

発 明 奨 励 賞

「酸素センサ向け 白金代替酸化物導電性材料」 (特許 第6440566号)

小塚 久司	日本特殊陶業株式会社	技術開発本部	MP 研究部	主管
沖村 康之	日本特殊陶業株式会社	技術開発本部	MP 研究部	部長
大林 和重	元 日本特殊陶業株式会社	総合研究所	主幹技師	

① 応募発明等の概要

本発明は、車載用酸素センサに用いられる高価な白金電極を、安価な導電性酸化物材料で代替することを目的としたものである。

高温大気中で駆動する酸素センサには、化学的安定性に優れる白金が電極として用いられている。希少金属である白金は高価であることに加え、長期的な視点から価格変動が大きく(図1)使用量の削減が望まれている。一方、近年の酸素センサには、低温作動化(約 300°C)のニーズが高まっている。本発明で規定する $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}_x$ 材は、白金原料の価格の不安を払拭し、酸素センサの新たなニーズに応えることが可能な新規の電極材料である。

② 従来発明等の課題と開発ニーズ

図1に白金の価格推移を示す。2019年12月時点では約3,100/gと安定しているが、リーマンショック直前の2008年には約7,600/gまで価格が高騰し、酸素センサの原価にも大きな影響を与えた。このような経緯と白金は元来非常に高価であることも勘案して、酸素センサの白金電極を、安価で価格変動が少ない材料で代替することが長年望まれてきた。



図1 白金の価格推移

酸素センサの新たなニーズとして、低温作動化(約 300°C)が挙げられる。従来の酸素センサは、固体電解質として用いる安定化ジルコニアの酸素ポンピング能を引き出すため、内蔵ヒータで加熱することにより 500°C以上の高温で使用されてきた。近年ではコストダウンの要求から、ヒータを廃した二輪用の酸素センサが販売されている。自己加熱ができないこのセンサは、エンジンスタートから、排気ガスにより酸素センサが温まり作動するまで(≥400°C)、時間を要することが課題となっていた。即ち、ヒータによる自己加熱

なしで、より低温(約 300°C)から作動可能な酸素センサ及びその電極材料が求められている。ただし、現行の酸素センサの高い精度を維持することは必須である。ここで、酸化物を電極に用いる場合には、センサ素子の長手方向(3~8cm)に関し、高温になる検知部と環境雰囲気(室温)に晒される端部では温度差が生じやすく、熱起電力(=ノイズ)の原因となる(図2)。特に、酸化物電極を用いる際には、この熱起電力を如何に小さくするかが成否にかかわる。以上より、酸素センサの電極に用いられる白金を、精度を維持したままで低温作動可能(約 300°C)、且つ、安価で価格変動が小さい材料、で代替することが期待されている。

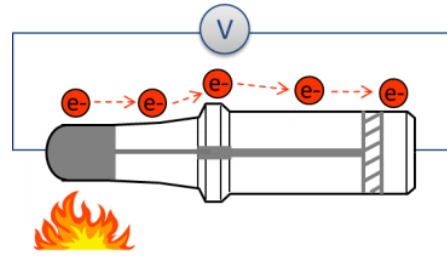


図2 熱起電力のイメージ図

③ 応募発明等の特徴

図3に本発明の実施例S7 ($\text{La}_{0.500}\text{Fe}_{0.225}\text{Ni}_{0.275}\text{O}_x$)に記載されている材料の導電率と熱起電力の温度依存性を示す。25°Cでの導電率は581(S/cm)と酸化物の中で最高レベルの高い値を示している。その後、870°Cにおいても613(S/cm)と高い値を維持したままであることから、抵抗率の温度変化が非常に小さい材料であると捉えることができる。この結果は、本発明の $\text{LaCoFeNi}_x\text{O}_x$ 材は、酸素センサの低温作動化(約300°C)に対応可能であり、300°C~870°Cというこれまでにない幅広い温度領域で酸素センサに適用可能な電極材料であることを示している。

一方、25°C~870°Cの温度範囲にて、熱起電力の絶対値は20 $\mu\text{V}/\text{K}$ 以下と非常に小さな値を示したことから、酸素センサの実使用時に生じる温度差(熱起電力)によって発生するノイズを抑制可能であると判断できる。

また、図4に示すように、実施例S7を酸素センサの大気電極に用いた酸素センサは、白金を電極に用いた酸素センサと同等のセンサ性能を示し、本材料によって白金代替が可能であることを実証した。

さらに、実施例S7を電極に用いた酸素センサの電極材料の原料費は約¥15/gと、白金の約¥3,100/gと比べて大幅に安く、価格変動も小さい。

以上より、本発明で規定する $\text{LaCoFeNi}_x\text{O}_x$ 材は、上述した酸素センサ電極の課題やニーズを満たす新規の電極材料である。

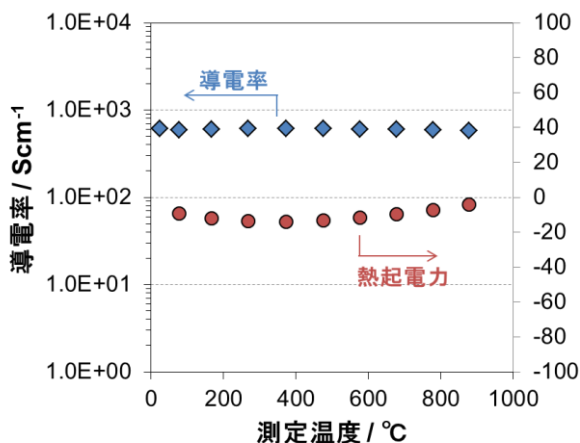


図3 導電率と熱起電力

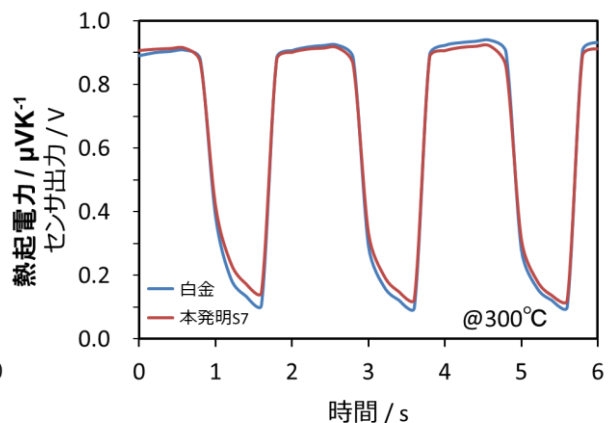


図4 センサ出力での比較

(以上)