

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7215284号
(P7215284)

(45)発行日 令和5年1月31日(2023.1.31)

(24)登録日 令和5年1月23日(2023.1.23)

(51)国際特許分類

F I

C 0 4 B 35/486 (2006.01)

C 0 4 B 35/486

H 0 1 B 1/06 (2006.01)

H 0 1 B 1/06 A

G 0 1 N 27/41 (2006.01)

G 0 1 N 27/41 3 2 5 Z

G 0 1 N 27/409 (2006.01)

G 0 1 N 27/409 1 0 0

G 0 1 N 27/04 (2006.01)

G 0 1 N 27/04 F

請求項の数 3 (全20頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-59103(P2019-59103)

(22)出願日 平成31年3月26日(2019.3.26)

(65)公開番号 特開2020-158342(P2020-158342
A)

(43)公開日 令和2年10月1日(2020.10.1)

審査請求日 令和3年6月11日(2021.6.11)

(73)特許権者 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(74)代理人 110000648

弁理士法人あいち国際特許事務所

(72)発明者 吉田 充宏

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式

会社デンソー内

(72)発明者 鈴木 聡司

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式

会社デンソー内

審査官 山本 吾一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質、ガスセンサ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

安定化又は部分安定化ジルコニアからなる固体電解質(1)であって、

該固体電解質は、部分安定化ジルコニアからなり、上記部分安定化ジルコニアのイットリアの含有量が4.5～8モル%であり、

室温から1200℃まで加熱し、-300℃/hの降温速度で室温まで降温させる冷熱サイクルを実施した際における、上記固体電解質を構成する結晶粒子(2)における立方晶相(21)及び正方晶相(23)の少なくとも一方の結晶子径の変化率が10%以下である、固体電解質。

【請求項2】

請求項1に記載の上記固体電解質を備える、ガスセンサ(5)。

【請求項3】

請求項1に記載の固体電解質の製造方法であって、

ジルコニアと安定化剤とを乾式で混合して混合粉末を得る混合工程と、上記混合粉末を成形し、焼成して焼成物を得る焼成工程と、上記焼成物を温度800～1150℃で加熱するアニール工程と、を有する、固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、安定化又は部分安定化ジルコニアからなる固体電解質、及びこれを備えるガスセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

内燃機関の排気系等に、排ガス中の酸素濃度や空燃比等を検出する目的でガスセンサが利用されている。このようなガスセンサにはジルコニア等の酸化物イオン伝導性の固体電解質が用いられている。固体電解質は、急激な温度変化を伴う環境下で使用されることが多い。しかし、ジルコニアには温度変化による相転移に起因してクラックが発生するおそれがあるため、耐熱衝撃性の向上が求められている。

【0003】

例えば、特許文献1には、安定化剤が固溶したジルコニア酸素センサ素子の表面に、エージング処理により単斜晶ジルコニア層を形成することにより、耐熱衝撃性を向上させる技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開昭63-210063号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、固体電解質には、更なる高負荷での使用が求められる傾向があり、耐熱衝撃性の更なる向上が求められている。具体的には、車載用のガスセンサの搭載位置の変更等により固体電解質は更なる高温環境に晒される傾向がある。また、例えばハイブリッド車やアイドラストップ車では、エンジン及びヒータの頻繁な始動、停止に伴い、固体電解質が頻繁に冷熱サイクルに晒される傾向がある。

【0006】

本発明は、かかる課題に鑑みてなされたものであり、耐熱衝撃性に優れた固体電解質及びガスセンサを提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様は、安定化又は部分安定化ジルコニアからなる固体電解質(1)であって、

該固体電解質は、部分安定化ジルコニアからなり、上記部分安定化ジルコニアのイットリアの含有量が4.5～8モル%であり、

室温から1200℃まで加熱し、-300℃/hの降温速度で室温まで降温させる冷熱サイクルを実施した際における、上記固体電解質を構成する結晶粒子(2)における立方晶相(21)及び正方晶相(23)の少なくとも一方の結晶子径の変化率が10%以下である、固体電解質にある。

【0008】

本発明の他の態様は、上記固体電解質を備える、ガスセンサ(5)にある。

本発明のさらに他の態様は、固体電解質の製造方法であって、

ジルコニアと安定化剤とを乾式で混合して混合粉末を得る混合工程と、

上記混合粉末を成形し、焼成して焼成物を得る焼成工程と、

上記焼成物を温度800～1150℃で加熱するアニール工程と、を有する、固体電解質の製造方法にある。

【発明の効果】

【0009】

上記固体電解質は、上記のごとく結晶子径の変化率が所定値以下に調整されている。そのため、冷熱サイクルに対する強度低下が抑制され、クラックの発生が抑制される。その結果、固体電解質は、耐熱衝撃性に優れ、例えば高温環境に晒されたり、冷熱サイクル頻

10

20

30

40

50

度の多い環境に晒されても高い強度を維持できる。その理由は、結晶相の相転移に関わる内部エネルギーの緩和によるひずみの低減にあると考えられるが、そのメカニズムは後述する。

【0010】

上記ガスセンサは、耐熱衝撃性に優れた上記固体電解質を備える。したがって、上記ガスセンサは、冷熱サイクルのストレス増加に対する信頼性が高く、長期間正確にガス濃度を測定することができる。

【0011】

以上のごとく、上記態様によれば、耐熱衝撃性に優れた固体電解質及びガスセンサを提供することができる。

なお、特許請求の範囲及び課題を解決する手段に記載した括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものであり、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施形態1における、ひずみが低減された固体電解質の微構造を示す模式図。

【図2】実施形態1における、結晶相の体積変化と熱膨張係数を示す説明図。

【図3】実施形態1における、 $ZrO_2-Y_2O_3$ 系状態図。

【図4】実施形態1における、 ZrO_2 の相転移の熱力学的解釈を示す説明図。

【図5】実施形態1における、アニール処理を行うことなく、焼成工程後に冷熱サイクルを行う場合の温度プロファイルを示す説明図。

【図6】図5のVIにおける固体電解質を構成する結晶相の状態を示す模式図。

【図7】図5のVIIにおける固体電解質を構成する結晶相の状態を示す模式図。

【図8】図5のVIIIにおける固体電解質を構成する結晶相の状態を示す模式図。

【図9】図5のIXにおける固体電解質を構成する結晶相の状態を示す模式図。

【図10】実施形態1における、ひずみを有する固体電解質の微構造を示す模式図。

【図11】実施形態1における、焼成工程後にアニール処理を行い、次いで冷熱サイクルを行う場合の温度プロファイルを示す説明図。

【図12】図11のXIIにおける固体電解質を構成する結晶相の状態を示す模式図。

【図13】図11のXIIIにおける固体電解質を構成する結晶相の状態を示す模式図。

【図14】図11のXIVにおける固体電解質を構成する結晶相の状態を示す模式図。

【図15】図11のXVにおける固体電解質を構成する結晶相の状態を示す模式図。

【図16】図11のXVIにおける固体電解質を構成する結晶相の状態を示す模式図。

【図17】図11のXVIIにおける固体電解質を構成する結晶相の状態を示す模式図。

【図18】実施形態1における、アニール処理による結晶子径の変化を示す説明図。

【図19】実施形態2における、ガスセンサの断面図。

【図20】実施形態2における、積層型のガスセンサ素子の断面図。

【図21】実施形態2における、コップ型のガスセンサ素子の断面図。

【図22】実験例1における、固体電解質の製造方法を示す説明図。

【図23】実験例1における、固体電解質のXRDパターンにおけるC相の{111}由来のピークの一例を示す図。

【図24】実験例1における、C相の結晶子径の変化率と、強度減少率との関係を示す図。

【図25】実験例1における、アニール温度と、C相の結晶子径の変化率との関係を示す図。

【図26】実験例1における、アニール温度と、強度減少率との関係を示す図。

【図27】実験例1における、アニール温度の保持時間と、C相の結晶子径の変化率との関係を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0013】

<実施形態1>

10

20

30

40

50

固体電解質に係る実施形態について、図1～図18を参照して説明する。以降の説明においては、立方晶相のことを、適宜「C相」といい、単斜晶相のことを、適宜「M相」といい、正方晶相のことを、適宜「T相」という。図1に例示されるように、固体電解質1は、多数の結晶粒子2から構成されている。結晶粒子2の結晶相には、C相21、M相22、T相23の形態が存在する。

【0014】

固体電解質1は、安定化ジルコニア又は部分安定化ジルコニアからなる。安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニアは、所謂焼結体であり、安定化剤がジルコニアに固溶している。

【0015】

安定化剤としては、イットリア、カルシア、マグネシア、スカンジウム、イットルビウム等が例示される。安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニアは、安定化剤として、これらのうち少なくとも1種を含有することができる。化学的安定性が高くなるという観点から、安定化剤はイットリアであることが好ましい。安定化剤がイットリアの場合には、イットリアの含有量が8モル%以下の場合に、部分安定化ジルコニアが形成され、イットリアの含有量が8モル%を超える場合に、安定化ジルコニアが形成される。

【0016】

一般に、ジルコニア(ZrO_2)の結晶粒子2を構成する結晶相には、M相22、T相23、C相21の3つの種類がある。温度が上がるにつれてM相22、T相23、C相21の順に相転移して安定化する。イットリア等の安定化剤がジルコニアに固溶することにより、室温でもC相21やT相23が安定・準安定化する。室温は、例えば25℃であり、以降の説明においても同様である。

【0017】

各結晶相のうち、C相21は、イオン伝導性が最も高いが、強度が低い上、図2に示されるように熱膨張係数が高い。熱膨張係数を低下させるという観点からは、固体電解質1は、C相21とM相22との混相からなることが好ましい。この場合には、アルミナ、スピネル($MgAl_2O_4$)などの異種材料部材と固体電解質1との熱膨張率差を小さくすることができる。その結果、固体電解質1と異種材料部材との接触部に、熱膨張差による亀裂、はく離が発生することを防止できる。

【0018】

図4に示されるように、相転移は、結晶粒子2内の内部エネルギーがより低く、より安定な状態になろうとするために生じる。 ZrO_2 と Y_2O_3 の固溶焼成プロセスでは、図3に示されるように室温域で安定な状態のM相22の結晶粒子2は、焼成温度域(具体的には1400℃以上)ではT相23として存在している。そして、焼成完了後の降温時にT相23からM相22へ膨張を伴い相転移する。膨張は解放されずに粒界に近い結晶粒子2の内部にひずみとして蓄積されるため、結晶粒子2内の内部エネルギーは高い状態となる。そのため、M相22の結晶粒子2はT相23に相転移し易い状態にある。すなわち、M相22からT相23への相転移温度は、図3の状態図で規定される温度より、図4に示されるように、 T_0 から T_0' に ΔT_0 だけ低下する。

【0019】

このようなジルコニア特有の相転移に対して、ひずみを減少させて結晶粒子2の内部エネルギーを低下させることが有効であり、相転移の抑制が可能になる。内部エネルギーの低下には、例えばアニール処理が有効である。その理由は、アニール処理での熱エネルギーにより結晶粒子2が熱振動で再配列し、ひずみが減少するからである。つまり、ひずみの減少により内部エネルギーが低下し、その結果、相転移温度が高くなり、相転移が抑制される。以下、詳細に説明する。

【0020】

図5に示されるように、焼成後に例えばアニール処理を行っていない場合には、図6に例示されるように、焼成工程の降温時に、膨張を伴うT相23からM相22への転移により、固体電解質9は、結晶粒子2の例えば粒界にひずみSを持つ。そしてひずみエネルギー

10

20

30

40

50

ーが内部エネルギーとなる。図5に示されるように、このような固体電解質9に対して室温から1200℃への冷熱サイクルが付与されると、冷熱サイクルの昇温中に、図6、図7に例示されるように結晶粒子2のM相22がT相23に転移し、例えば4%ほど体積収縮が起こる。図5に示されるように、相転移発生後さらに昇温が進み、例えば温度1200℃の状態では、図8に例示されるように、C相21が熱膨張する。このとき、M相22からT相23への相転移での体積収縮により生じた空隙がC相21の熱膨張により埋まる。図5に示されるように、冷熱サイクルの冷却後、例えば室温の状態では、図9に例示されるように膨張を伴うT相23からM相22への膨張を伴う相転移が起こるが、上記のようにC相21もすでに膨張しているため、結晶粒子2のひずみSは、焼成後よりも大きくなる。つまり、図10に例示されるように、固体電解質9は、結晶粒子2の例えば粒界にひずみを有し、結晶粒子2の内部エネルギーが焼成後よりも大きくなる。

10

【0021】

これに対し、図11に示されるように、例えばアニール処理を行った場合には、以下のメカニズムにより、内部エネルギーを低減できる。図12に例示されるように、焼成工程の降温時には、膨張を伴うT相23からM相22への相転移により、固体電解質1の結晶粒子2がひずみSを有している。この固体電解質1に対して、図11に示されるように例えばアニール処理を行うことにより、図13に例示されるように結晶粒子2が熱振動により再配列するため、ひずみSが低減する。その結果、アニール処理後は、図14に例示されるように、固体電解質1は、結晶粒子2の内部エネルギーが低い状態となる。このような固体電解質1では、図11、図15に示されるようにM相22からT相23への相転移温度が高くなるため、固体電解質1に対して室温から1200℃への冷熱サイクルが付与されると、昇温中にM相22はT相23へ相転移しにくくなる。これにより、相転移時の体積収縮により空隙が生じにくくなる。さらに昇温が進み、例えば温度1200℃の状態では、図16に例示されるようにC相21が熱膨張するが、体積収縮により生じた空隙が少ないため、この空隙を埋めるC相21の体積変化が起こりにくい。つまり、アニール処理を行うことにより、M相22からT相23への相転移温度が上がった分だけC相21の熱膨張の影響が小さくなる。図11に示されるように、冷熱サイクルの冷却後、例えば室温の状態では、膨張を伴うT相23からM相22への転移が起こるが、C相21の熱膨張の影響が小さくなっているため（図16参照）、結晶粒子2のひずみSが小さくなる。つまり、図1及び図17に例示されるように、固体電解質1は、結晶粒子2の内部エネルギーが小さい。

20

30

【0022】

アニール温度は、例えば安定化ジルコニア又は部分安定化ジルコニアの融点以下であり、アニール処理は、セラミックスを融点近傍まで加熱して軟化させることでひずみSを抜くこととは異なる概念である。アニール温度は、高いほど好ましいが、アニール処理によりM相22からT相23への相転移が生じると効果が無く、図3に示される状態図からはアニール温度の上限は1200℃である。また、図3に示されるようにイットリア濃度が2.5~7mol%の場合には、M相22とC相21との混相が室温域で安定になり、この混相におけるアニール温度の上限は、イットリア濃度が増加するとともに600℃まで低下すると読み取れる。しかし、図3の状態図は、平衡状態における理論値であり、実際の安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニアには、原料粉末の混合ばらつきによる固溶反応の不均一性によりイットリアが統計的な濃度分布を持つ傾向がある。つまり、実際には、図3に示す状態図のような平衡状態に達しにくく、M相22からT相23へ相転移が生じる温度は、図3の理論値の温度よりも大きくなる傾向がある。そのため、実際の相転移温度は600℃よりも高くなり、アニール温度は600℃を超える温度にすることができ、実際には、アニール温度は、1150℃以下であることが好ましく、1100℃以下であることがより好ましく、1000℃以下であることがさらに好ましい。

40

【0023】

上記のように、内部エネルギーが大きいほど相転移温度が低下し、冷熱サイクルにおいて生じるひずみSが大きくなる。したがって、冷熱サイクルでのひずみSは内部エネルギー

50

一の代替指標となる。具体的には、固体電解質 1 の室温から 1 2 0 0 °C への加熱前後、より具体的には室温→1 2 0 0 °C→室温の冷熱サイクルを固体電解質 1 に付与することにより、ひずみ S を評価すればよい。ひずみ S は、結晶中の原子間距離として捉えることができる。したがって、X 線回折 (X R D) により結晶子径を測定、算出することにより、ひずみ S を評価することができる。冷熱サイクル前後の結晶子径の変化率が大きいほどより大きな内部エネルギーを有していることとなる。結晶子径の測定、算出方法は、実験例にて説明するが、X R D パターンにおける半価幅、回折角に基づいて、シェラーの式により算出される。

【0 0 2 4】

相転移により膨張するのは M 相 2 2 であるが、膨張に伴って周囲の結晶粒子 2 の押し合いによる力のつりあいの観点から、C 相 2 1、M 相 2 2、T 相 2 3 のいずれの結晶相の結晶子径を評価してもよい。一方、微小クラックの発生が固体電解質 1 の強度低下の要因となり、ひずみ S による微小クラックは、M 相 2 2 や T 相 2 3 よりも強度が小さい C 相 2 1 の結晶粒子 2 内部や C 相 2 1 近傍の粒界に生じる。したがって、C 相 2 1 の結晶子径を評価することが好ましい。C 相 2 1 は、格子の対称性が大きいため結晶が劈開しやすく、さらに、Y₂O₃ の固溶により反応性が大きくなり、焼結の際に粒径が大きくなるという理由から強度が小さくなる。

【0 0 2 5】

C 相 2 1 と T 相 2 3 は結晶構造が類似しており、X R D の評価では、高角度側のミラー指数により区別は可能であるが、ピーク強度が弱く測定精度が低下する。したがって、X R D により容易に結晶子径を測定、算出するという観点から、C 相 2 1 及び T 相 2 3 の少なくとも一方の結晶子径の変化率を評価することがより好ましい。X R D では、ピーク強度が最大となる C 相 2 1 の {1 1 1} 面、T 相 2 3 の {1 0 1} 面に由来するピークに基づいて、結晶子径を測定、算出することができる。

【0 0 2 6】

本実施形態の固体電解質 1 においては、固体電解質 1 を室温から 1 2 0 0 °C へ加熱したときにおける、固体電解質 1 を構成する結晶粒子における C 相及び T 相の少なくとも一方の結晶子径の変化率が 1 0 % 以下である。結晶子径の変化率が 1 0 % を超えると、ひずみエネルギーが大きいいため、耐熱衝撃性が不十分になる。耐熱衝撃性をさらに高めるという観点から、結晶子径の変化率は、6 % 以下であることが好ましく、2 % 以下であることがより好ましい。

【0 0 2 7】

図 1 7 に示されるように、例えばアニール処理により、固体電解質 1 の結晶が安定化し、結晶子径が大きくなる。そして、アニール処理を行わない場合に比べて、固体電解質 1 の冷熱サイクルによる熱履歴後の結晶子径の変化率が小さくなる。なお、本形態では、アニール処理により内部エネルギーを低減させ、結晶子径の変化率を低下させた固体電解質 1 について説明しているが、アニール処理以外の方法であっても結晶子径の変化率が 1 0 % 以下であれば、固体電解質 1 は優れた熱衝撃強度を示す。

【0 0 2 8】

固体電解質 1 は、例えば、車両の排ガスを検出するガスセンサに好適である。この理由は次の通りである。ガスセンサの使用環境では、将来、エンジンの始動・停止のサイクルが更なる増加やエンジンの熱効率向上により、排ガス温度の上昇が見込まれている。つまり、エンジンが高負荷になり、排ガス温度が上がる。その結果、ガスセンサの固体電解質では、上述のように M 相 2 2 から T 相 2 3 の相転移温度に達し、冷却する際には再度 T 相 2 3 が M 相 2 2 に相転移する。その際の収縮・膨張に伴って生じるひずみ S により微小クラックが進展し、強度が低下するおそれがあるが、上記所定条件での結晶子径の変化率が 1 0 % 以下の固体電解質 1 は、M 相 2 2 の相転移温度を最大で例えば 6 0 °C 上げることができるため、将来的な排ガス温度上昇に対しても強度が低下しにくい。

【0 0 2 9】

固体電解質 1 は、部分安定化ジルコニアからなり、部分安定化ジルコニアのイットリア

10

20

30

40

50

の含有量が2～8モル%であることが好ましい。この場合には、アルミナ、スピネル（ $MgAl_2O_4$ ）などの異種材料部材と固体電解質1との熱膨張率差を小さくすることができる。その結果、熱膨張率差に起因するクラックの発生を防止できる。したがって、固体電解質1は、異種材料部材と接合する用途に好適になる。このような用途としては、例えばガスセンサのセンサ素子が例示される。部分安定化ジルコニアのイットリアの含有量は4.5～8モル%であることがより好ましい。この場合には、異種材料部材と固体電解質1との熱膨張係数がより整合し、クラックの発生をより一層防止できる。

【0030】

固体電解質1は、混合工程、焼成工程、及びアニール工程を行うことにより製造される。混合工程では、ジルコニアと安定化剤とを混合する。これにより、混合物を得る。混合物は、所望形状に成形して成形体にすることができる。

【0031】

焼成工程では、混合物又はその成形体を焼成して焼成体を得る。この焼成体は、安定化ジルコニア又は部分安定化ジルコニアからなる。

【0032】

アニール工程では、焼成体を加熱する。アニール温度は、例えば800～1150℃である。アニール温度が800℃未満の場合には、結晶粒子2の内部エネルギーを十分に減少させることができなくなる。一方、1150℃を超える場合には、アニール処理中にM相22からT相23への相転移が起こり、内部エネルギーの低下効果が得られなくなる。アニール処理による内部エネルギーの低下効果を十分に得るという観点から、アニール温度は、900～1100℃であることが好ましく、アニール温度は、950～1000℃であることがより好ましい。固体電解質1の製造方法の具体例は、実験例にて説明する。

【0033】

<実施形態2>

ガスセンサにかかる実施形態について説明する。なお、実施形態2以降において用いた符号のうち、既出の実施形態において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、既出の実施形態におけるものと同様の構成要素等を表す。

【0034】

本形態のガスセンサ5は、図19及び図20に示すように、センサ素子6を備えている。本形態のセンサ素子6は、ガスを検出するガスセンサ素子である。センサ素子6は、固体電解質1と、検出電極62と、基準電極63と、拡散抵抗層66とを有する。つまり、ガスセンサ5は、センサ素子6内に固体電解質1を備える。検出電極62及び基準電極63は、固体電解質1の両表面601A、602Aにそれぞれ形成されている。検出電極62及び基準電極63は、互いに対向する位置に形成された一対の電極を形成している。拡散抵抗層66は、検出電極62に到達する排ガスG等の測定ガスの流量を制限する。ガスセンサ5は、一対の電極62、63の間に電圧が印加された状態においてこれらの電極62、63の間に生じる限界電流の大きさによって、排ガスGの酸素濃度（つまり、空燃比）を検出する限界電流式のものである。

【0035】

以下に、本形態のガスセンサ5について詳説する。なお、以降の説明において、ガスセンサ5の軸方向Xにおける排ガスG等の測定ガスに曝される側と先端側X1といい、その反対側を基端側X2という。

【0036】

（ガスセンサ）

ガスセンサ5は、車両等の内燃機関の排気管に配置されて使用される。本形態のように限界電流式のガスセンサ5は、排気管を流れる排ガスGの空燃比を定量的に検出する空燃比センサとして使用される。このガスセンサ5は、排ガスGの空燃比がリッチ側にある場合と、リーン側にある場合とのいずれにおいても、空燃比を定量的に求めることができる。

【0037】

ここで、排ガスGの空燃比とは、内燃機関において燃焼された際の燃料と空気との混合

10

20

30

40

50

比率のことをいう。また、リッチ側とは、排ガスGの空燃比が、燃料と空気が完全燃焼するときの理論空燃比に比べて、燃料が多い側にあることをいう。リーン側とは、排ガスGの空燃比が、理論空燃比に比べて燃料が少ない側にあることをいう。

【0038】

本形態のガスセンサ5においては、排ガスの酸素濃度を検出することにより、排ガスの空燃比が検出される。空燃比センサとしてのガスセンサ5は、実質的には、リーン側においては、排ガスGの酸素濃度を検出する一方、リッチ側においては、排ガスGの未燃ガス濃度を検出することになる。

【0039】

図19に示すように、ガスセンサ5は、センサ素子6の他に、ハウジング71、先端側カバー72、基端側カバー73等を有する。ハウジング71は、排気管に取り付けられて絶縁碍子74を介してセンサ素子6を保持する。先端側カバー72は、ハウジング71の先端側X1に取り付けられてセンサ素子6を覆う。先端側カバー72は、2重構造であり、内側カバー721と外側カバー722とからなる。基端側カバー73は、ハウジング71の基端側X2に取り付けられてセンサ素子6の電気配線用の端子75等を覆う。

【0040】

(センサ素子)

図20に例示されるように、センサ素子6としては、例えば積層型センサ素子が用いられる。つまり、センサ素子6は、基準電極63と板状の固体電解質1と検出電極62とが順次積層された積層体から構成することができる。

【0041】

図20に例示されるように、センサ素子6は、例えば板状の固体電解質1を有する。固体電解質1は、測定ガス面601Aと基準ガス面602Aとを有する。測定ガス面601Aは、排ガスGなどの測定ガスに曝される面であり、測定ガスと接触するガス接触部となる。一方、基準ガス面602Aは、大気A等の基準ガスに曝される面である。測定ガス面601Aと基準ガス面602Aとは、固体電解質1における相互に反対の面となる。

【0042】

検出電極62は、固体電解質1の測定ガス面601Aに設けられる。一方、基準電極63は基準ガス面602Aに設けられる。センサ素子6がこのような積層型センサ素子からなる場合には、ヒータ64を構成する発熱体641が絶縁体642を介して固体電解質1に積層される。絶縁体642は例えばアルミナからなる。

【0043】

検出電極62は、測定ガス室68に面している。測定ガス室68内には、多孔質の拡散抵抗層66を経由した測定ガスが導入される。測定ガス室68は、固体電解質1と、測定ガス室形成層681と、拡散抵抗層66とにより囲まれた空間である。検出電極62が固体電解質1に接触して形成され、さらに、測定ガス室68の構造部材である測定ガス室形成層681が固体電解質1に接触して形成されている。検出電極62が排ガスG等の測定ガスに晒され、基準電極63とともにガス検出を行う部位である。検出電極62はリード線76が接続された端子75に電氣的に接続される。

【0044】

基準電極63は基準ガス室69に面している。基準ガス室69内には、基端側カバー73の通過孔731を経由して基端側X2から大気A等の基準ガスが導入される。なお、センサ素子6としては、積層型センサ素子に代えて後述のコップ型センサ素子を用いることも可能である。

【0045】

検出電極62は、先端側カバー72に設けられた通過孔723、724、725を通過して先端側カバー42内に流入する排ガスG等の測定ガスに晒される。基準電極63は、基端側カバー73に設けられた通過孔731を通過して基端側カバー73内から固体電解質1の基準ガス室69内に流入する大気A等の基準ガスに晒される。

【0046】

10

20

30

40

50

ヒータ 64 は、通電によって発熱するものであり、内燃機関及びガスセンサ 5 の起動時等において、固体電解質 1 及び各電極 62、63 を活性温度に加熱するものである。ヒータ 64 は、アルミナ焼結体からなる絶縁体 642 と、その内部に形成された発熱体 641 とからなる。絶縁体 642 を構成するアルミナ焼結体は、固体電解質に接触している。ヒータ 64 を構成する絶縁体 642 は、基準ガス室 69 を形成する構造部材でもあり、基準ガス室形成層としても役割も果たす。

【0047】

また、固体電解質 1 には、測定ガス面 601A 側に、測定ガス室 68 を構成する測定ガス室形成層 681 が積層形成されている。測定ガス室形成層 681 はアルミナからなる。つまり、固体電解質 1 は、基準ガス面 602A 側において上述のヒータ 64 を構成する絶縁体 642 と接触し、測定ガス面 601A 側において測定ガス室形成層 681 と接触している。つまり、固体電解質 1 は、異種材料部材である測定ガス室形成層 681、絶縁体 642 との接触部 1A を有する。

10

【0048】

拡散抵抗層 66 は例えばスピネルの多孔質体からなる。また、拡散抵抗層 66 の表面には、アルミナからなる遮蔽層 60 が設けられている。この遮蔽層 60 は、ガスを透過しない緻密体からなる。先端側カバー 72 内に流入した排ガス G は、拡散抵抗層 66 を通過して検出電極 62 の測定部 50 に至る。図 20 に例示されるセンサ素子 6 の構成では、拡散抵抗層 66 は、固体電解質 1 に接触していないが、拡散抵抗層 66 を固体電解質 1 に接触させる構成を採用することも可能である。

20

【0049】

(固体電解質)

固体電解質 1 は、安定化ジルコニア又は部分安定化ジルコニアからなる。具体的には、実施形態 1 に記載の固体電解質 1 が用いられる。この固体電解質 1 は、耐熱衝撃性に優れており、例えば 1050℃ を超える高温域に曝される冷熱サイクルに対しても、高い強度を維持することができる。したがって、例えば 1050℃ を超える環境でガスセンサ 5 を用いても、ガスセンサ 5 は高い信頼性を維持しながら測定ガスの検出が可能になる。また、固体電解質は、冷熱サイクルの繰り返しの多い環境でも、強度低下が抑制される。したがって、加熱及び冷却の頻度の多い環境でガスセンサを用いても、ガスセンサは、高い信頼性を維持しながら測定ガスの検出が可能になる。

30

【0050】

(電極)

本形態の検出電極 62 の材質は、酸素等に対する触媒活性を有するものであれば特に限定されない。例えば検出電極 62 は、貴金属成分として、Pt (白金)、Au (金)、Ag (銀)、Pd (パラジウム) と Ag の混合物又は合金、Pt と Au の混合物又は合金のうちのいずれかの組成を含有することができる。また、基準電極 63 の材質についても特に限定されず、貴金属成分として、Pt、Au、Ag、Pd 等を含有することができる。

【0051】

また、センサ素子 6 として、積層型センサ素子に代えて、図 21 に例示されるように、例えば有底円筒型 (具体的には、コップ型) のセンサ素子を用いることもできる。このようなコップ型センサ素子は、有底円筒形状 (具体的には、コップ形状) の固体電解質 1、検出電極 62、及び基準電極 63 を有する。検出電極 62 は固体電解質 1 の外周面 601A に設けられる。基準電極 63 は固体電解質 1 の内周面 602A に設けられている。このようなコップ型センサ素子においては、センサ素子 6 の内部に図示を省略する棒状ヒータが挿入される。ヒータは、センサ素子 6 を所望温度に加熱する。

40

【0052】

検出電極 62 は、固体電解質 1 の外周面 601A に設けられる。さらに、固体電解質の外周面 601A には、多孔質の保護層 625 が形成される。図 21 においては、保護層 625 は多孔質体であり、例えばスピネルからなる。なお、図 21 の例示においては、保護層 625 と固体電解質 1 との間に検出電極 62 が存在するが、検出電極 62 は、必ずしも

50

外周面 601A の全体に形成されるわけではなく、通常は非形成部が存在する。したがって、構成の図示を省略するが、保護層 625 と固体電解質 1 とは接触する部分が存在している。つまり、固体電解質 1 は、異種材料部材である保護層 625 との接触部 1A を有する。固体電解質 1 の先端側 X1 の外周面 601 が排ガス G 等の測定ガスと接触する接触部となる。

【0053】

また、基準電極 63 は、コップ型の固体電解質 1 の内周面に設けられるが、基準電極 63 は、内周面の全体に設けられても部分的に設けられていてもよい。部分的に設けられる場合には、ヒータを構成するアルミナと、固体電解質とが接触する場合がある。

【0054】

上述の積層型センサ素子の場合と同様に、コップ型センサ素子においても、実施形態 1 における固体電解質 1 を用いることにより、冷熱サイクルに対する強度が向上する。したがって、コップ型センサ素子を備えるガスセンサ 5 においても、ガスセンサ 5 は高い信頼性を維持しながら測定ガスの検出が可能になる。

【0055】

<実験例 1>

複数の固体電解質を作製し、その性能を比較評価する。以下に、本例における固体電解質の作製方法を説明する。固体電解質の製造では、図 22 に例示されるように、少なくとも混合工程 S1、焼成工程 S2、アニール工程 S3 を行うが、本例では、混合工程後、焼成工程前に、成形工程を行う。

【0056】

図 22 に例示されるように、まず、ジルコニア粉末にイットリア粉末を所望の割合で添加し、乾式で混合、粉碎した。これにより、混合粉末を得た。

【0057】

次いで、混合粉末と、水とを混合し、混合粉末スラリーを得た。混合粉末を構成する各原料粒子の流動性を高めて所望形状に成形し易くするために、混合粉末スラリーの造粒を行った。造粒は、例えばスプレー造粒により行う。

【0058】

次に、混合粉末を成形して成形体を得た。成形は例えば圧粉成形により行う。さらに研削を行ってもよい。本例においては、後述の評価に用いるサンプル形状に成形した。この成形工程では、例えば実施形態 2 における素子形状のような所望形状に成形することができる。

【0059】

次に、成形体を温度 1400℃にて焼成した。このようにして焼成体を得た。次に、焼成体のアニール処理を行った。アニール処理は、焼成体を所定のアニール温度で加熱することにより行った。このようにして、固体電解質を得た。本例では、イットリア含有量、アニール温度、アニール温度での保持時間を変更し、試料 2～14 の 13 種類の固体電解質を作製した。なお、試料 1 は、アニール処理を行っていない固体電解質である。試料 1～14 の製造条件を表 1 に示す。試料 1～14 の固体電解質の結晶子径の変化率、初期強度、耐久後強度、強度減少率を以下のようにして測定した。

【0060】

(結晶子径の変化率)

試料 1～14 の固体電解質を、室温から 1200℃まで昇温速度 300℃/h にて加熱し、降温速度 -300℃/h にて室温まで降温させる冷熱サイクルを実施した。X 線回折法 (XRD) により、冷熱サイクル前後の C 相 21 の結晶子径の変化率を評価した。評価には (株) リガク製の「UltiMax III 水平ゴニオメータ (D/tex)」を用い、 $2\theta/\theta$ 走査の連続走査にて $2\theta = 29 \sim 31^\circ$ の範囲でサンプリング間隔を 0.02° として測定した。線源には CuK α 線を使用し、加速電圧: 40 kV、電流: 30 mA として測定した。XRD パターンの一例を図 23 に示す。結晶子径 D は、下記式 (I) のシェラーの式より算出した。なお、結晶子径の算出には、図 23 に例示されるように、スムージン

10

20

30

40

50

グ処理したXRDパターンにおける半価幅、回折角を用いる。スムージング処理には、(株)リガク製のソフトウェア「ピークサーチ」を用いた。処理条件は、処理：平滑化、加重平均：平滑化点数5点、BG除去のピーク幅閾値：0.1、強度閾値：0.01である。なお、本例における「C相の結晶子径の変化率」は、XRD分析の測定原理上の観点から、実際は「C相及び／又はT相の」の意味である。

【0061】

$$D = K \times \lambda / (\beta \times \cos \theta) \cdots (I)$$

D：結晶子径、K：定数（ $K = 0.9$ ）、 λ ：X線の波長（ $\lambda = 1.5418 \text{ nm}$ ）、 β ：半価幅、 θ ：回折角

【0062】

（初期強度、耐久後強度）

試料1～14の固体電解質を、幅5mm程度、長さ45mm、厚み5mmにカットして測定サンプルを作製した。この測定サンプルを、室温から1100℃まで昇温速度300℃/hにて加熱し、降温速度-300℃/hにて室温まで降温させる冷熱サイクルを1000回繰り返し実施した。冷熱サイクル未実施の測定サンプルと1000回の冷熱サイクルを実施した測定サンプルから、JIS R 1601：2008の4点曲げ試験にしたがって、強度評価サンプルを作製し、4点曲げ強度を測定した。4点曲げ強度は、各試料から10個ずつの強度評価サンプルを作製し、その算術平均結果を採用した。冷熱サイクル未実施のサンプルの4点曲げ強度を初期強度とし、1000回の冷熱サイクルを実施したサンプルの4点曲げ強度を耐久後強度とした。

【0063】

（強度減少率及び判定）

初期強度に対する耐久後強度の減少率を強度減少率とした。強度減少率が50%以上の場合を「C」と判定し、50%未満でかつ40%以上の場合を「B」と判定し、40%未満の場合を「A」と判定した。

【0064】

10

20

30

40

50

【表 1】

(表1)

試料 No.	アニーリング 温度(°C)	アニーリング 保持時間(hour)	イットリア 含有量 (mol%)	相転移開始 温度(°C)	C相の結晶子径 変化率	初期強度 (MPa)	耐久後 強度(MPa)	強度 減少率	判定
1	—	—	6	900°C	13%	350	150	57%	C
2	800	0	6	900°C	12%	350	190	46%	B
3	800	0.5	6	910°C	11%	360	190	47%	B
4	800	0.75	6	915°C	10%	370	200	46%	B
5	800	1	6	930°C	9%	360	200	44%	B
6	800	2	6	930°C	9%	360	200	44%	B
7	900	1	6	945°C	7%	360	250	31%	A
8	950	1	6	960°C	4%	350	260	26%	A
9	1000	1	6	950°C	2%	370	280	24%	A
10	1100	1	6	935°C	6%	360	240	33%	A
11	1150	1	6	915°C	10%	350	200	43%	B
12	1200	1	6	900°C	12%	360	170	53%	C
13	950	1	4.5	955°C	10%	370	210	43%	B
14	950	1	8	960°C	2%	260	200	23%	A

【0065】

表1、図24より知られるように、結晶子径の変化率が10%以下の場合には、強度減少率が低い。つまり、耐熱衝撃性が優れている。耐熱衝撃性がより向上するという観点から、結晶子径の変化率は6%以下であることがより好ましく、2%以下であることがさらに好ましい。

【0066】

表1、図25、図26より知られるように、結晶子径の変化率を低下させて耐熱衝撃性を十分に高めるという観点から、アニーリング温度は、800～1150°Cであることが好ましく、900～1100°Cであることがより好ましく、950～1000°Cであることが

さらに好ましい。表 1 及び図 2 7 より知られるように、結晶子径の変化率を十分に低下させるという観点から、アニール温度での保持時間は、0.75 時間以上であることが好ましく、1 時間以上であることがより好ましい。一方で、保持時間を短くして固体電解質の生産性を高めるという観点からは、アニール温度での保持時間は、3 時間以下であることが好ましく、2 時間以下であることがより好ましい。

【0067】

ガスセンサのセンサ素子の固体電解質に好適になるという観点から、初期強度は 350 MPa 以上であることが好ましい。積層型センサ素子の固体電解質に好適になるという観点から、耐久後強度は 200 MPa 以上であることが好ましく、積層型センサ素子及びカップ型センサ素子に好適になるという観点から、耐久後強度は 250 MPa 以上であることがより好ましい。強度減少率は、50%未満であることが好ましく、40%未満であることがより好ましく、30%以下であることが更に好ましい。

【0068】

本発明は上記各実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の実施形態に適用することが可能である。例えば実施形態 1 における固体電解質は、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) 燃料電池に用いることも可能である。この場合には、固体電解質は、例えばアノード層、カソード層との接触面を有する。構成の図示を省略するが、アノード層、固体電解質からなる電解質層、カソード層が順次積層された燃料電池単セルに、固体電解質を適用することが可能である。さらに、複数の燃料電池単セルを、セパレータを介して積層することより、スタック型の燃料電池を構築することができる。また、ガスセンサとしては、空燃比センサの他に、酸素センサ、NO_xセンサ等があり、固体電解質はこれらのセンサに適用することも可能である。

【符号の説明】

【0069】

- 1 固体電解質
- 2 結晶粒子
- 21 立方晶相 (C 相)
- 22 単斜晶相 (M 相)
- 23 正方晶相 (T 相)
- 5 ガスセンサ
- 6 センサ素子

10

20

30

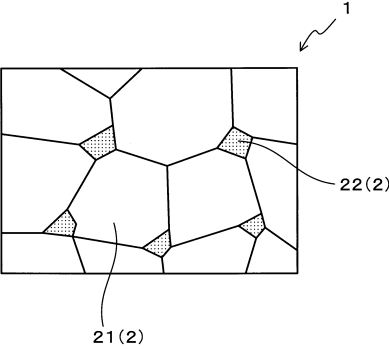
40

50

【図面】

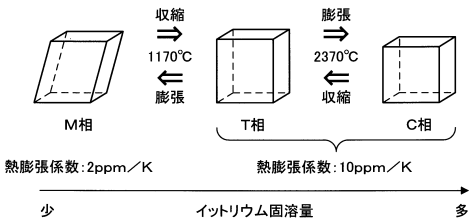
【図 1】

(図 1)



【図 2】

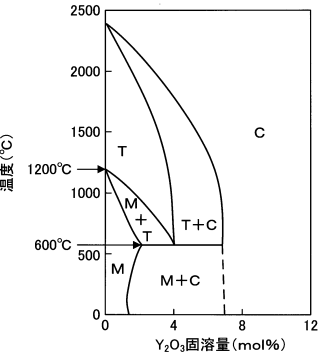
(図 2)



10

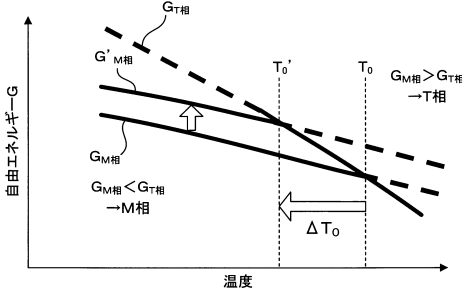
【図 3】

(図 3)



【図 4】

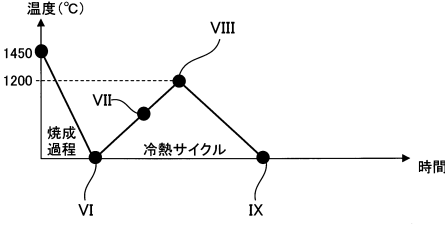
(図 4)



20

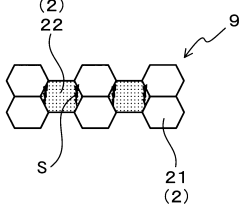
【図 5】

(図 5)



【図 6】

(図 6)



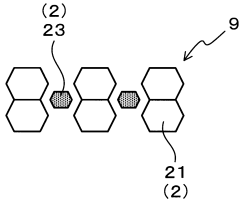
30

40

50

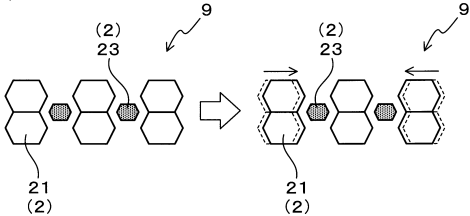
【図 7】

(図 7)



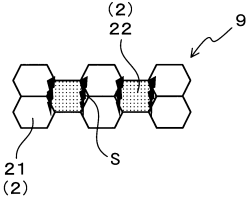
【図 8】

(図 8)



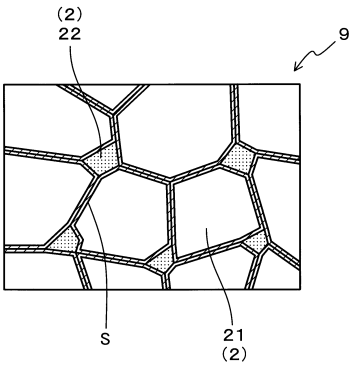
【図 9】

(図 9)



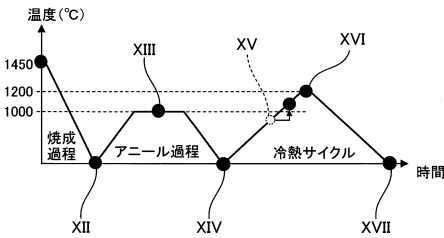
【図 10】

(図 10)



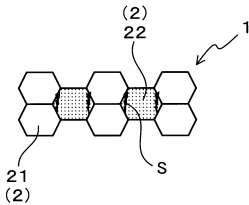
【図 11】

(図 11)



【図 12】

(図 12)



10

20

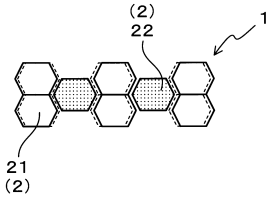
30

40

50

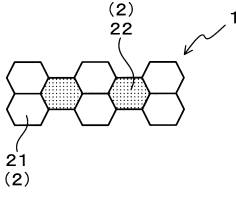
【図 1 3】

(図 1 3)



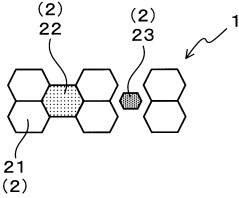
【図 1 4】

(図 1 4)



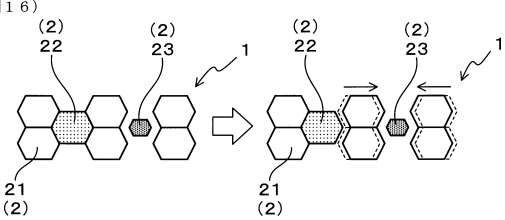
【図 1 5】

(図 1 5)



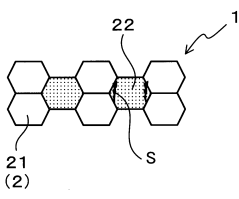
【図 1 6】

(図 1 6)



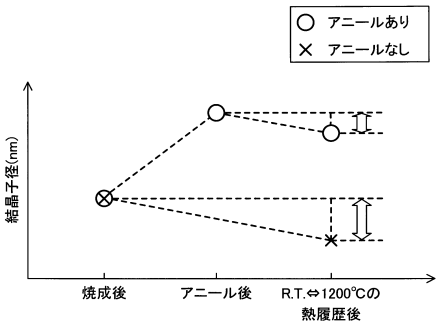
【図 1 7】

(図 1 7)



【図 1 8】

(図 1 8)



10

20

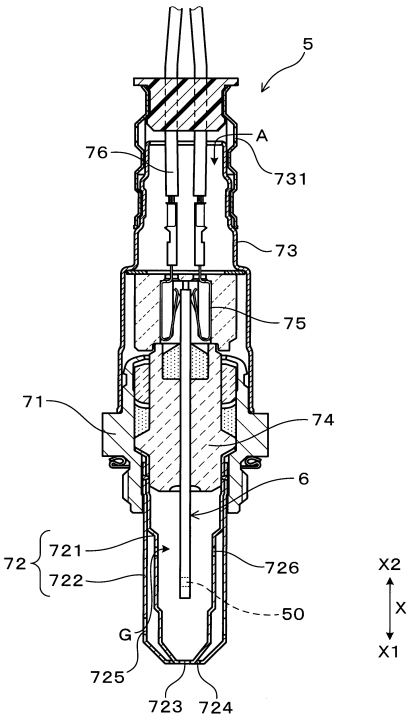
30

40

50

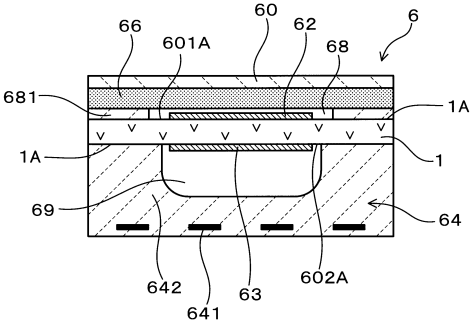
【図 1 9】

(図 1 9)



【図 2 0】

(図 2 0)

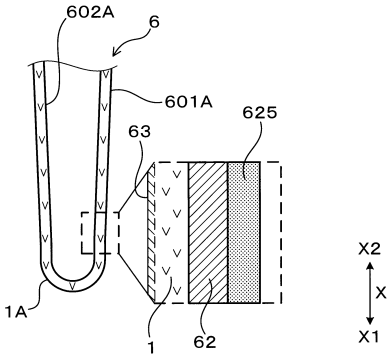


10

20

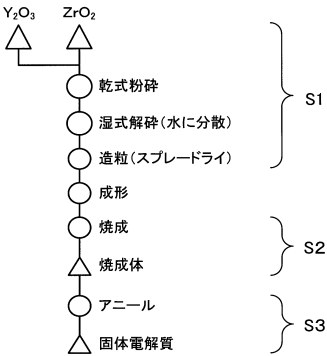
【図 2 1】

(図 2 1)



【図 2 2】

(図 2 2)



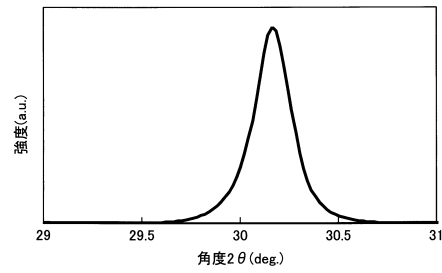
30

40

50

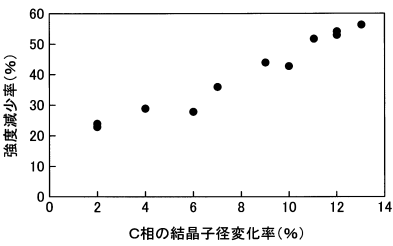
【図 2 3】

(図 2 3)



【図 2 4】

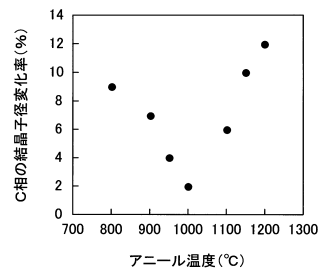
(図 2 4)



10

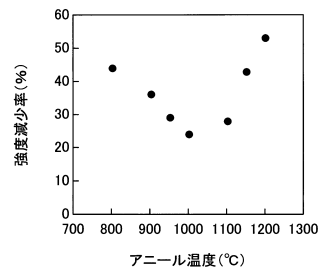
【図 2 5】

(図 2 5)



【図 2 6】

(図 2 6)



20

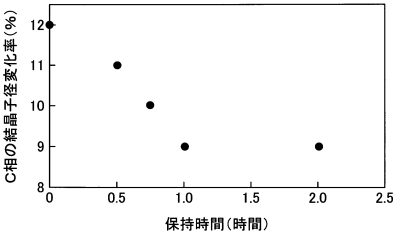
30

40

50

【図 27】

(図 27)



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
G 0 1 N 27/409

(56)参考文献 特開昭 6 2 - 1 9 1 4 6 6 (J P , A)
特開昭 5 9 - 1 1 4 4 5 5 (J P , A)
特開昭 5 6 - 0 5 0 1 6 9 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 4 0 7 5 5 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 0 4 B 3 5 / 4 2 - 3 5 / 4 4 7
C 0 4 B 3 5 / 4 6 - 3 5 / 5 1 5
H 0 1 B 1 / 0 0 - 1 / 2 4
G 0 1 N 2 7 / 4 0 4 - 2 7 / 4 1 3
G 0 1 N 2 7 / 4 1 7 - 2 7 / 4 1 9
G 0 1 N 2 7 / 0 0 - 2 7 / 1 0
G 0 1 N 2 7 / 1 4 - 2 7 / 2 4
J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 / J S T C h i n a (J D r e a m I I I)