehend beschriebene Gaskontaktierungsabschnitt gelten.

[0128] Die Diffusionswiderstandsschicht 66 ist zum Beispiel aus einem porösen Spinellkörper hergestellt. Zusätzlich ist eine Abschirmschicht 60, die aus Aluminiumoxid hergestellt ist, auf einer Oberfläche der Diffusionswiderstandsschicht 66 vorgesehen. Die Abschirmschicht 60 ist aus einem dichten Körper hergestellt, der kein Gas überträgt. Das Abgas G, das in die Abdeckung 72 auf der distalen Endseite strömt, tritt durch die Diffusionswiderstandsschicht 66 durch und erreicht einen Messabschnitt 50 der Erfassungselektrode 62. Bei der Konfiguration des Sensorelements 6, das in **Fig. 9** als ein Beispiel gezeigt wird, steht die Diffusionswiderstandsschicht 66 nicht mit dem Festelektrolyt 1 in Kontakt. Allerdings kann auch eine Konfiguration verwendet werden, bei welcher die Diffusionswiderstandsschicht 66 mit dem Festelektrolyt 1 in Kontakt steht. In diesem Fall dient die Diffusionswiderstandsschicht 66 als das Bauteil 4 aus unähnlichem Material.

Festelektrolyt

[0129] Der Festelektrolyt 1 ist aus teilweise stabilisiertem Zirconiumdioxid 2 hergestellt. Genauer gesagt wird der Festelektrolyt verwendet, der gemäß der ersten Ausführungsform beschrieben ist. Der Festelektrolyt 1 weist hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit Aluminiumoxid und Spinell eine kleine bzw. geringe Differenz auf. Somit treten in dem Kühl-/ Heizzyklus zwischen der Heizvorrichtung 64 und der Messgaskammer-Ausbildungsschicht 681 sowie dem Festelektrolyt 1 nicht in einfacher Weise ein Ablösen und eine Rissbildung auf. Zusätzlich sind die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung bei einer Hysterese sowie die Differenz hinsichtlich eines Koeffizienten einer Wärmeausdehnung mit Aluminiumoxid und Spinell in der Region mit hoher Temperatur selbst in einem Kühl-/ Heizzyklus klein, in welchem der Festelektrolyt 1 zum Beispiel zu einer Region mit hoher Temperatur, die 1.000 °C überschreitet, freigelegt ist.

[0130] Daher treten zwischen dem Festelektrolyt 1 und dem Bauteil 4 aus unähnlichem Material, wie beispielsweise der Heizvorrichtung 64 und der Messgaskammer-Ausbildungsschicht 681, nicht in einfacher Weise ein Ablösen und eine Rissbildung auf, selbst wenn der Festelektrolyt 1 zu einer Region mit hoher Temperatur freigelegt ist. Dies bedeutet, dass der Gassensor 5 dazu in der Lage ist, ein gemessenes Gas bzw.

Messgas zu erfassen, während eine hohe Verlässlichkeit beibehalten wird, selbst wenn der Gassensor 5 für Temperaturen angewendet wird, bei welchen 1,000 °C überschritten wird.

Elektrode

[0131] Das Material der Erfassungselektrode 62 gemäß der vorliegenden Ausführungsform ist nicht besonders beschränkt, solange das Material eine katalytische Aktivität relativ zu Sauerstoff und dergleichen aufweist. Die Erfassungselektrode 62 kann als eine Edelmetallkomponente zum Beispiel eine Zusammensetzung aus Pt (Platin), Au (Gold), Ag (Silber), ein Gemisch oder einer Legierung aus Pd (Palladium) und Ag, sowie ein Gemisch oder eine Legierung aus Pt und Au enthalten. Zusätzlich ist das Material der Referenzelektrode 63 ebenfalls nicht besonders beschränkt und kann Pt, Au, Ag, Pd und dergleichen als die Edelmetallkomponente enthalten.

[0132] Zusätzlich kann anstelle des Sensorelements vom Laminierungstyp zum Beispiel auch ein Sensorelement vom mit einem Boden versehenen zylindrischen Typ (genauer gesagt einem Bechertyp) als das Sensorelement 6 verwendet werden, wie in einem Beispiel in **Fig. 10** gezeigt wird. Ein solches Sensorelement vom Bechertyp weist einen mit einem Boden versehenen, zylindrisch geformten (genauer gesagt becherförmigen) Festelektrolyt 1, eine Erfassungselektrode 62 und eine Referenzelektrode 63 auf. Die Erfassungselektrode 62 ist auf einer äußeren peripheren Oberfläche 601A des Festelektrolyts 1 vorgesehen. Die Referenzelektrode 63 ist auf einer inneren peripheren Oberfläche 602A des Festelektrolyts 1 vorgesehen. Bei einem solchen Sensorelement vom Bechertyp ist eine (nicht näher dargestellte) stabförmige Heizvorrichtung innerhalb des Sensorelements 6 eingesetzt. Die Heizvorrichtung erwärmt das Sensorelement 6 auf eine gewünschte Temperatur.

[0133] Die Erfassungselektrode 62 ist auf der äußeren peripheren Oberfläche 601A des Festelektrolyts 1 vorgesehen. Zusätzlich ist auf der äußeren peripheren Oberfläche 601A des Festelektrolyts eine poröse Schutzschicht 625 ausgebildet. In **Fig. 10** ist die Schutzschicht 625 ein poröser Körper und ist zum Beispiel aus Spinell hergestellt. In diesem Fall treten auf eine ähnliche Weise wie die bei dem vorstehend beschriebenen Sensorelement vom Laminierungstyp nicht in einfacher Weise ein Ablösen und eine Rissbildung zwischen dem Festelektrolyt 1 und dem Bauteil 4 aus unähnlichem Material wie beispielsweise der Schutzschicht 625 auf.

[0134] Daher ist der Gassensor 5 selbst bei dem Gassensor 5, der das Sensorelement vom Bechertyp beinhaltet, dazu in der Lage, ein gemessenes Gas bzw. Messgas zu erfassen, während eine hohe Verlässlichkeit beibehalten wird. Hierbei liegt die Erfassungselektrode 62 in dem Beispiel in **Fig. 10** zwischen der Schutzschicht 625 und dem Festelektrolyt 1 vor. Allerdings ist die Erfassungselektrode 62 nicht notwendigerweise auf der gesamten äußeren peripheren Oberfläche 601A ausgebildet. Typischerweise ist ein Nicht-Ausbildungsabschnitt vorhanden. Daher liegt ein Abschnitt vor bzw. ist vorhanden, in welchem die Schutzschicht 625 und der Festelektrolyt 1 in Kontakt stehen, obwohl eine Konfiguration in den Zeichnungen weggelassen ist.

[0135] Zusätzlich ist die Referenzelektrode 63 auf der inneren peripheren Oberfläche des becherförmigen Festelektrolyts 1 vorgesehen. Allerdings kann die Referenzelektrode 63 auf der gesamten inneren peripheren Oberfläche vorgesehen sein oder diese kann teilweise vorgesehen sein. In Fällen, bei welchen die Referenzelektrode 63 teilweise vorgesehen ist, können Aluminiumoxid, das die Heizvorrichtung konfiguriert, und der Festelektrolyt in Kontakt kommen. Auch in diesem Fall treten auf eine ähnliche Weise wie die bei dem Sensorelement vom Laminierungstyp ein Ablösen und eine Rissbildung zwischen dem Festelektrolyt 1 und dem Bauteil 4 aus unähnlichem Material wie beispielsweise der Heizvorrichtung nicht in einfacher Weise auf, weil der Festelektrolyt 1 thermisch stabil ist.

[0136] Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen beschränkt.

[0137] Der Festelektrolyt gemäß der ersten Ausführungsform kann zum Beispiel auch in einer Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) verwendet werden. In diesem Fall weist der Festelektrolyt zum Beispiel Kontaktobерflächen mit einer Anodenschicht und einer Kathodenschicht auf. Obwohl eine Konfiguration in den Zeichnungen weggelassen wird, kann der Festelektrolyt auf eine Brennstoffzellen-Einheitszelle angewendet werden, in welcher die Anodenschicht, eine Elektrolytschicht, die aus dem Festelektrolyt hergestellt ist, und die Kathodenschicht aufeinanderfolgend laminiert sind. Zusätzlich kann im Ergebnis dessen, dass eine Mehrzahl von Brennstoffzellen-Einheitszellen mit einem Separator laminiert ist, eine Brennstoffzelle vom Stapeltyp konstruiert werden. Außerdem liegen zusätzlich zu dem Luft-Kraftstoff-Verhältnis-Sensor ein Sauerstoffsensor,

ein NOx-Sensor und dergleichen als der Gassensor vor. Der Festelektrolyt kann auch auf diese Sensoren angewendet werden.

Patentansprüche

1. Festelektrolyt (1), aufweisend:

teilweise stabilisiertes Zirconiumdioxid (2), in welchem ein Stabilisator eine Feststofflösung in Zirconiumdioxid ausbildet, wobei:
 das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid als Kristallpartikel (3), die das teilweise stabilisierte Zirconiumdioxid konfigurieren, folgendes aufweist: Stabilisator-Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel (33), dessen Konzentration des Stabilisators an einem Partikelmittelpunkt (O) weniger als 4,7 mol% beträgt, und Stabilisator-Hochkonzentrationsphasen-Partikel (34), deren Konzentration des Stabilisators an dem Partikelmittelpunkt (O) größer als 4,7 mol% ist, und einen benachbarten Partikelabschnitt (35) aufweist, bei welchem zwei oder mehr Partikel der Stabilisator-Niedrigkonzentrationsphasen-Partikel, deren durchschnittliche Partikelgröße größer gleich 0,1 µm ist, benachbart angeordnet sind;
 ein Häufigkeitsanteil der Stabilisator-Hochkonzentrationsphasen-Partikel auf einem Querschnitt des Festelektrolyts in Hinblick auf ein Flächenverhältnis relativ zu allen Kristallpartikeln größer gleich 70 % ist; und
 die Flächen der benachbarten Partikelabschnitte (35) Flächen von Kreisen sind, die Radien aufweisen, welche die Hälfte der Länge der jeweiligen Partikelgrößen betragen, und das Vorhandensein der benachbarten Partikelabschnitte (35) durch eine SEM/EDX-Analyse bestätigt werden kann.

2. Festelektrolyt nach Anspruch 1, wobei:

der Häufigkeitsanteil der benachbarten Partikelabschnitte auf einem Querschnitt des Festelektrolyts in Hinblick auf ein Flächenverhältnis relativ zu den Stabilisator-Niedrigkonzentrationsphasen-Partikeln größer gleich 50 % ist.

3. Festelektrolyt nach Anspruch 1 oder 2, wobei:

der Häufigkeitsanteil der benachbarten Partikelabschnitte auf einem Querschnitt des Festelektrolyts in Hinblick auf ein Flächenverhältnis relativ zu allen Kristallpartikeln 8 bis 16 % beträgt.

4. Festelektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei:

eine durchschnittliche Partikelgröße der benachbarten Partikelabschnitte 1 bis 5 µm beträgt.

5. Festelektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei:

eine durchschnittliche Partikelgröße des Stabilisator-Hochkonzentrationsphasen-Partikels 1 bis 5 µm beträgt.

6. Festelektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei:

der Stabilisator Yttriumoxid aufweist.

7. Festelektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, ferner aufweisend:

einen Kontaktierungsabschnitt (1A), der derart konfiguriert ist, dass der Festelektrolyt mit einem Bauteil (4) aus unähnlichem Material in Kontakt steht, wobei:
 das Bauteil aus unähnlichem Material Aluminiumoxid oder Spinell aufweist.

8. Gassensor (5), aufweisend:

einen Festelektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

9. Herstellungsverfahren eines Festelektrolyts nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Herstellungsverfahren folgendes aufweist:

einen Mischschritt (S1), bei dem ein Gemisch (20) erhalten wird, indem folgendes vermischt wird: (i) ein erstes Rohmaterialpulver (221), das Zirconiumdioxidpartikel umfasst, (ii) ein zweites Rohmaterialpulver (222), das aggregierte Partikel aufweist, bei welchen eine Mehrzahl von Zirconiumdioxidpartikeln aggregiert sind, und (iii) ein Stabilisator-Rohmaterialpulver (211);
 einen Formungsschritt (S2), bei dem durch Ausformen des Gemisches ein ausgeformter Körper erhalten wird; und

einen Sinterschritt (S3), bei dem ein Festelektrolyt erhalten wird, der teilweise stabilisiertes Zirconiumdioxid aufweist, indem der ausgeformte Körper gesintert wird wobei:
 der Mischschritt folgendes aufweist:
 einen ersten Mischschritt (S11), bei dem das erste Rohmaterialpulver und das Stabilisator-Rohmaterialpul-

ver vermischt werden; und
einen zweiten Mischschritt (S12), bei dem nach dem ersten Mischschritt ferner das zweite Rohmaterialpul-
ver vermischt wird, wobei
die d₅₀ Partikelgröße des ersten Rohmaterialpulvers (221) innerhalb eines Bereichs von 0,2 bis 0,5 µm
liegt, und die d₅₀ Partikelgröße des zweiten Rohmaterialpulvers (222) innerhalb eines Bereichs von 1 bis 5
µm liegt.

Es folgen 7 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG.1

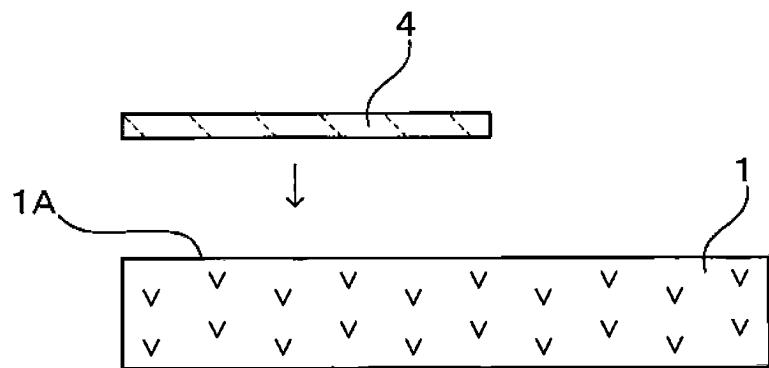


FIG.2

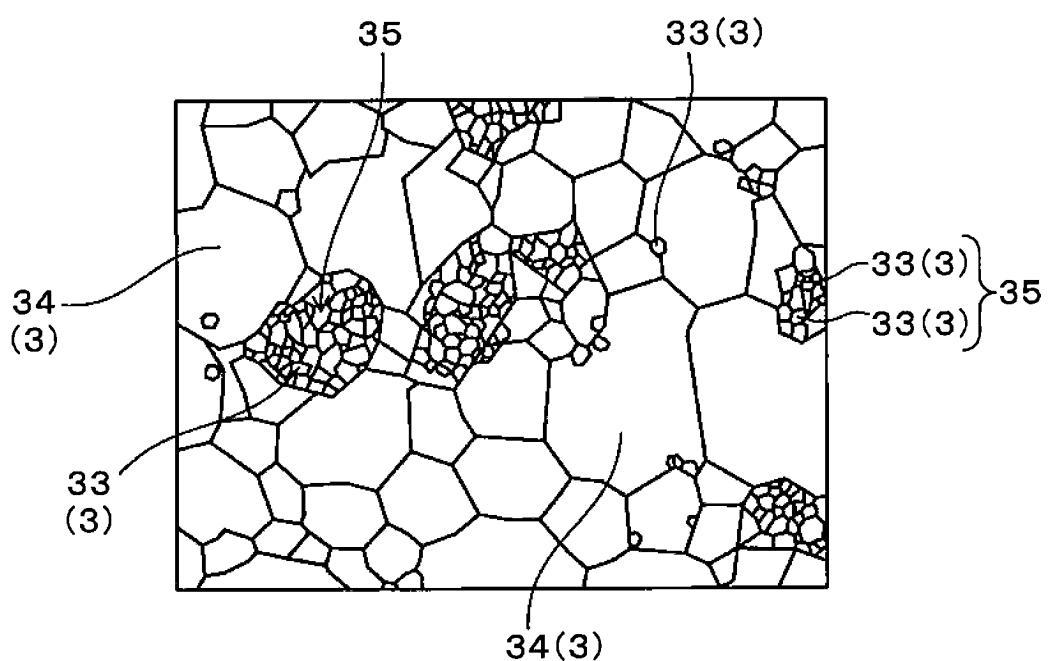


FIG.3

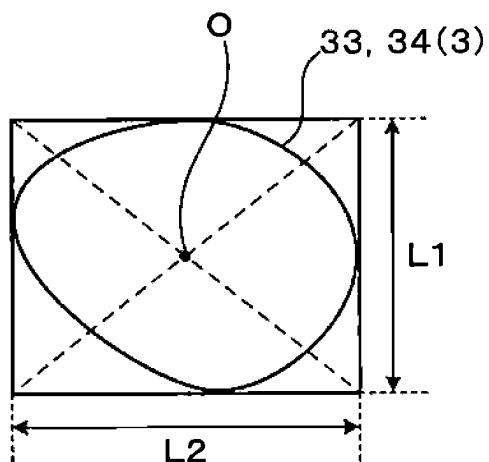


FIG.4

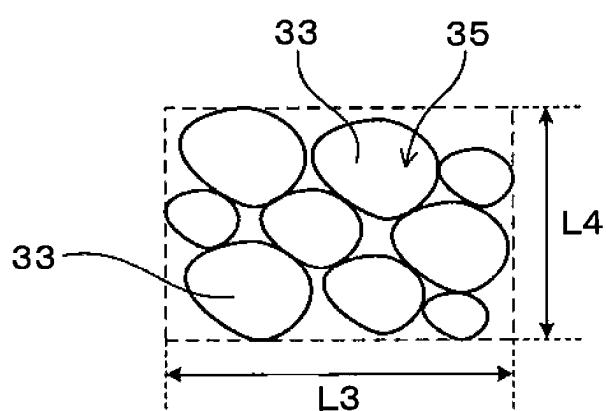
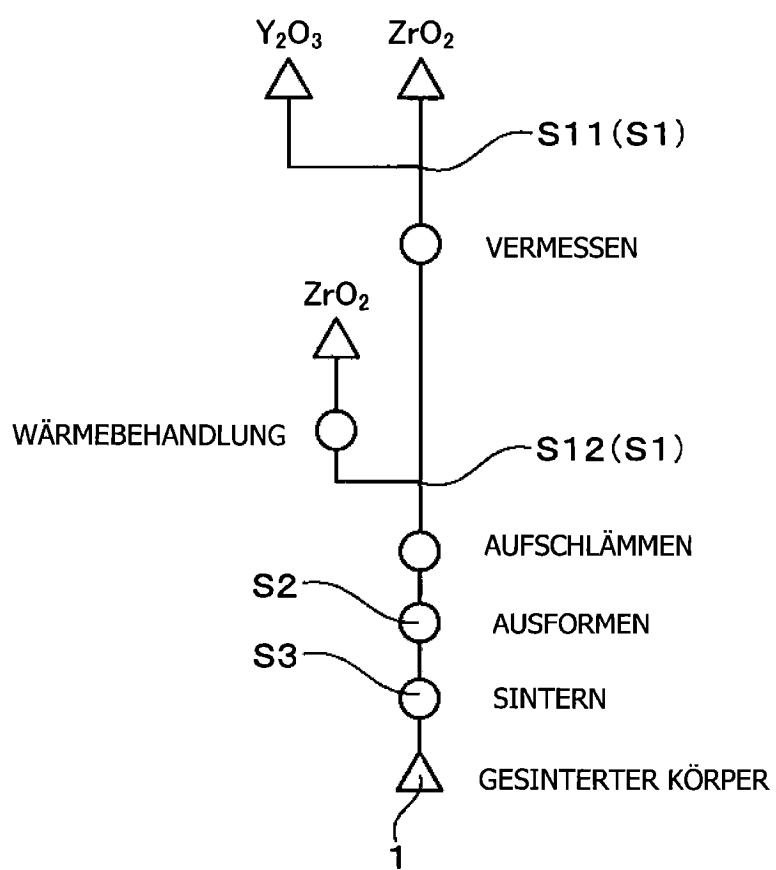


FIG.5



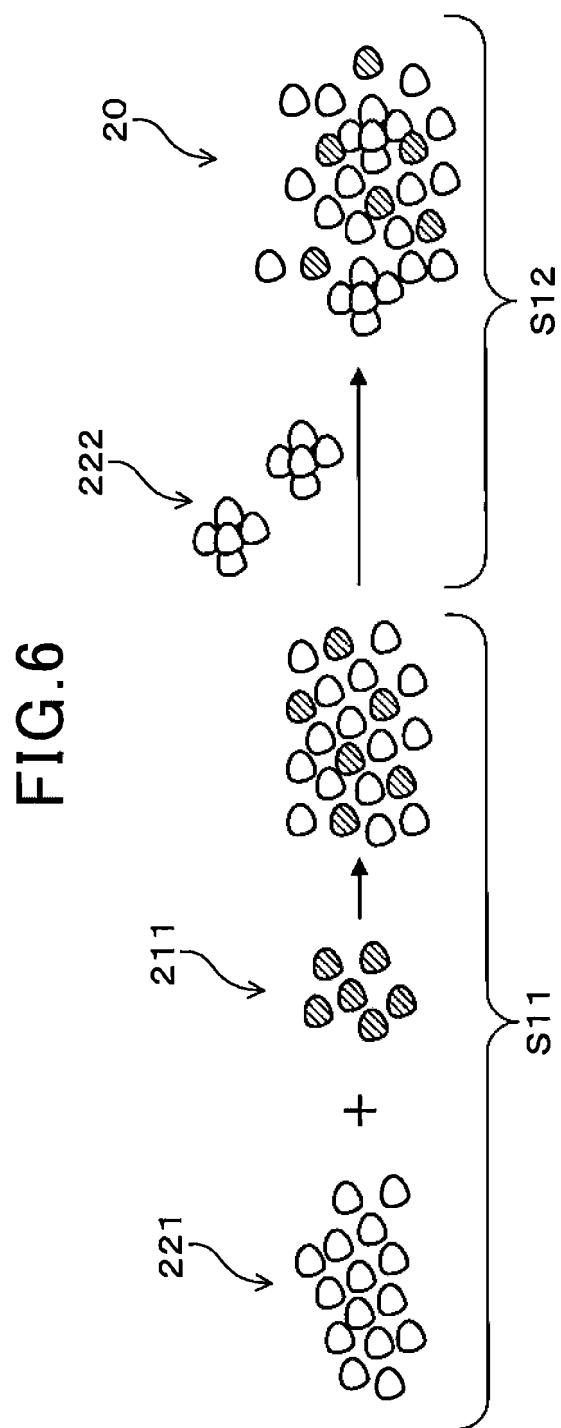


FIG.7

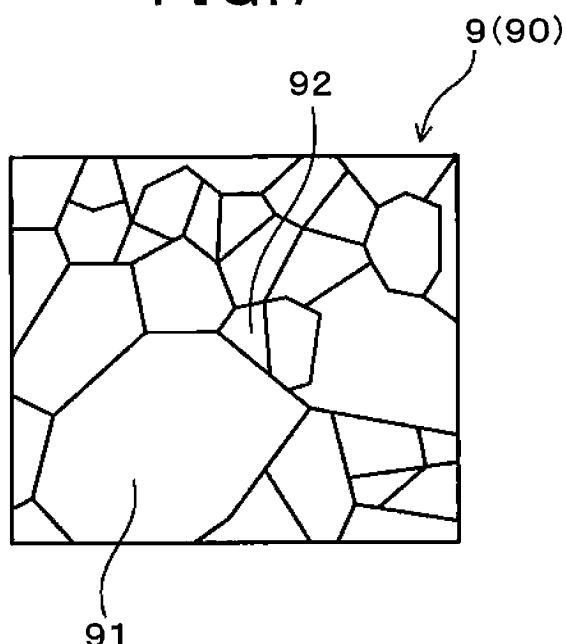


FIG.8

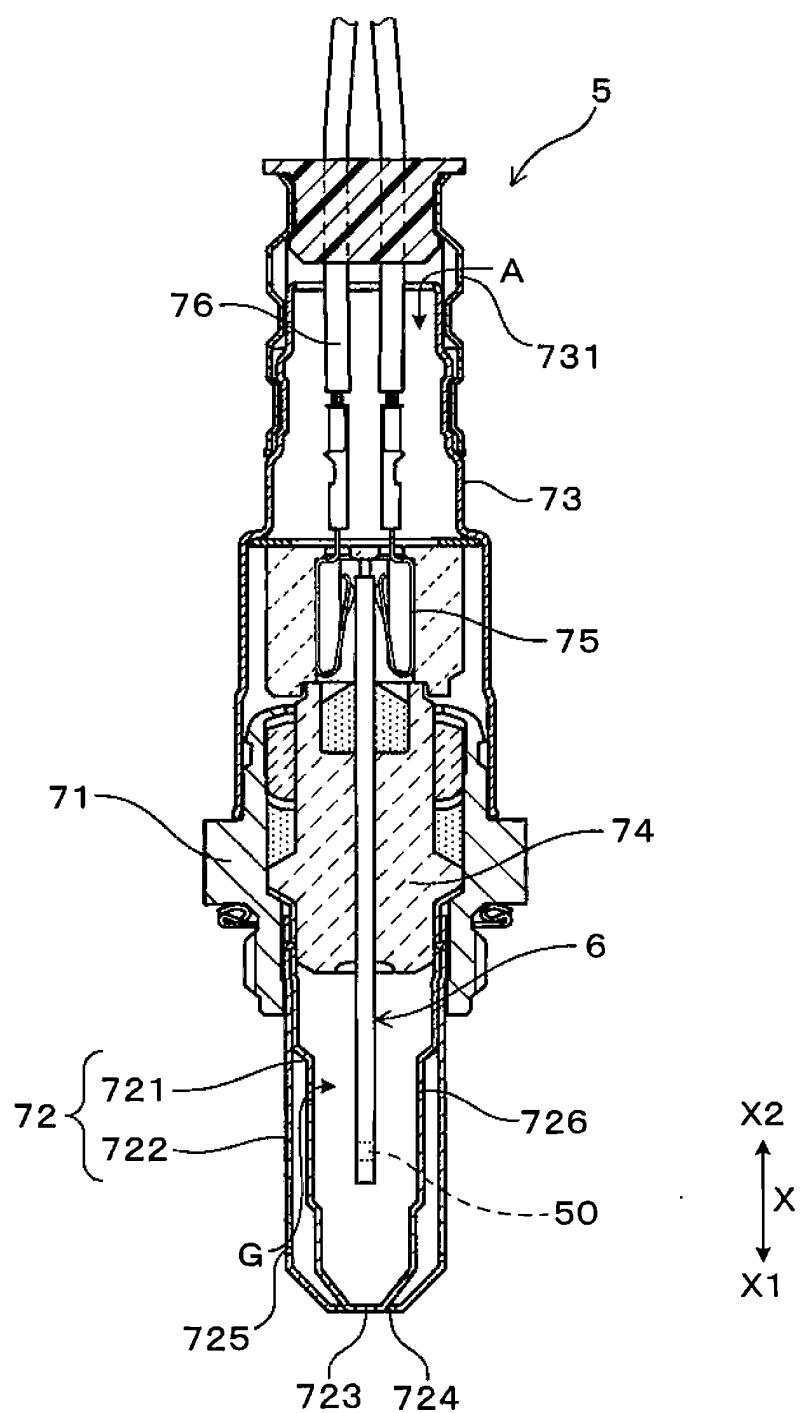
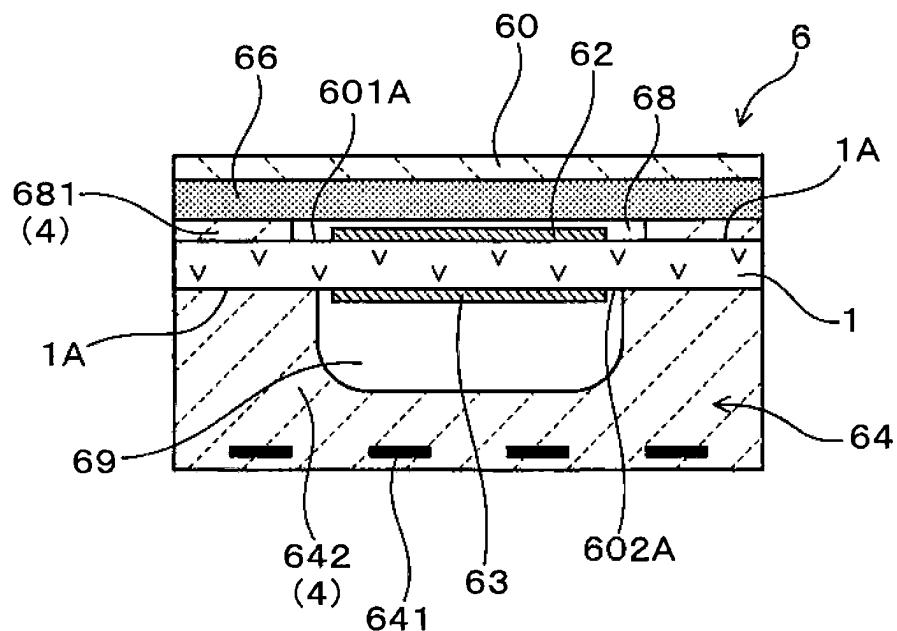


FIG.9**FIG.10**