

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4141074号
(P4141074)

(45) 発行日 平成20年8月27日(2008.8.27)

(24) 登録日 平成20年6月20日(2008.6.20)

(51) Int. Cl. F 1
GO 1 N 27/409 (2006.01) GO 1 N 27/58 B

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平11-358801	(73) 特許権者	000004547 日本特殊陶業株式会社
(22) 出願日	平成11年12月17日(1999.12.17)		愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
(65) 公開番号	特開2001-174434(P2001-174434A)	(74) 代理人	100095751 弁理士 菅原 正倫
(43) 公開日	平成13年6月29日(2001.6.29)	(72) 発明者	磯村 浩 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
審査請求日	平成18年4月4日(2006.4.4)	(72) 発明者	水谷 昭夫 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
		(72) 発明者	山田 大介 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化ジルコニウムを主成分とする酸素イオン伝導性固体電解質にて構成された検知素子上に1対の多孔質電極層が形成されるとともに、それら多孔質電極のうち的一方が被測定ガスに曝される検出側電極とされ、さらに、その検出側電極の表面がセラミック保護層にて覆われた構造を有し、前記セラミック保護層が、マグネシア・アルミナスピネル成分と、マグネシア・アルミナスピネル成分に関与しない過剰酸化マグネシウム成分と、さらに酸化ジルコニウム成分とを含有し、該酸化ジルコニウム成分が前記過剰酸化マグネシウム成分を安定化成分として固溶させた準安定ジルコニア系相を形成してなることを特徴とするガスセンサ。

【請求項2】

前記セラミック保護層は、Al成分を Al_2O_3 換算にて20～69.5重量%含有するとともに、 Al_2O_3 に換算したAlの重量含有率をWAl(重量%)、MgOに換算したMgの重量含有率をWMg(重量%)として、WAl+WMgが40～97重量%であり、また、 Al_2O_3 に換算したAlのモル含有率をNAI、MgOに換算したMgのモル含有率をNMgとして、NMg>NAIとなっており、さらにZr成分を ZrO_2 換算にて3～60重量%含有する請求項1記載のガスセンサ。

【請求項3】

前記セラミック保護層は、Al成分を Al_2O_3 換算にて20～66.5重量%含有し、その含有されるAl成分の全てが、 $Al_2O_3 \cdot MgO$ の組成式を有するマグネシア・

アルミナスピネルの形成に関与していると仮定して、被膜中のMgO換算した全Mg重量含有率をWMg(重量%)、前記マグネシア・アルミナスピネル中に含有されるべきMgO換算したMg含有率をWMg'(重量%)としたときに、WMg - WMg'が4~40重量%である請求項1又は2に記載のガスセンサ。

【請求項4】

前記セラミック保護層の膜厚が50~200μmの範囲にて調整されている請求項1ないし3のいずれかに記載のガスセンサ。

【請求項5】

請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のガスセンサの製造方法であって、
ジルコニア粉末粒子中に過剰酸化マグネシウム成分を固溶させた形で含有するスピネル粉末を溶射原料粉末として、前記セラミック保護層をプラズマ溶射により形成することを特徴とするガスセンサの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素センサ等のガスセンサ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、排気ガス等の被測定ガスの酸素濃度あるいは空燃比等を検出するために、酸化ジルコニウムを主成分とする酸素イオン伝導性固体電解質にて検知素子が構成されたガスセンサが使用されている。この種のガスセンサの検知素子として、酸素イオン伝導性固体電解質からなる先端が封じられた筒型の素子本体の内面に貴金属製の第一電極を、同じく外面に第二電極を形成し、被測定ガスと接触する第二電極側をスピネル等からなるセラミック保護層で覆ったものが開示されている。第二電極をこのようなセラミック保護層で覆う理由は、例えば内燃機関で生ずる燃焼ガスを被測定ガスとして、その酸素濃度の測定等に使用する場合に、被測定ガス中に電極を被毒する物質が含有されていることがあり、電極をその被毒から防護することが挙げられる。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

上記のようなガスセンサは、一般には高温で使用されるものであり、かつ固体電解質あるいは貴金属電極の活性化のためにヒータ加熱による熱衝撃が加わる。その結果、スピネル等で構成されたセラミック保護層の密着性あるいは耐久性に問題が生じ、甚だしい場合には保護層の剥離等の不具合にもつながる。そこで特開平11-72460号公報には、マグネシア・アルミナスピネルからなる保護層の組成として、スピネルの理論組成比より酸化マグネシウムの過剰な組成(以下、マグネシアリッチな組成という)を選択することにより、層の密着性や耐久性を改善する提案がなされているが、効果は必ずしも十分ではなかった。

30

【0004】

本発明の課題は、検知素子の電極を覆うセラミック保護層の密着性と耐久性とをさらに良好なものとし、ひいてはより厳しい条件にて熱衝撃や冷熱サイクルが加わる場合においても、層剥離等の不具合を生じにくいガスセンサ及びその製造方法を提供することにある。

40

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】

上記の課題を解決するために、本発明のガスセンサは、
 酸化ジルコニウムを主成分とする酸素イオン伝導性固体電解質にて構成された検知素子上に1対の多孔質電極層が形成されるとともに、それら多孔質電極のうち的一方が被測定ガスに曝される検出側電極とされ、さらに、その検出側電極の表面がセラミック保護層にて覆われた構造を有し、セラミック保護層が、マグネシア・アルミナスピネル成分と、マグネシア・アルミナスピネル成分に関与しない過剰酸化マグネシウム成分と、さらに酸化

50

ジルコニウム成分とを含有し、該酸化ジルコニウム成分が過剰酸化マグネシウム成分を安定化成分として固溶させた準安定ジルコニア系相を形成してなることを特徴とする。

また、本発明のガスセンサの製造方法は、上記本発明のガスセンサの製造方法であって

、
ジルコニア粉末粒子中に過剰酸化マグネシウム成分を固溶させた形で含有するスピネル粉末を溶射原料粉末として、セラミック保護層をプラズマ溶射により形成することを特徴とする。

【0006】

なお、本明細書において「主成分」は、重量含有比率が50重量%以上である成分をいう。また、酸化ジルコニウムを主成分とする相をジルコニア（あるいはジルコニア系相）と呼ぶ。

10

【0007】

セラミック保護層の材質として、マグネシア・アルミナスピネル成分と、マグネシア・アルミナスピネル成分に関与しない過剰の酸化マグネシウム成分と、酸化ジルコニウムとを含有するものを使用することにより、特開平11-72460号公報に開示された、単にマグネシアリッチな組成を選択したのみで酸化ジルコニウムを含有しないマグネシア・アルミナスピネル保護層よりも、密着性と耐久性とを一層向上させることができ、ひいてはより厳しい条件にて熱衝撃や冷熱サイクル等が加わる場合においても、層剥離等の不具合を生じにくくなる。そして、過剰酸化マグネシウム成分が吸湿性の高い単体の酸化マグネシウム粒子の形ではなく、ジルコニア粉末粒子中に固溶した形で含有される溶射原料粉末を用いることで、原料粉末の流動性が格段に改善され、膜厚等の均一な保護膜を形成しやすくなる。

20

【0008】

マグネシア・アルミナスピネル成分と過剰の酸化マグネシウム成分とに加え、酸化ジルコニウム成分を含有した組成を採用することで、セラミック保護層の耐久性が一層改善される理由は以下のように推測される。まず、過剰酸化マグネシウム成分は、以下のような役割を果たすものと考えられる。すなわち、検知素子を構成する酸素イオン伝導性固体電解質の主成分は酸化ジルコニウムであるが、その線膨張係数はおおむね $10 \sim 11 (\times 10^{-6} /)$ 程度であるのに対し、保護層の成分となるマグネシア・アルミナスピネルの線膨張係数はそれよりも小さく、おおむね $7 \sim 9 (\times 10^{-6} /)$ 程度である。このよ

30

【0009】

他方、本発明の適用対象となるガスセンサでは、保護膜を形成するセラミックに、さらに酸化ジルコニウムが含有される。その結果、前記した過剰酸化マグネシウム成分が、その酸化ジルコニウム成分とともにいわゆる準安定ジルコニア系相を形成し、これが応力誘起変態を起こして熱応力を緩和する役割を果たし、膜の耐久性がより改善されるものと推測される。この場合、応力誘起変態を起こしうる相として、例えば正方晶系相が形成されていることがより望ましいが、急冷凝固を伴う成膜法（例えばセラミック溶射等）にて保護膜を形成する場合、応力誘起変態を起こしうるジルコニア系相として、正方晶系相以外の結晶構造を有するものが形成される可能性もある。また、保護膜が覆うべき多孔質電極の中には、下地となる固体電解質層と間の線膨張係数との差を縮小するため、適量のジルコニア系相粒子を分散させたものがある。この場合は、同じ酸化ジルコニウムを含有して

40

50

構成された多孔質電極と保護膜との化学的な親和力が増大し、保護膜と固体電解質層との密着力がさらに向上する効果も期待できる。

【0010】

なお、過剰酸化マグネシウム成分は、酸化ジルコニウムを主成分とするジルコニア系相への固溶成分（例えば安定化成分）の形で存在していてもよいし、ジルコニア系相とは別の相、例えば酸化マグネシウムを主体とする相（以下、マグネシア系相ともいう）を形成する形で存在していてもよい。またジルコニア系相に固溶しきれなかった部分が、マグネシア系相を形成する形にて存在していてもよい。

【0011】

なお、本明細書において、セラミック保護膜にマグネシア・アルミナスピネル成分と、マグネシア・アルミナスピネルの形成に関与しない過剰の酸化マグネシウム成分と、酸化ジルコニウム成分とが含有されているか否かは、以下のようにして識別するものとする。まず、セラミック保護膜の構造を、X線ディフラクトメータ法にて分析したときに、その回折パターンに、マグネシア・アルミナスピネル系相、マグネシア系相及びジルコニア系相に対応する回折ピークが検出された場合は、上記3つの成分の全てが含有されているものとする。しかしながら、成膜時の急冷等の影響により、いくつかの相については必ずしも明確な回折ピークが検出されないこともありうる。この場合、保護膜を組成分析したときに、Al、Mg及びZrのカチオン成分と、酸素とが検出され、 Al_2O_3 換算したAl成分のモル含有率をNAI、MgO換算したMg成分のモル含有率をNMgとして、 $NAI < NMg$ となっていることが確認できた場合も、上記3つの成分の全てが含有されているものとする。

【0012】

また、本発明の適用対象となるガスセンサは、酸化ジルコニウムを主成分とする酸素イオン伝導性固体電解質にて構成された検知素子上に1対の多孔質電極層が形成されるとともに、それら多孔質電極のうち的一方が被測定ガスに曝される検出側電極とされ、さらに、その検出側電極の表面がセラミック保護層にて覆われた構造を有し、

セラミック保護層は金属カチオンとして少なくともAlとMgとZrとを含有する酸化物系被膜であり、Al成分を Al_2O_3 換算にて20～69.5重量%含有するとともに、 Al_2O_3 に換算したAlの重量含有率をWAI（重量%）、MgOに換算したMgの重量含有率をWMg（重量%）として、 $WAI + WMg$ が40～97重量%であり、また、 Al_2O_3 に換算したAlのモル含有率をNAI、MgOに換算したMgのモル含有率をNMgとして、 $NMg > NAI$ となっており、さらに、Zr成分を ZrO_2 換算にて3～60重量%含有することができる。

【0013】

上記のガスセンサの構成は、セラミック保護層の特徴を、その組成の観点から捉えたものであり、前記した第一の構成と同様に、保護層の密着性と耐久性とを一層向上させることができ、ひいてはより厳しい条件にて熱衝撃や冷熱サイクル等が加わる場合においても、層剥離等の不具合を生じにくくなる。

【0014】

$NMg > NAI$ となっていることは、前記した通り、マグネシア・アルミナスピネルの形成を仮定した場合に、それよりも過剰な酸化マグネシウム、すなわち過剰酸化マグネシウム成分を含有していることに対応する。そして、Al成分を Al_2O_3 換算にて20～69.5重量%に規定する理由は、これが20重量%未満であると十分な量のスピネル相の形成が見込めず、膜の強度が十分に確保できなくなるためであり、69.5重量%を超えると、過剰酸化マグネシウム成分あるいは酸化ジルコニウム成分の含有代が少なくなりすぎて、保護層の密着性や耐久性を十分に確保できなくなるためである。Al成分の含有率は、より望ましくは Al_2O_3 換算にて25～60重量%となっているのがよい。

【0015】

また、 $WAI + WMg$ を40～97重量%に規定する理由は、これが40重量%未満であると、十分な量のスピネル相の形成が見込めず、膜の強度が十分に確保できなくなるため

10

20

30

40

50

あり、97重量%を超えると、酸化ジルコニウム成分の含有率が少なくなりすぎて、保護層の密着性や耐久性の改善効果が十分に期待できなくなるためである。WAl + WMgはより望ましくは40～80重量%となっているのがよい。

【0016】

さらに、Zr成分を ZrO_2 換算にて3～60重量%に規定する理由は、これが3重量%未満であると、保護層の密着性や耐久性の改善効果が十分に期待できなくなるためであり、60重量%を超えると、十分な量のスピネル相の形成が見込めず、膜の強度が十分に確保できなくなるためである。また、Zr成分が多すぎると、原料として酸化ジルコニウム粉末とスピネル粉末とを用いた溶射法により保護膜を形成する際に、スピネル粉末の熔融温度を基準として溶射電力レベルを設定すると、酸化ジルコニウム粉末の熔融が不十分となつて均質な保護膜が得られなくなり、逆に酸化ジルコニウム粉末の熔融温度を基準として溶射電力レベルを設定すると、溶射時の輻射熱により電極が酸化され、検知素子の性能を悪化させてしまう不具合が生ずることがある。Zr成分の含有量は、より望ましくは ZrO_2 換算にて20～60重量%となっているのがよい。

【0017】

セラミック保護層は、Al成分を Al_2O_3 換算にて20～66.5重量%含有し、その含有されるAl成分の全てが、 $Al_2O_3 \cdot MgO$ の組成式を有するマグネシア・アルミナスピネルの形成に参与していると仮定して、被膜中のMgO換算した全Mg重量含有率をWMg(重量%)、マグネシア・アルミナスピネル中に含有されるべきMgO換算したMg含有率をWMg'(重量%)としたときに、WMg - WMg'が4～40重量%となっているのがよい。WMg - WMg'は、すなわち過剰酸化マグネシウム成分の含有量に対応するものであるが、これが4重量%未満になると、保護層の密着性や耐久性を十分に確保できなくなる場合がある。一方、酸化マグネシウムは吸湿性が高いため、WMg - WMg'が40重量%を超えると原料粉末の流動性が損なわれ、例えば溶射層として保護層を形成する際に、形成される保護膜の膜厚ばらつき等の不具合を生じやすくなる。WMg - WMg'は、より望ましくは4.5～15重量%となっているのがよい。

【0018】

また、セラミック保護層の膜厚(平均膜厚を意味する)は、50～200 μm の範囲にて調整するのがよい。膜厚が200 μm を超えると、保護膜の熱容量が増大しすぎて検知素子の活性化が遅れ、センサの応答性を悪化させる場合がある。一方、保護膜の膜厚が50 μm 未満になると、被検出ガスの整流効果が損なわれ、ガス中の未燃焼成分が必要以上に感知されていわゆるケミカルノイズが発生しやすくなる場合がある。セラミック保護層の膜厚は、より望ましくは70～150 μm とするのがよい。また、セラミック保護層の気孔率は、例えば10～40%の範囲にて調整することが望ましい。気孔率が10%未満であると、外部電極層2bと被測定ガスとを接触させるための、気体の流通が十分に確保されなくなって、センサの応答性や出力を悪化させる場合があり、逆に40%を超えると、外部電極層2bへの保護効果が薄れて被毒されやすくなったり、被測定ガスへの整流効果が不十分となってケミカルノイズが発生しやすくなる場合がある。なお、本明細書においてセラミック保護層の気孔率は、保護層の表面を研磨して観察したときの空隙の面積率にて代用する。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に示すいくつかの実施例に基づき説明する。

図1は本発明の適用対象となるガスセンサの一実施例たる酸素センサの内部構造を示している。該酸素センサ1は、先端が閉じた中空軸状の固体電解質部材である検知素子としての酸素検出素子2と、発熱体3とを備える。酸素検出素子2は、酸化ジルコニウム(例えば Y_2O_3 等で安定化したジルコニア系相を主体とするもの)を主体とする酸素イオン伝導性固体電解質により構成される。この酸素検出素子2の外側には金属製のケーシング10が設けられている。

【0020】

10

20

30

40

50

ケーシング 10 は、酸素センサ 1 を排気管等の取付部に取り付けるためのねじ部 9 b を有する主体金具 9、その主体金具 9 の一方の開口部に内側が連通するように結合された内筒部材 14、該内筒部材 14 とは反対側から主体金具に取り付けられたプロテクタ 11 等を備える。なお、以下においては、酸素検出素子 2 の軸方向においてその閉じた先端部に向かう側を「前方側（あるいは先端側）」、これと反対方向に向かう側を「後方側（あるいは後端側）」として説明を行う。

【0021】

この酸素検出素子 2 の外側には金属製の主体金具 9 が設けられている。酸素検出素子 2 は、軸線方向中間部に形成された係合フランジ部 2 s に対応する位置において、絶縁性セラミックから形成されたインシュレータ 6、7、並びにタルク等から形成されたシール粉末 8 を介して主体金具 9 内に組み付けられ、電氣的に絶縁された状態でこれを貫通している。また、図 2 (b) に示すように、酸素検出素子 2 の内面及び外面には、その要部のほぼ全面を覆うように一对の電極層 2 b、2 c が設けられている。これら電極層 2 b、2 c はいずれも、酸素検出素子 2 を構成する固体電解質へ酸素を注入するための酸素分子の解離反応、及び該固体電解質から酸素を放出させるための酸素の再結合反応に対する可逆的な触媒機能（酸素解離触媒機能）を有する多孔質電極、例えば Pt 多孔質電極として構成されている。

【0022】

図 1 に戻り、外筒部材 54 の後方側の開口内にはゴム（例えばフッ素ゴム）等で構成されたグロメット（弾性シール部材）17 が配置され、加締部 26、27 により封止されている。また、これに続いてさらに内方にセラミックセパレータ 18 が設けられている。そして、それらセラミックセパレータ 18 及びグロメット 17 及びを貫通するように、酸素検出素子 2 用のリード線 20、21 及び発熱体 3 用のリード線 19、22 が配置されている。酸素検出素子 2 用の一方のリード線 21 は、互いに一体に形成されたコネクタ 23 a、引出し線部 23 b 及び内部電極接続金具 23 を経て前述の酸素検出素子 2 の内側の電極層（以下、内部電極層という）2 c（図 2 (b)）と電氣的に接続されている。一方、他方のリード線 20 は、互いに一体に形成されたコネクタ 33 a、引出し線部 33 b 及び外部電極接続金具 33 を経て、酸素検出素子 2 の外側の電極層（検出側電極となる：以下、外部電極層という）2 b（図 2 (b)）と電氣的に接続されている。酸素検出素子 2 は、その内側に配置された発熱体 3 で加熱することで活性化される。発熱体 3 は棒状のセラミックヒータであり、抵抗発熱線部（図示せず）を有する発熱部 42 がリード線 19、22（図 1）を経て通電されることにより、酸素検出素子 2 の先端部（検出部）を加熱する。

【0023】

セラミックセパレータ 18 は、内筒部材 14 に対し後端側開口部から内側に挿入されるとともに、自身の後端部に周方向に形成されたフランジ部 18 a において内筒部材 14 の開口端面により支持され、各リード線 19 ~ 22 がそれぞれ挿通される複数のリード線挿通孔 18 b が軸線方向に貫通して形成されている。また、セラミックセパレータ 18 のフランジ部 18 a の前端面と内筒部材 14 の開口端面と外筒部材 54 の内面とにそれぞれ接する形で、それらをシールするリング状の第一シール部材 40 が、セラミックセパレータ 18 の基端部に嵌め込まれる形で配置されている。一方、外筒部材 54 の段部 54 a の内面とセラミックセパレータ 18（フランジ部 18 a）の後端面外縁との間には、両者をシールする第二シール部材 41 が設けられている。この第二シール部材 41 は、グロメット 17 の端部に一体化された鏝状に形成されている。

【0024】

内筒部材 14 の後端部には気体導入孔 52 が周方向に沿って複数形成されており、その後端部の外側において気体導入孔 52 を塞ぐようにフィルタ 53 が設けられている。また、外筒部材 54 はフィルタ 53 を外側から覆うとともに、周方向に複数の補助気体導入孔 55 が形成されており、それら補助気体導入孔 55 の列を挟んでその両側に形成された環状の加締部 56、57 により、フィルタ 53 を内筒部材 14 との間で挟み付けて保持するものとされている。具体的には、外筒部材 54 は、内筒部材 14 に対し後方外側からほぼ

10

20

30

40

50

同軸的に連結される筒状形態をなす。

【0025】

また、内筒部材14は、軸線方向においてその後端寄りに形成された段付き部51により、該段付き部51に関して軸方向前方側を第一部分61、同じく軸方向後方側を第二部分62（後端部）として、該第二部分62が第一部分61よりも径小となるように構成され、その第二部分62には周方向の複数の気体導入孔52が形成されている。また、第二部分62の外側には、上記気体導入孔52を塞ぐ筒状のフィルタ53が配置され、さらに、そのフィルタ53の外側が外筒部材54により覆われている。なお、フィルタ53は、例えばポリテトラフルオロエチレンの多孔質繊維構造体（商品名：例えばゴアテックス（ジャパンゴアテックス（株）））等により、水滴等の水を主体とする液体の透過は阻止し、かつ空気及び/又は水蒸気などの気体の透過は許容する撥水性フィルタとして構成されている。

10

【0026】

フィルタ53に対応する位置において外筒部材54の壁部には、周方向に所定の間隔で複数の補助気体導入孔55が形成されるとともに、それら補助気体導入孔55の列を挟んで両側に、フィルタ53を自身と内筒部材14の第二部分62との間で圧着固定する環状のフィルタ加締部56、57が形成されている。これにより、補助気体導入孔55からフィルタ53を経て気体導入孔52より、基準ガスとしての大気（外気）が内筒部材14（ケーシング10）内に導入されるとともに、水滴等の液体状態の水は内筒部材14内に侵入することが阻止されるようになっている。他方、外筒部材54は、第一部分61において内筒部材14に対し外側からこれに重なりを生じるように配置され、その重なり部には周方向の環状の外筒/内筒連結加締部75が形成されている。この外筒/内筒連結加締部75により、外筒部材54が内筒部材14に対して結合される。

20

【0027】

主体金具9の前方側開口部には筒状のプロテクタ装着部9aが形成され、ここに、酸素検出素子2の先端側（検出部）を所定の空間を隔てて覆うようにキャップ状のプロテクタ11が装着されている。プロテクタ11には、被測定ガス（例えば排気ガス）を透過させる複数のガス透過口11aが貫通形態で形成されている。

【0028】

図2（a）に示すように、酸素検出素子2の外部電極層2bは、酸素検出素子2の係合フランジ部2sよりも前端側の要部全面を覆うものとされている。他方、素子外周面の後端部に形成された周方向の導電層2fは、軸線方向の接続パターン層2dを介して外部電極層2bと電氣的に接続されている。

30

【0029】

そして、外部電極層2bのさらに外側は、被測定ガスによる被毒等からこれを保護するためのセラミック保護層2pにより覆われている。該セラミック保護層2pは、マグネシア・アルミナスピネル成分と、マグネシア・アルミナスピネル成分に關与しない過剰酸化マグネシウム成分と、さらに酸化ジルコニウム成分とを含有する。その具体的な組成は、Al成分をAl₂O₃換算にて20～69.5重量%含有するとともに、Al₂O₃に換算したAlの重量含有率をWAl（重量%）、MgOに換算したMgの重量含有率をWMg（重量%）として、WAl+WMgが40～97重量%であり、また、Al₂O₃に換算したAlのモル含有率をNAI、MgOに換算したMgのモル含有率をNMgとしてNMg>NAIとなっており、さらに、Zr成分をZrO₂換算にて3～60重量%含有するものである。

40

【0030】

図2（b）に示すように、上記のセラミック保護層2pは例えば多孔質のセラミック溶射膜として形成され、その表面側から外部電極層2bに至る多数の連通気孔を有して、外部電極層2bと被測定ガスとの接触を許容するものとなっている。

【0031】

上記酸素センサ1においては、フィルタ53を介して基準ガスとしての大気が外筒部材54内に導入される。この大気は、図1において、セラミックセパレータ18を経て酸素

50

検出素子 2 の内側に導入される。一方、酸素検出素子 2 の外面にはプロテクタ 1 1 のガス透過口 1 1 a を介して導入された被測定ガスが接触し、該酸素検出素子 2 には、その内外面の酸素濃度差に応じて酸素濃淡電池起電力が生じる。そして、この酸素濃淡電池起電力を、被測定ガス中の酸素濃度の検出信号として電極層 2 b, 2 c (図 2) からリード線 2 1, 2 0 を介して取り出すことにより、被測定ガス中の酸素濃度を検出できる。

【 0 0 3 2 】

そして、セラミック保護層 2 p は、被測定ガス中に含まれる S i、P、P b 等の被毒成分により外部電極層 2 b が被毒されるのを防止するとともに、被測定ガス中に含まれる炭化水素等の未燃焼成分が、外部電極層 2 b を触媒として燃焼する反応が必要以上に鋭敏に進行するのを抑さえ、ひいてはそれによるケミカルノイズ発生を抑制する役割も果たす。そして、セラミック保護層 2 p の材質として前記した組成を有するものを採用することにより、酸素検出素子 2 を構成する固体電解質層との密着性と耐久性とを向上させることができ、ひいては熱衝撃や冷熱サイクル等が加わる場合においても、層剥離等の不具合を生じにくくなる。

【 0 0 3 3 】

以下、酸素検出素子 2 の製造方法の一例について説明する。すなわち、酸化ジルコニウム粉末に所定量の安定化剤粉末 (例えば酸化イットリウム) を配合し、これを粉碎・混合 (例えばボールミル等による湿式粉碎) して乾燥し、さらに仮焼後して安定化剤成分を固溶させた仮焼粉末を作る。その仮焼粉末湿式粉碎してに有機バインダ成分を添加することにより泥漿を作り、これをスプレードライ法等にて乾燥して成形用素地粉末を作る。これを金型プレス法等により筒状に成形し、さらに研削等の成形体加工により外周面を所定形状に加工して、これを所定温度にて焼成することにより、酸化ジルコニウムを主体とする酸素イオン伝導性固体電解質からなる素子本体を得る。そして、図 2 に示すように、得られた素子本体の内面に内部電極層 2 c を、同じく外面に外部電極層 2 b をそれぞれ例えば無電解メッキ等により形成する一方、電極パターン 2 f あるいは 2 d 等を、例えば金属ペーストを用いたパターン形成・焼き付けにより形成して酸素検出素子 2 (ただし、セラミック保護層 2 p を未形成) を得る。

【 0 0 3 4 】

以下、セラミック保護層 2 p の形成方法の一例について説明する。まず、アルミナ原料とマグネシア原料を所定の組成に配合し、これを溶解してスピネルのインゴットを作製する。このインゴットを粉碎することによりスピネル粉末が得られる。他方、ジルコニア粉末を別途用意し、所定の酸化ジルコニウム含有量となるように、これを前記のスピネル粉末に配合して溶射原料粉末とする。ここで、得られるセラミック保護層 2 p に過剰酸化マグネシウム成分を含有させるために、例えば以下の 3 つの方法の (3) を必須とする少なくともいずれを採用することができる。

(1) スピネルインゴットの組成を、マグネシア・アルミナスピネル (組成式: $Al_2O_3 \cdot MgO$) の理論組成よりも酸化マグネシウムが過剰となるように配合組成を選定する。

(2) 酸化マグネシウムを含有する粉末 (例えば酸化マグネシウム粉末) を、スピネル粉末及びジルコニア粉末とは別に、所定量配合する。

(3) ジルコニア粉末中に、酸化マグネシウム成分を安定化成分として含有させておく。この方法によると、過剰酸化マグネシウム成分が、吸湿性の高い単体の酸化マグネシウム粒子の形ではなく、ジルコニア粉末粒子中に固溶した形で含有されるので、原料粉末の流動性が格段に改善され、膜厚等の均一な保護膜を形成しやすくなる。

【 0 0 3 5 】

そして、図 3 に示すように、プラズマガン 3 0 6 を用いて下記のようにプラズマ溶射を行い、セラミック保護層 5 を形成する。このプラズマガン 3 0 6 は、陰極である中心電極 (図示せず) と陽極となるノズル (図示せず) との間に高周波高電圧を印加して、この電極間にプラズマ電力が 2 0 ~ 4 0 kW となるように電圧・電流を保持させることによりアークを発生させ、そのアークにより電極間に流れる作動ガス (例えばアルゴン等の不活性ガスである) を高周波励起してプラズマを発生させる。このプラズマによるフレーム中に

前記の溶射原料粉末を供給して溶解し、素子外面に吹き付けることによりセラミック保護層 2 p が形成される。なお、均一なセラミック保護層 2 p を形成させるために、例えば素子 2 を軸線周りに回転させつつ、プラズマガン 3 0 6 を上記軸線方向に沿って素子 2 に対し相対的に往復動させることが望ましい。

【 0 0 3 6 】

なお、本発明は、酸素イオン伝導性固体電解質からなる検知素子を用いるガスセンサであれば、酸素センサに限らず、他の種類のセンサ、例えば空燃比センサ、HCセンサ、あるいはNO_xセンサ等にも適用できる。さらに、本発明の実施形態として説明した上記の態様はあくまで一実施例に過ぎず、本発明の主旨を逸脱しない範囲内にて種々の変形を加えることはいうまでもない。例えば、板型の酸素イオン伝導性固体電解質素子の両面に多孔質電極が形成され、その一方の電極側に板型のヒータを積層するとともに、他方に電極を被測定ガス中に露出させて検出電極とするタイプの酸素センサにおいて、その検出電極を上記の保護膜にて覆うことが可能である。

【 0 0 3 7 】

【実験例】

以下、本発明の効果を確認するために行った実験結果について説明する。

図 1 に示す酸素センサの酸素検出素子を上記説明した方法により製造した。なお、素子を構成する酸素イオン伝導性固体電解質は、酸化ジルコニウムに酸化イットリウムが 5 モル%含有された組成とした。そして、これに上記した方法に各電極を形成した。なお、外部電極層は、無電解メッキによりPt多孔質電極として形成した。

【 0 0 3 8 】

次いで、理論組成(A₁₂O₃・MgO)を有するマグネシア・アルミナスピネル粉末を前記の方法により作製した。なお、その粒径は、メッシュ分級により80μm以下となるように調整している。他方、安定化剤として酸化マグネシウムを24重量%含有し、残部が酸化ジルコニウムからなるジルコニア粉末(粒径53μm以下)を用意し、必要に応じて酸化マグネシウム粉末(粒径45μm以下)を併用しながら、各種配合比率の溶射原料粉末を作製した。

【 0 0 3 9 】

上記の溶射原料粉末を用い、前記のプラズマ溶射法にて外部電極層を覆うセラミック保護層を、膜厚50~300μmにて各種組成にて形成するとともに、形成した各セラミック保護層の構造解析をX線ディフракトメータ法により行った。また、各セラミック保護層の組成は、各種試験後に素子から層をはがし取り、ICP発光分光分析法により分析して得られるAl、Mg及びZrの含有率を、それぞれAl₂O₃、MgO及びZrO₂に換算して求めた。結果を表1に示している(各欄上段は重量%、下段はモル%)。なお、上記の各酸化物の換算含有率を元に、マグネシアスピネル(A₁₂O₃・MgO)の換算含有率(ただし、Al₂O₃成分の全てがマグネシア・アルミナスピネルの形で含有されていると仮定している)と、過剰MgO(前述のWMg-WMg'に対応するもの)の換算含有率も同様に求めている。

【 0 0 4 0 】

上記の素子に対し、以下の試験を行った。

(冷熱サイクル試験)

素子の先端部外面を90秒間火炎加熱(素子温度1150)後、90秒間室温で放冷し、さらに90秒間風冷(素子温度50)する処理を1サイクルとして、これを繰り返す。セラミック保護層にクラックが生じたり、層剥離が生じたときに寿命と判定する。なお、試験数nは10であり、寿命サイクル数の平均値と標準偏差とを求めた。

(耐ケミカルノイズ特性評価試験)

素子を活性化温度まで加熱し、試験ガスを流して測定試験を行うとともに、その試験ガス中の可燃成分の含有量を理論空燃比よりも多いリッチ状態と、同じく少ないリーン状態との間で周期的に切り替え、その応答波形に表れるケミカルノイズのレベルを評価した。図5は、その測定例であり、縦軸がセンサ出力を、横軸が時間をそれぞれ表している。リ

10

20

30

40

50

リッチノリオン切り替えに伴い、出力が周期的に変化するとともに、リッチ状態での各半波に高周波状のノイズ波形が現われていることがわかる。これをケミカルノイズとみなして、図5(a)程度のレベルのものを良(○)、図5(b)程度のものを不良(x)として判定を行った。

以上の試験結果を、表1に示す。

【0041】

【表1】

	組成							膜厚 (μm)	冷熱サイクル耐久数		耐ケミカル ノイズ特性
	Al ₂ O ₃ ・MgO (重量%) (mol%)	Al ₂ O ₃ WAl(重量%) NAl(mol%)	全MgO WMg(重量%) NMg(mol%)	過剰MgO WMg(重量%) NMg(mol%)	ZrO ₂ WZr(重量%) NZr(mol%)	平均	標準偏差				
*1	100 100	71.68 50	28.32 50	0 0	0 0	0 0	100	220	64.9	○	
*2	90 71.82	64.51 36	35.49 64.09	10 28.18	0 0	0 0	100	325	50.0	○	
3	80 63.06	57.34 32	32.66 59.36	10 27.83	10 9.10	10 9.10	100	440	55.1	○	
4	80 69.87	57.34 35	27.46 49.73	4.8 14.80	15.2 15.33	15.2 15.33	100	500	70.7	○	
5	70 57.49	50.18 29	27.02 49.63	7.2 20.88	22.8 21.63	22.8 21.63	100	660	54.8	○	
6	60 46.51	43.01 23	26.59 49.53	9.6 26.28	30.4 27.22	30.4 27.22	100	640	89.4	○	
7	40 27.87	28.67 14	25.73 49.36	14.4 35.43	45.6 36.70	45.6 36.70	100	560	41.8	○	
8	60 46.51	43.01 23	26.59 49.53	9.6 26.28	30.4 27.22	30.4 27.22	30	55	40.5	x	
9	60 46.51	43.01 23	26.59 49.53	9.6 26.28	30.4 27.22	30.4 27.22	200	750	65.8	○	
10	60 46.51	43.01 23	26.59 49.53	9.6 26.28	30.4 27.22	30.4 27.22	300	クラック発生なし	—	○	

【0042】

10

20

30

40

50

上記の結果によると、過剰酸化マグネシウム成分と酸化ジルコニウム成分とをともに含有する保護膜を形成した番号3～7及び9, 10の試験品については、耐冷熱サイクル性及び耐ケミカルノイズ性がともに良好であることがわかる(なお、極端に保護膜の膜厚を小さくした番号8の試験品では耐冷熱サイクル性及び耐ケミカルノイズ性が十分に確保されていない)。

【0043】

また、図4(a)は、スピネル粉末のみを用いて形成した比較例品(試験品番号1)の保護膜のX線回折パターンであり、マグネシア・アルミナスピネルのみのピークが観察される。他方、図4(b)は実施例品(試験品番号6)の保護膜のX線回折パターンであり、マグネシア・アルミナスピネルのピークのほか、酸化マグネシウム及び酸化ジルコニウムのピークも現われていることがわかる。なお、試験品番号6に限らず、実施例品(番号3～10)の保護膜の全てについて、マグネシア・アルミナスピネル、酸化マグネシウム及び酸化ジルコニウムの各ピークがX線回折パターンにおいて明確に観察された。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のガスセンサの一実施例たる酸素センサの縦断面図。

【図2】 酸素検出素子の外観を、その要部の断面構造とともに示す図。

【図3】 プラズマ溶射によるセラミック保護膜の形成方法の一例を示す図。

【図4】 実験例にて作製したセラミック保護層のX線回折パターンの一例を示すプロファイル。

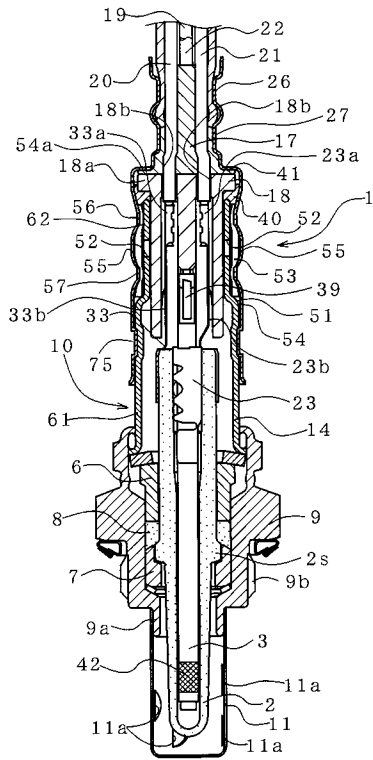
【図5】 ケミカルノイズの測定波形の例を示す図。

20

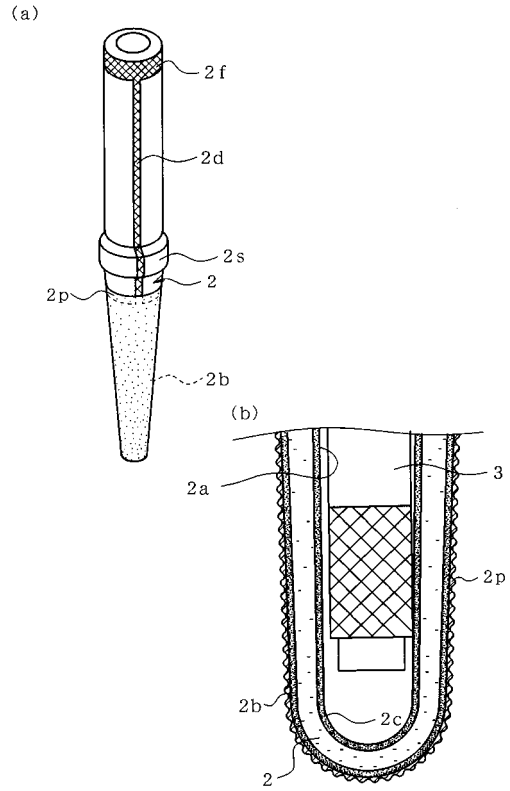
【符号の説明】

- 1 酸素センサ(ガスセンサ)
- 2 酸素検出素子(検知素子)
- 2 b 外部電極層(多孔質電極層、検出側電極)
- 2 c 内部電極層(多孔質電極層)
- 2 p セラミック保護層

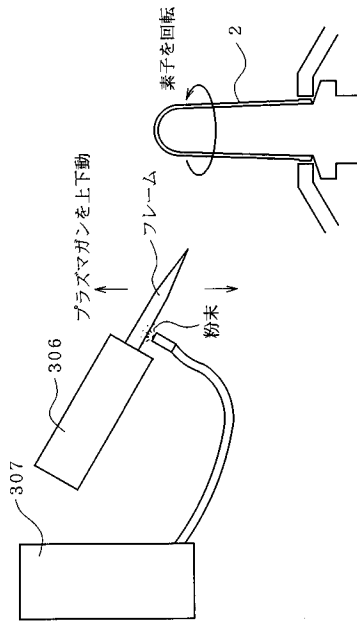
【図1】



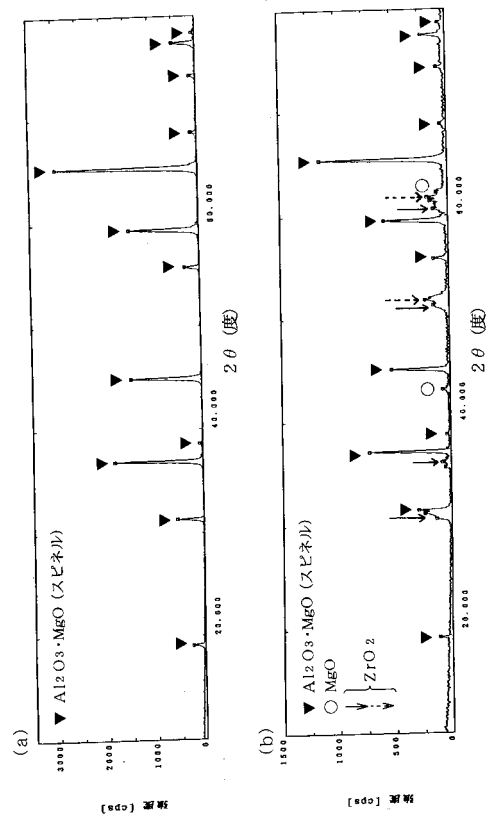
【図2】



【図3】

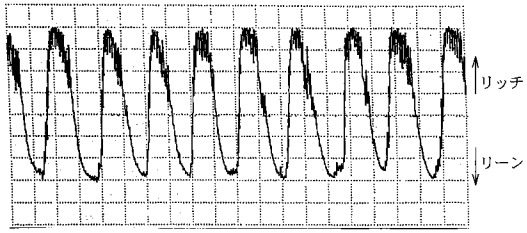


【図4】



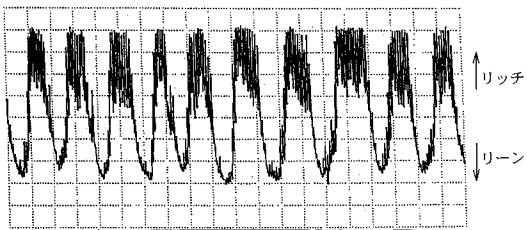
【 図 5 】

(a)



縦軸：センサ出力
(100mV/Div)
横軸：時間
(2sec/Div)

(b)



フロントページの続き

審査官 柏木 一浩

(56)参考文献 特表平03-505915(JP,A)
特開平11-072460(JP,A)
特開平02-222831(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N 27/409