研究報告

薄膜限界電流式酸素センサ

高橋英昭，佐治啓市，近藤春義

Thin-film Limiting-current Type Oxygen Sensor

Hideaki Takahashi, Keiichi Saji, Haruyoshi Kondo

要　旨

ジルコニア固体電解質に電流を流すと，酸素イオン伝導によって，固体電解質の一方の側から他の側へ酸素ガスがくみだされる。このとき， 小孔や多孔質などを利用して電解質に吸入する酸素ガス量を制限すると，電圧を増加しても電流が一定値になる飽和現象が現れる。この電流は限界電流と呼ばれ，周囲の酸素濃度に比例することから，一定の電圧を印加すれば流れる電流値から酸素濃度を検出できる。この原理を使った酸素濃度を検出するセンサを，薄膜微細加工技術を用いて薄膜の白金陰極，ジルコニア固体電解質，白金陽極を多孔質アルミナ基板上に順次積層して作製した。

本センサは小型 (寸法1.8mm角)，酸素濃度測定範囲が広い (0〜90% O_2)，高速に応答する (90%応答200ms)，メンテナンスを必要としない，ヒータ加熱に要する電力が少ない (約1W)，量産性がよい，耐熱性，耐環境性に優れている等の多くの特長を持っている。よって，燃焼効率の向上，反応の促進・抑制，酸化防止，治療等の多くの分野の酸素濃度の制御，あるいは，モニターに応用できる。

● ●

Abstract

When voltage is applied to zirconia solid electrolyte electric current flows in it and gaseous oxygen is pumped out from one side to the other by oxygen ion conduction. If the oxygen amount supplid to the electrolyte is restricted by a small hole or porous material, the electric current is saturated at a constant level. The saturated current is called limiting current and proportional to the ambient oxygen concentration. Therefore, the oxygen concentration can be detected from the current by applying a fixed voltage to the electrolyte.

An oxygen sensor on the basis of the above principle was fabricated by utilizing thin-film micro-machining technology. In the fabrication process, thin-films of platinum cathode, zirconia electrolyte and platinum anode were successively laminated on a porous alumina substrate.

Features of the oxygen sensor include small size (1.8mm square), wide measuring range for oxygen content (0 to 90% O_2), high-speed response (200ms for 90% response). Other features of the sensor are long maintenance free use, small heater power consumption by heater (approximate 1W), suitable fabrication proceses for mass production, excellent heat resistance, and high reliability under severe conditions.

The sensor can be utilized as a monitoring device to control fuel combustion efficiencies, acceleration or retardation of chemical reactions, oxidation states of sealed products, medical treatments, and many other applications where ambient oxygen content plays an important role.

キーワード　ガス，イオン，結晶構造，薄膜，ジルコニア，電解質，O_2センサ，計測，小型

1．はじめに

最近，燃焼，医療，バイオテクノロジー，食品等の分野では，燃焼効率の向上，反応の促進・抑制，酸化防止等のため，酸素濃度の制御が行われている。こうした分野で現在使用されている酸素センサとして，ガルバニ電池式[1]，酸素濃淡電池式[2]，半導体抵抗変化式[3]および限界電流式[4, 5]等がある。しかし，いずれの方式も，使用する上で多くの問題がある。例えば，ガルバニ電池式では，電解質水溶液を用いているため，室温付近でしか使用できない。また，酸素濃淡電池式は，基準極を必要とする。半導体抵抗変化式は，酸化物半導体の温度依存性が大きい。一方，以前に我々が提案した焼結体ジルコニアを用いた限界電流式酸素センサ[4]は，出力電流が酸素濃度に比例する。しかも，応答性がよい，安定・長寿命である等の特長を持っていることから，自動車エンジンの希薄燃焼システム制御用酸素センサ[5]，酸素モニター[6]として，実用化されている。このセンサは，ジルコニア固体電解質の一方の電極面にポーラスなコーティングをするかあるいは，小孔のあいた覆いをすることにより，電解質へのガス拡散を律速して限界電流特性を発現させている。このセンサは電解質の抵抗が高いため，高温に加熱するのに大電力を必要とした。よって電解質の低抵抗化および，センサ動作に要する電力の低減化が要望されていた。

これらの課題を解決するため，近年著しく進歩した成膜技術を利用して，ジルコニア電解質の薄膜化を試みた。その結果，成膜したジルコニア薄膜は良好な酸素イオン伝導性を示すことを確認した。そこで，白金，ジルコニア電解質，および白金を多孔質アルミナ基板上に順次積層して酸素検知部を製作し，アルミナ基板の他の一面には白金ヒータを作成した限界電流式酸素センサを開発した。

このセンサは，酸素濃度測定範囲が広く，高速に応答する。しかも，センサを加熱するためのヒータ電力を従来の 1 / 数10以下に低減できた。その結果，従来の酸素センサの多くの問題点を克服できた[7, 8]。

ここでは，開発した薄膜限界電流式酸素センサについて，動作原理，薄膜ジルコニア電解質の特性，構造，センサ特性に及ぼすH_2O，CO_2の影響，さらに，燃焼排ガス中での安定性，酸素メータへの応用例について述べる。

2．動作原理

板状ジルコニア固体電解質の上下表面に白金電極を付け電流を流すと，陰極では，

$$O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-} \quad \cdots\cdots (1)$$

の電気化学反応によって，電解質中へ酸素イオンの注入がおこる。一方，陽極では，

$$2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e \quad \cdots\cdots (2)$$

の反応によって酸素の放出が生じる。この現象は酸素ポンプ作用として知られている[9]。この場合，酸素が雰囲気から，式(1)の反応の起こる場所まで輸送される過程のどこかに，酸素輸送量を制限する過程が存在すると，この電解質セルの電流－電圧特性に飽和電流特性が現れる。このような飽和電流は，限界電流と呼ばれ，この大きさは外界の酸素濃度によって決められる[10]。限界電流式酸素センサは，陰極への酸素の供給をガス拡散によって行い，酸素濃度に比例した限界電流を検出するものである[11]。

例えば，**Fig.1**に示すように陰極上に，小孔を開けたカバーで覆うと，この陰極への酸素輸送量はその小孔部分の酸素ガス拡散にほとんど支配されるようになる。その結果，ジルコニア電解質を流れる酸素イオン流量，すなわち，電流は，小孔での酸素ガス拡散量によってほぼ決まるものとなる。

小孔の径が酸素の平均自由行程よりもはるかに大きくてKnudsen拡散の影響を無視でき，通常拡散のみに従うという条件で，小孔での酸素の輸送を定常 1次元モデルで考える[12]と，次式が成立する。

$$J_{O_2} = -D_{O_2} \cdot S \cdot \frac{dC_{O_2}}{dX} + \frac{JC_{O_2}}{C} \quad \cdots\cdots (3)$$

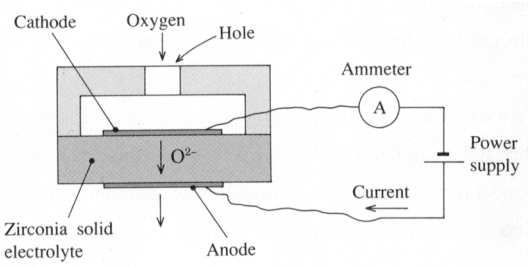


Fig.1 Principle of limiting-current type oxygen sensor.

ここで，J_{O_2}は酸素ガスの輸送量，D_{O_2}は酸素の拡散係数，Sは小孔の開口面積，C_{O_2}は酸素濃度，Cは全ガス濃度，Xは小孔の奥行き（円筒の長さ），および，Jは陰極を経て酸素が電解質に吸入されることによって生ずるガス全体の移動量を表す。上式右辺の第1項は，酸素の拡散による輸送量を表し，第2項は酸素が電解質へ吸入されることによるガス全体の移動による輸送量への寄与を表している。したがって，定常状態では，

$$J = J_{O_2}$$

の関係がある。開口部の奥行きをlとし，境界条件として

$X = 0$　の時　$C_{O_2} = C_{O_2}(0)$

$X = l$　の時　$C_{O_2} = C_{O_2}(l)$

を用いて式(3)を解けば，次式が得られる。

$$J_{O_2} = D_{O_2} \cdot S \cdot \frac{C}{l} \cdot ln \left\{ \frac{1 - C_{O_2}(l)/C}{1 - C_{O_2}(0)/C} \right\} \quad \cdots (4)$$

ここで，$C_{O_2}(0)$および$C_{O_2}(l)$は開口部（小孔部）内外での圧力差は無いものと仮定した。

開口部の内側へ輸送された酸素は，陰極で 式(1)の電気化学反応によって酸素イオンに変換される。すなわち，限界電流I_lは，電解質の輸率を1とすれば，次式で表される。

$$I_l = 4F J_{O_2} = \frac{4F \cdot D_{O_2} \cdot S \cdot C}{l} ln \left\{ \frac{1 - C_{O_2}(l)/C}{1 - C_{O_2}(0)/C} \right\} \quad \cdots (5)$$

ここで，Fはファラデー定数である。式(5)からも分かるように，限界電流は，雰囲気中の酸素濃度だけでなく，陰極表面（開口部の内側）の酸素濃度によっても影響をうける。したがって，限界電流がほとんど雰囲気の酸素濃度のみによって決まるためには，開口部の内側の酸素濃度が雰囲気に比べて極めて低くならなければならない。そのためには，電解質セルの酸素ポンプ能力を十分大きくする必要がある。このような条件が満たされれば，式(6)は，

$$I_l = \frac{4F \cdot D_{O_2} \cdot S \cdot C}{l} ln \left\{ \frac{1}{1 - C_{O_2}(0)/C} \right\} \quad \cdots (6)$$

となり，限界電流の大きさから酸素濃度比（モル分率）$C_{O_2}(O)/C$を知る事ができる。また，上式は，$C_{O_2}(O)/C$が1に比べてかなり小さい範囲では，次のように近似できる。

$$I_l = \frac{4F \cdot D_{O_2} \cdot S}{l} C_{O_2}(0) \quad \cdots (7)$$

すなわち，限界電流は，酸素濃度に比例するものとなる。しかし，C_{O_2}/Cが20%以上になると上記の条件を満足しなくなり非直線性が目立つ様になる。

Fig.1の構造のセンサは，電解質酸素ポンプセルと小孔を有する部分の接合を必要とするので，構造が複雑であり，小孔部内側に空間が存在するためセンサ応答特性が遅くなる等の問題がある。

上記に述べたセンサ（Fig.1の構造のセンサ）の問題点を解決する方法として，多孔質基板をガス拡散律速要素として用い，多孔質基板上に陰極，電解質，陽極と積層すればセンサ構造は極めて簡単にできる。しかも，陰極空間（小孔部内側の空間）を小さくできるので，高速応答が期待できる。

多孔質基板が陰極への酸素輸送を支配する場合の限界電流は，多孔質基板の細孔径が，ガスの平均自由行程よりもはるかに小さく，細孔内のガス拡散がKnudsen拡散機構に支配されるような多孔質基板を選べば，式(7)からの類推によって次式で表される。

$$I_l = 4F \cdot D_{O_2,\mathrm{eff}} \cdot \frac{A}{L} \cdot C_{O_2} \quad \cdots (8)$$

ただし，上式のAは陰極の面積，Lは多孔質基板の厚さ，又，$D_{O_2,\mathrm{eff}}$は多孔質基板内での酸素の有効拡散係数を表す。式(8)から明らかな様に式(6)の様な非直線項をもたない。よって，センサの出力は直線的な特性となる。

3．薄膜ジルコニア電解質

限界電流式酸素センサを，ある一定酸素濃度において，電流－電圧特性を測定すると3つの領域に分かれる（**Fig.2**）。低い電圧範囲では，センサの内部抵抗によって電流が決まり，この領域を抵抗支配領域と呼ぶ。中間の電圧範囲では，電圧によらず電流が一定になる（限界電流），この領域を過電圧支配領域と呼ぶ。さらに，電圧を増加すると，電解質が還元され電子伝導の寄与のため電流の増大する過電流領域が現れる[1 3)]。

センサの内部抵抗が低い場合には抵抗支配領域が狭くなり，過電圧支配領域に一定電圧を印加することにより， 広い範囲の酸素濃度を測定することが可能である。しかし，内部抵抗が高くなると抵抗支配領域は広くなり，酸素濃度が高くなるのにしたがって過電圧支配領域は高電圧側へシフトする。よって，一定電圧を印加して測定できる酸素濃度範囲は狭くなることから，広い測定範囲を得るためには内部抵抗を小さくす

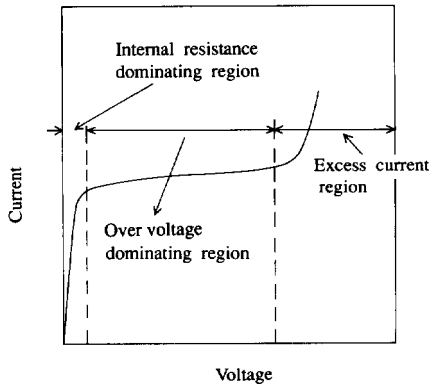


Fig.2 Current-voltage characteristic of limiting-current type oxygen sensor.

Table 1 Film Preparing condition of thin-film zirconia electrolyte.

Substrate	Sintered alumina
Substrate temperature	300℃
Sputtering atmosphere	Ar
Pressure	5×10^{-3} Torr
Film deposition rate	0.5 μm / h
Film thickness	Approx. 4 μm

ることが重要である。

これまでジルコニア電解質の低抵抗化（イオン伝導性の向上）を図る方法として，ZrO_2にYb_2O_3，Sc_2O_3等を添加したり，焼結助材（SiO_2，Al_2O_3等）の添加量を少なくする等の方策が行われてきたが限界がある。そこで，ここでは，高周波スパッタリング装置を使用して，ジルコニア電解質を薄膜にすることにより抵抗を下げることを試みた。

３．１　薄膜ジルコニア電解質の製作と結晶構造

ZrO_2＋8mol% Y_2O_3 焼結ターゲット材を高周波スパッタリング装置を用いて，アルミナ基板上に成膜した。成膜条件を**Table1**に示す。アルミナ基板上にスパッタした直後および大気中で1000℃にて1時間熱処理した後のジルコニア薄膜と同一組成のジルコニア焼結体のX線回折スペクトルを比較した。その結果を**Fig.3**に示す[8)]。それによると，スパッタ直後のジルコニア薄膜では（111），（200），（220），（311）回折線がブロードなピークを示すと共に，ピーク強度が小さい。しかし，熱処理すると焼結体と同様のシャープなピークの（111），（200），（220），（311）回折線に近づく。以上の結果から，スパッタリング法にて成膜したジルコニア薄膜は，焼結体とほぼ同様の結晶構造を持ったジルコニア薄膜が得られることが分かった。

３．２　ジルコニア電解質の抵抗率

多孔質アルミナ基板上に成膜したジルコニア薄膜，および焼結体の抵抗－温度特性を4端子法により測定し，それぞれの試料の寸法から抵抗率に換算した。その結果を**Fig.4**に示す[7, 14)]。

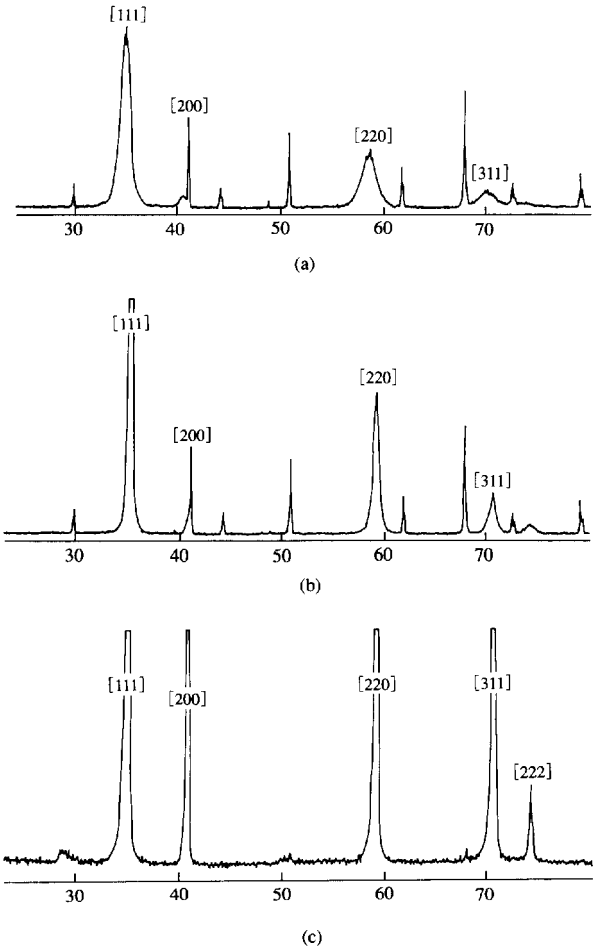


Fig.3 X-ray diffracting spectrum of thin-film and sintered zirconia.
(a) Thin film as sputtered
(b) Thin film after heat treatment at 1000℃, for 1h.
(c) Sintered zirconia

Fig. 4によれば，薄膜の抵抗率の方が焼結体よりも高くなっている。しかし，Croset[15]，根岸[16]等は，同様に高周波スパッタリング装置で，ZrO_2＋10mol%Y_2O_3焼結体をスパッタして，薄膜を作成した結果を報告している。その結果によると，薄膜ジルコニアの抵抗率は焼結体の抵抗率とほぼ同等になると述べている。このように，Croset等の結果と，ここでの実験結果が一致しない点として，Si基板の代わりに酸素ガスを律速させるために多孔質アルミナ基板を用いたことも一因と考えられる。すなわち，基板の平滑度の違いにより抵抗率換算におけるジルコニア薄膜寸法（長さ，面積）の違いが原因として考えられる。

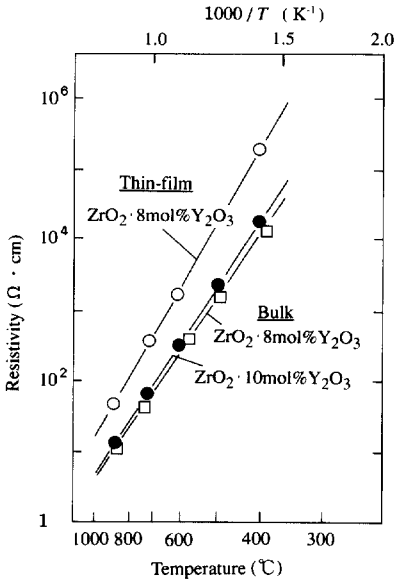


Fig.4 Resistivity-temperature characteristics of thin-film and sintered solid-electrolytes.

３．３　ジルコニア電解質および電極との界面抵抗（電極界面抵抗）

センサ抵抗は，電解質抵抗および界面抵抗の和と考えることができる。そこで，これらの抵抗の割合を解析するために，複素インピーダンス法により，焼結法およびスパッタ法にて製作した焼結センサと薄膜センサの抵抗を大気中にて測定した。測定結果を**Fig.5**に示す。この結果では，焼結センサでは，直流抵抗，5Hz～10.8MHzまでの間にそれぞれ2つの円弧状軌跡が見られる。それに対して，薄膜センサでは，1つの円弧状軌跡を示している。ここで2つの円弧を示す場合のセンサの等価回路は，**Fig.6** のように表される[17]。ここで，Fig.6のR_1は電解質を構成する結晶粒子の抵抗，R_2は結晶粒界の抵抗，R_3は電解質と電極との界面抵抗，Ciは電解質粒界静電容量，Z（ω）はWarburgインピーダンス（$Z(\omega) \propto \omega^{-1/2}(1-i)$　$\omega : 2\pi f$, f: 周波数）である。よって，焼結センサは結晶粒子抵抗R_1と粒界抵抗R_2，界面抵抗R_3の和から成るのに対して，薄膜センサは結晶粒子抵抗R_1と界面抵抗R_3の和から成ることを示している。ここで，両センサ（焼結，薄膜）の性質の違いを明確にするため，単位面積（mm^2）当たりの抵抗に整理し，電解質抵抗（焼結はR_1＋R_2，薄膜はR_1）と界面抵抗に分離して，その温度依存性を比較した。その結果を，**Fig.7**に示す。Fig.7より明らかなように，薄膜センサではジルコニア電解質よりも界面抵抗の方が高く，全体の抵抗を支配している。それに対して，焼結センサは電解質の抵抗と界面抵抗はほぼ同等である。また，電解質の抵抗は薄膜センサの方が焼結センサよ

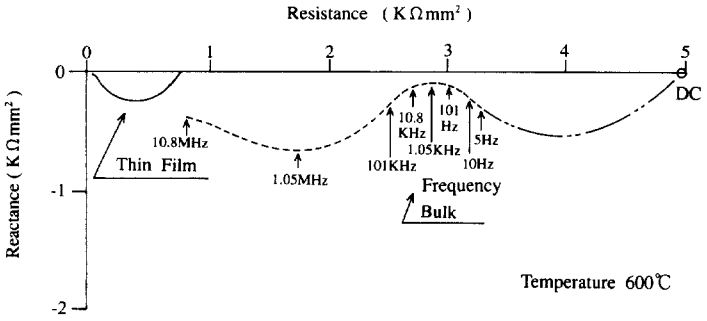


Fig.5 Experimental result of the complex impedance of thin film and sintered electrolyte.

りも1桁半以上低い。これは単位面積当たりに換算した電解質の抵抗は抵抗率と厚さに比例することから，薄膜センサは，焼結センサの厚さに比べて2桁程度薄いために抵抗が下がったと考えられる。また，界面抵抗については，薄膜センサの方が，500℃以上では焼結センサに比べて小さくなるがそれ以下では大きくなっている。

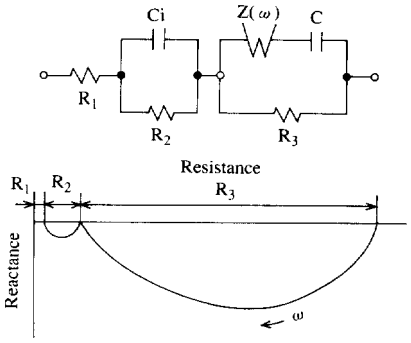


Fig.6 Typical complex impedance diagram and equivalent circuit of internal resistance of the electrolyte system.

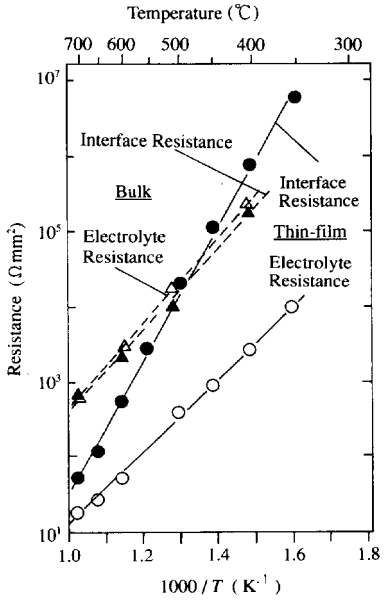


Fig. 7 Electrolyte or interface resistance VS. temperature for thin-film and sintered solid-electrolytes.

4．センサの構成と特性

センサ電極に到達する酸素ガスが Knudsen拡散の影響を強く受けるように，細孔径800Åの多孔質アルミナ基板を用いて，アルミナ基板の一面に高周波スパッタリング装置にて，白金電極（陰極），ジルコニア電解質，白金電極（陽極）の各薄膜を順次積層して酸素ガス検知部とし，他の一面には白金薄膜ヒータを設けた。このようにして製作したヒータ付き薄膜限界電流式酸素センサの大きさは1.70mm×1.75mm×0.30mmである（**Fig.8**）。センサを700℃に加熱するための所要電力は1W以下であった。

4.1　電流－電圧特性

センサ温度690℃，O_2－N_2混合ガス中で酸素濃度をパラメータにして測定したセンサの電流－電圧特性を**Fig. 9** に示す。ジルコニア電解質を薄膜化したため，内部抵抗が小さくなり抵抗支配領域が狭くなった。そ

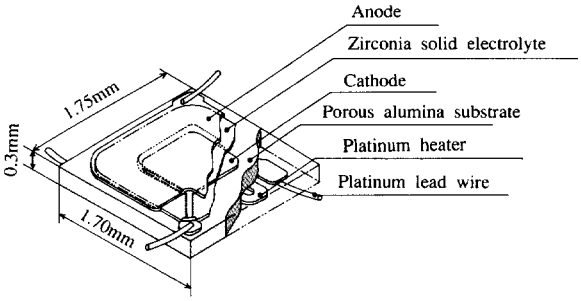


Fig. 8 Structure of thin-film limiting-current type oxygen sensor.

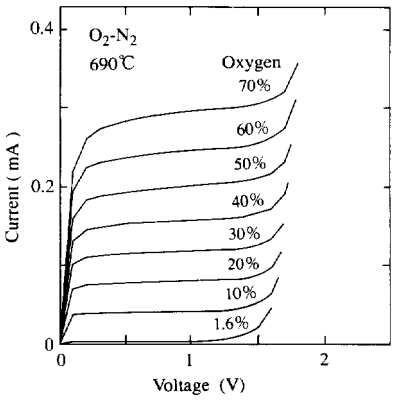


Fig. 9 Current-voltage characteristics of thin-film oxygen sensor at 690℃.

の結果，70%以上まで酸素濃度に比例した限界電流特性が得られている。印加電圧0.7Vにおける出力電流－酸素濃度特性を**Fig.10**に示す。

製作したセンサでは酸素濃度40%以下においては，良好な直線性を示している。また，Fig.10中に多孔質基板の細孔径1200Åサンプルの例も示す。さらに，酸素ガスの拡散が通常の分子拡散のみに従う場合の限界電流を表す式(6)および Knudsen拡散のみに従う場合の式(8)による計算値も併せて示す。Fig.10より明らかなように測定値は両式による値の間にはさまっている。しかも，細孔径の小さな（800Å）ものの方が直線性が良くなっている。このことは使用した多孔質基板の細孔径が，小さいため，Knudsen拡散の影響を強く受けていることを示していると考えられる。

4.2　出力電流の温度依存性

製作したセンサの電流－電圧特性を，20% O_2－N_2混合ガス中で，温度を変えて測定した。その結果をFig.11に示す。この結果からは，温度が500℃～700℃と大きく変化しても，限界電流の変化は5%程度と非常に小さい値となっている。しかし，一定電圧を印加して得られる電流をセンサ出力とする場合には，温度の低下によるジルコニア電解質および電極界面抵抗の増大によっても電流が低下するので，センサ出力の温度依存性は大きくなる。

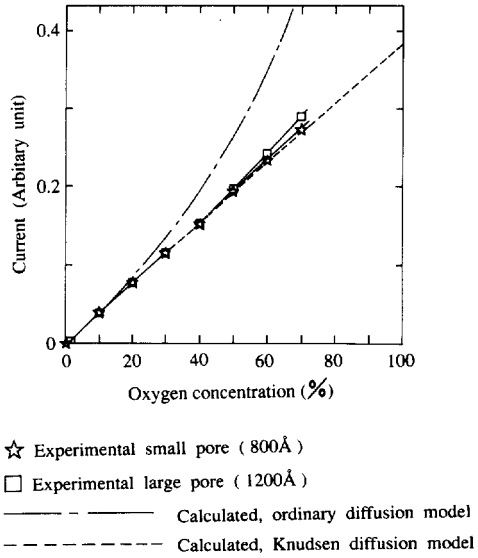


Fig.10　Relationship between oxygen concentration and limiting current.

4.3　応答性

酸素濃度20%と15%の矩形波状のO_2 / N_2ガスをセンサに供給し，出力電流の応答特性を測定した。その結果を**Fig.12**に示す。90%応答時間は200msとこれまでの小孔のあいた覆いによって酸素ガスを律速する方式の限界電流式酸素センサに比較して速い。これは，陰極空間が極めて小さいので，このような高速応答が得られたものと考えられる。

4.4　センサ特性に及ぼす水蒸気および二酸化炭素ガスの影響

燃焼排気のような雰囲気では，水蒸気（H_2O），二酸化炭素（CO_2）が多量に含まれている。これらのガスが限界電流にどのような影響を及ぼすのかを明らかにするため，O_2－N_2 混合ガス中に種々の濃度のH_2O，あるいはCO_2を添加したガス中で，センサの電流－電

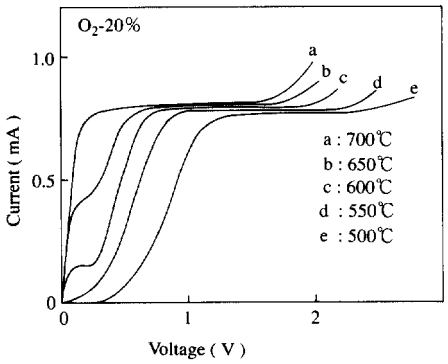


Fig.11　Temperature dependences of current-voltage characteristic.

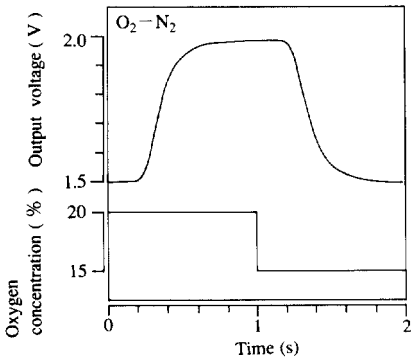
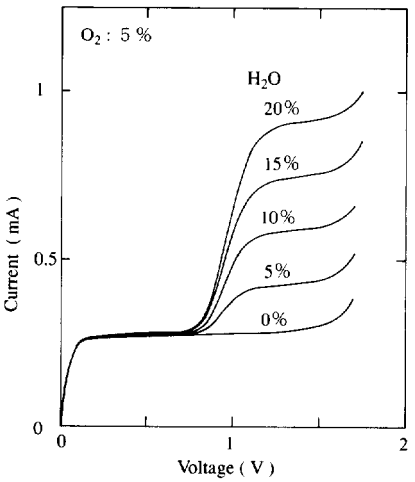
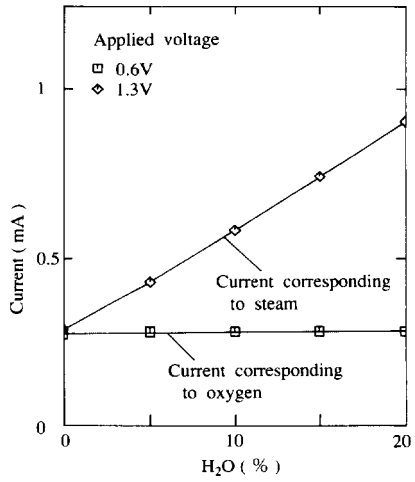


Fig.12　Transient response of thin-film oxygen sensor for oxygen concentration change in O_2-N_2 mixture.

圧特性を測定した。$H_2O-O_2-N_2$混合ガス中での測定結果を**Fig.13**に示す。この結果から分かるように，H_2Oが存在すると酸素に対応する限界電流が現れる電圧幅（Fig.13（a）過電圧支配領域）は0.7V程度に狭くなる。この電圧を越えると，電流はふたたび増加し，その後，二段目の飽和電流が現れる。その結果，O_2とH_2Oとを含むガス中では2段の飽和電流特性になっている。この二段目の飽和電流の大きさは，H_2O濃度に対応して，直線的に増加する。また，一段目の電流，すなわち，酸素の限界電流の大きさは，H_2O濃度に影響されない。ところで，このようなH_2O添加によって二段の飽和電流特性が生じる原因として，H_2Oから解離された酸素によるセンサ電流の増加が考えられる。もし，センサに加える電圧がH_2Oを分解するのに足りるほど充分大きければ，陰極上でH_2Oの分解が速やかに行われ，陰極でのH_2O濃度は外界よりも極めて低くなる。その結果，多孔質層内を拡散して陰極上に到達するH_2O分子は，多孔質層で律速状態になると考えられる[18]。



（a）



（b）

Fig.13 （a）Current-voltage characteristics and（b）Output characteristicsx in 5% O_2-N_2 mixture with H_2O concentration as a parameter.

このように考えると，H_2Oのセンサ電流への寄与，すなわちH_2Oによる限界電流の大きさ（I_l）$_{H_2O}$は，次のように表される。

$$(I_l)_{H_2O} = 2F \cdot D_{H_2O,eff} \cdot \frac{S}{L} \cdot C_{H_2O} \quad \cdots\cdots (9)$$

ここで，$D_{H_2O,eff}$は多孔質層内のH_2Oについての有効拡散係数，C_{H_2O}は外界のH_2O濃度を意味する。式(9)の結果は，Fig.13（b）のH_2Oの寄与による電流増加傾向とよく一致する。このことから，第二段目の飽和電流は，H_2Oの拡散律速状態からもたらされた限界電流であることが分かる。したがって，酸素雰囲気中にH_2Oが含まれるとセンサ電流全体の大きさは，式(9)で表されるものと式(8)で表される酸素についての限界電流の和になると考えられる。

$CO_2-O_2-N_2$ガス系についてもFig.13と同様の二段階の限界電流特性が生じる。二段目の電流増加量は，CO_2濃度に比例する。

これらの特性から，限界電流式センサは酸素濃度以外にH_2O濃度あるいはCO_2濃度も測定できることが分かる。

4.5　燃焼排気中での安定性

焼結ジルコニア固体電解質を用いた酸素センサは，他の酸素センサに比較して，厳しい環境下で長時間使用しても特性変化が小さく，安定な特性が得られることが知られている。そこで，薄膜手法で製作した本センサが，燃焼排気中でどのような特性変化を示すかを明確にするため，以下のような状況下での安定性を調べた[19]。

（A）　連続通電試験

LPG（液化石油ガス）を燃料とするガス給湯器の燃焼排気煙道（燃焼時の酸素濃度3～5%，ガス温度約200℃）にセンサを取り付けて，1日8時間燃焼ON－OFF（数10回）を繰り返す試験を1年間実施した。その時のセンサ出力の経時変化を酸素濃度21%と5%で調べた。

その結果を，**Fig.14**に示す。この結果によると，約1年間で大気中（燃焼OFF，酸素濃度：21％）の出力低下は数％，さらに，排気中（酸素濃度：5％）の出力低下は1％以内であった。なお，本試験中，センサは常時（1年間）動作状態に保持した。

（B） サイクル試験

給湯器の加速耐久試験として，ガス器具メーカで採用している，1分間燃焼－1分間燃焼停止サイクル試験と同期して，センサの通電および燃焼を1分間隔で断続させて行った。この試験では，1万サイクルが1年と換算されるので，10万サイクルは10年に相当する。よって，10万サイクルのON－OFFにて10％以内の特性変化は，10年間の寿命があることを意味する。試験の結果，10万サイクル（10年間相当）で燃焼排気中（酸素濃度５％）の出力変動は，5％以内であった。また，10万サイクル経過前後の酸素濃度21％と5％における電流電圧特性を**Fig.15**に示す。試験前後の酸素濃度21％，5％での限界電流値は変っていないが，試験後では，過電圧支配領域が，高い電圧側へ変化している。上述の（A），（B）の試験結果から本センサは給湯器の燃焼制御用センサとして十分実用性があると考えられる。

（C） センサ抵抗を増大させるガス成分の検討

上記の（A），（B）の試験から燃焼排ガス中にセンサを長時間放置した場合，限界電流値は変わらないが，過電圧支配領域が高い電圧側へ変化する。すなわち，センサ抵抗が増大することが分かった。そこで，センサ温度を700℃として種々のガス雰囲気中で動作させて，センサ抵抗を増大させるガス成分を調べた。ここでは，センサを構成しているどの部分の抵抗が変化するのかを調べるために，複素インピーダンス法により電極界面抵抗とジルコニア抵抗を測定した。実験結果を**Fig.16**に示す。この結果から，電極界面抵抗増大に強く影響するガス成分の１つとしてHC（炭化水素）

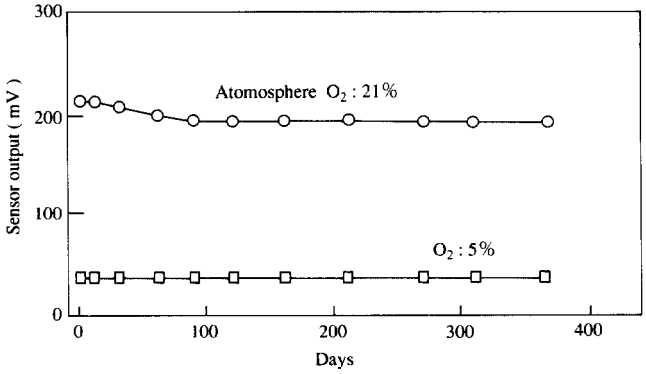


Fig.14 Output change with time of oxygen sensor for hot water supply system.

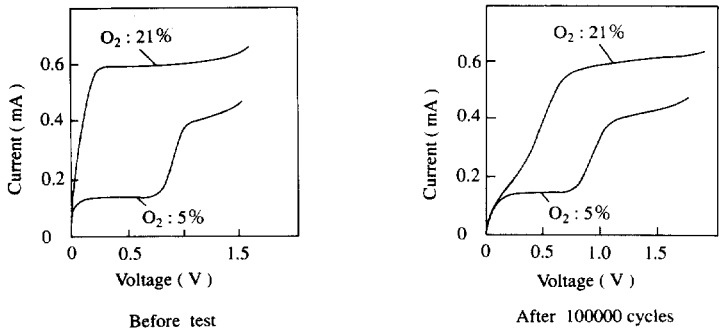


Fig.15 Current-voltage characteristics before and after combustion cycle test.

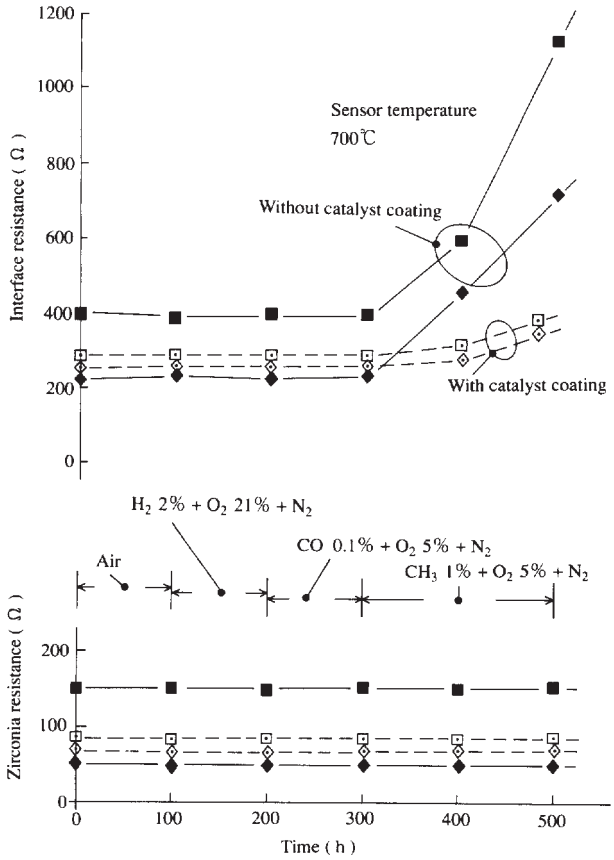


Fig.16 Change in zirconia and interface resistances for various ambient gases.

が見い出された。また，センサに白金触媒を担持すると，電極界面抵抗増大が抑制されることが分かった。以上の結果は，HCガスによって白金電極界面に何らかの状態変化が起こり電極界面抵抗が増大するものと思われる。

5．応用

薄膜限界電流式酸素センサの小型，メンテナンスフリー，　応答性がよいなどの特徴を生かし，ハンディータイプの酸素メータを開発した (**Fig.17**)。

この酸素メータは，一般の酸素計測の他，マンホール，坑道，船底，バナナの熟成室のような酸欠の生じ易い場所の酸素をモニターし，酸素不足の場合には，すばやく，危険を知らせる警報モニターとしても利用できる。開発した酸素メータの仕様を**Table. 2** に示す。

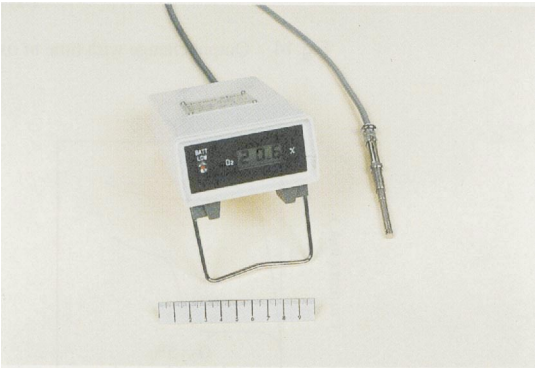


Fig.17 External appearance of oxygen meter.
Meter : 80mm × 50mm × 120mm
Sensor : 5mm (dia) × 100mm

Table 2 Specifications of oxygen meter.

Measurement range for oxygen concentration	0 ～ 40% (non-linear error within 1%)
Response time	200 ms (for 90% response)
Power consumption	3 W or less
Alarm function	Alarm is given when oxygen concentration is below the setting level and when the battery runs down
Electric source	Continuous operation with battery for about 4hours. (Use AC adapter for a long term operation.)

6．まとめ

本論文では限界電流式酸素センサの動作原理およびジルコニア固体電解質の薄膜化を試み，その構造および基本特性を調べた結果を述べた。さらに，多孔質アルミナ基板上に陰極，電解質，陽極と積層して酸素検知部を作成し，他の一面にヒータを作成した薄膜限界電流式酸素センサを開発した。

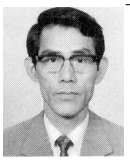
開発したセンサは，小型で，センサ加熱に要する電力が小さく (約1W)，酸素濃度測定範囲が広い (0～70%以上)，応答性が良い，しかも，長期安定性が高い特徴を持っているので，今後，酸素メータ，ボイラーの燃焼制御用，自動車用空燃比センサ等への応用が期待される。

参 考 文 献

1) 磯部満夫：分析機器, **10**-11 (1972) , 35
2) Kiukkola, K., et al. : J. Electrochem. Soc., **104** (1957), 308
3) Takami, A. , et al. : SAE Tech. Pap. Ser., No.850381, (1985), 13p.
4) Saji, K., et al. : Proc. 4th Sensor Symp., (1984), 147
5) 小林伸行, ほか4名：自動車技術会学術講演会前刷集 841, (1984), 35
6) Asada, A., et al. : Proc. 4th Sensor Symp., (1984) , 117
7) Kondo, H., et al. : Proc. 6th Sensor Symp., (1986), 251
8) 高橋英昭, ほか4名： 電子情報通信学会技術研究報告 ED 86-163, (1987), 9
9) Yuan, D., et al. : J. Electrochem. Soc., **116** (1969), 595
10) Yanagida, H., et al. : J. Electrochem. Soc., **117** (1970), 593
11) 佐治啓市, ほか2名：第8回中部化学関係学協会支部 連合秋季大会予稿集, (1977), 243
12) Saji, K. , : J. Electrochem. Soc., **134** (1987), 2430
13) Brook, R. J , et al. : J. Electrochem. Soc., **118** (1971), 185
14) 高橋英昭, ほか4名：第4回化学センサ研究会, F-19 (1985), 185
15) Croset, M., et al. : J. Appl. Phys., **48**-2 (1977), 775
16) 根岸明, ほか2名：電気学会研究会資料 電子装置電熱研究会, EDD-79-17 CH-79-3, (1979), 25
17) Matsui, N., : Solid State Ionics, **3/4** (1981), 525
18) Takahashi, H., et al. : Proc. 5th Sensor Symp., (1985), 133
19) 二田穂積, ほか5名：電気学会研究会資料 センサ技術研究会, ST-91-2, (1991), 9

著 者 紹 介

高橋英昭　Hideaki Takahashi
生年：1941年。
所属：センサ研究室。
分野：自動車用酸素センサ, 各種ガスセンサの研究開発。
学会等：応用物理学会会員。
1988年R&D100受賞。1992年電気化学協会技術賞・棚橋賞受賞。



佐治啓市　Keiichi Saji
生年：1945年。
所属：センサ研究室。
分野：自動車用酸素センサ, 各種ガスセンサの研究開発。
学会等：応用物理学会会員。
1988年R&D100受賞。1992年電気化学協会技術賞・棚橋賞受賞。
工学博士。

近藤春義　Haruyosi Kondou
生年：1946年。
所属：センサ研究室。
分野：自動車用酸素センサ, 各種ガスセンサの研究開発。
学会等：自動車技術会会員。
1988年R&D100受賞。1992年電気化学協会技術賞・棚橋賞受賞。