



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03815154.5

[45] 授权公告日 2007年2月7日

[11] 授权公告号 CN 1299110C

[22] 申请日 2003.6.25 [21] 申请号 03815154.5

[30] 优先权

[32] 2002.6.27 [33] JP [31] 188650/2002

[32] 2002.7.8 [33] JP [31] 199022/2002

[32] 2002.11.20 [33] JP [31] 335912/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/008052 2003.6.25

[87] 国际公布 WO2004/003536 日 2004.1.8

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.27

[73] 专利权人 独立行政法人产业技术综合研究所  
地址 日本东京

[72] 发明人 伊豆典哉 申宇爽 村山宣光

[56] 参考文献

JP58-92946 A 1983.6.2

JP3-103760 A 1991.4.30

JP58-24850 A 1983.5.27

JP6-222026 A 1994.8.12

US 4958514 A 1990.9.25

审查员 周静

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 杜日新

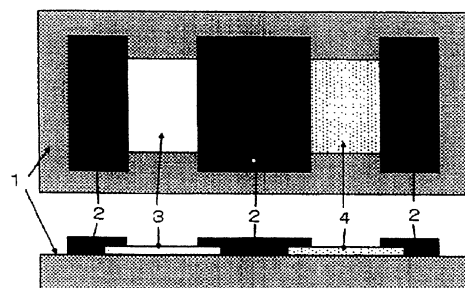
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 12 页

[54] 发明名称

电阻型氧传感器和使用它的氧传感器装置以及空燃比控制系统

[57] 摘要

本发明提供了电阻型氧传感器和使用它的氧传感器装置与空燃比控制系统。本发明涉及到电阻型氧传感器、氧传感器装置与空燃比控制系统，而此电阻型氧传感器是抑制温度依赖性的电阻型氧传感器，其特征在于：(1) 它将对应于温度与气氛气体的氧分压而改变电阻值的氧化物半导体组成的气体检测部分与能抑制电阻值的氧分压依赖性的导体组成的温度补偿部分串联连接；(2) 由氧离子导体构成上述温度补偿部分；(3) 用于与上述温度补偿部分作电接触的电极面对气氛且为多孔体。



1...基板  
2...电极  
3...气体检测部分(氧化物半导体)  
4...温度补偿部分(氧离子导体)

1. 一种电阻型氧传感器,它是抑制温度依赖性的电阻型氧传感器,其特征在于:(1)它将对应于温度与气氛气体的氧分压而改变电阻值的氧化物半导体构成的气体检测部分与抑制电阻值的氧分压依赖性的导体构成的温度补偿部分串联连接;(2)由氧离子导体构成上述温度补偿部分;(3)用于与上述温度补偿部分作电接触的电极,面对气氛气体且为多孔体。

2. 根据权利要求1所述的电阻型氧传感器,其特征在于,作为上述温度补偿部分采用其温度依赖性与气体检测部分温度依赖性类似的氧离子导体。

3. 根据权利要求1所述的电阻型氧传感器,其特征在于,作为上述温度补偿部分采用其温度依赖性与气体检测部分温度依赖性相同的氧离子导体。

4. 根据权利要求1所述的电阻型氧传感器,其特征在于,上述气体检测部分的氧化物半导体是氧化铈或以氧化铈为主要成分的复合氧化物。

5. 根据权利要求1所述的电阻型氧传感器,其特征在于,上述温度补偿部分的氧离子导体是以氧化铈为主要成分的复合氧化物。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的电阻型氧传感器,其特征为具有加热器。

7. 一种包含有以权利要求1~6中任一项所述的电阻型氧传感器为结构要素的电阻型氧传感器装置。

8. 根据权利要求7所述的氧传感器装置,其特征在于,具有能荷载恒压的装置和能测定电压的装置。

9. 一种用于控制燃烧装置的空燃比的空燃比反馈控制系统,其特征在于,它以权利要求1~6中任一项所述的电阻型氧传感器为结构要素。

10. 根据权利要求9所述的空燃比反馈控制系统,其特征在于,

它控制汽车用空燃比。

11. 一种汽车废气触媒老化检测系统，其特征在于，它以权利要求 1~6 中任一项所述的电阻型氧传感器为结构要素。

## 电阻型氧传感器和使用它的氧传感器 装置以及空燃比控制系统

### 技术领域

本发明涉及抑制温度依赖性的电阻型氧传感器，更具体地说，涉及具有电阻值对应于气氛气体中氧分压而变化地氧化物半导体组成的气体检测部分的，抑制温度依赖性的电阻型氧传感器。本发明能有效地提供良好地适用于用来控制汽车用燃烧装置等空燃比的空燃比反馈控制系统，以提高废气的净化率和节省燃料费用的，可高精度地测定氧分压的新型的氧传感器装置。

此外，本发明也涉及显著改进了响应速度的电阻型氧传感器，更详细地说，涉及具有由电阻率会对应于气氛气体中氧分压变化的氧化物半导体组合的气体检测部分的氧传感器，即展现了使传感器的响应时间显著缩短的新型电阻型氧传感器。

本发明可用来有效地提供例如用于改进废气净化率和节约燃料费用的，主要用于控制汽车等废气的空燃比的空燃的反馈控制系统等等中来测定氧分压的氧传感器。

### 背景技术

以往的使用氧化物半导体的电阻型氧传感器中，气体检测部分的氧化物半导体的电阻值表现出不仅对于氧分压而且对于温度也有很强的依赖性，因而传感器输出对温度的依赖性成为一个严重问题。

过去，作为传感器的温度补偿部分必要的使上述电阻不依赖于氧分压的特性，即作为实现上述电阻的氧不感应性的方法已知有以下四种，现列述于下。

第一是 M. J. Esper 等 (SAE Technical Paper, (1979), 790 140) 所报导的，他们将高密度的氧化钛用作对氧气不感应的温度补偿部分。

但有时，上述电阻短期中虽为氧不感应的，但长期下去就有依赖于氧分压的问题。

第二，已报导有以气体不透过层包覆气体检测部分的一部分，由于形成的具有对氧气不感应的温度补偿部分的气体传感器（欧洲专利申请 NO. 04 64234, NO. 04 64244）。在此情形下，包覆着气体检测部分一部分的气体不透过性层会由于老化与热冲击等而开裂，出现气体透过此包覆层的问题。

第三，已报告有通过掺杂金属原子例如渗杂全至失去气体感应性的程度而获得不感应部分的方法（德国专利 NO. 4210397, NO. 4210398）。此方法的缺点是掺杂金属原子的部分不具有稳定性。

第四，最近报导有将 p 型与 n 型的氧化物半导体混合物用作温度补偿部分（日本特开平 6-222026 号公报），此外也有采用 p 型与 n 型的氧化物半导体薄膜叠层的结果（日本特开平 10-505164 号公报）。但是这种温度补偿部分在传感器的工作温度下，p 型与 n 型的氧化物半导体起反应，产生有不能获得长期稳定性的问题以及因这类材料的热膨胀系数不同而产生开裂的问题。

此外，在把 p 型与 n 型氧化物半导体叠层用作不感应部分时，为了进行配合良好的叠层，需要高精度地控制薄膜制作条件，而在将 p 型与 n 型的氧化物半导体混合物用作温度补偿部分时，需要进行控制的使两种氧化物半导体作完全分散地混合，从而还有使不感应部分制作过程复杂化的问题。

再有，在上面涉及到的文献中并未表明温度补偿部分不依赖于氧分压，或者即使表明了氧分压的范围也只表明到两位数。在这些已有技术的情形下，从原理上可以推察出温度补偿部分的电阻不依赖于氧分压的部分小。具体地说，在 p 型时，电阻  $r$  正比于氧分压  $p$  的  $1/n$  次方。而在 n 型时， $r$  正比于  $p$  的  $1/n$  次方。这里的  $n$  是从 4 到 6 的数。考虑等数电路时，若为并联电路则依图 1 所示的变化，若为串联电路则如图 2 所示变化。因此，不依赖于氧分压的范围小，若是氧分压偏离这种范围，也还会有传感器输出的氧分压依赖性变得把端小的

问题。此外，这类文献中并未示功氧传感器的输出不依赖温度或温度依赖性小。

另一方面，迄今作为汽车用的氧传感器例如主要是能采用固体电解质的（日本特开昭 55-137334 号公报）。这种传感器是把基准极与测定极的氧分压的不同作为电动势而测定的。由于其中必需有基准极致结构复杂而存在着难以小型化的问题。为了解决这一问题。例如开发了不需基准极的电阻型氧传感器（日本特开昭 62-174644 号公报）。下面简单地说明这种电阻型氧传感器的测定原理，首先当气氛中的氧分压变化时，氧化物半导体的氧空穴浓度变化。氧化物半导体的电阻率或电导率与氧空穴长度存在一一对应关系，随着氧空穴浓度的变化，氧化物半导体的电阻率变化。通过测定电阻率就可获知气氛中的氧分压。

电阻型氧传感器存在有氧分压变化时输出响应性变差的问题（日本特开平 07-63719 号公报）。此外，虽可将氧化钛用作电阻型氧传感器的氧化物半导体，但这种材料存在着耐久性与稳定性差的问题，为了解决这方面的问题，本发明人进行了将氧化铈用作氧化物半导体的电阻型氧传感器的研究开发。氧化铈因知在腐蚀性气体中具有耐久性（E. B. Varhegyi et al., *Sensors and Actuator B*, 18-19 (1994) 569）。在应用氧化铈的电阻型氧传感器中，通过使氧化铈的粒度减小到 200nm，改善了响应性（日本特愿 2002-240360 号）。

但是，即使是这种传感器，响应速度也不能说充分地快，从而有必要改进响应速度。此外，这种传感器中氧化物半导体氧化铈的电导率小，也即存在着电阻率大的问题，也有着随传感器的工作温度降低致电导率（输出）的氧分压依赖性变小的问题，而有需要对此进行改进。

还报导有采用相对于含有铈离子与锆离子的质量之和的锆离子质量比（下面记作锆离子浓度）为 80mol% 以上的铈离子与锆离子氧化物的氧传感器（Guo-long Tan 等, *Thin Solid Films* 330 (1998) 59-61）。但是这种传感器的检测原理是使用把基准极与测定极的氧分压的不同

作为电动势测定的氧浓差电池，因而不是电阻型氧传感器。

### 发明内容

在这种背景下，本发明人等借鉴上述已有技术，采用与上述已有技术不同的方法实现温度补偿部分电阻的氧不感应性，同时使温度补偿部分制作过程简化，增强其耐热冲击性，使之具有耐久性，在宽广的氧分压范围能对氧不感应，以这种种作为课题多次精心研究的结果。利用氧离子导体的电阻值中氧分压依赖性极小的性质，由氧离子导体构成温度补偿部分，使用于与温度补偿部分作电接触的电极面向气氛中气体且为多孔体，由此发现能达到预期目的，完成本发明。

具体地说，本发明的第一形式的目的在于提供这样的电阻型氧传感器，其特征在于具有对应于温度与气氛气体的氧分压而改变电阻值的氧化物半导体组成的气体检测部分，而且电阻不依赖于温度动依赖于氧分压的温度补偿部分则与上述气体检测部分串联连接。此外，本发明的目的还在于提供这样的电阻型氧传感器，它在主要用来测定汽车废气氧分压的电阻型氧传感器中具有基于与已有技术不同原理的温度补偿部分，而用于与温度补偿部分作电接触的电极面向气氛气体且为多孔体。再有，本发明的目的更在于提供这样的电阻型氧传感器，它具有张强的耐冲击性，能在宽广的氧分压范围用作氧传感器而且输出的温度依赖性小。

本发明人等借鉴上述已有技术，以解决上述已有技术中各种问题，主要是显著改进传感器的响应速度为目标，在进行锐意研究的过程中，通过在氧化物半导体组成的电阻型氧传感器内，对于氧检测部分将包含铈离子与特定浓度的锆离子的氧化物用作氧化物半导体，发现可达到预期目的而完成本发明。

本发明的第二形式的目的在于提供这样的电阻型氧传感器，它与氧检测部分只由氧化铈组成的电阻型氧传感器相比，相对于氧分压变化的输出的响应时间短，具有使用的铈离子为主要成分的氧化物的氧检测部分，本发明的目的还在于提供用于使燃烧装置的燃烧的本最优

化的空燃比反馈控制系统中所用的氧传感装置。

下面更详细地说明本发明的第一形式。

本发明的电阻是依赖于氧分压与温度的气体检测部分和只依赖于温度的温度补偿部分，例如图3所示的配置于基板上的电阻型氧传感器，但是基板上的气体检测部分与温度补偿部分的配置方式则不限于图3所示形式，例如也可以：1)在基板表面设置气体检测部分而在背面设置温度补偿部分；2)采取与1)中所述相反的配置方式。气体检测部分与温度补偿部分例如最好用薄膜或厚膜形式。此外，气体检测部分与温度补偿部分的电阻值最好尽可能地接近。通过改变膜的厚度能控制各个膜的电阻值。再有，电极也不限于图3所示的结构，例如也可取交叉的指型结构等。图3中与气体检测部分接触的电极是位于气体检测部分之上，但也可设于基板与气体检测部分之间。温度补偿部分与电极的位置关系最好按基板、厚膜、多孔质电极的顺序。这样能在电极、厚膜、气体的三相界面上产生  $O^{2-} = 1/2 O_2 + 2e^-$  的反应，若是不产生这种反应，离子导体的电阻就会增大。但是，即使取基板、电极、厚膜这样的顺序，只要厚膜为多孔体，也能存在三相界面。

用作基板材料例示为绝缘体的氧化铝、氧化镁、石英等，但并不局限于此。气体检测部分可用氧化铈、氧化钛、氧化镓等为代表的氧化物半导体。温度补偿部分则可用接近气体检测部的温度依赖性的氧离子导体，例如氧化钇稳定化的锆、镓掺杂的氧化铈等。氧化铈虽为氧化物半导体，但可根据添加的金属离子种类而成为氧离子导体，具体地说，若是添加二价、三价的金属离子则可成为氧离子导体。

在把氧化铈用作氧化物半导体或氧离子导体的主成分时，它的温度依赖性可通过改变所添加的离子种类或是改变添加量而作出适当的变更。因此，最好的情形是，能把以氧化铈为主要成分的氧化物用作本发明的气体检测部分与温度补偿部分，能通过改变添加离子的种类与数量控制温度依赖性，由此面可以制造出温度依赖性极小的电阻型氧传感器。作为电极，例如有采用 Pt、Pd 等贵金属以及导电性氧化物等的，但不限于这些。与温度补偿部分的氧离子导体接触的电极形

式则必需是多孔体。若为致密体时则不会进行  $Q^{2-}=1/2O_2+2e^-$  的反应，温度补偿部分的离子导体的电阻即使温度一定也必定会变动。也就是说不具有长期稳定性。因此电极必需是多孔体。与气体检测部分接触的电极虽也可不是多孔体，但为了与接触温度补偿部分的电极同时制备，故最好与接触温度补偿部分的电极同为多孔体，这是由于若是使与温度补偿部分接触的电极和与气体检测部分接触的电极取不同的材料时，为了实现这种安排就会增加一道工序，从而增加制造成本。因此，温度补偿部分的与接触气体检测部分的电极最好都是多孔体的。

其次说明传感器的制作方法，首先，气体检测部分与温度补偿部分的制造方法对于薄膜情形例如有溅射法、MOCVD法、溶胶—凝胶法等，但并不限于这些方法。通过这些方法于基板作制作薄膜。成膜后于空气中  $1000\sim 1200^\circ\text{C}$  下烧成。作为厚膜情形的制造方法首先是制作氧化物半导体粉末。作为这种制造方法例如有喷雾热分解法、喷雾干燥法、沉淀法等制造方法，但不局了如指掌于此。然后将氧化物半导体粉末与载料、印油等有机溶剂混合，制成糊剂并将它印刷到基板上。印刷方法最好采用丝网印刷法，但不局限于此。

然后将其于空气中加热到  $400\sim 600^\circ\text{C}$  除去有机溶剂，再于空气中在  $1000\sim 1200^\circ\text{C}$  中烧成。

再来制造电极，制造方法例如有将 Pt、Pd 等贵金属糊料经丝网印刷涂布的方法、由溅射 Pt、Pd 制作的方法等，但不限于这些方法，但是为了获得多孔质电极及，由于丝网印刷法比溅射法易制得多孔质电极，故最好采用丝网印刷法。当使电极位于气体检测部分与温度补偿部分之间时，于基板上制作电极再于其上分别制作气体检测部分与温度补偿部分。

对于带加热器的电阻型氧传感器时，例如将陶瓷加热器、能显微加热器等安装于基板上。这里对于加热点的安装位置、加热器的形状、加热器加特性则无特别限定。这是由于本发明的电阻型氧传感器的温度依赖性小，加热器的性能并不重要所致。

本发明的电阻型氧传感器可用于氧传感器装置。这种装置以本发

明的电阻型氧传感器、电路部分、传感总输出等显示部作为其基本结构要素而可任意设计。图4例示这种装置的电路。图4中，加热器部分的电路已省略，虚线所围部分是电阻型氧传感器。能够制作成这样的氧传感器装置，通过将气体检测部分与温度补偿部分串联连接，施加恒压，将气体检测部分的电位差作为传感器输出读取。

本发明的电阻型氧传感器例如能用于控制空燃比的供汽车（包括两轮摩托车）的空燃的反馈控制系统用。这里所谓的空燃比是空气与燃料之比，而氧分压与空燃比成一一对应关系。本发明的电阻型氧传感器可以以测定流入发动机的空气流量的流量计、将燃料加入发动机的燃料喷射器、接收来自氧传感器与流量计的信号计行计算以控制燃料喷射器的燃料喷射量的控制电路作为基本结构要素而取任意的设计。

本发明的电阻型氧传感器例如能用于使燃料装置的燃烧效率最佳化的空燃比反馈控制系统。此系统能以本发明的电阻型氧传感器、测定流入燃烧装置的空气流量的流量计、控制加入燃烧装置内的燃料的燃料控制器、从氧传感器或流量计接收信号计行计算将输出信号发送给燃料控制器的电子控制装置为基本结构要素，而取任意设计。

再有，本发明的电阻型氧传感器例如配用于汽车废气触媒老化检测系统、此系统能以本发明的电阻型氧传感器、读取并计算来自氧传感器的信号的判断触媒是否老化的电子控制装置、接收电子控制装置的信号的显示触媒是否老化的显示都作为基本结构要素，而取任意设计。

本发明提供的电阻型氧传感器在小型和简单的结构中，具有能使输出的温度依赖性极小的新原理的温度补偿部。此外，本发明提供了能用于检测汽车废气净化用触媒老化的汽车废气触媒老化检测系统。再有，本发明提供了能用于使锅炉等燃烧效率最佳化的空燃比反馈控制系统中所用的电阻型氧传感器。

设气体检测部分的电阻为  $r_g$ ，则  $r_g$  可以下式给出：

$$r_g = r_g^0 \times P^{1/n} \times \exp(E_g/kT)$$

式中的  $r_g^0$  是不依赖于温度与氧分压的气体检测部分固有的常数,  $P$  为氧分压,  $n$  为从 4 到 6 的值,  $E_g$  为气体检测部分的活性能,  $k$  为波兹属常数,  $T$  为温度。另一方面, 设  $r_n$  为温度补偿部分的电阻时, 则

$$r_n = r_n^0 \times P^{1/n} \times \exp(E_n/kT)$$

式中  $r_n^0$  为不依赖于温度与氧分压的温度补偿部分固有的常数,  $E_n$  为温度补偿部分的活化能。

如图 4 所示, 加恒压后, 气体检测部分的电位差  $V_{out}$  成为下式

$$\begin{aligned} V_{out} &= r_g / (r_g + r_n) \times V \\ &= r_g^0 \times P^{1/n} \times \exp(E_g/kT) / \{ r_g^0 \times P^{1/n} \times \exp(E_g/kT) + r_n^0 \times \exp(E_n/kT) \} \times V \end{aligned}$$

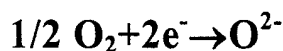
若气体检测部分与温度补偿部分的活化能相等, 则

$$V_{out} = r_g^0 \times P^{1/n} (r_g^0 \times P^{1/n} + r_n^0) \times V$$

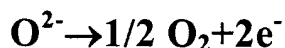
消除了依赖于温度的项, 也即传感器的输出不依赖于温度。当  $E_g$  与  $E_n$  稍有不同时虽显示出少许的温度依赖性, 但者适当地选择检测部分与温度补偿部分的材料使  $E_g$  与  $E_n$  一致, 则能获得完全不具有温度依赖性的传感器。

氧离子导体的一般特征是, 于氧离子迁移率在 1 的氧分压范围, 电阻不依赖于氧分压。据此将氧离子导体用作温度补偿部分。这是与已有技术全然不同的设想。电阻不依赖于氧分压的氧分压范围一般很广, 例如在添加 Gd 的氧化铈中为  $1\text{atm} \sim 10^{-19}\text{atm}$ , 在添加 Cd 的氧化锆中为  $1\text{atm} \sim 10^{-30}\text{atm}$ 。因此, 在把这类材料用作温度补偿部分时, 在上述范围的氧分压下配用作氧传感器。此外, 温度补偿部分是均匀的氧离子导体, 由于不是混合物有优越的耐久性且制作过程也简单。

电极必须是多孔体。氧离子导体的电荷载体是氧离子 ( $O^{2-}$ )。在直流电情形下氧离子从负极流向正极。此时, 在负数从电子与氧分子生成氧离子:



此生成的氧离子沿氧离子导体流动, 在正数产生



的反应，这类反应发生于电极、气体与氧离子导体的三相界面处。若是多孔体时，由于具有许多这样的三相界面，故总能供给沿氧离子导体流动的氧离子 ( $O^{2-}$ )，因而不会有电阻的变动。但若是这种三相界面非常少时，由于基本上不发生上述反应，电荷载体变少，结果使电阻增大，也即缺乏长期稳定性，于是电极本身为多孔体乃是本发明成立的充分必要条件。

下面更详细地说明本发明的第二形式。

本发明的电阻型氧传感器的特征在于，在氧检测部分是由氧化物半导体组成的电阻型氧传感器中，此氧化物半导体是包含铈离子与锆离子的氧化物，而锆离子浓度为 0.5~40mol% 而最好是 5~40mol%。图 3 例示本发明的电阻型氧传感器的结构。用于抑制氧化物半导体组成的气体检测部分 3+输出对温度依赖性的温度补偿部分 4 设置于基板 1 上，此外在气体检测部分与温度补偿部分还设有让电流流过的电极 2，但是本发明的电阻型氧传感器的结构并不限于图 3 所示的，而是可以根据使用目的任意设计。

作为氧检测部分的形式虽然例示的厚膜或薄膜形式合适，但不局限于这些形式。氧检测部分的制造方法虽无特别限定，但例如在制作厚膜时例示 3 由丝网印刷法等制膜的方法、为了对此作简单的说明，预先制作含铈离子与锆离子的氧化物粉末。粉末的制作方法例示有沉淀法、喷雾热解法。还例示有将氧化铈与氧化锆混合，于 1400~1700°C 的高温下进行固相烧结，再将其粉碎的方法。将制得的粉末与载料等有机溶剂混合制成糊料，再将制成的糊料于基板上进行丝网印刷。印刷成的结果于 400~600°C 煅烧，在 1050~1200°C 烧成，制得厚膜。在制作薄膜的情形，例示有由 MOCVD 法、溅射法、旋涂法等制膜方法。此外，用于制作氧检测部分的原料并无特定限制，制成的氧检测部分可以是含铈与锆的氧化物。由氧化物半导体组成的氧检测部分在厚膜情形最好为多孔体即非致密体。

本发明的传感器中，为了测定氧检测部分的电阻率，电极是必要的，作为电极例示了 Pt、Pd 等贵金属，但不限于此。此外，电极

的制作方法也不限定。

在具有用的控制电阻型氧传感器温度的加热器的带加热器的电阻型传感器情形，例如在基板上安装有陶瓷加热器等，但是加热器的安装位置、加热器的形状、加热器的特性则无特别限制因此，即便废气温度低时，也能将传感器加热到 600~1000°C 的任意温度。

本发明的氧传感器装置以本发明的电阻型氧传感器、电器电路部分以及传感器输出等的显示部为基本结构要素，再附加以温度补偿部分、加热器、能容载恒压的器件以及能测定电压的器件，能取任意的设计。图 4 例示此装置的电路。图中省除了加热器部分的电路。以虚线围住的部分是电阻型氧传感器。将用于抑制氧检测部分与输出时温度依赖性的温度补偿部分与电路串联连接、施加恒压将气体检测部分的电径差作为传感的输出读取。

本发明提供了用于控制燃烧装置空燃比的空燃比反馈控制系统。这里所谓的空燃比是空气与燃料之比，氧分压与空燃比存在一一对应关系。本发明中，用于使燃烧装置的燃烧效率最优化的空燃比反馈控制系统，例如是以本发明的电阻型氧传感器、测定流入燃烧装置的空气流量的流量计、控制加入燃烧机构内燃料的燃料控制器、从氧传感与流量计接收信号并进行计算而将输出信号发送给燃料控制器的电子控制装置为其基本结构要素，而可任意地设计。

本发明的空燃比反馈控制系统能应用于合适的燃烧装置，举例来说汽车用空燃的反馈控制系统是以例如本发明的电阻型氧传感器，测定流入发动机的空气流量的流量计、将燃料加入发动机的燃料喷射器、从氧传感器与流量计接收信号并进行计算以控制燃料喷射器的燃料喷射量的控制电路为其基本结构要素，而可任意设计。

本发明的汽车等废气触媒老化检测系统例如以本发明的电阻型氧传感器、读取氧传感器的信号并计算以判断触媒是否老化的电子控制装置、接收来自电子控制装置的信号的显示触媒是否老化的显示都为其基本结构要素，并可任意地设计，这种汽车废气触媒老化探测系统，能广泛地用于汽车以及采用了触媒的燃烧装置等。

本发明通过氧化物半导体的氧化铈组成的气体检测部分中添加锆离子，由于使得氧检测部分的表面中表面反应激活，还由于同时/或者使氧空穴的扩散系数增大，这样就有可能显著改进响应性。此外，锆离子浓度最高可达 20mol%，而随着锆离子的添加，电子导电率加大，氧检测部分的电阻率减少。在氧化铈中，电子有可能于铈离子上跳跃并移动一据推察，这是由于锆离子的添加致在格常数减小，电子的跳跃距离减少而致电子导电率增加的结果。此外，若将锆离子浓度添加到超过 20mol%时，则随着这种添加反而会增大电阻率。推察这是由于当锆离子的添加量增产后，电子能跳跃的铈离子浓度减少，或者推出的四方面系的数量增加。

此外，通过锆离子的添加，输出对氧分压的依赖性加大，这是因为氧分压依赖性小容取决于电子导电率与氧离子导电率差小。添加锆离子使电子导电率变大的结果也使其加大了与氧离子导电率的差，于是作为氧传感器的输出的氧分压依赖性变大。

### 附图说明

图 1 示明已有技术中应用并联的等效电路计算温度补偿部分的电阻与氧分压关系的结果。

图 2 示明已有技术中应用串联的等效电路计算温度补偿部分的电阻与氧分压关系的结果。

图 3 是示明本发明的电阻型氧传感器结构的正视图和侧视图。

图 4 是示明本发明的电阻型氧传感器工作的电路图。

图 5 是示明本发明的电阻型氧传感器的气体检测部分与温度补偿部分压 1、0.01atm 下电阻的曲线图。

图 6 是示明本发明的电阻型氧传感器的输出例子与已有电阻型氧传感器输出的曲线图。

图 7 示明已有的电阻型氧传感器的工作的电路图。

图 8 是示明 750~1000°C 本发明的电阻型氧传感器的输出与已有的电阻型氧传感器的输出的曲线图。

图 9 是与温度补偿部分的离子导体接触的铂电极的剖面图。

图 10 示明锆离子浓度 20mol% 时氧检测部分的厚膜的扫描电子显微镜照片。

图 11 示明锆离子浓度 30mol% 时氧检测部分的厚膜的扫描电子显微镜照片。

图 12 示明锆离子浓度 40mol% 时氧检测部分的厚膜的扫描电子显微镜照片。

### 具体实施方式

下面基于实施例具体说明本发明，但本发明则不受以下实施例的任何限制。

#### 实施例 1

由沉淀法制得含 10mol%  $YO_{1.5}$  的氧化铈的复合氧化物的微粉末。将制得的微粉末与有机溶剂的载料混合成的糊料经丝网印刷印刷到氧化铝基板上。然后将其于  $500^{\circ}\text{C}$  下加热，继于空气中在  $1200^{\circ}\text{C}$  下加热，制得  $7\text{mm}\times 7\text{mm}$ 、厚  $20\sim 40\mu\text{m}$  的作为温度补偿部分的厚膜。

将由喷雾热分解法制得的氧化铈微粉末与有机溶剂的载料混合成的糊料，经丝网印刷印刷到图 3 所示的温度补偿部分的厚膜相邻的顺序位置上。然后将其于空气中在  $500^{\circ}\text{C}$  下加热，继而在空气中于  $1200^{\circ}\text{C}$  下加热，制得  $7\text{mm}\times 7\text{mm}$ 、厚  $20\sim 40\mu\text{m}$  的作为气体检测部分的厚膜。

将铂糊料（田中贵金属工业株式会社制）涂布于图 3 所示的位置，通过将其于  $1200^{\circ}\text{C}$  加热而设置铂电极、用电子扫描显微镜观察时，电极的厚度为  $10\mu\text{m}$  的多孔体。据此可以确认存在三相界面。将此传感器元件置于可改变氧分压的测定室中，如图 4 所示，连接 DC 电源与电压计。将电炉的温度升到预定温度，对 DC 电源 V 施加电压（10V），测定气体检测部分的电位差  $V_{\text{out}}$ 。

气体检测部分的 X 射线衍射分析结果，气体检测部分是萤石型结构的单相。而且，温度补偿部分的 X 射线衍射分析结果，温度补偿部

分也是萤石型结构的单相。

图 5 示明 750~1000°C 下气体检测部分与温度补偿部分的电阻。气体检测部分在 1atm 下的电阻与在 0.01atm 下的电阻虽有很大不同。但在温度补偿部分, 1atm 下的电阻与 0.01atm 下的电阻则基本一致据此可以确认, 在气体检测部分, 电阻依赖于温度与氧分压两方; 而在温度补偿部分, 电阻只依赖于温度, 气体检测部分与温度补偿部分的温度依赖性基本相同。

图 6 例示本发明的电阻型氧传感器的输出同时示明已有的电阻型氧传感器的输出。已有的传感器的输出根据使用电阻一定的基准电阻的图 7 所示工作电路求得。已有传感器在 850°C 下 0.01atm 的传感器输出与 900°C 下 1atm 的输出大致相同, 输出的温度依赖性极大。另一方面, 本发明的传感器在 850°C 的与在 900°C 的输出基本一致, 可知输出的温度依赖性小。

图 8 中将 750~1000°C 的本发明的电阻型氧传感器的输出与已有的电阻型氧传感器的输出合在一起示明。图 8 中的已有电阻型氧传感器的输出由图 7 所示的工作电路求得。本发明的传感器输出虽多少可以看到其温度依赖性, 但与已有的传感器相比, 可知温度依赖性极小。因此, 在本发明中, 为使气体检测部分与温度补偿部分的温度依赖性相同而选择相应的材料时, 从原理上说可使温度依赖性进一步减小。

### 实施例 2

图 9 示明与温度补偿部分离子导体接触的铂电极的剖面图。此铂电极是将铂糊(田中贵金属工业株式会社制)以丝网印刷法涂布, 于 150°C 干燥后, 在 1200°C 经 2 小时于空气中烧成的。从图 9 可知, 膜厚约 10 $\mu$ m, 有非常多的孔。

### 实施例 3

将硝酸铈水溶液与氧化硝酸锆水溶液依预定浓度混合, 将此混合的水溶液进行喷雾的热分解, 获得微粒子组成的粉末。微粒的平均粒度为 200~250nm。将可得的粉末与有机溶剂的载料混合成的糊料经丝网印刷到氧化铝基板上。再于空气中在 500°C 下加热, 继而在空气中

于 1200°C 下加热，获得厚膜。

通过溅射法设置铂电极，制作传感器，将传感器置于能改变氧分压的测定室中，用通流双端子法测定上述包含电极间的电阻率，评价传感器特性。本实施例中虽然是用直流双端子法测定。但由于测定的电阻的大小较大故与由直流四端子法测定的电阻率基本相同。

于 1200°C 下烧成后的厚膜组织由扫描电子显微镜观察的结果示明于图 10~12。图 10、11 与 12 分别示明锆离子浓度 20、30、40mol% 的厚膜的扫描电子显微镜照片。锆离子浓度在  $\leq 20\text{mol}\%$  时是基本相同的组织，粒度为 200nm，有非常多的微孔。锆离子浓度为 30、40mol% 时，观察到细的粒子。这看来是源于以后所示的正方晶体。对烧成后的厚膜的 X 射线进行衍射分析的结果，当锆离子浓度为 0.5~20mol% 为立方晶系的单相，30mol% 以上时为立方晶体与正方晶体的二相混合。立方晶体和正方晶体的 (111) 面的衍射峰的角度与强度比 ( $I_t/I_c$ ， $I_t$  与  $I_c$  分别为立方晶体与正方晶体 (111) 面的衍射峰强度) 示明于表 1。锆离子浓度为 0~20mol% 时，立方晶体的 (111) 面的面角度单个地增加，这表明立方晶体的晶格常数单个地减少。锆离子浓度  $\geq 30\text{mol}\%$  时，立方晶体与正方晶体的角度虽无变化，但正方晶体的强度比则随添加量一同增加。这表明正方晶体的比例增加。

表 1

锆离子浓度 (mol%)	立方晶体 (111)	正方晶体 (111)	
	角度 ( $2\theta/^\circ$ )	角度 ( $2\theta/^\circ$ )	强度比 $I_t/I_0$
0	28.52		
0.5	28.56		
1	28.58		
2	28.60		
5	28.64		
10	28.78		
20	28.84		
30	28.92	29.92	0.08
40	28.92	29.92	0.19
60	28.92	29.90	1.02

各种温度下的上述传感器的氧检测部分的电阻率示明于表 2。此外, 设未添加锆离子的试样 (无添加试样: 原先试样) 的电阻率为  $\rho_0$ , 规范化电阻率  $\rho/\rho_0$  示明了表 3。测定气氛为氧分压 1atm, 膜厚的大小对所有试样均相同。通过将锆离子添加 0.5mol%, 从 600°C 到 800°C 的电阻率减少到无添加时的电阻率的约 50%。在 20mol% 以上, 随着锆离子的添加, 电阻率增加。将锆离子添加 10~30mol% 的氧检测部分的电阻率减少到无添加时电阻率的约 20% 以下。在此添加浓度范围内, 800°C 的电阻率在 20 $\Omega$ m 以下。

表 2

锆离子 浓度 (mol%)	$\rho$ ( $\Omega\text{m}$ )				
	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
0	2560	530	121	28.6	7.02
0.5	1380	258	57.5	15.8	7.23
1	1040	205	53.8	17.6	6.69
2	1088	211	47.0	12.5	5.56
5	829	136	26.4	6.71	2.14
10	479	77.1	15.4	4.15	1.67
20	443	54.2	9.31	2.28	0.75
30	580	74.9	13.6	3.18	1.30
40	1130	175	31.4	7.39	2.09
50	1530	258	51.5	13.8	7.63
60	1250	335	91.9	40.0	15.3

表 3

锆离子 浓度 (mol%)	$\rho/\rho_0$				
	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
0	1	1	1	1	1
0.5	0.536	0.486	0.472	0.551	1.029
1	0.405	0.387	0.441	0.617	0.953
2	0.424	0.398	0.386	0.437	0.793
5	0.323	0.257	0.216	0.235	0.305
10	0.187	0.145	0.126	0.145	0.237
20	0.173	0.102	0.076	0.080	0.107
30	0.226	0.141	0.112	0.111	0.185
40	0.439	0.33	0.257	0.259	0.297
50	0.595	0.486	0.423	0.481	1.086
60	0.488	0.632	0.754	1.400	2.173

各种温度下上述传感器的氧分压依赖性示明于表 4, 其中  $n$  为满足  $P$  正比于  $P^{1/n}$  关系式的变数。此值愈小, 表明氧分压的依赖性愈大。

添加 5mol%时, 在 600~1000°C 所有的温度下与无添加试样相比,  $n$  变小。当从 20 添加到 40mol%时, 在所有温度下  $n$  在 4~6 的范围内。

表 4

锆离子浓度 (mol%)	$n$ ( $\rho \propto P^{1/n}$ )				
	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
0	11.7	9.0	7.3	6.4	6.3
0.5	8.2	7.4	7.1	6.7	7.0
1	11.5	8.9	7.7	7.4	7.5
2	7.8	7.2	6.7	6.8	7.5
5	6.0	5.4	5.4	5.7	6.1
10	6.1	5.4	5.2	5.8	6.2
20	4.7	4.5	4.6	4.9	5.4
30	4.9	4.6	4.8	5.1	5.3
40	5.6	5.0	5.0	5.5	5.7
50	6.6	5.7	5.6	5.8	6.7
60	47.5	27.9	17.5	20.7	20.9

在各种温度下将上述传感器的氧分压从 1atm 变换到 0.01atm 时的响应时间如表 5 所示的这里的响应时间定义为: 设氧分压变换前的电阻率为  $\rho_s$ 、变换后电阻率稳定时的电阻率为  $P_\infty$ , 在将氧分压变换后电阻率变化到  $0.9(\rho_s - P_\infty)$  时所需的时间。在 600°C, 添加 0.5mol% 后响应时间剧减, 随着添加到 5 mol%, 响应时间减少, 添加到 5 mol% 以上, 响应时间都无变化, 在 600°C 约 11 秒, 从 700°C 到 100°C 约 5 秒。在此评价中所用的装置, 为了变换传感器测定室的气体必需的时间要 4~6 秒, 因而在 900°C、1000°C 的无添加试样与添加锆离子的试样未能检测出的响应时间的不同。从而在温度 800°C、900°C 以下, 通过另外的试样装置进行了响应时间的评价, 这将示明于后述的实施例 3 中。

表 5

锆离子浓度 (mol%)	响应时间, $t_{90}/s$				
	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
0	42	16	11	7	6
0.5	22	11	9	7	5
1	17	13	10	8	7
2	14	14	8	7	6
5	10	5	5	4	4
10	10	8	7	7	7
20	11	6	6	7	6
30	11	7	6	6	6
40	12	6	5	4	4
50	9	8	7	6	7
60	13	8	9	9	6

从以上结果可知, 当锆浓度为 0.5~40mol%时, 响应时间、电阻率、氧分压依赖性已与有的(无添加的使用氧化铈的电阻型氧传感器)相比, 都已有改进。另外, 当锆浓度为 5~40 mol%时, 与已有的相比, 电阻率小, 反应时间短、表示氧化压依赖性的因子  $n$  在 4~7 的范围; 而要是锆离子浓度为 10~30mol%时, 则响应时间在 600°C 下约 11 秒、在 700°C-1000°C 约 5 秒, 800°C 时的电阻率 $\leq 20\Omega m$ , 表示氧分压依赖性的因子  $n$  在 4~6 的范围, 显示出特别优越的特性。

#### 实施例 4

除烧成温度改变为 1100°C 外, 其余与实施例 3 相同, 制作了传感器。由扫描电子显微镜观察厚膜组织时, 平均粒度虽与实施例 3 基本相同, 但在粒子与粒子相连系的网眼大小与实施例 3 相比要小。如表 6 所示, 锆离子浓度 20mol%的电阻率与实施例 1 相比虽稍大但与已有的传感器比则小。表明氧分压依赖性的  $n$  的值为 4~5.6, 与实施例 3 相同, 与无添加的已有传感器相比, 改进了氧分压依赖性, 响应时间

与已有的相比也改进了。因此，即使改变烧成温度，也有确认氧化锆的添加效果。

表 6

温度 (°C)	$\rho/\Omega\text{m}$		$n (\rho \propto P^{1/n})$		$t_{90}/\text{s}$	
	20mol%	0 mol%	20 mol%	0 mol%	20 mol%	0 mol%
600	666	5260	5.65	12.05	8.5	14.0
700	82.9	706	4.63	9.35	7.0	7.0
800	14.9	153	4.59	7.19	6.0	7.0
900	3.66	38.9	4.83	6.37	6.0	6.5
1000	1.17	11.1	5.35	5.88	6.0	7.0

### 实施例 5

现在就实施例 3 所用的锆离子浓度为 20mol% 的氧传感器与未添加锆的氧传感器，通过高速响应评价装置检查其响应时间，这种高速响应评价装置能快速地改变传感器测定室的总压力，若是把空气用作测定空的气氛，则总压力的 0.21 倍为氧分压，它也是可使氧分压高速变化的装置。此外，使氧分压变化必要的时间在 20ms 以下，故能极高速的改变氧分压、在此实施例中取空气为测定显的气氛，使总压力从 3atm 变化到 1atm 然后从 1atm 变化到 3atm。再即氧分压从 0.6atm 变化到 0.2atm，并从 0.2atm 变化到 0.6atm。在 800°C-900°C 评价传感器的响应时间（与实施例 3 有相同的定义）。结果示明表 7。不论温度如何也不论氧分压如何变化，添加了锆离子的传感器响应时间总是比无添加的传感器的短，在 800°C、900°C 时，添加锆离子显著地改善了响应时间。

表 7

温度	响应时间 ( $t_{90}/\text{ms}$ )			
	锆离子浓度: 0mol%		锆离子浓度: 20mol%	
	0.6atm→0.2atm	0.2atm→0.6atm	0.6atm→0.2atm	0.2atm→0.6atm
800°C	178	124	132	80
900°C	37	22	29	13

### 工业实用性

如上所述，本发明所涉及的是电阻型氧传感器和应用它的氧传感器装置。本发明可获得下述效果。

(1) 已有的电阻型氧传感器的温度依赖性极大，必须高精度地控制传感器的温度，但本发明的传感器由于不论温度有多大偏差对输出部基本不存在影响，故可有效地放宽对温度控制的要求程度。

(2) 温度补偿部分由于不是混合物而是单相的，制作过程简单，由于不采用玻璃密封等。对于热冲击等有很高的耐久性。

(3) 能于宽广的氧分压范围内用作氧传感器。

(4) 氧化铈由于添加的金属离子成为氧化物半导体（电子导电体）或是氧离子导体。因此本发明可把氧化铈为主要成分的材料用作气体检测部分和温度补偿部分。

(5) 用于氧化铈对腐蚀性气体有耐久性，本发明在把氧化铈用作主要成分时能获得在长期稳定性方面优越的电阻型氧传感器。

此外，本发明的特征是，在氧检测部分是由氧化物半导体组成的电阻型氧传感器中，氧化物半导体是包含铈离子与锆离子的氧化物，且锆离子的浓度为 0.5~40mol%，根据本发明远有以下效果。

(6) 能提供具有改善了性能的电阻型氧传感器。

(7) 能显著缩短上述传感器的响应时间。

(8) 同时能减小氧检测部分的电阻率和增大氧分压依赖性。

(9) 能提供包含上述传感器的氧传感器装置与空燃比控制系统。

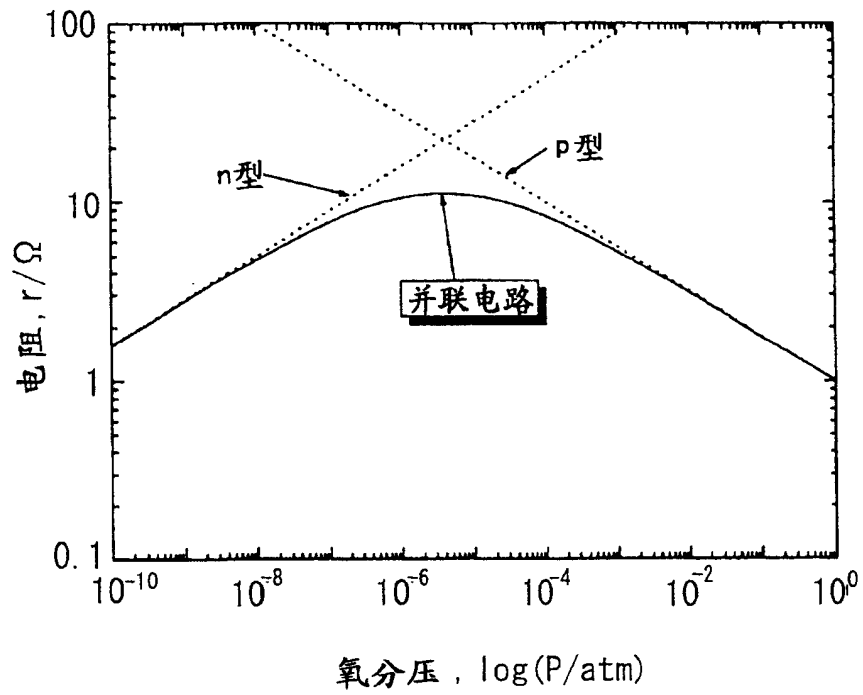


图1

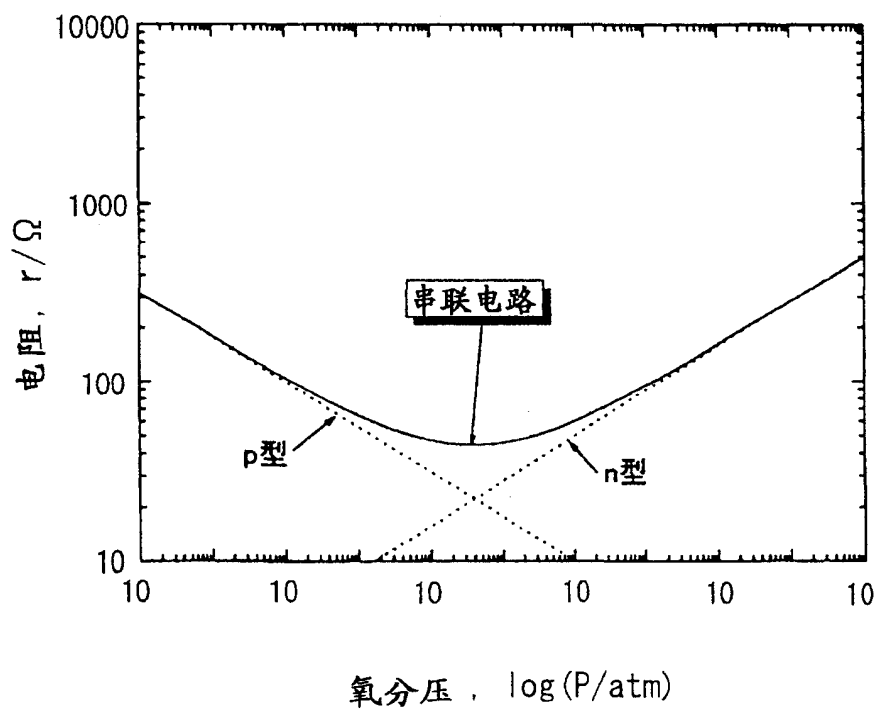
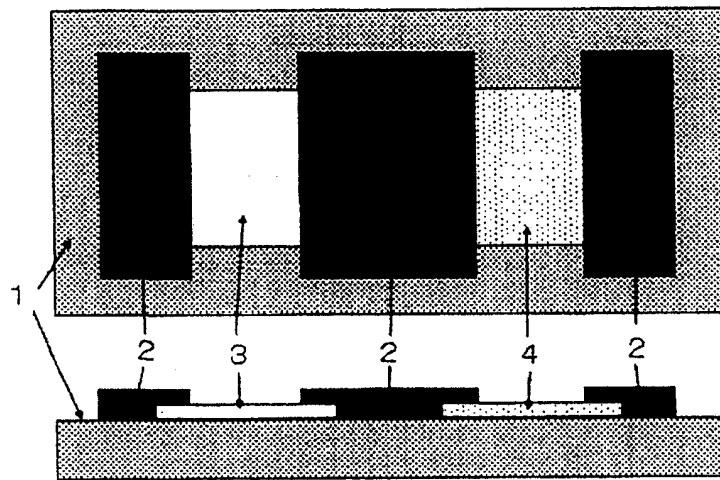


图 2



- 1...基板
- 2...电极
- 3...气体检测部分(氧化物半导体)
- 4...温度补偿部分(氧离子导体)

图3

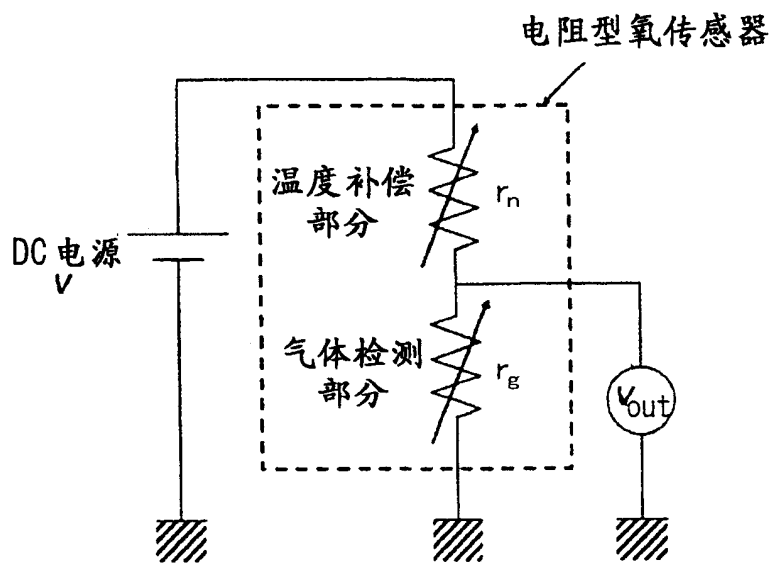


图 4

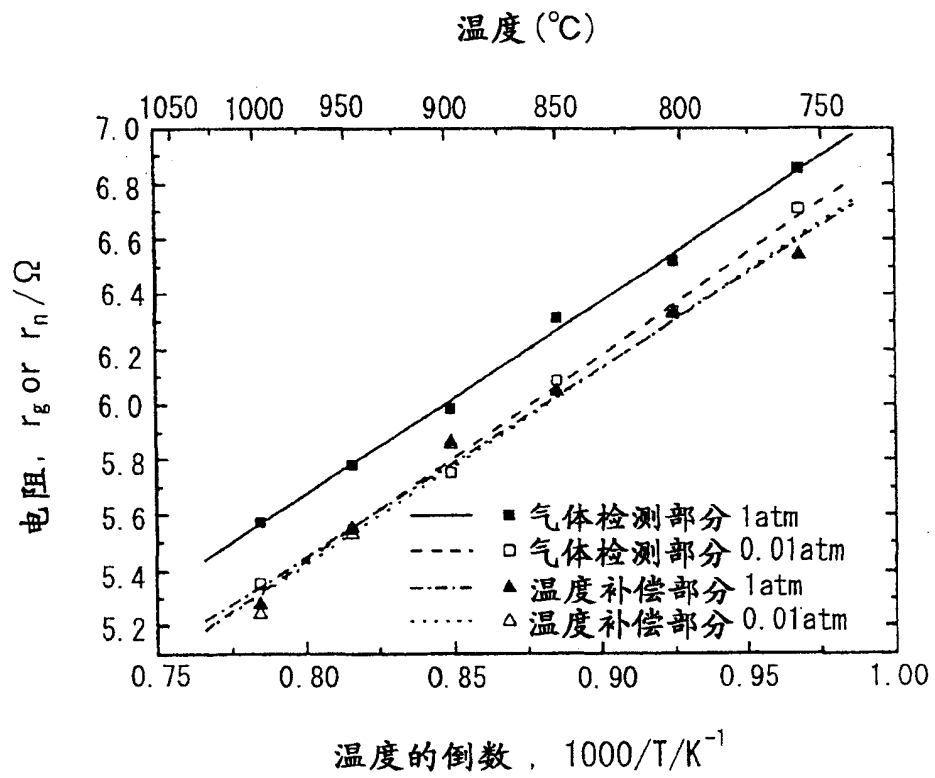


图5

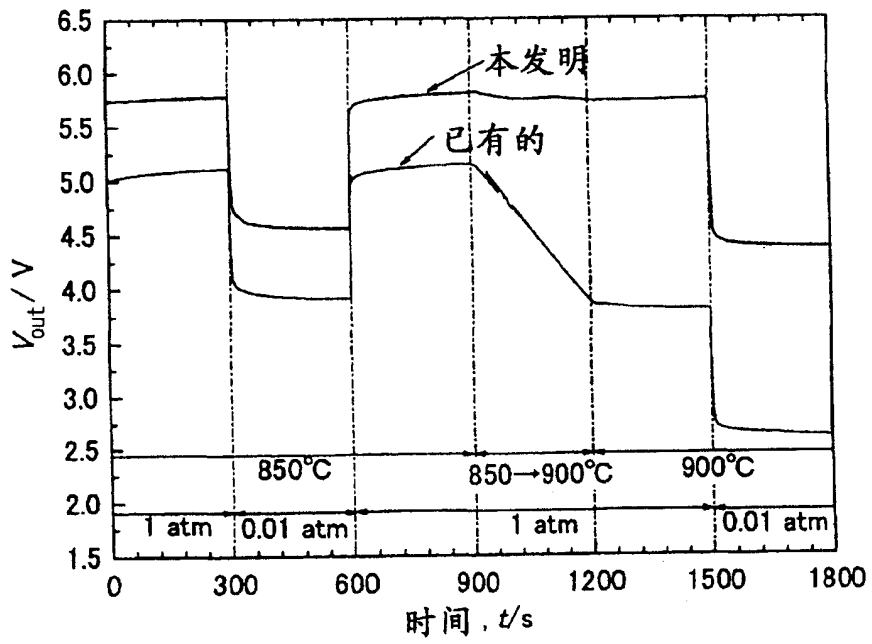


图6

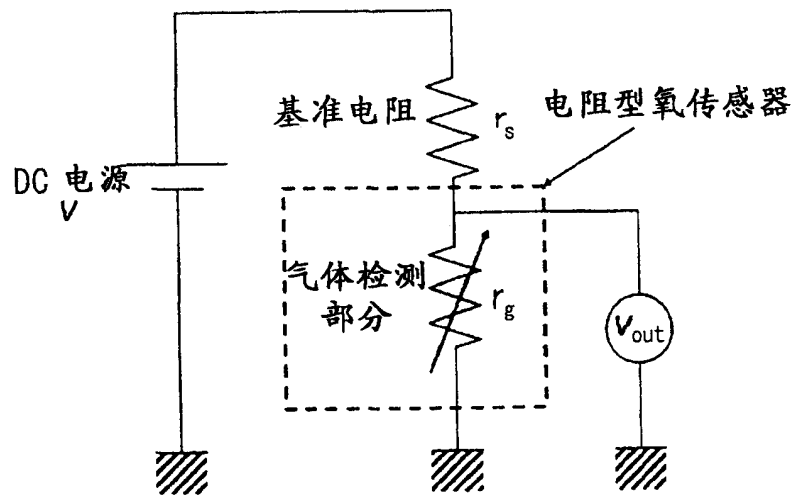


图 7

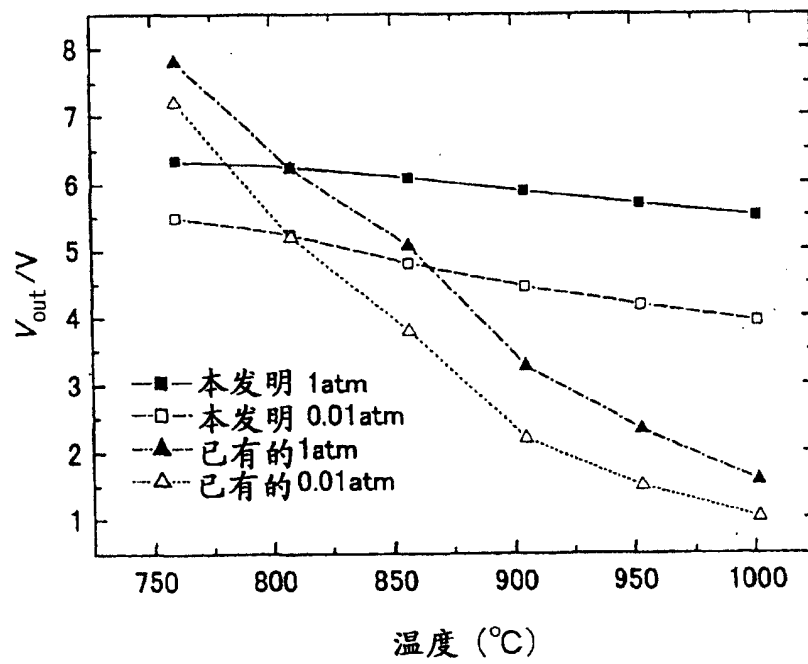


图 8

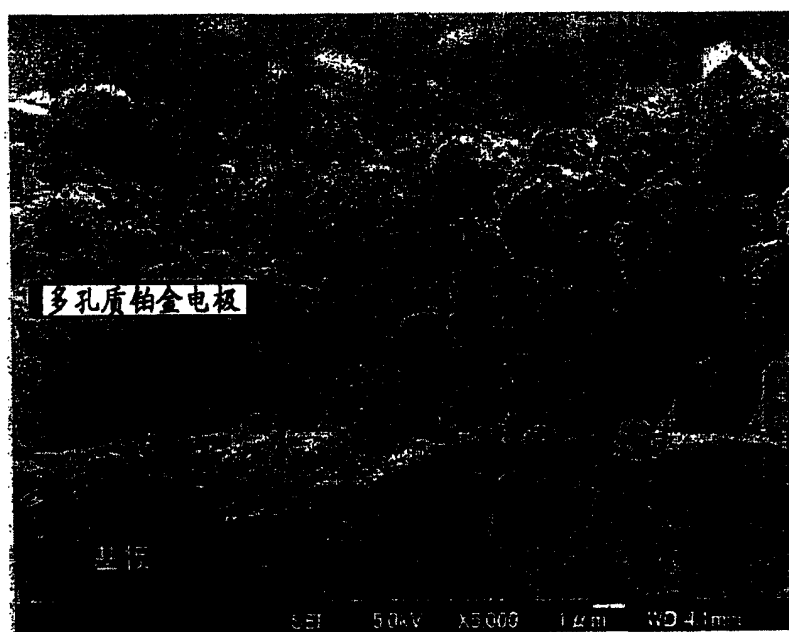


图9

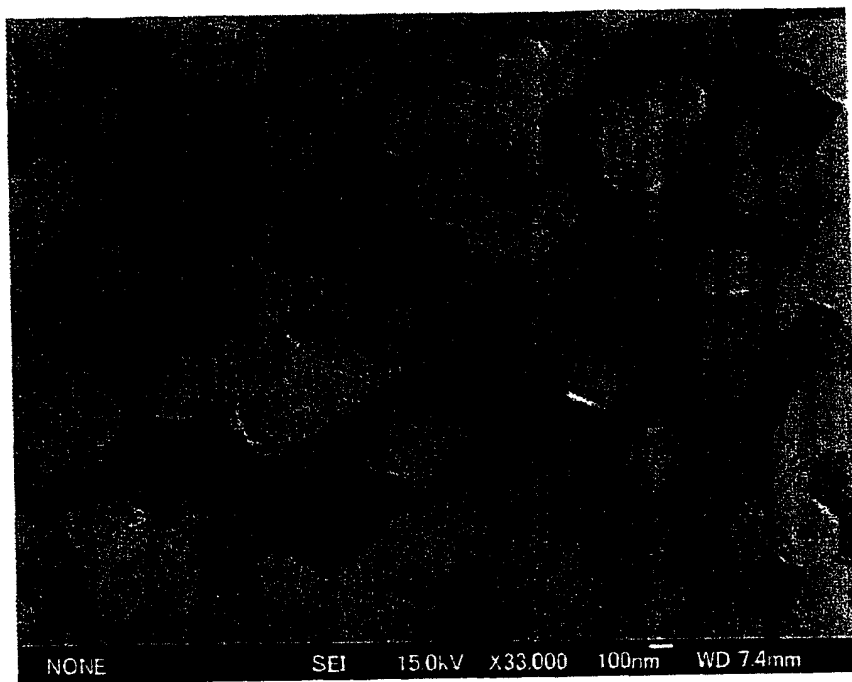


图10



图 11

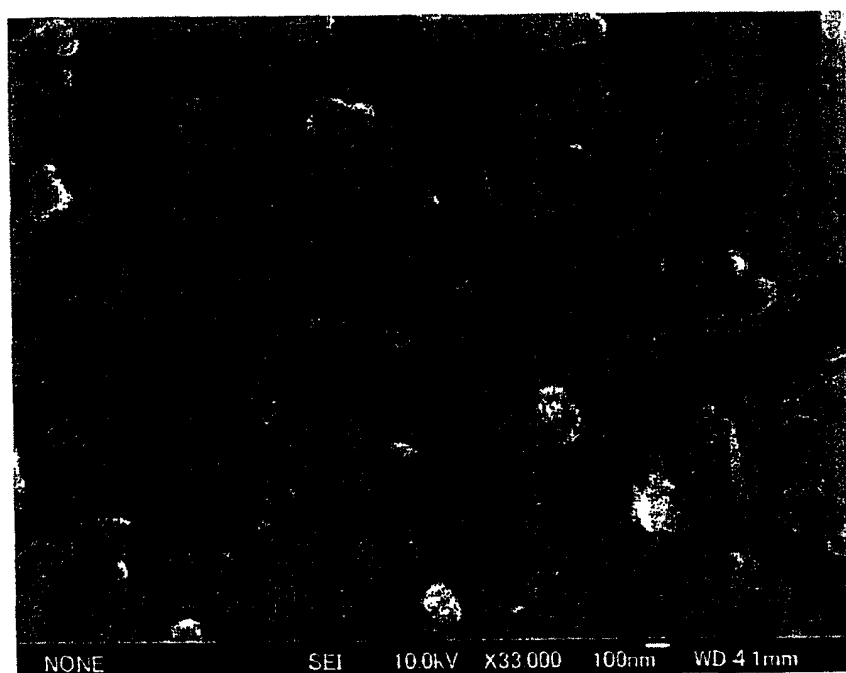


图 12