

愛知発明賞

「部分安定化ジルコニア固体電解質」

(特許 第 6897503 号)

吉田 充宏 株式会社デンソー エネルギーソリューション開発部
鈴木 聡司 株式会社デンソー エネルギーソリューション開発部
野口 真 株式会社デンソー エンジン機器技術部

① 応募発明等の概要

本発明は、内燃機関搭載車両の排ガス中の酸素濃度や空燃比を測定するガスセンサ (A/F センサ; 図 1) に用いられる部分安定化ジルコニア固体電解質に関するものであり、従来よりも冷熱サイクル (加熱と冷却の繰り返し) における熱膨張率の変動を低減し、固体電解質とともに A/F センサ素子 (図 2) を構成する異種材料部材との熱膨張率の乖離を抑制することで、A/F センサ素子の亀裂や剥離等の故障に対する高い信頼性を実現した。

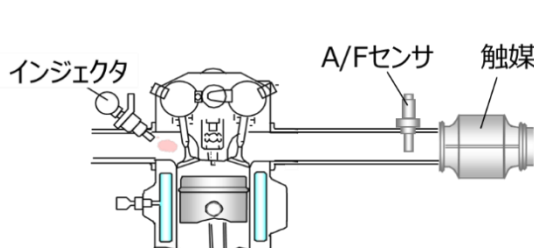


図 1 A/F センサの搭載位置

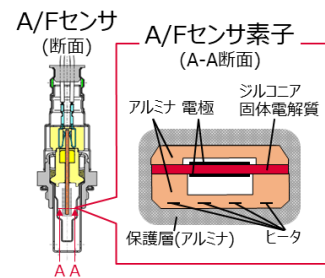


図 2 A/F センサの構造

② 従来発明等の課題と開発ニーズ

部分安定化ジルコニア固体電解質は、ジルコニア (ZrO_2) へのイットリア (Y_2O_3) などの安定化剤の固溶量が高濃度な C 相 (立方晶) 粒子と低濃度な M 相 (単斜晶) 粒子から主に構成され、各粒子の存在比率の調整によりアルミナなどの異種材料部材との熱膨張係数を整合できる。一方で M 相粒子は約 $800^{\circ}C$ 以上の高温で結晶構造が変化し T 相 (正方晶) 粒子となり、約 $600^{\circ}C$ 以下に冷却すると M 相粒子に戻る性質があり (図 3)、この結晶構造の変化は約 4% の体積変化を伴うため、温度に比例して単調に膨張/収縮を繰り返す異種材料部材の間では熱膨張率差が生じ、素子が破損するおそれがある。

近年、車両の排ガス規制や燃費規制の強化が進み、A/F センサには例えば $1000^{\circ}C$ を超えるような高温環境での信頼性や、アイドルストップ機能など頻繁なエンジン停止/始動による冷熱サイクルへの信頼性向上が要求され、部分安定化ジルコニア固体電解質には

高温での結晶構造変化の低減が求められている。



図3 部分安定化ジルコニア固体電解質における結晶構造変化の例

③ 応募発明等の特徴

本発明の部分安定化ジルコニア固体電解質は、M相の存在比率を全体の5～25体積%とすることで異種材料部材と熱膨張係数を整合しつつ、M相に固溶したイットリアを従来よりも低濃度（1mol%以下；分析限界以下）に制御したことが特徴である。また、その部分安定化ジルコニア固体電解質を製造する方法がもう1つの特徴である。

これにより高温での結晶構造の安定性を向上し、熱膨張率の変動低減によるA/Fセンサの信頼性向上を実現した。

従来は原料混合後のイットリア原料分布が成行きでありM相にもイットリアが固溶するのに対し、本発明では原料粒径による反応性の違いに着眼した固溶制御を行った（図4）。具体的には平均粒径の異なる2種類のジルコニア原料（実施例；平均粒径d50：約0.3μmおよび約0.7μm）とイットリア原料を混合・焼成することで、高反応性な小粒径ジルコニア原料にイットリアの固溶を促進することでC相を形成しつつ、低反応性な大粒径ジルコニア原料にはイットリア原料の固溶を抑制することでイットリアが従来よりも低濃度なM相を得ることが可能である。

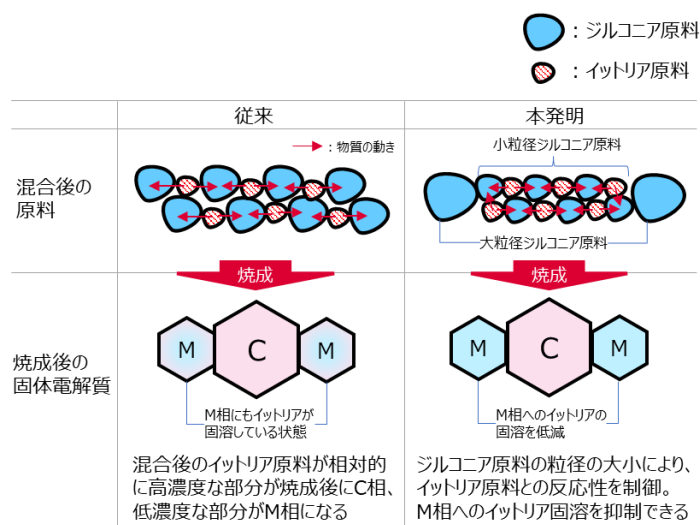


図4 従来と本発明の固体電解質および製法の比較（模式図）