

複合セル型ジルコニア 酸素センサに関する研究

西 澤 一

複合セル型ジルコニア
酸素センサに関する研究

西澤 一

目 次

| | | |
|-------|----------------------------------|----|
| 第1章 | 緒 言 | 1 |
| 1.1 | まえがき | |
| 1.2 | 自動車用エンジンの燃焼方式と排気ガスの浄化システム | |
| 1.2.1 | 理論空燃比燃焼方式 | |
| 1.2.2 | 希薄燃焼方式 | |
| 1.3 | 本論文に関連した従来の研究 | |
| 1.3.1 | 濃淡電池型酸素センサ | |
| 1.3.2 | 限界電流型酸素センサ | |
| 1.3.3 | 複合セル型酸素センサ | |
| 1.4 | 本論文の特徴と構成 | |
| 1.5 | まとめ | |
| | 参考文献 | |
| 第2章 | 複合セル型酸素センサの構造、動作原理と製造方法 | 15 |
| 2.1 | まえがき | |
| 2.2 | 複合セル型酸素センサの構造 | |
| 2.3 | 複合セル型酸素センサの動作原理 | |
| 2.4 | 複合セル型酸素センサの製造方法 | |
| 2.5 | まとめ | |
| | 参考文献 | |
| 第3章 | 排気ガス圧力脈動が複合セル型酸素センサの出力に与える影響の低減 | 26 |
| 3.1 | まえがき | |
| 3.2 | 自動車排気ガスの圧力脈動と複合セル型酸素センサの出力に与える影響 | |
| 3.3 | 圧力脈動による出力電流平均値変化の要因分析 | |
| 3.3.1 | センサ出力の温度依存性 | |
| 3.3.2 | センサ出力の圧力依存性 | |
| 3.3.3 | 内部空間へのガス流動 | |

3.4 複合セル型酸素センサの動特性モデル

3.4.1 測定電極における電極反応と起電力発生機構

3.4.2 内側ポンプ電極における電極反応

3.4.3 ガス成分の濃度拡散と流動

3.5 複合セル型酸素センサの動特性の計算

3.5.1 計算方法

3.5.2 計算結果

3.6 圧力脈動の影響が小さい複合セル型酸素センサの構造

3.7 まとめ

参考文献

第4章 空气中動作時における複合セル型酸素センサ固体電解質の劣化防止 42

4.1 まえがき

4.2 空气中動作時における複合セル型酸素センサの劣化

4.3 ギャップ内のガス成分濃度と電極内平衡酸素分圧の計算

4.3.1 計算方法

4.3.2 被測定ガス中の酸素濃度の影響

4.3.3 被測定ガスの湿度の影響

4.3.4 電極保護層の多孔度の影響

4.4 空气中の分極特性と劣化の関係

4.4.1 空气中の分極特性

4.4.2 空气中連続動作試験

4.4.3 分極特性による劣化センサの識別

4.4.4 分極特性に与える湿度の影響

4.5 補助ポンプによる劣化防止

4.5.1 補助ポンプの効果

4.5.2 ポンプ電流リークによるセンサ電極からの補助ポンプ

4.5.3 劣化防止効果

4.6 まとめ

参考文献

第5章 複合セル型三電極酸素センサの開発 69

- 5.1 まえがき
- 5.2 複合セル型三電極酸素センサの構造
- 5.3 複合セル型三電極酸素センサの分極特性
- 5.4 まとめ

参考文献

第6章 複合セル型酸素センサにおける出力電流温度変化率の低減 73

- 6.1 まえがき
- 6.2 混合拡散機構を持つ複合セル型酸素センサの温度依存性の計算
- 6.3 混合拡散型センサの出力電流温度依存性の測定方法
- 6.4 細孔拡散とバルク拡散の比率による温度、圧力依存性の変化
- 6.5 まとめ

参考文献

第7章 複合セル型酸素センサ出力に与えるヒータリーク電流の影響の低減
. 84

- 7.1 まえがき
- 7.2 酸素センサ出力電流の測定方法
 - 7.2.1 酸素センサ出力電流の測定方法
 - 7.2.2 ヒータリーク電流のバイパス構造
- 7.3 複合セル型酸素センサの出力電流温度依存性のばらつき
- 7.4 測定電極接地の必要性
- 7.5 ヒータリーク電流バイパス型センサの特性
- 7.6 まとめ

参考文献

| | | |
|--------|-----------|----|
| 第8章 | 総括 | 95 |
| 8.1 | 本論文のまとめ | |
| 8.2 | 今後の課題 | |
| 8.3 | 本研究の工学的応用 | |
| 謝辞 | 99 | |
| 研究業績一覧 | 100 | |

第1章 緒 言

1.1 まえがき

産業革命以降、地球上での化石燃料の使用量は急増し、石油化学等の重工業が発達した国々を中心に、燃焼時に発生する有害ガス成分による大気汚染が進行した。近年、大気汚染の形態は、高濃度であるが地域が限定される光化学スモッグ等から、低濃度であるが広範囲の地域に影響を与える酸性雨等に移行しており、事態が改善されたとは言い難い。大気汚染の原因の大半を占めるのは、工業燃焼炉や自動車からの排気ガス中に含まれる窒素酸化物（ NO_x ）等の有害ガス成分である。工業燃焼炉においては、脱硝装置を始めとする排気ガス浄化装置が開発されて広く普及し、有害ガス成分の排出削減に効果を発揮している。自動車においても、米国で成立したマスキー法を契機として排気ガス浄化システムが研究開発され、北米および日本で導入されているが、自動車登録台数の急激な増加により排気ガス浄化システムの効果は相殺されて、有害ガス成分の総排出量は依然として高い水準にあり、自動車一台当たりの有害ガス成分排出量の、より一層の削減が求められている。

さらに、21世紀を視野に入れたとき、大気中の二酸化炭素濃度増加により生ずる温室効果によって地球の平均気温が上昇し、海面の上昇を始めとする大規模な地球環境の変化が懸念されている。自動車から排出される二酸化炭素は現在地球上で新たに作られる二酸化炭素の重要な部分を占めるが、既に大量に普及した自動車の動力源として内燃機関に替わる有効な候補が未だ見いだせない今、少なくともエンジンの燃費向上により二酸化炭素の排出量を抑制する工夫が必要である。

本論文は、従来エンジンの燃費を改善する希薄燃焼システムに用いられる複合セル型酸素センサに関するものであるが、本研究の背景と従来の研究に対する位置づけを明らかにするために、本章ではまず、ガソリン自動車用エンジンの燃焼方式と排気ガス浄化システムについて概説する。次に、これら排気ガス浄化システムにとり不可欠の部品である空燃比測定用の酸素センサに関して従来技術の概要と問題点を述べ、最後に本論文の特徴と構成を述べる。

1.2 自動車用エンジンの燃焼方式と排気ガスの浄化システム

1.2.1 理論空燃比燃焼方式

現在、ガソリン自動車の大部分は、空気と燃料の比率がちょうど釣り合い燃料の完全燃焼が可能な理論空燃比（空気と燃焼成分の比率）で運転され、エンジンからの排気ガスは三元触媒^{(1),(2)}により浄化される。この方式では、排気ガス中に含まれる NO_x 、一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）の有害ガス成分を排気ガス中の残留酸素（ O_2 ）とともにエンジン排気管に取り付けた三元触媒で相互に接触反応させ、水（ H_2O ）と二酸化炭素（ CO_2 ）に転換しており、有害ガス成分の浄化効率空燃比によって大きく変化する。空気に対して燃料が過剰な燃料過剰領域では排気ガスが還元性となるため、 NO_x は還元されるもののCOとHCは酸化されず、また、燃料希薄領域では排気ガスが酸化性となるため、COとHCは酸化されるものの NO_x は還元されない。 NO_x 、CO、HCの三成分を全て効率良く浄化するためには、排気ガスの空燃比を常に理論空燃比近傍の狭い空燃比領域（ウインドウと称される）内に保つ必要がある。

自動車排気ガスの空燃比は、エンジンシリンダに吸入する混合気の吸入空気量と燃料噴射量の比率によって定まるが、吸入空気量はエンジンの運転状態（回転数、負荷）によって常時変化するため、空燃比を一定に保つことは容易でない。運転状態を複数の領域に分け、あらかじめ運転領域ごとに燃料の基本噴射量を設定し、測定した吸入空気量から燃料噴射量を補正する等の手法が用いられる。しかし、これらのオープンループ制御のみでは、空燃比を前述のウインドウ内に精度良く保つことはできないので、排気ガスの空燃比を直接測定し燃料噴射量にフィードバックするクローズドループ制御をあわせて行い、空燃比を正確に調整する必要がある。このフィードバック制御系に必須の部品が、排気ガスの空燃比を測定する空燃比センサである。

三元触媒浄化システムに用いられる空燃比センサは、濃淡電池型ジルコニア酸素センサである。同センサは、燃料過剰領域では0.8～0.9V、燃料希薄領域では0.0～0.1Vと、理論空燃比を境にしてステップ状に変化する起電力を発生し、燃料過剰領域と燃料希薄領域とを区別するON-OFFスイッチとして機能する⁽¹⁾。濃淡

電池型酸素センサは、三元触媒浄化システムとの組み合わせで実用化され広く普及しており、濃淡電池型酸素センサに関する研究も理論面から実験的な研究まで多岐、多数にのぼる。

1.2.2 希薄燃焼方式

理論空燃比燃焼方式では、三元触媒浄化システムにより排気ガス中の有害ガス成分は削減されるものの、二酸化炭素排出量は変わらない。これに対し、希薄燃焼方式は、燃料混合気中の空気に対する燃料の比率を減らす（空燃比は増加する）ことにより15%程度の燃費向上をはかる燃焼方式であり、ガソリンエンジンでは理論空燃比14.7にくらべて1.5倍となる空燃比22付近で運転する^③。エンジンシリンダ内で点火プラグ付近の燃料濃度を局所的に高めたり、プラグの放電時間を長くする等の工夫を取り入れた希薄燃焼用エンジンを用いるが、設定した最適空燃比よりも空燃比が高くなると失火にともなうトルク変動を生じ、低くなると燃費の低下やNO_x排出量の増加を招くため、希薄燃焼方式においても理論空燃比燃焼方式と同様に、空燃比のフィードバック制御を必要とする。

希薄燃焼方式の最大の欠点は、同排気量の従来エンジンに比べてトルクが不足し加速性能が劣ることである。加速性能の低下は運転しにくさにつながるため、交通量の多い国々では、燃費向上の利点があっても加速性能の低い車は消費者に受け入れられない。そこで、希薄燃焼方式の実用化には、燃費の良い希薄燃焼とトルクに優れる理論空燃比での燃焼を組み合わせることが前提となる。すなわち、大きなトルクを要求される急加速時には理論空燃比で燃焼させ、それほどトルクを必要としないその他の走行時には空燃比を切り換えて希薄燃焼を行う。このように空燃比を運転モードによって切り換えても、全運転時間に占める急加速運転の時間割合はそれほど高くないので希薄燃焼方式の良好な燃費を損なうことはない。

以上の検討から、実用的な希薄燃焼方式に用いられる空燃比センサは、燃料希薄領域のみならず理論空燃比近くにおいても空燃比に対する有効なセンサ信号を出力する必要がある。前述の濃淡電池型酸素センサは理論空燃比以外では空燃比の変化に対する感度が極めて低いため、希薄燃焼用の空燃比センサには利用できない。ま

た、燃料希薄領域でセンサ信号が空燃比によりリニアに変化する限界電流型酸素センサも、理論空燃比近傍では測定精度が不足し、耐久や温度による特性変化のため誤動作する危険が大きく利用できない。希薄燃焼方式には、理論空燃比を含む燃料過剰領域から燃料希薄領域までの広範囲の空燃比領域で空燃比に対する感度が良く、また、安定した測定が可能な、複合セル型酸素センサが必要である。

複合セル型酸素センサは、濃淡電池型酸素センサと限界電流型酸素センサを組み合わせたセンサであるが、本センサを対象とした研究は基礎的な研究があるのみで、動作機構の解明、および、実用化への研究は行われてこなかった。

1.3 本論文に関連した従来の研究

複合セル型酸素センサは、濃淡電池型酸素センサと限界電流型酸素センサを組み合わせたセンサであるので、技術的基盤となる濃淡電池型酸素センサと限界電流型酸素センサに関する従来の研究を概観した後、複合セル型酸素センサに関する研究の現状について述べる。

1.3.1 濃淡電池型酸素センサ

Nernst⁽⁴⁾ (1900) はジルコニア系材料が電解的に酸素を発生するのを発見し、ジルコニアが酸素イオン導電性固体電解質であることを示した。この発見以来、ジルコニア等を用いた酸化物の標準生成エネルギーの精密な測定⁽⁵⁾、酸素濃度と固体電解質セルが発生する起電力との関係⁽⁶⁾等基礎的な研究がなされ、ジルコニア固体電解質を用いた濃淡電池型酸素センサが開発された⁽⁶⁾。開発された濃淡電池型酸素センサは、電気炉中で加熱されたジルコニア管中にサンプリングした被測定ガスをポンプで送り込む方式で、ジルコニア管の内側に設けられた測定電極が被測定ガスに接し、外側に設けられた基準電極が基準ガスとしての空気に接することにより、両電極間に酸素濃淡起電力を発生させる。このセンサは、当初、工業炉の空燃比制御に用いられた⁽⁷⁾が、D. S. Eddy 等⁽⁸⁾ (1973) によって小型化され自動車排気ガスの空燃比測定に応用された。小型化されたセンサは片端の閉じた試験管状のジルコニア固体電解質からなり、試験管状固体電解質の外側にある排気ガス中の酸素分圧と内側

の基準ガス（空気）の酸素分圧の比率に対応した起電力を発生する。排気管中に直接挿入された固体電解質セルは排気ガスにより加熱され、酸素イオン導電性を示す温度に達する。この自動車排気ガスの空燃比センサでは、ガスのサンプリングが不要となり、排気ガスの空燃比変化に対する応答性が大幅に改善された。

濃淡電池型酸素センサの起電力特性に関する理論的な研究^{(9)~(12)}、および、モデルガス燃焼装置を用いた実験的な研究^{(13)~(15)}から、400℃以上の高温における濃淡電池型酸素センサの挙動はほぼ解明された。測定電極におけるガス成分相互の反応が起電力に与える影響の重要性が認識され、測定電極は多孔質セラミックスの電極保護層で覆われた。被測定ガス中の各ガス成分は主として濃度拡散により電極保護層中を移動し、触媒活性を有する測定電極に到達、ここで相互に反応して化学平衡状態になる。電極保護層の拡散律速により非平衡ガス（被測定ガス）の拡散量が制限されるため、測定電極近傍の雰囲気は容易に平衡状態に達する。また、電極保護層は、高温の被測定ガス中における電極材料の減耗も防止し、センサの耐熱性向上、耐久性向上にも役立った。

実車による3年間の使用実績に基づき、センサ特性の耐久変化に関する特徴が報告された⁽¹⁶⁾。また、主として白金よりなる測定電極にロジウムを添加する電極改良により耐久変化を低減できることが報告された⁽¹⁷⁾。

試験管状の固体電解質の内側にセラミックヒータを挿入しセンサを加熱すると低温度の排気ガスでも測定が可能となり、耐久によるセンサ特性の変化も低減できることが示された⁽¹⁸⁾。また、セラミック電子部品に用いられるグリーンシートの積層技術と厚膜印刷技術を応用し、セラミックヒータをセンサ素子に内蔵した板状ジルコニア酸素センサが開発された⁽¹⁹⁾。ヒータ消費電力の削減、センサ起動時間の大幅な短縮がなされたのと同時に、複合セル型酸素センサの製造技術の基礎が整えられた。

濃淡電池型酸素センサを用いた希薄燃焼領域用空燃比センサも提案された⁽¹⁸⁾。センサの温度を精密に制御し、空燃比によりわずかに変化するセンサ起電力を空燃比測定に用いるものである。しかし、このセンサは素子温度の精密な調整が不可欠であるため、希薄燃焼方式のように空燃比変化が速く、かつ、ガス温度が変化し、ガ

ス流速も大きい自動車排気ガスの空燃比測定へは適用できない。

1.3.2 限界電流型酸素センサ

D. Yuanと F. A. Kroger⁽²⁰⁾ (1969) はジルコニア固体電解質セルを酸素ポンプとして使用し、限界電流型酸素センサの基礎を確立した。固体電解質セルの二つの電極間に外部電源から直流電圧を印加すると、カソード電極で酸素ガスがイオン化され、イオン化された酸素が固体電解質中をアノード電極まで移動しアノード電極で酸素ガスに戻る。これによってカソード電極近傍では酸素ガス濃度が減少、アノード電極近傍では酸素ガスが増加し、固体電解質セルは酸素ポンプとして機能する。さらに、酸素ポンプのカソード電極を多孔質層で覆い、電極への酸素ガスの移動（濃度拡散）を制限すると、印加電圧を上昇させてもポンプ電流が増加せず電流が飽和する限界電流特性を示した。また、限界電流の大きさは多孔質層の拡散抵抗に反比例し、外部ガス中の酸素濃度に比例した。ポンプ電流による抵抗分極（電流が流れたとき固体電解質の内部抵抗により生ずる電圧降下分）が比較的小さいときには、ポンプセルに外部電源から0.2～0.4 Vの範囲の一定電圧を加えることにより容易に限界電流を得られる。限界電流の温度依存性と圧力依存性は、拡散律速層の開気孔径により変化することがH. Dietz⁽²¹⁾ (1982) により実験的に確認された。

カソード電極への酸素ガスの濃度拡散を制限するための拡散律速層としては、多孔質層以外に気密質層にあげたピンホールを利用できることが示された。拡散律速層にピンホールを用いた限界電流型酸素センサにより、酸素濃度0～21%（空気）まで測定可能なセンサが開発された⁽²²⁾。

多孔質拡散律速層を用いた限界電流型酸素センサを用いて、原理的には、燃料過剰領域から燃料希薄領域までの全領域でモード切り換えを必要としない連続空燃比測定が可能であることが示された^{(23)～(26)}。しかし、限界電流型酸素センサでは、ポンプ電流による抵抗分極の変化のために印加電圧を一定にしてもカソード電極の酸素分圧が変化し、理論空燃比から離れた空燃比領域では出力の空燃比に対する感度が低下し、出力が飽和する。抵抗分極は温度の低下とともに増え、また、長時間使用による経時変化により増大するので、出力電流の補正は難しく、また、抵抗分極

の影響を低減するには、測定空燃比領域を理論空燃比近くの狭い領域に限るか、センサ素子温度の上昇やセンサ素子の大型化により内部抵抗を小さくする必要があるが、いずれも使用上の制限を伴うので実用化の障害となっていた。

1.3.3 複合セル型酸素センサ

希薄燃焼方式で必要とされる燃料過剰領域から燃料希薄領域までの全領域空燃比測定のためには、前節までに述べた濃淡電池型センサおよび限界電流型センサでは限界があるため、この用途向けに開発されたのが複合セル型酸素センサである。複合セル型酸素センサは、酸素濃淡電池（センサセル）と酸素ポンプ（ポンプセル）を組み合わせたセンサとして、R. E. Hetrick, W. A. Fate ならびに W. C. Vassell^{(27), (28)} (1981) により提案された。このセンサは、センサセルとポンプセルの固体電解質および気密質のジルコニア構造体により囲まれた内部空間を持ち、センサセルの片方の電極とポンプセルの片方の電極が、この内部空間に接している。内部空間はセンサ外部の被測定ガスとピンホールで連通しており、このピンホールがガス成分の濃度拡散を律速する。センサセルの起電力が一定となるようにポンプ電流を制御すると、制御されたポンプ電流が被測定ガス中の酸素濃度に比例することが示された。測定された被測定ガス中の酸素濃度は0.01～10%である。複合セル型酸素センサでは限界電流型センサのようにポンプ電流によってセンサセルの起電力がシフトすることが無いので、より高酸素濃度での測定が可能である。

複合セル型酸素センサを用いることにより、燃料過剰領域でも空燃比測定が可能であることが実験的に示された⁽²⁹⁾。また、センサセルの基準電極を基準ガス（空気）に露呈することにより⁽³⁰⁾、もしくは、酸素ポンプにより作り出した酸素濃度一定のガスに露呈することにより⁽³¹⁾、燃料過剰領域から燃料希薄領域までの全空燃比領域を連続的に測定できることも実験的に示された。

但し、これら複合セル型センサに関する従来の研究は、空燃比の測定原理の実験的な確認など基礎的内容にとどまっており、希薄燃焼方式用の空燃比センサとして実用化するためには研究すべき課題が多く残されていた。

1.4 本論文の特徴と構成

本研究の目的は、S. Soejima と S. Mase⁽³⁰⁾ (1985) が開発した複合セル型ジルコニア酸素センサを希薄燃焼方式の自動車排気ガスの空燃比測定用として実用化するために、センサの動作機構を明らかにし、誤動作や劣化の原因を解明すると同時にセンサを改良することである。前節で述べたように、複合セル型ジルコニア酸素センサは希薄燃焼用の空燃比センサとして有望視されているが、このセンサに関する従来の研究はセンサの測定原理の確認に留まっており、センサの実用化のためには多くの問題が未解決で残されている。本研究では、特に、実用化において問題となるセンサの誤動作、耐久性、および、測定精度の問題に関し、センサの動作モデルに基づく数値計算と、広範な測定条件の下で実験的検討を組み合わせ研究を行った。

本論文は8章からなっている。以下に各章の概要を示す。

第1章は緒言で、本研究の社会的背景、研究の目的と位置づけ、特徴、および、過去の研究の概要について述べ、本論文の内容を説明している。

第2章では、本論文の研究対象である複合セル型ジルコニア酸素センサについて、その構造、動作原理、および、センサ素子の製造方法を概説し、その特徴と内在する問題点を整理する。複合セル型酸素センサは、ポンプ電流をフィードバック制御することにより広範囲空燃比の連続測定を可能としたが、同時に誤動作と固体電解質劣化の危険性が生じた。センサ素子内にヒータを内蔵することにより加熱効率と加熱時間が改善されたが、ヒータリーク電流の影響を検討する必要が生じた。ガス拡散律速にピンホールを用いたので、ガス流動の影響と拡散量の温度依存性の検討が必要である。

第3章では、複合セル型酸素センサの出力に対する排気ガスの圧力脈動の影響と、その低減法について述べる。自動車排気ガスの圧力は、エンジンシリンダ内での爆発に対応して振幅数十mmHg 程度で脈動するが、このとき酸素センサの出力電流も脈動し、かつ、その平均値がシフトすることが問題であった。エンジンの運転状態が変化して排気ガスの温度や圧力が変わっても、取付けた酸素センサの素子温度の変化は小さくなく、また、排気ガス圧力も平均値の変化は小さいので、センサ出力に固有の温度依存性、圧力依存性では出力電流の平均値シフトを説明できな

い。この現象を詳細に調べ、センサ出力電流脈動の振動数はエンジンの回転数に比例し、また、脈動の振幅はエンジン負荷の増加とともに増えることを明かにする。次に、被測定ガスからセンサ内部空間に流入するガスの流動に注目し、差分法によりセンサ出力電流の変化を計算し、センサ内部空間と外部ガスとの間で生ずるガス流動が出力電流の平均値シフトに関係し、また、内部空間の容積が大きいほどガス流動による出力電流シフトも大きくなるとの計算結果を示す。内部空間の厚さを減らし容積を従来のセンサの6%に減じたセンサを試作して、再度、エンジン実機で圧力脈動の影響を調べ、内部空間容積の小さいセンサでは出力電流のシフトが1/5に低減されることを実験により示す。

第4章では、空气中作動時に複合セル型酸素センサのポンプセル固体電解質が劣化する問題について、原因の解明と対策の検討を行う。第3章で圧力脈動による出力シフトを改良した複合セル型酸素センサを空气中で動作させたところ、ポンプ電流が安定せず時間とともに増加した。そのセンサ素子を切断し断面を観察したところ、ポンプセルの固体電解質が黒変し微少クラックが発生しており、センサは劣化していた。空気は出力校正用の標準ガスとして最も手軽に利用できるガスであり、センサ出力を手軽に校正するためには空气中でもセンサが劣化せず、安定に動作することが不可欠である。劣化原因の解析のため、ガス拡散ギャップ（厚みの薄い内部空間で、ガス拡散律速を行う）における O_2 、 H_2 、 H_2O の各ガス成分の濃度拡散と、電極におけるガス成分の平衡反応をモデル化し、差分法によりガス拡散ギャップのガス濃度分布と電極近傍の平衡酸素分圧の分布を計算する。その結果から、被測定ガス中の酸素濃度が高くポンプ電流値が大きいとき、内側ポンプ電極外縁の平衡酸素分圧が局所的に低下するとの計算結果を示す。このことから、平衡酸素分圧の低下によりジルコニアが還元され、ポンプセルが劣化したものと推測できる。計算では、平衡酸素分圧の低下はガス拡散ギャップ中の水蒸気濃度の低下と対応しており、被測定ガスの湿度（水蒸気濃度）が低いほど顕著になる。平衡酸素分圧の低下を防ぐために電極を保護する多孔質層の拡散抵抗を低減した場合、および、拡散ギャップ内の基準酸素分圧を増加させた場合の効果を計算し、実現困難な設計変更を行わないかぎり、劣化を防止する見込みは得られないことを示す。そこで、劣化

防止策として、センサセルからの補助ポンプの検討を行う。ポンプ電流の0～15%程度の電流をセンサセルの測定電極に流すことにより、ポンプ電圧の濃淡起電力（ポンプ電圧は、固体電解質の内部抵抗により生ずる電位降下と内外ポンプ電極近傍の酸素分圧比により生ずる濃淡起電力に分けられる。）が変化することを実験で示す。また、ポンプセルとセンサセルの間に介在する絶縁層に切り欠きを設け、ポンプ電流の一部をセンサセルの測定電極にリークすることで、実用可能なセンサ素子構造においても、空气中作動時の劣化を防止できることを実験的に示す。

第5章では、複合セル型酸素センサを基礎とした三電極酸素センサについて述べる。複合セル型酸素センサの正常動作の前提は空気ダクト内の基準ガスの酸素分圧が常に一定に保たれることであるが、不整地走行等の苛酷な使用条件下では、排気管から漏れ出した排気ガスや、路面上の水がはねられて高温の排気管やセンサに接触して発生した水蒸気が空気ダクト内に混入して酸素濃度がしばしば低下し、センサが誤動作した。特に、外部環境から空気をセンサ内に取り込む経路を確保し、同時に水蒸気の侵入を防ぐことは難しかった。そこで、基準電極をジルコニア固体電解質内に埋設し、酸素ポンプにより酸素分圧一定の基準ガスを生成しつつ、センサを外部環境から密閉したセンサの素子構造を検討する。三電極酸素センサは従来の複合セル型酸素センサと同様に広範囲の空燃比測定に利用できることを実験により示す。

第6章では、複合セル型酸素センサの出力電流の温度依存性と、ガス成分の拡散律速機構との関係について述べる。従来の研究から、ガス拡散律速層に開気孔径の比較的小さい多孔質セラミックスを使用すると温度による出力電流変化の小さい特性が得られ、直径0.1mmを越える大口径の穴を使用すると出力電流の温度による変化は増加するもののガス圧力による変化の小さい特性が得られることが分かっている。しかし、複合セル型酸素センサでは多孔質セラミックスを拡散律速層に使うことが構造上難しく、従来、出力の温度による変化が小さいセンサは報告されていなかった。そこで、外部ガスとガス拡散ギャップを連結するガス導入孔に多孔質セラミックスを充填しセンサ素子と同時焼成することにより、多孔質セラミックスによる細孔拡散とガス拡散ギャップによるバルク拡散を兼備する混合拡散型のセンサ

を示す。多孔質セラミックスの開気孔率やガス拡散ギャップの形状と、出力電流の温度依存性、圧力依存性との関係を調べ、出力電流が温度によってほとんど変化しない条件を見いだす。

第7章では、高温における複合セル型酸素センサの出力電流のばらつきの原因と、その低減方法について述べる。セラミックヒータを内蔵した複合セル型ジルコニア酸素センサを素子温度800℃を越える高温で使用したところ、出力の温度依存性が理論値からずれた。理論値からのずれは、ガス温度が高くなるほど大きくなり、被測定ガスが燃料希薄か燃料過剰かでずれの方向が反対になった。また、理論値からのずれ幅は個々のセンサによってばらつくため、変化するセンサ出力を温度補正することができず、高温測定時に空燃比測定の確度が低下していた。出力電流のずれの原因を解明するため、センサ特性の測定回路と内蔵ヒータ用電源回路との結合状態を取り替えて実験を行い、内蔵ヒータからのリーク電流が測定電極に流入することがずれの原因であることを示す。また、リーク電流の測定電極への流入を防ぐため、ヒータリーク電流をシールドする補助電極構造を持つセンサを開発し、1000℃以下の実用温度領域では、出力電流の温度依存性が理論値と一致することを実験的に示す。

第8章では、本論文の総括を行い、本論文で得られた結果を要約する。また、本研究を基礎として、さらにこの研究を発展させる方向についても記述する。

1.5 まとめ

本章では、まず、排気ガス浄化システム用の空燃比センサに用いられる複合セル型ジルコニア酸素センサの研究の背景を明らかにした。自動車エンジンの燃焼方式と排気ガス浄化システムについて概説し、二酸化炭素排出量抑制に有効な希薄燃焼方式の実現には、複合セル型酸素センサが不可欠であることを示した。

次に、空燃比測定用の酸素センサに関する従来技術の概要と問題点をまとめ、本研究の位置づけを明らかにした。複合セル型酸素センサは、従来の濃淡電池型酸素センサをセンサセルとして、また、限界電流型酸素センサをポンプセルとして組み合わせた高機能なセンサであり、従来の研究から動作原理は知られているものの、

センサの実用化には研究すべき多くの課題が残されていることを示した。

最後に、本論文の特徴と構成を述べた。

参考文献

- (1) J. G. Rivard : "Closed-Loop Electronic Fuel Injection Control of the Internal-Combustion Engine", SAE paper 730005 (1973).
- (2) I. Gorille, N. Rittmannsberger and P. Werner : "Bosch Electronic Fuel Injection with Closed Loop Control", SAE paper 750368 (1975).
- (3) N. Kobayashi, T. Akatsuka, J. Nakano, T. Kamo and S. Matsushita : "Development of Toyota Lean Combustion System", JSAE Review (1984).
- (4) W. Nernst : Z. Electrochem. **8**, 41 (1900).
- (5) K. Kiukkola and C. Wagner : "Measurements on Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes", J. Electrochem. Soc., **104**, 379 (1957).
- (6) J. Weissbart and R. Ruka: The Review of Scientific Instrument, **32**, 593 (1961).
- (7) W. M. Hickam and J. F. Zamaria: "Furnace Control by Fuel Cell.", Instrument and Control Systems, **87**, (1967).
- (8) W. J. Fleming, D. S. Howarth, and D. S. Eddy: "Sensor for On-Vehicle Detection of Engine Exhaust Gas Composition", SAE paper 730575 (1973).
- (9) W. J. Fleming: "Sensitivity of the Zirconia Oxygen Sensor to Temperature and Flow Rate of Exhaust Gas", SAE paper 760020 (1976).
- (10) W. J. Fleming: "Physical Principles Governing Nonideal Behavior of the Zirconia Oxygen Sensor", J. Electrochem. Soc., **124**, 1, 21 (1977).
- (11) W. J. Fleming: "Device Model of the Zirconia Oxygen Sensor", SAE paper 770400 (1977).
- (12) W. J. Fleming: "Zirconia Oxygen Sensor - An Equivalent Circuit Model", SAE paper 800020 (1980).
- (13) M. Hubbard, J.J. Bonilla, K. W. Randall, and J. D. Powell: "Closed Loop Control of Lean Fuel-Air Ratios Using a Temperature Compensated Zirconia Oxygen Sensor." SAE paper 760287 (1976).
- (14) C. T. Young and J. D. Bode: "Characteristics of ZrO_2 -Type Oxygen Sensors for Automotive Applications", SAE paper 790143 (1979).

- (15) C. T. Young: "Experimental Analysis of ZrO_2 Oxygen Sensor Transient Switching Behavior", SAE paper 810380 (1981).
- (16) H. U. Gruber and H. M. Wiedenmann: "Three Years Field Experience with the Lambda-Sensor in Automotive Control System", SAE paper 800017 (1980).
- (17) T. Ogasawara and H. Kurachi: "Multi Layered Zirconia Oxygen Sensor with Modified Rhodium Catalyst Electrode", SAE paper 880557 (1988).
- (18) H. M. Wiedenmann, L. Raff, and R. Noack: "Heated Zirconia Oxygen Sensor for Stoichiometric and Lean Air-Fuel Ratios", SAE paper 840141 (1984).
- (19) N. Higuchi, S. Mase, A. Iino, and N. Kato: "Heated Zirconia Exhaust Gas Oxygen Sensor Having a Sheet-Shaped Sensing Element", SAE paper 850382 (1985).
- (20) D. Yuan and F. A. Kroger: "Stabilized Zirconia as an Oxygen Pump", J. Electrochem. Soc. **116**, 594 (1969).
- (21) H. Dietz: "Gas-Diffusion-Controlled Solid-Electrolyte Oxygen Sensors", Solid State Ionics, **6**, 175 (1982).
- (22) T. Kamo, Y. Chujo, T. Akatsuka, J. Nakano, and M. Suzuki: "Lean Mixture Sensor", SAE paper 850380 (1985).
- (23) S. Suzuki, T. Sasayama, M. Miki, M. Ohsuga, S. Tanaka, S. Ueno, and N. Ichikawa: "Air-Fuel Ratio Sensor for Rich, Stoichiometric and Lean Range", SAE paper 860408 (1986).
- (24) S. Ueno, N. Ichikawa, S. Suzuki, and K. Terakado: "Wide-Range Air-Fuel Ratio Sensor", SAE paper 860409 (1986).
- (25) H. Tanaka, S. Nishimura, S. Suzuki, M. Miki, T. Harada, M. Kanamaru, S. Ueno, and N. Ichikawa: "Wide-Range Air-Fuel Ratio Sensor", SAE paper 890299 (1989).
- (26) T. Sasayama, T. Yamauchi, R. Byers, S. Suzuki, and S. Ueno: "Air-Fuel Ratio Sensor Utilizing Ion Transportation in Zirconia Electrolyte", SAE paper 910501 (1991).
- (27) R. E. Hetrick, W. A. Fate, and W. C. Vassell: "Oxygen Sensing by Electrochemical Pumping", SAE paper 810433 (1981).
- (28) R. E. Hetrick, W. A. Fate, and W. C. Vassell: "Oxygen Sensing by Electrochemical Pumping", Applied Physics Letters **38**, 390 (1981).

- (29) W. C. Vassell, E. M. Logothetis, and R. E. Hetrick: "Extended Range Air-to-Fuel Ratio Sensor", SAE paper 841250 (1984).
- (30) S. Soejima and S. Mase: "Multi-Layered Zirconia Oxygen Sensor for Lean Burn Engine Application", SAE paper 850378 (1985).
- (31) S. Suzuki, T. Sasayama, M. Miki, H. Yokono, S. Iwanaga, and S. Ueno: "Thick-Film Zirconia Air-Fuel Ratio Sensor with a Heater for Lean Mixture Control Systems", SAE paper 850379 (1985).

第2章 複合セル型酸素センサの構造、 動作原理と製造方法

2.1 まえがき

複合セル型酸素センサは、2つの固体電解質セルを酸素濃淡電池および酸素ポンプとして用い⁽¹⁾、酸素濃淡電池の起電力を常に一定に保つように酸素ポンプに流入する電流をフィードバック制御することにより機能する⁽²⁾。センサ素子はジルコニア固体電解質を構造材とし、白金、アルミナ等、多種類の材質の積層構造からなる。積層構造を高温空气中で一体焼成することにより、センサ素子は形成される。複合セル型酸素センサの特徴である広範囲空燃比の連続測定機能は、ポンプ電流のフィードバック制御により実現されるが、この動作原理とそれを実現するためのセンサ構造および製造方法自体が、センサを実用化するに際し生ずる問題の原因にもなっている。

そこで本章では、本論文の導入部として複合セル型酸素センサの構造、動作原理および製造方法について概説すると同時に、そこに内在する問題点を整理する。

2.2 複合セル型酸素センサの構造

複合セル型酸素センサは、長さ16mm、幅4.0mm、厚さ2.4mmの板状のジルコニアセラミックス（固体電解質）をセンサ素子とするセラミックセンサである。板状ジルコニアの内部には、幅1.2mm、厚さ0.4mmの断面を持ちセンサ素子の長手方向に伸びるダクトが設けてあり、ダクトの一端（センサ素子の先端側）はジルコニアの側壁により外部空間と隔離され、他端（センサ素子の根元側）は外部空間に連通している。センサ素子先端のジルコニア内部には、このダクトと平行に直径2.88mm、厚さ0.4mmの円柱形空間（内部空間）が設けてあり、この空間は、円柱の中心軸方向に伸びるピンホールで外部空間と連通している。

センサ素子先端（主要部）の横断面図を図2.1に示す^{(2),(3)}。切断面は素子の長手方向に垂直であり、円柱形空間の中心軸を面内に含んでいる。図中には、既述のダクト（空気ダクト）、内部空間、ピンホールの他に、二つの固体電解質セル（ポン

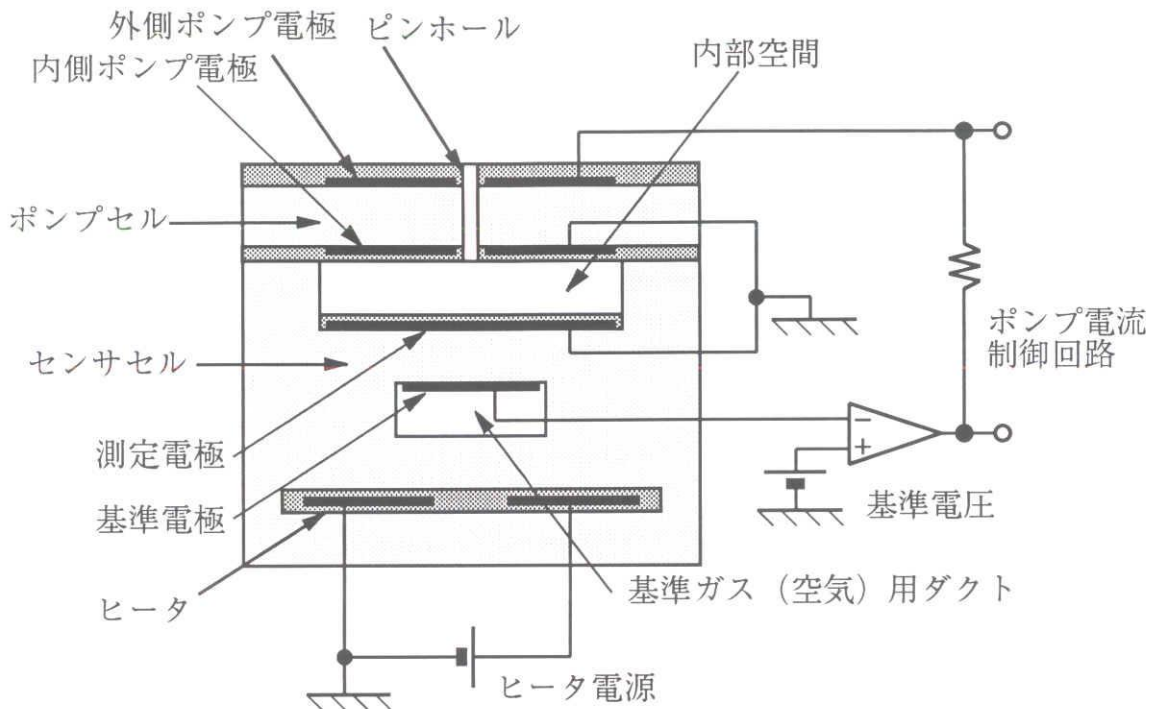


図2.1 複合セル型酸素センサ主要部の横断面図

プセルとセンサセル）とヒータが示されている。

センサ素子は両端に開口部を有する円筒形の金属容器内に収められ、気密質の充填材により素子中央部で金属容器に固定されることにより、センサ素子の先端側と根元側は別々のガス雰囲気にとらされる。測定時には、素子先端が被測定ガス（例えば、自動車の排気ガス）に接し、素子根元側が基準ガスである空気に接するようにセンサを設置するので、上記ダクトは空気で満たされ、内部空間は被測定ガスで満たされる。

内部空間と被測定ガスを連通する直径0.16mmのピンホールは、外部空間から内部空間に濃度拡散するガス成分の拡散抵抗となるため、その形状がセンサ出力電流（ポンプ電流）に直接影響を与える。また、ピンホールの拡散断面径が出力電流の温度依存性と圧力依存性に影響を与え⁽⁴⁾、ピンホールを通過するガスの流動はセンサ出力の変動要因である。

固体電解質セルは、ジルコニア固体電解質と、固体電解質を挟む一対の電極により構成される。電極は、いずれも白金粉末とジルコニア粉末の混合物を空气中で焼結することにより生成する白金ジルコニアサーメットの厚さ10μmの多孔質導体

層であり、ジルコニア固体電解質の表面に接して設けられる。外側および内側ポンプ電極の形状は、ピンホールを中心軸を中心とする円環状であり、測定電極はポンプ電極と同心の円形である。また、基準電極は長方形で、測定電極と対向している。内外ポンプ電極と測定電極は多孔質の電極保護層に覆われている。電極保護層はアルミナよりなる厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質絶縁層であり、各種ガス成分は濃度拡散により電極保護層を通過して電極に到達するが、その拡散抵抗により内部空間と電極近傍のガス成分濃度が乖離する危険性を有する。内側ポンプ電極保護層は延長されてジルコニア固体電解質を分割し、ポンプセルを構成する固体電解質とセンサセルを構成する固体電解質を相互に絶縁している。絶縁抵抗が低下すると、センサセルに発生する起電力がポンプ電流の影響により変化する。

ヒータは白金とアルミナのサーメットよりなる厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の導体層である。ヒータはセンサ素子先端部で幅が狭くなり蛇行しているので、消費電力（発熱量）が素子先端に集中し、素子先端の温度を 700°C 以上の高温に加熱できる。このヒータは、アルミナよりなる厚さ $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質絶縁層で両側から挟まれてジルコニア固体電解質内に埋設され、かつ、固体電解質から絶縁されている。ヒータを固体電解質に内蔵することにより、傍熱式のヒータに比べて加熱効率と加熱時間が大幅に改善されるが、絶縁層の絶縁抵抗が低下した場合にはヒータリーク電流がセンサセルに流入し、センサ出力信号を変化させるのみならず、絶縁層を挟むジルコニア固体電解質を劣化させる可能性が生ずる。

内側ポンプ電極と測定電極に接続されたリード線はともに接地され、基準電極はポンプ電流制御回路のコンパレータ反転入力端子に、外側ポンプ電極は同コンパレータの出力端子に接続される。コンパレータの非反転入力端子は、基準電圧に接続される。また、ヒータは低電位端を接地した直流電源に接続される。前述のヒータリーク電流による出力信号の変化や固体電解質の劣化を防止するためには、ヒータ電源に交流を用いる方が有利であるが、自動車および携帯時での使用を考えると、直流電源の使用を前提とせざるを得ない。ヒータ電源に直流を用いたときに、これらの弊害を防止すべく検討が必要である。

2.3 複合セル型酸素センサの動作原理

複合セル型酸素センサは、図2.1に示したように、二つの固体電解質セル（ポンプセルとセンサセル）を、ポンプ電流制御回路と組み合わせることにより機能する。

センサセルは酸素濃淡電池である。内部空間に接する測定電極と基準ガス（空気）用ダクトに接する基準電極を持ち、両電極間の平衡酸素分圧比よりNernstの式（2.1）に従う酸素濃淡起電力 V_S を発生する。

$$V_S = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{C_{O_2 ref.}}{C_{O_2 meas.}} \right) \quad \dots \dots \dots (2.1)$$

ここで、 $C_{O_2 ref.}$ は基準電極近傍の平衡酸素分圧、 $C_{O_2 meas.}$ は測定電極近傍の平衡酸素分圧、 R は気体定数、 T はセンサセルの絶対温度、 F はファラデー定数である。触媒活性を有する電極近傍では、各ガス成分が（2.2）式、（2.3）式のよ

うに相互に反応して平衡状態に達し、



平衡状態における各ガスの分圧は、（2.4）式、（2.5）式により表現される。

$$K_{H_2O} = \frac{P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \quad \dots \dots \dots (2.4)$$

$$K_{CO_2} = \frac{P_{CO} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{CO_2}} \quad \dots \dots \dots (2.5)$$

但し、比例定数 K_{H_2O} 、 K_{CO_2} は温度の関数である。平衡酸素分圧は、電極が21%の酸素を含む空気や数%の残留酸素を含む燃料希薄燃焼ガスに接しているときには反応前の酸素濃度によってほぼ決定されるが、酸素濃度が低く水素や一酸化炭素濃度が高い燃料過剰排気ガスに接しているときには水素や一酸化炭素濃度の影響が大きく、上記（2.2）、（2.3）式の反応により 10^{-20} atm. 程度まで低下する。

複合セル型酸素センサのセンサセルでは、基準電極が接する空気の平衡酸素分圧が0.2 atm. と一定なので、実質的に、測定電極近傍の平衡酸素分圧がセンサ起電力を決めている。センサセルと同様の特性を有する濃淡電池型酸素センサを用いて自動車の排気ガスの空燃比測定を行ったときの、排気ガスの空燃比とセンサ起電力の関係を図2.2に示す^{(3),(5)}。排気ガスの空燃比が理論空燃比（14.6）以上になるとセンサ起電力は0.1 V程度に、また、排気ガスの空燃比が理論空燃比（14.6）以下になるとセンサ起電力は急増して0.9 V程度になる。複合セル型酸素センサのセンサセルの起電力は、この濃淡電池型酸素センサの起電力と同様に変化するので、ポンプセルにポンプ電流を流さないときには、被測定ガスの空燃比が理論空燃比を境として燃料希薄領域から燃料過剰領域に変わるとき、0.1 Vから0.9 Vにステップ状に増加することが分かる。複合セル型酸素センサの素子温度は700℃以上と、濃淡電池型酸素センサの素子温度400～500℃よりも高いので、電極の触媒活性が問題となることは少ない。

複合セル型酸素センサのポンプセルは、ジルコニア固体電解質セルを用いた酸素ポンプである。固体電解質セルの二つの電極間に外部電源から直流電圧を印加する

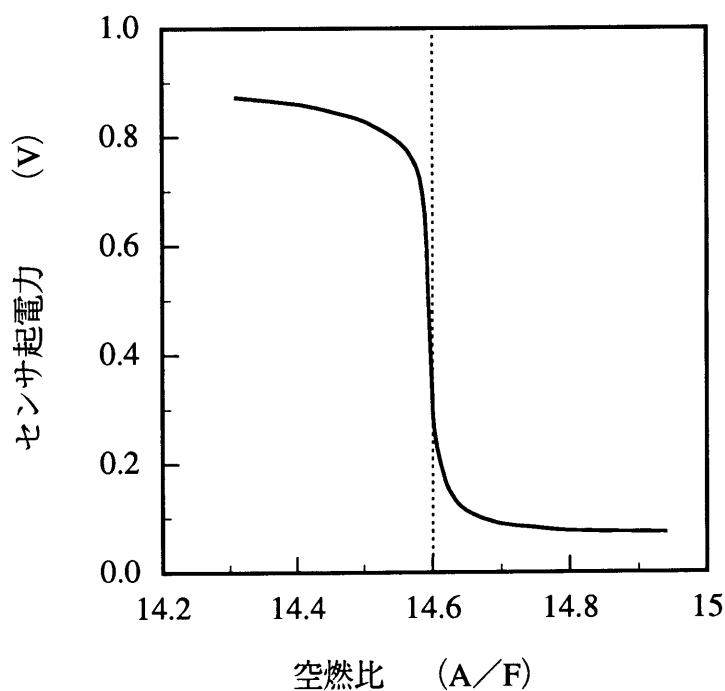


図2.2 排気ガスの空燃比とセンサ起電力

と、カソード電極では、(2.6) 式のように酸素ガスがイオン化され、



酸素イオンが固体電解質中をアノード電極まで移動し、ここで電子を放出して酸素ガスに戻る。この結果、カソード電極近傍では酸素ガス濃度が低下し、アノード電極近傍では酸素ガス濃度が増加する。図2.1の複合セル型酸素センサでは、外側ポンプ電極の電位を内側ポンプ電極よりも高くして外側ポンプ電極から内側ポンプ電極に電流（ポンプ電流）を流すと、酸素が固体電解質中を通して内部空間からセンサの外側に汲み出され、多孔質の電極保護層を経て多孔質のカソード電極とつながっている内部空間の酸素濃度が、センサを包む被測定ガスよりも低くなる。また、ポンプ電流の極性を反転すると酸素がセンサの外側から内部空間に汲み込まれ、内部空間の酸素濃度が外部の被測定ガスよりも高くなる。

そこで、いろいろな空燃比の自動車エンジン排気ガス中で、複合セル型酸素センサのポンプセルにポンプ電流を流したときの、ポンプ電流とセンサセル起電力との関係を図2.3に示す^{(2),(3)}。ポンプ電流は、外側ポンプ電極から内側ポンプ電極に向

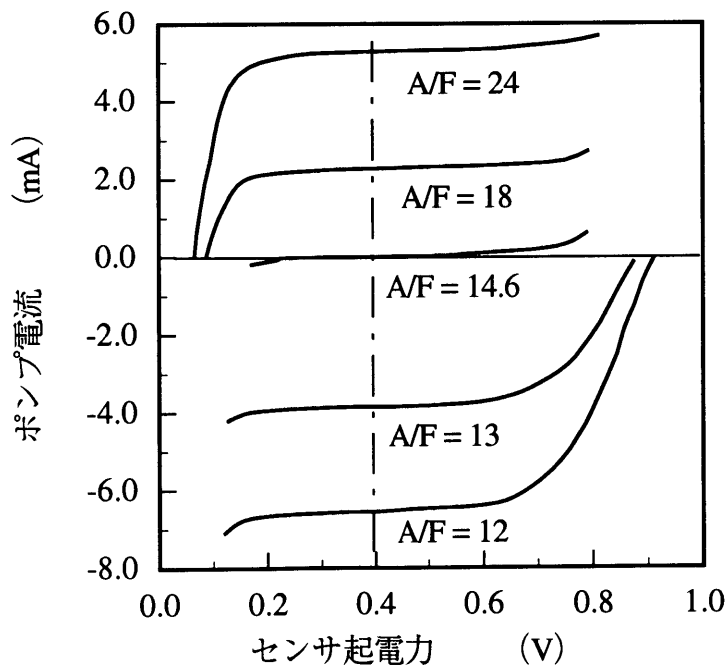


図2.3 種々の空燃比 (A/F) におけるポンプ電流値とセンサ起電力

かって流したときを正極性とする。

ポンプ電流を流さないときは、空燃比1.3以下で約0.9 V、空燃比1.8以上で約0.1 V、また、空燃比1.4.6の理論空燃比で0.4 Vのセンサ起電力が発生している。空燃比1.8のとき、ポンプ電流（正極性）を増すとセンサ起電力が徐々に増加し、ポンプ電流約2 mAでセンサ起電力が0.8 Vに急増している。また、空燃比2.4でも、ポンプ電流約5 mAでセンサ起電力が急増している。一方、空燃比1.3では、ポンプ電流の極性を反転させて-4 mAとしたときセンサ起電力が約0.1 Vに急減している。ここで、センサ起電力が0.4 V（図2.3の一点鎖線）となるようなポンプ電流値を、それぞれの空燃比において求めると、理論空燃比（=1.4.6）では零、燃料希薄領域（>1.4.6）では正、燃料過剰領域（<1.4.6）では負の値となることが分かる。自動車排気ガスの空燃比を変化させ、センサ起電力が0.4 Vとなるように調整したときのポンプ電流値を、排気ガスの空燃比に対してプロットした（図2.4^{(2),(3)}）。

排気ガスの空燃比が理論空燃比（1.4.6）を越える燃料希薄領域では、排気ガスに残留酸素が含まれるので、センサセル起電力を0.4 Vに保つためには、ポンプ電流を流して内部空間から酸素を汲み出す必要があり、ポンプ電流値（正值）は排気ガス中の残留酸素濃度とともに増える。また、燃料過剰領域では排気ガスに水素や一酸化炭素が多く含まれるので、ポンプ電流の極性を反転し、内部空間にこれらのガスと反応する酸素を汲み込む必要があり、ポンプ電流値（負値）は排気ガス中の水素、一酸化炭素、および、炭化水素等、未燃焼ガス成分の濃度とともに絶対値が増える。理論空燃比では、ポンプ電流を流さなくともセンサセル起電力は0.4 Vとなる。複合セル型酸素センサでは、0.4 Vのセンサセル起電力を発生させるポンプ電流を求めれば、燃料過剰領域から燃料希薄領域までの空燃比を連続的に測定できる。

そこで、図2.1に示される複合セル型酸素センサのポンプ電流制御回路では、図2.1に示されるセンサ起電力が基準電圧（0.4 V）と等しくなるように、常に図2.1に示されるポンプ電流値を制御している。具体的には、ポンプ電流制御回路はコンパレータにより構成され、反転入力端子にはセンサ起電力が、非反転入力端子

には基準電圧 (0.4 V) が入力される。コンパレータ出力端子は外側ポンプ電極に接続されており、コンパレータ出力電圧がポンプ電流を決定している。例えば、内部空間に残留酸素がある場合、すなわち、センサ起電力が0.1 Vと基準電圧より低いときにはコンパレータ出力電圧は正の電圧となり、ポンプセルには外側ポンプ電極から内側ポンプ電極に向かってポンプ電流が流される。このポンプ電流は、酸素イオン（負イオン）を内側ポンプ電極から外側ポンプ電極へと移動させ、内部空間の平衡酸素分圧を減少させる。内部空間の平衡酸素分圧が減少してセンサ起電力が基準電圧を越えると、コンパレータ出力は反転して負電圧となり、ポンプ電流の極性が反転する。今度は、酸素イオンがポンプセル内を外側ポンプ電極から内側ポンプ電極に向かって移動し、内側ポンプ電極では酸素ガスが発生するので、内部空間の平衡酸素分圧が上昇する。こうして、センサ起電力が基準電圧と等しくなるようにポンプ電流は常にフィードバック制御される。

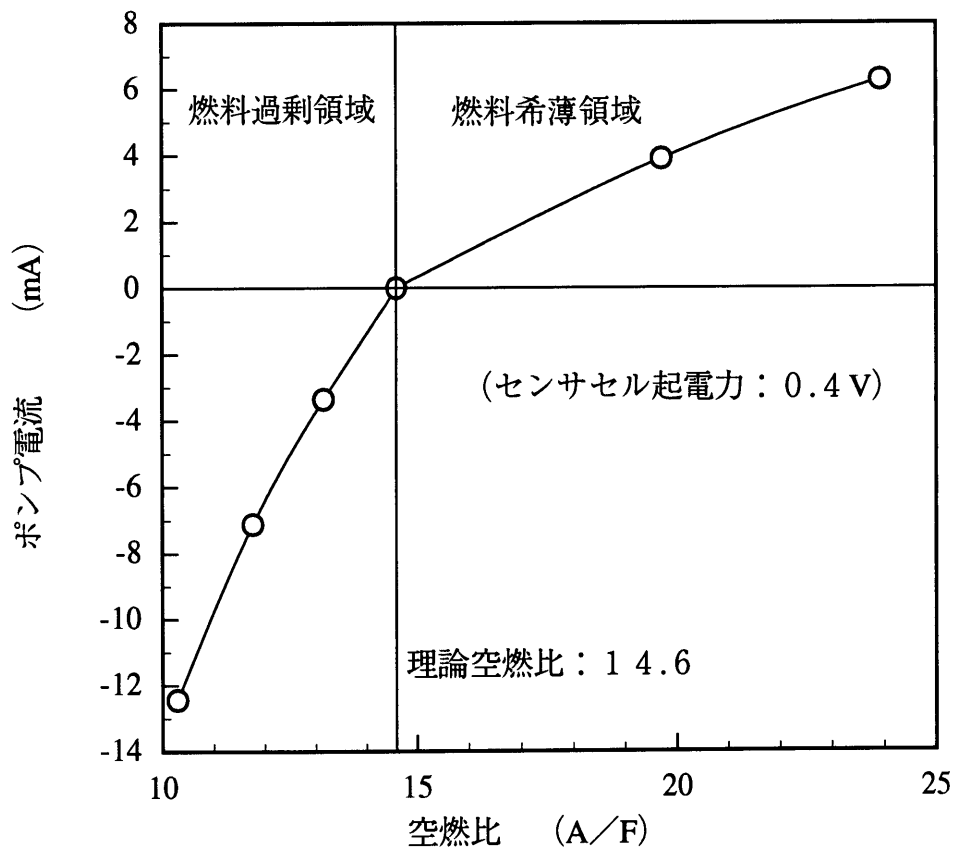


図2.4 排気ガスの空燃比と複合セル型酸素センサのポンプ電流

上記ポンプ電流の制御により内部空間の平衡酸素分圧は一定に保たれるが、その結果、内部空間の各ガス成分濃度は被測定ガス中の濃度と一致しなくなる。被測定ガス空間と内部空間を連結するピンホールの両端にガス成分の濃度差が発生し、酸素を始めとする各種ガス成分の濃度拡散が始まるが、ピンホールは内部空間に比べて拡散断面積が小さく拡散抵抗が大きいので、被測定ガス空間から内部空間への濃度拡散量を制限する。被測定ガスが酸素を含む燃料希薄排気ガスでは、酸素ガスの拡散量がフィードバック制御されたポンプ電流の平均値と平衡し、ポンプ電流値は被測定ガス中の酸素ガス濃度に比例する。また、被測定ガスが未燃焼ガス成分を含む燃料過剰排気ガスでは、未燃焼ガス成分の拡散量がフィードバック制御されたポンプ電流の平均値（負の値）と平衡し、ポンプ電流値は被測定ガス中の未燃焼ガス成分濃度に比例するのである。

ポンプ電流のフィードバック制御は、広範囲空燃比の連続測定という複合セル型酸素センサの最大の特徴を実現可能とするが、また、センサ起電力の誤測定があった場合にはセンサ出力が真値からずれることをも意味する。すなわち、空気ダクト内基準ガスの酸素分圧変化は誤動作に直結する。さらに、センサ起電力が内部空間の酸素分圧相当値よりも低く測定されると、必要以上のポンプ電流が流れて内部空間の酸素分圧が極端に低下し、固体電解質の劣化を生ずる可能性さえある。

2.4 複合セル型酸素センサの製造方法

4 モル%のイットリアを固溶させた部分安定化ジルコニアの粉末に、ポリビニルブチラール樹脂と有機溶剤を混合して作成したスラリーから、厚さ 0.5 mm のジルコニアグリーンシートを形成した。そのグリーンシート上に、白金と部分安定化ジルコニアの混合粉末にポリビニルブチラール樹脂と有機溶剤を混ぜて作成した電極ペーストをスクリーン印刷して電極用の導体層を形成した。また、同様に作成した白金とアルミナの混合粉末を主体とするペーストをスクリーン印刷してヒータ用の導体層を形成し、アルミナ粉末を主体とするペーストをスクリーン印刷して絶縁体層を形成した。その後、ポンプセルを構成するジルコニアグリーンシートには、ドリルでピンホール用の貫通孔をあけ、また、内部空間と空気ダクト用に、円形およ

び長方形断面形状を有する貫通孔を設け、それらの貫通孔には、昇華物質であるテオブロミンの成形体を挿入した。これら複数のジルコニアグリーンシートを乾燥後、加熱圧着して、 $5\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ の長方形に切り出した後、空气中 1400°C で3時間焼成することによりセンサ素子を得た。絶縁層に用いたアルミナは、ジルコニアより焼結温度が高く、ジルコニアの焼結温度では多孔質となるが、多孔質であることと厚さが約 $10\text{ }\mu\text{m}$ と薄いことによりジルコニアとの焼成収縮特性の違いを吸収している。

センサ素子を一体焼成により形成するという製造方法が、導体層や多孔質セラミックス層の厚さ、多孔度、配置等の自由度を制限することがある。

2.5 まとめ

複合セル型酸素センサは、板状のジルコニアセラミックスをセンサ素子とするセラミックセンサであり、センサ内部には厚膜層である電極層、絶縁層や、円柱形の内部空間、長方形の空気ダクトを有する。また、複合セル型酸素センサは、2つの固体電解質セルを酸素濃淡電池および酸素ポンプとして用いて、酸素濃淡電池の起電力を常に一定に保つように酸素ポンプに流入する電流をフィードバック制御することにより、制御されたポンプ電流が被測定ガス中の酸素濃度に比例する出力電流となる。その製造方法は、セラミックグリーンシート上に厚膜印刷法で電極等のパターンを印刷して積層し、空气中 1400°C で一体焼成するものである。

ポンプ電流をフィードバック制御することにより広範囲空燃比の連続測定を可能としたが、同時にフィードバック制御による誤動作と固体電解質劣化が懸念される。ヒータを内蔵することにより加熱効率と加熱時間が改善したが、ヒータリーク電流の影響を検討する必要性が生じた。ガス拡散律速にピンホールを用いたので、ガス流動の影響が懸念され、出力電流の温度依存性を検討する必要がある。

参考文献

- (1) W. C. Vassel, E. M. Logothetis, and R. E. Hetrick: "Extended Range Air-to-Fuel Ratio Sensor", SAE paper 841250 (1984).
- (2) S. Soejima, and S. Mase: "Multi-Layered Zirconia Oxygen Sensor for Lean Burn Engine Application", SAE paper 850378 (1985).
- (3) 間瀬: "ジルコニア酸素センサー", ジルコニア セラミックス **10**, 195 内田老鶴圃 (1989).
- (4) H. Dietz: "Gas-Diffusion-Controlled Solid-Electrolyte Oxygen Sensor", Solid State Ionics, **6**, 175 (1982).
- (5) 鈴木: "O₂センサの現状と将来", 自動車技術 **48**, 8, 6 (1994).

第3章 排気ガス圧力脈動が複合セル型酸素センサの出力に与える影響の低減

3.1 まえがき

第2章で述べたように、複合セル型酸素センサは、センサセルの一方の電極（基準電極）を酸素分圧一定の基準ガス（空気）に触れさせることにより、理論空燃比を挟んで燃料過剰領域から燃料希薄領域までの広範囲の空燃比を測定モードを切り換えることなく連続的に測定可能である⁽¹⁾。このセンサを現在広く利用されている濃淡電池型酸素センサの代わりに自動車排気ガスの空燃比測定に利用することにより、希薄燃焼システム、もしくは、希薄燃焼と従来の理論空燃比での燃焼を組み合わせた燃焼制御システムが実現可能となる。

しかし、複合セル型酸素センサを自動車の排気管に取り付けて使用したところ、排気管内の圧力脈動にしたがって出力電流（ポンプ電流）が脈打ち、圧力脈動の振幅が増えると出力電流の平均値も変化するという問題が生じた。これは複合セル型酸素センサを自動車の空燃比制御用に利用するために、第一に解決すべき問題である。

本章では、まず、圧力脈動による複合セル型酸素センサ出力電流の脈動と平均値変化の原因を解析する。次いで、ガスの濃度拡散と流動ならびに電極反応を考慮したセンサ動特性の計算方法と計算結果を示し^{(2),(3)}、その結果をもとにセンサ素子構造を設計し直した改良センサの特性について述べる⁽³⁾。

3.2 自動車排気ガスの圧力脈動と複合セル型酸素センサの出力に与える影響

複合セル型酸素センサと半導体式圧力センサをガソリンエンジンの排気管に取り付け、酸素センサのポンプ電流波形と排気ガス圧力波形を測定した。排気管下流よりサンプリングした排気ガスを成分毎に分析して⁽⁴⁾ガス成分濃度を求め、Sprindtの方法⁽⁵⁾で空燃比を計算し、エンジン回転数を変えても空燃比が一定になるように燃料噴射量を調整している。測定は、エンジン回転数変更後回転数と空燃比が安定した定常運転状態で行った。また、比較用に圧力脈動のないプロパンガスバーナ^{(4),(6)}

でも、同じ正規化空燃比におけるポンプ電流を測定した。

その結果を図3.1および表3.1、表3.2に示す。図3.1から分かるように、エンジンでの測定では、回転数が高くなり負荷が重くなるとともに圧力脈動の振幅が増え、酸素センサのポンプ電流も大きく脈動するようになる。圧力脈動の振幅の増加とともにポンプ電流の平均値も増えており、毎分1400回転／負荷6.5kgm時のポンプ電流値は、プロパンバーナで測定したポンプ電流値に比べて24%多く、また、毎分1000回転／負荷2.0kgm時の値に比べても23%増えている。一方、毎分1000回転／負荷2.0kgmの条件ではポンプ電流は脈動しているものの、その平均値はプロパンバーナの測定値に比べて2%多いだけである。

測定する運転条件をさらに広げて、圧力脈動の振幅とポンプ電流の平均値増加量を測定した（表3.2）。圧力脈動の振幅は、回転数毎分1000回転ではエンジン

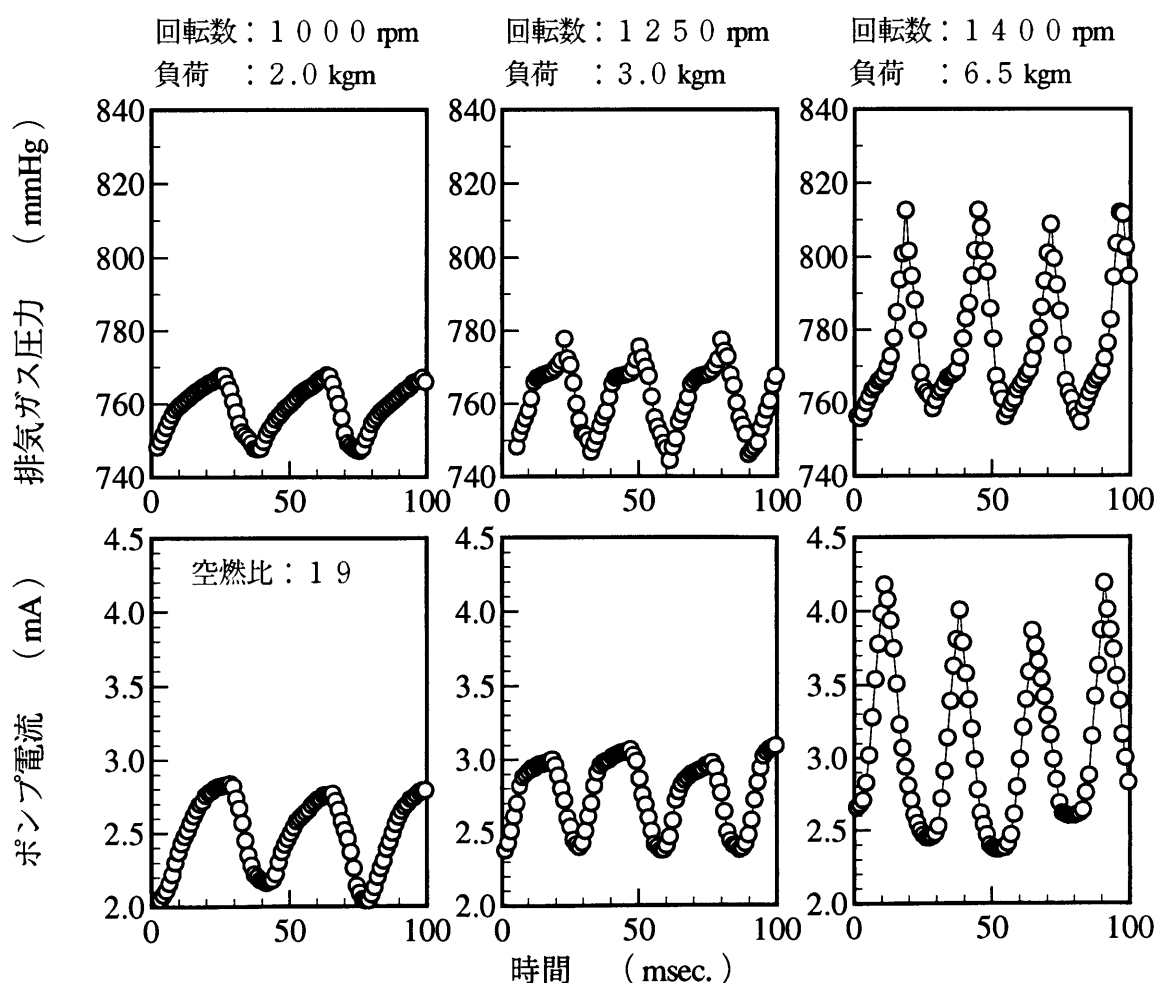


図3.1 排気ガス圧力脈動時の酸素センサポンプ電流波形

表 3.1 排気ガス圧力とポンプ電流の脈動の大きさ

| エンジン回転数 ／負荷 (rpm / kgm) | 1000 /2.0 | 1250 /3.0 | 1400 /6.5 | プロパン バーナ |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------|
| 排気ガス圧力 (mmHg) | | | | |
| 平均値 (変化率) | 758 (1.00) | 762 (1.00) | 776 (1.02) | 760 |
| 脈動振幅 (p - p) (振幅／平均値) | 20 (0.03) | 31 (0.04) | 55 (0.07) | 0 |
| ポンプ電流 (mA) | | | | |
| 平均値 (変化率) | 2.49 (1.02) | 2.76 (1.13) | 3.05 (1.24) | 2.45 |
| 脈動振幅 (p - p) (振幅／平均値) | 0.70 (0.28) | 0.66 (0.24) | 1.60 (0.53) | 0 |

表 3.2 エンジンの運転条件による圧力脈動振幅とポンプ電流平均値の変化

| 上段：圧力脈動 振幅 (mmHg) | | エンジン負荷 (kgm) | | | | |
|--|------|--------------|------|------|------|------|
| 下段：ポンプ電流 平均値 (mA) | | 0.0 | 2.0 | 3.0 | 4.5 | 6.5 |
| エ ン ジ ン 回 転 数 (rpm) | 1000 | 30 | 20 | 20 | ／ | ／ |
| | | 2.49 | 2.49 | 2.49 | ／ | ／ |
| | 1250 | 30 | 26 | 31 | 41 | 58 |
| | | 2.69 | 2.61 | 2.76 | 2.84 | 2.94 |
| | 1400 | 28 | 25 | 30 | 39 | 55 |
| | | 2.71 | 2.61 | 2.81 | 2.89 | 3.05 |

負荷を変えても低い値にとどまり変化がないが、1250 rpm、1400 rpm では負荷が増すとともに増加した。一方、ポンプ電流の平均値は、回転数が同じときには圧力脈動の振幅が増えるにつれて増加し、また、エンジン回転数が増えると圧力脈動の振幅が同じであっても増えている。この現象をまとめると（図3.2）、ポンプ電流の平均値は圧力脈動の振幅とエンジン回転数との積にしたがって増加し、エンジン回転数、負荷の重さにかかわらず、ほぼ図中の曲線にのることが分かる。

3.3 圧力脈動による出力電流平均値変化の要因分析

3.3.1 センサ出力の温度依存性

酸素ポンプ型および複合セル型酸素センサのポンプ電流は、拡散律速部を通る酸素の濃度拡散量の温度依存性と圧力（絶対値）依存性により変化する^{(1),(7)}。そこ

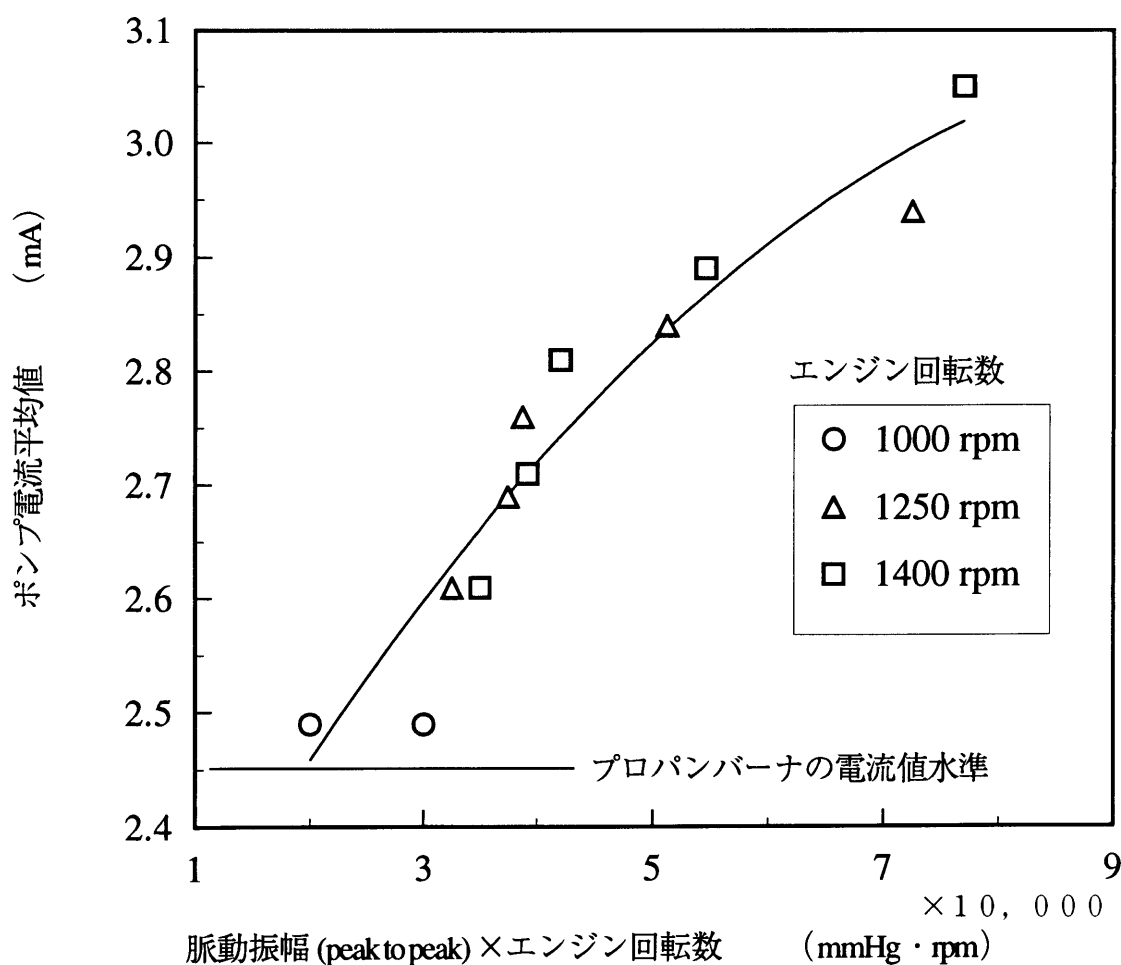


図3.2 ポンプ電流平均値に対する圧力脈動の振幅とエンジン回転数の影響

で、排気ガスの温度および圧力の変化が上記ポンプ電流平均値変化の原因となり得るかを検討した。

まず、排気ガス温度とセンサ素子温度との関係を図3.3に、また、センサの素子温度に対するポンプ電流の変化を図3.4に示す。これらの図より、排気ガス温度が370℃ (1000 rpm) から 520℃ (1400 rpm) まで 150℃ 上がっても、センサ素子の温度変化の幅は30℃にとどまっており、ポンプ電流は約2%しか増えないことが分かる。したがって、排気ガスの温度変化はポンプ電流変動の主原因とは考えられない。

3.3.2 センサ出力の圧力依存性

次に、被測定ガスの圧力（絶対値）に対するポンプ電流の変化を図3.5に示す。表3.1から明らかなように、毎分1400回転／負荷6.5kgm 時の平均圧力は、毎分1000回転／負荷2.0kgm 時に比べて2%しか増えておらず、図3.5より求めた圧力の違いによるポンプ電流の増加率は約0.2%に過ぎない。したがって、ポンプ電流の圧力依存性もポンプ電流変動の主原因とは考えにくい。

3.3.3 内部空間へのガス流動

そこで、排気ガスの圧力脈動によりセンサ内部空間と排気ガスとの間に生ずるガス流動に注目した。燃料希薄領域で酸素センサを動作させたとき、センサ内部空間の酸素濃度は排気ガスよりも低く保たれているので、排気ガス圧力が増加すると圧力差によって排気ガス中から内部空間に酸素濃度の高いガスが流れ込み、内部空間の酸素濃度が増える。逆に、排気ガス圧力が減る時には内部空間から排気ガス中にガスが流れ出るが、流出ガスの酸素濃度は排気ガスよりも低い。そこで圧力脈動の一周期について考えてみると、ガス全体の流入量と流出量は同じでバランスが取れているが、酸素に限ってみると流入量が流出量よりも多いことに気づく。この結果、内部空間の平均酸素濃度は上昇しポンプ電流の平均値を押し上げる可能性がある。また、この仮説によれば図3.2に示したポンプ電流平均値の変化も説明できる。圧力脈動による内部空間への単位時間当たりのガス流入量は、脈動振幅とともに脈動の周波数、すなわち、エンジンの回転数にも依存するはずだからである。そ

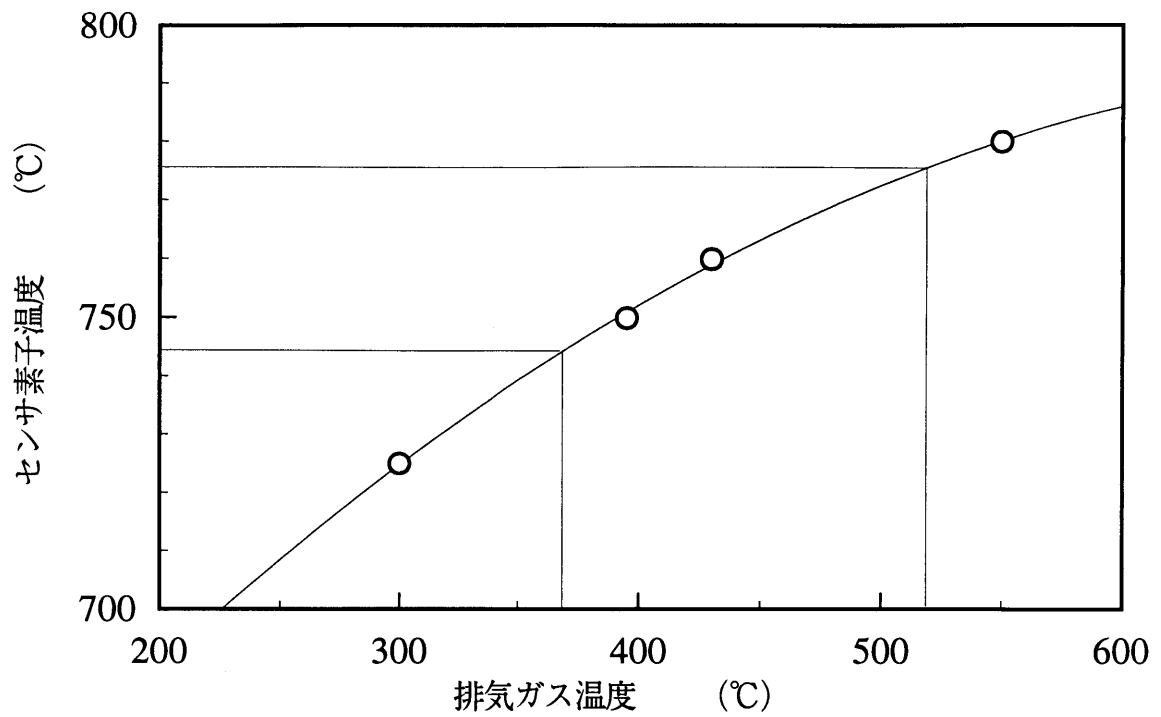


図3.3 排気ガス温度と加熱型センサ素子温度

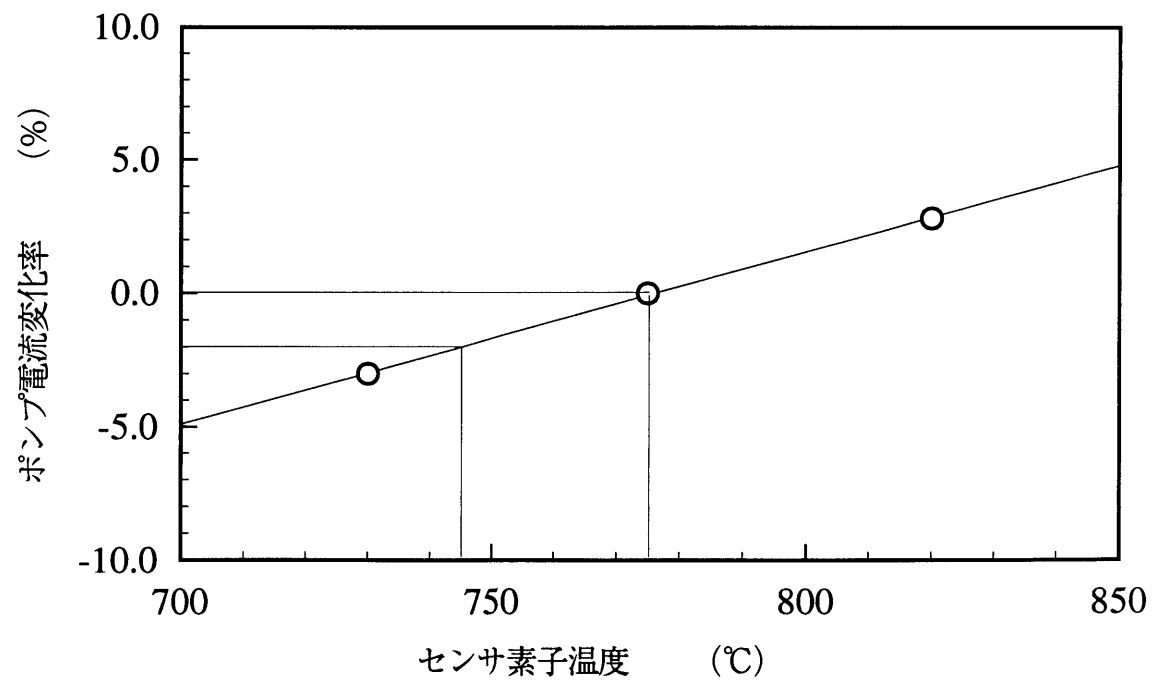


図3.4 センサ素子温度によるポンプ電流変化率

ここで、複合セル型酸素センサの動特性を、ガス流動の効果を含めてモデル化し、圧力脈動のポンプ電流に与える影響を計算することにした。

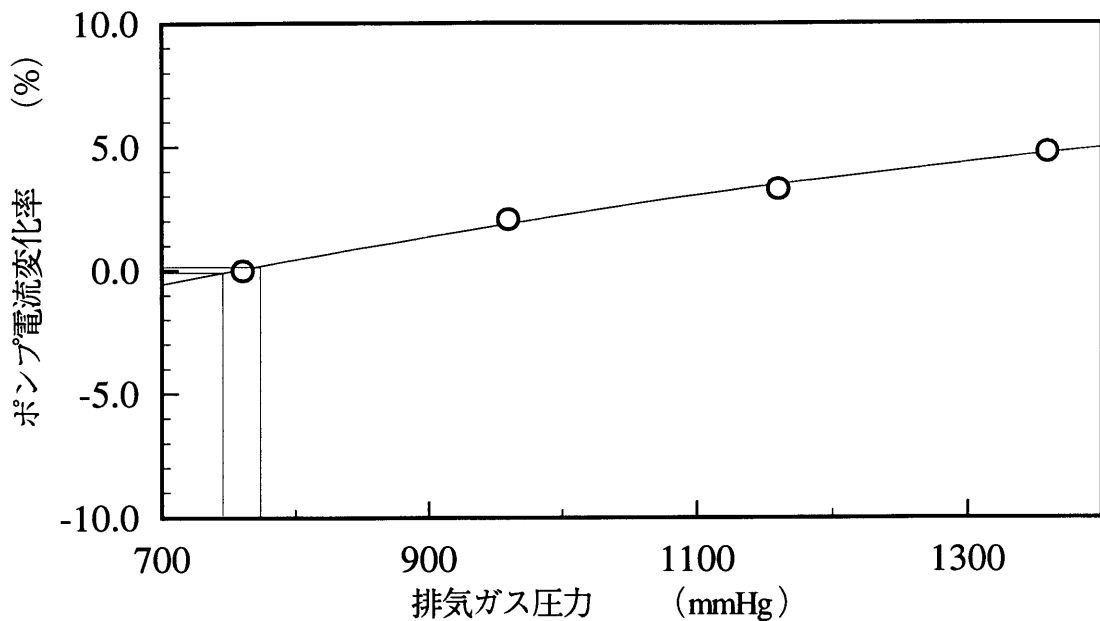


図3.5 排気ガス圧力によるポンプ電流変化率

3.4 複合セル型酸素センサの動特性モデル

3.4.1 測定電極における電極反応と起電力発生機構

酸素センサを希薄燃焼排気ガス中で使ったとき、測定電極の接する内部空間のガスには、窒素の他に、酸素、水素、水蒸気、二酸化炭素、一酸化炭素等が含まれる。この混合ガスは、各ガス成分の濃度拡散や圧力差による流動、酸素ポンプや電極での反応により濃度が増減し、一般的には非平衡状態にある。内部空間の非平衡ガスは、濃度拡散により多孔質セラミック層である電極保護層や、同じく多孔質である電極層自身を通過後、測定電極と固体電解質との界面に到達し、電極材料である白金の触媒作用により(3.1)、(3.2)式のように相互に反応して、



平衡状態に達する。平衡状態における各ガスの分圧は(3.3)、(3.4)式で求められる。

$$K_{H_2O} = \frac{P_{H_2}(P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \quad \dots \dots \dots (3.3)$$

$$K_{CO_2} = \frac{P_{CO}(P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{CO_2}} \quad \dots \dots \dots (3.4)$$

ここで、比例定数 K は温度の関数である。センサセルは、こうして平衡化された測定電極付近の酸素分圧と基準ガス中の酸素分圧との比率から、(3.5) 式に示す Nernst の式に従った起電力を発生する。

$$V_S = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{C_{O_2 ref.}}{C_{O_2 meas.}} \right) \quad \dots \dots \dots (3.5)$$

3.4.2 内側ポンプ電極における電極反応

内側ポンプ電極における反応モデルを考えると、図3.6に示す酸素濃度が低

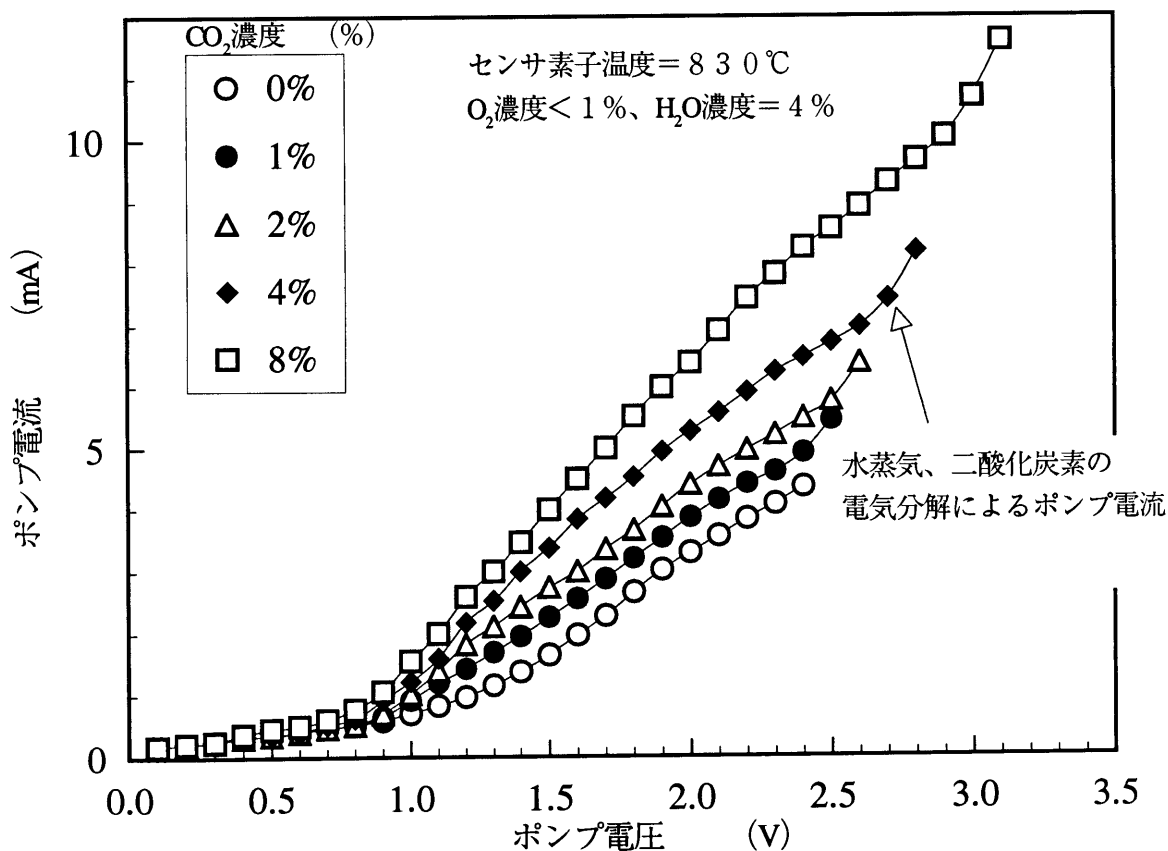


図3.6 低酸素モデルガス中におけるポンプ電圧電流特性

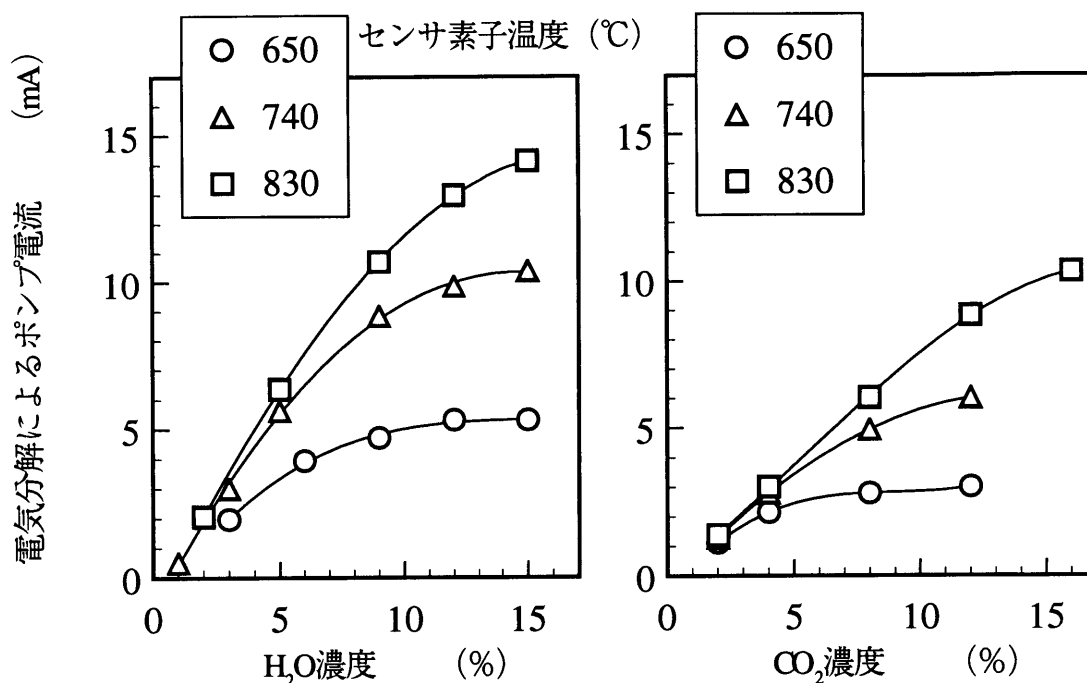


図3.7 低酸素モデルガスでの電気分解によるポンプ電流とH₂O、CO₂ガス濃度

く二酸化炭素濃度が高い雰囲気におけるポンプセルの電圧電流特性が参考になる。酸素濃度が低いため、ポンプ電流はポンプ電圧が低いときにはほとんど流れないが、ポンプ電圧が0.7V以上になると流れ始める。ポンプ電流の増加量と被測定ガス中の二酸化炭素濃度、もしくは、水蒸気濃度との間には明確な関係があるので(図3.7)、ここでは、(3.1)、(3.2)式に示される平衡反応が、水蒸気、および、二酸化炭素の還元方向に進展し、新たな酸素イオン供給源となっているものと考えられる。

希薄燃焼排気ガスの様に、被測定ガス中の酸素、水蒸気、二酸化炭素濃度が共に比較的高い場合の電極反応モデルを以下に示す。ポンプ電流を徐々に増加させると、まず、(3.6)式の酸素還元反応が内側ポンプ電極で始まる。



被測定ガスから内部空間への酸素の濃度拡散はピンホールにより制限されているので、内部空間の酸素濃度は低下し、更に、内部空間から内側ポンプ電極への濃度拡散も多孔質のポンプ電極保護層により制限されているので、電極近傍の酸素濃度は内部空間より更に一段低くなる。電極近傍の酸素濃度が低くなるとともに (3.

1)、(3.2)式に示される平衡反応は、水蒸気、二酸化炭素の還元の方に進む。還元反応が始まる前では、内部空間の水蒸気、二酸化炭素濃度は、被測定ガスと同じであるが、反応が進むとこれらの濃度は低くなる。反応により、内側ポンプ電極では水素と一酸化炭素が発生し、これらのガス成分が内部空間を経て測定電極に、もしくは、被測定ガスへと逆に拡散することになる。

図3.7から明らかなように、酸素センサを実際に使用する温度領域では、二酸化炭素よりも水蒸気の酸素イオン供給能力の方が大きいので、今回の計算では、二酸化炭素を省略し、酸素と水蒸気のみを酸素イオンの供給源として検討を進めることにする。

3.4.3 ガス成分の濃度拡散と流動

内部空間の各ガス成分の濃度変化について述べる。酸素を始めとする各ガス成分(拡散物質)は、それぞれ(3.7)式の拡散方程式に従って濃度変化する、

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla(uC) = \nabla(D\nabla C) - q \quad \dots \dots \dots (3.7)$$

但し、Cは拡散物質の濃度、uはキャリアガスの流速、Dはキャリアガス中における拡散物質の拡散係数、qはポンプ電極における単位時間単位体積当たりの拡散物質汲み出し量である。

ピンホールおよび内部空間は、前述したように半径の異なる同心円柱を連ねた形であり、同心軸に対して対象な二次元モデルで取り扱うことにすると(3.7)式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(u_x \cdot c) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \cdot u_r \cdot c) + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D \cdot r \frac{\partial c}{\partial r} \right) - q \quad \dots \dots \dots (3.8)$$

となる。また、キャリアガスの流動は、運動量保存則、質量保存則により、同じく二次元の式では、(3.9)～(3.12)式で表現される。

$$\frac{\partial u_x}{\partial t} = -u_r \frac{\partial u_x}{\partial r} - u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) \quad \dots \dots \dots (3.9)$$

$$\frac{\partial u_r}{\partial t} = -u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} - u_x \frac{\partial u_r}{\partial x} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r} + \nu \left(\frac{\partial^2 u_r}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r^2} \right) \quad \dots \dots \dots (3.10)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho \cdot r \cdot u_r) - \frac{\partial}{\partial x} (\rho \cdot u_x) \quad \dots \dots \dots (3.11)$$

$$P = MRT\rho \quad \dots \dots \dots (3.12)$$

但し、 ρ はキャリアガスの密度、 P は圧力、 ν はキャリアガスの動粘性係数、 M はキャリアガスの分子量、 R は気体定数、 T は温度である。また、今回の圧力脈動の変動率は、高々7%に過ぎないので、内部エネルギーの変化については考慮せず、全ての点において気体の圧力は密度に比例するものとした。

3.5 複合セル型酸素センサの動特性の計算

3.5.1 計算方法

以上の検討を基に、動特性の計算は差分法陽解法により実施した。計算手順を図3.8に示す。まず、ピンホールを同軸方向に5分割、内部空間を同軸方向に5分割、半径方向に16分割した。内側ポンプ電極および測定電極は、それぞれ、内部空間区と電極保護層を介して接している。(3.9)～(3.12)式から求めた差分方程式に、被測定ガスの密度(脈動圧力)を境界値として与え、流速、密度の順に計算する。次に(3.8)式から求めた差分方程式より、各種ガス濃度を個別に算出する。ピンホールおよび内部空間では、(3.9)、(3.10)式で求めたキャリアガスの流速を使用し、電極層および電極保護層中では、流速零として計算する。また、(3.8)式のポンプ電流による酸素濃度の変化量 q は、ポンプ電極セル内では各時間ステップ毎に一定値を取り、ポンプ電極区以外では零とする。次に、拡散方程式から求めた非平衡ガス濃度より平衡ガス濃度を算出し、センサセルの起電力を求める。

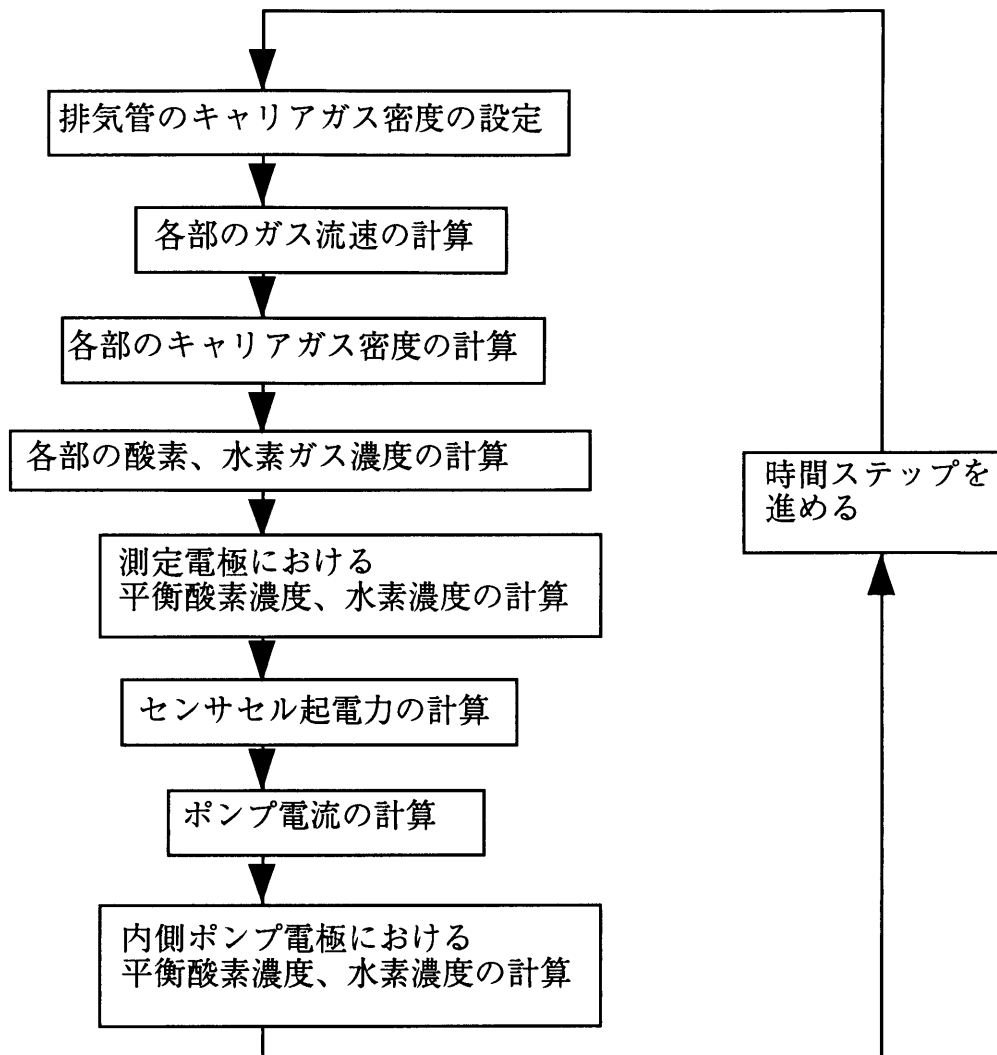


図3.8 計算手順

内側ポンプ電極では、拡散による濃度変化、ポンピングによる酸素濃度の減少を計算後、非平衡ガスの平衡化により電極近傍の各種ガス濃度を決定する。

3.5.2 計算結果

まず、圧力脈動のない定常状態の計算を行なった。被測定ガス中の酸素濃度 7 %、水蒸気濃度 15 %、水素濃度 10 %としたとき、定常ポンプ電流は、2.6 mA、内部空間中の酸素濃度 0.05 %、同水素濃度 0.02 %であった。酸素濃度は被測定ガス中よりも2桁低く、水素濃度は5桁大きい。次に、図3.1に示したエンジン回転数毎分1400回転／負荷6.5 kgmの圧力脈動を用いた計算結果を図3.9に示す。被測定ガス中の各種ガス濃度は、上記定常状態と同じ値を用いた。圧

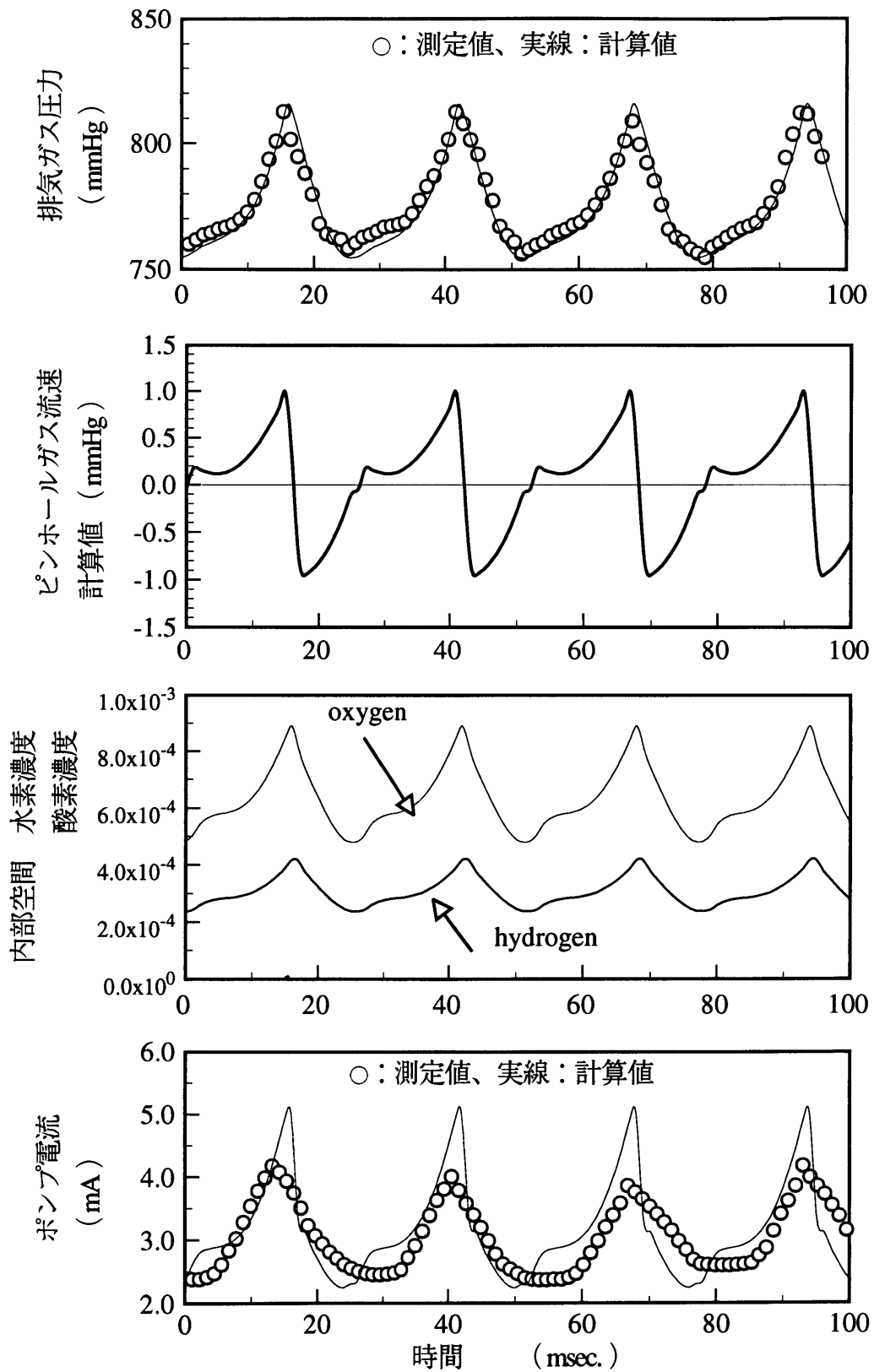


図3.9 圧力脈動による内部空間ガス濃度とポンプ電流変化の計算結果

力脈動に応じて、ピンホールでは最大流速 1.0 (m/sec.) のガス流動を生ずる。ガス流速は、排気ガスの圧力と内部空間の圧力の差に応じて増大するので、排気ガス圧力が急激に増加する圧力ピークの直前で流入速度が最大となり、排気ガス圧力が急激に減少する圧力ピークの直後で流出速度が最大となる。このガス流動により、内部空間の酸素濃度、および、水素濃度が変動している。ポンプ電流は、振幅 2.8 mA (peak to peak) で振動し、その平均値は、定常時に比べて 22 % 増加している。

次に、計算により求めた内部空間の容積と、脈動によるポンプ電流平均値の変化の関係を図 3.10 に示す。いずれも毎分 1400 回転／負荷 6.5 kgm の圧力波形を用いて計算した結果である。内部空間の容積の増加とともにポンプ電流平均値の変化量が増えているが、容積 0.5 mm³ 以下では圧力脈動の影響はほとんど無視できる。従って、ポンプ電流の平均値が圧力脈動によって変化しないセンサ構造とは、内部空間の容積を減少させたものであると言える。

3.6 圧力脈動の影響が小さい複合セル型酸素センサの構造

内部空間の容積を従来の複合セル型の 2.6 mm³ から 0.15 mm³ まで減らしたセンサ素子を試作した。この容積は、図 3.10 ではポンプ電流の平均値が圧力脈動

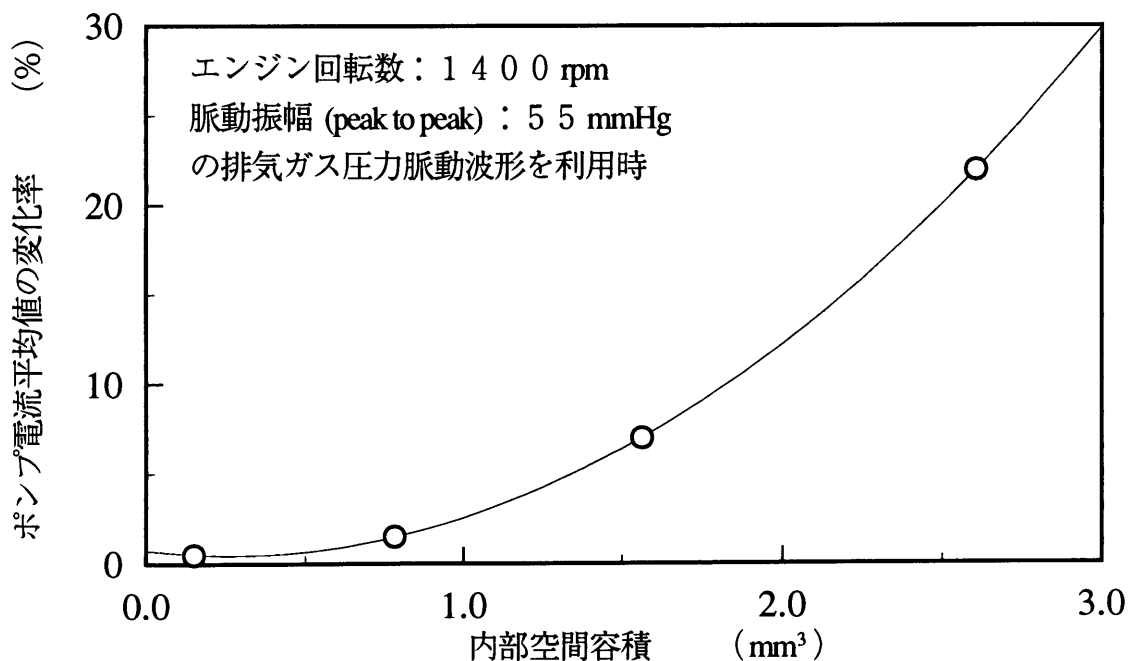


図 3.10 内部空間容積とポンプ電流平均値の変化率

表3.3 平均ポンプ電流の増加率

圧力脈動のないプロパンバーナーの電流に対する
エンジン（1400rpm／6.5kgm）の平均ポンプ電流の増加率

| | 内部空間容積 [mm ³] | |
|-----|---------------------------|------|
| | 2.6 | 0.15 |
| 計算値 | 22% | 1% |
| 実測値 | 25% | 5% |

の影響を受けない領域に属する。この内部空間の容積の小さいセンサと従来の複合セル型センサを用い、図3.1と同一の測定条件で圧力脈動の影響を測定した。その結果を計算結果とともに表3.3に示す。

内部空間の容積が2.6 mm³の従来のセンサにおいては、圧力脈動によるポンプ電流平均値の変化率は、実測値と計算値がよく合っており、今回用いた計算モデルが妥当であると言える。

内部空間の容積が0.15 mm³のセンサにおいても、圧力脈動によるポンプ電流の平均値の増加が、実測値で従来のセンサの1／5に圧縮されたように、今回の計算モデルによる予想は定性的には正しいものであった。しかし、小容量のセンサにおいては計算値より大きいポンプ電流平均値の変化が測定されており、その値は前述のポンプ電流の温度依存性等を考慮に入れても説明できない。これは、ポンプ電極内において、電流密度が一定とする本論文の仮定が、内部空間容量の小さいセンサにおいては成立しないためであると考えている。小容量の内部空間は、円形断面の半径に対し厚さが極端に薄く、円形断面の半径方向に生ずるガス濃度差が大きくなるため、半径方向でポンプ電流密度が変化するものと思われる。

3.7 まとめ

複合セル型ジルコニア酸素センサは、燃料過剰領域から燃料希薄領域までの広範囲の空燃比測定に利用できるが、自動車排気ガスの空燃比測定のように圧力が変動する使用条件下では出力電流が脈動し、同時に出力電流の平均値が変化するという

問題があった。出力電流平均値の変化は圧力脈動の振幅とエンジン回転数の積にほぼ比例し、センサの出力電流の温度依存性および圧力依存性では説明できない。

そこで、センサの内部空間に流入流出するガスの流動を考慮し、実測した排気ガスの圧力波形データを使って、センサ内部の各部分のガス圧力、ガス流速、および、各ガス成分の濃度と、酸素センサ出力電流の変化を数値計算した。排気ガス圧力の脈動振幅が大きくなると、酸素センサ出力電流の平均値が増加し、センサの持つ内部空間の容積が大きいほど出力電流の増加率も大きくなるとの計算結果を得た。内部空間の容積が 0.5 mm^3 以下では、センサ出力電流に対する圧力脈動の影響は無視できるとの計算結果をもとに、内部空間の容積が 0.15 mm^3 と従来の6%であるセンサを試作したところ、圧力脈動による出力電流平均値の変化は従来のセンサに比べて1/5まで減少した。

参考文献

- (1) S. Soejima and S. Mase: "Multi-Layered Zirconia Oxygen Sensor for Lean Burn Engine Application", SAE paper 850378 (1985).
- (2) 西澤、間瀬: "ジルコニア酸素センサ出力特性の数値解析 -圧力脈動の影響-", 電気学会全国大会, 705 (1993).
- (3) 西澤、間瀬: "ジルコニア酸素センサ出力に対する被測定ガス圧力脈動の影響", 電気学会論文誌C, **114**, 1, 63 (1994).
- (4) 八田、浅沼、松木: "内燃機関計測ハンドブック", 207 朝倉書店 (1979).
- (5) R.S. Sprindt: SAE paper 650507 (1965).
- (6) C.T. Young: "Experimental Analysis of ZrO_2 Oxygen Sensor Transient Switching Behavior", SAE paper 810380 (1981).
- (7) H. Dietz: "Gas-Diffusion-Controlled Solid-Electrolyte Oxygen Sensors", Solid State Ionics, **6**, 175 (1982).

第4章 空气中動作時における複合セル型 酸素センサ固体電解質の劣化防止

4.1 まえがき

第3章における研究により、複合セル型酸素センサを自動車排気ガスの空燃比測定に応用する際に最も懸念された、排気管内ガスの圧力脈動の影響が低減された。この用途で次に問題となるのは、センサの特性ばらつきである。センサ出力電流の大きさ（絶対値）は、酸素の濃度拡散を律速するガス拡散ギャップの寸法に左右されるが、セラミックセンサにおいては、研削等焼成後の加工を行うことなく寸法のばらつきを大幅に低減することは困難である。特に、ガス拡散ギャップはセンサ内部にあるため、そのような加工を行うことができない。そこで、センサの寸法ばらつきが発生することを前提に、センサ出力電流の大きさを基準ガスで校正する方法を検討した。

しかし、個々のセンサの特性ばらつきを校正するため、基準ガスとして酸素濃度21%の空气中でセンサを動作させたところ、ポンプセルの固体電解質が劣化するという現象が発生した。空気は、酸素濃度一定の基準ガスとして唯一容易に入手可能なガスであり、空気では校正できないことはセンサの適用範囲を狭めることになり問題である。

本章では、この空气中動作におけるジルコニア酸素センサ固体電解質の劣化問題について、原因の解析を行なうと同時に、一つの有効な解決策を提案する。まず、各ガス成分の濃度拡散と電極における平衡反応を用いて、ガス拡散ギャップ内のガス濃度分布と電極内の平衡酸素分圧を数値計算した結果として、内側ポンプ電極の最縁部で平衡酸素分圧が局所的に低下し、固体電解質が還元される可能性があることを示す。次に、空气中動作時のポンプセルの分極特性から、ポンプ電圧中の濃度分極を定義し、その値の大きさにより固体電解質の劣化と非劣化とを分離できることを示す。そして、固体電解質の劣化防止策として、測定電極からの補助ポンプが効果的であること、また、補助ポンプの手段としては、ポンプセル／センサセル間の絶縁層に切り欠きを設け、ポンプ電流の一部を測定電極にリークする方法が適することを示す。最後に、補助ポンプを取り入れた改良センサの空气中連続動作にお

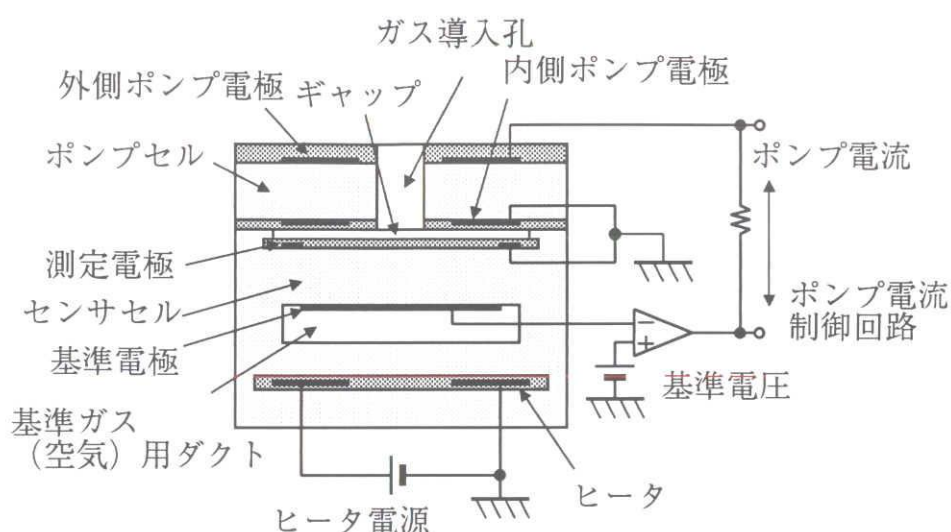


図4.1 複合セル型酸素センサ主要部の横断面図

ける耐久性について述べる。

4.2 空気中動作時における複合セル型酸素センサの劣化

複合セル型ジルコニア酸素センサ主要部の横断面図を図4.1に示す^{(1),(2),(3)}。このセンサは、自動車エンジン排気ガスのように圧力が変動する測定条件での出力電流シフトを低減するため、ガス拡散ギャップの厚さを $10 \sim 20 \mu\text{m}$ まで薄くし、容積を減らしたものである。各種ガス成分は、ガス導入孔に接するガス拡散ギャップ（以降、単にギャップと称する）の入口付近から外縁へ向かって濃度拡散し、その傾きが最も大きくなるのは、拡散断面積の小さくなるギャップの入口付近である。

このジルコニア酸素センサを空気中で動作させた。すなわち、センサセルの発生する起電力（センサ電圧）が、基準電圧（ 0.4 V ）と等しくなるよう、ポンプ電流制御回路でポンプ電流をフィードバック制御した。制御されたポンプ電流の値は、空気中の酸素濃度とギャップの形状によって定まる所定値に落ち着いたが、一部センサでは、ポンプ電流が時間の経過とともに増加した。ポンプ電流が変化したセンサ素子をガス導入孔を中心にして切断し、断面を観察したところ、ポンプセルを構成する固体電解質が劣化（黒変）しており、黒変領域は、内側ポンプ電極外縁部を起点として、外側ポンプ電極の方向に伸びていた。酸素センサを、空気以外のガス、例えば、プロパン燃焼ガス中で動作させた場合には、燃料過剰域でも燃料希薄

域でもこのような固体電解質の黒変は確認されておらず、空気中動作に特徴的な現象であると言える^{(1),(3)}。

そこで、ポンプセル固体電解質の劣化原因を解明するために、ギャップ内のガス濃度分布および電極内平衡酸素分圧の分布を差分法陽解法により計算した⁽⁴⁾。

4.3 ギャップ内のガス成分濃度と電極内平衡酸素分圧の計算

4.3.1 計算方法

酸素センサを空気中で動作させたとき、ギャップ内のガスには、窒素、アルゴン等の不活性ガスの他に、21%の酸素、数%の水蒸気、0.03%の二酸化炭素、および、微量の水素、一酸化炭素等が含まれる。この混合ガスは、各ガス成分毎にギャップ内および多孔質層内を濃度拡散し電極に達する。電極近傍では、下記(4.1)、(4.2)式の平衡反応式に従って相互に反応し平衡状態に達するものと考えられ、



平衡状態における各ガスの分圧は、(4.3)、(4.4)式で表わされる。

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2} (P_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \dots\dots\dots (4.3)$$

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}} (P_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{CO}_2}} \quad \dots\dots\dots (4.4)$$

ここで、比例定数 $K_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 K_{CO_2} は温度の関数である。センサセルは、こうして求められた測定電極付近の平衡酸素分圧と、基準電極の接する基準ガス(空気)中の酸素分圧との比率から、Nernstの式(4.5)に従った起電力 V_S を発生する。

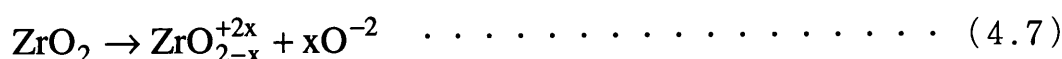
$$V_S = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{C_{\text{O}_2 \text{ref.}}}{C_{\text{O}_2 \text{meas.}}} \right) \quad \dots\dots\dots (4.5)$$

発生したセンサ起電力は基準電圧と比較され(図4.1)、ポンプセルに流れる

ポンプ電流の値と流れる方向が制御される。被測定ガスが空気のように多量の酸素ガスを含む場合、ポンプ電流は内側ポンプ電極から外側ポンプ電極に向かって酸素イオンを運び、内側ポンプ電極においては(4.6)式に従って電極近傍の酸素ガスがイオン化され、



酸素濃度が低下する。電極近傍の酸素濃度が低下すると、上記(4.1)、(4.2)式に示される平衡反応が、水蒸気および二酸化炭素の還元方向に進展して酸素イオン供給源となり、ポンプ電流の一部をなす。水蒸気や二酸化炭素のような含酸素ガスの濃度が低下して平衡酸素分圧が低くなると、ガス中から酸素イオンを供給できなくなるので(4.7)式のようにジルコニアが還元されて酸素イオンを供給し始める。



すなわち、固体電解質の劣化が始まるものと考えられる。この状態では、酸素イオンの移動によりポンプ電流は流れるものの電極近傍の酸素分圧は減少しなくなる。

次に、ギャップ内の各ガス成分の濃度変化について述べる。酸素を始めとする各ガス成分(拡散物質)は、それぞれ(4.8)式の拡散方程式に従って濃度変化する。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(D\nabla C) - q \quad \dots\dots\dots (4.8)$$

但し、Cは拡散物質の濃度、Dはキャリアガス中における拡散物質の拡散係数、qはポンプ電極における単位時間単位体積当たりの拡散物質汲み出し量である。電極および電極保護層は厚さ約10μmの多孔質のセラミック層であり、その拡散係数はギャップ中の1/200である。

ギャップ、ガス導入孔、および、電極は、半径の異なる同心円もしくは同心円柱であり、ガス成分濃度等は軸対称であると考えられるので、同心軸に対して対称な二次元モデル(図4.2)で取り扱うことにすると、(4.8)式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D \cdot r \frac{\partial c}{\partial r} \right) - q \quad \dots\dots\dots (4.9)$$

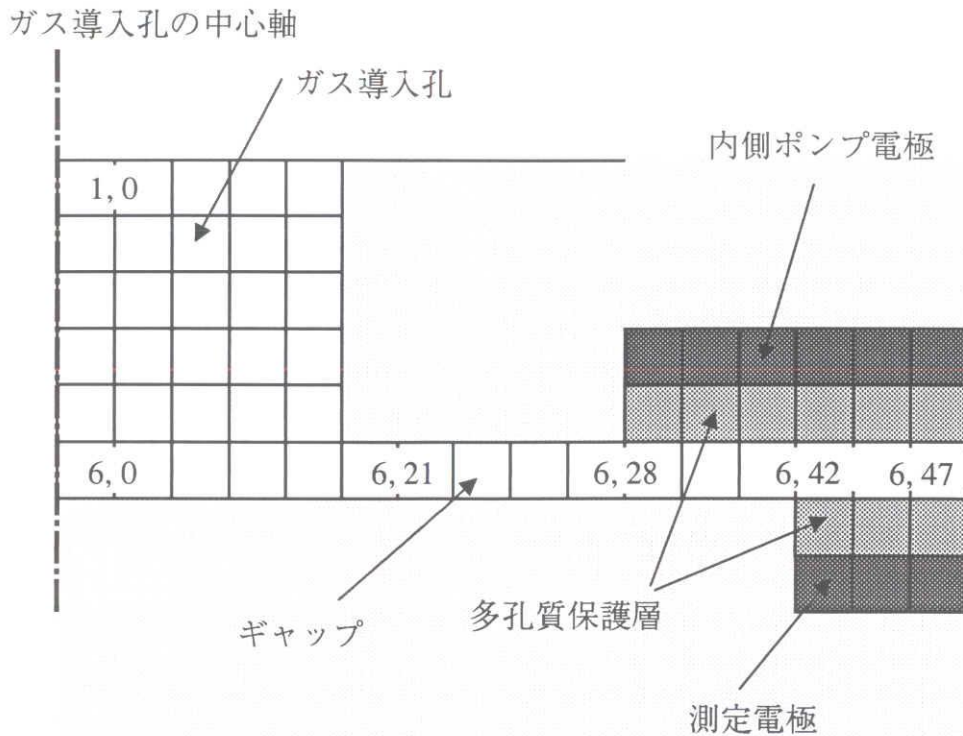


図4.2 数値計算の二次元モデル

となる。但し、 x は同心軸に平行な距離、 y は同心軸からの距離である。この式を、差分法陽解法により展開し、酸素、水素、水蒸気の各ガス成分濃度分布を計算した。計算に用いたパラメータの一覧を表4.1に示す。

前述したように、空气中の二酸化炭素濃度は水蒸気濃度に比べて約2桁低いので、今回の計算では二酸化炭素を省略し、酸素と水蒸気のみを酸素イオンの供給源として計算を進めることにした。

ポンプ電流値は、実際のセンサと同様、センサ電圧（酸素濃淡起電力）が基準電圧と等しくなるようフィードバック制御（PI制御）した。すなわち、センサ電圧が基準電圧よりも低ければポンプ電流を増加、高ければ減少させて、ポンプ電流値が収束するまで計算を続けた。全体の計算の手順を図4.3に示す。

（4.7）式の反応により、内側ポンプ電極近傍の固体電解質が還元されると、その部分では（4.6）式の反応による酸素分子のイオン化も行われないと考えられるが、本計算では固体電解質の劣化による反応の変化については考慮していない。

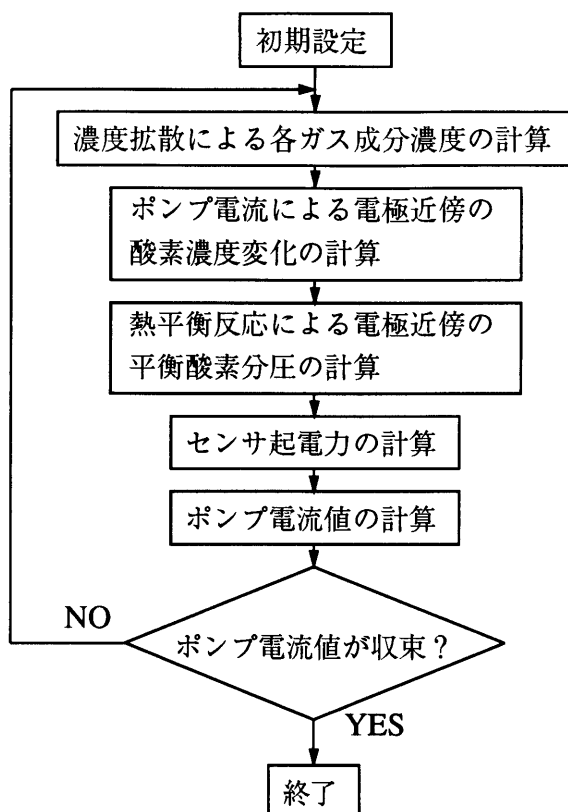


図4.3 数値計算の手順

表4.1 数値計算に使用したパラメータ

| | |
|-------------------------------------|--------------------------|
| ガス導入孔区画の行数 | 5 |
| ガス導入孔区画の列数 | 2 1 |
| ガス導入孔区画の高さ | 1 0 0 μm |
| ガス導入孔区画の幅 | 3 0 μm |
| ギャップ、多孔質層区画の行数 | 1 |
| ギャップ、多孔質層区画の列数 | 4 8 |
| ギャップ、多孔質層区画の高さ | 1 0 μm |
| ギャップ、多孔質層区画の幅 | 3 0 μm |
| 素子温度 | 8 0 0 $^{\circ}\text{C}$ |
| 酸素の拡散係数 (cm^2/s) | 1.9 5 |
| 水素の拡散係数 (cm^2/s) | 6.7 0 |
| 水蒸気の拡散係数 (cm^2/s) | 2.4 0 |
| 平衡係数 $K_{\text{H}_2\text{O}}$ | 8.73×10^{-11} |

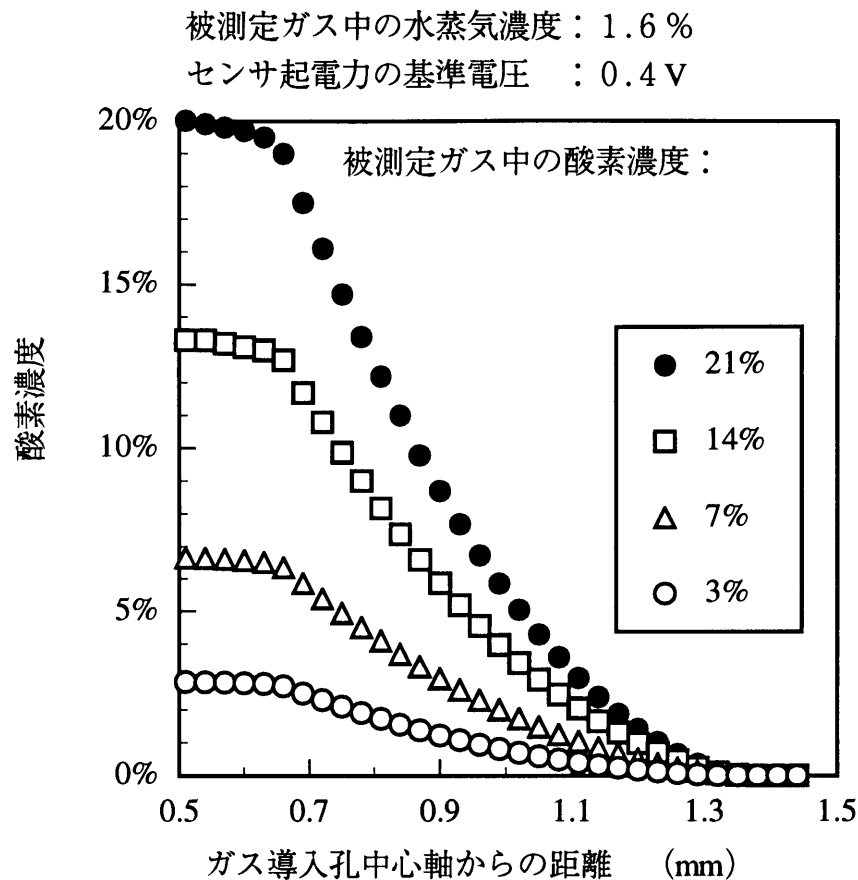


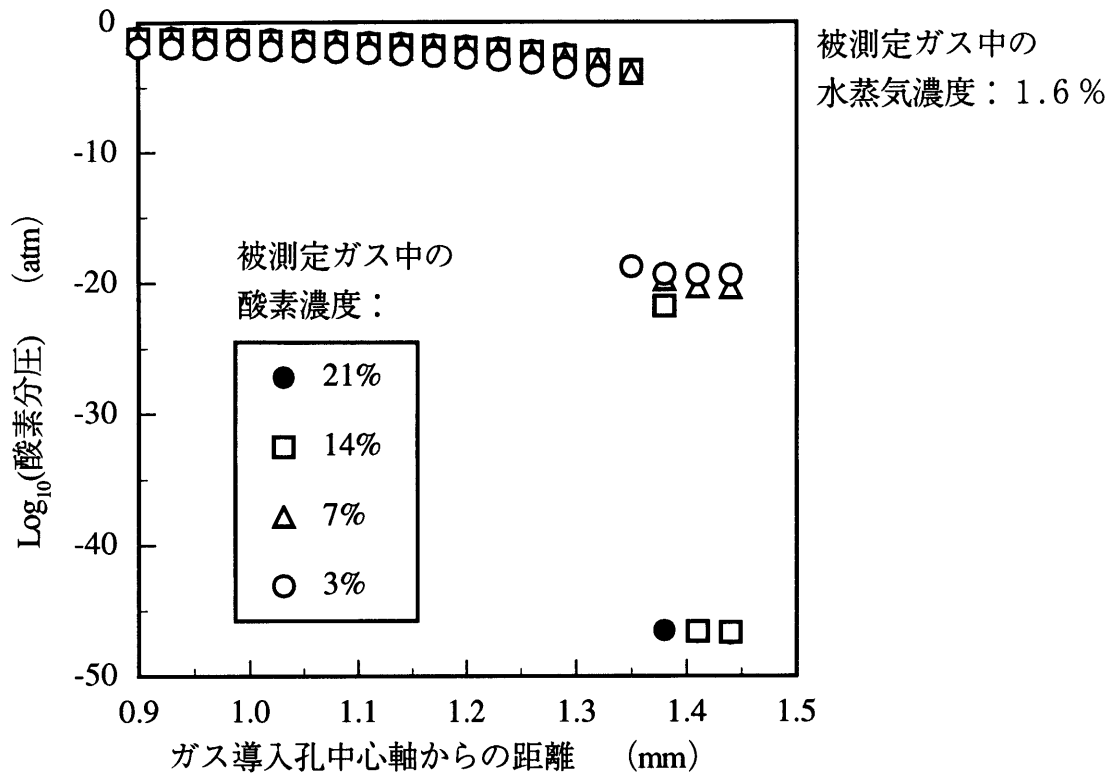
図4.4 被測定ガス酸素濃度変化時のギャップ中の酸素濃度の計算結果

4.3.2 被測定ガス中の酸素濃度の影響

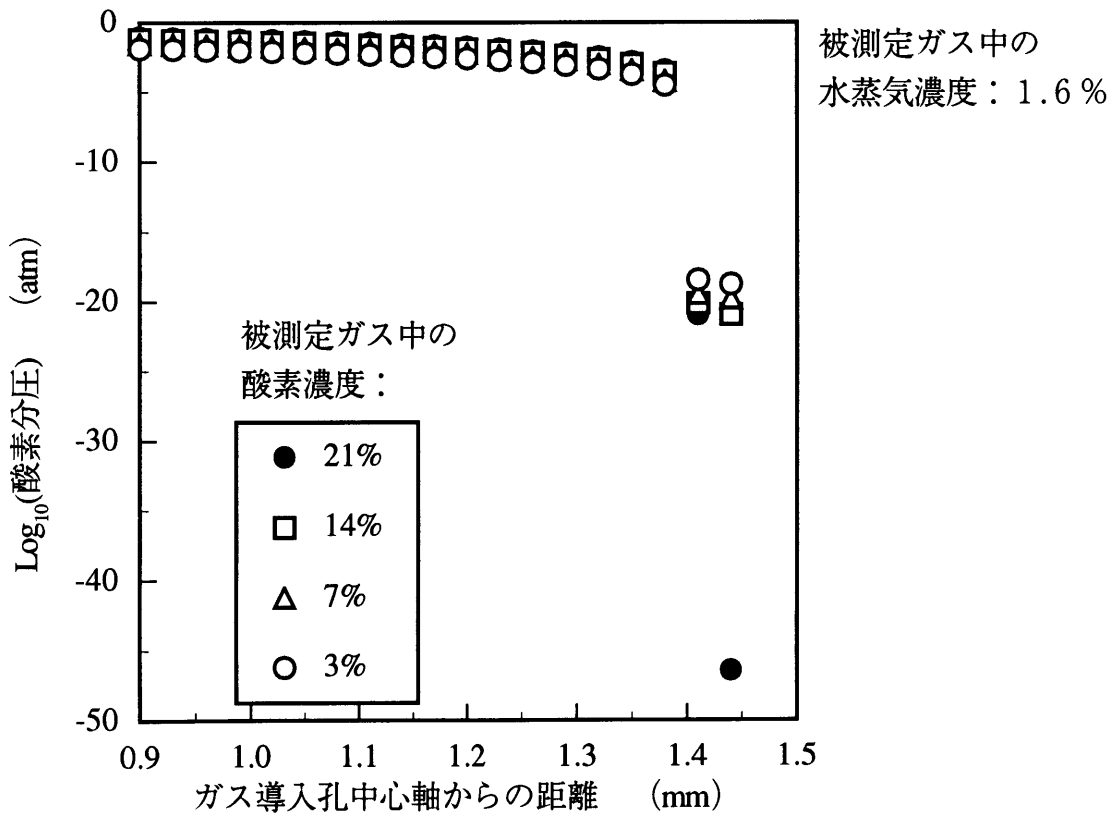
被測定ガス中の酸素濃度を3%～21%（空气中）まで変化させたときの、ギャップ中の酸素濃度の計算結果を図4.4に示す。被測定ガス中の水蒸気濃度は1.6%（温度25℃、相対湿度50%）、センサ起電力の基準電圧は0.4Vである。内側ポンプ電極は、ギャップ中心からの距離にして0.9～1.45mmに位置するが、内側ポンプ電極に面するギャップ部でも中心軸側と外縁側では酸素濃度に大きな差が生じている。一方、1.3～1.45mmに位置する測定電極に面するギャップ部では、酸素濃度の差は比較的小さい。

次に、同じ条件で計算した内側ポンプ電極近傍の平衡酸素分圧の計算結果を図4.5（a）に示す。酸素濃度7%以下ではポンプ電極最奥部の平衡酸素分圧は約 10^{-20} であるが、酸素濃度14%以上では 10^{-46} まで低下しており、ジルコニアの還元が生じうることを示している。

センサセル起電力の基準電圧を、0.2Vまで低下させたときの内側ポンプ電極近



(a) センサ起電力の基準電圧： 0.4 V



(b) センサ起電力の基準電圧： 0.2 V

図4.5 被測定ガス酸素濃度変化時の内側ポンプ電極近傍の平衡酸素分圧の計算結果

傍の平衡酸素分圧の計算結果を図4.5 (b) に示す。酸素濃度14%時には、酸素分圧が 10^{-20} にとどまっているためジルコニアは還元されない。しかし、酸素濃度21%では、低酸素分圧の領域は狭くなっているものの電極最奥部の平衡酸素分圧が 10^{-46} まで低下しており、基準電圧を低下させるだけではジルコニアの還元を避けられないことを示している。基準電圧を0.2Vより下げると、ポンプ電流の変化に対するセンサ電圧の変化率が小さくなり、センサ出力が温度等の影響を受けやすくなるので実用的でないからである。

4.3.3 被測定ガス中の湿度の影響

センサ起電力の基準電圧が0.4V (図4.4) のときの、ギャップ中の水蒸気濃度の計算結果を図4.6 に示す。被測定ガス中の水蒸気濃度が一定であるにもかかわらず、被測定ガス中の酸素濃度、すなわち、ポンプ電流量の増加と共に、ギャップ最奥部の水蒸気濃度が減少していることが分かる。水蒸気濃度の変化が生じているのは、ギャップ中心軸からの距離にして1.1～1.4mmの位置であり、内側ポンプ電極のおよそ中間位置に相当する。酸素濃度差の発生する位置0.7～1.3mm (図4.4) に比べて、よりギャップの奥部である。図4.5 (a) において、平衡酸素分圧の低下が著しい酸素濃度14%と21%の時には、ギャップ最奥部の水蒸気濃度が0.2%以下と、極端に低くなっており注目に値する。

被測定ガス中の酸素濃度を21%と一定に保ち、被測定ガス中の水蒸気濃度のみを変化させたときの、内側ポンプ電極近傍の平衡酸素分圧の計算結果を図4.7 に示す。また、ギャップ中の水蒸気濃度の計算結果を図4.8 に示す。被測定ガス中の水蒸気濃度が2.5%以下の条件では、電極最奥部の平衡酸素分圧が 10^{-46} まで低下しており、平衡酸素分圧の低下がギャップ奥部の水蒸気濃度の低下と明確に関係付けられることが分かる。

これらの計算結果から、乾燥空気中では、ギャップ中の水蒸気濃度の低下により電極近傍の平衡酸素分圧が低下しやすく、ポンプセルの固体電解質の劣化が湿潤空気中より生じやすいことを示唆している。

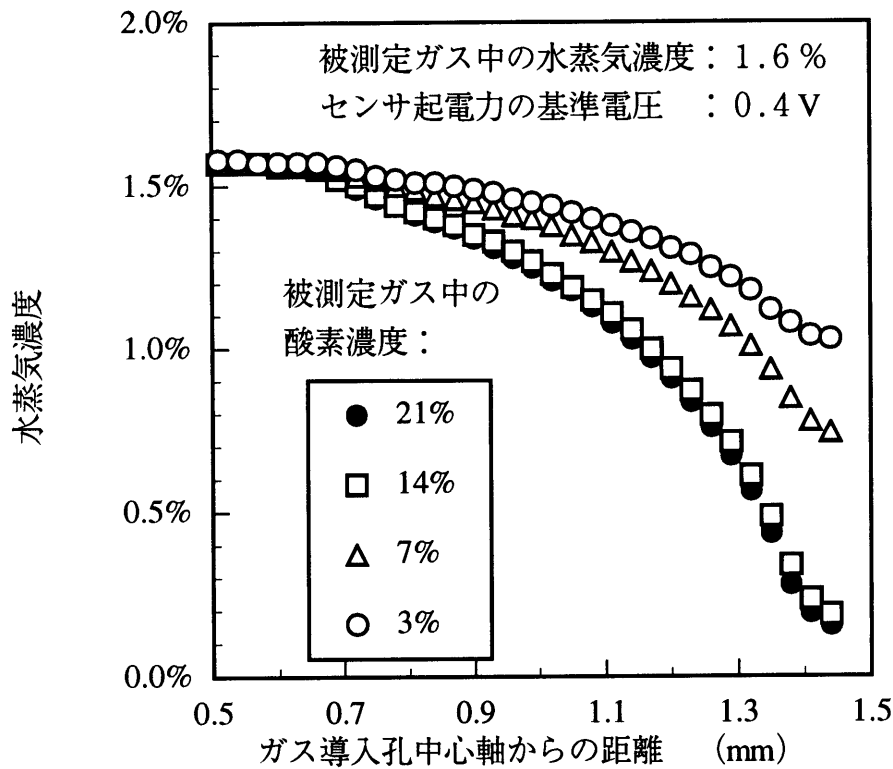


図4.6 被測定ガス酸素濃度変化時のギャップ中の水蒸気濃度の計算結果

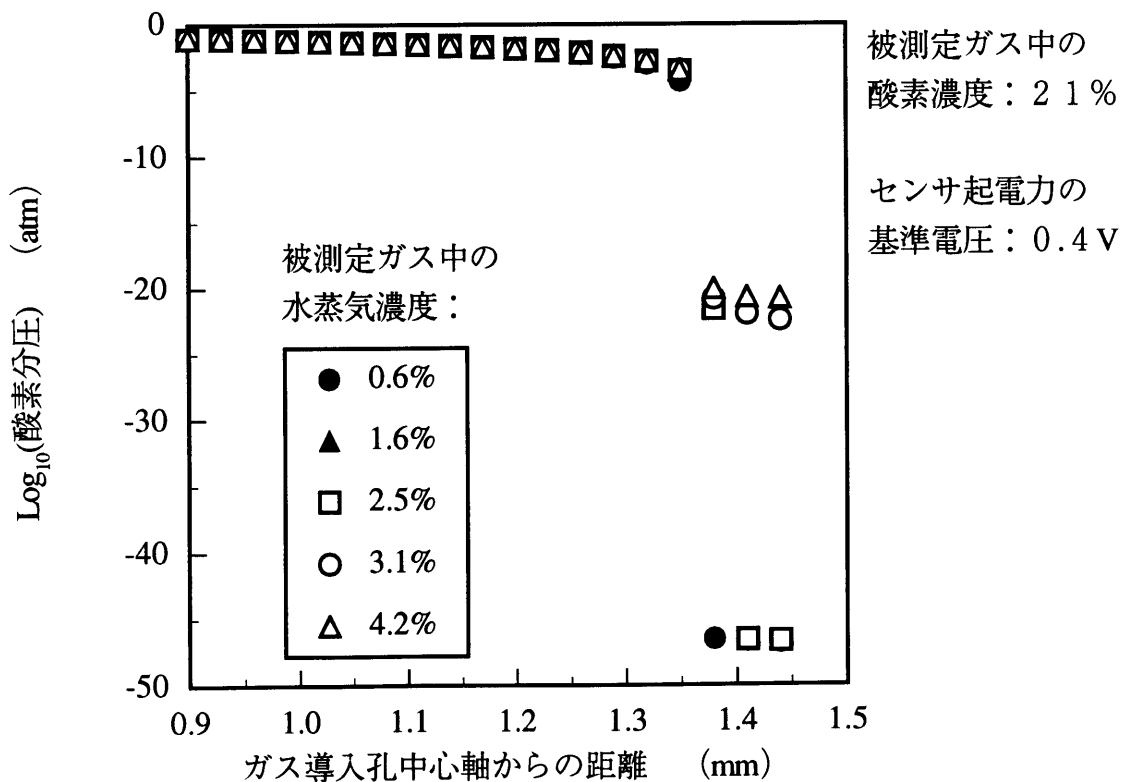


図4.7 被測定ガス水蒸気濃度変化時の内側ポンプ電極近傍の平衡酸素分圧の計算結果

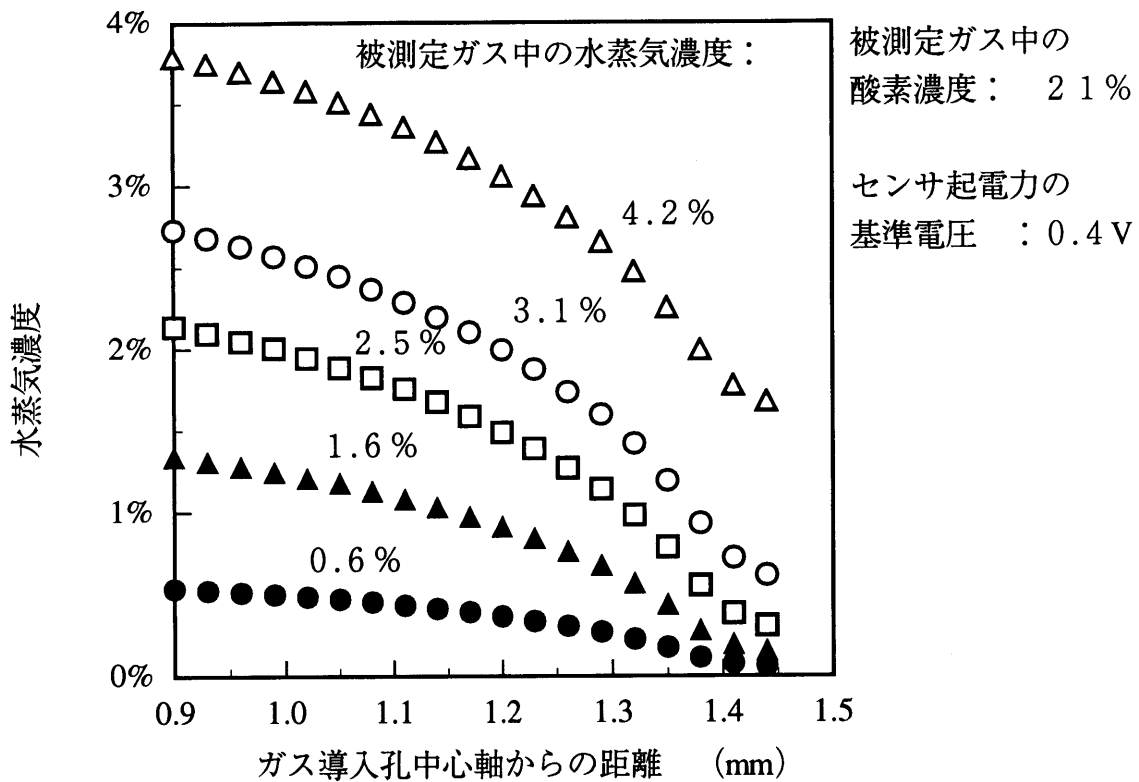


図4.8 被測定ガス水蒸気濃度変化時のギャップ中の水蒸気濃度の計算結果

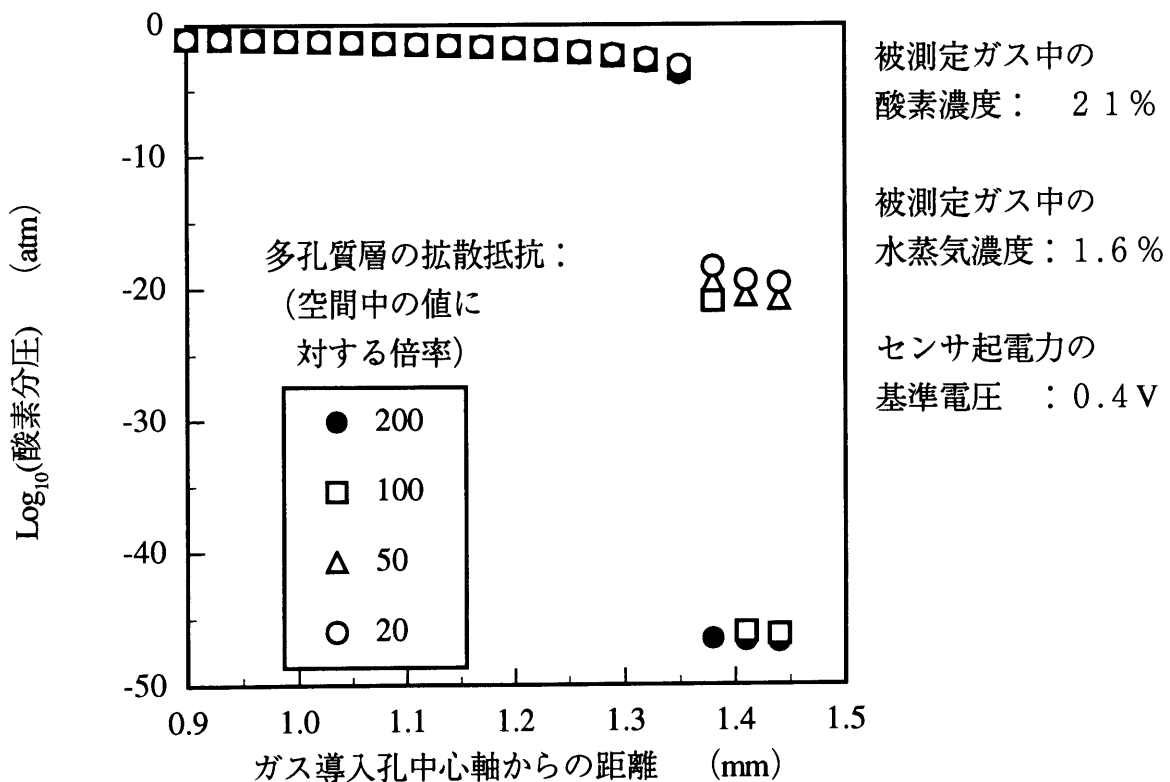


図4.9 多孔質層の拡散抵抗変化時の内側ポンプ電極近傍の平衡酸素分圧の計算結果

4.3.4 電極保護層の多孔度の影響

次に、電極を保護する多孔質セラミック層の開気孔率を増して、拡散抵抗をギャップ中の200倍（標準値）から順次減少させたときの、内側ポンプ電極近傍の平衡酸素分圧の計算結果を図4.9に示す。多孔質層の拡散抵抗が減少するほど、平衡酸素分圧の低下する位置がギャップの奥に移動しているものの、低下を完全に防ぐためには拡散抵抗をギャップ中の50倍（拡散抵抗標準値の $1/4$ ）以下にまで減少させる必要があり、実用上は対応が難しい。

4.4 空気中の分極特性と劣化の関係

4.4.1 空気中の分極特性

電極近傍の平衡酸素分圧分布のシミュレーション結果は、固体電解質の劣化が局所的な酸素分圧の低下により生じていることを示した。そこで、ポンプセルの分極特性を測定し、カソードでの酸素分圧の変化を調べた。測定に使用したのは、図4.1に示した酸素センサのポンプセルであり、ギャップによって生ずるであろう電極内の酸素濃度の分布を少なくするため、外側ポンプ電極から内側ポンプ電極に向かって酸素を汲み出す方向にポンピングした。被測定ガスには、窒素ガスベースの酸素ガスと二酸化炭素ガスを用いたが、外側ポンプ電極保護層によるガス拡散の絞り込み効果は比較的小さいので、それぞれのガス成分濃度も低くしてある。

測定結果を図4.10に示す。酸素含有ガス中における分極特性は、単純な飽和特性を示し、飽和電流（限界電流と称する）の値は被測定ガス中の酸素濃度に比例している。カソードである外側ポンプ電極の保護層を通過する酸素ガスの拡散量が限界電流値を規定している。

二酸化炭素を含むガスでは、低レベルの限界電流特性を示した後、ポンプ電圧1.0V以上で再びポンプ電流が増加して第二の限界電流特性を示している。第二の限界電流の値は、ガス中の二酸化炭素濃度により変化している。水蒸気を含むガスにおいても、同様に二段階の限界電流特性が発生することが報告されている^{(5)~(7)}。また、第二の限界電流を越えたポンプ電流領域でポンピングを行った試料では、ポンプ電流切断後もポンプ電圧がすぐに零に戻らず、試料を切断して断面を観察する

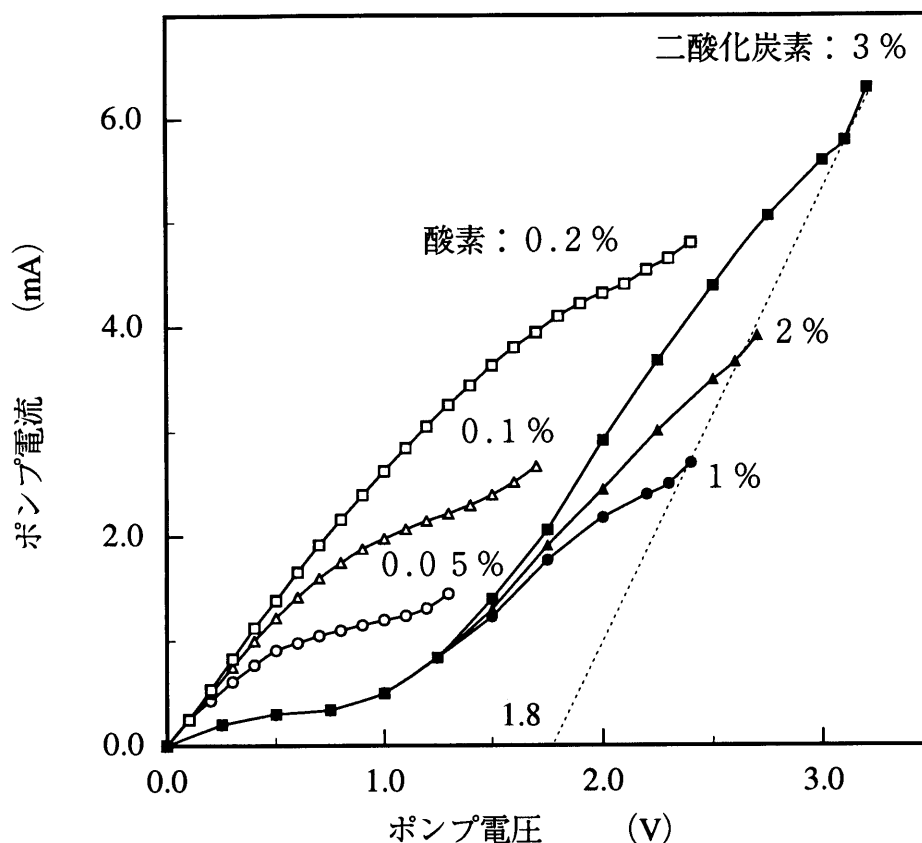


図4.10 ポンプセルの分極特性

と固体電解質が黒変していた。分極特性の第一の限界電流領域では、ガス中に含まれる残留酸素が電極保護層を濃度拡散により通過する拡散量がポンプ電流値を規定しており、また、第二の限界電流領域では二酸化炭素もしくは水蒸気の濃度拡散量がポンプ電流値を規定している。そして、ポンプ電流が第一の限界電流領域を越えた第二の電流増加領域では、(4.1)、(4.2)式で表される水蒸気もしくは二酸化炭素の還元が、また、第三の電流増加領域では、(4.7)式で表されるジルコニアの還元が始まり、ポンプ電流の増加に必要な酸素イオンを供給しているものと考えられる。

ジルコニアが還元し始める酸素分圧は、図4.10の破線で示したように、ポンプ電流による抵抗分極の影響を除いた濃度分極の大きさで表わすと1.8V程度である。限界電流特性は、いずれもゆるやかな変化を示しており、カソードにおいて場所による酸素分圧の差が生じていることが分かる。

4.4.2 空氣中連續動作試驗

そこで、製造条件の異なる複数の酸素センサを用いて空気中で14～300時間の連続動作試験を行い、センサの劣化と分極特性との関係を調べた。分極特性は連続動作試験前に空気中で測定し、試験後にはセンサ素子を切断して固体電解質の劣化（黒変）の有無を調査した。連続動作試験は、主としてセンサ電圧を0.4 Vで一定に保つポンプ電流のフィードバック制御により行ったが、一部試料（試料番号6～8）ではポンプ電圧を一定（センサ電圧は、約0.17 V）とした。

センサセルの動作原理は、従来の濃淡電池型ジルコニア酸素センサ[®]と同じである。被測定ガス（センサセルの場合はギャップ）中の残留酸素が多く、（４．１）、（４．２）式に示される平衡反応後の酸素分圧が高い場合には、センサ電圧（ギャップ中の測定電極と空気ダクト中の基準電極との間に発生する酸素濃淡起電力）は 0.0 ~ 0.1 V の低電圧であり、ギャップ中の未燃焼成分（H₂, CO, HC）が多く平衡反応後の酸素分圧が低い場合には 0.8 ~ 0.9 V の高電圧となる。

センサ電圧の値はセンサの形状には依存せず、また、低電圧から高電圧へステップ状に変化するため、理論空燃比に対する ON-OFF 検出に用いられる。また、検出の基準値としては、空燃比変化に対するセンサ電圧の変化率が大きい $0.4 \sim 0.5$ V が用いられることが多い。

フィードバック制御時には、センサ電圧の設定値を高くするとギャップ内の酸素分圧が低下して固体電解質の劣化が起こりやすくなるが、低く設定すると、ポンプ電流の変化に対するセンサ電圧の変化率が小さくなり、ポンプ電流が不安定になる。そこで、ポンプ電流が安定し、かつ、劣化も起こりにくいセンサ電圧の設定値として0.4 Vを選んだのである。

表 4.2 に試験結果を示す。最右列に示したポンプ電圧中の濃度分極 V_{pc} は、ポンプ電圧 V_p からポンプ電流 I_p に比例して増加する抵抗分極 $Z_p I_p$ を除いたもので、(4.10) 式の関係を有する。

$$V_p = Z_p \cdot I_p + V_{pc} \quad (4.10)$$

表4.2 空气中連続動作試験結果

| 試料 番号 | 通電 時間 (H) | 黒変 有無 | ポンプ 制御法 | センサ 電圧 (V) | ポンプ電圧中 の濃度分極 (V) |
|----------|-----------------|----------|------------|------------------|------------------------|
| 1 | 56 | 有り | F.B.制御 | 0.40 | 1.1 |
| 2 | 56 | 有り | F.B.制御 | 0.40 | 1.0 |
| 3 | 56 | 有り | F.B.制御 | 0.40 | 1.1 |
| 4 | 14 | 有り | F.B.制御 | 0.40 | 1.1 |
| 5 | 19 | 有り | F.B.制御 | 0.40 | 1.0 |
| 6 | 57 | 無し | 電圧一定 | 0.18 | 0.38 |
| 7 | 57 | 無し | 電圧一定 | 0.17 | 0.39 |
| 8 | 57 | 無し | 電圧一定 | 0.17 | 0.27 |
| 9 | 300 | 無し | F.B.制御 | 0.40 | 0.86 |
| 10 | 300 | 無し | F.B.制御 | 0.40 | 0.42 |

但し、 Z_p はポンプセルの内部抵抗である。濃度分極 V_{pc} は、内側ポンプ電極付近の平均酸素分圧を示す特性値である。

表4.2において、ポンプセルの黒変が生ずるのはポンプ電圧中の濃度分極が1.0 V以上のときであり、濃度分極が0.86 V以下のときには発生していないことから、ポンプセルの黒変は、ポンプ電圧中の濃度分極、すなわち、内側ポンプ電極付近の平均酸素分圧で評価できること、および、黒変が発生するしきい値は濃度分極にして0.9～1.0 Vであることが分かる。また、この値は、図4.10で求めた1.8 Vよりも低いことから、内側ポンプ電極内には相当の酸素分圧の差が発生していることが推測できる。

4.4.3 分極特性による劣化センサの識別

連続動作試験で劣化したセンサの内、ポンプ電圧中の濃度分極が比較的低い試料（試料番号5）の分極特性を図4.11に、また、非劣化センサの内、ポンプ電圧中の濃度分極が比較的高い試料（試料番号9）の分極特性を図4.12に示す。

劣化センサの分極特性において特徴的なのは、センサ電圧 V_s の上昇がポンプ電圧中の濃度分極 V_{pc} の増加に比べて遅いことである。センサ電圧が0.4 Vとなるまでポンプ電流を増加させると、ポンプ電圧の濃淡起電力は1.0 Vに達し、酸素の濃

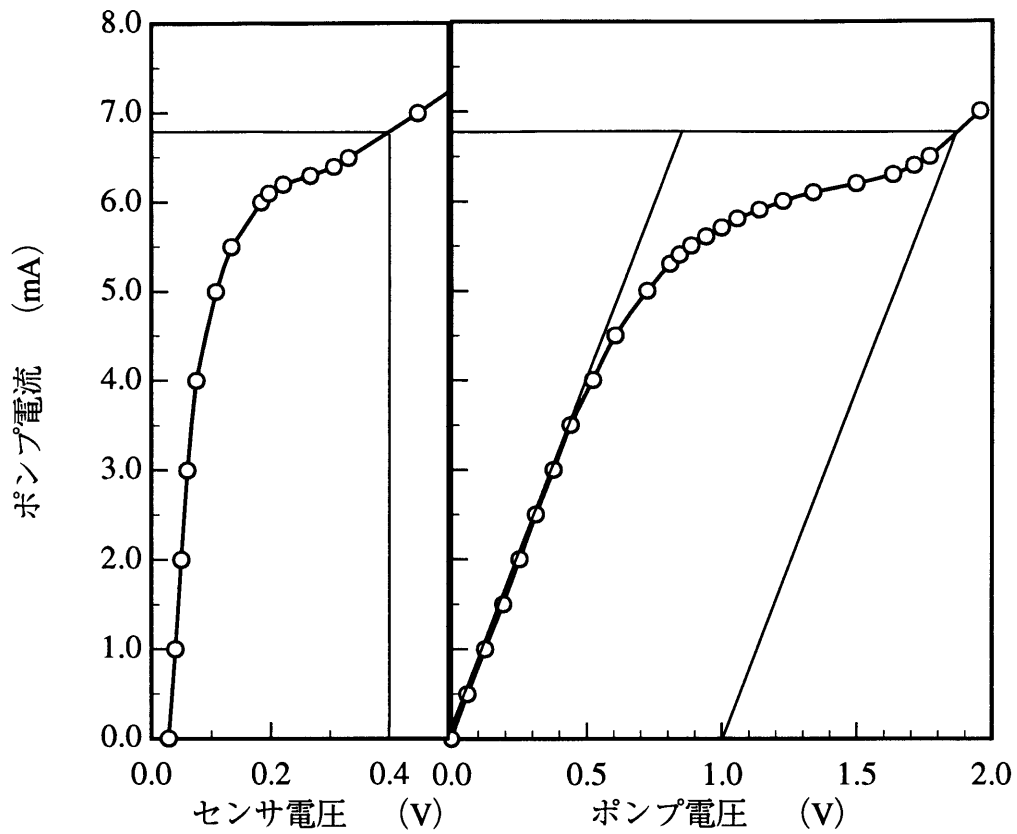


図4.1 1 劣化センサの空气中分極特性

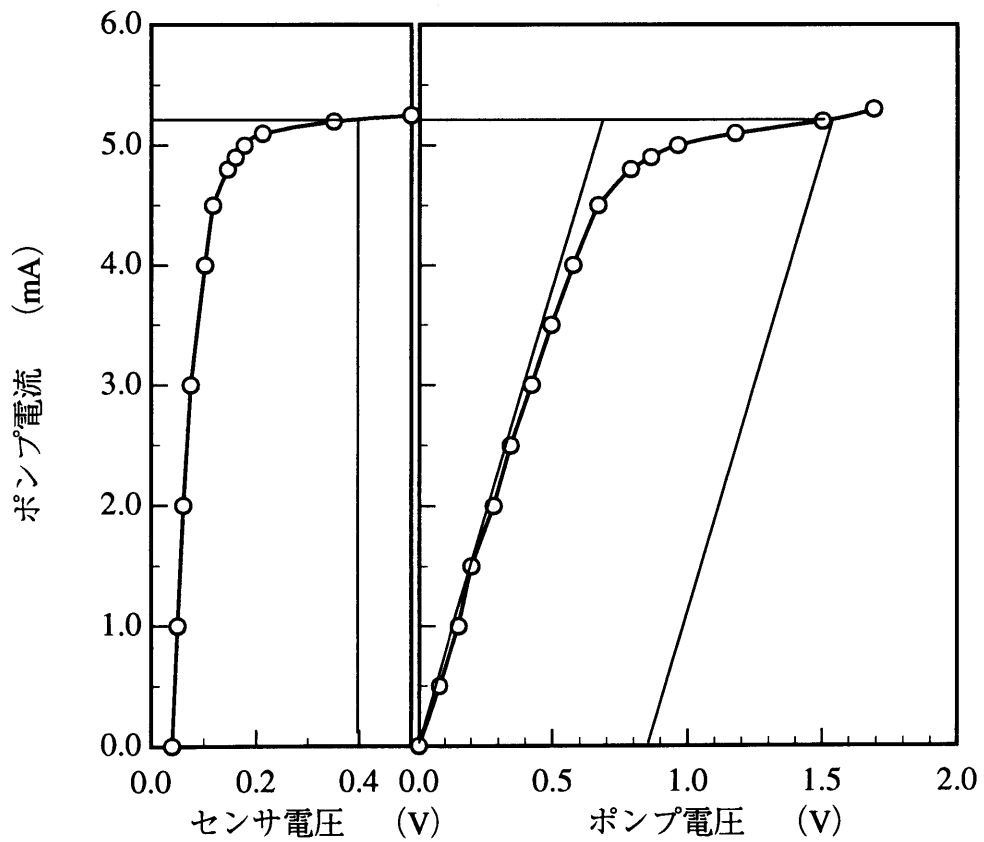


図4.1 2 非劣化センサの空气中分極特性

度拡散による（第一の）限界電流領域を越えて再び（第二の）電流増加領域に入っている。

一方、非劣化センサの分極特性においては、センサ電圧が0.4 Vのときのポンプ電圧中の濃度分極が0.86 Vであり、第一の限界電流領域にとどまっている。

これらの実験結果より、ポンプ電極の局所的な酸素分圧を測定することは困難であるが、酸素センサの形状が同じであれば、ポンプ電極における平均酸素分圧、すなわち、ポンプ電圧中の濃度分極を代替の尺度にできることが明らかである。

4.4.4 分極特性に与える湿度の影響

本論文における空気は、特に”乾燥空気”と指定した場合以外は全て、湿潤空気を示していた。本節では、複合セル型酸素センサの空气中的分極特性に与える湿度の影響を調べるため、20℃飽和水蒸気圧の湿潤空気中と、乾燥空気中で同一センサの分極特性を比較した^{(4),(9)}。測定は、試料センサをガス検知部が外部雰囲気から密閉されるように密閉容器内に挿入し、内蔵ヒータに直流12 Vの電圧を印加してセンサを素子温度850℃に加熱して行った。湿潤空気は、圧縮空気を20℃の水の中を通した（バブリング）後、密閉容器に導入した。容器に流入したガスは、試料センサのガス検知部のまわりを通過後、直径5 mm長さ200 mmの配管を経て空气中に放出される。また、乾燥空気は、圧縮空気を直径50 mm、長さ100 mmの容器に充填した乾燥シリカゲル中を通過させることにより得た。いずれも、密閉容器に流入する空気の流量は100 cc/min.である。試料センサの温度が安定後、ポンプ電流を10 mA/min.で増加させ、ポンプ電圧とセンサ電圧をポンプ電流とともに記録した。測定結果を図4.13に示す。

ポンプセルの分極特性で、ポンプ電流の飽和する限界電流の値は、湿潤空気に比べて乾燥空気の方が約2.6 %大きい。これは、空気の乾燥により水蒸気濃度が低下し、相対的に空气中的酸素濃度が増えるからである。湿潤空气中動作時のポンプ電圧中の濃度分極は0.6 Vであるが、乾燥空気中ではポンプ電流を増してもセンサ電圧は0.3 V以上に増加せず、ポンプ電圧中の濃度分極を求められなかった。

湿潤空気中では、ギャップ中の酸素濃度が低下すると内側ポンプ電極近傍で水蒸

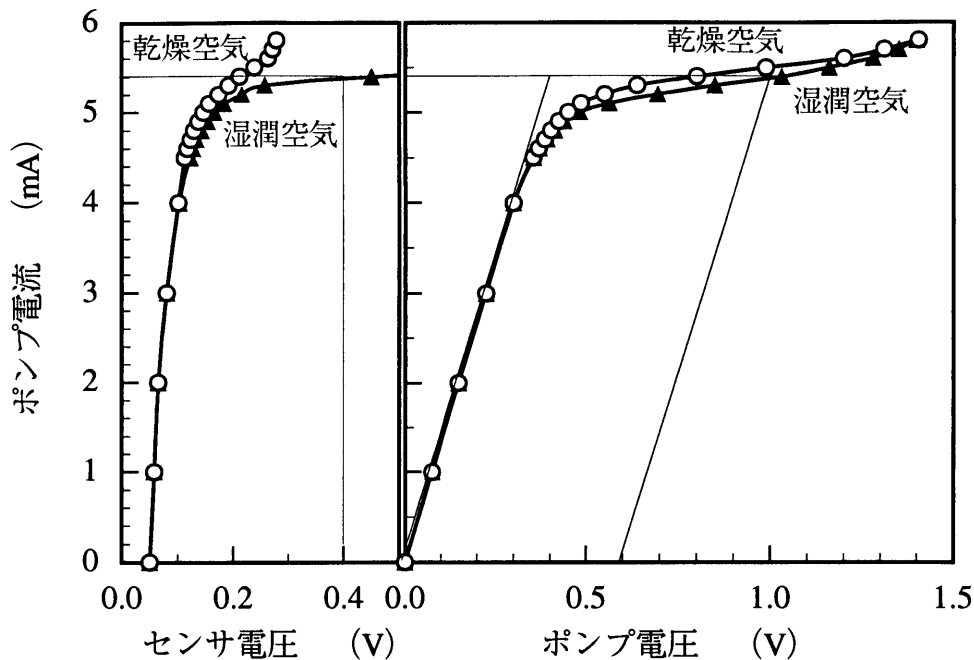


図4.13 湿度による空气中分極特性の変化

気が分解して水素が発生し、この水素が測定電極近傍に濃度拡散することにより測定電極近傍の平衡酸素分圧をさらに低下させてセンサ起電力が急増する。しかし、乾燥空気中では、ギャップ中の酸素濃度が低下してもギャップ内の水蒸気濃度が低く、内側ポンプ電極近傍で発生する水素量が少ないので、測定電極近傍の平衡酸素分圧は低下しないものと考えられる。さらにポンプ電流を増加させても、固体電解質の還元による酸素イオン電流、還元後の金属ジルコニウムに流れる電子伝導電流など、ギャップ中の酸素ガス濃度を低下させない電流成分が増加するのみで、センサ電圧は増加しない。この測定結果は、複合セル型酸素センサが乾燥空気中動作時には湿潤空気中よりも劣化しやすいとする4.3節の計算結果と一致する。

湿潤空気中での動作により劣化しないセンサであっても、湿度の極端に低い乾燥空気中では劣化する危険性がある。

4.5 補助ポンプによる劣化防止

4.5.1 補助ポンプの効果

ポンプ電圧中の濃度分極を低下させるため、センサセルに対する補助ポンプの実験を行ない、その効果を検討した。補助ポンプを検討したのは、内側ポンプ電極層

および電極保護層の厚みや開気孔率等の形状変更では、製法上の制約から大幅な変更ができずポンプ電圧中の濃度分極を低くできなかったからである。補助ポンプのねらいは、内側ポンプ電極の平均酸素分圧を上げるのではなく、逆に測定電極の酸素分圧を下げることにより、内側ポンプ電極と測定電極間の酸素分圧差を縮小することである。

実験回路を図4.14に示す。この回路では、主ポンプ電流源に加えて、センサセルに補助ポンプ電流を流すための直流定電流源が追加されている。補助ポンプ用直流定電流源は、内蔵のヒータ加熱による素子温度の安定後センサセルの電極間に一定電流を流し、測定電極から基準電極へ酸素を汲み出す。補助ポンプ電流の値は0.0～1.6 mA、全ポンプ電流に占める割合は0～15%である。補助ポンプ電流の値を設定した後、主ポンプ電流を零から徐々に増して、全ポンプ電流に対するポンプ電圧とセンサ電圧の変化を測定した。

補助ポンプ電流をパラメータにした、酸素センサの分極特性の変化を図4.15に示す。センサ電圧は、補助ポンプ電流による抵抗分極で変化するが、補助ポンプ電流の値は一定なので、センサ電圧の変化も主ポンプ電流には関係なく一定である。そこで、ポンプ電流が零のときの変化量をセンサ電圧から差し引いた値を、補助ポ

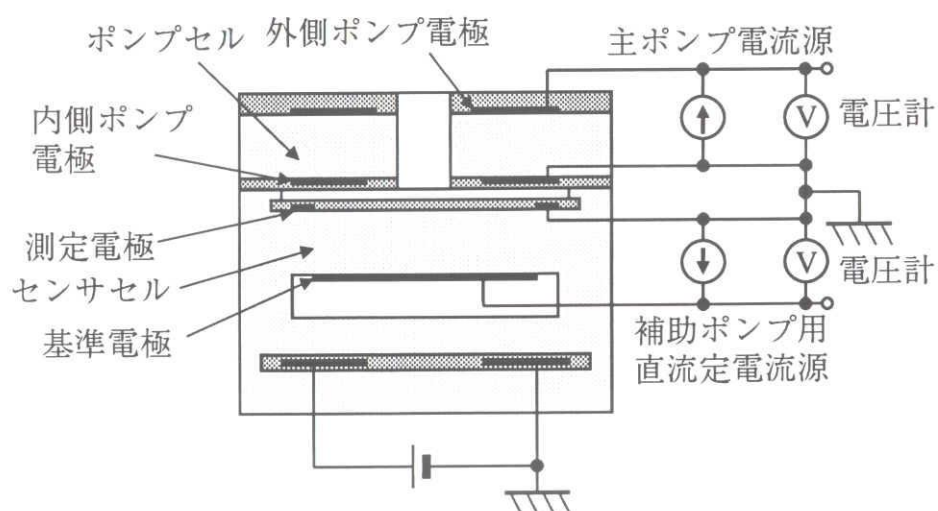


図4.14 センサセルへの補助ポンプ実験回路

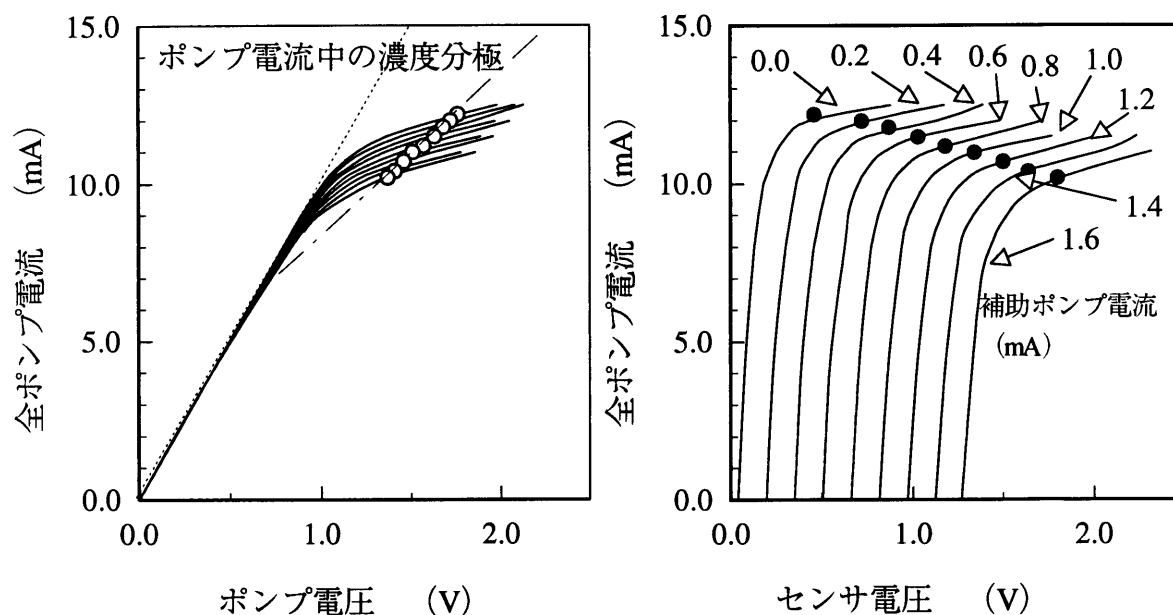


図4.15 センサセルへの補助ポンプによる分極特性の変化

ンプ電流が零のときのセンサ電圧と等価と考え、これが0.4 Vとなる点を図中に黒丸で示した。また、そのときのポンプ電圧を白抜きの丸で示した。ポンプ電圧中の濃度分極は、図中の破線と一点鎖線との間隔であるが、補助ポンプ電流の増加と共に低くなっていることが分かる。

図4.16では、補助ポンプ電流がセンサ電圧に与える影響を補助ポンプ電流の全ポンプ電流に占める割合を横軸にして示した。ポンプ電圧中の濃度分極は、補助ポンプ電流の比率10%増に対して0.15 V低下し、センサ電圧は0.9 V増加している。補助ポンプによるポンプ電圧中の濃度分極の低下は著しいが、センサ電圧の増加が大きすぎる。センサ電圧の増加量は、補助ポンプ電流を一定としてもセンサセルの内部抵抗とともに変わり、測定誤差の原因となる。さらに、センサセルの内部抵抗はセンサ素子の温度により変化し、経時変化も受けるので、一定値に保つことは困難である。むしろ、センサ電圧の変化量自体の小さい補助ポンプ法を開発する必要がある。

4.5.2 ポンプ電流リークによるセンサ電極からの補助ポンプ

図4.1に示される従来のジルコニア酸素センサは、ポンプセルとセンサセルとの

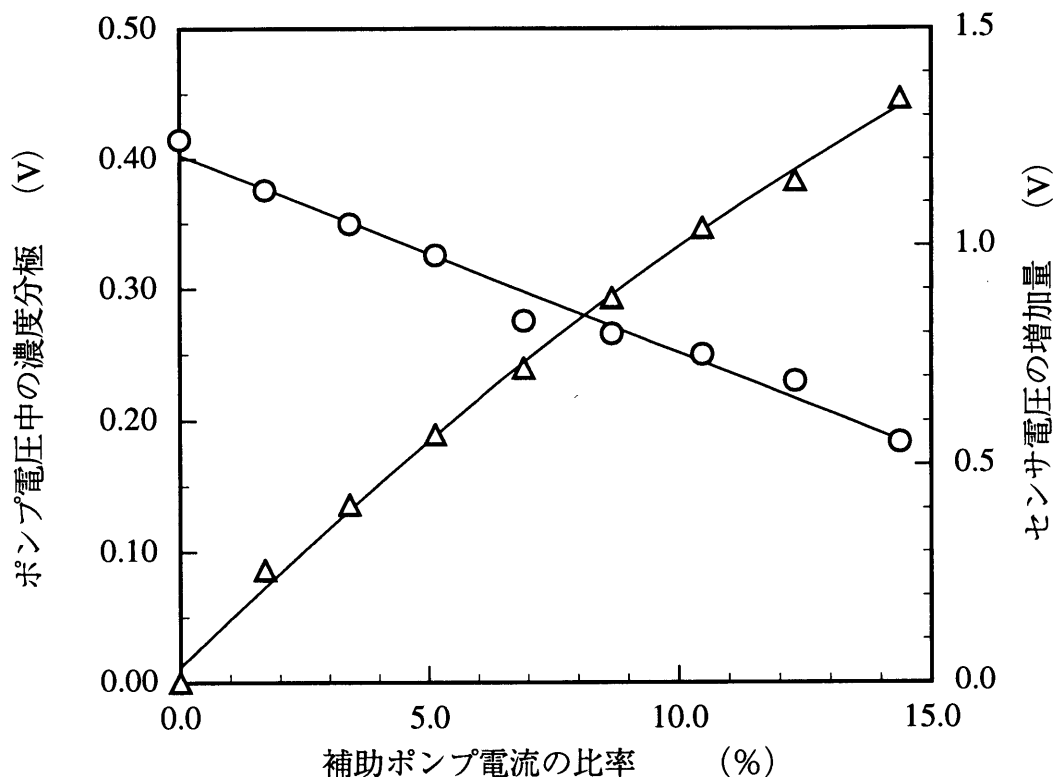
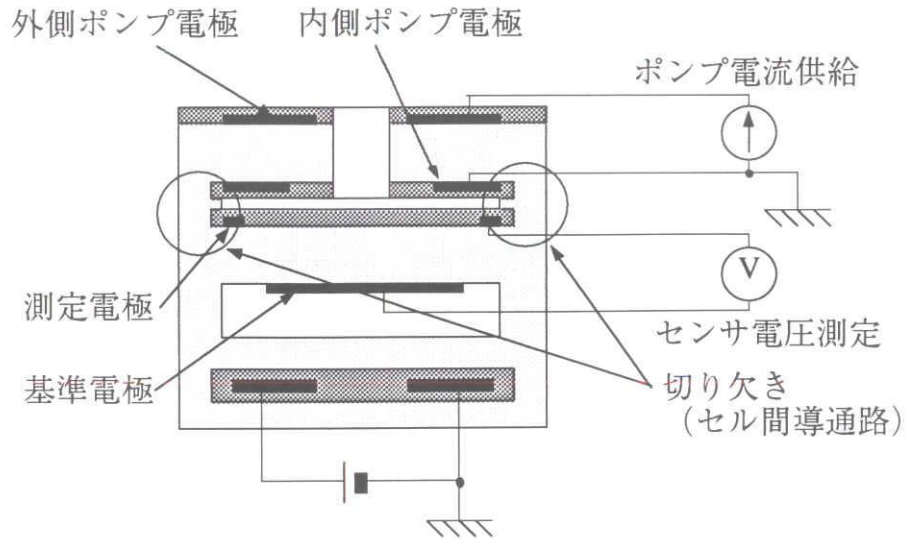


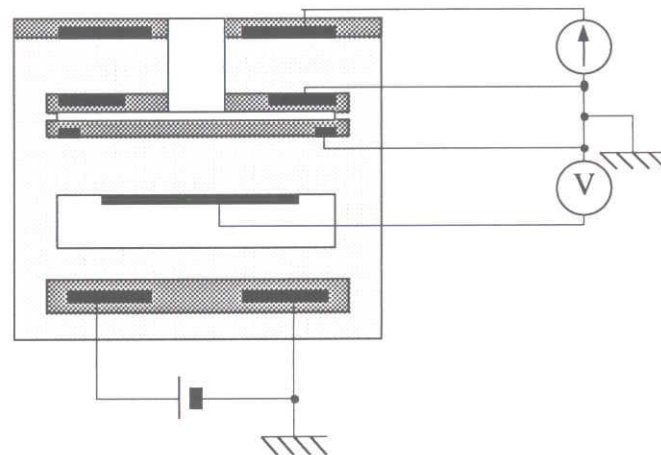
図4.16 補助ポンプのセンサ特性への影響

間にセル間絶縁層を持ち、ポンプ電流のセンサ電圧に与える影響を防止しているが、このセル間絶縁層にあえて切り欠き（セル間導通路）を設け、センサ電極と内側ポンプ電極とを接続すると、外側ポンプ電極からセンサセルの測定電極へ流れ込むリーク電流が生じ、測定電極からの補助ポンプを実現することが可能となる。リーク電流の大きさは、絶縁層の切り欠き形状によって決まる。ここでは、セル間絶縁層に比較的大きな切り欠きを設けたセンサ素子を用いて、図4.17に示すように、1)測定電極と内側ポンプ電極とを接続せず、外側ポンプ電極からセンサ電極へ電流が流れないようにした場合（電極間非接続）、2)測定電極と内側ポンプ電極とを接続し外側ポンプ電極からセンサ電極へ電流が流れるようにした場合（電極間接続）、3)測定電極をどこにも接続せず内側ポンプ電極で測定電極の代わりも兼ねた場合（三電極）、のそれぞれについて空气中の分極特性を測定した。測定結果を図4.18に示す。

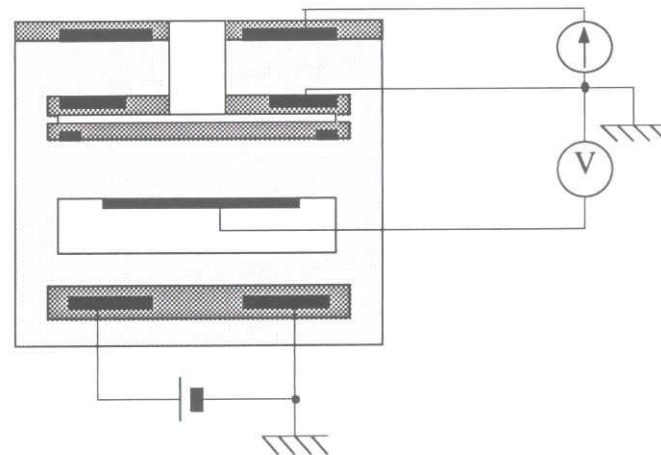
電極間非接続時には、ポンプ電流を増してセンサ電圧が0.4 Vとなったとき、ポンプ電圧中の濃度分極は1.1 Vである（図4.18、白抜きの丸）。センサ電圧が0.



(1) 内側ポンプ - 測定電極間 非接続



(2) 内側ポンプ - 測定電極間 接続



(3) 三電極

図4.17 ポンプ電流リークによる補助ポンプの実験回路

2 Vとなるまでポンプ電流を減らしても、ポンプ電圧中の濃度分極は1.0 Vと依然大きく(図4.18、黒丸)、この状態で連続して動作させたときの固体電解質の劣化が懸念される。しかし、センサ電圧が0.2 V未満となるまでポンプ電流を減らすとセンサ電圧ポンプ電流の急増する領域からはずれるので、ポンプ電流を大きく変化させてもセンサ電圧は変化しなくなる。すなわち、電極間非接続では、フィードバック制御時のセンサ電圧のセンサ電圧の設定値が0.2 V以上では劣化の危険性が高く、また0.2 V以下ではポンプ電流値が不安定になるのである。

一方、電極間接続時にはより低いポンプ電流でセンサ電圧が上昇している。センサ電圧が0.4 Vとなったとき、ポンプ電圧中の濃度分極は0.2 Vにとどまっている(図4.18、白抜き三角形)。補助ポンプによるセンサ電圧の増加(ポンプ電流に比例する)は、ポンプ電流5 mAあたり0.11 Vと許容範囲内である。温度変化、経時変化等によりセンサセルの内部抵抗が2倍以上になったときに初めて、センサセルの抵抗分極の影響がでてくる程度だからである。

三電極では、センサ電圧が0.4 Vになったときのポンプ電圧中の濃度分極は0.06 Vと、さらに低い(図4.18、白抜きの正方形)。しかし、補助ポンプによるセンサ

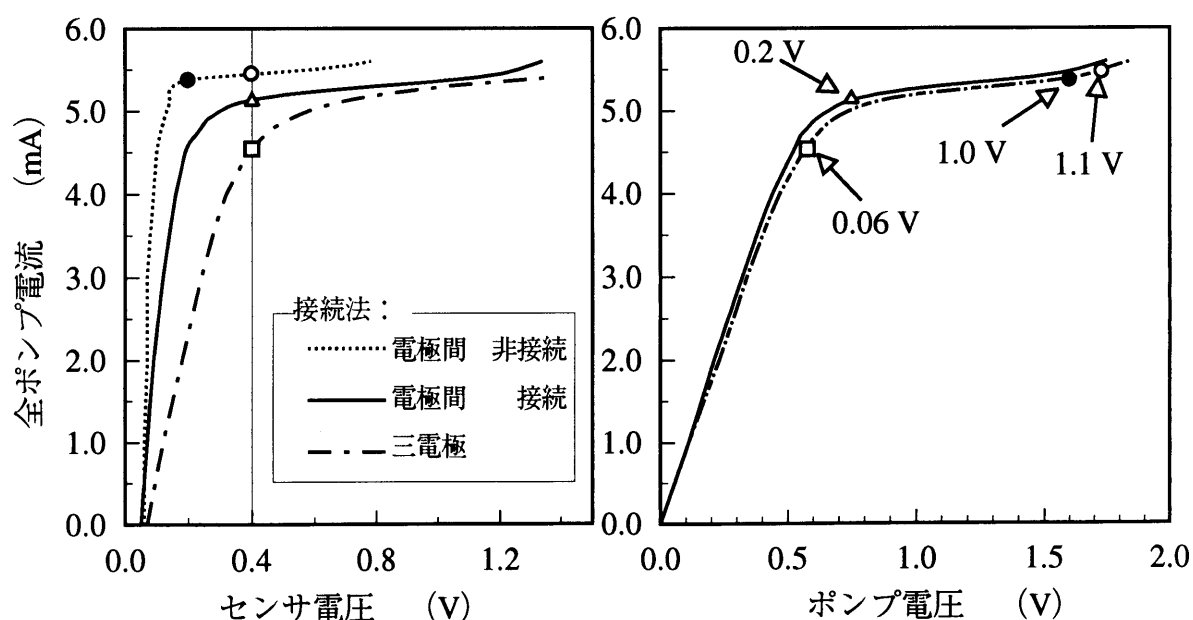


図4.18 ポンプ電流リークによる補助ポンプの分極特性に与える影響

電圧のシフトは、ポンプ電流 5 mAあたり 0.26 Vに達する。また、ポンプ電流に対するセンサ電圧の増加も緩やかであり、センサ電圧が0.4 V一定となるように制御するのはポンプ電流値が不安定である。

実験で使用したセンサは、電極間非接続時にはセンサ電圧のしきい値を0.2 Vまで低下させてもポンプ電圧中の濃度分極を1.0 V以下にはできない、言い換えると、空气中で連続して動作させると固体電解質が劣化しやすいセンサであるが、ポンプ電流のリークによって測定電極からの補助ポンプを行うと、ポンプ電圧中の濃度分極を0.2 Vまで低らすことができたのである。この状態であれば、連続して動作させても固体電解質の劣化を避けられるものと思われる。

4.5.3 劣化防止効果

前節で用いたセンサと同時に試作したセンサ6本を、内3本は内側ポンプ電極と測定電極を非接続（補助ポンプ無し）で、他の3本は両電極を接続して（補助ポンプ有り）、空气中で300時間の連続動作試験を行った。試験後にセンサ素子を解体し、固体電解質の劣化を確認した。その結果を表4.3に示す。

試料は、いずれも、補助ポンプ無しでのポンプ電圧中の濃度分極は1.0 V以上であるが、センサセルからの補助ポンプを行うことにより、ポンプ電圧中の濃度分極が0.4 V以下に低下しており、前節で接続法を評価したサンプルと同等の特性を有している。

300時間の連続動作試験の結果、内側ポンプ電極と測定電極を非接続で動作させた試料は3本の試料が全て固体電解質が劣化したものの、両電極を接続して動作させた試料では一本の劣化もなく、補助ポンプ電流の劣化防止効果が確認された。

さらに、図4.19に示すように、4本のセンサ（補助ポンプ有り）を乾燥空气中で93時間連続通電したが、全通電試験中ポンプ電流の変化は無く、通電試験後の解体調査でも劣化は認められなかった。

以上の結果より、複合セル型酸素センサは、補助ポンプを導入することにより空气中動作時の劣化を防止できることが明らかとなった。

表4.3 空气中連続動作試験における補助ポンプの効果

| 試料 番号 | 通電 時間 (H) | 通電時 補助ポンプ 有／無 | 黒変 有無 | ポンプ電圧中の濃度分極 | |
|----------|-----------------|---------------------|----------|---------------|---------------|
| | | | | 補助ポンプ有 (V) | 補助ポンプ無 (V) |
| 11 | 300 | 無し | 有り | 0.19 | 1.0 |
| 12 | 300 | 無し | 有り | 0.23 | 1.1 |
| 13 | 300 | 無し | 有り | 0.20 | 1.0 |
| 14 | 300 | 有り | 無し | 0.28 | 1.1 |
| 15 | 300 | 有り | 無し | 0.35 | 1.2 |
| 16 | 300 | 有り | 無し | 0.23 | 1.1 |

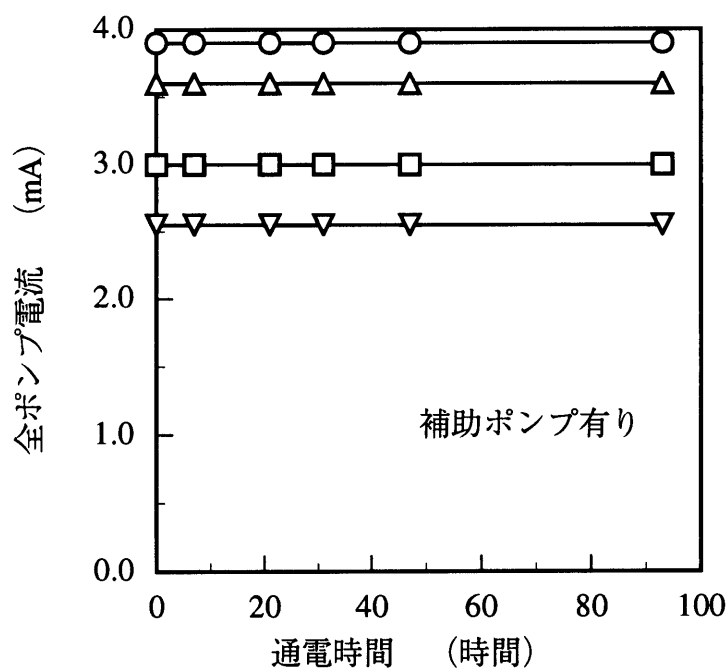


図4.19 乾燥空气中連続通電試験におけるポンプ電流変化

4.6 まとめ

複合セル型ジルコニア酸素センサを空气中で動作させたとき、ポンプセル固体電解質の劣化が生じた。そこで、ガス拡散ギャップ中の各ガス成分濃度と内側ポンプ電極近傍の平衡酸素分圧を、拡散方程式と平衡反応式を使って計算したところ、酸素濃度が高くポンプ電流値の大きい測定条件下では、内側ポンプ電極最縁部近傍の平衡酸素分圧が局所的に急減し、ジルコニア固体電解質が還元する可能性がある

の結果を得た。また、空气中におけるポンプ電流とセンサ電圧との関係を調べたところ、ポンプ電流の増加にともなうセンサ電圧の増加が、劣化センサでは非劣化センサに比べ緩やかであることも分った。センサ電圧の増加が緩やかなセンサは、センサ電圧が一定値となるようにポンプ電流をフィードバック制御したときにポンプ電流の値が大きめになるので、内側ポンプ電極の酸素分圧が低下し易く、これに接する固体電解質が還元されて劣化するものと推測できる。

劣化し易さの評価尺度としてポンプ電圧中の濃度分極を定義し、この濃度分極の大きさによって劣化／非劣化を区分できることを見いだした。劣化／非劣化の境界値は、濃度分極で0.9～1.0 Vである。ポンプ電圧中の濃度分極は、内側ポンプ電極の平均酸素分圧を表す値であり、内側ポンプ電極の酸素分圧分布が大きい複合セル型酸素センサでは劣化／非劣化の境界値もジルコニア固体電解質の還元が始まる酸素分圧に比べて低めである。

固体電解質の劣化を防ぐために測定電極への補助ポンプを検討し、その効果をポンプ電圧中の濃度分極の大きさにより確かめた。また、具体的な補助ポンプの方法としては、ポンプ電流の一部をリークさせる方法が適していることが分かった。補助ポンプを取り入れた改良センサは、空气中での300時間の連続動作試験でも劣化せず、その耐久性が確認された。

参考文献

- (1) 西澤、間瀬、加藤："ジルコニア酸素センサの空气中作動時の劣化現象", 電気関係学会東海支部連合大会, 358 (1993).
- (2) 西澤、間瀬、加藤："補助ポンピングによるジルコニア酸素センサ固体電解質の劣化防止法", 電気学会全国大会, 23 (1994).
- (3) 西澤、間瀬、加藤："補助ポンピングによる複合セル型ジルコニア酸素センサの劣化防止法", 電気学会論文誌 C, **115**, 1 (1995) に掲載予定.
- (4) 西澤、間瀬、加藤："複合セル型ジルコニア酸素センサの空气中特性に与える湿度の影響", 電気関係学会東海支部連合大会, 687 (1994).
- (5) 高橋他："限界電流式酸素センサ（ガス組成の影響）", 第5回センサの基礎と応用シンポジ

ウム (1985).

- (6) 佐治、近藤、高橋："限界電流式ジルコニア酸素センサの開発", 電気化学および工業物理化学, **60**, 7, 608 (1992).
- (7) 臼井他："限界電流式ジルコニア酸素センサーの感湿特性", 窯業協会昭和61年会予稿 (1986).
- (8) W. J. Fleming, D. S. Howarth, and D. S. Eddy: "Sensor for On-Vehicle Detection of Engine Exhaust Gas Composition", SAE paper 730575 (1973).
- (9) 西澤、間瀬、加藤："複合セル型ジルコニア酸素センサの空气中分極特性に与える湿度の影響", 電気化学および工業物理化学, **63**, 3 (1995) に掲載予定.

第5章 複合セル型三電極酸素センサの開発

5.1 まえがき

前章までの検討により、複合セル型酸素センサの使用に際し最も懸念された、排気ガス圧力脈動の影響と、空气中作動時のポンプセル固体電解質劣化の問題は解決された。

複合セル型酸素センサでは、広範囲の空燃比測定に必要な基準ガスを確保するためセンサ素子内に空気ダクトを設けていたが⁽¹⁾、苛酷な使用環境では空気ダクトへの排気ガスリークや水蒸気等の浸入が生じ、基準ガスの変化による誤動作が発生していた。そこで、前章までに述べた複合セル型酸素センサと同等の機能を持ちながら、劣悪環境下における誤動作を防止できコンパクトなセンサ構造を持つ新しい酸素センサを提案する⁽²⁾。

5.2 複合セル型三電極酸素センサの構造

提案する複合セル型三電極酸素センサの断面図を図5.1に示す。三電極酸素センサでは、セル間絶縁層が基準ガス空間を兼ねることにより、素子構造を複雑にして

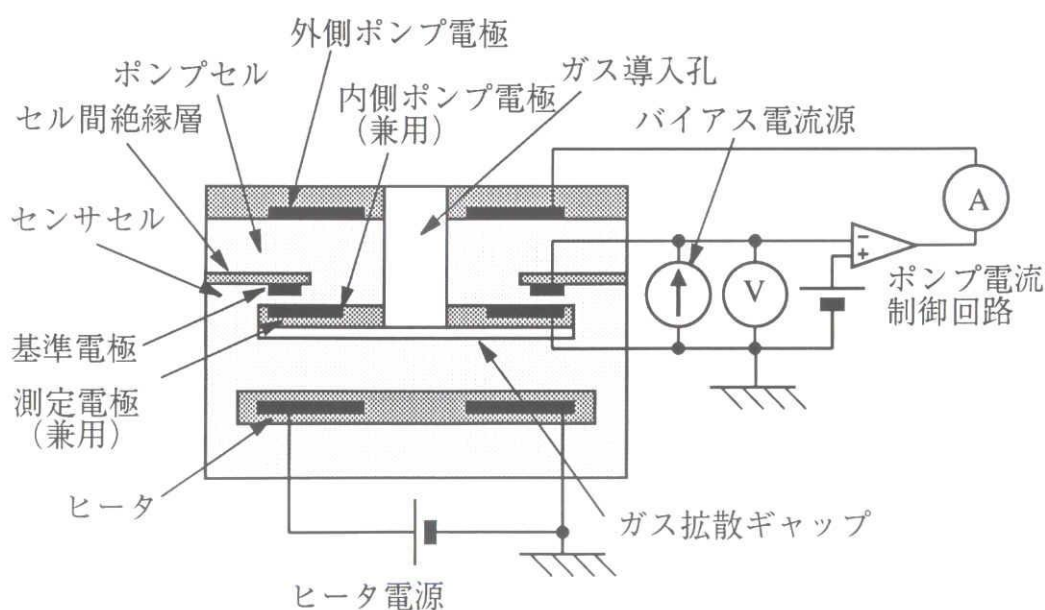


図5.1 三電極センサの横断面図

いた空気ダクトを省略した。ポンプセルの内側ポンプ電極とセンサセルの測定電極を、ガス拡散ギャップに接する一つの電極で兼用する。センサセルの基準電極は厚さ $10\ \mu\text{m}$ の多孔質アルミナのセル間絶縁層に接しており、基準電極層とギャップとの間には厚さ $10\ \mu\text{m}$ の気密質のジルコニア固体電解質層を設けセンサセルとした。セル間絶縁層は直径 3.8 mm の円盤状の拡散ギャップの中心と同心で、直径 2.5 mm の円形の切り欠きを持ち、内縁はジルコニア中に埋設され、外縁がセンサ素子側面で被測定ガスに接する。共通電極とセル間絶縁層に接する基準電極との間には定電流源を接続して一定電流（バイアス電流）を流し、共通電極から基準電極に向かって酸素ポンプを行う。定常酸素ポンプにより発生した酸素ガスは、基準電極に接するセル間絶縁層中に汲み出され、基準電極付近の酸素分圧を高く保ちつつ、絶縁層の開気孔を通して被測定ガス中に排出される。

5.3 複合セル型三電極酸素センサの分極特性

プロパンバーナー^③の燃焼排気ガス中で、三電極酸素センサの分極特性を測定した。排気ガスの正規化空燃比は $\lambda = 0.85$ （燃料過剰領域）から 1.56 （燃料希薄領域）であり、通常の使用領域をカバーしている。また、それぞれの空燃比においてセンサセルに流すバイアス電流の値を $0.3 \sim 0.6\text{ mA}$ まで変化させて測定を行った。

分極特性（ポンプ電流とセンサ電圧）の関係を図5.2に示す。センサ電圧はバイアス電流の増加とともに増加し、特に $\lambda > 1$ の燃料希薄領域ではセンサ電圧 0.2 V 以下での変化が、また $\lambda < 1$ の燃料過剰領域ではセンサ電圧 0.5 V 以上での変化が顕著である。また、バイアス電流 0.0 mA では燃料過剰領域でセンサ電圧が低下して負の値となった。しかし、バイアス電流 $0.3 \sim 0.6\text{ mA}$ ではセンサ電圧 0.4 V （図5.2の一点鎖線）周辺におけるセンサ電圧とポンプ電流の関係はバイアス電流を変えてもあまり変化しない。すなわち、排気ガスや水蒸気の浸入しても、従来のセンサのように基準ガスが変化してセンサが誤動作することはないと言える。

そこで、バイアス電流を 0.3 mA に固定しセンサ電圧 0.4 V （一定）にポンプ電流を制御したときの、ポンプ電流の値と空燃比との関係を測定した（図5.3）。

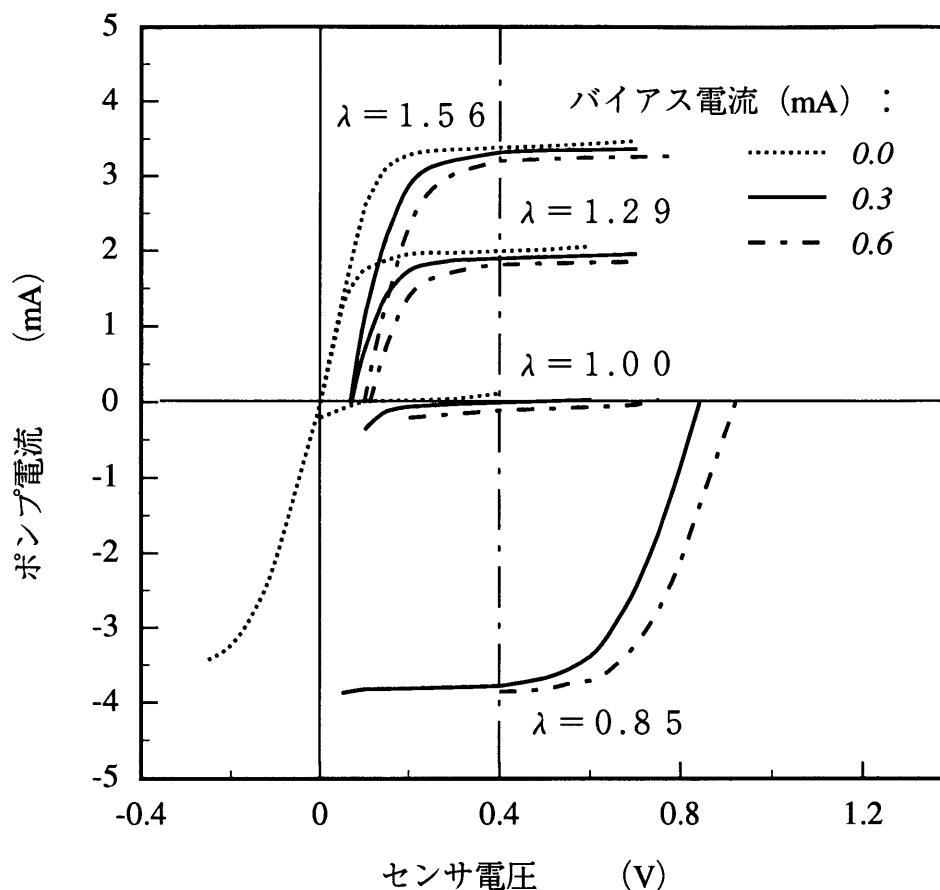


図5.2 三電極センサの分極特性（センサ電圧対ポンプ電流）

従来の複合セル型酸素センサと同様に、正規化空燃比0.85から1.56までの空燃比の変化に対してポンプ電流が連続的に変化しており、広範囲の空燃比測定が可能である。

5.4 まとめ

複合セル型酸素センサの内側ポンプ電極と測定電極を一つの共通電極で兼用し、空気ダクトを廃止した複合セル型三電極酸素センサを提案した。三電極酸素センサは、センサセルに一定のバイアス電流を流し、ジルコニア固体電解質内に埋設された基準電極に酸素分圧が一定の基準ガスを発生させることにより、従来複合セル型酸素センサで発生していた空気ダクトへの排気ガスのリークや水蒸気の混入が防止され、過酷な使用環境におけるセンサ動作の安定性が大幅に改善された。三電極酸素センサは、従来の複合セル型酸素センサと同様、燃料過剰領域から燃料希薄領域

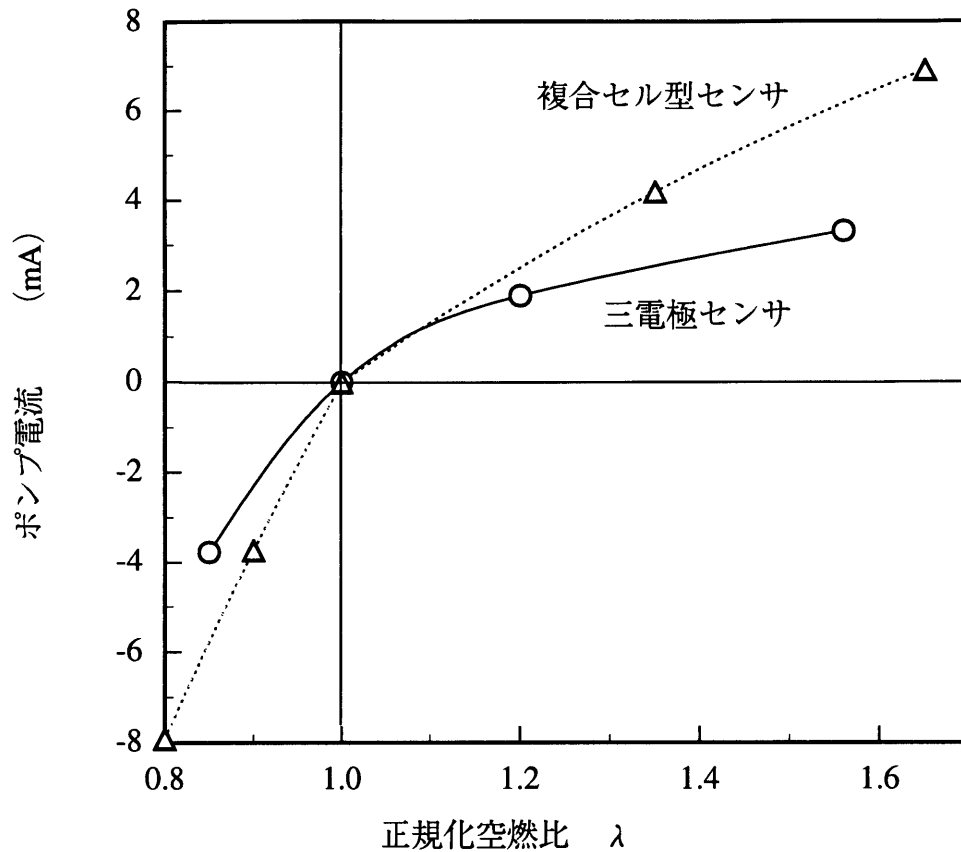


図5.3 三電極センサの空燃比対ポンプ電流特性

まで広範囲の空燃比測定が可能であり、基準ガス用の空気ダクトを必要としないのでパッケージングやセンサ素子構造が単純で製造も容易である。

参考文献

- (1) 間瀬：”ジルコニア酸素センサー”，ジルコニアセラミックス **10**, 195 内田老鶴圃 (1989).
- (2) 西澤、間瀬、加藤：“複合セル型三電極ジルコニア酸素センサの開発”，電気学会論文誌C, **114**, 6, 727 (1994).
- (3) C.T.Young: "Experimental Analysis of ZrO_2 Oxygen Sensor Transient Switching Behavior", SAE paper 810380 (1981).

第6章 複合セル型酸素センサにおける 出力電流温度変化率の低減

6.1 まえがき

第3章から5章までの研究により、広範囲の空燃比測定能力を持つ複合セル型酸素センサを自動車排気ガスの空燃比測定に応用できることが明らかとなった。しかし、これまでの研究は、センサを主としてエンジン排気ガス流の上流、例えば、触媒コンバータ直前に取付けることを前提としていた。排気ガス流の上流では、シリンダー内の爆発に対応した圧力脈動が大きいものの、排気ガス温度はエンジン始動後比較的短時間で上昇し安定する特徴がある。一方、排気ガス流の下流、例えば、触媒コンバータの下流にセンサを取付ける場合には、圧力の脈動は小さいものの、エンジン始動後から走行終了までに排気ガス温度が徐々に変化し、その変化幅が大きい。

排気ガス系の故障検知に使用される高精度空燃比センサは、非平衡ガスによる空燃比検出の誤差を避けるため触媒コンバータの下流に取付けることが好ましく、このような温度変化幅の大きい使用条件下での高精度空燃比測定を要求される。一方、排気ガス流の下流取付けでは圧力変動が小さく、実質上、センサ出電流の圧力依存性は問題とならない。

従来の複合セル型酸素センサは、拡散律速機構として拡散律速部の開口径がガスの平均自由行程より大きいバルク拡散を用いるため、出力電流の排気ガス圧力による変化は小さいものの、温度による変化が比較的大きいものであった⁽¹⁾。この特性は、排気ガス上流に取付けて使用する用途では好ましいが、排気ガス下流に取付けて使用する用途には適していない。一方、従来の細孔拡散型酸素センサは、ガスの平均自由行程が拡散律速部の開口径よりも小さい細孔拡散を用いるため、出力電流の温度による変化率は小さくできるものの、排気ガス圧力による変化が大きく、また、ポンプセルとセンサセルを分離できないためセンサ起電力に与えるポンプ電圧の影響が大きく、測定できる空燃比の範囲が限られていた⁽²⁾。

本章では、これらを両立する新しい混合拡散型酸素センサを提案する⁽³⁾。このセンサはポンプセルとセンサセルの複合セル構造を有し、その拡散律速部の一部に多

孔質セラミックスを用いる。多孔質セラミックスの開気孔径を変え、また、多孔質セラミックスの拡散律速全体に対する割合を調節することにより、酸素センサの実使用温度領域におけるポンプ電流の温度変化率をほぼゼロとすることができる。混合拡散型酸素センサは、従来の複合セル型センサと同様に広範囲の空燃比を測定することができ、応答速度も複合セル型センサと同等であるので、被測定ガスの温度変化が大きく圧力変化が少ない用途では従来の複合セル型酸素センサと置き換えることにより、より高精度の測定が可能である。

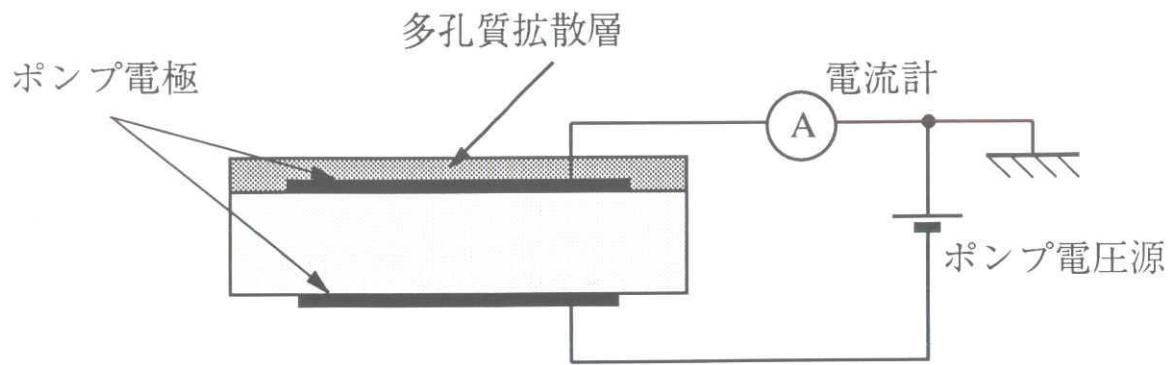
6.2 混合拡散機構を持つ複合セル型酸素センサの温度依存性の計算

従来の細孔拡散型⁽⁴⁾および複合セル型酸素センサ⁽⁵⁾の構造を図6.1 (a)、(b)に示し、また、本論文で提案する混合拡散型酸素センサ⁽³⁾の構造図を図6.1 (c)に示す。

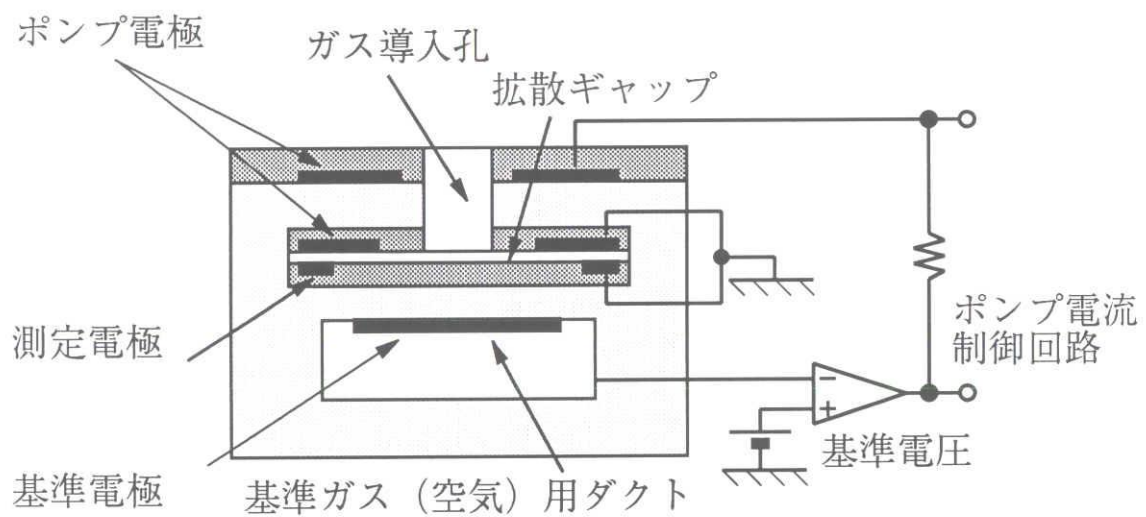
図6.1 (a)の細孔拡散型酸素センサの拡散律速機構は、ポンプ負電極を覆う多孔質層による細孔拡散である。細孔拡散では、気体の平均自由行程に対して多孔質層の開気孔径を変化させることにより、ポンプ電流の温度依存性を絶対温度の -0.5 乗に比例するKnudsen拡散から、絶対温度の 0.7 乗に比例するバルク拡散まで変化させることができる⁽⁴⁾。また、開気孔径を調整することにより、温度によるポンプ電流の変化率をほぼゼロにすることも可能である⁽⁴⁾。しかし、このセンサではポンプ負電極が多孔質層により完全に覆われているため、ポンプセルとセンサセルとを有する複合セル構造をとることは困難であった。筆者は、多孔質の固体電解質を拡散律速部に利用して複合セル構造のセンサを試作したが、好ましい結果を得ていない。単一セル構造の酸素センサを用いた限界電流測定では、ポンプ電流による抵抗分極が大きいため測定可能な空燃比領域が狭くなり、還元雰囲気から酸化雰囲気までの広範囲の空燃比を連続的に測定することは困難である⁽²⁾。

図6.1 (b)の複合セル型酸素センサでは、センサ電圧がポンプ電流による抵抗分極の影響を受けないため広範囲の空燃比測定が可能である。しかし、その拡散律速機構はバルク拡散に限定されるため、ポンプ電流は絶対温度の 0.7 乗に比例して変化し、また、この変化率を小さくすることはできない。

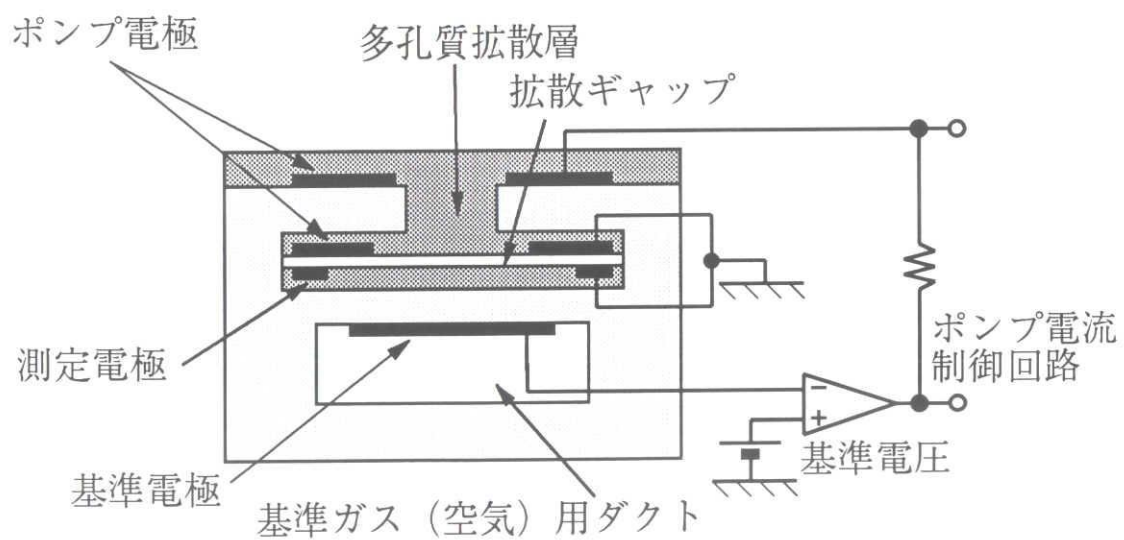
図6.1 (c)の新しい混合拡散型酸素センサは、複合セル型酸素センサと同様、ポ



(a) 細孔拡散型⁽⁴⁾



(b) 複合セル型(バルク拡散)⁽⁵⁾



(c) 混合拡散型⁽³⁾

図6.1 各種酸素センサ主要部の横断面図

ンプセルとセンサセルを有し、内側ポンプ電極と測定電極とがギャップをはさんで向かい合う構造となっている。複合セル型センサでは、ほとんど拡散律速に寄与していなかったガス導入孔に、多孔質のセラミックスを充填し細孔拡散部とする。被測定ガスから内側ポンプ電極に濃度拡散してくるガス成分は、細孔拡散部と、バルク拡散を行うギャップとを直列に通過するので、両者の拡散抵抗の比率を変えることによりポンプ電流の温度依存性を変えることができる。

拡散断面積A、拡散長Lを有するガス導入孔による拡散限界電流は、(6.1)式により表される⁽¹⁾。

$$I_{lim.} = 4FD_p C(O_2)A/L \quad \dots \dots \dots (6.1)$$

但し、Fはファラデー定数 (9.6485×10^4 [C/mol])、 D_p はガス導入孔の拡散係数 (温度700℃、窒素中を拡散する酸素の拡散係数は、 $D_p = 1.51 \times 10^{-4}$ [m²/s]⁽¹⁾)である。また、 $C(O_2)$ は、酸素濃度であり、単位体積あたりに含まれる酸素分子の数で表わされ、(6.2)式となる。

$$C(O_2) = \frac{n(O_2)}{V} = \frac{x(O_2)p}{RT} \quad \dots \dots \dots (6.2)$$

但し、 $n(O_2)$ は酸素のモル数、 $x(O_2)$ は酸素分子の全ガス分子に対するモル比、 p はガスの全圧力、 R は気体定数、 T は絶対温度である。拡散律速部の開口径が気体の平均自由行程より長いバルク拡散では、拡散係数 D_p は、絶対温度 T の1.7乗に比例する⁽¹⁾。一方、酸素濃度 $C(O_2)$ は(6.2)式から分かるように絶対温度 T に反比例するので、拡散限界電流 $I_{lim.}$ は絶対温度 T の0.7乗に比例することになる。また、ガス導入孔に多孔質セラミックスを充填すると、拡散断面積の減少のため拡散係数が減少するが、今回用いた多孔質セラミックスでは拡散係数 D_p は空気中の拡散係数 D_0 の1/100程度となる。多孔質セラミックスを充填した時のガス導入孔の拡散係数 D_p は、多孔質セラミックスの開気孔径の大きさによって絶対温度 T の0.5乗から1.7乗に比例し、その結果、拡散限界電流 $I_{lim.}$ は絶対温度 T の-0.5乗から0.7乗に比例する、すなわち、温度上昇とともに減少する場合と増加する場合とに分かれる。

一方、ギャップの形状は円盤状であり、各ガス成分の濃度は円周方向では同じである。各ガス成分は円盤の内側から周辺部に向けて放射状に濃度拡散し、ギャップの拡散断面積は円盤の中心からの距離に比例する。ギャップ内でガス濃度差ができるのは、ガス導入孔を内径 L_1 、内側ポンプ電極の内縁を外径 L_2 とする厚さ d の円盤内であるので、拡散限界電流は (6.3) 式で書き換えられる。

$$I_{\text{lim.}} = 4FD_g C(O_2) 2\pi d / \ln(L_2 / L_1) \quad \dots \dots \dots (6.3)$$

但し、 D_g はギャップの拡散係数であり空気中の拡散係数 D_0 と等しい。ギャップの拡散律速機構はバルク拡散であるので、ポンプ電流は絶対温度 T の 0.7 乗に比例して変化する。

混合拡散型酸素センサのポンプ電流は (6.1) および、(6.3) 式の拡散抵抗を直列接続したことになるので (6.4) 式で表わされ、

$$I_{\text{lim.}} = 4FC(O_2) / \left\{ A / (D_p L) + \ln(L_2 / L_1) / (D_g 2\pi d) \right\} \quad \dots \dots (6.4)$$

この式を絶対温度 T の関数として表現し直すと (6.5) 式となる。

$$I_{\text{lim.}} = K_1 / \left\{ K_2 (T/T_0)^{1-\alpha} + K_3 (T/T_0)^{-0.7} \right\} \quad \dots \dots \dots (6.5)$$

但し、 α はガス導入孔に充填した多孔質セラミックスの拡散係数の絶対温度に対するべき乗数 (T_a)、 K_1 、 K_2 、 K_3 は温度に依存しない定数である。センサの形状パラメータとして表 6.1 に示した数値を用い、 α を 0.5 ～ 1.2 まで変化させたときのポンプ電流 $I_{\text{lim.}}$ の温度による変化を計算したのが図 6.2 である。図 6.2 では、ポンプ電流 $I_{\text{lim.}}$ の値は温度 700℃のときのポンプ電流値 $I_{\text{lim.0}}$ に対する相対値 $I_{\text{lim.}} / I_{\text{lim.0}}$ で表わしている。

このモデルでは、拡散係数の絶対温度に対するべき乗数 α が 0.88 のとき、ポンプ電流の温度による変化率が 700 ～ 900℃の範囲でほぼゼロになるものと予想される。べき乗数 α の値は、べき乗数 0.5 の Knudsen 拡散とべき乗数 1.7 のバルク拡散の中間値であるので、多孔質拡散のみで絶対温度変化率がゼロとなる α の値 1.0 に比べ、多孔質セラミックスの開気孔率は小さくなるよう設定する必要がある。

表 6.1 ポンプ電流の温度依存性の数値計算に使用した定数

| パラメータ | 値 | 単位 |
|-------|--------------------|-----------------------|
| A | 2.27×10^6 | m^2 |
| L | 4×10^4 | m |
| d | 1×10^5 | m |
| L_1 | 8.5×10^4 | m |
| L_2 | 1.05×10^3 | m |
| D_p | $0.01 \times D_0$ | m^2/s |
| D_g | D_0 | m^2/s |
| D_0 | 1.51×10^4 | m^2/s |
| T_0 | 973 | K |

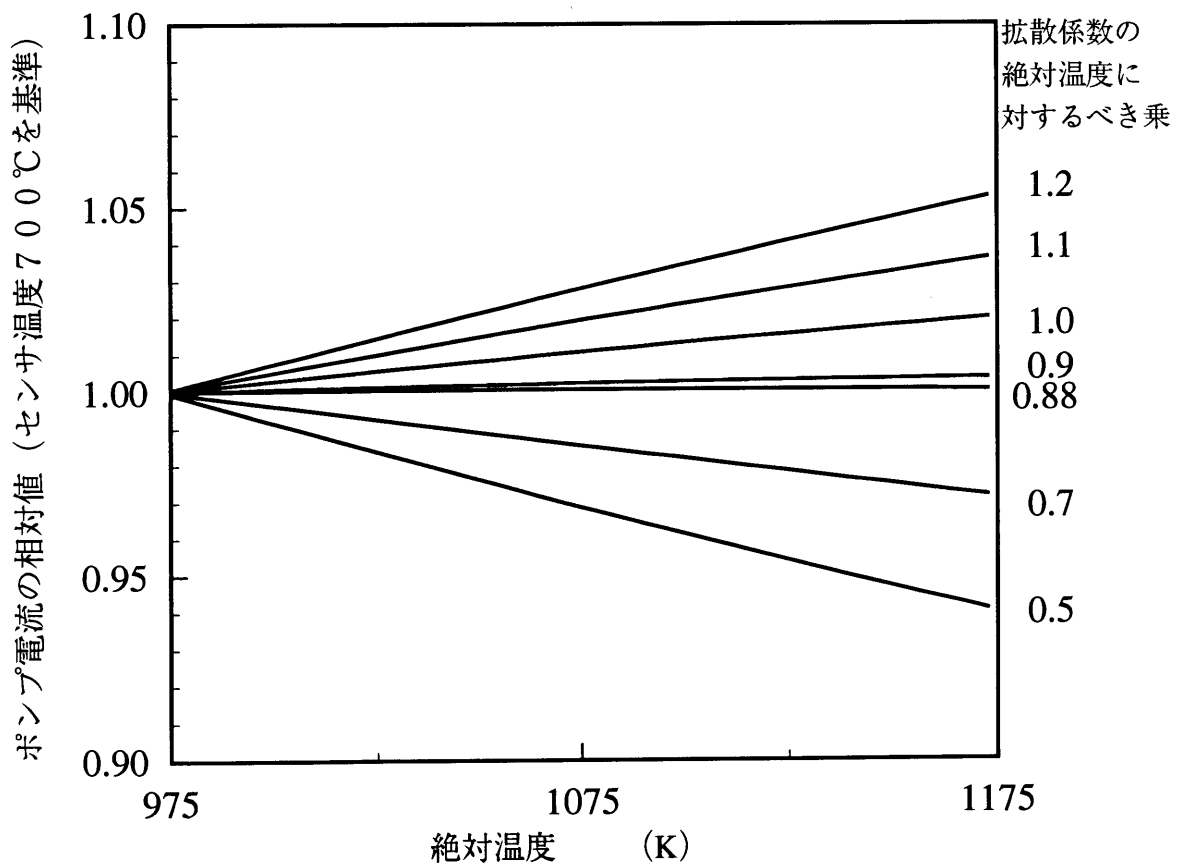


図 6.2 ポンプ電流の温度依存性の計算値

6.3 混合拡散型センサの出力電流温度依存性の測定方法

空燃比に対するポンプ電流値の測定には、プロパンガスバーナー^{(5),(6)}を用いた。燃焼管に供給するプロパンガスと空気の流量比を変えることにより燃焼排気ガスの空燃比を調整し、空燃比とポンプ電流との関係を測定した。温度依存性の測定は空気中で行った。内蔵のヒータでセンサ素子を加熱し、素子温度700～800℃の範囲でポンプ電流の温度変化を測定した。圧力依存性の測定は、0.98～1.02 atmの範囲で行った。センサを密閉容器中に備え付け、加圧空気を注入し、もしくは、真空ポンプで排気することにより圧力を調整した。被測定ガスは空気、素子温度は750℃である。応答性の測定にもプロパンガスバーナーを用いた。燃焼管に供給するプロパンガスと空気の流量比をステップ状に切り換えることにより、正規化空燃比 λ の値を1.09と1.5の間で、もしくは、0.93と1.07の間で相互に切り換え、出力電流の値が初期値から最終値までの変化幅の10%になった瞬間から90%に達するまでの時間差を応答時間として測定し、複合セル型と比較評価した。

6.4 細孔拡散とバルク拡散の比率による温度、圧力依存性の変化

プロパン燃焼ガスの正規化空燃比 λ に対するポンプ電流 I_p の変化の例を図6.3に示す。この例では、混合拡散型センサのポンプ電流の絶対値は複合セル型センサの1/2程度であるが、所定の空燃比（例えば $\lambda = 1.56$ ）のポンプ電流値に対する各空燃比のポンプ電流の相対値は、複合セル型センサの場合とほぼ同じである。また、ポンプ電流値は還元領域から酸化領域まで連続的に変化しているので、この混合拡散型センサを用いても複合セル型センサと同様に広範囲の空燃比を測定できることが分かる。正規化空燃比に対するポンプ電流の増加率は、酸化領域より還元領域で大きくなっており、酸化領域では酸素の拡散速度がポンプ電流値を決定し、また、還元領域では水素、一酸化炭素の拡散速度がポンプ電流値を決定していると従来の考え⁽⁹⁾を支持するデータとなっている。

混合拡散型酸素センサのポンプ電流の温度依存性（絶対温度に対するべき乗数）は、空気中で測定したポンプ電流の値 $I_{p(Air)}$ 、すなわち、個々の試料の拡散抵抗の値によって変化している（図6.4）。この傾向は、ガス導入孔へ充填する多孔質セ

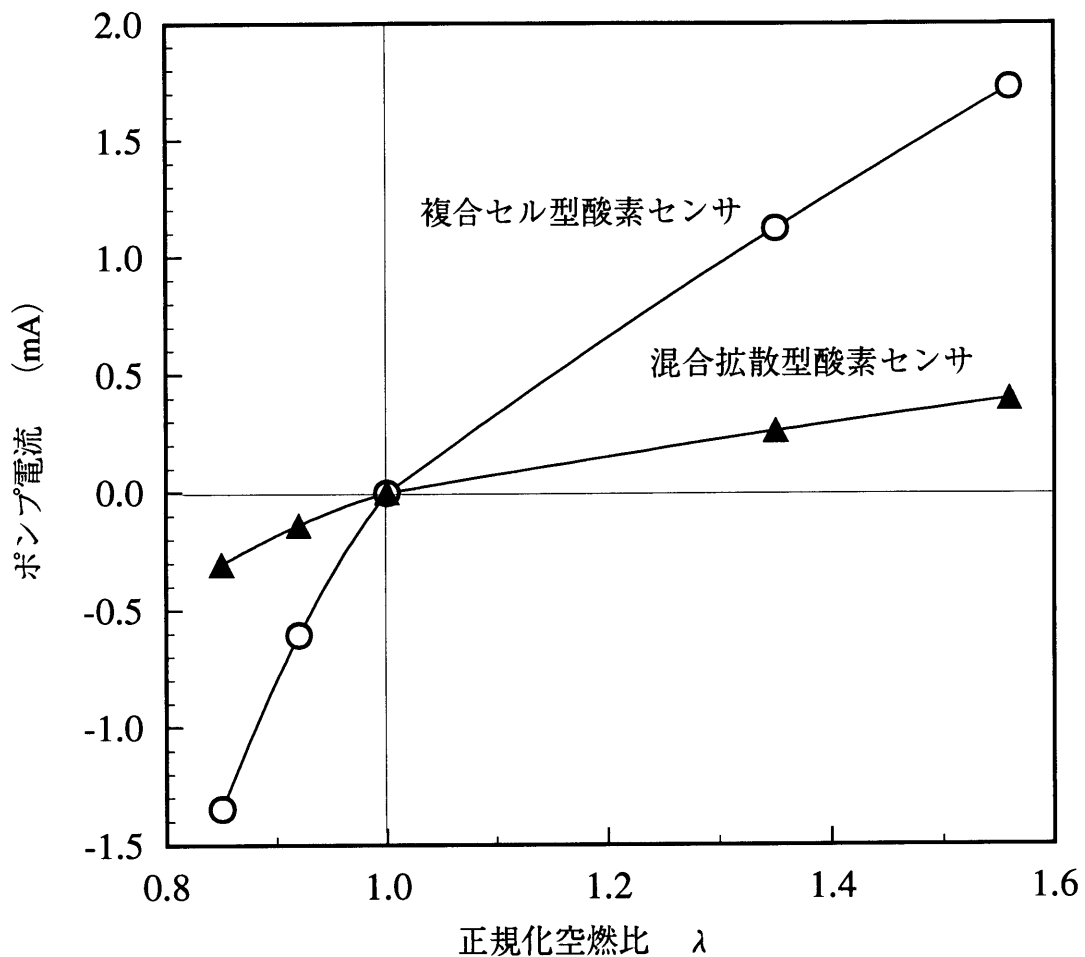


図6.3 混合拡散型酸素センサのポンプ電流の空燃比依存性

ラミックスの種類が異なっても同じである。このことは、多孔質セラミックスの開気孔径を単独で変化させることは難しく、開気孔径を増加させると開気孔率も増え、多孔質拡散部の拡散抵抗が低下してポンプ電流が増えてしまうことを示している。ジルコニアグリーンシート、電極層、および、多孔質拡散層を同時焼成して形成する酸素センサでは、ポンプ負電極上に直接多孔質拡散層を設ける多孔質拡散型の開気孔径を調節するのが難しかったのはこの理由による。開気孔径を小さくしようとすると開気孔率も減少させ、ポンプ電流を減少させてしまうからである。また、多孔質拡散型センサでは、ポンプ負電極に接する多孔質セラミックスの開気孔率が小さくなると、ポンプ負電極の実効面積が減少して、電極の活性が低下するという弊害もあった。一方、混合拡散型では、このような弊害が生ずることが無い。多孔質セラミックスの開気孔径を変える場合には、ガス導入孔の形状を変更するこ

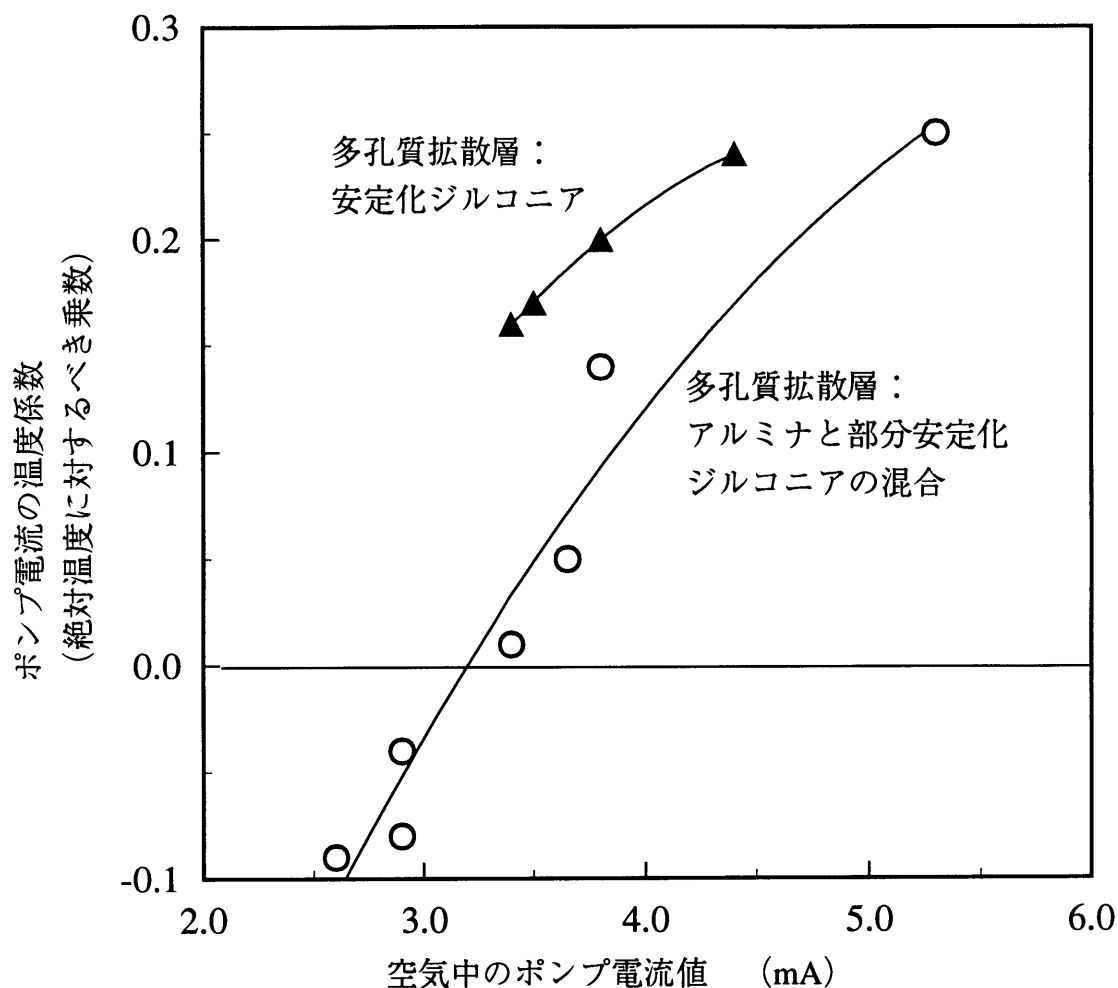


図 6.4 ポンプ電流の大きさと温度依存性

とでポンプ電流値の変化を軽減することができ、また、多孔質セラミックスは、ポンプ負電極に接していないので、その開気孔率の変化が電極の活性を低下させることもない。

次に、各種の酸素センサのポンプ電流の温度依存性（絶対温度に対するべき乗数）と、圧力依存性（圧力に対するべき乗数）の分布を図6.5に示した。バルク拡散律速機構を有する複合セル型センサのポンプ電流は、絶対温度の0.75乗に比例する温度依存性を有し、圧力依存性は圧力の0.2乗以下である。また、多孔質拡散律型センサの例では温度による変化率がほぼゼロであり、ポンプ電流は圧力の0.8乗に比例している。混合拡散型酸素センサは、ガス導入孔に充填した多孔質セラミックスの種類により、また、その結果として生ずる細孔拡散部の拡散抵抗とギャップの拡散抵抗の比率により温度依存性と圧力依存性が変化しているが、アル

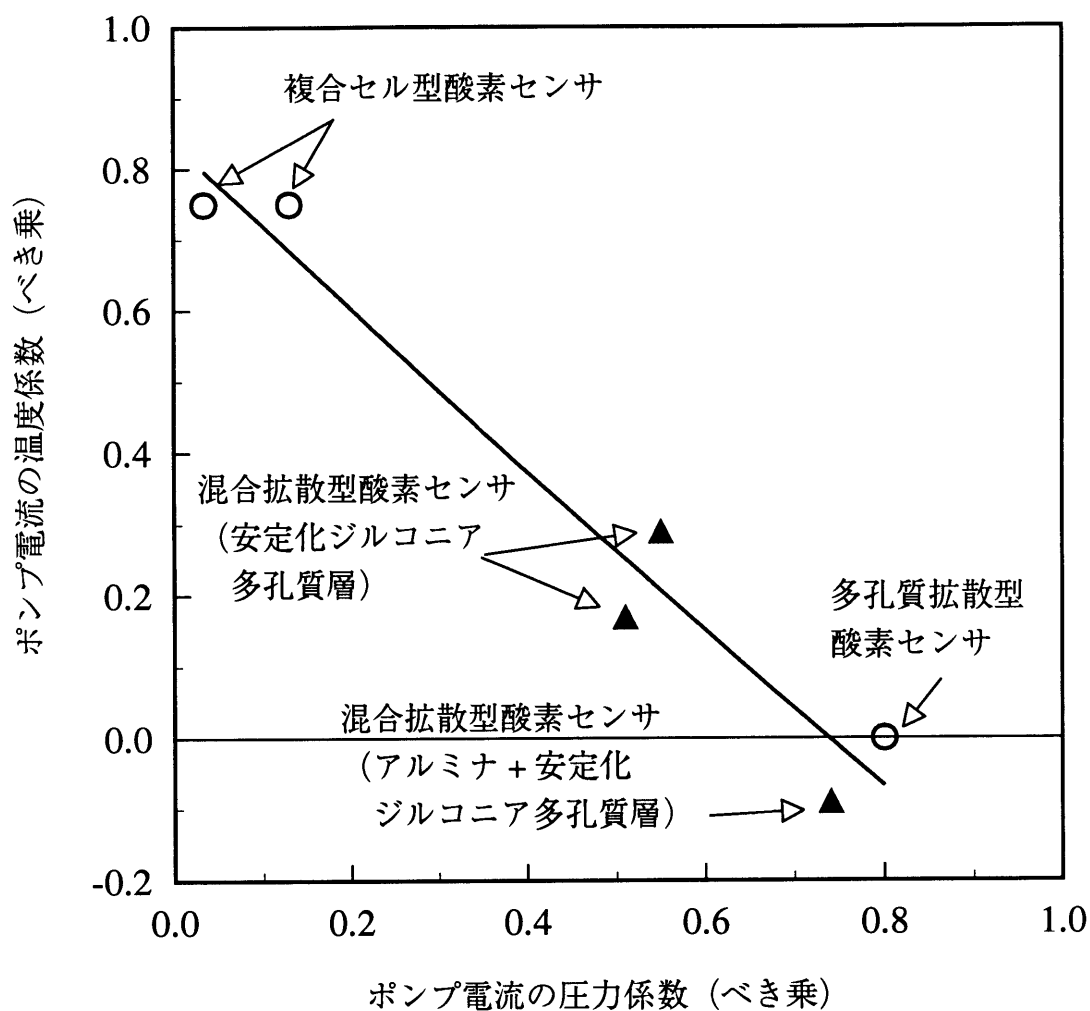


図 6.5 種々酸素センサのポンプ電流の圧力依存性と温度依存性

 表 6.2 急激な空燃比の変化に対する酸素センサの応答時間
(プロパンバーナ)

| センサのタイプ | 応答時間 [msec.] | | | |
|---------|----------------------|--------------|--------------|--------------|
| | 正規化空燃比 λ の変化 | | | |
| | 1.09 -> 1.50 | 1.50 -> 1.09 | 0.93 -> 1.07 | 1.07 -> 0.93 |
| 複合セル型 | 460 | 440 | 570 | 420 |
| 混合拡散型 | 510 | 510 | 550 | 460 |

応答時間は、ポンプ電流が 10% 変化した時点から 90% 変化するまでに要する時間として定義した。

ミナと安定化ジルコニアの混合セラミックスを充填した試料において、多孔質拡散型センサと同様に温度によるポンプ電流の変化率をほぼゼロとすることができた。このとき、ポンプ電流が圧力の0.8乗に比例しているのも多孔質拡散型センサと同じである。

混合拡散型酸素センサとギャップ型酸素センサのガス雰囲気変化に対する応答時間の比較結果を表6.2に示す。燃料希薄領域内における空燃比の変化に対しても、また、理論空燃比をはさんで燃料希薄領域と燃料過剰領域との間で生ずる空燃比の変化に対しても、両者はほぼ同等の応答性を有することが分かる。

6.5 まとめ

従来の複合セル型酸素センサを基に、出力電流の温度変化がほぼゼロである酸素センサを開発した。このセンサは、ガス導入孔に充填した多孔質セラミックスによる細孔拡散と、ガス拡散ギャップのバルク拡散を組み合わせた混合拡散型酸素センサである。混合拡散型酸素センサは、多孔質セラミックスの開気孔径と、細孔拡散部の拡散抵抗の全体に占める割合を調節することにより、ポンプ電流の温度依存性と圧力依存性を変更できる。従来の複合セル型酸素センサと同様に、広範囲の空燃比測定が可能であり、応答速度も複合セル型酸素センサと同等である。

参考文献

- (1) H. Dietz: "Gas-Diffusion-Controlled Solid-Electrolyte Oxygen Sensors", Solid State Ionics, **6**, 175 (1982).
- (2) 間瀬: "ジルコニア酸素センサー", ジルコニアセラミックス, **10**, 195 (1989).
- (3) 西澤、間瀬: "バルク拡散と細孔拡散を組合せた混合拡散型ジルコニア酸素センサ", 電気化学および工業物理化学, **62**, 5, 434 (1994).
- (4) K. Saji, J. Electrochem. Soc., **134**, 2430 (1987).
- (5) S. Soejima and S. Mase: "Multi-Layered Zirconia Oxygen Sensor for Lean Burn Engine Application", SAE paper 850378 (1985).
- (6) C.T. Young: "Experimental Analysis of ZrO_2 Oxygen Sensor Transient Switching Behavior", SAE paper 810380 (1981).

第7章 複合セル型酸素センサ出力に与える ヒータリーク電流の影響の低減

7.1 まえがき

ジルコニア酸素センサは、ジルコニア固体電解質の酸素イオン導電性を利用するために、酸素濃淡電池で300℃以上、酸素ポンプでは600℃以上の温度を必要とし、その多くはセンサ素子を加熱するためのヒータを備えている。現行のジルコニア酸素センサの大部分は、試験管状のジルコニア固体電解質セルにセラミックヒータ（アルミナ中に、タングステン、モリブデン、もしくは、白金等の耐熱金属パターンを埋め込んだタイプの）を挿入して加熱しているが、本論文で取り上げた複合セル型ジルコニア酸素センサは、厚膜印刷技術を用いてヒータを固体電解質内に直接埋め込むヒータ内蔵式の酸素センサである（図7.1）^①。ヒータ内蔵式の酸素センサはヒータとセンサ素子との間に断熱性の空気が介在しないので、ヒータを内蔵しない酸素センサに比べて消費電力が少なく昇温時間が短い等の利点を持っている。

しかし、ヒータ内蔵式の酸素センサを前章までで使用した温度以上の高温領域で作動させると、出力電流の温度依存性が絶対温度の0.7乗に比例するという理論値

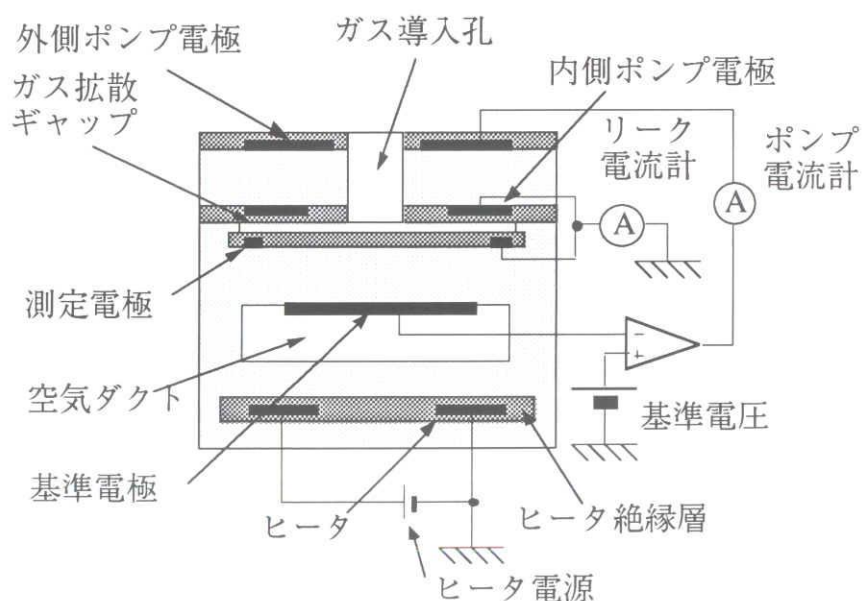


図7.1 ヒータ内蔵型酸素センサ主要部の横断面図

から大幅にずれることが明かとなった。出力電流の理論値からのずれ幅は、温度の上昇とともに増え、極端な場合、温度の上昇とともに出力電流が減少する場合もあった。出力電流の理論値からのずれは試料によって大きさがばらつくので、センサの素子温度測定により出力電流を一律に補正することも難しく、ヒータ内蔵式の酸素センサの高温における空燃比測定の精度低下の主な原因であった。

そこで、本章では、ヒータ内蔵式の酸素センサにおける出力電流の温度依存性が理論値からずれ、ばらつく現象の原因を解明し、その対策を検討した⁽²⁾。

7.2 酸素センサ出力電流の測定方法

7.2.1 酸素センサ出力電流の測定方法

酸素センサ出力電流の測定方法について述べる。まず、酸素センサを図7.1に示すように結線して、プロパンガスバーナ^{(1),(3)}の排気ガス中に挿入した。次に、内蔵ヒータに直流電圧を印加してヒータ消費電力を8～15W（素子温度：700～1000℃に相当）に調整し、ヒータ電圧印加の所定時間後にポンプ電流のフィードバック制御を開始した。そして、外側ポンプ電極とポンプ電流源との間に挿入した電流計でポンプ電流を測定した。ヒータリーク電流は、ポンプ電流のフィードバック制御を止めた後に、内側ポンプ電極および測定電極と接地端子との間に流れる電流として測定した。あらかじめR熱電対をガス導入孔に挿入させた温度測定用センサ素子を準備し、センサ素子温度とガス温度およびヒータ消費電力との関係を調べてセンサ素子温度を推定した。同一ガス温度、同一ヒータ消費電力では、センサ素子温度は同じになるものと仮定した⁽⁴⁾。

7.2.2 ヒータリーク電流のバイパス構造

ヒータリーク電流によるジルコニア固体電解質の劣化を避けるために、ヒータリーク電流のバイパス構造を検討した（図7.2）。このセンサ構造は、図7.1の酸素センサ構造を基本として、ヒータ絶縁層と測定電極との間の固体電解質中に厚さ10μmの第二の多孔質アルミナ絶縁層を追加、二つのヒータ絶縁層に挟まれた固体電解質の表面に被測定ガスに接して補助電極を新たに設けた構造である。第二

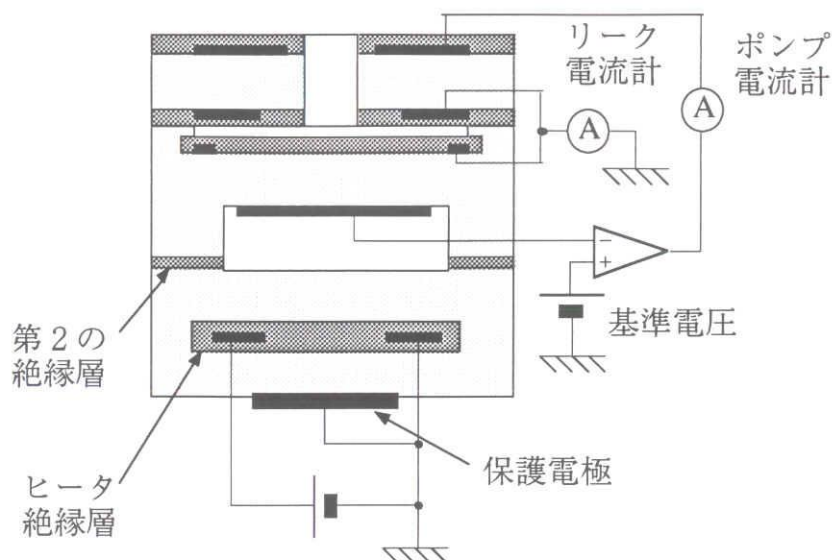


図7.2 ヒータリーク電流のバイパス構造

の絶縁層の材質はヒータ絶縁層と同じであり、補助電極層の材質は他の電極層と同じである。補助電極は、ヒータ低電位端子と外部で結線し接地した。このセンサ構造では補助電極がヒータ低電位端子と同電位であるので、ヒータ層を囲む固体電解質の電位は低く保たれ、前述したヒータリーク電流による固体電解質の還元は生じない。一方、ヒータリーク電流はヒータ高電位側から補助電極もしくは測定電極に流れ込むが、第二のヒータ絶縁層が存在するのでその大部分は補助電極に流れ込み測定電極へ流れ込むヒータリーク電流が少なくなるので、ヒータリーク電流がポンプ電流に与える影響は低減されたと考えた。ヒータリーク電流が流れ込む補助電極近傍にはリーク電流に相当する酸素イオン供給源が必要であるが、補助電極は被測定ガスに接しているため被測定ガス中の酸素、水蒸気、二酸化炭素ガスから電極反応を経て酸素イオンが供給され、隣接する固体電解質が劣化することはない。補助電極付きセンサは図7.2に示したように結線し、図7.1の酸素センサと同様にポンプ電流とヒータリーク電流を測定した。

ヒータリーク電流バイパス型センサにおけるリーク電流の測定は、以下の手順で行った。まず、図7.2の基準電極および外側ポンプ電極を非接続とし、測定電極、内側ポンプ電極、及び、補助電極をそれぞれスイッチを介して接地した。それぞれの電極とスイッチとの間には電流計を挿入した。その後、空気中で内蔵ヒータに直流電圧を印加し、センサを加熱して実験を開始した。同一の試料において、補助電

極につながるスイッチのみをON/OFFとしたとき、測定電極あるいは外側ポンプ電極に流入するヒータリーク電流を測定し、それらを比較した。測定電極に流入するリーク電流の測定時には内側ポンプ電極は接続せず、内側ポンプ電極に流入するリーク電流の測定時には測定電極を接続していない。測定電極に流入するリーク電流に対しては第二の絶縁層がリーク電流を減らす効果を持ち、内側ポンプ電極に流入するリーク電流に対しては第二の絶縁層及びセル間の絶縁層がリーク電流を減らす効果を持つことになる。これらの絶縁層によりリーク電流の値が小さくなっているので、測定はセンサの実使用温度領域より高い1050℃（ヒータ消費電力17W）で行った。

図7.1に示した従来のセンサにおいて、内側ポンプ電極および測定電極を接地しない場合に生ずる問題を明かにするために、ヒータの高温連続通電試験を行った。内側ポンプ電極と測定電極との接続を切断し、内側ポンプ電極を接地せず、ヒータの負電位端子のみを接地した上で、測定電極を接地した場合と接地しなかった場合の両方でヒータの連続通電試験を行い固体電解質の劣化状況を比較した。二種類の結線方法に対してそれぞれ6本のセンサをプロパンバーナ燃焼排気ガス中に配置し、ヒータに直流電圧を印加、ヒータ消費電力を12Wに調節（センサ素子温度：900℃に相当）した。500時間の連続通電試験を実施した後、センサ素子を切断し固体電解質の還元（黒変）の有無を肉眼で観察した。

7.3 複合セル型酸素センサの出力電流温度依存性のばらつき

図7.3に酸素センサ出力電流（ポンプ電流）の温度依存性を示した。被測定ガスはプロパン燃焼排気ガスで、正規化空燃比 $\lambda=0.85$ の燃料過剰燃焼ガスでの測定結果を図7.3(a)に、 $\lambda=1.56$ の燃料希薄燃焼ガスでの測定結果を図7.3(b)に示す。燃料過剰領域ではポンプ電流の極性が反転するが、ここではポンプ電流の大きさのみに注目した。ポンプ電流の値は、素子温度800℃、 $\lambda=1.56$ で、1.6～3.2mAであった。図7.3に示したポンプ電流の値は、測定温度領域のほぼ中央である素子温度800℃におけるポンプ電流の値を基準とした相対値(Relative pumping current)である。ポンプ電流の温度依存性は、素子温度800℃におけるヒータ

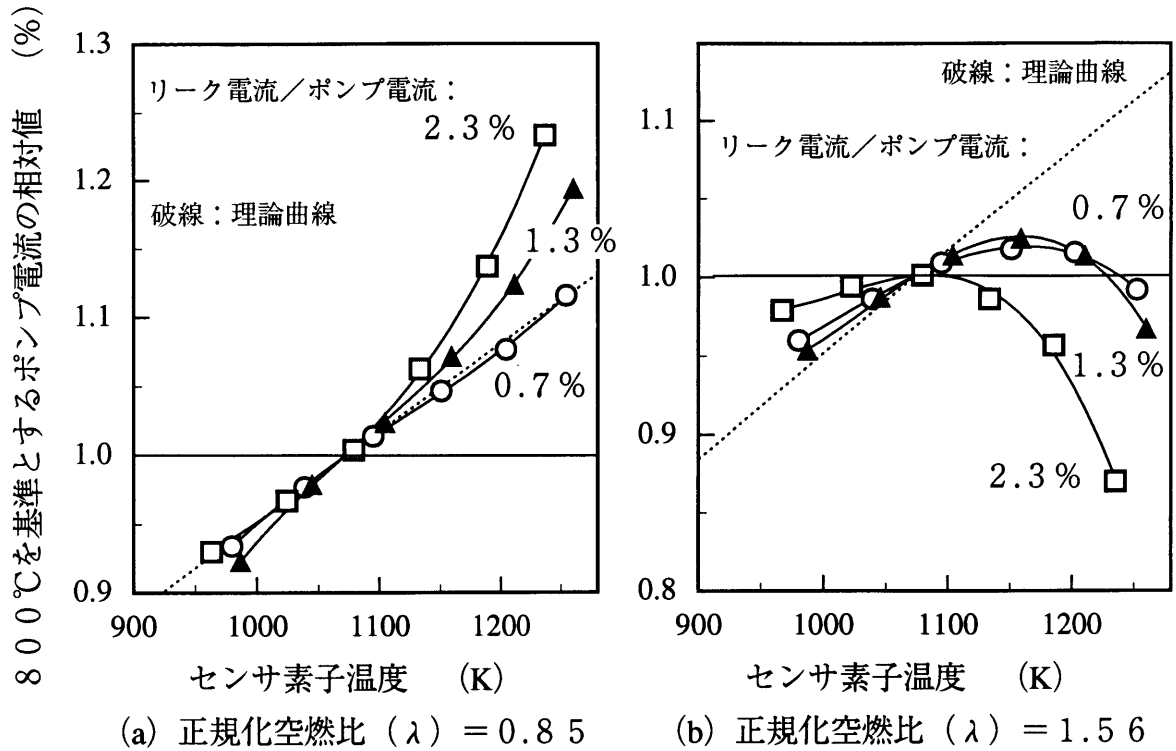


図7.3 ヒータリーク電流によるポンプ電流の温度依存性の変化

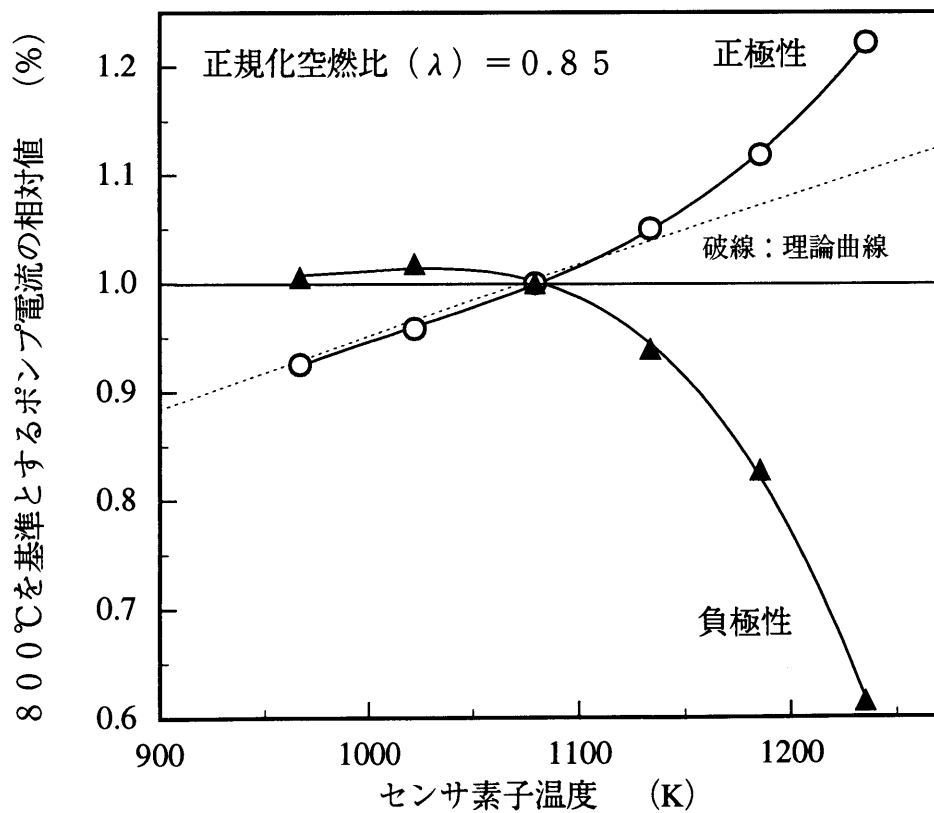


図7.4 ヒータ電圧の極性を変えたときのポンプ電流の温度依存性の変化

リーク電流 I_{leak} の $\lambda = 1.56$ におけるポンプ電流 $I_{p,1.56}$ に対する比率 $I_{\text{leak}} / I_{p,1.56}$ によって変化した。ヒータリーク電流の比率が高い試料ほど、すなわち、ヒータ絶縁層の絶縁抵抗の小さい試料ほど、図 7.3 (a) に示した燃料過剰領域では素子温度上昇によるポンプ電流の増加率が大きく、図 7.3 (b) に示した燃料希薄領域では素子温度の上昇によるポンプ電流の増加率が小さい。燃料希薄領域では高温でポンプ電流が減少し始めるが、ヒータ絶縁層の絶縁抵抗が小さい試料ほどポンプ電流の減少率が大きくなった。

理論的には、ポンプ電流の温度依存性は拡散律速部（ガス拡散ギャップ：図 7.1）の拡散係数の温度依存性によって決まり、本報告の試料における拡散ギャップのように拡散断面の開口寸法がガスの平均自由行程よりも大きい場合、温度の 0.7 乗に比例することが報告されている⁹⁾。この理論曲線を、素子温度 800℃ における値を基準とした相対値で図 7.3 (a)、(b) 中に破線で示した。素子温度 800℃ で、既に、実験結果の電流増加率は理論曲線の電流増加率とずれており、ヒータリーク電流の比率が高い試料では、センサ使用温度の全温度領域に渡って電流増加率の理論曲線とのずれが認められる。また、測定した電流増加率は、燃料希薄領域では理論曲線より小さく、燃料過剰領域では理論曲線より大きかった。

図 7.4 には、同一の被測定ガス、同一の試料に対して、ヒータ電圧の極性を変えたときのポンプ電流の温度依存性の変化を示した。被測定ガスは、正規化空燃比 $\lambda = 0.85$ の燃料過剰燃焼ガスであり、ポンプ電流は素子温度 800℃ におけるポンプ電流の値を基準とした相対値である。ポンプ電流の増加率は、ヒータ電圧の極性が正のとき（図 7.1 と同様に、ヒータ低電位端末を接地したとき）は図 7.3 (a) と同様に理論曲線より大きいものの、ヒータ電圧の極性を反転すると（ヒータの高電位端末を接地すると）理論曲線より小さくなり、高温では負の温度依存性を示した。

これらの現象から、ポンプ電流の温度依存性の理論値からのずれは、ヒータ電流のリークによる測定電極からのポンプ作用が原因であることが分かる。つまり、図 7.1 に示されるように測定電極はヒータ低電位端子と接地端子を経て外部で結線されているので、ヒータ電圧の極性が正であればヒータリーク電流はヒータ高電位側から測定電極に流れ込み、常にギャップ内から酸素を汲み出す酸素ポンプとして働

く。一方、被測定ガスが燃料希薄の場合、ポンプセルによるポンプ電流もギャップ内から酸素を汲み出す方向に酸素ポンプを行い、両者は方向が同じであるので、ヒータリーク電流による酸素ポンプ分だけポンプ電流（出力電流）は減ると考えられる。また、被測定ガスが燃料過剰の場合には、ポンプセルによるポンプ電流がギャップ内へ酸素を汲み込む方向に酸素ポンプを行うので、両者は方向が逆になり、ポンプ電流（出力電流の大きさ）は増加することになる。さらに、ヒータ電圧の極性が負の場合には、ヒータリーク電流は常にギャップ内に酸素を送り込む酸素ポンプとして働くので、被測定ガスが燃料過剰の場合にはポンプ電流は減少することになる。ヒータリーク電流の比率が大きい試料ほどポンプ電流の温度依存性の理論値からのずれが大きく、また、同一試料においては、温度が上昇してヒータリーク電流が増えるに従って理論曲線からのずれが増加するのである。

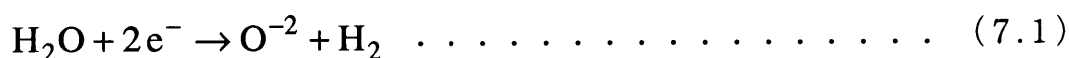
7.4 測定電極接地の必要性

ポンプ電流の温度依存性の理論曲線からのずれを防止するには、ヒータリーク電流によるガス拡散ギャップからの酸素ポンプを阻止する必要がある、そのための最も簡単な方法は、内側ポンプ電極および測定電極のヒータ低電位端子との結線（図7.1）を切断することである。そこで、内側ポンプ電極および測定電極を接地しない場合に生ずる問題を検討した。ヒータの高温連続通電試験の結果を表7.1に示す。連続通電試験で固体電解質が還元したのは、測定電極を接地しなかった試料のみであり、測定電極を接地した試料では還元は生じなかった。また、固体電解質の還元は、いずれもヒータの負電位側を中心に生じていた。

表7.1 プロパンバーナにおける、ガス温度900℃、500時間連続のヒータ通電試験で生じた固体電解質の劣化

| 測定電極の結線方法 | 劣化発生の比率 |
|-------------|---------|
| ヒータ負電位端子に接続 | 0 / 6 |
| どの端子にも接続せず | 2 / 6 |

内側ポンプ電極と測定電極を接地しない状態では、ヒータリーク電流はヒータ高電位側から固体電解質を経てヒータ低電位側に流れ込み、固体電解質の電位はヒータ高電位端と負電位端の中間の電位になる。この電流のキャリアは、固体電解質内では酸素イオン、絶縁体層内では酸素イオン、ホール、もしくは、ナトリウム等の不純物イオン等である。電流が流れるためには、固体電解質とヒータ低電位側の絶縁層との界面で、酸素含有ガスから酸素イオンへの反応が起こる必要があるが、界面には電極がなく、触媒活性が低いので酸素ガスのイオン化や下記(7.1)、(7.2)式に示される酸素含有ガスの還元による酸素イオン生成反応は起こりにくい。



そこで、固体電解質とヒータ低電位端との電位差が、固体電解質の還元電位以上になると、ヒータ低電位側の界面で酸素含有ガスの還元反応の代わりに界面近くのジルコニアが還元され、リーク電流のキャリアである酸素イオンが作られる。界面における固体電解質の還元を防止するには、測定電極の電位がヒータ低電位端子を基準として、常に固体電解質の還元電位（ジルコニアにおいては、1.8V^⑥）以上にならないようにする必要がある。

測定電極をヒータ低電位端子に結線する図7.1の構成は、ヒータ層に接する固体電解質の電位をヒータ低電位端子と同一にすることで、ヒータ低電位端子を基準として測定電極の電位が1.8V以上にならないようにし、固体電解質の還元を防止できる。これに対し、内蔵ヒータからのリーク電流による出力電流のずれを防止するために測定電極をヒータ低電位端子と結線しない構造は、固体電解質を還元し劣化させる可能性が高いと考えられる。

7.5 ヒータリーク電流バイパス型センサの特性

ヒータリーク電流バイパス型センサのヒータリーク電流値を表7.2に示す。ヒータリーク電流バイパス型センサのヒータリーク電流は、第二の絶縁層を持たない酸

表 7.2 測定電極に流入するヒータリーク電流の減少（空气中 1053℃にて測定）

| | ヒータリーク電流 (μA) | | | |
|----------------------|----------------------------|------|-------|------|
| | 測定電極 | | ポンプ電極 | |
| | 試料 A | 試料 B | 試料 A | 試料 B |
| 保護電極非接続 | 300 | 250 | 140 | 80 |
| 保護電極をヒータ負 電位端子に接続 | 47 | 46 | 0.6 | 0.4 |

素センサに比べて1/10にまで低下した。さらに、補助電極を接続すると、測定電極に流入するリーク電流は1/5に、また、内側ポンプ電極に流入するリーク電流は1/200に減少した。大部分のヒータリーク電流が補助電極に吸収されたためであると考えられる。また、補助電極の効果は、第二の絶縁層の抵抗がジルコニア固体電解質の抵抗に比べて高いほど大きくなった。

次に、ヒータリーク電流バイパス型センサのポンプ電流の温度依存性を測定した（図7.5）。測定電極および内側ポンプ電極に流入したヒータリーク電流の値は、素子温度800℃において1 μA 以下であり、 $\lambda = 1.56$ におけるポンプ電流値に対する比率は、0.03%であった。ポンプ電流の温度依存性は、被測定ガスが燃料過剰（ $\lambda = 0.85$ ）であるか燃料希薄（ $\lambda = 1.56$ ）であるかにかかわらず、1000℃以下の温度領域では理論曲線とほぼ一致する結果となった。図7.2のセンサの構造により、ヒータリーク電流の大部分が補助電極に吸収されてガス拡散ギャップに接する電極へのヒータリーク電流の流入が低減されたため、ポンプ電流のシフトが減少したものとする。また、ヒータ絶縁層に接する固体電解質も補助電極によりヒータ低電位端と同電位に保たれており、固体電解質が還元される危険もない。

7.6 まとめ

ヒータ内蔵型酸素センサは、加熱時間が短く省電力であるという利点を有するが、高温では出力電流の温度依存性が理論値からずれ、ずれ幅がセンサによって異

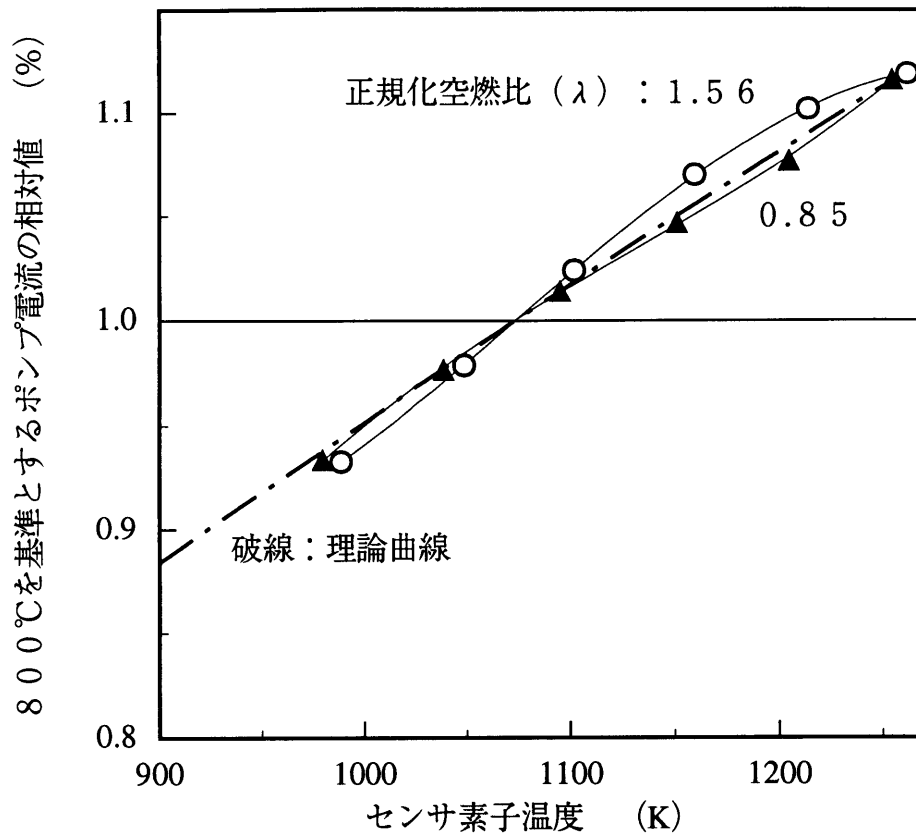


図7.5 ヒータリーク電流バイパス型センサのポンプ電流の温度依存性

なるという問題があり、高温での高精度空燃比測定を阻害していた。

本章では、ヒータ内蔵型酸素センサの出力電流温度依存性が理論値からずれる原因が、内蔵ヒータからのリーク電流にあることを明らかにし、出力電流に対するヒータリーク電流の影響を防止するためリーク電流のバイパス構造を開発し、その効果を確認した。

その結果、ヒータ内蔵型酸素センサにおいても、実使用温度領域である1000℃以下の温度では出力電流の温度依存性が理論値と一致し、出力電流の温度補正による高精度測定が可能となった。

参考文献

- (1) S. Soejima and S. Mase : "Multi-Layered Zirconia Oxygen Sensor for Lean Burn Engine Application", SAE paper 850378 (1985).
- (2) 西澤、間瀬 : "ヒータ内蔵型ジルコニア酸素センサにおけるヒータリーク電流による出力温度特性変動の低減", 電気化学および工業物理化学, **62**, 8, 709 (1994).
- (3) C. T. Young : "Experimental Analysis of ZrO_2 Oxygen Sensor Transient Switching Behavior", SAE paper 810380 (1981).
- (4) 西澤、間瀬 : "ジルコニア酸素センサ出力に対する被測定ガス圧力脈動の影響", 電気学会論文誌C, **114**, 1, 63 (1994).
- (5) H. Diez : "Gas-Diffusion-Controlled Solid-Electrolyte Oxygen Sensor", Solid State Ionics, **6**, 175 (1982).
- (6) 西澤、間瀬 : "補助ポンピングによる複合セル型ジルコニア酸素センサの劣化防止法", 電気学会論文誌C, **115**, 1 (1995) に掲載予定.

第8章 総 括

8.1 本論文のまとめ

本研究によって得られた結果を以下に要約する。

第1章では、ガソリン自動車の排気ガス浄化システムと、同システムに不可欠な部品である空燃比センサに関する従来の研究内容を概説し、本研究の背景と位置づけを明らかにした。

第2章では、本論文の導入として、複合セル型ジルコニア酸素センサの構造、動作原理、および、製造方法について概説し、そこに内在する問題点を整理した。

第3章では、複合セル型酸素センサを自動車の排気ガスの空燃比測定に応用する場合に最大の障害であった排気ガス圧力脈動のセンサ出力電流に与える影響について検討し、圧力脈動の影響の小さいセンサ構造を開発した。

複合セル型酸素センサの出力電流は、排気ガス圧力の脈動に応じて脈動し、その平均値がシフトした。平均電流のシフトは、圧力脈動の振幅とエンジン回転数の積にほぼ比例し、センサの出力電流の温度依存性および圧力依存性では説明できなかった。そこで、センサの内部空間に流入流出する排気ガスの流動を考慮に入れ、実測した排気ガスの圧力波形データを使ってセンサ内部の各部分のガス流速、ガス成分濃度、および出力電流の変化を数値計算によりシミュレートしたところ、出力電流の平均値がシフトすることが明かとなった。平均電流のシフトは、内部空間容積が大きいほど顕著となるので、内部空間容積が、従来のセンサの6%と小さいセンサを試作したところ、圧力脈動による出力電流の平均値シフトが従来のセンサの1/5に低減され、センサを自動車用に応用できる目途を得た。

第4章では、複合セル型酸素センサの出力電流の校正のために、酸素濃度が一定な空気中で動作をさせたときに発生する固体電解質の劣化について研究し、以下の結果を得た。

固体電解質の劣化は、内側ポンプ電極の最奥部に接する固体電解質で発生しており、この部分における局所的な酸素分圧の低下が劣化の原因ではないかと考え、ポンプ電極における局所的な酸素分圧の低下を検出するために、ポンプセルの分極特

性（ポンプ電流対ポンプ電圧特性）を詳細に調べた。空気中でポンプ電流を増加させたとき、劣化センサではポンプ電圧の上昇に比べてセンサ電圧の上昇が遅いこと、また、ポンプ電圧から抵抗分極成分を除いたポンプ電圧中の濃度分極を定義すると、0.9～1.0 Vを境界値として劣化センサと非劣化センサを分別できることが判明した。

固体電解質の劣化を防ぐために、ポンプ電圧中の濃度分極を評価指標として、測定電極への補助ポンプを研究し、その効果を確かめた。また、具体的な補助ポンプの方法としては、ポンプ電流の一部を測定電極にリークさせる方法が適していることが明かとなった。

補助ポンプを取り入れた改良センサは、空気中での300時間の連続作動試験でも劣化せず、その耐久性が確認された。

第5章では、複合セル型酸素センサをベースとした三電極センサについて検討し、複合セル型センサの多孔質のセル間絶縁層と空気ダクトの併用、内側ポンプ電極と測定電極の併用により、よりコンパクトなセンサ構造を得、環境からの影響で空気ダクト中の酸素濃度が変化する場合にも誤動作することなく使用できることを明かにした。出力できるポンプ電流の値は、制限されるため、空気中での出力電流の校正はできないものの、測定可能な空燃比領域は、正規化空燃比 λ にして0.85～1.6であり、実用上は十分である。

第6章では、複合セル型酸素センサの出力電流の温度変化率がほぼゼロとなるセンサ構造を提案し、以下の結果を得た。

複合セル型酸素センサの出力電流の温度変化率と圧力変化率は、ガス拡散律速機構により定まり、ガスの平均自由行程に比べて拡散律速部の開気孔径が大きいバルク拡散では、温度変化率が大きく、圧力変化率が小さい、また、開気孔径が小さい細孔拡散では逆になることが知られていた。そこで複合型酸素センサにおいても、バルク拡散となる拡散ギャップと細孔拡散となる多孔質セラミックス層とを組み合わせることにより、出力電流の温度変化率を低減できる可能性があった。本章では、拡散ギャップと被測定ガス空間を連結するガス導入孔に、開気孔径の異なる多孔質セラミックスを充填することにより、出力電流の温度変化率をほぼゼロにでき

ることを明かにした。

開発されたセンサは、混合拡散を利用しない従来の複合セル型酸素センサと同様、広範囲の空燃比測定が可能であり、用途によって使い分けることが可能となった。

第7章では、複合セル型酸素センサに内蔵されたヒータからのリーク電流がセンサ出力電流に与える影響について解明した。被測定ガスの温度が高い条件下で高精度の測定を行う場合、ヒータリーク電流が、拡散ギャップに面する電極に流入することにより発生する出力電流のシフトは無視できないものであった。このヒータリーク電流の影響を軽減するため、絶縁層と保護電極とを組み合わせたヒータリーク電流のバイパス構造を開発した。この構造を採用すれば、実使用温度領域である1000℃以下の温度では、出力電流の温度依存性が理論値と一致し、出力電流の温度補正による高精度測定が可能であることを確認した。

8.2 今後の課題

本研究により、複合セル型酸素センサは、ほぼ実用可能な水準に達したが、さらなる改善のために残された課題を以下に示す。

- (1) 複合セル型酸素センサは、センサ自体が、センサセルの起電力を一定に保つようにポンプ電流を常に調節するひとつの制御系を構成している。この制御系における動特性、特にポンプ電流変化に対するセンサ起電力の応答特性の研究、および、ポンプ電流の最適制御が課題である。
- (2) 現在、広くガソリン自動車に利用されている、濃淡電池型酸素センサを用いた理論空燃比制御システムにおいては、走行中に排気ガス浄化システムの故障を検知することができない。複合セル型酸素センサをこのシステムに組み入れ、走行中の故障検知システムを組み上げることが今後の課題である。

8.3 本研究の工学的応用

複合セル型酸素センサは、測定可能な空燃比領域が極めて燃料の濃い燃料過剰領域から燃料を全く含まない空気中まで広がっており、その応用範囲は広い。自動車の空燃比制御用としては、希薄燃焼用、ディーゼル用、ならびに、走行モードによって燃料過剰領域、燃料希薄領域、ならびに、理論空燃比の空燃比領域を使い分ける空燃比制御システムに適用可能である。自動車排気ガスの空燃比センサとして利用する場合の複合セル型酸素センサの特徴と用途を表8.1にまとめた。センサを取り付ける位置（シリンダ排気口からの距離）や用途によって、高精度センサ、耐環境性の高いセンサ、出力の温度変化率の小さいセンサ、圧力変化率の小さいセンサ（複合セル型酸素センサの基本構造）を選択可能である。また、個々の自動車用の空燃比制御システムの開発時にも、排気ガスの空燃比をリアルタイムに測定可能なセンサとして使用可能である。

工業炉では、排気ガス中の残留酸素濃度を継続的にモニターすることによって、燃焼効率の向上、有害ガス成分排出量の低減、異常燃焼の検知に利用できる。

表8.1 複合セル型酸素センサの特徴と用途

| センサの種類 | 複合セル型 | 三電極型 | 混合拡散型 | ヒータリーク電流のバイパス構造 |
|----------------------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|----------------------------------|
| 本論文中的 対応章 | 3, 4 | 5 | 6 | 7 |
| センサの特徴 | 広範囲の空燃比 測定（基本構造） | 耐環境性向上 | 出力温度 変化率の低減 | 高温での使用 |
| 用 途 | 自動車排気ガス用 空燃比センサ | オフロード 車両用センサ | 故障検知用 高精度センサ | 高出力、速応答 用センサ |
| 排気管への 取付け位置 （排気口からの 距離） | 触媒コンバータ前 （0.3～1.5 m） | 同左 | 触媒コンバータ後 （1.0～2.5 m） | エキゾースト マニフォールド （0.1～0.3 m） |

謝 辞

本論文の作成についての端緒をおつくりくださった、豊田工業高等専門学校長 堀井憲爾教授に謹んで感謝の意を表します。

本論文をまとめるに当たり、御指導を賜りました、名古屋大学工学部 後藤俊夫教授に深く感謝の意を表します。本論文の作成に当たり、同大学工学部 毛利佳年雄教授、大熊繁教授には数々の御指導と御助言を賜りました。深く感謝の意を表します。

また、本研究は日本碍子株式会社在職中および豊田工業高等専門学校において行ったもので、本研究に関して、暖かい熱心な御指導を賜りました日本碍子株式会社 間瀬俊三特許部長、加藤伸秀センサ課長に心から感謝いたします。

日頃から本研究にあたり、惜しみない御援助と御協力を頂いた豊田工業高等専門学校 梶田省吾教授に心から感謝いたします。また、西澤研究室の歴代の卒業生諸氏には実験等について多くの協力を得ました。ここに記して心から感謝の意を表します。

最後に、本研究を遂行するにあたり、深甚なる御援助を頂いた豊田工業高等専門学校 高田和之教授、小川修教授、岩貞継夫教授、長谷亘康教授、後田澄夫助教授をはじめとする電気工学科教職員各位に対して深くお礼申し上げます。

研究業績一覧

○印は本研究に関する論文

<学会誌等>

1. ○ジルコニア酸素センサ出力に対する被測定ガス圧力脈動の影響
電気学会論文誌 第114-C巻、1号、pp. 63-69 (1994年)
間瀬俊三
2. ○バルク拡散と細孔拡散を組み合わせた混合拡散型ジルコニア酸素センサ
電気化学および工業物理化学誌 第62巻、5号、pp. 434-438 (1994年)
間瀬俊三
3. ○複合セル型三電極ジルコニア酸素センサの開発
電気学会論文誌 第114-C巻、6号、pp. 727-728 (1994年)
間瀬俊三、加藤伸秀
4. ○ヒータ内蔵型ジルコニア酸素センサにおけるヒータリーク電流による出力温度特性変動の低減
電気化学および工業物理化学誌 第62巻、8号、pp. 709-714 (1994年)
間瀬俊三
5. ○補助ポンピングによる複合セル型ジルコニア酸素センサの劣化防止法
電気学会論文誌 第115-C巻、1号 (1995年) に掲載予定
間瀬俊三、加藤伸秀
6. ○複合セル型ジルコニア酸素センサの空气中分極特性に与える湿度の影響
電気化学および工業物理化学誌 第63巻、3号 (1995年) に掲載予定
間瀬俊三、加藤伸秀
7. ○複合セル型ジルコニア酸素センサにおけるポンプ電極内平衡酸素分圧の低下機構
電気化学および工業物理化学誌 投稿中
後藤俊夫