

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
G01N 27/26

(45) 공고일자 1991년06월24일
(11) 공고번호 특1991-0004223

(21) 출원번호	특1988-0002625	(65) 공개번호	특1988-0011590
(22) 출원일자	1988년03월12일	(43) 공개일자	1988년10월29일
(30) 우선권 주장	35985 1987년03월13일 일본(JP) 35986 1987년03월13일 일본(JP) 39202 1987년03월19일 일본(JP) 280127 1987년11월05일 일본(JP) 280128 1987년11월05일 일본(JP) 280129 1987년11월05일 일본(JP) 280130 1987년11월05일 일본(JP)		
(71) 출원인	미쯔비시 지도샤 고교 가부시끼가이샤 일본국 도오쿄도 마나토구 시바 5쵸메 33번 8고	나카무라 겐조	
(72) 발명자	다나카 마사시 일본국 오사카후 다카쓰끼시 야요이가오까쵸 45번 5고 야마우찌 시게카즈 일본국 교토후 나가오까쵸시 쇼류지 산마이다 1번지 5 미키타 마사루 일본국 교토후 교토시 우쿄구 우주마사 아라쵸쵸 8번지 4		
(74) 대리인	이병호, 최달용		

심사관 : 이정우 (특허공보 제2340호)

(54) 산소 센서 및 그 센서를 적용한 내연기관의 공연비 제어 장치

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

산소 센서 및 그 센서를 적용한 내연기관의 공연비 제어 장치

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 종래의 산소 센서의 개념적 구성을 도시하는 종단면도.

제 2 도는 종래의 다른 형태의 산소 센서의 개념적 구성을 도시한 종단면도.

제 3 도는 제 2 도의 III-III선에 따른 단면도.

제 4 도는 종래 내연기관의 공연비 제어 장치의 개념적 구성을 도시하는 블록도.

제 5a 도 내지 제 5c 도는 종래의 산소 센서를 사용하여 공연비 제어를 행한 경우의 기관에 공급되는 혼합기의 공연비에 대응시켜 표시한, 배기 통로의 산소 센서 근방 및 산소 센서의 전극부 근방의 각 산소 농도, 산소 센서가 출력하는 산소 농도 검출 신호치 및 연료 분사 밸브의 연료 분사량을 보정하는 피이드 백 보정 계수치 K₁의 각 시간 변화의 관계를 설명하기 위한 타이밍 차트.

제 6 도는 본 발명의 산소 센서의 개념적 구성을 도시하며 산소 검출 소자 주위에 산소 저장 물질을 보유하는 펠릿이 충전된 타입의 종단면도.

제 7 도는 본 발명의 다른 형태의 산소 센서의 개념적 구성을 도시하며, 제 6 도에 도시한 센서와 마찬가지로 펠릿 타입의 종단면도.

제 8 도는 본 발명의 또다른 형태의 산소 센서의 개념적 구성을 도시하며, 보호층에 산소 저장 물질을 보유시키는 타입의 종단면도.

제 9 도는 본 발명의 또다른 형태의 산소 센서의 개념적 구성을 도시하며, 완충층에 산소 저장 물질을 보유시키는 타입의 종단면도.

제 10 도는 본 발명의 또다른 형태의 산소 센서의 개념적 구성을 도시하며, 산소 저장 물질을 보유시킨 완충층과 전극사이에 보호층이 개재되는 타입의 종단면도.

제 11 도는 본 발명의 또다른 형태의 산소 센서의 개념적 구성을 도시하며, 완충층에 산소 저장 물질을 보유시키는 타입의 종단면도.

제 12 도는 제 11 도의 XII-XII선에 따른 단면도.

제 13 도는 본 발명의 또다른 형태의 산소 센서의 개념적 구성을 도시하며, 다공질 층에 산소 저장 물질을 보유시키는 타입의 종단면도.

제 14 도는 제 13 도의 XIV-XIV선에 따른 단면도.

제 15 도는 본 발명의 산소 센서를 사용하여 공연비 제어를 행한 경우의 기관에 공급되는 혼합기의 공연비에 대응시켜 표시한 배기 통로의 산소 센서 근방 및 산소 센서의 전극부 근방의 각 산소 농도의 시간 변화의 관계를 설명하기 위한 타이밍 차트.

제 16 도는 산소 저장 물질을 적량을 초과하여 과잉 보유시킨 담체를 갖는 산소 센서를 사용하여 공연비 제어를 행한 경우의 제 15 도와 유사한 산소 농도의 시간 변화의 관계를 도시한 타이밍 차트.

제 17 도는 본 발명의 내연기관의 공연비 제어 장치의 개념적 구성을 도시하는 블록도.

제 18 도는 제 17 도에 도시한 공연비 제어 장치의 배기 가스 특성 평가 시험 결과를 도시하며 NOx와 CO의 각 배출량의 관계를 도시하는 그래프.

제 19 도는 제 18 도와 마찬가지로 배기 가스 특성 평가 시험을 도시하며 NOx와 CO의 배출량 관계의 그래프.

제 20 도는 제 17 도에 도시한 공연비 제어 장치의 OSC 보유량과 NOx, CO, HC의 각 배출 지수의 관계를 도시하는 그래프.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1c : 산소센서	2 : 보호관
5,6 : 전극	7 : 보호층
12 : 지지체	13 : 검출 소자
14 : 칩	17 : 히터
18 : 전원 단자	19 : 출력 단자
20 : 접지 단자	31 : 내연기관
33 : 3원 촉매	

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 예를들어 차량용 내연기관의 공연비 제어에 적합하게 사용되는 산소 센서 및 그 산소 센서를 적용한 내연기관의 공연비 제어 장치에 관한 것이다.

자동차 등의 내연기관에 있어서는 기관 성능을 최대한으로 인출하기 위해, 기간에 공급되는 혼합기의 공연비를 이론 공연비 근방으로 항상 제어하는 것이 바람직하다. 또, 배기 가스중의 유해 물질을 정화하기 위해 사용되는 3원 촉매가 상기한 이론 공연비 근방의 극히 좁은 영역으로 제어된 공연비를 갖는 혼합기를 연소시킨 배기 가스중의 CO, NOx, HC를 동시에 고정화율로 정화하는 촉매 성능을 발휘한다는 점에서도 전술한 공연비 제어는 극히 중요하다.

이러한 내연기관의 공연비 제어에는 공연비 제어 장치가 사용되고, 이 공연비 제어 장치는 예를들어 내연기관의 배기 통로의 3원 촉매 상류측에 배치된 산소 센서가 출력하는 산소 농도 검출 신호에 따라 연료 분사 밸브의 연료 분사량을 제어하는 것이다.

보다 구체적으로 기관에 공급되는 혼합기의 공연비가 이론 공연비에 대해 연료 풍부측으로부터 연료 희박측으로, 또는 그 반대로 연료 희박측으로부터 연료 풍부측으로 변화하면 배기 가스중의 산소 농도가 변화하고, 이에 수반하여 산소 센서의 출력치도 소정 판별치 V_x 를 가로질러 변화한다. 전자 제어 장치는 이 산소 센서의 출력치, 구체적으로 상기 소정 판별 V_x 에 대한 센서 출력치 변화의 방향 및 센서 출력치가 소정 판별치 V_c 를 가로지른 시점으로부터의 경과 시간에 따라 연료 공급량을 증감하고, 공연비를 이론 공연비 근방으로 제어하는 것이다.

이러한 공연비 제어에 사용되는 산소 센서로서는 산소 이온 전도성 고체 전해질을 한쌍의 전극으로 협지하고, 각각의 전극을 다른 산소 농도의 분위기에 접촉시켜서 산소 농도 전지를 형성하고, 이 전지의 기전력에 의해 피검출 가스중의 산소 농도를 측정하는 것이 실용화 되어 있다.

이 종래의 산소 센서는 예를들어 산소 이온 전도성 고체 전해질의 양측을 다공질의 백금(Pt)등 가스 투과성을 갖는 전극으로 끼우고, 또 이들 전극중 피검출 가스에 접촉하는 측의 전극 표면에 다공질 세라믹스로 이루어지는 보호층을 형성한 것이 사용되고 있다.

또 다른 산소 센서로서는 예를들면 알루미늄 등으로 이루어지는 절연 지지체와, 이 절연 지지체내에 배치된 산소 농도 검출 소자로 구성되는 것이 알려져 있다. 이 센서의 산소 농도 검출 소자는 지지

체의 한쪽 측면에 형성된 직사각형 요부의 한쪽면이 노출하도록 배치된 칩과, 상기 칩의 배면에 접속되고 이 전기 저항의 변화를 검출하기 위한 한쌍의 Pt 전극으로 구성된다. 이 칩은 예를들면 산화 티탄(TiO_2) 등, 산소와 접촉함으로써 이 산소 농도에 따라 내부 전기 저항이 변화하는 물질로 형성되어 있다.

그러나, 종래의 산소 센서는 일반적으로 응답성이 낮고, 예를들어 자동차 가속시등 공연비가 일단 대폭적으로 희박측으로 이행한 경우, 그후 실제로는 공연비가 이론치 근방으로 복귀하여 풍부측으로 이행되고 있는 데도 불구하고 산소 센서는 전자 제어 장치에 여전히 희박 신호를 계속 보낸다는 결점이 있다. 이 산소 센서의 응답 지연에 기인하여 가속 종료후에 원래는 기관에 공급되는 혼합기의 공연비는 곧바로 이론치 근방의 값으로 제어해야 하지만 풍부측으로 크게 이탈하는 소위 풍부 이탈(Rich Excursion)이 발생한다.

또, 기관에 공급되는 혼합기의 공연비가 반대로 풍부측으로 일단 대폭 이행한 후, 이론 공연비 근방으로 복귀하는 경우에도 센서의 응답 지연에 의해 산소 센서는 풍부 신호를 계속 보낸다는 결점이 있다.

이와같이, 기관에 공급되는 혼합기의 공연비가 이론치로부터 벗어나면 3원 촉매인 CO, HC, NOx의 정화능력이 격감되어버리고, 배기 가스중의 이들의 농도가 증가한다는 문제가 생긴다.

이런 문제를 해결하기 위해, 종래 백금에 로듐 및 적어도 한 종류의 희토류 원소 산화물을 첨가한 도전성 재료를 전극으로서 이용함으로써 전극의 촉매 활성을 높이고, 산소 센서의 응답 속도를 높인 것이 일본국 특허공개 소60-256046호 공보에 의해 알려져 있다.

또, 산소 센서를 3원 촉매의 상류에 배치하고 산소 센서 자신 혹은 그 상류에 3원 촉매와 같은 촉매 성능을 갖는 촉매체를 배치하여 산소 센서의 공연비에 대한 산소 농도 검출 특성이 급변하는 위치와 3원 촉매의 최적 정화율이 얻어지는 공연비 위치를 일치시킴으로써 3원 촉매를 유효하게 작동시키는 배기 가스 정화 장치가 일본국 특허공개 소 57-12002호 공보에 의해 알려져 있다.

본 발명의 주된 목적은 배기 가스중의 산소 농도 변화를 가능한한 빠르게 검출할 수 있는 산소 센서를 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 배기 통로에 3원 촉매가 배치되는 차량용 내연기관 등 공연비 제어에 적합하게 사용되며, 차량 가속시 등에 배기 통로내의 산소량이 일시적으로 증가된 때에도, 소위 풍부 이탈이 발생하지 않고 3원 촉매의 배기 가스 정화 효율의 저하를 방지할 수 있는 산소 센서를 제공하는데 있다.

본 발명의 또다른 목적은 차량용 내연기관 등의 공연비 제어에 적합하게 사용되고, 가속 등에 의한 공연비의 급격한 변화에 대해 가능한한 그 변화에 추종하여 배기 가스중의 산소 농도를 검출하고, 그로써 공연비 제어를 보다 정확하게 행할 수 있는 산소 센서를 구비한 내연기관의 공연비 제어 장치를 제공하는 데 있다.

본 발명은 산소 센서의 응답성을 저해하는 요인은 센서가 과잉한 O_2 가스 내지는 CO 가스에 쏘인 경우 이 과잉 O_2 가스 내지 CO 가스에게서 독성을 입기 때문이라는 인식을 기초로 한 것이며, 이 특성을 입는(피독되는) 것을 방지하는 데는 산소 검출 소자 근방에 산소 분압에 따라 산소를 흡착 내지는 방출하는 물질을 배치하여 산소 검출 소자에 도달하는 과잉 O_2 가스 내지는 CO 가스를 저지하면 된다는 지견에 의한 것이다.

본 발명에 따르면, 피검출 가스중의 산소 농도를 검출하는 검출 소자를 갖는 산소 센서가 제공된다. 본 발명의 산소 센서는 피검출 가스중의 산소를 그 분압에 따라 흡착 또는 방출하는 물질을 보유하는 담체를 구비하고 있으며, 피검출 가스는 이 담체를 거쳐 검출 소자에 도달한다. 이로써, 검출 소자는 O_2 내지 CO_2 에 의한 피독이 방지되고, 산소 센서가 일시적으로 과잉의 O_2 내지 CO에 쏘여져도 그 후의 산소 농도 검출의 응답성이 향상된다.

검출 소자로서는 산소 이온 전도성 개체 전해질층과, 상기 개체 전해질 층을 협지하는 한쌍의 전극으로 이루어지는 것이어도 좋고, 또 이들에다가 한쌍의 전극중 피검출가스측 전극의 외표면에 형성된 보호층을 포함하여 이루어진 것이어도 좋다.

또, 검출 소자의 다른 형태로서 절연 지지체와, 상기 지지체의 일측면에 배치되고, 산소와 접촉하며 그 산소 농도에 따라 전기 저항이 변화하는 물질, 바람직하게는 산화 티탄으로 이루어지는 칩과, 상기 칩에 소정 간극만큼 떨어져서 접속된 한쌍의 전극으로 이루어지는 것이라도 좋다.

담체로서는, 검출 소자가 배치되고, 수개의 작은 구멍이 형성된 보호관의 상기 보호관 내벽과 검출 소자간의 공간에 충전되는 펠릿이라도 좋고 검출 소자의 보호층이라도 좋다. 또, 검출 소자의 한쌍의 전극의 내 피검출 가스측의 전극 외표면에 형성된 완충층이라도 좋다. 또, 검출 소자의 칩의 피검출 가스측의 표면을 덮어 형성되는 다공질 층이라도 좋다. 또, 이 담체는 산소 센서와는 별개의 부재로, 산소 센서보다 상류에 배기 가스 통로에 배치해도 좋다.

산소를 흡착 또는 방출하는 물질로서는 산화 셀륨, 산화 란탄 등이 적합하게 사용된다.

펠릿을 담체로 하는 경우의 펠릿에 대한 산소를 흡착 또는 방출하는 물질의 함유량은 4 내지 80g/l, 적합하게는 8 내지 40g/l이며, 산소층 내지 완충층을 담체로 하는 경우에는(0.8 내지 16중량%), 보다 바람직하게는 1.6 내지 8중량% 비율로 함유시키는 것이 바람직하다.

본 발명의 산소 센서는 내연기관의 공연비 제어 장치에 적합하게 사용된다.

본 발명의 상세한 목적 및 기타 목적, 특징 그리고 장점은 첨부도면을 기초로 한 하기 상세한 설명으로부터 한층 명백해질 것이다.

제 1 도는 내연기관이 공연비 제어에 사용되는 종래의 산소 센서의 일예를 도시하며, 산소 센서(1c)는 엔진에 접속된 배기 통로(32)내에 삽입 고정된 보호관(2)과, 그 보호관(2)내에 수용된 산소 검출 소자(3)로 구성된다. 보호관(2)의 전체면에는 피검출 가스, 즉 배기 가스를 통과시키기 위한 작은 구멍(2a)이 다수 형성되어 있다. 한편, 산소 검출 소자(3)를 예를들어 산소 이온 전도성 고체 전해질(4)과, 이 고체 전해질(4)의 양측을 끼는 전극(5,6)과, 또 이들 전극(5,6)중 피검출 가스에 접촉하는 측의 전극(5)의 표면에 형성한 보호층(7)으로 구성되고, 고체 전해질(4)로서는 투과성을 갖는 다공질 백금(Pt)등이, 보호층(7)으로서는 스피넬 등의 다공질 세라믹스가 각각 일반적으로 사용되고 있다.

제 2 도 및 제 3 도는 종래의 다른 산소 센서의 구성을 도시하며, 산소 센서(11c)는 예를들어 알루미늄이나 등으로 이루어지는 절연 지지체(12)와, 이 절연 지지체(12)내에 배치된 산소 농도 검출 소자(13)로 구성된다. 이 산소 농도 검출 소자(13)는 지지체(12)의 한쪽 측면(12a)에 형성된 사각형 요부(12b)에 한쪽면이 노출하도록 배치된 칩(14)과, 그 칩(14)의 배면(14a)에 접속되고, 이 내부 전기 저항의 변화를 검출하기 위한 한쌍의 Pt전극(15,16)으로 구성된다. 이 칩(14)은 예를들어 산화티탄(TiO_2 ; 이하 티타니아라 함)등, 산소와 접촉함으로써 이 산화 농도에 따라 내부의 전기 저항이 변화하는 물질로 형성되어 있다.

전극(15,16)은 출력 단자(19), 접지 단자(20)에 각각 접속되어 있다. 한편, 티타니아는 온도에 의해서도 그 내부 저항이 변화하기 때문에 주위의 온도에 의해 산소 농도 검출치가 영향받지 않도록 소정 온도로 유지할 필요가 있다. 거기서, 칩(14) 부근에는 그 칩을 소정 온도, 구체적으로는 배기 가스의 온도보다 고온으로 유지하기 위한 히터(17)가 배치되고, 그 히터(17)는 전원 단자(18), 접지 단자(20)에 각각 접속되어 있다. 이와같은 산소 센서(11c)가 엔진의 배기 통로(32)내에 예를들면 밀폐부재(23)를 거쳐 부착되어 있다.

이와같은 종래의 산소 센서는 제 4 도에 도시한 구성의 공연비 제어 장치에 사용되고 있다. 즉, 공연비 제어 장치는 내연기관(31)의 배기 통로(32)의 3원 촉매(33)의 상류측에 배치되고, 예를들면 제 1 도에 도시한 타입의 산소 센서(1c)와, 내연기관(31)의 흡기 통로(34)에 배치된 연료 분사 밸브(35)와, 전자 제어 장치(ECU)(36)로 구성된다. 이 전자 제어 장치(36)는 산소 센서(1c)와 전기적으로 접속되고, 산소 센서(1c)가 출력하는 산소 농도 검출 신호에 따라 연료 분사 밸브(35)의 연료 분사량을 제어한다. 또 전자 제어 장치(36)의 입력측에는 도시하지 않은 드로틀 개방도 센서 크랭크 각도 위치 센서, 엔진 수온 센서, 기타 엔진 운전 변수를 검출하는 센서가 각각 전기적으로 접속되어 있다.

이러한 종래의 산소 센서를 사용한 공연비 제어 장치에 의한 공연비 제어를 제 5 도를 참조하여 설명한다.

기관(31)에 공급되는 혼합기의 공연비 변화에 대해 배기 통로(32)로 배출되는 배기 가스의 산소 농도의 시간 변화는 제 5a 도의 실선으로 도시된다. 또, 이 도면의 산소 농도의 시간 변화는 공연비에 대응시키기 위해 편의상 산소 농도로 나타내는 대신에 공연비로 표시하고 있다.

이제, 공연비(A/F)가 변화하여 배기 통로(32)내의 산소 농도가 예를들면 t_1 시점에서 연료 풍부측으로부터 연료 부족측으로 변화했다고 하자. 산소 센서(1c)는 이 공연비 변화를 t'_1 시점에서 검출하여 그 출력치는 제 5b도에 도시한 바와같이 소정 판별치 V_x 를 가로질러 강하한다. 또, 공연비가 t_2 인 시점에서 연료 희박측으로부터 연료 풍부측으로 변화하면 산소 센서 1c의 출력치는 t'_2 시점에서 다시 상기 판별치 V_x 를 가로질러 상승한다. 그때, 전자 제어 장치(36)는 이 산소 센서(1c)의 출력치, 구체적으로는 판별치 V_x 에 대한 센서 출력치의 변화의 방향, 판별치 V_x 를 가로질러 변화한 시점으로부터의 경과 시간에 따라 연료 공급량을 증감하는 것이다. 즉, 전자 제어 장치(36)는 피이드백 제어 모드에 의해 연료 공급량 제어를 실행하고, 이 피이드백 제어 모드에 있어서 연료 분사 밸브(35)의 연료 분사 시간 T는 예를들면 다음식(1)로 계산된다.

$$T = T_B \times K_1 \times K_2 \times C + T_0 \quad (1)$$

상기 식(1)에 있어서, T_B 는 기본 분사 시간이며, K_1 은 산소 센서에 의해 검출되는 전압치 v에 따라 결정되는 피이드백 비례항 및 적분항으로 이루어지는 보정 계수, K_2 는 엔진 수온, 드로틀 개방도, 대기압 등에 의해 결정되는 보정 계수, T_0 는 전지 전압 등에 따라 결정되는 보정 계수, C는 정수이다. 제 5c 도는 상기 보정 계수치 K_1 의 변화를 도시하며, K_1 치중 비례항치는 배기 가스중의 공연비가 풍부측으로부터 희박측으로 변화되었다고 판정된 경우에는 공연비를 풍부측으로 변화시키는 소정치만큼 작은 값으로, 반대로 희박측으로부터 풍부측으로 변화했다고 판정되는 경우에는 공연비를 희박측으로 변화시키는 소정치만큼 큰 값으로 각각 설정되고, 적분항치는 예를들어 소정 미소치 당 소정 기간마다(예를들어 소정 시간마다 또는 소정 회전마다) 상기 비례항치의 변화에 대응하여 감소 또는 증가시킨 값으로 설정된다.

다음에, 기관(31)의 도시하지 않은 드로틀 밸브를 급히 개방하여 예를들어 t_A 시점에서 가속했다고 하면, 배기 가스 중의 산소 농도가 일시적으로 대폭 증가한다. 이 일시적 증가후에 t_B 시점에서 실제 산소 농도가 이론 공연비에 대응하는 값을 넘어 희박측으로 변화해도 종래의 산소 센서(1c)는 그 응답 지연 등에 기인하여 여전히 연료를 증량하는 신호를 예를들어 t'_B 시점까지 계속 출력하고, 그 결과 제 5c 도에 도시한 바와같이 k_1 치는 산소 센서(1c)의 출력치 반전되는 시점 t_B 로부터 t'_B 시점까지, Δt_1 의 기간에 걸쳐 더욱 계속 증가하고 이 결과 상기 (1)식에 표시한 연료 분사 밸브(7)의 연료 분사 시간 T가 증가하고, 과잉 연료가 엔진(31)에 공급되고 공연비가 풍부측으로 크게 이탈하는 소위 풍부 이탈이 발생한다. 이러한 풍부 이탈이 발생하면 그동안 3원 촉매(33)의 배기 가스 정화 효율이 저하하고, CO, HC의 스파이크, 소위 풍부 스파이크가 생긴다.

상술한 종래의 산소 센서(1c)의 응답 지연은 상제는 후술하는 바와같이, 산소 센서(1c)의 백금 전극이 일시적으로 과잉한 산소 분위기에 쏘이고, 산소에 피독되는 결과 생기는 것으로, 이러한 현상은 기관(31)에 과잉 연료가 공급되어 공연비가 일시적으로 연료 풍부측으로된 경우에도 생기고, 이 경우에는 백금 전극이 과잉인 C0에 쏘이고, 이 C0에 피독됨으로써 산소 센서(1c)의 응답 지연이 생긴다.

다음에, 본 발명의 산소 센서의 한 형태를 제 6 도를 참조하여 설명한다. 또, 도면중, 제 1 도에 도시한 종래의 산소 센서(1c)와 동일한 구성 요소에는 동일한 부호를 붙여 표시하였다.

본 발명의 산소 센서(1)는 산소 이온 전도성 고체 전해질(4)을 피검출 가스, 예를들면 배기 가스에 접촉하는 제1전극(5)과 표준 공기, 예를들면 대기에 접촉하는 제2전극(6)에 의해 협지하고, 또 전극(5)의 표면을 보호층(7)에 의해 피복한 구성의 산소 농도 검출 소자(3)가 보호관(2')내에 수용되어 있다. 산소 이온 전도성 고체 전해질(4)로서는 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)가 바람직하지만, 카르시아 안정화 지르코니아라도 좋다. 전극(5,6)으로서는 백금(Pt)이 각각 사용된다. 보호층(7)은 스피넬, r-알루미나 등의 다공질 물질로 이루어지는 것이다.

그리고, 보호관(2')과 상기 산소 농도 검출 소자(3)의 최외층 즉 보호층(7) 사이의 공간에는 산소 분압에 따라 산소를 흡착 또는 방출하는 물질을 보유한 펠릿(8)이 충전되어 있다. 이 산소 분압에 따라 산소를 흡착 또는 방출하는 물질로서는 특히 한정되는 것은 아니나, 예를들면 산화 란탄(La_2O_3)이나 산소 저장 물질(OSC)로서 알려져 있는 산화 셀륨(CeO_2), 산화 동(CuO), 산화 니켈(NiO) 등을 들 수 있고, 그중에서도 산화 셀륨이 적합하다. 이 산소분압에 따라 산소를 흡착 또는 방출하는 물질(이하 이들을 산소 저장 물질이라 총칭한다)은 알루미늄 등의 담체에 보유되고, 펠릿형으로 형성된다. 또, 알루미늄 자체는 산소 저장물질을 보유하지 않아도 산소를 흡착 또는 방출하는 특성을 가지므로, 산소 저장 물질을 보유하지 않는 알루미늄 입자를 이용하는 것도 가능하다. 이 경우, 알루미늄 입자는 통기성이 있는 다공질 r 알루미늄이 적합하게 이용되며, 흡착 표면적을 확보하기 위해 소립자인 것이 좋다. 이 펠릿(8)의 입자 직경은 보호관(2')의 작은 구멍(2a')의 직경(d)보다 크게 설정할 필요가 있다. 또, 이 펠릿(8)의 입자 직경이 너무 크면 그 펠릿(8)을 보호관(2')내에 충전한 때에 공극이 증대하고, 배기 가스가 펠릿(8)의 표면에 충분히 접촉하지 않고 통과해버리고, 산소 저장 물질의 작용을 충분히 발휘시키는 것이 곤란하다. 한편, 펠릿(8)의 입자 직경이 너무 작으면 보호관(2')의 작은 구멍(2a')의 구멍 직경을 상당히 작게 형성할 필요가 있으며, 제조 비용이 상승한다. 이들 점을 감안하여 펠릿(8)의 입자 직경이 결정되지만 통상 0.5 내지 2.0mm가 적합하다.

펠릿(8)에 보유되는 산소 저장 물질의 보유량은 특히 한정되는 것은 아니나, 예를들면 CeO_2 의 경우, 통상, 금속 Ce로 환산하여 4 내지 80g/l로, 적합하게는 8 내지 40g/l로 설정된다. 또, 산화 동(CuO)의 경우에는 금속 Cu로 환산하여 4 내지 20g/l가 산화 란탄(La_2O_3)의 경우에는 금속 La로 환산하여 8 내지 40g/l가 적합한 범위이다. 상제는 후술하는 바와같이, 이들 범위의 하한치 이하에서는 산소 흡착 효과가 없고, 상한치 이상에서는 흡착량이 너무 많아 오히려 산소 센서의 응답성을 지연시키게 된다.

알루미늄에 산화 셀륨을 보유시킨 펠릿(8)은 예를들어 알루미늄 담체에 초산 셀륨 용액을 소정량 함침시키고, 이어서 500℃ 이상의 온도에서 구워 형성하여 제조한다.

제7도는 본 발명에 관한 산소 센서의 다른 형태를 도시하며, 산소 센서(11)는 산소 검출 소자(3')로서 티타니아(TiO_2)를 사용한 것을 제외하고는 제 6 도에 도시한 실시예와 동일한 구성으로 한 것이다. 또, 도면중 제 2 도에 도시한 종래의 산소 센서(11c)와 동일한 구성 요소에는 동일한 부호를 붙여 표시하여 이들의 상세한 설명은 생략한다.

제 7 도에 도시한 산소 센서(11)의 산소 검출 소자(3)도 제 2 도에 도시한 종래의 산소 센서(11c)도 마찬가지로 알루미늄 등의 지지체(12)의 한쪽측면에 그 표면이 노출되도록 티타니아로 이루어지는 칩(14)이 매설되고, 칩(14)에는 두 곳에 예를들어 Pt(도시 않음)이 고착되어 있다. 그리고 산소 검출 소자(3)와 보호관(2') 사이에 제 6 도에 도시한 제 1 실시예와 마찬가지로 산소 저장 물질, 예를들어 CeO_2 를 보유한 펠릿(8)이 충전된다.

또, 본 발명에 관한 산소 센서에 있어서는 산소 농도 검출 소자로서 소위 선형 센서를 사용할 수도 있다.

제 8 도는 본 발명의 또다른 형태의 산소 센서(1A)를 도시하며, 이 산소 센서(1A)는 보호층에 산소 저장 물질을 보유시키고 있다. 보다 상세하게는, 산소 센서(1A)의 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)로 이루어지는 산소 이온 전도성 고체 전해질층(4a)은 표면 공기, 예를들면 대기에 접촉하는 백금 전극(6a) 및 피검출 가스, 예를들면 배기 가스에 접촉하는 백금 전극(5a)에 의해 끼어 있으며, 배기 가스측 전극(5a)의 외표면에 보호층(7a)이 형성되어 있다. 보호층(7a)은 스피넬, 알루미늄 등의 다공질 물질에 산소 저장 물질을 함유시킨 것이다. 산소 저장 물질로서는 전술한, 예를들면 산화 셀륨(CeO_2), 산화 란탄(La_2O_3), 산화 동(CuO) 등을 들 수 있고, 그중에서도 산화 셀륨이 적합하다. 이 산소 저장 물질은 상기 다공질 물질중에서, 금속 단체로 환산하여 0.8 내지 16중량% 정도 함유되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.6 내지 8중량%를 함유시키는 것이 좋다. 이 함유율이 0.8중량% 미만인 경우에는 첨가 효과가 별로 인정되지 않으며, 16중량%를 초과하면 보호층 전체의 내구성이 저하되는 외에, 후술하는 바와같이 산소 센서의 응답성이 오히려 악화한다. 알루미늄에 산화 셀륨을 함유시킨 보호층은 예를들면 우선 알루미늄과 초산 셀륨 혹은 염화 셀륨을 소정 중량비로 혼합하고, 전극(5a) 외표면에 도포한 다음 건조시키고, 이어서 500℃ 이상의 온도로 구워 성형함으로써 형성된다.

산소 저장 물질이 보유하는 담체는 보호층이 아니어도 좋으며, 완충층이라도 좋다. 보다 구체적으로 설명하면, 제 9 도에 도시한 산소 센서(1B)는 본 발명의 또다른 실시예를 도시하고, 이 산소 센서(1B)의 산소 이온 전도성 고체 전해질층(4b)이 대기에 접촉하는 전극(6b) 및 피검출 가스에 접촉하는 전극(5b)에 의해 끼워져 있다. 피검출 가스측의 전극(5b) 외표면에는 산소 저장 물질을 함유하는

완충층(10b)이 형성되어 있다. 산소 이온 전도성 고체 전해질(4b)로서는 이트리아 안정화 지르코니아가 전극(5b, 6b)으로서는 백금이 각각 사용된다. 완충층(4)에 함유되는 산소 저장 물질로서는 특히 한정되는 것은 아니나 예를들면 산화 셀륨(CeO_2), 산화 란탄(La_2O_3), 산화 동(CuO) 등을 들 수 있고, 그중에서도 산화 셀륨이 적합하다. 그리고, 이 완충층(10b)은 상기 산소 저장 물질을 함유하는 물질을 전극(5b) 외표면에 직접 코팅함으로써 형성된다. 구체적으로 스피넬, 실리카, 알루미늄 등의 내열성 무기 산화물에 산소 저장 물질을 함유시킨 것이며, 상기 산소 저장 물질의 함유량은 금속 단체로 환산하여 무기 산화물에 대해 0.8 내지 16중량% 정도로 설정하는 것이 바람직하다.

무기 산화물로서 알루미늄을 사용하는 경우, 우선 알루미늄과 초산 셀륨 혹은 염화셀륨을 소정 중량비로 혼합하고, 전극(5b) 외표면에 도포한 다음 건조시키고 이어서 500°C 이상의 온도에서 구워 형성한다.

또, 상기 구성에 있어서 완충층(10b) 외표면을 또 스피넬, 알루미늄 등으로 이루어지고 산소 확산층으로서의 기능을 갖는 피복층으로 덮어도 좋다.

또, 제 10 도는 제 9 도에 도시한 산소 센서(1B)의 전극(5b)과 완충층(10b) 사이에 보호층(7b)을 개재시킨 변형예를 도시하며, 상기 제 9 도와 동일한 구성 요소에는 동일 부호를 붙여 표시하였다. 이 산소 센서(1B')의 보호층(7b)은 산소 확산층으로서 기능하는 것으로, 통상, 스피넬, 알루미늄 등으로 형성한다. 따라서, 완충층(10b)은 이 보호층(7b) 외표면에 형성되게 된다. 또, 완충층(10b)의 형성 방법으로는, 상기와 같은 방법을 사용할 수 있다.

제 11 도 및 제 12 도는 본 발명을 소위 후막형(두꺼운 막형) 산소 센서(1c)에 적용한 형태를 도시한다. 제 11 도는 후막형 센서(1c)를 배기 통로(32)내에 배치한 상태를 도시하며, 도면에 있어서 후막형 센서(1c)는 산소 이온 전도성 고체 전해질층(40a)을 겸하는 안정화 지르코니아로 이루어지는 지지체(40)와, 지지체(40)의 한쪽 측면(40b)에 형성된 지르코니아 등으로 이루어지는 다공질 층(41)과, 상기 다공질 층(41)으로 형성된 요부(41a)에 배치된 전극(5c), 보호층(7c) 및 산소 저장물질을 함유하는 완충층(10c)과, 지지체(40)의 중공부(40c)에 배치된 전극(6c)으로 구성된다. 한쌍의 전극(5c 및 6c)은 산소 이온 전도성 고체 전해질층(40a)을 협지하고 있으며, 각각 도시하지 않은 단자에 접속되어 있다. 중공부(40c)는 표준 가스 예를들어 대진에 연통하고 있다.

이러한 후막형 센서(1c)에 있어서, 보호층(7c) 및 완충층(10c)으로서는 전술한 제 9 도 및 제 10 도에 도시한 산소 센서(1B, 1B')와 마찬가지로 형성할 수 있다. 그리고, 이들 보호층(7c) 및 완충층(10c)을 다공질층(41)의 요부(41a)에 매설한 구성으로 함으로써 구조적이고 고 강도가 된다. 또, 다공질 층(41)으로서 지르코니아에 알루미늄을 혼합한 것을 사용하면, 기공률이 증대하는 동시에, 완충층(10c)을 구성하는 산소 저장 물질 보유 알루미늄 층과의 밀착도가 향상된다는 잇점이 있다. 또, 이 실시예에 있어서는, 보호층(7c) 및 완충층(10c)을 동시에 다공질 층(41)의 요부(41a)에 매설 형성한 경우에 대해 기술하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 예를들면 다공질 층(41)을 형성하지 않고, 고체 전해질 층(40a)의 표면에 직접 전극(5c), 보호층(7c) 및 완충층(10c)을 이 순서로 형성하는 구성으로 해도 좋다.

제 13 도 및 제 14 도에 도시한 산소 센서(11A)는 제 7 도에 도시한 산소 센서(11)와 유사한 티타니아 센서이며, 보호막이 산소 저장 물질을 보유하는 형태의 것이다. 또, 도면중 제 7 도와 동일한 구성 요소에는 동일부호를 붙여 표시하였다.

산소 센서(11A)는 알루미늄 등으로 이루어지는 절연 지지체(12') 하부에 형성된 요부(12'b)내에 산소와 접촉하여 이 접촉한 산소 농도에 따라 내부 저항이 변화되는 물질로 이루어지는, 예를들어 사각형 형상의 침(14') 및 산소 저장 물질을 보유한 다공질 층(21)이 이 순서로 배치되고, 침(14'), 다공질 층(21) 및 전극(15, 16)으로 산소 농도 검출 소자(13')가 구성되어 있다. 산소 농도에 따라 내부 저항이 변화하는 물질로서는 전술한 티타니아가 사용되고 있다. 이와같이, 지지체(12')의 요부(12'b)내에 티타니아 침(14') 및 다공질 층(21)을 배치하고, 다공질 층(21)의 외표면과 절연 지지체(12')의 한쪽 측면(12'a)이 균일면을 이루도록 구성함으로써, 구조적으로 고강도로 하는 것이 가능하게 되며, 또 다공질 층(21)의 박리 등의 발생도 방지할 수 있게 된다. 또, 절연 지지체(12')를 다공질 알루미늄 등의 다공질체로 구성하면 상기 다공질 층(21)과 지지체(12') 사이의 정박 효과에 의해 다공질 층(21)이 한층 견고하게 지지되게 된다.

다공질 층(21)에 보유되는 산소저장 물질로서는 전술한 산화 셀륨(CeO_2), 산화 동(CuO) 등을 들 수 있고, 그중에서도 산화셀륨이 가장 적합하다. 다공질 층(21)에 보유되는 산소 저장 물질의 보유량은 특히 한정되는 것은 아니나, 예를들면 CeO_2 의 경우, 통상, 금속 Ce로 환산하여 0.8 내지 16중량%로 설정된다. 이 다공질 층(21)을 예를들면 알루미늄과 초산 셀륨 혹은 염화 셀륨을 소정 중량비로 혼합한 것을 침(14')의 표면에 도포한 후, 500°C 이상의 온도에서 구워 형성한다.

또한, 본 발명의 산소 센서에 있어서는, 상술한 바와같은 절연 지지체에 형성된 요부에 침 및 다공질 층이 함께 매설된 구성으로 한정되는 것은 아니며, 절연 지지체의 요부에 침만이 매설되어 있는 것, 혹은 절연 지지체에 요부를 형성하지 않고, 그 절연 지지체의 한쪽 표면에 침 및 다공질 층이 밀착 형성되어 있는 것 등이라도 좋다.

상술한 본 발명의 여러 가지 형태의 산소 센서는 자동차용 공연비 제어 장치에 적합하게 사용된다. 이들 산소 센서가 제 4 도에 도시한 공연비 제어 장치의 종래의 산소 센서(1c) 대신에 사용되는 경우의 작용을 제 15 도를 참조하여 설명한다.

제 15 도는 배기 통로(32)로 배출되는 배기 가스의 산소 농도 및 산소 센서의 전극 근방의 산소 농도의 각 시간 변화를 도시하며, 제 5a 도와 유사한 그래프이다. 기관(31)의 도시하지 않은 드로틀 밸브가 te 시점에서 급히 개방되어 기관(31)이 급가속되면 배기 통로(32)내의 산소 농도는 제 15 도의 실선으로 도시한 바와같이 크게 희박측으로 변화한다. 이때, 본 발명의 산소 센서의 산소 저장 물질이 배기 가스중의 산소 분압에 따라 산소를 흡착함으로써 센서의 전극부 근방의 산소 농도는 제

15 도의 파선으로 도시한 바와같이 변화하고, 전극 근방은 과잉 산소에 쏘이는 일이 없게 되며, 전극의 산소 피독이 생기지 않는다.

여기서 전극의 산소 피독을 설명하면, 산소 센서의 전극 근방, 보다 정확하게는 고체 전해질 층(예를들면 이트리아 안정화 지르코니아층)과, 전극층(예를들면 백금 전극층)과, 가스층의 3상 계면인 소위 3중점(Triple Point)에서는 그근방에 도달하는 O_2 나 CO 등의 가스 성분을 흡착하고, 흡착된 가스 성분은 활성 상태에 있어서 가까이 흡착된 가스 성분과 활발히 반응한다. 예를들면, 흡착된 산소는 그 부근에 부착된 CO 와 용이하게 반응하여 CO_2 가 되며, 이 CO_2 가 탈착된다. 이때, 흡착된 산소와 CO 끼리의 반응 속도는 산소가 흡착되지 않는 CO 와 반응하는 속도에 비해 현저히 빠르다.

전극이 산소에 의해 피독된 상태라 함은 상기 3중점의 흡착 가능한 장소가 산소 가스로 대략 점령되어 CO 등의 다른 가스 성분이 흡착될 여지가 없는 상태를 말한다. 종래의 산소 센서는 산소 저장 물질을 보유하는 담체를 구비하지 않으므로 전극 근방이 일시적으로 과잉으로 산소에 쏘이기 쉽고, 일단 과잉 산소에 쏘이면 3중점은 흡착된 산소에 점령되고, 그후에 CO 가스가 3중점 근방에 도달해도 흡착된 산소와 치환되는데 시간이 걸린다. 즉, 산소와 CO 가 치환되기 위해서는 우선 산소가 흡착되지 않는 CO 와 결부되어 탈착되어야 하며, 이 반응 속도는 상술한 바와같이 시간이 걸린다. 이 때문에 종래의 산소 센서에서는 일단 산소 피독이 발생하면, 그후에 산소 농도를 정확히 검출할 수 있는 상태로 회복할 때까지 시간이 걸리게 되며, 응답성이 나쁜 원인이 되고 있었다.

본 발명의 산소 센서는 일시적으로 과잉 산소에 쏘여도 산소 저장 물질이 배기 가스중의 산소 분압에 따라 산소를 흡착 또는 방출하므로 전극까지 과잉 산소가 도달하지 않고, 전극의 피독의 발생이 억제된다. 산소 피독이 발생하지 않으면 배기 통로내의 산소 농도가 일시적으로 과잉으로 되었다고 해도 3중점에는 CO 를 흡착할 수 있는 여지가 남게 되며, 배기 가스중의 산소 농도가 풍부측으로 복귀한 경우, CO 가 남은 흡착 장소에 신속히 흡착된다. 흡착된 CO 는 인접 흡착 산소와 반응하여 생성물의 CO_2 가 탈착하고, 후속 CO 를 위해 새로운 흡착 장소가 확보된다. 이리하여 3중점은 급속히 CO 로 치환되고, 배기 가스중의 산소 농도 변화가 신속히 검출되게 된다.

제 15 도로 돌아가서, 상술한 설명으로부터 용이하게 추고할 수 있는 바와같이 가속후의 배기 가스중의 산소 농도가 이른 공연비에 대응하는 값을 초과하여 풍부측으로 변화하면 그 변화는 짧은 시간 지연되어, 즉 Δt_3 시간후에 검출되고 그 결과 엔진(31)에 공급되는 혼합기의 공연비를 이른 공연비 근방으로 보다 정확히 제어할 수 있고, 소위 풍부 스파이크가 생기기 어려워진다.

본 발명의 산소 센서는 공연비가 일시적으로 연료 풍부측으로 크게 변화한 경우에 생기는 산소 센서의 CO 피독도 상술한 바와 같이 유효하게 방지된다. 즉, 산소 센서의 전극이 과잉이 CO 에 쏘여져서 CO 로 피독되고, 전극이 흡착된 CO 로 일단 점령되며 그후 전극 근방에 도달하는 산소가 전극에 흡착되기 어려워진다. 그러나, 본 발명의 산소 센서는 배기 가스중의 CO 농도가 과잉으로 많아진 경우, 산소 저장 물질로부터 흡착되어 있던 산소를 일시적으로 방출하여 전극이 과잉 CO 에 쏘이는 것을 유효하게 방지하는 것이다. 따라서, 제 15 도에 도시한 바와같이 본 발명의 산소 센서는 배기 통로내의 산소 농도가 t_6 시점에서 풍부측으로부터 희박측으로 변화하면 짧은 시간 지연으로, 즉 Δt_4 시간후의 t'_6 시점에서 그 농도 변화를 검출할 수 있다.

또, 본 발명의 산소 센서에 사용되는 산소 저장물질은 배기 가스중의 산소 농도가 이른 공연비에 대응하는 값 근방에서는 산소를 거의 흡착도 방출도 행하지 않는다. 따라서, 담체에 보유되는 산소 저장 물질의 보유량이 적량이면 정상시에 있어서의 공연비 제어에 영향을 줄 우려는 없다.

그러나, 산소 센서의 보호층, 완충층 내지는 펠릿에 보유시키는 산소 저장 물질의 보유량이 적량을 초과하여 너무 많은 경우에는 산소 센서의 응답성은 오히려 악화한다. 제 16 도는 산소 저장 물질의 보유량이 너무 많은 경우의 산소 센서의 전극 근방의 산소 농도 변화를 도시한다. 이와같은 산소 센서에서는 전극의 산소 피독 혹은 CO 피독은 생기지 않는다. 전극 근방의 산소 농도의 시간 변화에 지연이 생기고, 구체적으로는 제 16 도에 도시한 Δt_5 및 Δt_6 의 시간이 제15도에 도시한 대응하는 시간보다 길어지며, 또 가속시는 원래부터 정상 운전시에 있어서도 센서의 응답성이 악화되고 공연비 제어에 있어서의 피이드 백 주기 및 진폭이 커지며, 3원 촉매의 정화 효율이 저하한다.

본 발명의 산소 저장 물질은 전술한 바와같이 꼭 산소 센서의 보호층, 완충층 내지는 보호관에 충전한 펠릿에 보유시킬 필요는 없고, 산소 센서와는 별개로 제 17 도에 도시한 바와같이 산소 센서의 상류에 산소 저장 물질을 보유한 모노리스(38)을 배치하게 해도 마찬가지로 효과를 얻을 수 있다. 또, 제 17 도에 도시한 본 발명의 내연기관의 공연비 제어 장치의 구성 요소 중 제4도에 도시한 장치와 실질적으로 동일한 구성요소에는 동일부호를 붙여 표시하였다.

본 발명의 공연비 제어 장치는 배기 통로(32)의 3원 촉매(33) 상류측에는 종래와 같은 산소 센서, 예를들면 제 1 도에 도시한 산소 센서(1c)가 배치되고, 이 산소 센서(1c)의 더욱 상류측의 배기 통로(32)에는 산소 저장 물질(OSC)을 함유하는 담체, 예를들면 OSC 보유 모노리스(38)가 배치된다.

3원 촉매(33)는 통상의 Pt, Rh 등을 사용한 것을 사용할 수 있고, 그 구조도 하니컴 등의 모노리스형, 혹은 펠릿형, 원통형, 구형 등의 입자형 등을 바라는 바에 따라 선택할 수 있다.

OSC 보유 모노리스(38)는 산소 저장 물질을 보유한 것이면 특히 한정되는 것은 아니며, 예를들면 코딜라이트에 알루미늄을 주성분으로 하는 위시 코트를 실시하여 얻어진 모노리스에 산소 저장 물질을 보유해서 이루어지는 것을 사용할 수 있다. 산소 저장 물질로서는 전술한 산화 세륨(CeO_2), 산화 니켈(NiO), 산화 동(CuO) 등을 들 수 있고, 그중에서 산화 셀륨이 적합하다. 산화 셀륨을 사용한 경우, Ce 량으로서 10 내지 80g/l가 적합하며, 또 20 내지 60g/l가 보다 적합하다.

또, 산소 저장 물질을 보유하는 담체로서는 모노리스형에 한정되지 않고, OSC 보유 모노리스(38) 대신에 상술한 3원 촉매(33)의 경우와 마찬가지로 펠릿형, 원통, 구형 등의 입자형이라도 좋다.

상기 공연비 제어 장치에 따르면, 내연기관(31)으로부터의 배기 가스는 우선 OSC 보유 모노리스(38)를 통과한 후 3원 촉매(33)에 도입된다. 산소 센서(1c)는 OSC 보유 모노리스(38)을 통과 후의 배기 가스중의 산소 농도를 검출하여 그검출 신호를 전자 제어 장치(36)로 출력하게 되며 OSC 보유 모노리스(38)는 전술한 산소 센서의 산소 저장 물질을 보유한 보호층, 완충층 내지는 보호관에 충전한 펠릿과 실질적으로 같은 기능을 한다.

[실시예1]

제 4 도에 도시한 공연비 제어장치의 산소 센서(1c) 대신에, 제 6 도에 도시한 산소 센서(1)를 사용하고, 그때 펠릿(8)에 보유시키는 산소 저장 물질 및 그 보유량을 여러 가지로 변화시켜 배기 가스 특성 평가 시험을 실시하였다. 산소 센서 이외의 공연비 제어 장치의 구성에 변경은 없고, 각 시험마다 3원 촉매(33)로부터 대기로 방출되는 배기 가스 성분을 측정하여 그들의 결과를 표 1에 표시하였다. 시험에 제공된 어떤 산소 센서에 대해서도 기관(31)의 운전 조건은 같으며, 기관(31)은 각 기통마다 연료 분사 밸브(35)가 배치되는 소위 다점분사(Multi Point Injection)방식의 엔진을 사용하고, 이 엔진을 LA-4 모드로 운전하여 LA-4 모드 규정의 2산째의 가속(30km/h→74km/h)시에 있어서의 CO량, HC량 및 NOx량을 구하였다.

또, 각 종류의 산소 센서를 각각 2개씩 준비하고 각각 2개의 산소 센서를 시험하여 얻어진 배출량을 평균하여 시험 결과로 하였다. 또, 표 1에 있어서, 각 성분의 배출량을 비교를 위해 산소 저장 물질을 보유하는 펠릿을 충전하지 않은 산소 센서, 즉 제 1 도에 도시한 종래의 산소 센서(1c)를 사용한 경우의 각 성분의 배출량을 기준(100)으로, 이와와 상대 비교치(배출 지수)가 표시되어 있다. 또, 일반적으로 엔진의 배기 가스 특성은 CO 및 미연 탄화수소(HC)가 NOx와의 배출 경향이 역 경향, 즉 한쪽 배출량이 증가하면 다른쪽은 감소한다는 경향에 있으므로, 산소 센서의 성능 비교 편의상 CO와 NOx의 배출량 상대 비교치의 승산치(CO*NOx) 및 HC가 NOx의 배출량 상대 비교치의 승산치(HC*NOx)를 표시하였다. 실제로는 얻어진 승산치를 100으로 나눈 지수가 표시되어 있다. 평가는 ◎가 개선효과 현저, ○가 효과 있음, △가 종래의 산소 센서와 비교하여 효과가 인정되지만 그 효과는 작음, ×가 개선 효과 없음을 각각 표시한다.

[표 1]

시험 No.	구 분	OSC	OSC보유량 g/l	펠릿직경 mm	CO	HC	NOx	CO*NOx	HC*NOx	평 가
1	비교센서	-	-	-	100	100	100	100	100	-
2	비교센서	-	0	4	91	100	102	92	102	×
3	본 발명센서	-	0	2	102	109	73	77	80	△
4	본 발명센서	CeO ₂	4	4	87	109	95	83	104	△
5	본 발명센서	CeO ₂	8	4	46	83	85	42	71	◎
6	본 발명센서	CeO ₂	16	4	53	92	119	64	110	○
7	본 발명센서	CeO ₂	40	4	94	90	81	77	73	○
8	본 발명센서	CeO ₂	80	4	67	87	122	83	106	△
9	본 발명센서	La ₂ O ₃	8	4	53	94	115	62	109	△
10	본 발명센서	La ₂ O ₃	40	4	65	87	97	64	85	○
11	본 발명센서	CuO	8	4	66	93	131	86	122	△

[실시예2]

실시예 1과 같은 배기 가스 특성 평가 시험을 제 8 도에 도시한 형태의 산소 센서를 이용하여 행하고, 그들 시험 결과를 표 2에 도시한다. 시험방법, 조건, 평가 방법등은 실시예 1과 같으며, 그 설명은 생략한다.

[표 2]

시험 No.	구 분	보호층(완충층)에 대한 CeO ₂ 의 보유량 wt%	CO	HC	NOx	CO*NOx	HC*NOx	평 가
1	비교센서	-	100	100	100	100	100	-
12	본 발명센서	0.8	71	77	127	90	98	△
13	본 발명센서	1.8	85	87	95	83	85	○
14	본 발명센서	3.2	73	85	92	67	78	◎
15	본 발명센서	8.0	79	94	93	78	93	○
16	본 발명센서	18.0	70	74	140	98	104	△

[실시예 3]

제 17 도에 도시한 OSC 보유 모노리스(38)를 구비한 공연비 제어 장치와, 이 OSC 보유 모노리스(38) 대신에 OSC를 보유하지 않을 뿐, 형상 등이 같은 OSC 비보유 모노리스를 배치한 종래의 공연비 제어 장치의 배기 가스 특성 평가 시험을 실시하고, 이들 시험 결과를 제 18 도 및 제 19 도에 도시한다. 시험은 응답성이 다른 10개의 산소 센서를 두 세트 준비하고, 각 세트의 산소 센서로 OSC 보유 모노리스에 의한 개선 효과를 조사하였다. 기타 시험 방법, 조건 등은 실시예 (1)과 같다. 제 18 도 및 제 19 도중 사선이 그려진 영역의 각 플로트는 OSC 보유 모노리스(38)를 배치한 경우, 사선이 그려지지 않은 영역의 각 플로트는 OSC 비보유 모노리스를 배치한 경우의 각 배기 가스 성분의 측정 결과이며, 산소 센서의 응답성이 다르면 엔진(31)의 배기 가스 특성이 다르긴 하지만, OSC 보유 모노리스(38)를 배치함으로써 배기 가스 특성의 향상이 현저하다는 것이 명백하다.

제 20 도는 마찬가지로 제 17 도에 도시한 공연비 제어 장치를 이용하고, OSC 보유 모노리스(38)의 OSC 보유량을 변화시키고, LA-4 모드 규정의 2산째 가속(30km/h→74km/h)시에 있어서의 CO, HC 및 NOx 배기량을 도시하며, 시험 결과는 OSC 보유량이 0, 즉 OSC 비보유 모노리스를 사용한 경우의 각

배기량을 100으로한 배출 지수로 표시하고 있다. OSC 보유 모노리스(38)의 OSC 보유량이 약 10 내지 80g/l의 설정범위에서 배기 가스 특성 개선 효과가 인정되고, 보유량을 20 내지 60g/l로 설정하면 가속시의 CO, HC 및 NOx 배기량은 제 18 도 및 제 19 도에 도시한 바와같이 사용하는 산소 센서의 응답성이 다르며 다르지만, 제 20 도에 도시하는 바와같이 배출 지표로 데이터를 정리하면 응답성이 다른 산소 셀서를 사용해도 거의 같은 효과가 얻어진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

피검출 가스중의 산소 농도를 검출하는 검출 소자를 갖고, 피검출 가스중의 산소를 그 분압에 따라 흡착 또는 방출하는 물질을 보유하는 담체로 이루어지며, 피검출 가스는 상기 담체를 거쳐 상기 검출 소자에 도달하게 된 것을 특징으로 하는 산소 센서.

청구항 2

피검출 가스중에 삽입되고 다수의 작은 구멍이 형성된 보호관과, 상기 보호관내에 배치되고 피검출 가스중의 산소 농도를 검출하는 검출 소자를 갖고, 상기 보호관 내벽과 상기 검출 소자간의 간극에 충전되고 피검출 가스중의 산소를 그 분압에 따라 흡착 또는 방출하는 물질을 보유하고, 상기 보호관의 작은 구멍 직경보다 큰 직경을 갖는 펠릿으로 이루어지며, 피검출 가스는 상기 펠릿을 거쳐 상기 검출 소자에 도달하게 된 것을 특징으로 하는 산소 센서.

청구항 3

산소 이온 전도성 고체 전해질 층과 상기 고체 전해질 층을 협지하는 한쌍의 전극과 상기 한쌍의 전극중 피검출 가스측 전극 외표면에 형성된 보호층을 구비하고 피검출 가스중의 산소 농도를 검출하며, 상기 보호층은 피검출 가스중의 산소를 그 분압에 따라 흡착 또는 방출하는 물질을 함유하고, 피검출 가스는 상기 보호층을 거쳐 상기 한쌍의 전극중 피검출 가스측의 전극에 도달하게 된 것을 특징으로 하는 산소 센서.

청구항 4

산소 이온 전도성 고체 전해질 층과 상기 고체 전해질 층을 협지하는 한쌍의 전극을 구비하고 피검출 가스중의 산소 농도를 검출하며, 상기 한쌍의 전극중 피검출 가스측의 전극 외표면에 형성되고 피검출 가스중의 산소를 그 분압에 따라 흡착 또는 방출하는 물질을 함유하는 완충층으로 이루어지며, 피검출 가스는 상기 완충층을 거쳐 상기 한쌍의 피검출 가스측 전극에 도달하게 된 것을 특징으로 하는 산소 센서.

청구항 5

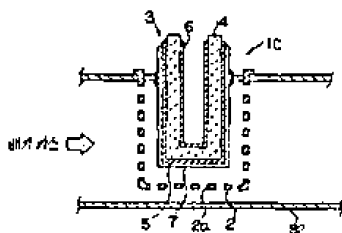
절연 지지체와 상기 지지체의 한쪽면에 배치되고 산소와 접촉하면 그 산소 농도에 따라 전기 저항이 변화하는 물질로 된 칩과 상기 칩에 소정 간극만큼 떨어져서 접속된 한쌍의 전극을 구비하고 피검출 가스중의 산소 농도를 검출하며, 상기 칩의 피검출 가스측 표면을 덮어 형성되며 피검출 가스중의 산소를 그 분압에 따라 흡착 또는 방출하는 물질을 함유하는 다공질 층으로 이루어지며, 피검출 가스는 상기 다공질 층을 거쳐 상기 칩에 도달하게 된 것을 특징으로 하는 산소 센서.

청구항 6

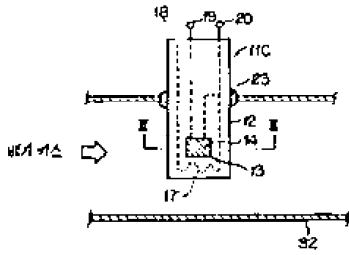
내연기관의 배기 통로에 배치되고 배기 가스중의 산소 농도를 검출하며 검출 신호를 출력하는 산소 센서와 기관에 연료를 공급하는 연료 공급 수단을 구비하고, 상기 산소 센서로부터의 검출 신호에 따라 상기 기관에의 연료 공급량을 증감시키는 제어 신호를 상기 연료 공급 수단을 출력하며, 상기 산소 센서의 상기 배기 가스 흐름 방향에 따른 상류측의 상기 배기 통로에 배치되고 배기 가스중의 산소 농도를 그 분압에 따라 흡착 또는 방출하는 물질을 보유하는 담체로 이루어지며, 상기 산소 센서에 의해 검출되는 배기 가스는 상기 담체를 거쳐 상기 산소 센서에 도달하게 된 것을 특징으로 하는 공연비 제어 장치.

도면

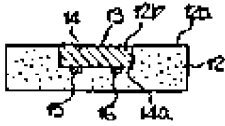
도면1



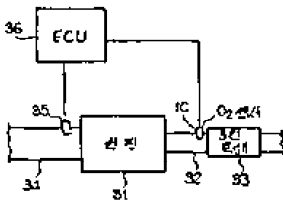
도면2



도면3

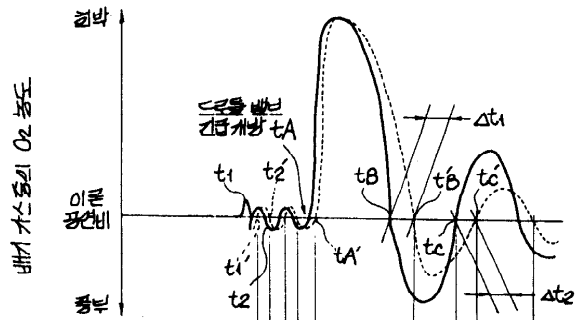


도면4

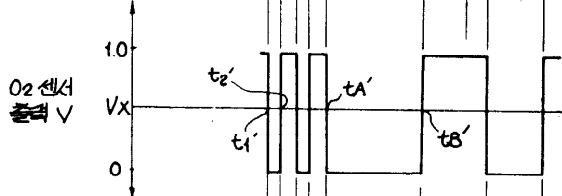


도면5

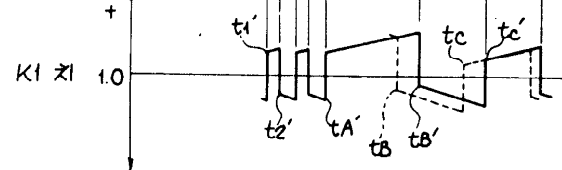
제 5A 도



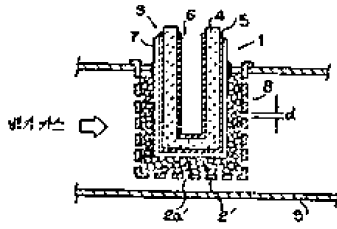
제 5B 도



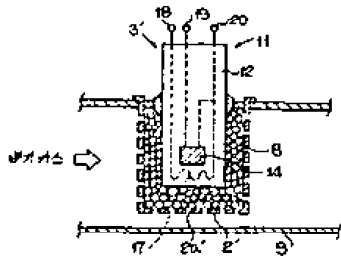
제 5C 도



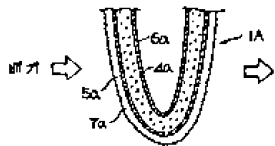
도면6



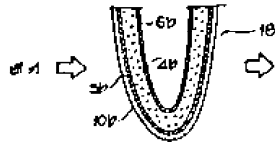
도면7



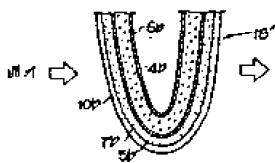
도면8



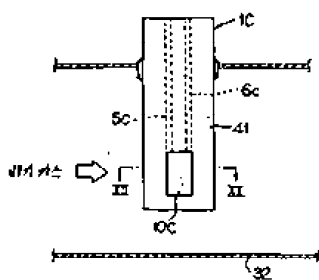
도면9



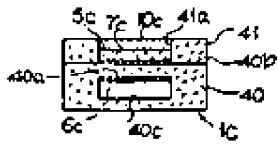
도면10



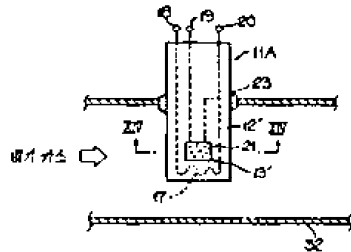
도면11



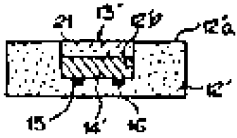
도면 12



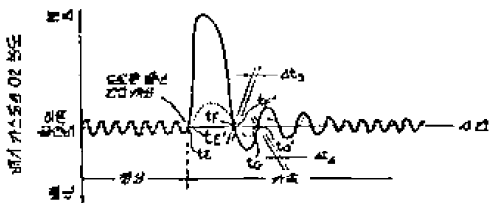
도면 13



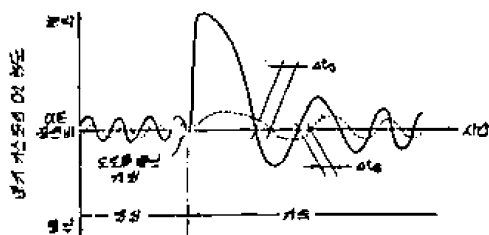
도면 14



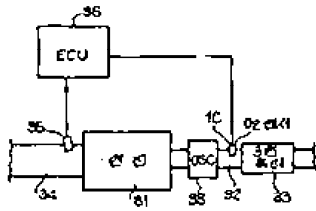
도면 15



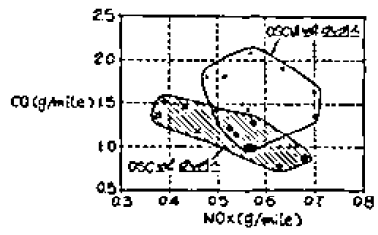
도면 16



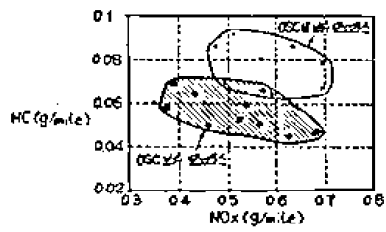
도면17



도면18



도면19



도면20

