



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111751427 A
(43)申请公布日 2020.10.09

(21)申请号 202010180266.4

(22)申请日 2020.03.16

(30)优先权数据

2019-059956 2019.03.27 JP

(71)申请人 日本碍子株式会社

地址 日本国爱知县

(72)发明人 冈本拓 中曾根修 生驹信和
平田纪子

(74)专利代理机构 北京旭知行专利代理事务所
(普通合伙) 11432

代理人 王轶 陈东升

(51)Int.Cl.

G01N 27/41(2006.01)

G01N 27/407(2006.01)

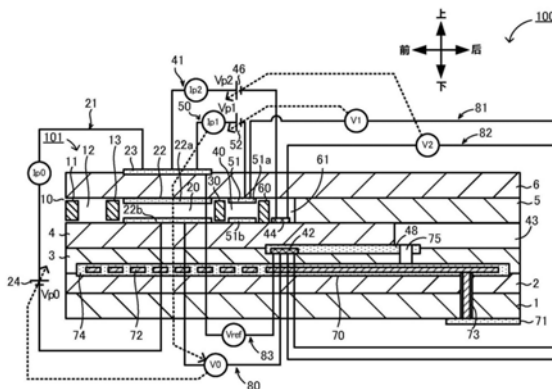
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

气体传感器以及传感器元件

(57)摘要

气体传感器(100)具备:元件主体,其具有氧离子传导性的固体电解质层(1~6),并在内部设置有被测定气体流通部;主泵单元(21),其对第一内部空腔(20)的氧浓度进行调整;辅助泵单元(50),其对第二内部空腔(40)的氧浓度进行调整;测定电极(44),其配设于第三内部空腔(61)的内周面上;以及基准电极(42)。主泵单元(21)的内侧泵电极(22)不含有具有催化活性抑制能力的贵金属,辅助泵单元(50)的辅助泵电极(51)含有具有催化活性抑制能力的贵金属。



1. 一种气体传感器,其中,

所述气体传感器具备:

元件主体,其具有氧离子传导性的固体电解质层,并在内部设置有将被测定气体导入并使其流通的被测定气体流通部;

主泵单元,其将所述被测定气体流通部中的第一内部空腔的氧吸出而对该第一内部空腔的氧浓度进行调整;

辅助泵单元,其将所述被测定气体流通部中设置于所述第一内部空腔的下游侧的第二内部空腔的氧吸出而对该第二内部空腔的氧浓度进行调整;

测定电极,其配设于测定室的内周面上,该测定室设置于所述被测定气体流通部中的所述第二内部空腔的下游侧;

基准电极,其配设于所述元件主体的内部,作为所述被测定气体中的特定气体浓度的检测基准的基准气体导入至该基准电极;

测定用电压检测机构,其对所述基准电极与所述测定电极之间的测定用电压进行检测;以及

特定气体浓度检测机构,其基于所述测定用电压而获取与源自所述特定气体且在所述测定室生成的氧相应的检测值,并基于该检测值对所述被测定气体中的特定气体浓度进行检测,

所述主泵单元具有配设于所述第一内部空腔的内侧主泵电极,

所述辅助泵单元具有配设于所述第二内部空腔的内侧辅助泵电极,

所述内侧主泵电极、所述内侧辅助泵电极以及所述测定电极分别含有具有催化活性的贵金属,

所述内侧主泵电极不含有具有催化活性抑制能力的贵金属,所述催化活性抑制能力是抑制所述贵金属针对所述特定气体的催化活性的能力,

所述内侧辅助泵电极含有具有所述催化活性抑制能力的贵金属。

2. 根据权利要求1所述的气体传感器,其中,

作为具有所述催化活性抑制能力的贵金属,所述内侧辅助泵电极含有Au。

3. 一种传感器元件,其中,

所述传感器元件具备:

元件主体,其具有氧离子传导性的固体电解质层,并在内部设置有将被测定气体导入并使其流通的被测定气体流通部;

主泵单元,其将所述被测定气体流通部中的第一内部空腔的氧吸出而对该第一内部空腔的氧浓度进行调整;

辅助泵单元,其将所述被测定气体流通部中设置于所述第一内部空腔的下游侧的第二内部空腔的氧吸出而对该第二内部空腔的氧浓度进行调整;

测定电极,其配设于测定室的内周面上,该测定室设置于所述被测定气体流通部中的所述第二内部空腔的下游侧;以及

基准电极,其配设于所述元件主体的内部,作为所述被测定气体中的特定气体浓度的检测基准的基准气体导入至该基准电极,

所述主泵单元具有配设于所述第一内部空腔的内侧主泵电极,

所述辅助泵单元具有配设于所述第二内部空腔的内侧辅助泵电极，

所述内侧主泵电极、所述内侧辅助泵电极以及所述测定电极分别含有具有催化活性的贵金属，

所述内侧主泵电极不含有具有催化活性抑制能力的贵金属，所述催化活性抑制能力是抑制所述贵金属针对所述特定气体的催化活性的能力，

所述内侧辅助泵电极含有具有所述催化活性抑制能力的贵金属。

气体传感器以及传感器元件

技术领域

[0001] 本发明涉及气体传感器以及传感器元件。

背景技术

[0002] 以往,已知对汽车的废气等被测定气体中的 NO_x 等特定气体的浓度进行检测的气体传感器。例如,专利文献1中记载了一种气体传感器,其具备多个氧离子传导性的固体电解质层的层叠体、以及设置于固体电解质层的电极。在利用该气体传感器对 NO_x 的浓度进行检测的情况下,首先,在传感器元件的内部的被测定气体流通部与传感器元件的外部之间进行氧的吸出或吸入,由此调整被测定气体流通部内的氧浓度。然后,使得氧浓度调整后的被测定气体中的 NO_x 还原,基于与还原后的氧浓度相应地在传感器元件内部的电极(测定电极)流通的电流,对被测定气体中的 NO_x 的浓度进行检测。另外,专利文献2中记载有对被测定气体中的氨的浓度进行检测的气体传感器。对于该气体传感器而言,利用被测定气体中的氧将氨氧化而转化为 NO_x ,并通过与专利文献1同样的方法对源自该氨的 NO_x 的浓度进行检测,由此检测出氨的浓度。

[0003] 另外,专利文献1中记载有如下内容:用于调整氧浓度的泵单元中的、配置于被测定气体流通部的内侧泵电极是含有1%的Au的Pt和 ZrO_2 的金属陶瓷电极。因内侧泵电极含有Au而能够使得内侧泵电极不对 NO_x 进行还原。另一方面,专利文献3中记载有如下内容:随着气体传感器的使用,Au从泵单元的电极蒸发散逸,进而附着于对被测定气体中的 NO_x 浓度进行检测的传感器单元的电极。并记载了如下内容:其结果导致 NO_x 浓度的检测精度下降。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2014-190940号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2011-039041号公报

[0008] 专利文献3:日本特许第6447568号

发明内容

[0009] 若内侧泵电极使得 NO_x 还原则 NO_x 浓度的检测精度会下降,因此,如上所述,需要使内侧泵电极含有Au。另一方面,如上所述,存在如下问题:由于内侧泵电极含有Au,因此,随着气体传感器的使用, NO_x 浓度的检测精度会下降。

[0010] 本发明是为了解决上述课题而完成的,其主要目的在于长期维持特定气体浓度的检测精度。

[0011] 为了解决上述课题,本发明的发明人进行了深入研究,结果发现:在内侧主泵电极的周围并非低氧气氛的情况下,即使内侧主泵电极不含有Au,也几乎不会因内侧主泵电极而产生 NO_x 的还原。因此,本发明的发明人发现:在对非低氧气氛的被测定气体中的特定气体浓度进行测定的情况下,无需使内侧主泵电极含有以往认为必不可少的Au,从而完成了本发明。

[0012] 本发明的气体传感器具备：

[0013] 元件主体，其具有氧离子传导性的固体电解质层，并在内部设置有将被测定气体导入并使其流通的被测定气体流通部；

[0014] 主泵单元，其将所述被测定气体流通部中的第一内部空腔的氧吸出而对该第一内部空腔的氧浓度进行调整；

[0015] 辅助泵单元，其将所述被测定气体流通部中设置于所述第一内部空腔的下游侧的第二内部空腔的氧吸出而对该第二内部空腔的氧浓度进行调整；

[0016] 测定电极，其配设于测定室的内周面上，该测定室设置于所述被测定气体流通部中的所述第二内部空腔的下游侧；

[0017] 基准电极，其配设于所述元件主体的内部，作为所述被测定气体中的特定气体浓度的检测基准的基准气体导入至该基准电极；

[0018] 测定用电压检测机构，其对所述基准电极与所述测定电极之间的测定用电压进行检测；以及

[0019] 特定气体浓度检测机构，其基于所述测定用电压而获取与源自所述特定气体且在所述测定室生成的氧相应的检测值，并基于该检测值而对所述被测定气体中的特定气体浓度进行检测，

[0020] 所述主泵单元具有配设于所述第一内部空腔的内侧主泵电极，

[0021] 所述辅助泵单元具有配设于所述第二内部空腔的内侧辅助泵电极，

[0022] 所述内侧主泵电极、所述内侧辅助泵电极以及所述测定电极分别含有具有催化活性的贵金属，

[0023] 所述内侧主泵电极不含有具有催化活性抑制能力的贵金属，所述催化活性抑制能力是抑制所述贵金属针对所述特定气体的催化活性的能力，

[0024] 所述内侧辅助泵电极含有具有所述催化活性抑制能力的贵金属。

[0025] 对于该气体传感器而言，主泵单元及辅助泵单元分别对导入至被测定气体流通部的被测定气体进行氧的吸出，由此调整被测定气体的氧浓度。由此，使得氧浓度调整后的被测定气体到达测定室。并且，该气体传感器基于测定用电压而获取与源自特定气体且在测定室生成的氧相应的检测值，并基于获取的检测值而对被测定气体中的特定气体浓度进行检测。此处，若导入至被测定气体流通部的被测定气体并非低氧气氛，则即使内侧主泵电极不含有具有催化活性抑制能力的贵金属（例如Au），也几乎不会产生基于内侧主泵电极的特定气体的还原或者源自特定气体的氧化物的还原。因此，特定气体浓度的检测精度变得足够高。另外，内侧主泵电极不含有具有催化活性抑制能力的贵金属，因此，能够抑制该贵金属随着气体传感器的使用而蒸发散逸进而附着于测定电极。由此，本发明的气体传感器在作为对非低氧气氛的被测定气体中的特定气体浓度进行测定的气体传感器使用的情况下，能够长期维持特定气体浓度的检测精度。即，本发明的气体传感器特别适合于非低氧气氛的被测定气体中的特定气体浓度的测定。

[0026] 此处，“不含有具有催化活性抑制能力的贵金属”是指实质上不含有具有催化活性抑制能力的贵金属，允许以不可避免的杂质的形式而含有具有催化活性抑制能力的贵金属。

[0027] 此处，在所述特定气体为氧化物的情况下，“源自所述特定气体且在所述测定室生

成的氧”可以设为在所述测定室对所述特定气体本身进行还原时生成的氧。在所述特定气体为非氧化物的情况下，“源自所述特定气体且在所述测定室生成的氧”可以设为在所述测定室对所述特定气体转化为氧化物之后的气体进行还原时生成的氧。另外，所述特定气体浓度检测机构可以基于所述测定用电压以使得所述测定室内的氧浓度变为规定的低浓度的方式将源自所述特定气体且在所述测定室生成的氧从所述测定室向外部吸出，并获取在进行该吸出时流通的测定用泵电流而作为所述检测值。所述元件主体可以是具有层叠的氧离子传导性的多个固体电解质层的层叠体。

[0028] 对于本发明的气体传感器而言，作为具有所述催化活性抑制能力的贵金属，所述内侧辅助泵电极可以含有Au。

[0029] 本发明的传感器元件具备：

[0030] 元件主体，其具有氧离子传导性的固体电解质层，并在内部设置有将被测定气体导入并使其流通的被测定气体流通部；

[0031] 主泵单元，其将所述被测定气体流通部中的第一内部空腔的氧吸出而对该第一内部空腔的氧浓度进行调整；

[0032] 辅助泵单元，其将所述被测定气体流通部中设置于所述第一内部空腔的下游侧的第二内部空腔的氧吸出而对该第二内部空腔的氧浓度进行调整；

[0033] 测定电极，其配设于测定室的内周面上，该测定室设置于所述被测定气体流通部中的所述第二内部空腔的下游侧；以及

[0034] 基准电极，其配设于所述元件主体的内部，作为所述被测定气体中的特定气体浓度的检测基准的基准气体导入至该基准电极，

[0035] 所述主泵单元具有配设于所述第一内部空腔的内侧主泵电极，

[0036] 所述辅助泵单元具有配设于所述第二内部空腔的内侧辅助泵电极，

[0037] 所述内侧主泵电极、所述内侧辅助泵电极以及所述测定电极分别含有具有催化活性的贵金属，

[0038] 所述内侧主泵电极不含有具有催化活性抑制能力的贵金属，所述催化活性抑制能力是抑制所述贵金属针对所述特定气体的催化活性的能力，

[0039] 所述内侧辅助泵电极含有具有所述催化活性抑制能力的贵金属。

[0040] 通过使用该传感器元件，与上述的本发明的气体传感器相同，能够对被测定气体中的特定气体浓度进行检测。另外，该传感器元件与所述本发明的气体传感器相同，内侧主泵电极不含有具有催化活性抑制能力的贵金属，内侧辅助泵电极含有具有催化活性抑制能力的贵金属。因此，在利用该传感器元件对非低氧气氛的被测定气体中的特定气体浓度进行检测的情况下，能够长期维持特定气体浓度的检测精度。即，本发明的传感器元件特别适合于非低氧气氛的被测定气体中的特定气体浓度的测定。

附图说明

[0041] 图1是气体传感器100的截面示意图。

[0042] 图2是示出控制装置90与各单元的电连接关系的框图。

[0043] 图3是示出实验例1~4的气体传感器的NO浓度与泵电流 I_{p2} 的关系的曲线图。

[0044] 图4是传感器元件201的截面示意图。

具体实施方式

[0045] 接下来,利用附图对本发明的实施方式进行说明。图1是概要地表示作为本发明的一个实施方式的气体传感器100的结构的一例的截面示意图。图2是示出控制装置90与各单元的电连接关系的框图。该气体传感器100例如安装于汽油发动机、柴油发动机等内燃机的废气管等配管。气体传感器100以内燃机的废气为被测定气体而对被测定气体中的NO_x、氨等特定气体的浓度进行检测。在本实施方式中,作为特定气体浓度,气体传感器100对NO_x浓度进行测定。气体传感器100具备:呈长条的长方体形状的传感器元件101;构成为包括传感器元件101的一部分的各单元21、41、50、80~83;以及对气体传感器100整体进行控制的控制装置90。

[0046] 传感器元件101是具有层叠体的元件,分别由氧化锆(ZrO₂)等氧离子传导性固体电解质层构成的第一基板层1、第二基板层2、第三基板层3、第一固体电解质层4、隔离层5以及第二固体电解质层6这6层在附图中从下侧按照该顺序依次层叠而构成该层叠体。另外,形成这6层的固体电解质为致密且气密的固体电解质。例如以如下方式制造这样的传感器元件101:对与各层对应的陶瓷生片进行规定的加工以及电路图案的印刷等,然后对它们进行层叠,进而对它们进行烧成而实现一体化。

[0047] 在传感器元件101的末端部侧(图1中的左端部侧)、且在第二固体电解质层6的下表面与第一固体电解质层4的上表面之间,气体导入口10、第一扩散速度控制部11、缓冲空间12、第二扩散速度控制部13、第一内部空腔20、第三扩散速度控制部30、第二内部空腔40、第四扩散速度控制部60以及第三内部空腔61以按照该顺序连通的方式相邻地形成。

[0048] 气体导入口10、缓冲空间12、第一内部空腔20、第二内部空腔40以及第三内部空腔61是以将隔离层5挖空的方式而设置的传感器元件101内部的空间,其中,传感器元件101内部的空间的上部由第二固体电解质层6的下表面区划而成,传感器元件101内部的空间的下部由第一固体电解质层4的上表面区划而成,传感器元件101内部的空间的侧部由隔离层5的侧面区划而成。

[0049] 第一扩散速度控制部11、第二扩散速度控制部13以及第三扩散速度控制部30均设置为两条横长的(具有以与附图垂直的方向为长度方向的开口的)狭缝。另外,第四扩散速度控制部60设置成作为与第二固体电解质层6的下表面之间的间隙而形成的一条横长的(具有以与附图垂直的方向为长度方向的开口的)狭缝。需要说明的是,还将从气体导入口10至第三内部空腔61的部位称为被测定气体流通部。

[0050] 另外,在比被测定气体流通部更远离末端侧的位置设置有基准气体导入空间43,该基准气体导入空间43位于第三基板层3的上表面与隔离层5的下表面之间,且该基准气体导入空间43的侧部由第一固体电解质层4的侧面区划而成。例如大气作为进行NO_x浓度的测定时的基准气体而向基准气体导入空间43导入。

[0051] 大气导入层48是由多孔质陶瓷构成的层,基准气体通过基准气体导入空间43而向大气导入层48导入。另外,大气导入层48形成为将基准电极42覆盖。

[0052] 基准电极42是以由第三基板层3的上表面和第一固体电解质层4夹持的方式形成的电极,如上所述,在其周围设置有与基准气体导入空间43连通的大气导入层48。另外,如后所述,可以利用基准电极42对第一内部空腔20内、第二内部空腔40内以及第三内部空腔61内的氧浓度(氧分压)进行测定。基准电极42形成为多孔质金属陶瓷电极(例如Pt和ZrO₂

的金属陶瓷电极)。

[0053] 在被测定气体流通部,气体导入口10是相对于外部空间而开口的部位,被测定气体通过该气体导入口10而从外部空间进入传感器元件101内。第一扩散速度控制部11是对从气体导入口10进入的被测定气体施加规定的扩散阻力的部位。缓冲空间12是为了将从第一扩散速度控制部11导入的被测定气体向第二扩散速度控制部13引导而设置的空间。缓冲空间12是为了将从第一扩散速度控制部11导入的被测定气体向第二扩散速度控制部13引导而设置的空间。第二扩散速度控制部13是对从缓冲空间12向第一内部空腔20导入的被测定气体施加规定的扩散阻力的部位。当被测定气体从传感器元件101外部导入至第一内部空腔20内时,因外部空间的被测定气体的压力变动(被测定气体为汽车的废气的情况下,是排气压力的脉动)而从气体导入口10急剧进入传感器元件101内部的被测定气体,并非直接向第一内部空腔20导入,而是在通过第一扩散速度控制部11、缓冲空间12、第二扩散速度控制部13而将被测定气体的浓度变动消除之后向第一内部空腔20导入。由此,向第一内部空腔20导入的被测定气体的浓度变动达到几乎可以忽略的程度。第一内部空腔20设置成:用于对通过第二扩散速度控制部13而导入的被测定气体中的氧分压进行调整的空间。主泵单元21工作而对这样的氧分压进行调整。

[0054] 主泵单元21是构成为包括内侧泵电极22、外侧泵电极23、以及由这些电极夹持的第二固体电解质层6的电化学泵单元,其中,内侧泵电极22具有设置于第二固体电解质层6下表面的、面对第一内部空腔20的大致整个区域的顶部电极部22a,外侧泵电极23以在第二固体电解质层6的上表面的、与顶部电极部22a对应的区域向外部空间露出的方式而设置。

[0055] 内侧泵电极22形成为:跨越区划出第一内部空腔20的上下部的固体电解质层(第二固体电解质层6及第一固体电解质层4)、以及形成侧壁的隔离层5。具体而言,在形成第一内部空腔20顶面的第二固体电解质层6的下表面形成有顶部电极部22a,另外,在形成底面的第一固体电解质层4的上表面形成有底部电极部22b,并且,侧部电极部(省略图示)以将上述顶部电极部22a和底部电极部22b连接的方式形成于构成第一内部空腔20的两个侧壁部的隔离层5的侧壁面(内表面),从而,在该侧部电极部的配设部位配设成隧道形态的结构。

[0056] 内侧泵电极22和外侧泵电极23形成为多孔质金属陶瓷电极(例如Pt和 ZrO_2 的金属陶瓷电极)。

[0057] 对于主泵单元21而言,对内侧泵电极22与外侧泵电极23之间施加期望的泵电压 V_{p0} 而使得泵电流 I_{p0} 沿着正向或负向在内侧泵电极22与外侧泵电极23之间流通,由此能够将第一内部空腔20内的氧吸出至外部空间、或者将外部空间的氧吸入至第一内部空腔20。

[0058] 另外,为了对第一内部空腔20的气氛中的氧浓度(氧分压)进行检测,电化学传感器单元、即主泵控制用氧分压检测传感器单元80构成为包括内侧泵电极22、第二固体电解质层6、隔离层5、第一固体电解质层4、第三基板层3以及基准电极42。

[0059] 通过对主泵控制用氧分压检测传感器单元80的电动势 V_0 进行测定而获知第一内部空腔20内的氧浓度(氧分压)。而且,以使得电动势 V_0 恒定的方式对可变电源24的泵电压 V_{p0} 进行反馈控制而控制泵电流 I_{p0} 。由此,第一内部空腔20内的氧浓度能够保持为规定的恒定值。

[0060] 第三扩散速度控制部30是如下部位:对在第一内部空腔20通过主泵单元21的动作而控制了氧浓度(氧分压)之后的被测定气体施加规定的扩散阻力,并将该被测定气体导入

至第二内部空腔40。

[0061] 第二内部空腔40设置为用于进行下述调整的空间:针对预先在第一内部空腔20调整了氧浓度(氧分压)之后又通过第三扩散速度控制部30而导入的被测定气体,进一步利用辅助泵单元50而进行氧分压的调整。由此,能够高精度地将第二内部空腔40内的氧浓度保持为恒定,因此,对于这样的气体传感器100而能够实现高精度的NO_x浓度的测定。

[0062] 辅助泵单元50是构成为包括辅助泵电极51、外侧泵电极23(并不局限于外侧泵电极23,只要是传感器元件101的外侧的适当的电极即可)以及第二固体电解质层6的辅助性电化学泵单元,其中,该辅助泵电极51具有设置于第二固体电解质层6的下表面的、面对第二内部空腔40的大致整个区域的顶部电极部51a。

[0063] 这样的辅助泵电极51以与此前设置于第一内部空腔20内的内侧泵电极22同样的隧道形态的结构而配设于第二内部空腔40内。即,形成为如下隧道形态的结构:在形成第二内部空腔40顶面的第二固体电解质层6形成有顶部电极部51a,另外,在形成第二内部空腔40底面的第一固体电解质层4形成有底部电极部51b,并且,将上述顶部电极部51a和底部电极部51b连结的侧部电极部(省略图示)分别形成于形成第二内部空腔40侧壁的隔离层5的两个壁面。

[0064] 对于辅助泵单元50,对辅助泵电极51与外侧泵电极23之间施加期望的电压V_{p1},由此能够将第二内部空腔40内的气氛中的氧吸出至外部空间、或者从外部空间将氧吸入至第二内部空腔40内。

[0065] 另外,为了控制第二内部空腔40内的气氛中的氧分压,电化学传感器单元、即辅助泵控制用氧分压检测传感器单元81构成为包括辅助泵电极51、基准电极42、第二固体电解质层6、隔离层5、第一固体电解质层4以及第三基板层3。

[0066] 需要说明的是,辅助泵单元50利用可变电源52而进行泵送,基于由上述辅助泵控制用氧分压检测传感器单元81检测出的电动势V₁而对该可变电源52的电压进行控制。由此,第二内部空腔40内的气氛中的氧分压被控制至实质上对NO_x的测定未造成影响的较低的分压。

[0067] 另外,与此同时,其泵电流I_{p1}用于对主泵控制用氧分压检测传感器单元80的电动势的控制。具体而言,将泵电流I_{p1}作为控制信号输入至主泵控制用氧分压检测传感器单元80而对其电动势V₀进行控制,由此将从第三扩散速度控制部30导入至第二内部空腔40内的被测定气体中的氧分压的梯度控制为始终恒定。在作为NO_x传感器而使用时,通过主泵单元21和辅助泵单元50的作用而将第二内部空腔40内的氧浓度保持为约0.001ppm左右的恒定值

[0068] 第四扩散速度控制部60是如下部位:对在第二内部空腔40通过辅助泵单元50的动作而控制了氧浓度(氧分压)之后的被测定气体施加规定的扩散阻力,并将该被测定气体向第三内部空腔61引导。第四扩散速度控制部60承担对流入至第三内部空腔61的NO_x的量进行限制的作用。

[0069] 第三内部空腔61设置为用于进行如下处理的空间:针对预先在第二内部空腔40调整了氧浓度(氧分压)之后又通过第四扩散速度控制部60而导入的被测定气体,进行被测定气体中的氮氧化物(NO_x)浓度的测定。主要在第三内部空腔61通过测定用泵单元41的动作而进行NO_x浓度的测定。

[0070] 测定用泵单元41在第三内部空腔61内进行被测定气体中的NO_x浓度的测定。测定用泵单元41是构成为包括测定电极44、外侧泵电极23、第二固体电解质层6、隔离层5以及第一固体电解质层4的电化学泵单元,其中,测定电极44设置于第一固体电解质层4的上表面的、面对第三内部空腔61的区域。测定电极44还作为对存在于第三内部空腔61内的气氛中的NO_x进行还原的NO_x还原催化剂而发挥功能。

[0071] 对于测定用泵单元41而言,能够将因测定电极44周围的气氛中的氮氧化物分解而生成的氧吸出,并检测出其生成量而作为泵电流I_{p2}。

[0072] 另外,为了对测定电极44周围的氧分压进行检测,电化学传感器单元、即测定用泵控制用氧分压检测传感器单元82构成为包括第一固体电解质层4、第三基板层3、测定电极44以及基准电极42。基于由测定用泵控制用氧分压检测传感器单元82检测出的电动势V₂而对可变电源46进行控制。

[0073] 导入至第二内部空腔40内的被测定气体在氧分压被控制后的状况下通过第四扩散速度控制部60而到达第三内部空腔61内的测定电极44。测定电极44周围的被测定气体中的氮氧化物被还原(2NO→N₂+O₂)而生成氧。然后,该生成的氧由测定用泵单元41进行泵送,此时,对可变电源46的电压V_{p2}进行控制以使得测定用泵控制用氧分压检测传感器单元82检测出的电动势V₂恒定。在测定电极44的周围生成的氧的量与被测定气体中的氮氧化物的浓度成正比,因此,利用测定用泵单元41中的泵电流I_{p2}而计算出被测定气体中的氮氧化物浓度。

[0074] 另外,电化学式的传感器单元83构成为包括第二固体电解质层6、隔离层5、第一固体电解质层4、第三基板层3、外侧泵电极23以及基准电极42,借助利用该传感器单元83而获得的电动势V_{ref}能够检测出传感器外部的被测定气体中的氧分压。

[0075] 在具有这种结构的气体传感器100中,通过使主泵单元21和辅助泵单元50工作而将氧分压始终保持为恒定的低值(实质上对NO_x的测定未造成影响的值)的被测定气体供给至测定用泵单元41。因此,基于与被测定气体中的NO_x的浓度大致成正比、且由测定用泵单元41将因NO_x的还原所生成的氧吸出而流通的泵电流I_{p2},能够获知被测定气体中的NO_x浓度。

[0076] 进一步,传感器元件101为了提高固体电解质的氧离子传导性而具备加热器部70,该加热器部70承担对传感器元件101进行加热、保温的温度调整的作用。加热器部70具备加热器连接器电极71、加热器72、通孔73、加热器绝缘层74以及压力释放孔75。

[0077] 加热器连接器电极71是以与第一基板层1的下表面接触的方式而形成的电极。将加热器连接器电极71与外部电源连接而能够从外部对加热器部70供电。

[0078] 加热器72是以由第二基板层2和第三基板层3从上下方夹持的方式形成的电阻体。加热器72经由通孔73而与加热器连接器电极71连接,通过该加热器连接器电极71从外部供电而发热,由此对形成传感器元件101的固体电解质进行加热及保温。

[0079] 另外,加热器72埋设于第一内部空腔20至第三内部空腔61的整个区域,从而能够将传感器元件101整体调整为使得上述固体电解质活化的温度。

[0080] 加热器绝缘层74是在加热器72的上下表面由氧化铝等绝缘体形成的绝缘层。形成加热器绝缘层74的目的在于:实现第二基板层2与加热器72之间的电绝缘性、以及第三基板层3与加热器72之间的电绝缘性。

[0081] 压力释放孔75是设置成将第三基板层3及大气导入层48贯穿、且与基准气体导入空间43连通的部位,形成该压力释放孔75的目的在于:使得随着加热器绝缘层74内的温度的升高的、内压的升高缓和。

[0082] 内侧泵电极22、辅助泵电极51以及测定电极44分别含有具有催化活性的贵金属。作为具有催化活性的贵金属,例如可以举出Pt、Rh、Ir、Ru、Pd的至少任一种。外侧泵电极23和基准电极42也含有具有催化活性的贵金属。辅助泵电极51还含有具有催化活性抑制能力的贵金属,该催化活性抑制能力是抑制上述贵金属针对特定气体的催化活性的能力。由此,能够减弱辅助泵电极51针对被测定气体中的NO_x成分的还原能力。作为具有催化活性抑制能力的贵金属,例如可以举出Au。与此相对,内侧泵电极22不含有具有催化活性抑制能力的贵金属。优选测定电极44不含有具有催化活性抑制能力的贵金属。关于外侧泵电极23及基准电极42,也优选不含有具有催化活性抑制能力的贵金属。各电极22、23、42、44、51分别优选为含有贵金属、以及具有氧离子导电性的氧化物(例如ZrO₂)的金属陶瓷。各电极22、23、42、44、51分别优选为多孔质体。在本实施方式中,各电极22、23、42、44均设为Pt和ZrO₂的多孔质金属陶瓷电极。另外,辅助泵电极51设为含有1%的Au的Pt和ZrO₂的多孔质金属陶瓷电极。

[0083] 控制装置90是具备CPU92以及存储器94等的微处理器。控制装置90中输入有由主泵控制用氧分压检测传感器单元80检测出的电动势V₀、由辅助泵控制用氧分压检测传感器单元81检测出的电动势V₁、由测定用泵控制用氧分压检测传感器单元82检测出的电动势V₂、由传感器单元83检测出的电动势V_{ref}、由主泵单元21检测出的泵电流I_{p0}、由辅助泵单元50检测出的泵电流I_{p1}以及由测定用泵单元41检测出的泵电流I_{p2}。另外,控制装置90向主泵单元21的可变电源24、辅助泵单元50的可变电源52以及测定用泵单元41的可变电源46输出控制信号。

[0084] 控制装置90对可变电源24的泵电压V_{p0}进行反馈控制,以使得电动势V₀达到目标值(称为目标值V₀*) (即,使得第一内部空腔20的氧浓度达到恒定的目标浓度)。因此,泵电流I_{p0}根据被测定气体中含有的氧的浓度而变化。

[0085] 另外,控制装置90对可变电源52的电压V_{p1}进行反馈控制,以使得电动势V₁达到恒定值(称为目标值V₁*) (即,使得第二内部空腔40的氧浓度达到实质上对于NO_x的测定未造成影响的规定的低氧浓度)。与此同时,控制装置90基于泵电流I_{p1}而设定(反馈控制)电动势V₀的目标值V₀*,以使得因电压V_{p1}而流通的泵电流I_{p1}达到恒定值(称为目标值I_{p1}*)。由此,从第三扩散速度控制部30导入至第二内部空腔40内的被测定气体中的氧分压的梯度始终恒定。另外,第二内部空腔40内的气氛中的氧分压被控制为实质上未对NO_x的测定造成影响的低分压。

[0086] 进一步,控制装置90对可变电源46的电压V_{p2}进行反馈控制,以使得电动势V₂达到恒定值(称为目标值V₂*) (即,使得第三内部空腔61内的氧浓度达到规定的低浓度)。由此,从第三内部空腔61内吸出氧,以使得被测定气体中的NO_x在第三内部空腔61被还原而生成的氧实质上为零。而且,控制装置90获取泵电流I_{p2}作为与源自特定气体(此处为NO_x)、且在第三内部空腔61生成的氧相应的检测值,并基于该泵电流I_{p2}而计算出被测定气体中的NO_x浓度。

[0087] 作为泵电流I_{p2}与NO_x浓度的关系式,例如一次函数式存储于存储器94。能够预先

通过实验而求出该关系式。

[0088] 以下对如此构成的气体传感器100的使用例进行说明。控制装置90的CPU92设为进行对上述各泵单元21、41、50的控制、以及从上述各传感器单元80~83获取各电压V0、V1、V2、Vref的状态。在该状态下,若从气体导入口10导入被测定气体,则被测定气体首先按顺序依次通过第一扩散速度控制部11、缓冲空间12以及第二扩散速度控制部13而到达第一内部空腔20。接下来,在第一内部空腔20及第二内部空腔40由主泵单元21及辅助泵单元50对被测定气体的氧浓度进行调整,并使得调整后的被测定气体到达第三内部空腔61。然后,CPU92基于获取的泵电流Ip2和存储器94中存储的关系式而对被测定气体中的NO_x浓度进行检测。

[0089] 此处,如上所述,内侧泵电极22不含有具有催化活性抑制能力的贵金属,辅助泵电极51含有具有催化活性抑制能力的贵金属。对其理由进行说明。本发明的发明人准备了实验例1~4的气体传感器,该气体传感器的结构与气体传感器100的结构相同、且如表1那样使得内侧泵电极22及辅助泵电极51是否含有Au的情况有所不同。关于实验例1~4,内侧泵电极22和辅助泵电极51均设为贵金属与ZrO₂的多孔金属陶瓷电极。表1中的“0.8”是指电极含有作为贵金属的Pt和Au、且电极中的Au相对于Pt的质量比为0.8wt%。表1中的“-”表示电极仅含有作为贵金属的Pt而不含有作为贵金属的Au。

[0090] 表1

	电极中的Au相对于Pt的质量比[wt%]	
	内侧泵电极	辅助泵电极
[0091] 实验例1	0.8	0.8
实验例2	-	-
实验例3	-	0.8
实验例4	0.8	-

[0092] 关于该实验例1~4的各气体传感器,分别调查了被测定气体并非低氧气氛时的被测定气体中的特定气体浓度与泵电流Ip2的关系。被测定气体采用了3种试样气体,这3种试样气体对于作为特定气体成分的NO的浓度而调整为0ppm、250ppm、500ppm。3种试样气体均采用氮气作为基础气体,并将水分浓度调整为3体积%、且将氧浓度调整为10体积%。试样气体的温度设为250℃,使其以50L/min的流量在直径为20mm的配管内流通。表2及图3中示出了实验例1~4的气体传感器的NO浓度与泵电流Ip2的关系。

[0093] 表2

NO浓度 [ppm]	泵电流Ip2[μA]			
	实验例1	实验例2	实验例3	实验例4
0	0.09	0.09	0.09	0.09

[0095]	250	0.67	0.09	0.67	0.09
	500	1.24	0.09	1.24	0.09

[0096] 根据表2及图3所示的结果,关于辅助泵电极51不含有Au的实验例2、4,即使改变NO浓度,Ip2也几乎不发生变化,并且泵电流Ip2大致为0 μ A。可以认为其原因在于:在到达测定电极44之前,NO因辅助泵电极51的催化活性而被还原。与此相对,关于辅助泵电极51含有Au的实验例1、3,NO浓度与Ip2处于正比例关系。另外,关于实验例1、3,与NO浓度对应的Ip2的值彼此大致相同。即,内侧泵电极22是否含有Au的差异并未对泵电流Ip2造成影响。该结果意味着:若辅助泵电极51含有Au,则内侧泵电极22即使不含有Au,也不会因内侧泵电极22而产生NO的还原。本发明的发明人根据该结果而发现:在被测定气体并非低氧气氛的情况下,无需使内侧泵电极22含有Au。基于该结果,对于本实施方式的气体传感器100,使得内侧泵电极22不含有Au、且使得辅助泵电极51含有Au。即,实验例3相当于本实施方式的气体传感器100,甚至相当于本发明的气体传感器的实施例。实验例1、2、4相当于本发明的比较例。

[0097] 可以认为造成如上结果的理由如下。当使用气体传感器100时,在被测定气体并非低氧气氛的情况下,通过上述CPU92的控制,使得主泵单元21以及辅助泵单元50将氧吸出。由此,可以认为:气体导入口10的周围和被测定气体流通部内的各电极的周围的氧浓度的大小关系为(气体导入口10的周围)>(内侧泵电极22的周围)>(辅助泵电极51的周围)>(测定电极44的周围)。即,内侧泵电极22的周围的氧浓度高于辅助泵电极51的周围的氧浓度。而且,氧浓度越高,越难以引起NO_x的还原。因此,即使内侧泵电极22不含有具有催化活性抑制能力的贵金属(此处为Au),也难以因内侧泵电极22而产生NO_x的还原。另一方面,主泵单元21将氧吸出之后的被测定气体到达辅助泵电极51的周围,因此,容易因辅助泵电极51而产生NO_x的还原。但是,辅助泵电极51因含有Au而能够抑制NO_x的还原。如上,对于本实施方式的气体传感器100而言,充分抑制了到达测定电极44之前而使得NO_x还原,特定气体浓度的检测精度变得足够高。

[0098] 另外,若内侧泵电极22含有Au,则Au随着气体传感器100的使用而从内侧泵电极22蒸发散逸,有时附着于测定电极44。若Au附着于测定电极44,则测定电极44的催化活性受到抑制,因此,在测定电极44的周围无法充分对NO_x进行还原。其结果,与对应于NO_x浓度的准确的泵电流Ip2相比,实际的泵电流Ip2减小,特定气体浓度的检测精度下降。与此相对,对于本实施方式的气体传感器100而言,内侧泵电极22不含有具有催化活性抑制能力的贵金属,因此,能够抑制该贵金属随着气体传感器100的使用而蒸发散逸,能够抑制检测精度随着使用而下降。

[0099] 如上,本实施方式的气体传感器100能够长期维持特定气体浓度的检测精度。与此相对,例如在如实验例2、4那样辅助泵电极51也不含有Au的情况下,在开始使用气体传感器的时刻,特定气体浓度的检测精度已经下降。另外,例如在如实验例1那样内侧泵电极22含有Au的情况下,随着气体传感器的使用,特定气体浓度的检测精度容易下降。即,气体传感器的耐久性下降。

[0100] 需要说明的是,虽然辅助泵电极51含有Au,但辅助泵电极51内的Au比较难以蒸发散逸。对此进行说明。氧浓度越高,越容易产生上述的Au从电极的蒸发散逸。例如,对于含有Pt和Au的电极而言,氧浓度越高,Pt越容易氧化而生成PtO₂。由于PtO₂与Pt相比而饱和和蒸气

压力更高,因此,与Pt相比,PtO₂更容易蒸发散逸。并且,若Pt变为PtO₂而蒸发散逸,则残留的Au也容易蒸发散逸。这是因为,与Pt-Au合金相比,Au单质的饱和蒸气压力更高。与此相对,如上所述,由于辅助泵电极51的周围的氧浓度降低,因此,辅助泵电极51内的Au比较难以蒸发散逸。因此,即使辅助泵电极51含有Au,也难以随着气体传感器100的使用而产生上述的检测精度的下降。

[0101] 此处,阐明本实施方式中的结构要素与本发明中的结构要素的对应关系。本实施方式中的第一基板层1、第二基板层2、第三基板层3、第一固体电解质层4、隔离层5以及第二固体电解质层6这6层按顺序依次层叠而成的层叠体相当于本发明中的元件主体,第一内部空腔20相当于第一内部空腔,主泵单元21相当于主泵单元,第二内部空腔40相当于第二内部空腔,辅助泵单元50相当于辅助泵单元,第三内部空腔61相当于测定室,测定电极44相当于测定电极,基准电极42相当于基准电极,测定用泵控制用氧分压检测传感器单元82相当于测定用电压检测机构,泵电流I_{p2}相当于检测值,控制装置90的CPU92相当于特定气体浓度检测机构,内侧泵电极22相当于内侧主泵电极,辅助泵电极51相当于内侧辅助泵电极。

[0102] 对于以上说明的本实施方式的气体传感器100而言,内侧泵电极22不含有具有催化活性抑制能力的贵金属(例如Au),但若导入至被测定气体流通部的被测定气体并非低氧气氛,则几乎不会因内侧泵电极22而产生特定气体的还原。另外,内侧泵电极22不含有具有催化活性抑制能力的贵金属,因此,能够抑制该贵金属随着气体传感器100的使用而蒸发散逸进而附着于测定电极44。由此,当气体传感器100用于测定非低氧气氛的被测定气体中的特定气体浓度的用途时,能够长期维持特定气体浓度的检测精度。即,气体传感器100特别适合于非低氧气氛的被测定气体中的特定气体浓度的测定。

[0103] 需要说明的是,本发明并不限于上述实施方式,只要属于本发明的技术范围,当然可以以各种方式而实施。

[0104] 在上述实施方式中,在缓冲空间12与第一内部空腔20之间存在第二扩散速度控制部13,但并不局限于此。例如,也可以省略第二扩散速度控制部13,使得缓冲空间12和第一内部空腔20构成为1个空间。

[0105] 在上述实施方式中,作为特定气体浓度,气体传感器100对NO_x浓度进行检测,但并不局限于此,也可以将其他氧化物浓度设为特定气体浓度。在特定气体为氧化物的情况下,与上述实施方式相同,当在第三内部空腔61对特定气体本身进行还原时生成氧,因此,CPU92能够获取与该氧相应的检测值而检测出特定气体浓度。另外,特定气体也可以是氨等非氧化物。在特定气体为非氧化物的情况下,通过将特定气体转化为氧化物(例如若为氨则转化为NO)而在第三内部空腔61对转化后的气体进行还原时生成氧,因此,CPU92能够获取与该氧相应的检测值而检测出特定气体浓度。例如,内侧泵电极22含有上述具有催化活性的贵金属,因此,能够在第一内部空腔20内将特定气体转化为氧化物。作为氧化物,氨被转化为NO,因此,基本上根据与NO_x浓度的测定相同的原理而进行氨浓度的测定。

[0106] 在上述实施方式中,气体传感器100的传感器元件101具备第一内部空腔20、第二内部空腔40、第三内部空腔61,但并不局限于此。例如,如图4的传感器元件201那样,也可以设为不具备第三内部空腔61。对于图4所示的变形例的传感器元件201而言,在第二固体电解质层6的下表面与第一固体电解质层4的上表面之间,气体导入口10、第一扩散速度控制部11、缓冲空间12、第二扩散速度控制部13、第一内部空腔20、第三扩散速度控制部30以及

第二内部空腔40以按顺序依次连通的方式相邻地形成。另外,测定电极44配设于第二内部空腔40内的第一固体电解质层4的上表面。测定电极44由第四扩散速度控制部45覆盖。第四扩散速度控制部45是由氧化铝(Al_2O_3)等陶瓷多孔体构成的膜。与上述实施方式中的第四扩散速度控制部60相同,第四扩散速度控制部45承担对流入至测定电极44的 NO_x 的量进行限制的作用。另外,第四扩散速度控制部45也作为测定电极44的保护膜而发挥功能。辅助泵电极51的顶部电极部51a形成至测定电极44的正上方。即使是这种结构的传感器元件201,也能够与上述实施方式同样地基于例如泵电流 I_{p2} 而对 NO_x 浓度进行检测。在该情况下,测定电极44的周围作为测定室而发挥功能。

[0107] 在上述实施方式中,外侧泵电极23兼用作主泵单元21的外侧主泵电极、辅助泵单元50的外侧辅助泵电极以及测定用泵单元41的外侧测定电极,但并不局限于此。外侧主泵电极、外侧辅助泵电极以及外侧测定电极中的任意1个以上的电极可以与外侧泵电极23不同地设置为在元件主体的外侧与被测定气体接触。

[0108] 在上述实施方式中,传感器元件101的元件主体设为具有多个固体电解质层(层1~6)的层叠体,但并不局限于此。传感器元件101的元件主体只要至少包括1个氧离子传导性的固体电解质层、且被测定气体流通部设置于内部即可。例如,在图1中,第二固体电解质层6以外的层1~5可以是由固体电解质层以外的材质构成的层(例如由氧化铝构成的层)。在该情况下,只要将传感器元件101所具有的各电极配设于第二固体电解质层6即可。例如,图1中的测定电极44只要配设于第二固体电解质层6的下表面即可。另外,只要代替第一固体电解质层4而将基准气体导入空间43设置于隔离层5,并代替设置于第一固体电解质层4与第三基板层3之间的方式而将大气导入层48设置于第二固体电解质层6与隔离层5之间、且将基准电极42设置为比第三内部空腔61更靠后方且设置于第二固体电解质层6的下表面即可。

[0109] 在上述实施方式中,控制装置90基于泵电流 I_{p1} 而设定(反馈控制)电动势 V_0 的目标值 V_0^* 以使得泵电流 I_{p1} 达到目标值 I_{p1}^* ,并对泵电压 V_{p0} 进行反馈控制以使得电动势 V_0 达到目标值 V_0^* ,但也可以进行其他控制。例如,控制装置90也可以基于泵电流 I_{p1} 而对泵电压 V_{p0} 进行反馈控制以使得泵电流 I_{p1} 达到目标值 I_{p1}^* 。即,控制装置90可以省略从主泵控制用氧分压检测传感器单元80获取电动势 V_0 、以及设定目标值 V_0^* ,基于泵电流 I_{p1} 而直接对泵电压 V_{p0} 进行控制(甚至控制泵电流 I_{p0})。

[0110] 在上述实施方式中虽未说明,但气体传感器100优选用于氧浓度超过0.1体积%的被测定气体中的特定气体浓度的测定。即,“非低氧气氛的被测定气体”可以设为氧浓度超过0.1体积%的被测定气体。在上述实验例1~4中,对到达第二内部空腔40的被测定气体的氧浓度(=第三扩散速度控制部30的出口处的氧浓度)进行了调查,其结果为0.1体积%。因此,可以认为:在辅助泵电极51的周围,氧浓度为0.1体积%以下,从而需要使辅助泵电极51含有Au。另一方面,根据上述被测定气体流通部内的各电极的周围的氧浓度的大小关系可知,在内侧泵电极22的周围,氧浓度高于0.1体积%,由此可知,即使内侧泵电极22不含有Au,也不会产生 NO 的还原。因此,若被测定气体的氧浓度高于0.1体积%,则即使内侧泵电极22不含有具有催化活性抑制能力的贵金属,也能更可靠地使得基于内侧泵电极22的特定气体的还原、或者源自特定气体的氧化物的还原难以产生。即,关于内侧泵电极22,能够更可靠地实现无需含有具有催化活性抑制能力的贵金属的方案。另外,气体传感器100更优选用于

于氧浓度为1体积%以上的被测定气体中的特定气体浓度的测定。如此,关于内侧泵电极22,能够更可靠地实现无需含有具有催化活性抑制能力的贵金属的方案。

[0111] 在上述实施方式中,主泵单元21可以将第一内部空腔20的氧气吸出,以使得到达第二内部空腔40的被测定气体的氧浓度小于0.1体积%。由此,能够抑制内侧泵电极22周围的氧浓度降低。因此,在内侧泵电极22不含有具有催化活性抑制能力的贵金属的情况下,能够更可靠地使得基于内侧泵电极22的特定气体的还原、或者源自特定气体的氧化物的还原难以产生。另外,优选CPU92以进行这种氧的吸出的方式对主泵单元21进行控制。例如,作为使得到达第二内部空腔40的被测定气体的氧浓度不小于0.1体积%的范围,可以预先通过实验而规定上述目标值 $V0^*$ 的允许范围。并且,CPU92也可以在基于泵电流 I_{p1} 而设定目标值 $V0^*$ 时在该允许范围内设定目标值 $V0^*$ 。

[0112] 本申请以2019年3月27日申请的日本专利申请第2019-059956号为基础而主张优先权,并通过引用而将其全部内容都并入本说明书中。

[0113] 工业实用性

[0114] 本发明能够用于检测汽车的废气等被测定气体中的 NO_x 等特定气体的浓度的气体传感器的制造产业。

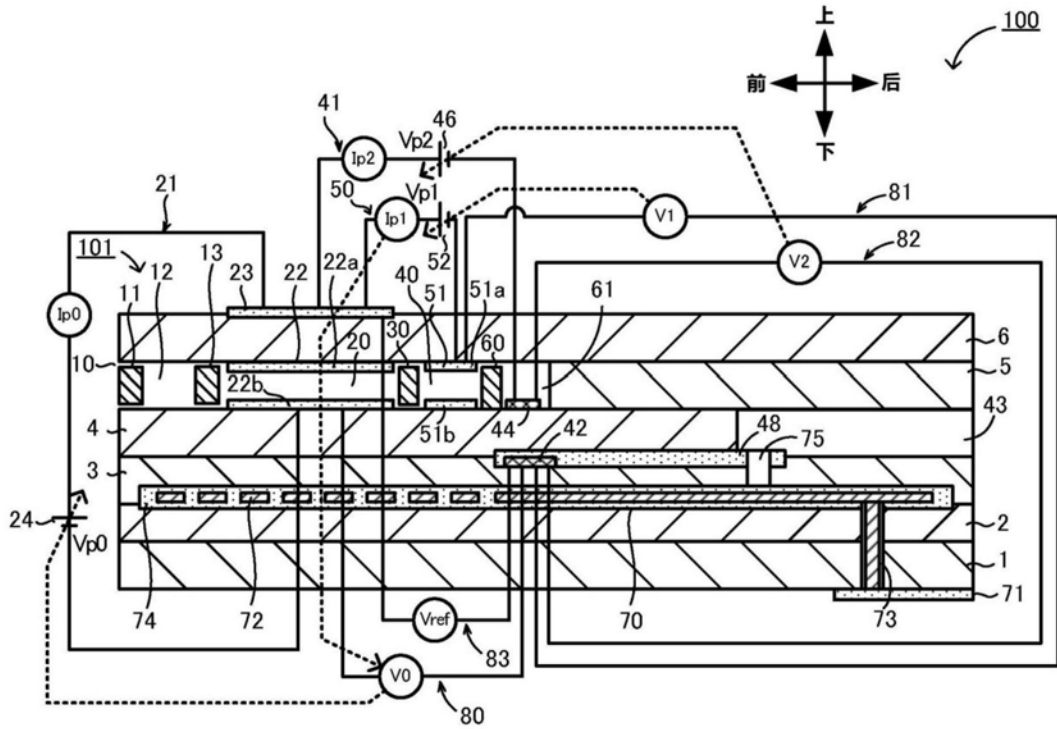


图1

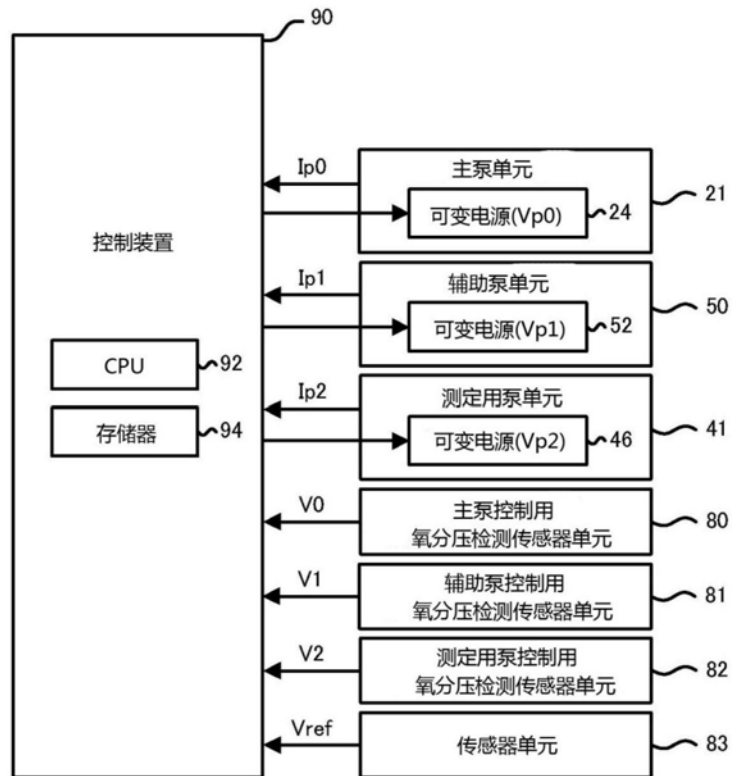


图2

