

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6809355号
(P6809355)

(45) 発行日 令和3年1月6日(2021.1.6)

(24) 登録日 令和2年12月14日(2020.12.14)

(51) Int.CI.

GO 1 N 27/409 (2006.01)

F 1

GO 1 N 27/409 1 O O

請求項の数 4 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2017-82286 (P2017-82286)
 (22) 出願日 平成29年4月18日 (2017.4.18)
 (65) 公開番号 特開2018-179856 (P2018-179856A)
 (43) 公開日 平成30年11月15日 (2018.11.15)
 審査請求日 令和1年6月5日 (2019.6.5)

(73) 特許権者 000004260
 株式会社デンソー
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
 (74) 代理人 110000648
 特許業務法人あいち国際特許事務所
 (72) 発明者 斎藤 朗
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
 社デンソー内
 審査官 横本 研太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガスセンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

筒状の筒部(31)の先端部が曲面状の底部(32)によって閉塞されたイオン伝導性を有する固体電解質体(3)、前記固体電解質体の外側面(301)に設けられて検出ガス(G)に晒される検出電極(4B)、及び前記固体電解質体の内側面(302)に設けられて基準ガス(A)に晒される基準電極(4A)を有するセンサ素子(2)と、

前記固体電解質体を加熱するための発熱部(521)を先端部に有し、前記先端部の先端(501)が前記底部の内側面に接触する状態で、前記固体電解質体の内側に配置されたヒータ(5)と、を備え、

内燃機関から排気される排ガスが流れる排気管に配置され、前記排ガスを前記検出ガスとして、前記固体電解質体を介して前記検出電極と前記基準電極との間に生じる起電力を検出して、前記内燃機関の空燃比が、理論空燃比と比べて空気に対する燃料の割合が多いリッチ側にあるか、理論空燃比と比べて空気に対する燃料の割合が多い少ないリーン側にあるかを判定するために用いられ、

前記理論空燃比が14.5であるときの、前記内燃機関に供給された空気質量を燃料の完全燃焼に理論上必要な最少空気質量で除した値である空気過剰率を1.00とした場合、前記起電力に基づいて、空気過剰率が0.97~1.00である範囲内の空燃比の変化を定量的に検出するために用いられるガスセンサにおいて、

前記基準電極は、

前記基準電極の最も先端側(L1)の位置であって前記発熱部と対向する位置において

10

20

、前記筒部の中心軸線（O）を中心とする周方向（C）の全周に設けられた内側検知部（41）と、

前記基準電極の最も基端側（L2）の位置において、前記周方向の全周又は一部に設けられ、内側端子金具（71）に接続される内側接続部（43）と、

前記内側検知部と前記内側接続部とを繋ぐ位置において、前記周方向の一部に設けられ、前記内側接続部に比べて前記周方向における形成範囲が狭い内側リード部（42）と、を有し、

前記内側リード部の前記周方向における形成範囲は、前記内側検知部から前記内側接続部に向かうに連れて段階的又はテーパ状に縮小しており、

前記固体電解質体の内側面全体の表面積をS1とし、前記固体電解質体の内側面全体において、前記基準電極が形成された表面積をS2としたとき、

前記固体電解質体の内側面全体において、前記基準電極が削減された表面積の割合（S1 - S2）/S1は、0.3（S1 - S2）/S1 0.7の関係を有する、ガスセンサ。

【請求項2】

前記内側検知部は、前記筒部の内側面における先端側の位置の全周と、前記底部の内側面の全体とに連続して設けられており、

前記ヒータの前記先端部の先端は、前記底部の内側面における前記内側検知部に接触している、請求項1に記載のガスセンサ。

【請求項3】

前記内側リード部は、前記中心軸線に平行に形成されている、請求項1又は2に記載のガスセンサ。

【請求項4】

前記基準電極の平均膜厚は、0.4~1.6μmの範囲内にある、請求項1~3のいずれか1項に記載のガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、センサ素子及びヒータを備えるガスセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

内燃機関の排気管に配置されるガスセンサは、排気管内を流れる排ガスを検出ガスとし、この検出ガスと大気等の基準ガスとの酸素濃度の差等を利用して、ガス検出を行う。ガスセンサには、排ガスの組成から求められる内燃機関の空燃比が、理論空燃比に対して燃料リッチ側にあるか燃料リーン側にあるかを検出する用途、排ガスから求められる内燃機関の空燃比を定量的に検出する用途等がある。

【0003】

ガスセンサにおいては、有底筒状の固体電解質体の内側面及び外側面に電極を配置した有底筒状のセンサ素子、又は板状の固体電解質体の両面に電極を配置した板状のセンサ素子が用いられる。特に、有底筒状のセンサ素子においては、固体電解質体の内側に、固体電解質体及び電極を活性温度に加熱するためのヒータが配置される。また、有底筒状のセンサ素子においては、固体電解質体の内側面に設けられた電極は、基準電極として大気等の基準ガスに晒され、固体電解質体の外側面に設けられた電極は、検出電極として検出ガスに晒される。

【0004】

有底筒状のセンサ素子における検出電極は、固体電解質体の外側面の周方向の一部に設けて、部分電極化を図ることが知られている。一方、有底筒状のセンサ素子における基準電極は、一般的に、固体電解質体の内側面の周方向の全周に設けられている。

【0005】

例えば、特許文献1の酸素センサにおいては、検出電極の部分電極化を図る技術が開示

10

20

30

40

50

されている。この酸素センサにおいて、固体電解質体の外側面に設けられた検出電極の周方向の形成範囲は、固体電解質体の先端部におけるヒータから離れるに従って縮小されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許4198386号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、有底筒状のセンサ素子において、固体電解質体の外側面に配置された検出電極による検知部は、固体電解質体の先端側の位置に設けられ、ヒータの発熱部も、検知部を効果的に加熱するために、固体電解質体の先端側の位置に設けられる。また、固体電解質体における検知部よりも基端側の位置は、ガスセンサのハウジングに保持される。そのため、ヒータによって固体電解質体を加熱するときには、固体電解質体の先端側の位置の温度が固体電解質体の基端側の位置の温度よりも高くなる。

【0008】

また、固体電解質体がハウジングに保持されていることによって、固体電解質体からハウジングに向けて熱が奪われる現象も存在する。そのため、このハウジングへの熱引けの影響も受けて、固体電解質体の基端側の位置の温度はより低くなる。この熱引けの影響は、固体電解質体を構成する材料の熱伝導率及び電極を構成する材料の熱伝導率の大きさに左右される。セラミックス材料を用いて構成される固体電解質体に比べて、金属材料を用いて構成される電極の熱伝導率は高い。そのため、熱引けを少なくするためには、電極の面積を減らすことが効果的になる。

【0009】

ガスセンサに要求される性能には、固体電解質体を迅速かつ高温に加熱して、固体電解質体及び電極による早期活性を図ること等がある。この早期活性を図るためにには、検出電極だけでなく基準電極も部分電極化することによって、ハウジングへの熱引けが生じる量を減らすことが考えられる。特許文献1の酸素センサにおいては、検出電極が部分電極化されていることにより、ハウジングへの熱引けの影響を緩和させることができる。

【0010】

しかし、センサ素子を用いて構成されるガスセンサの用途によっては、センサ素子の軸線方向における先端側から基端側への軸線方向における温度分布を、より適切に管理することが必要になる。そして、目標とする、センサ素子の温度分布を実現するためには、部分電極化する基準電極の形状に更なる工夫が必要であることが分かった。

【0011】

本発明は、かかる課題に鑑みてなされたもので、基準電極における内側リード部の形状及び周方向の幅を調整して、センサ素子の軸方向における温度分布を目標とする温度分布に近づけることができるガスセンサを提供しようとして得られたものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の一態様は、筒状の筒部(31)の先端部が曲面状の底部(32)によって閉塞されたイオン伝導性を有する固体電解質体(3)、前記固体電解質体の外側面(301)に設けられて検出ガス(G)に晒される検出電極(4B)、及び前記固体電解質体の内側面(302)に設けられて基準ガス(A)に晒される基準電極(4A)を有するセンサ素子(2)と、

前記固体電解質体を加熱するための発熱部(521)を先端部に有し、前記先端部の先端(501)が前記底部の内側面に接触する状態で、前記固体電解質体の内側に配置されたヒータ(5)と、を備え、

内燃機関から排気される排ガスが流れる排気管に配置され、前記排ガスを前記検出ガス

10

20

30

40

50

として、前記固体電解質体を介して前記検出電極と前記基準電極との間に生じる起電力を検出して、前記内燃機関の空燃比が、理論空燃比と比べて空気に対する燃料の割合が多いリッチ側にあるか、理論空燃比と比べて空気に対する燃料の割合が多い少ないリーン側にあるかを判定するために用いられ、

前記理論空燃比が 14.5 であるときの、前記内燃機関に供給された空気質量を燃料の完全燃焼に理論上必要な最少空気質量で除した値である空気過剰率 を 1.00とした場合、前記起電力に基づいて、空気過剰率 が 0.97 ~ 1.00 である範囲内の空燃比を検出するために用いられるガスセンサにおいて、

前記基準電極は、

前記基準電極の最も先端側 (L1) の位置であって前記発熱部と対向する位置において、前記筒部の中心軸線 (O)を中心とする周方向 (C) の全周に設けられた内側検知部 (41) と、

10

前記基準電極の最も基端側 (L2) の位置において、前記周方向の全周又は一部に設けられ、内側端子金具 (71) に接続される内側接続部 (43) と、

前記内側検知部と前記内側接続部とを繋ぐ位置において、前記周方向の一部に設けられ、前記内側接続部に比べて前記周方向における形成範囲が狭い内側リード部 (42) と、を有し、

前記内側リード部の前記周方向における形成範囲は、前記内側検知部から前記内側接続部に向かうに連れて段階的又はテーパ状に縮小しており、

前記固体電解質体の内側面全体の表面積を S1 とし、前記固体電解質体の内側面全体において、前記基準電極が形成された表面積を S2 としたとき、

20

前記固体電解質体の内側面全体において、前記基準電極が削減された表面積の割合 (S1 - S2) / S1 は、0.3 (S1 - S2) / S1 0.7 の関係を有する、ガスセンサにある。

【発明の効果】

【0013】

前記ガスセンサにおいては、有底筒状のセンサ素子における基準電極の形成の仕方に工夫をしている。

基準電極は、内側検知部、内側接続部及び内側リード部を有しており、内側リード部の周方向の幅は、内側検知部から内側接続部に向かうに連れて段階的又はテーパ状に縮小している。また、ヒータにおける、発熱部が設けられた先端部の先端が、固体電解質体の底部の内側面に接触している。これらの構成により、センサ素子及びヒータがハウジングに配置されたガスセンサにおいて、発熱部によって基準電極の内側検知部が適切に加熱されるとともに、内側検知部から内側リード部及び内側接続部を経由したセンサ素子の基端側への伝熱を適切に抑えることができる。

30

【0014】

そして、センサ素子の中心軸線に沿った軸方向における温度分布において、内側検知部の周辺における温度を、固体電解質体及び各電極の活性化に適した高い温度に、できるだけ均一に近い状態で維持することができる。また、基準電極における内側リード部の形状及び周方向の幅を調整することにより、センサ素子の軸方向における温度分布を目標とする温度分布に近づけることができる。

40

【0015】

前記基準電極の内側リード部の構成は、特に、ガスセンサを、排ガスが接触する検出電極と大気が接触する基準電極との間の酸素濃度の差に応じて、検出電極と基準電極との間に生じる起電力を検出する用途に用いる場合に有効である。詳細は、後述する実施形態において示すが、内側リード部の構成により、内燃機関の空燃比が、燃料リッチ側であって理論空燃比に近い弱リッチ領域にあるときに、空燃比と起電力との関係を示すラインの勾配が急峻になり、弱リッチ領域における空燃比の検出精度を向上させることができる。

【0016】

なお、センサ素子及びガスセンサにおいては、センサ素子の底部が設けられた側を先端

50

側といい、先端側とは反対側を基端側という。

【0017】

本発明の一態様によれば、基準電極における内側リード部の形状及び周方向の幅を調整して、センサ素子の軸方向における温度分布を目標とする温度分布に近づけることができるガスセンサを提供することができる。

【0018】

なお、本発明の一態様において示す各構成要素のカッコ書きの符号は、実施形態における図中の符号との対応関係を示すが、各構成要素を実施形態の内容のみに限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

10

【0019】

【図1】実施形態にかかる、ガスセンサの断面を示す説明図。

【図2】実施形態にかかる、センサ素子における基準電極の形成状態を示す説明図。

【図3】実施形態にかかる、センサ素子における検出電極の形成状態を示す説明図。

【図4】実施形態にかかる、センサ素子及びヒータの一部を示す説明図。

【図5】実施形態にかかる、センサ素子における、基準電極の内側リード部及び検出電極の外側リード部が形成された部位について、センサ素子の軸線方向に直交する方向の断面を示す説明図。

【図6】実施形態にかかる、他のセンサ素子における基準電極の形成状態を示す説明図。

【図7】実施形態にかかる、センサ素子の先端から基端側への位置と、センサ素子の温度との関係を示すグラフ。

20

【図8】実施形態にかかる、空気過剰率とガスセンサの出力電圧との関係を示すグラフ。

【図9】比較形態にかかる、空気過剰率とガスセンサの出力電圧との関係を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0020】

前述したガスセンサにかかる好ましい実施形態について、図面を参照して説明する。

<実施形態>

本形態のガスセンサ1は、図1に示すように、センサ素子2及びヒータ5を備える。センサ素子2は、図2及び図3に示すように、筒状の筒部31の先端部が曲面状の底部32によって閉塞されたイオン伝導性を有する固体電解質体3と、固体電解質体3の外側面301に設けられて検出ガスGに晒される検出電極4Bと、固体電解質体3の内側面302に設けられて基準ガスAに晒される基準電極4Aとを有する。ヒータ5は、図4に示すように、固体電解質体3を加熱するための発熱部521を先端部に有しており、先端部の先端501が底部32の内側面302に接触する状態で、固体電解質体3の内側に配置されている。

30

【0021】

基準電極4Aは、図2に示すように、内側検知部41、内側接続部43及び内側リード部42を有する。内側検知部41は、基準電極4Aの最も先端側L1の位置であって発熱部521と対向する位置において、筒部31の中心軸線Oを中心とする周方向Cの全周に亘って設けられている。内側接続部43は、図1及び図2に示すように、基準電極4Aの最も基端側L2の位置において、周方向Cの全周に亘って設けられており、内側端子金具71に接続されている。内側リード部42は、図2及び図5に示すように、内側検知部41と内側接続部43とを繋ぐ位置において、周方向Cの一部に設けられている。内側リード部42の周方向Cにおける形成範囲は、内側検知部41から内側接続部43に向かうに連れて段階的に縮小している。

40

【0022】

本形態のセンサ素子2及びガスセンサ1においては、センサ素子2の中心軸線Oに沿った方向を軸方向Lといい、センサ素子2の中心軸線Oの周りの方向を周方向Cといい、センサ素子2の中心軸線Oから放射状に広がる方向を径方向Rという。また、センサ素子2及びガスセンサ1においては、センサ素子2の底部32が設けられた側を先端側L1とい

50

い、先端側 L 1 とは反対側を基端側 L 2 という。

【 0 0 2 3 】

以下に、本形態のガスセンサ 1 について詳説する。

(内燃機関)

ガスセンサ 1 は、車両の内燃機関（エンジン）から排気される排ガスが流れる排気管内に配置される。ガスセンサ 1 は、排気管内を流れる排ガスを検出ガス G とするとともに、大気を基準ガス A として、ガス検出を行うものである。本形態のガスセンサ 1 は、固体電解質体 3 を介して検出電極 4 B と基準電極 4 A との間に生じる起電力を検出して、排ガスの組成から求められる内燃機関の空燃比が、理論空燃比と比べて空気に対する燃料の割合が多い燃料リッチ側にあるか、理論空燃比と比べて空気に対する燃料の割合が少ない燃料リーン側にあるかを判定する酸素センサ（センサともいう。）として用いられる。10

【 0 0 2 4 】

ガスセンサ 1 は、内燃機関における空燃比を、排気管内に配置された三元触媒の触媒活性が効果的に維持される理論空燃比の近傍にするために用いられる。ガスセンサ 1 は、排気管における三元触媒の配置位置よりも、排ガスの流れの上流側の位置及び下流側の位置のいずれに配置することもできる。

【 0 0 2 5 】

特に、本形態のガスセンサ 1 は、センサ素子 2 の軸方向 L の温度分布を適切に保つことができるため、内燃機関の排ガスがより低温になる場合にも有効に使用することができる。また、排気管における三元触媒の配置位置よりも下流側の位置においては、三元触媒の配置位置よりも上流側の位置に比べて排ガスの温度が低くなる。本形態のガスセンサ 1 は、排ガスの温度が低くなる、三元触媒の配置位置よりも下流側の位置に配置することが好適である。なお、三元触媒の配置位置よりも上流側の位置には、空燃比を検出する空燃比センサを配置し、内燃機関の燃焼制御においては、空燃比センサと酸素センサとを併用することができる。20

【 0 0 2 6 】

(センサ素子 2)

図 2 に示すように、センサ素子 2 の固体電解質体 3 は、ジルコニアを主成分とするものであり、希土類金属元素又はアルカリ土類金属元素によってジルコニアの一部を置換させた安定化ジルコニア又は部分安定化ジルコニアからなる。固体電解質体 3 は、イットリア安定化ジルコニア又はイットリア部分安定化ジルコニアから構成することができる。固体電解質体 3 は、所定の活性化温度において、酸化物イオン（ O^{2-} ）を伝導させるイオン伝導性を有するものである。検出電極 4 B 及び基準電極 4 A は、酸素に対する触媒活性を示す白金、及び固体電解質体 3 を構成する材料を含有している。30

【 0 0 2 7 】

固体電解質体 3 の底部 3 2 は、半球面状に形成されており、固体電解質体 3 の筒部 3 1 は、円筒状に形成されている。固体電解質体 3 の軸方向 L における、底部 3 2 と反対側の位置には、固体電解質体 3 の内側に基準ガス A を流入させることができる開口部 3 3 が形成されている。筒部 3 1 の軸方向 L における各部の外径は、ハウジング 6 1 への取り付けを考慮して、適宜変化している。40

【 0 0 2 8 】

図 1 及び図 3 に示すように、検出電極 4 B は、外側検知部 4 5、外側接続部 4 7 及び外側リード部 4 6 を有する。外側検知部 4 5 は、検出電極 4 B の最も先端側 L 1 の位置であって固体電解質体 3 を挟んで内側検知部 4 1 と対向する位置において、筒部 3 1 の中心軸線 O を中心とする周方向 C の全周に亘って設けられている。外側接続部 4 7 は、検出電極 4 B の最も基端側 L 2 の位置において、周方向 C の全周に亘って設けられており、外側端子金具 7 2 に接続されている。外側リード部 4 6 は、外側検知部 4 5 と外側接続部 4 7 とを繋ぐ位置において、周方向 C の一部に設けられている。

【 0 0 2 9 】

基準電極 4 A の内側検知部 4 1 は、外側検知部 4 5 に比べて軸方向 L に長いとともに、

50

固体電解質体3を挟んで外側検知部45の全体の内側に対向している。

検出電極4Bの外側接続部47は、筒部31の外側面301の周方向Cの一部にのみ形成されてもよい。この場合、外側リード部46の周方向Cにおける形成範囲は、外側接続部47の周方向Cにおける形成範囲よりも小さくなる。

【0030】

図2に示すように、本形態の基準電極4Aの内側リード部42は、軸方向Lの先端側L1から基端側L2に向けて、周方向Cにおける形成範囲が3段階に縮小するよう変化して形成されている。内側リード部42においては、最も先端側L1に位置する先端側部位421の周方向Cにおける形成範囲が最も大きく、先端側部位421の基端側L2に隣接する中間部位422の周方向Cにおける形成範囲が、先端側部位421の周方向Cにおける形成範囲よりも小さく、中間部位422の基端側L2に隣接する基端側部位423の周方向Cにおける形成範囲が、中間部位422の周方向Cにおける形成範囲よりも小さい。先端側部位421と中間部位422との間、及び中間部位422と基端側部位423との間には、段差424が形成されている。内側リード部42の軸方向Lにおける形成範囲は、内側検知部41の軸方向Lにおける形成範囲、及び内側接続部43の軸方向Lにおける形成範囲よりも長い。

【0031】

先端側部位421、中間部位422及び基端側部位423は、筒部31の中心軸線O及び軸方向Lに平行に形成されている。言い換えれば、先端側部位421、中間部位422及び基端側部位423の周方向Cの両側端420は、軸方向Lに対して平行である。先端側部位421、中間部位422及び基端側部位423の相互間の段差424は、軸方向Lに直交して形成されてもよく、軸方向Lに対して傾斜して形成されてもよい。

【0032】

内側リード部42は、軸方向Lの先端側L1から基端側L2に向けて、周方向Cにおける形成範囲が2段階に縮小するよう変化して形成されてもよい。この場合において、2段階に縮小する内側リード部42の先端側部位及び基端側部位の周方向Cの両側端は、軸方向Lに対して平行に形成される。また、内側リード部42は、軸方向Lの先端側L1から基端側L2に向けて、周方向Cにおける形成範囲が4段階以上に縮小するよう変化して形成されてもよい。

【0033】

基準電極4Aの内側検知部41は、筒部31の内側面302における先端側L1の位置の全周と、底部32の内側面302の全体とに連続して設けられている。そして、ヒータ5の先端部の先端501は、底部32の内側面302における内側検知部41に接触している。一方、検出電極4Bの外側検知部45は、底部32の外側面301には設けられていない。

【0034】

基準電極4Aの内側接続部43は、筒部31の内側面302の周方向Cの一部にのみ形成されてもよい。この場合、内側リード部42の周方向Cにおける形成範囲は、内側接続部43の周方向Cにおける形成範囲よりも小さくなる。

【0035】

内側リード部42及び外側リード部46は、周方向Cにおける1箇所において、中心軸線O及び軸方向Lに平行に形成されている。また、内側リード部42の周方向Cの中心を通る仮想線は、軸方向Lに平行である。

【0036】

検出電極4Bにおける外側リード部46の周方向Cにおける形成箇所と、基準電極4Aにおける内側リード部42の周方向Cにおける形成箇所との相対的位置関係は、任意に決定することができる。なお、図2及び図5においては、一例として、内側リード部42と外側リード部46とが周方向Cに互いに90°ずれた位置に形成された状態を記載している。

【0037】

10

20

30

40

50

基準電極 4 A の内側リード部 4 2 の軸方向 L に直交する方向の最小断面積、及び検出電極 4 B の外側リード部 4 6 の軸方向 L に直交する方向の最小断面積は、ガスセンサ 1 の出力電圧に影響しない抵抗値を確保し、耐熱性の観点から問題とならない範囲で決定する。また、内側検知部 4 1 の近傍に位置する内側リード部 4 2 、及び外側検知部 4 5 の近傍に位置する外側リード部 4 6 は、それら自体も各検知部 4 1 , 4 5 と同様にガス検出を行う機能を発現する。

【 0 0 3 8 】

センサ素子 2 の先端部には、少なくとも検出電極 4 B の外側検知部 4 5 の全体を覆うように、セラミックの多孔質体からなる保護層 2 1 が設けられている。保護層 2 1 は、検出電極 4 B の被毒及び被水を防止するためのものである。

10

【 0 0 3 9 】

次に、固体電解質体 3 に基準電極 4 A 及び検出電極 4 B を形成する方法について説明する。

本形態の基準電極 4 A 及び検出電極 4 B は、無電解めっき処理によって形成されている。この無電解めっき処理は、室温において電気的に不活性な材質からなる固体電解質体に対して行うため、めっきを施す箇所に活性化処理を行った後に行う。

20

【 0 0 4 0 】

具体的には、有機白金化合物が有機溶媒に溶解されて、バインダー等によって粘度が調整された活性ペーストを、多孔質のゴム材、スポンジ材、フェルト材等を所定形状に形成した多孔質担体に含浸させる。そして、この多孔質担体を、基準電極 4 A 及び検出電極 4 B のパターン形状を描くよう、固体電解質体 3 に接触させ、活性ペーストを固体電解質体 3 に付着させる。

20

【 0 0 4 1 】

次いで、活性ペーストが設けられた固体電解質体 3 に熱処理を行い、活性ペースト中の有機物を除去するとともに、活性ペーストにおける有機白金化合物中の白金原子を固体電解質体 3 に定着させ、基準電極 4 A 及び検出電極 4 B の電極パターンを形成する。なお、熱処理は、基準電極 4 A を形成するための活性ペーストが固体電解質体 3 に付着された後と、検出電極 4 B を形成するための活性ペーストが固体電解質体 3 に付着された後とにおいて、別々に行うことともできる。

その後、固体電解質体 3 の電極パターンを、還元剤を含有する無電解白金めっき液中に浸漬させ、電極パターンにおける白金を析出させる。こうして、固体電解質体 3 に基準電極 4 A 及び検出電極 4 B が形成される。

30

【 0 0 4 2 】

なお、多孔質担体を用いて基準電極 4 A 及び検出電極 4 B のパターン形状を描く代わりに、マスキングゴムによって固体電解質体 3 の内側面 3 0 2 及び外側面 3 0 1 の電極を形成しない箇所をマスキングして、電極パターンを形成することもできる。また、各電極 4 A , 4 B は、無電解めっき処理を行って形成する以外にも、電気めっき処理を行って形成することもでき、また、白金微粒子を含有するペーストを用いて形成することもできる。

【 0 0 4 3 】

電極パターンを形成する精度を向上させる場合、複雑な電極パターンを形成する場合等には、多孔質担体を用いた無電解めっき処理を行うことが好ましい。また、排ガス中の微量ガス成分に対する感受性、膜厚精度、耐熱性等を向上させる観点からも、無電解めっき処理を行うことが好ましい。

40

【 0 0 4 4 】

本形態の部分電極化を図った基準電極 4 A の、固体電解質体 3 の内側面 3 0 2 における電極削減率は、次の範囲内にある。ここで、図 2 に示すように、固体電解質体 3 の内側面 3 0 2 全体の表面積を S 1 とし、固体電解質体 3 の内側面 3 0 2 全体において、基準電極 4 A が形成された表面積を S 2 とする。電極削減率は、固体電解質体 3 の内側面 3 0 2 全体において、基準電極 4 A が削減された表面積の割合として、 $(S_1 - S_2) / S_1$ によって表される。そして、電極削減率は、0 . 3 $(S_1 - S_2) / S_1$ 0 . 7 の関係を

50

有する。この数値範囲が示す臨界意義については、後述する確認試験 1 において示す。

【0045】

また、基準電極 4 A の平均膜厚は、0.4 ~ 1.6 μm の範囲内にある。この数値範囲が示す臨界意義については、後述する確認試験 2 において示す。基準電極 4 A の各部である内側検知部 4 1、内側リード部 4 2 及び内側接続部 4 3 は、厚みが均一になるよう形成されている。ただし、基準電極 4 A には、多数の気孔が形成されており、この多数の気孔には、基準電極 4 A の内部から表面まで連続して形成されたものがある。基準電極 4 A の平均膜厚は、基準電極 4 A の平面方向における 10箇所の膜厚を測定し、この 10箇所の膜厚の平均値とする。

【0046】

(他のセンサ素子 2)

また、図 6 に示すように、基準電極 4 A の内側リード部 4 2 は、軸方向 L の先端側 L 1 から基端側 L 2 に向けて、周方向 C における形成範囲がテーパ状に縮小するよう変化して形成されていてもよい。このテーパ状の内側リード部 4 2 の周方向 C における形成範囲は、内側検知部 4 1 から内側接続部 4 3 まで連続して変化している。内側リード部 4 2 の軸方向 L における形成範囲は、内側検知部 4 1 の軸方向 L における形成範囲、及び内側接続部 4 3 の軸方向 L における形成範囲よりも長く、内側リード部 4 2 の周方向 C の両側端 4 2 0 は、緩やかなテーパ状に形成されている。基準電極 4 A を平面上に展開したときに、内側リード部 4 2 の周方向 C の両端の間の傾斜角度は、2 ~ 10° の範囲内にある。

【0047】

(ヒータ 5)

図 4 に示すように、ヒータ 5 は、セラミックスの基材 5 1 A, 5 1 B と、基材 5 1 B に設けられた導体からなる発熱体 5 2 とを有する。発熱部 5 2 1 は、発熱体 5 2 において断面積が最も縮小して形成されており、発熱体 5 2 に通電したときにジュール熱によって発熱する部位である。発熱部 5 2 1 は、発熱体 5 2 における先端部において軸方向 L に蛇行する形状に形成されている。ヒータ 5 は、心棒となる基材 5 1 A の周りに、発熱体 5 2 が設けられたシート状の基材 5 1 B を巻き付けて形成されている。基準電極 4 A の内側検知部 4 1 の内側面 3 0 2 には、心棒となる基材 5 1 A の先端 5 0 1 が接触している。

【0048】

(ガスセンサ 1 の他の構成)

図 1 に示すように、ガスセンサ 1 は、センサ素子 2 及びヒータ 5 以外に、センサ素子 2 を保持するハウジング 6 1、ハウジング 6 1 の先端側部位に装着された先端側カバー 6 2、ハウジング 6 1 の基端側部位に装着された基端側カバー 6 3、センサ素子 2 の基端側部位の内側面 3 0 2 に装着された内側端子金具 7 1、センサ素子 2 の基端側部位の外側面 3 0 1 に装着された外側端子金具 7 2 等を備える。

【0049】

(ハウジング 6 1)

図 1 に示すように、ハウジング 6 1 には、センサ素子 2 を保持するために、軸方向 L に向けて貫通する挿通穴 6 1 1 が形成されている。挿通穴 6 1 1 は、軸方向 L の先端側 L 1 に位置する小径穴部 6 1 2 と、軸方向 L の基端側 L 2 に位置して小径穴部 6 1 2 よりも拡径した大径穴部 6 1 3 とを有する。センサ素子 2 は、挿通穴 6 1 1 の小径穴部 6 1 2 内及び大径穴部 6 1 3 内に挿通され、センサ素子 2 と大径穴部 6 1 3 との隙間に配置されるタルク粉末、スリーブ等のシール材 6 4 を介して保持されている。

【0050】

また、センサ素子 2 における最も外径が大きい部分であるフランジ部 3 4 が小径穴部 6 1 2 の端部に係止されることにより、センサ素子 2 の挿通穴 6 1 1 から先端側 L 1 への抜け出しが防止されている。ハウジング 6 1 の軸方向 L の基端側部位には、内周側に屈曲するかしめ部 6 1 5 が形成されている。そして、かしめ部 6 1 5 とフランジ部 3 4 との間ににおいてシール材 6 4 が軸方向 L に圧縮されて、センサ素子 2 がハウジング 6 1 に保持されている。センサ素子 2 の先端側部位であって、特に内側検知部 4 1 及び外側検知部 4 5 が

10

20

30

40

50

形成された部位は、ハウジング 6 1 から軸方向 L の先端側 L 1 に突出して配置されている。

【 0 0 5 1 】

(先端側カバー 6 2 及び基端側カバー 6 3)

図 1 に示すように、ハウジング 6 1 の軸方向 L の先端側部位には、ハウジング 6 1 から先端側 L 1 に突出するセンサ素子 2 の部分を覆って、センサ素子 2 を保護するための先端側カバー 6 2 が装着されている。先端側カバー 6 2 は、排気管内に配置される。先端側カバー 6 2 には、検出ガス G を通過させるためのガス通過孔 6 2 1 が形成されている。先端側カバー 6 2 は、二重構造のものとすることができる、一重構造のものとすることもできる。先端側カバー 6 2 のガス通過孔 6 2 1 から先端側カバー 6 2 内に流入する検出ガス G としての排ガスは、センサ素子 2 の保護層 2 1 を通過して検出電極 4 B へと導かれる。

10

【 0 0 5 2 】

ハウジング 6 1 の軸方向 L の基端側部位には、基端側カバー 6 3 が装着されている。基端側カバー 6 3 は、排気管の外部に配置される。基端側カバー 6 3 の一部には、基端側カバー 6 3 内へ基準ガス A としての大気を導入するための導入孔 6 3 1 が形成されている。導入孔 6 3 1 には、液体を通過させない一方、気体を通過させるフィルタ 6 3 2 が配置されている。導入孔 6 3 1 から基端側カバー 6 3 内に導入される基準ガス A は、基端側カバー 6 3 内の隙間を通過して、センサ素子 2 の内側面 3 0 2 における基準電極 4 A へと導かれる。

20

【 0 0 5 3 】

図 1 に示すように、センサ素子 2 の基端側部位の内側面 3 0 2 には、基準電極 4 A の内側接続部 4 3 に接触する内側端子金具 7 1 が装着されている。また、センサ素子 2 の基端側部位の外側面 3 0 1 には、検出電極 4 B の外側接続部 4 7 に接触する外側端子金具 7 2 が装着されている。内側端子金具 7 1 及び外側端子金具 7 2 には、センサ素子 2 の基準電極 4 A 及び検出電極 4 B を、外部の制御装置に電気的に接続するためのリード線 6 5 が取り付けられている。リード線 6 5 は、基端側カバー 6 3 内に配置されたブッシュ 6 6 によって保持されている。

【 0 0 5 4 】

本形態のガスセンサ 1 は、酸素センサとして用いる際に、空燃比が、燃料リッチ側における、理論空燃比近傍の弱リッチ領域にある場合に、特殊な空燃比センサとして用いることができる。この空燃比センサとして用いる場合には、ガスセンサ 1 の出力電圧の微小な変化を検出する。

30

【 0 0 5 5 】

言い換れば、本形態のガスセンサ 1 は、理論空燃比が 1 4 . 5 であるときの、内燃機関に供給された空気質量を燃料の完全燃焼に理論上必要な最少空気質量で除した値である空気過剰率 λ を 1 . 0 0 とした場合、起電力に基づいて、空気過剰率 λ が 0 . 9 7 ~ 1 . 0 0 である範囲内の空燃比を検出するために用いることができる。

【 0 0 5 6 】

(作用効果)

本形態のガスセンサ 1 においては、有底筒状のセンサ素子 2 における基準電極 4 A の形成の仕方に工夫をしている。

40

基準電極 4 A は、内側検知部 4 1 、内側接続部 4 3 及び内側リード部 4 2 を有しており、内側リード部 4 2 の周方向 C における形成範囲は、内側検知部 4 1 から内側接続部 4 3 に向かうに連れて段階的に縮小している。また、ヒータ 5 における、発熱部 5 2 1 が設けられた先端部の先端 5 0 1 が、固体電解質体 3 の底部 3 2 の内側面 3 0 2 に接触している。これらの構成により、センサ素子 2 及びヒータ 5 がハウジング 6 1 に配置されたガスセンサ 1 において、発熱部 5 2 1 によって基準電極 4 A の内側検知部 4 1 が適切に加熱されるとともに、内側検知部 4 1 から内側リード部 4 2 及び内側接続部 4 3 を経由したセンサ素子 2 の基端側 L 2 への伝熱を適切に抑えることができる。

【 0 0 5 7 】

50

そして、センサ素子2の中心軸線Oに沿った軸方向Lにおける温度分布において、内側検知部41の周辺における温度を、固体電解質体3及び各電極4A, 4Bの活性化に適した高い温度に、できるだけ均一に近い状態で維持することができる。また、基準電極4Aにおける内側リード部42の形状及び周方向Cにおける形成範囲を調整することにより、センサ素子2の軸方向Lにおける温度分布を目標とする温度分布に近づけることができる。

【0058】

図7には、センサ素子2の底部32の外側面301における軸方向Lの先端から軸方向Lの基端側L2への位置(mm)と、各位置におけるセンサ素子2の温度()との関係を示す。同図においては、部分電極化を図った基準電極4Aを有する本形態のセンサ素子2の軸方向Lにおける温度分布T1と、固体電解質体3の内側面302の全体に基準電極4Aを有する比較形態のセンサ素子の軸方向Lにおける温度分布T2とを示す。

【0059】

本形態のセンサ素子2においては、先端からの位置が5~25mmである範囲の温度が、比較形態のセンサ素子2に比べて高くなっていることが分かる。そして、本形態のセンサ素子2においては、固体電解質体3において外側検知部45及び内側検知部41が配置される軸方向Lの範囲である、先端からの位置が5~20mmの範囲における温度が、目標とする温度である500に近い状態に維持されている。これにより、基準電極4Aの部分電極化を図ることにより、センサ素子2の目標とする温度分布が得られやすいことが分かった。

【0060】

ヒータ5における、発熱部521が設けられた先端部の先端501が、固体電解質体3の底部32の内側面302に接触しているセンサ素子2においては、センサ素子2の先端側L1の部分が基端側L2の部分に比べて多く加熱される。また、センサ素子2の基端側L2の部分がハウジング61に保持されていることにより、基端側L2の部分からハウジング61へと熱引けが生じる。そして、本形態のセンサ素子2においては、内側リード部42の形成箇所において、基準電極4Aの形成範囲が削減されていることにより、センサ素子2の先端側L1から基端側L2への熱引けが生じにくくなる。つまり、基準電極4Aの熱伝導率は固体電解質体3の熱伝導率よりも高いため、基準電極4Aの形成範囲が削減されることにより、センサ素子2の先端側L1から基端側L2への熱引けが生じにくくなる。

【0061】

この熱引けが生じにくくする効果は、部分電極化によって検出電極4Bが削減されることによっても得られる。ただし、検出電極4Bとヒータ5との距離に比べて、基準電極4Aとヒータ5との距離は小さく、基準電極4Aはヒータ5に近接する。そのため、基準電極4Aの内側リード部42を削減することにより、センサ素子2の先端側L1から基端側L2への熱引けが生じにくい効果が顕著になり、センサ素子2の温度をより適切に維持することができる。

【0062】

基準電極4Aの内側リード部42の構成は、ガスセンサ1を酸素センサとして用い、空燃比が、燃料リッチ側における、理論空燃比近傍の弱リッチ領域にある場合にのみ空燃比センサとして用いる場合に有効である。

図8には、本形態のセンサ素子2について、空気過剰率 λ とガスセンサ1の出力電圧(V)との関係を示し、図9には、固体電解質体3の内側面302の全体に基準電極4Aを有する比較形態のセンサ素子について、空気過剰率 λ とガスセンサ1の出力電圧(V)との関係を示す。

【0063】

空気過剰率 λ が1の付近に、理論空燃比に対するリッチ領域とリーン領域との境界が存在する。空気過剰率 λ が1以上の範囲にあるリーン領域においては、ガスセンサ1の出力電圧が0.1V程度出力される一方、空気過剰率 λ が0.97~1の範囲にある弱リッチ

10

20

30

40

50

領域においては、ガスセンサ1の出力電圧が0.7~0.83V程度出力される。弱リッチ領域における出力電圧は、 $\lambda = 1$ のストイキ値（理論空燃比）からリッチ側に行くに連れて出力電圧が徐々に上昇する関係がある。本形態においては、この空気過剰率 λ の変化に対して出力電圧が上昇する変化の傾き、言い換えれば、空気過剰率 λ （又は空燃比）と出力電圧（又は起電力）との関係を示す関係ラインの勾配を、出力電圧の変化率とする。

【0064】

図8に示すように、本形態のセンサ素子2における弱リッチ領域における出力電圧の変化率は、図9に示すように、比較形態のセンサ素子における弱リッチ領域における出力電圧の変化率に比べて大きいことが分かる。言い換えれば、本形態のセンサ素子2における弱リッチ領域の関係ラインは、比較形態のセンサ素子における弱リッチ領域の関係ラインに比べて急峻になっていることが分かる。これにより、本形態のセンサ素子2においては、弱リッチ領域の空燃比（空気過剰率 λ ）を検出する際に、空燃比の小さな変化を出力電圧の変化として検出することが容易になる。そのため、本形態のガスセンサ1によれば、弱リッチ領域における空燃比の検出精度を向上させることができる。このような弱リッチ領域における出力電圧の変化率が大きくなるといった特性は、前述した部分電極化を図った基準電極4Aの構成によるところが大きい。

10

【0065】

センサ素子2の検出電極4Bにおいては、排ガスの組成に応じて、HC（炭化水素）、CO（一酸化炭素）等の未燃ガスが吸着する状態と、NO_x（窒素酸化物）が吸着する状態とが入れ替わる。センサ素子2の検出電極4Bに接触する排ガスの空燃比が燃料リッチ側にあるときには、検出電極4BにおけるPt（白金）には、リッチガス中のHC（炭化水素）、CO（一酸化炭素）等の未燃ガスが吸着している。次いで、検出電極4Bに接触する排ガスの空燃比が燃料リッチ側から燃料リーン側に入れ替わる際には、リーンガス中のNO等が検出電極4BにおけるPtに吸着するとともに、Ptに吸着したHC、CO等が検出電極4BにおけるPtから離脱する。

20

【0066】

このとき、センサ素子2が、燃料リッチを検出している状態においても、HC、CO等が離脱した部分にNOが吸着する。これにより、理論空燃比の近傍において燃料リッチを検出しているときにおいて、ガスセンサ1の出力電圧が若干低下することになる。そして、弱リッチ領域から理論空燃比にかけて出力電圧が緩やかに傾斜する状態が形成される。この出力電圧が緩やかに傾斜する状態は、Ptに対するCOの吸着エネルギーは、Ptに対するHCの吸着エネルギーよりも高く、COに比べてHCが素早く離脱することによっても起こる。

30

【0067】

固体電解質体3の内側面302の全体に基準電極4Aが形成されている場合には、基準電極4Aの基端側部分が先端側部分よりも低温になっている度合いが強い。そのため、低温になっている基端側部分におけるリッチガス中のHC、CO等が離脱しづらく、弱リッチ領域から理論空燃比の近傍までガスセンサ1の出力電圧が維持されやすく、弱リッチ領域における出力電圧の傾斜が緩慢になる。

30

【0068】

一方、部分電極化を図った本形態の基準電極4Aにおいては、図7に示したように、基準電極4Aの内側検知部41と基準電極4Aの内側リード部42との温度差が小さくなる。そのため、特に内側リード部42に吸着しているリッチガス中のHC、CO等の脱離が早くなり、弱リッチ領域から理論空燃比の近傍までガスセンサ1の出力電圧が若干維持されにくくなり、弱リッチ領域における出力電圧の傾斜が急峻になる。

40

【0069】

センサ素子2における外側検知部45及び内側検知部41の温度は、400~600の範囲内に維持することが好ましい。この温度が低いほど、後述するHCの吸着エネルギーとCOの吸着エネルギーとの差が生じやすく、弱リッチ領域におけるガスセンサ1の出力電圧の傾斜が急峻になりやすい。しかし、外側検知部45及び内側検知部41の温度が

50

400 未満になると、検出電極4B及び基準電極4Aの触媒活性が弱くなり、ガスセンサ1の出力電圧が安定しないおそれがある。一方、外側検知部45及び内側検知部41の温度が600を超えると、HCの吸着エネルギーとCOの吸着エネルギーとの差が小さくなり、弱リッチ領域におけるガスセンサ1の出力電圧の傾斜が急峻になりにくい。従って、外側検知部45及び内側検知部41の温度は、500に近くなるよう、450~550の範囲内に維持することがより好ましい。

【0070】

本形態の基準電極4Aの内側リード部42の周方向Cにおける形成範囲は、内側検知部41から内側接続部43に向かうに連れて段階的に縮小している。この段階的な内側リード部42の形成により、軸方向Lにおける基準電極4Aの表面積の変化、言い換えれば軸方向Lに直交する方向の基準電極4Aの断面積の変化を緩やかにすることができます。これにより、基準電極4Aの内側リード部42と固体電解質体3との境界部の面積が増加する。そして、ヒータ5の加熱によってセンサ素子2を目標とする温度まで昇温する際に、その昇温途中において生じる、固体電解質体3と基準電極4Aとの熱膨張差が緩やかになる。そのため、内側リード部42に加わる熱応力が緩和され、内側リード部42に剥離等が生じにくくすることができる。

10

【0071】

仮に、基準電極4Aの内側検知部41と内側リード部42との境界部における表面積及び断面積の変化が急激になっていると、次の問題が想定される。すなわち、ヒータ5の加熱によってセンサ素子を目標とする温度まで昇温する際に、その昇温途中において、固体電解質体3と基準電極4Aとの熱膨張差に起因して、内側検知部41と内側リード部42との境界部に加わる熱応力が大きくなり、内側リード部42に剥離等が生じるおそれがある。

20

【0072】

それ故、本形態のガスセンサ1によれば、基準電極4Aにおける内側リード部42の形状及び周方向Cにおける形成範囲を調整して、センサ素子2の軸方向Lにおける温度分布を目標とする温度分布に近づけることができる。また、弱リッチ領域においては、酸素センサとして使用するだけでなく、空燃比の変化を定量的に検出する空燃比センサとして使用することが可能になる。そして、この弱リッチ領域における空燃比の検出精度を向上させることができる。

30

【0073】

なお、本形態における作用効果は、内側リード部42の周方向Cにおける形成範囲が、内側検知部41から内側接続部43に向かうに連れてテーパ状に縮小している場合にも同様に得られる。

【0074】

<確認試験1>

本試験においては、ガスセンサ1の性能試験として、基準電極4Aの電極削減率(S1-S2)/S1×100(%)を変化させたときの弱リッチ領域におけるガスセンサ1の出力電圧の変化率(傾斜度)の違い、及びセンサ素子2の軸方向Lの各部における温度の違いを測定した。具体的には、センサ素子2の電極削減率(S1-S2)/S1×100(%)を25%、30%、50%、70%、75%と5段階に変化させたガスセンサ1の各サンプルを試験品1~5とし、試験品1~5についての出力電圧の変化率を求めた。また、基準電極4Aの内側検知部41の軸方向Lの長さを10mmとし、基準電極4Aの内側接続部43の軸方向Lの長さを5mmとした。なお、本試験の電極削減率は百分率にして示す。

40

【0075】

各サンプルにおける検出電極4Bの外側検知部45、外側リード部46及び外側接続部47の各寸法は次のようにした。図3に示すように、センサ素子2の全長L1を40mmとし、センサ素子2の先端から外側検知部45の先端までの長さL2を2mmとし、外側検知部45の長さL3を5mmとし、センサ素子2の先端から外側接続部47の先端まで

50

の長さ L 4 を 30 mm とし、外側接続部 4 7 の長さ L 5 を 35 mm とした。いずれも軸方向 L の長さとして示す。

【0076】

また、本試験においては、各サンプルについて、ヒータ 5 によってセンサ素子 2 の先端が 500 になるよう加熱し、センサ素子 2 の先端の温度を測定した。また、各サンプルのセンサ素子 2 の先端の温度が安定した後、各サンプルのガスセンサ 1 に対して、空燃比が 0.97 となるよう、一酸化炭素、メタン、プロパン及び窒素が混合されたリッチガスを供給し、基準電極 4 A と検出電極 4 Bとの間に検出された電圧を、出力電圧（センサ出力）として測定した。

【0077】

また、空気過剰率 が弱リッチ領域である 0.97 ~ 1.00 の範囲を、空気過剰率 が 0.97 ~ 0.98、0.98 ~ 0.99 及び 0.99 ~ 1.00 の 3 つの範囲に分け、この 3 つの範囲における出力電圧の変化率を求めた。そして、3 つの範囲における出力電圧の変化率のうちの最も小さな値を、出力電圧の変化率とした。

【0078】

3 つの範囲における出力電圧の変化率は、第 1 の範囲の出力電圧の変化率を 1、第 2 の範囲の出力電圧の変化率を 2、及び第 3 の範囲の出力電圧の変化率を 3 として、次の計算式に基づいて求めた。

$$1 = (V_{0.97} - V_{0.98}) / 0.01$$

$$2 = (V_{0.98} - V_{0.99}) / 0.01$$

$$3 = (V_{0.99} - V_{1.00}) / 0.01$$

なお、空気過剰率 が 1.00 の場合の出力電圧を $V_{1.00}$ とし、空気過剰率 が 0.99 の場合の出力電圧を $V_{0.99}$ とし、空気過剰率 が 0.98 の場合の出力電圧を $V_{0.98}$ とし、空気過剰率 が 0.97 の場合の出力電圧を $V_{0.97}$ とする。

【0079】

弱リッチ領域における出力電圧の変化率が大きくなり、傾斜度が急峻になったことの判定の基準は、出力電圧の変化率が 10 以上であるか否かとした。そして、変化率が 10 以上である場合を、急峻であるとして とし、変化率が 10 未満である場合を、緩慢であるとして × とした。

【0080】

また、本試験においては、各サンプルのセンサ素子 2 の内部抵抗も測定した。この内部抵抗は、基準電極 4 A と検出電極 4 B との間ににおける抵抗として測定した。各サンプルにおける検出電極 4 B の形状は同じであり、各サンプルの基準電極 4 A の電極削減率 ($S_1 - S_2$) / $S_1 \times 100$ (%) が大きくなるに連れて、内部抵抗は増加する。

【0081】

高温雰囲気下においては、基準電極 4 A 及び検出電極 4 B に熱凝集が生じ、センサ素子 2 の内部抵抗が増加することが考えられる。そこで、各サンプルのガスセンサ 1 をエンジンの排気管に配置し、空気過剰率 が 0.95 になるようにしてエンジンを 1000 rpm で 1000 時間運転した。そして、このエンジンの運転後に、各サンプルのガスセンサ 1 におけるセンサ素子 2 の内部抵抗を測定した。内部抵抗の判定においては、内部抵抗が 200 k 以下である場合を とし、内部抵抗が 200 k を超える場合を × とした。

【0082】

変化率の判定及び内部抵抗の判定を行った結果を表 1 に示す。

10

20

30

40

【表1】

(表1)

	電極削減率 [%]	先端の温度 [°C]	出力電圧の 変化率[-]	変化率の 判定	内部抵抗の 判定
試験品1	25	501	8. 3	×	○
試験品2	30	503	10. 4	○	○
試験品3	50	502	12. 3	○	○
試験品4	70	504	13. 1	○	○
試験品5	75	504	14. 2	○	×

【0083】

電極削減率が30%未満である試験品1については、出力電圧の変化率が10未満となつたため、その判定が×となった。また、電極削減率が70%超過である試験品5については、内部抵抗が200kΩを超えたため、その判定が×となった。そして、電極削減率が30~70%の範囲内にある試験品2~4については、出力電圧の変化率の判定及び内部抵抗の判定がともに○となった。この結果より、基準電極4Aの電極削減率が30~70%の範囲内にあることにより、弱リッチ領域におけるガスセンサ1の出力電圧の変化勾配を急峻にでき、かつセンサ素子2の内部抵抗を低く抑えることができることが分かった。

【0084】

本試験における結果は、実施形態の図6に示した、内側リード部42が先端側L1から基端側L2に向かうに連れてテープ状に変化する場合について示した。ただし、実施形態の図2に示した、内側リード部42が先端側L1から基端側L2に向かうに連れて段階的に変化する場合についても、同様の結果が得られた。

【0085】

また、本試験においては、各サンプルのセンサ素子2の軸方向Lの各部における温度を測定した。この温度の測定は、熱電対を用い、熱電対の測温接点を検出電極4Bの形成箇所に接触させて行った。各部における温度は、センサ素子2の先端から基端側L2へ、5mm、10mm、15mm、20mm、25mm、30mm、35mm、40mm離れた各位置について測定した。

【0086】

センサ素子2の温度を測定した結果を表2に示す。

【表2】

	電極削減率 [%]	先端の温度 [°C]	先端から基端側への位置 [mm] と 温度 [°C]							
			5mm	10mm	15mm	20mm	25mm	30mm	35mm	40mm
試験品1	25	501	481	455	417	364	261	204	174	10
試験品2	30	503	503	500	473	430	373	275	209	20
試験品3	50	502	502	499	485	458	398	283	221	30
試験品4	70	504	504	503	495	470	401	294	224	40
試験品5	75	504	504	498	484	457	405	306	240	50

(表2)

【0087】

センサ素子2の先端から基端側L2へ5～20mmの範囲内の位置においては、センサ素子2の温度が400以上に保たれている。しかし、センサ素子2の先端から基端側L2へ25～40mmの範囲内の位置においては、基準電極4Aの電極削減率(S1-S2)/S1×100(%)が小さいほど、センサ素子2の温度の低下が顕著になることが分かる。このことより、基準電極4Aの電極削減率を大きくした方が、センサ素子2の温度を軸方向Lの広範囲に亘って高く維持できることが分かる。

【0088】

<確認試験2>

本試験においては、基準電極4Aの平均膜厚(μm)の最適な範囲を確認した。具体的には、基準電極4Aの平均膜厚を変化させたときのガスセンサ1の応答性及びセンサ素子2の内部抵抗を確認した。また、基準電極4Aの平均膜厚を0.33μm、0.40μm、1.12μm、1.60μm、1.68μmの5段階に変化させたセンサ素子2を用いたガスセンサ1の各サンプルを試験品6～10とし、試験品6～10についての応答性及び内部抵抗を求めた。また、基準電極4Aの内側検知部41の軸方向Lの長さは10mmとし、基準電極4Aの内側接続部43の軸方向Lの長さは5mmとし、基準電極4Aの電極削減率(S1-S2)/S1×100(%)は40%とした。また、各サンプルについて、ヒータ5によってセンサ素子2の先端が500℃になるよう加熱し、センサ素子2の先端の温度を測定した。その他の条件は、確認試験1の場合と同様である。

10

【0089】

基準電極4Aの平均膜厚は、蛍光X線膜厚計を用い、基準電極4Aの任意の10箇所の膜厚を測定し、その平均値とした。ガスセンサ1の応答性は、各サンプルのセンサ素子2を用いたガスセンサ1をエンジンの排気管に配置し、エンジンにおける空燃比を、空気過剰率が0.95である燃料リッチ状態から空気過剰率が1.05である燃料リーン状態に、複数回に亘って変化させたときに、ガスセンサ1の出力電圧が0.6Vから0.3Vになるまでの電圧低下時間によって判定した。そして、この判定においては、この電圧低下時間が200ms以下である場合を○とし、この時間が200ms超過である場合を×とした。センサ素子2の内部抵抗は、確認試験1の場合と同様にして、測定し、判定した。

20

【0090】

ガスセンサ1の応答性の判定及びセンサ素子の内部抵抗の判定を行った結果を表3に示す。

【表3】

(表3)

	電極削減率[%]	先端の温度[°C]	基準電極の平均膜厚[μm]	応答性の判定	内部抵抗の判定
試験品6	40	502	0.33	○	×
試験品7		501	0.40	○	○
試験品8		503	1.12	○	○
試験品9		503	1.60	○	○
試験品10		498	1.68	×	○

30

【0091】

基準電極4Aの平均膜厚が0.33mmである試験品6については、センサ素子2の内部抵抗が200kΩを超えたため、その判定が×となった。また、基準電極4Aの平均膜厚が1.68mmである試験品10については、ガスセンサ1の応答性が200msを超えたため、その判定が×となった。そして、基準電極4Aの平均膜厚が0.4～1.6μmの範囲内にある試験品7～9については、応答性の判定及び内部抵抗の判定がともにとなった。この結果より、基準電極4Aの平均膜厚0.4～1.6μmの範囲内にあることにより、ガスセンサ1の応答性を高く維持し、かつセンサ素子2の内部抵抗を低く抑えることができる事が分かった。

40

【0092】

本発明は、各実施形態のみに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲においてさらに異なる実施形態を構成することが可能である。

【符号の説明】

50

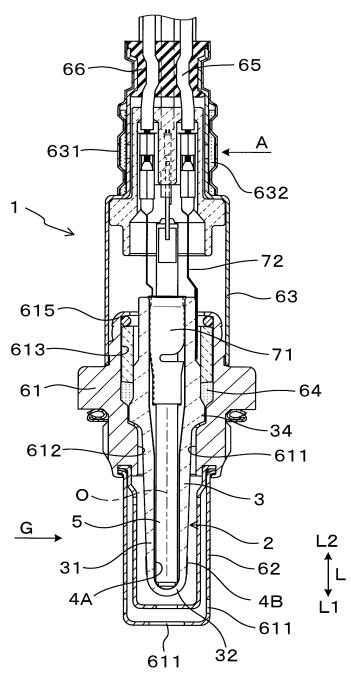
【 0 0 9 3 】

- ガスセンサ
 - センサ素子
 - 固体電解質体
 - A 基準電極
 - 1 内側検知部
 - 2 内側リード部
 - 3 内側接続部
 - B 検出電極
 - ヒータ

10

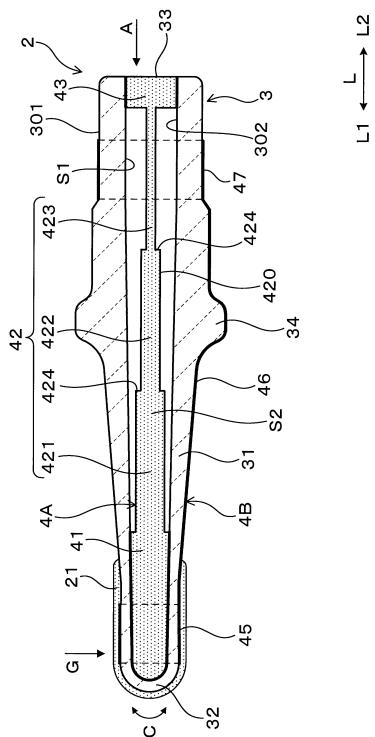
【 図 1 】

(図1)



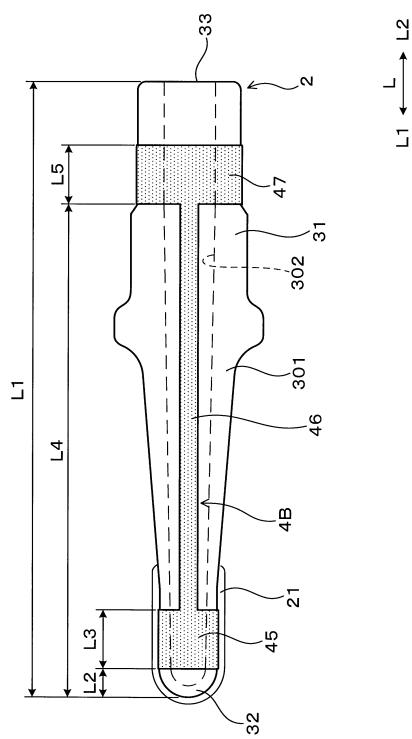
【 図 2 】

(図2)



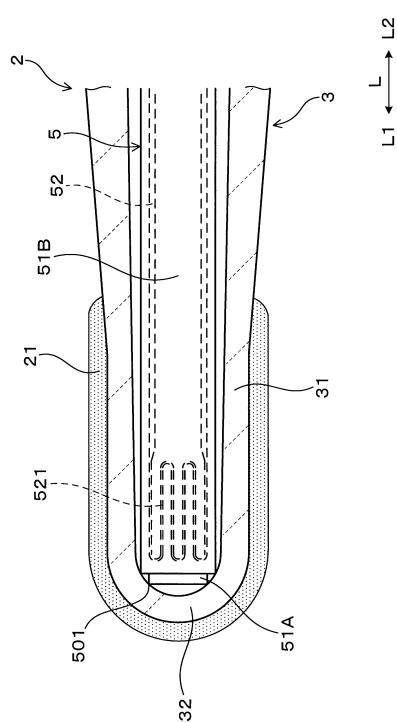
【図3】

(図3)



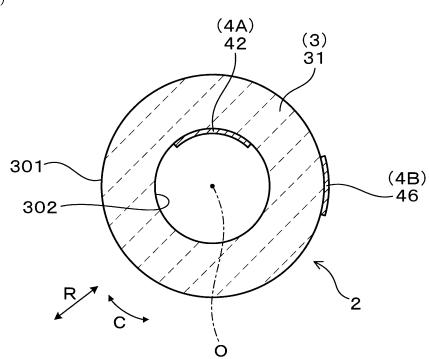
【図4】

(図4)



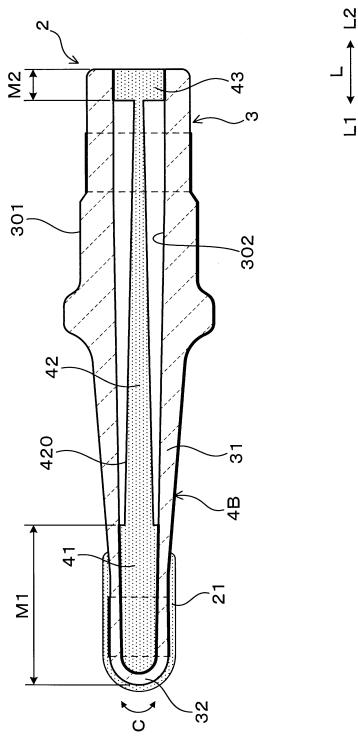
【図5】

(図5)



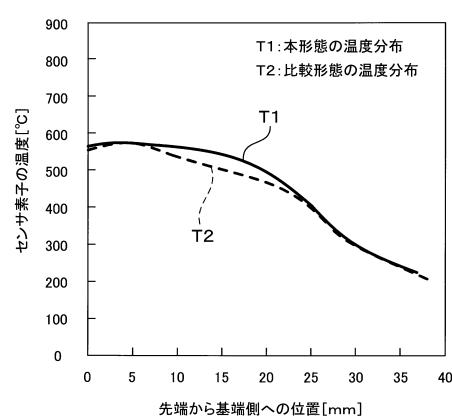
【図6】

(図6)



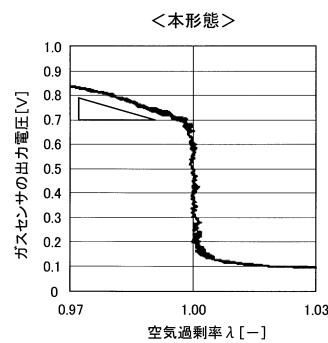
【図7】

(図7)



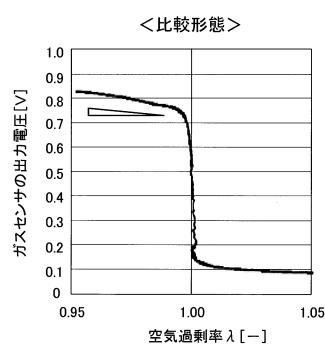
【図8】

(図8)



【図9】

(図9)



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2014-038061(JP,A)
特開2003-322631(JP,A)
特開2015-166716(JP,A)
特開2015-068698(JP,A)
特開昭61-106941(JP,A)
特開昭58-127158(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/406 - 27/419