薄膜全域空燃比センサ

正 員	高橋英昭	(豊田中央研究所)
非会員	稲葉忠司	(豊田中央研究所)
非会員	近藤春義	(豊田中央研究所)
非会員	佐治啓市	(豊田中央研究所)
非会員	増岡優美	(豊田中央研究所)

THIN-FILM WIDE-RANGE AIR-FUEL RATIO SENSOR

Hideaki TAKAHASHI, Tadashi INABA, Haruyoshi KONDOU, Keiichi SAJI, Yumi MASUOKA

Toyota Central R&D Labs. Inc.,
41-1, Yokomichi, Nagakute, AICHI, 480-11, Japan

A thin-film wide-range air-fuel ratio sensor has been fabricated on a porous alumina substrate. The sensor consisted of an oxygen pump cell and a limiting-current cell on the substrate. These cells were laminated in the order, Pt/ZrO₂ electrolyte/Pt/ZrO₂ electrolyte/Pt by sputtering technique. In this sensor, the oxygen pump cell served to supply oxygen to the limiting-current cell as substitution for air introduction. The limiting-current cell with a constant applied voltage of 0.6V showed a continuous output characteristic corresponding to air ratio of 0.7-1.5. The use of the oxygen pump cell has made it possible to eliminate air introduction and the changeover of the polarity of the applied voltage to the limiting-current cell.

キーワード：酸素センサ，薄膜，酸化ジルコニウム，自動車（排気対策，燃費向上）

1. 緒言

大気環境改善のため自動車から排出される有害ガス成分の低減技術開発が続けられている。ガソリン車では三元触媒の上流に酸素センサを設置し、常に理論空燃比^{*1}近傍の燃焼状態を維持した排気浄化方式が多用されている^{1,3)}。最近では、触媒の前方にはリニアに空燃比を検出する酸素センサを、後方には理論空燃比を検出する酸素センサを設置して、更に精密化を図った排気浄化システム⁴⁾も用いられるようになってきている。一方、地球温暖化防止や化石燃料の有効利用への対応として、飛躍的に燃費効率を向上させる燃料希薄(リーン)燃焼エンジン^{5,6)}を搭載した車が市販されるようになってきている。これらのシステムにおいて酸素センサ⁷⁻¹⁰⁾は燃焼制御のキーデバイスとなっており、今後も益々多用される方向にある。現在、酸素センサは機械的な強度、耐熱性の観点から焼結法で作製されたものが主に用いられている。これからの酸素センサとしては、理論空燃比だけでなく広範囲の空燃比を高精度に検出し、また、センサ加熱電力を低減することも求められている。これにはセンサ

の内部抵抗の低減、小型化、構造の単純化が必要になる。

著者らは最近、薄膜状のジルコニア固体電解質を用い、センサ部とヒータ部とを一体化した薄膜全域空燃比センサを提案している¹¹⁾。しかし、このセンサでは、検出雰囲気がりッチ(燃料過剰雰囲気)とリーンで限界電流式酸素センサに印加する電圧の極性を切り換える必要があった。そのため、抵抗変化式理論空燃比センサを一体化していた。この問題を避ける一般的な方法として、センサ内部への大気の導入がある。また、検出空燃比の広範囲化の方法として、ジルコニア電解質を用いた酸素ポンプセルと起電力セルから成る2セル型空燃比センサが開発されている^{12,13)}。しかし、大気極と測定極を持つ構造では、センサ構成の単純化、小型化に限界がある。

本報告では、大気導入を必要とせず、単純な構造、小型化が可能なセンサの可能性を検討した。すなわち、エンジン排ガス中には約10%の水蒸気が共存するのでこれを分解して酸素源とするために、多孔質基板上の限界電流セル上に酸素ポンプセルを積層したセンサを試作した。このポンプセルに一定電圧を印加して作動させた場合、リッチからリーンまで連続して空燃比を測定できるかどうかを検討

した。

- *1 理論空燃比：空気と燃料の組成比(重量比)がちょうど化学量論比となる時の空燃比

2. 動作原理

センサの動作原理を図1を用いて説明する。ポンプセルに電圧(V1)を印加すると酸素ポンプ作用¹⁴⁾によりリーンでは、雰囲気中の酸素が第3電極から第2電極へ汲み出される。リッチでは酸素は無いが、雰囲気中の水蒸気より生成した酸素が同様に、第3電極から第2電極へ汲み出される¹⁵⁾。よって、リーン、リッチの何れの雰囲気においても第2電極は酸素過剰雰囲気になり、酸素ポンプセルは大気導入機能を代用していると言える。その結果、限界電流セルに一定の電圧を印加すれば、リーンでは、多孔質基板により律速された水素、一酸化炭素などの未燃ガスの輸送量に対応した酸素ガスが第2電極から第1電極へ汲み出され、それに対応した限界電流が流れる。その結果、センサに一定の電圧を印加すれば、出力される電流から空気過剰率¹²⁾が求められる。そこで、実験素子を試作し、以下の方法で動作を検証した。

- *2 空気過剰率：空燃比と理論空燃比の比

図1 全域薄膜空燃比センサの構造

Fig. 1 Structure of a thin-film wide-range air-fuel ratio sensor.

3. 実験方法

〈3-1〉センサ素子の作製 RFスパッタリング装置を用いて、多孔質基板上に限界電流セルとポンプセル(Pt/ZrO₂電解質/Pt/ZrO₂電解質/Pt)を順次積層した。さらに、多孔質基板の下面にはPtヒータを作製した。その後、800℃の大気雰囲気中で熱処理した。試作した薄膜空燃比センサの寸法は3×4×0.3mmである。各部の成膜条件を表1に、試作したセンサの写真を図2に示す。

〈3-2〉センサの特性測定 試作センサの限界電流セルについて、N₂-O₂、N₂-H₂、N₂-H₂O-H₂ガス雰囲気中での電流-電圧特性を調べた。さらに、所定の空気過剰率に設定してイソブタンと空気を燃焼させた排ガス中で、限界電流セルとポンプセルの電流-電圧特性または起電力特性を測定した。測定雰囲気の温度は450℃とし、センサは内蔵ヒータにより700℃に加熱した。この時のヒータ電力は約2Wであった。

表1 成膜条件

Table 1 Sputtering condition

	ZrO ₂ electrolyte	Electrode	Heater
Target	ZrO ₂ +8mol%Y ₂ O ₃	Pt	
Substrate	Porous alumina		
Argon pressure	5×10 ⁻³ Torr		
Sputtering power	300 W	50 W	
Temp. of substrate	300℃	Without heating	
Film thickness	4~5 μm	0.5 μm	3~4 μm

Detector side

Heater side

図2 試作したセンサ

Fig. 2 Photographs of a thin-film wide-range air-fuel ratio sensor.

4. 結果と考察

〈4-1〉各ガス雰囲気での特性 ポンプセルに電圧を加えない状態での限界電流セルの基本特性を、N₂-O₂、N₂-H₂、N₂-H₂O-H₂ガス中で調べた。N₂-O₂ガス中での特性を図3に示す。酸素濃度に対応した限界電流特性が得られていることがわかる。

図3 N₂-O₂ガス雰囲気中での電流-電圧特性

Fig.3 Current-voltage characteristics of the limiting current cell in N₂-O₂(0-25%) gas mixtures at 700℃.

図 4 には、 N_2 - H_2 ガス中での結果を示す。この場合、 ZrO_2 電解質に供給される酸素が存在しないために 0.5V 以下の電圧では電流は流れないが、この電圧以上では ZrO_2 電解質自体に発生した電子伝導の増加に基づく電流が増加したものと考えられる。

図 4 N_2 - H_2 ガス雰囲気中での電流-電圧特性

Fig. 4 Current-voltage characteristics of the limiting current cell in N_2 - H_2 (0-10%) gas mixtures at 700°C.

つぎに、 N_2 - H_2 - H_2O 混合ガス中の H_2O 濃度を 10% に一定に保ち、 H_2 濃度を変えてセンサ特性を調べた。結果を図 5 に示す。 H_2 濃度 0% では、第 1 象限の 1~1.6V の間に H_2O の分解によって生じたと考えられる限界電流特性が現れるのに対して、 H_2 濃度が 0.2% 以上の場合には、0.3~0.8V の所で H_2O 濃度に対応した限界電流特性が得られた。また、第 3 象限では H_2 濃度に対応した限界電流特性が得られた。以上のことは、検出雰囲気中に酸素が存在しなくても H_2O が共存すると限界電流特性が得られることを示す。

図 5 N_2 - H_2 - H_2O ガス雰囲気中での電流-電圧特性

Fig. 5 Current-voltage characteristics of the limiting current cell in N_2 - H_2 (0-10%)- H_2O (10%) gas mixtures at 700°C.

〈4-2〉 燃焼排ガス中での特性 限界電流セル、ポンプセルの各々の電流-電圧特性を燃焼排ガス中で測定した。ポンプセルに電圧を印加しない状態で限界電流セルについ

て測定した結果を図 6 に示す。空気過剰率 λ に対応した限界電流特性がリーンでは第 1 象限に、リッチでは第 3 象限に得られた。ここで、リッチにおける限界電流は前述の N_2 - H_2 - H_2O ガスでの特性と同様に、雰囲気中の H_2O から解離された酸素がイオンとして電解質中を移動し、ガス拡散律速層としての律速体である多孔質基板を通過した未燃成分と反応することにより得られたと考えられる。このことから、限界電流セルの印加電圧の極性を切り換えれば、限界電流セルだけでリーンとリッチの空気過剰率 λ を検出できることがわかる。

図 7 では、限界電流セルには電圧を印加しない状態でポンプセルについて測定した結果を示す。ポンプセルは拡散律速層を持たないため、リーン、リッチ両雰囲気において電圧の上昇と共に電流が増大する特性を示した。ポンプセルに流れる電流は印加電圧 1V で 1mA 以上と限界電流セルの電流値より 10 倍以上大きいことから、第 2 電極に多量の酸素を送り込んでいると推定される。ただし、電流-電圧特性の傾きはリーンとリッチとで異なり、雰囲気依存性を示すことがわかった。

図 6 燃焼排ガス中での限界電流セルの電流-電圧特性 (センサ温度: 700°C).

Fig. 6 Current-voltage characteristics of the limiting current cell in the exhaust gas from an iso-butane burner. (sensor temperature: 700°C)

図7 ポンプセルの電流-電圧特性

Fig. 7 Current-voltage characteristics of the pumping cell

つぎに、ポンプセルに 1V の電圧を印加した状態で、測定雰囲気を変えたときの限界電流セルに発生する起電力と空気過剰率との関係を調べた。その結果を図 8 に示すが、空気過剰率 $\lambda=1$ 近傍で起電力が急変していることがわかる。このことは、ポンプセルにより第 2 電極側に酸素が汲み出され、リッチ状態でも第 2 電極では大気基準極に相当する機能が発現していることを示していると考えられる。

図8 センサの起電力-空気過剰率特性

Fig. 8 Dependence of EMF of the sensor on air ratio.

(4-3) ポンプセルの駆動条件 図8に示したように、リッチ雰囲気においてポンプセルを動作させると、第 2 電極側が酸化性雰囲気となるため限界電流セルには約 0.9V の起電力が発生する。そのため、図 6 の第 3 象限に見られた限界電流特性はこの起電力によって右方に移動させられ、第 4 象限に現れると推定される。

実際に、リッチ ($\lambda=0.8$) において、限界電流セルの電流-電圧特性に対するポンプセル印加電圧の影響を調べた結果を、図 9 に示す。図より明らかなように、ポンプセルへ電圧を 1V 印加することにより、第 3 象限(約 -1V ~ 0V の間)に現れていた限界電流特性が第 4 象限(0V ~ 1V の間)に移行した。ポンプセル印加電圧 0V では、第 1, 2 電極ともに低酸素濃度になっているが、ポンプセルへある程度の電圧を印加

すると、雰囲気中の H_2O の分解によってポンプセルから第 2 電極へ酸素が送り込まれて酸素濃度が高くなるために、このような特性移行が起こると考えられる。

図9 ポンプセルのポンプ電圧を変えた時の限界電流セルの電流-電圧特性(700°C)

Fig. 9 Influence of pumping voltage on the current-voltage characteristics of the limiting current cell at 700°C.

図10 限界電流セルの電流-電圧特性 (ポンプセル電圧: 1V)

Fig. 10 Current-voltage characteristics of the limiting current cell (pumping voltage 1V).

〈4-4〉 積層センサの特性 上記の検討の結果、ポンプセルに約 1V の電圧を印加することにより、リッチでの限界電流特性が第 4 象限に現れることが確認できた。そこで、ポンプセルに 1V の電圧を印加し、空気過剰率 λ を 0.7 ~ 1.5 の範囲で変えた時の限界電流セルの電流-電圧特性を測定した。結果を図 10 に示す。また、この図より求めた 0.6V 印加時の出力電流と空気過剰率との関係を図 11 に示した。

図 11 より、ポンプセルに 1V の電圧を印加して限界電流セルの出力電流を測定すれば、連続的に空気過剰率が求められることがわかる。

図 11. センサの出力電流と空気過剰率との相関の出力特性
(ポンプセル電圧:1V, 限界電流セル電圧:0.6V)

Fig. 11 Output current vs. air ratio for the sensor.
(Pumping cell voltage:1V, Limiting current cell voltage:0.6V)

5. まとめ

大気導入部を必要とせず、構造が単純な空燃比センサの可能性を検討した。そのため、多孔質基板上に Pt 電極/ZrO₂ 電解質/Pt 電極/ZrO₂ 電解質/Pt 電極の順に RF スパッタリング法で積層した限界電流セルとポンプセルとからなる検知部、および基板の他面に付加した Pt ヒータ部より構成される 3×4×0.3mm の空燃比センサを試作した。本素子のポンプセル、限界電流セルについて、ガス雰囲気や電圧印加条件を変えて特性を調べた。その結果、以下のことがわかった。

1. 被検ガス雰囲気中に水蒸気が共存すれば、ポンプセルはリッチ、リーンに関わらず水蒸気を分解して酸素を供給できる。
2. ポンプセルに 1 V の一定の電圧を印加すると、ポンプ電流は限界電流セルに流れる電流の 10 倍以上となり、大気基準極としての機能を十分に果たすことができる。
3. リッチにおいて限界電流セルの第 3 象限に現れていた限界電流特性は、ポンプセルにある程度の電圧を印加すると、第 4 象限へ移行した。

これらのことから、ポンプセルを作動させることにより、

限界電流セルに一定電圧を印加した時の出力電流から、リッチおよびリーンの空気過剰率の変化を連続的に測定できることがわかった。なお、本センサの動作に要する電力は約 2W であった。

(平成 9 年 6 月 20 日受付, 平成 9 年 9 月 11 日再受付)

文献

- (1) J. G. Rivard: "Closed-Loop Electronic Fuel Injection Control of the Internal-Combustion Engine", *SAE Paper 730005* (1973).
- (2) R. Zechall, G. Baumann and H. Eisele: "Closed-Loop Exhaust Emission Control System with Electronic Fuel Injection", *SAE Paper 730566* (1973).
- (3) 河合, 渡辺: 「燃料噴射システムの電子コントロール」自動車技術, 32(2) pp.122-127 (1978).
- (4) A. Ohata, M. Ohashi, M. Nasu, and T. Inoue: "Model Based Air Fuel Ratio control for Reducing Exhaust Gas Emissions", *SAE Paper 950075* (1995).
- (5) 久米, 棚田, 飯田, 村上, 安東: 「筒内噴射ガソリンエンジンのための燃焼制御」, 自動車技術会学術講演会前刷集, 9631948 (1996).
- (6) 松下, 中西, 郷野, 沢田: 「筒内噴射ガソリンエンジンの燃焼特性」自動車技術会学術講演会前刷集, 9638022 (1996).
- (7) H. Dueker, K. H. Friese and W. D. Haecker: "Ceramic Aspects of the Bosch Lambda-sensor", *SAE Paper 750223* (1975).
- (8) K. Saji: "Characteristics of Limiting Current Type Oxygen Sensor" *J. Electrochem. Soc.*, 134, pp.2430-2435 (1987).
- (9) T. Kamo, Y. Chujo, T. Akatsuka, and J. Nakano, M. Suzuki, "Lean Mixture Sensor," *SAE Paper 850380* (1985).
- (10) K. Mizusawa, K. Katoh, S. Hamaguchi, H. Hayashi and S. Hocho: "Development of Air Fuel Ratio Sensor for 1997 Model Year LEV Vehicle," *SAE Paper 970843* (1997).
- (11) H. Kondo, K. Saji, H. Takahashi and M. Takeuchi: "Thin Film Air-Fuel Ratio Sensor," *Sensor and Actuators B*, 13-14, pp.49-52 (1993).
- (12) R. E. Hetrick, W. A. Fate and W. C. Vassel: "Oxygen Sensing by Electrochemical Pumping", *SAE Paper 810433* (1981).
- (13) S. Suzuki, T. Sasayama, M. Miki, H. Yokono, S. Iwanaga and S. Ueno: "Thick-Film Zirconia Air-Fuel Ratio Sensor and with a Heater for Lean Mixture Control Systems", *SAE Paper 850379* (1985).
- (14) D. Yuan and F. A. Kröger: "Stabilized Zirconia as an Oxygen Pump", *J. Electrochem. Soc.*, 116, pp.594-600 (1969).
- (15) 高橋, 近藤, 佐治, 山田, 武内, 五十嵐: 「限界電流式酸素センサの燃料過剰雰囲気における特性」第 6 回化学センサ研究会, 19, pp.41-42 (1987).

高橋 英昭

(正員) 1941 年 3 月 23 日生まれ。1966 年 3 月名城大学理工学部電気科卒業。(株)豊田中央研究所入社。主として半導体圧力センサの研究開発を経て、自動車用排ガスセンサの研究開発に従事。現在、デバイス部機能デバイス研究室、主任技師。

稲葉 忠司

(非会員) 1964 年 10 月 28 日生まれ。1990 年岐阜大学大学院工学研究科修士課程修了。(株)豊田中央研究所入社。主として自動車用排ガスセンサの研究開発に従事。現在、デバイス部機能デバイス研究室。

近藤 春義

(非会員) 1946 年 3 月 17 日生まれ。1968 年 3 月名城大学工学部電気工学科卒業。(株)豊田中央研究所入社。主として半導体圧力センサの応用開発を経て、自動車用排ガスセンサの研究開発に従事。現在、総務部、主任技師。

佐治 啓市

(非会員) 1945 年 8 月 1 日生まれ。1972 年名古屋大学大学院工学研究科修士課程修了。(株)豊田中央研究所入社。主として自動車用排ガスセンサの研究開発に従事。工学博士。現在、デバイス部機能デバイス研究室、主任研究員。

増岡 優美

(非会員) 1970 年 7 月 11 日生まれ。1991 年名古屋短期大学教養科卒業。(株)豊田中央研究所入社。主として自動車用排ガスセンサの研究開発に従事。現在、デバイス部機能デバイス研究室。