

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6540661号  
(P6540661)

(45) 発行日 令和1年7月10日(2019.7.10)

(24) 登録日 令和1年6月21日(2019.6.21)

(51) Int.Cl.

G01N 27/416 (2006.01)

F 1

G01N 27/416 331

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2016-223352 (P2016-223352)  
 (22) 出願日 平成28年11月16日 (2016.11.16)  
 (65) 公開番号 特開2017-116530 (P2017-116530A)  
 (43) 公開日 平成29年6月29日 (2017.6.29)  
 審査請求日 平成29年12月13日 (2017.12.13)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-246438 (P2015-246438)  
 (32) 優先日 平成27年12月17日 (2015.12.17)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 藤堂 祐介  
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
 社デンソー内  
 (72) 発明者 中藤 充伸  
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
 社デンソー内  
 (72) 発明者 市川 大樹  
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
 社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガスセンサ素子及びガスセンサ

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

外部から導入される被測定ガス ( $G_1$ ) と接触する測定ガス面 (21) と、外部から導入される基準ガス ( $G_0$ ) と接触する基準ガス面 (22) とを有する、酸素イオン伝導性の固体電解質体 (2) と、

該固体電解質体の上記測定ガス面に設けられたセンサ電極 (3) と、

上記固体電解質体の上記基準ガス面に設けられた基準電極 (41) と、を少なくとも備え、

上記センサ電極が、酸素イオン伝導性の固体電解質 (31) と、貴金属 (32) とを含有し、ピーク気孔径が  $0.03 \mu m \sim 0.28 \mu m$  の多孔体からなり、

上記貴金属中の  $R_h$  の含有量が 25 質量 % 以上であり、

上記センサ電極が上記固体電解質の焼結を抑制する焼結抑制剤 (34) を含有し、該焼結抑制剤の含有量が 5 ~ 20 質量 % であり、

上記センサ電極の厚さ  $T$  が  $5 \mu m$  以上  $16 \mu m$  以下である、ガスセンサ素子 (1)。

## 【請求項 2】

上記貴金属が  $P_t$  と  $R_h$  とを含有する、請求項 1 に記載のガスセンサ素子。

## 【請求項 3】

上記貴金属中の  $R_h$  の含有量が 50 質量 % 未満である、請求項 1 又は 2 に記載のガスセンサ素子。

## 【請求項 4】

10

20

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ素子を備えた、ガスセンサ ( 6 )。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔体からなるセンサ電極を有するガスセンサ素子、及び該ガスセンサ素子を備えたガスセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

被測定ガス中に含まれる特定ガス濃度の検出には、ガスセンサ素子を備えたガスセンサが用いられている。ガスセンサ素子は、酸素イオン伝導性の固体電解質体と、該固体電解質体に形成された一対の電極とを備えている。検出ガスの種類に応じて、NO<sub>x</sub>センサ、A/Fセンサ、酸素センサに用いられる。固体電解質体には、電極として、被測定ガスに曝されるセンサ電極と、基準ガスに曝される基準電極とが少なくとも形成されている。

【0003】

センサ電極には、検出対象となる特定ガスに対する反応性が優れていることが求められる。例えば、NO<sub>x</sub>センサ用の素子のセンサ電極には、窒素酸化物（すなわち、NO<sub>x</sub>）に対する反応性が優れたPt-Rh合金が用いられている。ところが、ガスセンサ素子には例えば-40 ~ 850 の範囲の比較的大きな温度変化が起こる。そのため、金属を含有する電極には膨張及び収縮が繰り返し起こり易い。その結果、電極には、内部応力が発生し易く、はく離が生じるおそれがある。

【0004】

そこで、特許文献1のように、ピーク気孔径を0.31 μm以上かつ1.1 μm未満に調整した多孔質電極が開示されている。多孔質電極は、上記所定ピーク気孔径の気孔を有しているため、気孔によって電極の内部応力を十分に緩和することができる。そのため、電極のはく離を抑制することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第4416551号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上述のようにピーク気孔率が比較的大きな多孔質電極においては、検出ガスに対する反応性が低下し易い。すなわち、電極中のピーク気孔径の増大は、内部応力の緩和には有利である。しかし、金属と固体電解質とガスとの三相界面が少なくなるため、検出ガスの反応点が減少する。その結果、例えばNO<sub>x</sub>やO<sub>2</sub>等の検出ガス分子から酸素イオン等のイオンへの変換効率が低下する。そのため、電極界面抵抗が大きくなり、検出誤差が大きくなるおそれがある。したがって、ガスセンサのセンサ出力のばらつきが大きくなるおそれがある。

【0007】

本発明は、かかる課題に鑑みてなされたものであり、センサ出力を十分に安定化させることができるガスセンサ素子及びガスセンサを提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一態様は、外部から導入される被測定ガス(G<sub>1</sub>)と接触する測定ガス面(21)と、外部から導入される基準ガス(G<sub>0</sub>)と接触する基準ガス面(22)とを有する、酸素イオン伝導性の固体電解質体(2)と、

該固体電解質体の上記測定ガス面に設けられたセンサ電極(3)と、

上記固体電解質体の上記基準ガス面に設けられた基準電極(41)と、を少なくとも備え、

10

20

30

40

50

上記センサ電極が、酸素イオン伝導性の固体電解質（31）と、貴金属（32）とを含有し、ピーク気孔径が0.03μm～0.28μmの多孔体からなり、

上記貴金属中のRhの含有量が25質量%以上であり、

上記センサ電極が上記固体電解質の焼結を抑制する焼結抑制剤（34）を含有し、該焼結抑制剤の含有量が5～20質量%であり、

上記センサ電極の厚さTが5μm以上16μm以下である、ガスセンサ素子（1）にある。

#### 【0009】

本発明の他の態様は、上記ガスセンサ素子を備えた、ガスセンサ（6）にある。

#### 【発明の効果】

10

#### 【0010】

上記ガスセンサ素子及び上記ガスセンサにおいては、多孔体からなるセンサ電極のピーク気孔径が上記特定の小さい範囲内に調整されている。そのため、被測定ガスと、センサ電極中の貴金属と、固体電解質との三相界面を増やすことができる。それ故、センサ電極における被測定ガスからイオンへの変換効率を高めることができる。これにより、センサ電極の電極界面抵抗が小さくなり、ガスセンサ素子の検出誤差を小さくすることができる。その結果、ガスセンサのセンサ出力のばらつきを小さくすることができ、センサ出力を十分に安定化させることができる。

#### 【0011】

以上のごとく、上記態様によれば、センサ出力の安定化が可能なガスセンサ素子及びガスセンサを提供することができる。なお、特許請求の範囲及び課題を解決する手段に記載した括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものであり、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

20

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0012】

【図1】実施形態1における、ガスセンサ素子の断面図。

【図2】図1のII-II線矢視断面図。

【図3】図1のIII-III線矢視断面図。

【図4】実施形態1における、ガスセンサ素子の分解斜視図。

【図5】実施形態1における、固体電解質体上に形成されたセンサ電極の断面図。

30

【図6】実施形態1における、固体電解質体用のセラミックスシート上に印刷形成されたセンサ電極用の電極材料の断面図。

【図7】実施形態1における、走査型電子顕微鏡による反射電子像として得られたセンサ電極の写真を示す図。

【図8】実施形態2における、ガスセンサの断面図。

【図9】実施例1における、センサ電極の気孔径分布を示す図。

【図10】実施例1における、センサ電極のピーク気孔径と、NOx濃度の検出誤差及び比抵抗との関係を示す図。

【図11】実施例2における、センサ電極中の焼結抑制剤の含有量と、検出誤差との関係を示す図。

40

【図12】実施例3における、センサ電極中の貴金属中のRh含有量と、NOx濃度の検出誤差及びストレス/ストレングス比との関係を示す図。

【図13】実施例4における、センサ電極の厚さと、NOx濃度の検出誤差及びストレス/ストレングス比との関係を示す図。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0013】

#### (実施形態1)

ガスセンサ素子の実施形態について、図1～図7を参照して説明する。図1～図4に示すごとく、本形態のガスセンサ素子1は、酸素イオン伝導性の固体電解質体2と、センサ電極3と、基準電極41とを少なくとも備える。固体電解質体2は、板状であり、測定ガ

50

ス面 2 1 と基準ガス面 2 2 とを有する。測定ガス面 2 1 は、ガスセンサ素子 1 の外部から導入される被測定ガス  $G_1$  との接触面である。基準ガス面 2 2 は、外部から導入される基準ガス  $G_0$  との接触面である。センサ電極 3 は、固体電解質体 2 の測定ガス面 2 1 に形成されており、基準電極 4 1 は、基準ガス面 2 2 に形成されている。図 5 及び図 7 に示すごとく、センサ電極 3 は、酸素イオン伝導性の固体電解質 3 1 と、貴金属 3 2 と、多数の気孔 3 3 とを含有する多孔体からなる。また、ガスセンサ電極 3 のピーク気孔径が  $0.03 \mu\text{m} \sim 0.3 \mu\text{m}$  の範囲内にある。以下、ガスセンサ素子 1 の構成についてさらに詳説する。

#### 【 0 0 1 4 】

図 1 ~ 図 4 に示すごとく、本形態のガスセンサ素子 1 は、被測定ガス  $G_1$  である排ガス中に含まれる  $\text{NO}_x$  の濃度を検出する  $\text{NO}_x$  センサに用いられる。固体電解質体 2 は、酸素イオン伝導性を有するセラミックスからなる。このようなセラミックスとしては、例えばジルコニア、イットリア、イットリア安定化ジルコニア（すなわち、YSZ）などを用いることができる。好ましくは YSZ がよい。固体電解質体 2 は板状であり、固体電解質体 2 における測定ガス面 2 1 と基準ガス面 2 2 とは、相互に対向する位置関係にある。図 2 に示すごとく、固体電解質体 2 の測定ガス面 2 1 には、センサ電極 3、ポンプ電極 4 2、モニタ電極 4 3 が形成されている。各電極 3、4 2、4 3 は、測定ガス面 2 1 上の異なる領域に形成されている。

#### 【 0 0 1 5 】

一方、固体電解質体 2 の基準ガス面 2 2 には、基準電極 4 1 が形成されている。図 1 及び図 3 に示すごとく、センサ電極 3 と基準電極 4 1 は固体電解質体 2 の一部の領域 2 A を挟み、電極 3 と固体電解質体の領域 2 A と基準電極 4 1 とからなるセンサセル 1 1 が形成されている。また、図 1 に示すごとく、ポンプ電極 4 2 と基準電極 4 1 とが固体電解質体 2 の一部の領域 2 B を挟み、ポンプ電極 4 2 と固体電解質体 2 の領域 2 B と基準電極 4 1 とからなるポンプセル 1 2 が形成されている。また、図 3 に示すごとく、モニタ電極 4 3 と基準電極 4 1 とが固体電解質体 2 の一部の領域 2 C を挟んでいる。モニタセル 1 3 はモニタ電極 4 3 と固体電解質体の領域 2 C と基準電極 4 1 とからなるモニタセル 1 3 が形成されている。

#### 【 0 0 1 6 】

図 5 に示すごとく、センサ電極 3 は、酸素イオン伝導性の固体電解質 3 1 と、貴金属 3 2 とを含有する多孔体からなる。固体電解質 3 1 としては、ジルコニア、イットリア、YSZなどを用いることができ、好ましくは YSZ がよい。また、貴金属 3 2 は、Pt を主成分とすることが好ましく、さらに Rh、Pd、Fe、Co、及び Ni からなるグループから選ばれる少なくとも 1 種を含有することができる。この場合には、センサ電極 3 の  $\text{NO}_x$  に対する分解性能が向上するため、ガスセンサ素子は、 $\text{NO}_x$  センサに好適になる。センサ電極 3 の  $\text{NO}_x$  に対する分解性能をさらに高めるためには、貴金属 3 2 は、少なくとも Pt と Rh を含有する合金がよい。

#### 【 0 0 1 7 】

また、図 5 に示すごとく、センサ電極 3 は多数の気孔 3 3 を有する。センサ電極 3 の気孔率は例えば 5 ~ 15 % の範囲で調整することができる。この場合には、センサ電極 3 の電気的導通を十分に保ちつつ、センサ電極のはく離を防止することができる。気孔率は、電極が完全に密であると仮定した場合に占める領域の全体積に対する、実際の電極中の気孔部分の体積の比率として定義される。気孔率は、センサ電極 3 の断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真の画像処理によって測定することができる。

#### 【 0 0 1 8 】

センサ電極 3 のピーク気孔径は  $0.03 \mu\text{m} \sim 0.3 \mu\text{m}$  の範囲内である。この範囲内にピーク気孔径を調整することにより、導通不良を防止しつつ、センサ電極 3 の反応性を高めることができる。ピーク気孔径については後述の実施例 1 にて詳説する。

#### 【 0 0 1 9 】

基準電極 4 1、ポンプ電極 4 2、モニタ電極 4 3 は、例えば貴金属によって形成され、

10

20

30

40

50

少なくとも Pt を含有することが好ましい。好ましくは、ポンプ電極 42 及びモニタ電極 43 は、Pt と Au を含有することがよい。この場合には、Au 含有量を調整することにより、NO<sub>x</sub>に対する反応性を低下させつつ、O<sub>2</sub>のみに対する反応性を高めることができる。具体的には、Au 含有量を高めることにより NO<sub>x</sub>に対する反応性を低下させることができ、Au 含有量を低下させることにより、O<sub>2</sub>のみに対する反応性を高めることができる。基準電極 41 は、貴金属として Pt を含有することが好ましい。また、電極 41、42、43 は、上述のセンサ電極 3 と同様に、固体電解質をさらに含有することができる。各電極 41、42、43 は、気孔を実質的に有さない緻密体であってもよく、センサ電極 3 と同様に多孔体であってもよい。各電極 41、42、43 が多孔体の場合には、気孔率及びピーク気孔径を上述のセンサ電極 3 と同様の範囲に調整することができる。

10

#### 【0020】

図 1 及び図 3 に示すとく、固体電解質体 2 の測定ガス面 21 には、第 1 スペーサ 181 を介して絶縁体 182 が積層されている。そして、固体電解質体 2 の測定ガス面 21 には、固体電解質体 2 と、第 1 スペーサ 181 と、絶縁体 182 とに囲まれた被測定ガス室 14 が形成されている。被測定ガス室 14 は、ポンプ電極 42、センサ電極 3、及びモニタ電極 43 に面しており、被測定ガス室 14 内には、外部から被測定ガス G<sub>1</sub> が導入される。

#### 【0021】

一方、固体電解質体 2 の基準ガス面 22 には、第 2 スペーサ 183 を介してヒータ 5 が積層されている。そして、固体電解質体 2 の基準ガス面 22 には、固体電解質体 2 と、第 2 スペーサ 183 と、ヒータ 5 とによって囲まれた基準ガス室 15 が形成されている。基準ガス室 15 は基準電極 41 に面しており、基準ガス室 15 内には外部から基準ガス G<sub>0</sub> が導入される。基準ガス G<sub>0</sub> は例えば大気である。ヒータ 5 は、2 つのセラミックス基板 51、52 と、これらの基板 51、52 の間に形成された導電層 53 とによって形成されている。導電層 53 が通電によって発熱する。第 1 スペーサ 181、絶縁体 182、第 2 スペーサ 183、セラミックス基板 51、52 は、アルミナ等のセラミックスからなる。

20

#### 【0022】

図 1 に示すとく、ガスセンサ素子 1 は、被測定ガス室 14 へ被測定ガス G<sub>1</sub> を導入するためのガス導入部 19 を有している。ガス導入部 19 は、長尺のガスセンサ素子 1 の長手方向の一端に設けられている。ガス導入部 19 は、被測定ガス G<sub>1</sub> 中に含まれる被毒物質をトラップするためのトラップ層 191 と、被測定ガス G<sub>1</sub> の流入速度を制限するための拡散層 192 とからなる。トラップ層 191 及び拡散層 192 は、アルミナ等のセラミックスからなる多孔体である。トラップ層 191 は、ガスセンサ素子 1 の表面全体を覆っており、拡散層 192 は、被測定ガス室 14 の開口端に形成されている。

30

#### 【0023】

被測定ガス G<sub>1</sub> は、ガス導入部 19 から被測定ガス室 14 に導入される。ここで、被測定ガス G<sub>1</sub> は以下ガス G<sub>1</sub> とする。ガス G<sub>1</sub> は、例えば排ガスである。ガス G<sub>1</sub> がガス導入部 19 を通過する際に、トラップ層 191 において被毒物質がトラップされ、拡散層 192 においてガス室 14 への流入速度が制御される。

40

#### 【0024】

ガス室 14 に導入されたガス G<sub>1</sub> は、ポンプ電極 42 上を通過してセンサ電極 3 及びモニタ電極 43 上に到達する。ガス G<sub>1</sub> がポンプ電極 42 上を通過する際には、ポンプセル 12 において、ガス G<sub>1</sub> 中の酸素が分解され、酸素イオンが発生する。ポンプセル 12 は、電極 42 と電極 41 と固体電解質体 2 の領域 2B とによって構成される。この酸素イオンは、固体電解質体 2 を通って基準ガス室 15 に排出される。このように、ポンプセル 12 においてはガス導入部 19 から導入されたガス G<sub>1</sub> 中の酸素濃度が調整され、ガスセンサ電極 3 に近づくほど酸素濃度は低下する。

#### 【0025】

センサ電極 3 においては、ガス G<sub>1</sub> 中の NO<sub>x</sub> が分解され、酸素イオンが発生する。そして、電極 3 と電極 41 と固体電解質体 2 の領域 2A とによって構成されるセンサセル 1

50

1において、酸素イオンが固体電解質体2を流れる際のセンサ電流I<sub>s</sub>を測定することにより、ガスG<sub>1</sub>中のNO<sub>x</sub>濃度を検出することができる。センサセル11はガスセンサ電極3と基準電極41と固体電解質体2の領域2Aとによって構成される。センサ電流I<sub>s</sub>は酸素イオンが固体電解質体2を流れる際に発生する。また一方で、センサ電極3上に到達するガスG<sub>1</sub>中には、ポンプセル14によって除去されなかった酸素が僅かに残留するおそれがある。この酸素濃度を、モニタ電極43と基準電極41と固体電解質体2の領域2Cとによって構成されるモニタセル13によって測定し、センサセル11において測定されるNO<sub>x</sub>濃度の補正に用いられる。モニタセル13はモニタ電極43と基準電極41と固体電解質体2の領域2Cとによって構成される。すなわち、酸素がモニタ電極43によって分解され固体電解質体22を流れる際に生じるモニタ電流I<sub>m</sub>をモニタセル13において測定する。そして、センサ電流I<sub>s</sub>からモニタ電流I<sub>m</sub>を減算する。これにより、残留するO<sub>2</sub>の影響を受けることなく、正確なNO<sub>x</sub>濃度の測定が可能になる。

#### 【0026】

ガスセンサ素子1は、次のようにして製造される。具体的には、図4に示すごとく、焼成後に固体電解質体2を構成するセラミックスシートに、電極材料Aを印刷する。電極材料Aは、各電極3、41、42、43を形成するためのものである。以下の説明においては、図4の紙面内の上を上側、下を下側とする。次いで、固体電解質体2用のセラミックスシートの上側に、焼成後に第1スペーサ181、拡散層192、絶縁体182をそれぞれ構成する各セラミックスシートを順次積層し、固体電解質体2用のセラミックスシートの下側に、第2スペーサ183を構成するセラミックスシートを積層する。さらに、第2スペーサ183用のセラミックスシートの下側に、絶縁体51を構成するセラミックスシートと電極材料Bが印刷されたセラミックス基板52を構成するためのセラミックスシートを順次積層する。電極材料Bは、ヒータ5用の導電層53を形成するためのものである。このようにして得られたシート積層体の最外層には各種端子用の電極材料を印刷する。さらに、最外層に、トラップ層191を形成するためのセラミック材料を塗布し乾燥させる。次いで、シート積層体を温度1450で焼成することにより、各セラミックス材料及び電極材料を焼結させる。このようにして、ガスセンサ素子1を得ることができる。なお、焼結温度は、例えば1400～1500の範囲で調整することができる。

#### 【0027】

図6に示すごとく、センサ電極3の形成時には、固体電解質31と、貴金属32と、焼失材330とを少なくとも含有する電極材料を用いる。そして、焼成時には、焼失材330が消失するため、多数の気孔を有するセンサ電極3を形成することができる。焼失材330としては、焼結温度で消失する材料を用いることができ、例えばカーボンの他、各種有機材料等を用いることができる。

#### 【0028】

センサ電極3を形成するための電極材料は、固体電解質31の焼結を抑制する焼結抑制剤34を含有することができる。この場合には、1400以上という高温で焼成を行ってもセンサ電極3の収縮を抑制することができる。そのため、焼結後のセンサ電極3が収縮により緻密化することを防止することできる。すなわち、焼結抑制剤34を用いることにより、高温での焼成が可能になり、各種セラミックス材料と金属材料とを一回の焼成で焼結させることができる。また、センサ電極3の気孔が消失したり、気孔径が著しく低下したりすることも防止できる。焼結抑制剤34としては、固体電解質31よりも焼結し難い材料を用いることができ、例えばアルミナ等の酸化物、窒化アルミ、窒化ケイ素等の窒化物を用いることができる。コストが低く、固体電解質31に対する焼結抑制効果が高いという観点から、焼結抑制剤34はアルミナからなることが好ましい。また、電極材料は、例えばペース状であり、各種溶剤、バインダ等を含有することができる。

#### 【0029】

次に、本実施形態の作用効果について説明する。図1、図5に示すごとく、ガスセンサ素子1は、多数の気孔33を有する多孔体よりなるセンサ電極3を有する。センサ電極3のピーク気孔径が0.03μm～0.3μmという特定の低い範囲内に調整されている。そ

10

20

30

40

50

のため、被測定ガス G<sub>1</sub>と、センサ電極 3 中の貴金属 3 2 と、固体電解質体 2 又は固体電解質 3 1 との三相界面を増加させることができる。被測定ガス G<sub>1</sub>は固体電解質体 2 の測定ガス面 2 1 側に外部から導入される。その結果、被測定ガス G<sub>1</sub>中に含まれる窒素酸化物等の分子をセンサ電極 3 において酸素イオン等のイオンに変換する効率を高めることができる。これによって、電極界面抵抗が小さくなり、ガスセンサ素子 1 の検出誤差を小さくすることができる。そのため、センサ出力のばらつきを小さくすることができ、センサ出力を十分に安定化させることができる。

#### 【0030】

図 5 に示すごとく、センサ電極 3 は、固体電解質 3 1 の焼結を抑制する焼結抑制剤 3 4 を含有することが好ましい。この場合には、高温焼成時におけるセンサ電極 3 の収縮を防止することができる。そのため、ガスセンサ素子 1 を構成する各種セラミックス材料、各電極材料の焼結を高温で行うことが可能になり、焼結を一回の焼結プロセスにより行うことが可能になる。そして、センサ電極 3 の収縮が防止できるため、焼結時に気孔が小さくなったり、気孔が失われたりすることを防止できる。そのため、センサ電極 3 のピーク気孔径を上記範囲内に調整し易くなる。なお、本形態においては、ポンプ電極 4 2、モニタ電極 4 3、トラップ層 1 9 1 等を有するガスセンサ素子 1 について説明したが、ポンプ電極 4 2、モニタ電極 4 3、トラップ層 1 9 1 は必ずしも形成しなくてもよい。

#### 【0031】

また、本形態のガスセンサ素子 1 におけるセンサ電極 3 の走査型電子顕微鏡（すなわち、SEM）による反射電子像の一例を図 7 に示す。図 7 は、センサ電極 3 の表面を示し、加速電圧：2.0 kV、倍率：4000 倍の条件で撮影された SEM 写真である。走査型電子顕微鏡としては、(株)日立ハイテクノロジーズ社製の S-3400N を用いた。図 7 に示すように、センサ電極 3 を構成する各成分は、反射電子像のコントラストで識別される。具体的には、貴金属 3 2 は、白色に近い灰色で表され、貴金属 3 2、固体電解質 3 1、焼結抑制剤 3 4、及び気孔 3 3 からなるグループの中で最も薄い灰色で表されている。固体電解質 3 1 は、灰色で表されている。焼結抑制剤 3 4 は、黒色に近い灰色で表されている。気孔 3 3 は、黒色で表されている。すなわち、センサ電極 3 の反射電子像において、貴金属 3 2 が最も白色に近い色で表され、固体電解質 3 1、焼結抑制剤 3 4、気孔 3 3 の順に黒色に近づいていく。このように、センサ電極 3 を構成する各成分 3 1、3 2、3 3、3 4 は、SEM の反射電子像のコントラストによって識別される。

#### 【0032】

##### （実施形態 2）

次に、ガスセンサ素子を備えたガスセンサの実施形態について、図 8 を参照して説明する。なお、本明細書において、「軸方向先端側」とは、ガスセンサの軸方向の一方側であり、ガスセンサが被測定ガスに晒される側をいう。また、「軸方向基端側」とは、ガスセンサの軸方向において、軸方向先端側の反対側をいう。図 8 に示すごとく、本形態のガスセンサ 6 は、実施形態 1 と同様の長尺板状のガスセンサ素子 1 を備え、ガスセンサ素子 1 の長手方向とガスセンサの軸方向 Z が一致している。ガスセンサ素子 1 内に設けられたポンプ電極 4 2、センサ電極 3、モニタ電極 4 3 及び基準電極 4 1 は、ガスセンサ 6 の軸方向先端側に配置されている。軸方向先端側は以下、先端側とし、軸方向基端側は以下、基端側とする。尚、先端側は図 8 に示される Z 1 側、基端側は Z 2 側である。故に、先端側を先端側 Z 1、基端側を基端側 Z 2 と表すこともできる。ガスセンサ素子 1 の先端部 1 0 1 は、ハウジング 6 2 から先端側 Z 1 に突出しており、被測定ガスに晒される。また、各電極 4 1、4 2、4 3、3 に繋がるリード部、及びヒータ 5 の導体層 5 3 に繋がるリード部は、ガスセンサ素子 1 の基端部 1 0 2 に配置されている。

#### 【0033】

ガスセンサ 1 は、先端側絶縁碍子 6 1 と、ハウジング 6 2 と、先端側カバー 6 3 と、基端側カバー 6 4 とを備える。先端側絶縁碍子 6 1 はガスセンサ素子 1 を保持する。ハウジング 6 2 は先端側絶縁碍子 6 1 を保持する。先端側カバー 6 3 はハウジング 6 2 の先端側に設けられている。基端側カバー 6 4 はハウジング 6 2 の基端側に設けられている。先端

10

20

30

40

50

側カバー 63 は、内側カバー 631 と、内側カバー 631 の外側に配置された外側カバー 632 とからなる。ガスセンサ素子 1 の先端部 101 は、内側カバー 631 及び外側カバー 632 によって覆われている。内側カバー 631 及び外側カバー 632 には、被測定ガスを導入又は排出するためのガス流通孔 633 が形成されている。

【 0034 】

先端側絶縁碍子 61 の基端側 Z2 には、バネ端子 66 が配置された基端側絶縁碍子 65 が重なって配置されている。ガスセンサ素子 1 の基端部 102 における各リード部には、リード線 68 に接続されたバネ端子 66 が接触している。基端側カバー 64 には、ガスセンサ素子 1 の基準ガス室 15 内に基準ガスを導入したり、基準ガス室 15 からガスを排出するためのガス流通孔 641 が形成されている。また、基端側カバー 64 には、リード線 68 を保持するゴムブッシュ 67 が保持されている。

10

【 0035 】

本形態のガスセンサ 6 は、実施形態 1 と同様の構成のガスセンサ素子 1 を備えている。そのため、センサ出力のばらつきを小さくすることができ、センサ出力を十分に安定化させることができる。なお、実施形態 2 以降において用いた符号のうち、既出の実施形態において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、既出の実施形態におけるものと同様の構成要素等を表す。

【 0036 】

( 実施例 1 )

本例は、ガスセンサ素子 1 のセンサ電極 3 のピーク気孔径と、NO<sub>x</sub> 濃度の検出誤差及び比抵抗との関係をそれぞれ調べる例である。まず、ピーク気孔径が異なるセンサ電極 3 をそれぞれ有する複数のガスセンサ素子 1 を作製し、センサ電極 3 のピーク気孔径を測定した。センサ電極 3 のピーク気孔径は、焼失材の大きさ（粒径）や焼失材の添加量、焼結抑制剤の添加量などを調整することにより、制御することができる。また、気孔を有していないセンサ電極は、焼失材を使用しないことにより形成することができる。本例のガスセンサ素子の他の構成は、実施形態 1 と同様である。

20

【 0037 】

ピーク気孔径の測定は、複合装置を用いて行った。その複合装置は、収束イオンビーム（すなわち、FIB）での微細加工と、SEM による高分解能観察とを同時に行うことができる。これを FIB - SEM 法という。具体的には、（株）日立ハイテクノロジーズ社製の「NB5000」を用い、FIB - SEM 法によりセンサ電極 3 のピーク気孔径を測定した。測定条件としては、加速電圧が 40 kV、連続加工ピッチが 212 nm であり、3D モデル化ソフトとして VSG 社の「amira」を用いた。その結果の一例を図 9 に示す。図 9 において、横軸は気孔径（単位：μm）を示し、縦軸は、任意単位（a.u.）を示す。図 9 には、ピーク気孔径が 0.25 μm のセンサ電極の測定結果、ピーク気孔率が 0.16 μm のセンサ電極の測定結果、気孔を有していないセンサ電極の測定結果が示されている。なお、本願明細書におけるセンサ電極 3 のピーク気孔径は、上述の FIB - SEM 法によって測定されるものである。FIB - SEM 法による測定結果は、公知の水銀圧入法による測定結果とほとんど差がないことを確認している。

30

【 0038 】

次に、ピーク気孔径が異なるセンサ電極 3 を有する複数のガスセンサ素子 1 をそれぞれ用いて作製したガスセンサ 6 を用いて NO<sub>x</sub> 濃度の検出を行った。そして、NO<sub>x</sub> 濃度の検出誤差を測定した。検出には、被測定ガスとして、NO<sub>x</sub> と窒素との混合ガスを用いた。混合ガス中の NO<sub>x</sub> 濃度は 100 ppm であり、O<sub>2</sub> 濃度は 0 であり、残部が N<sub>2</sub> である。ピーク気孔径と検出誤差との関係を図 10 に示す。また、ピーク気孔径とセンサ電極の比抵抗との関係を図 10 に併記した。

40

【 0039 】

図 10 より知られるように、センサ電極 3 のピーク気孔径が 0.3 μm を超えると、検出誤差及び比抵抗が顕著に増大していた。また、ピーク気孔径が 0.03 μm 未満の場合にも検出誤差が増大した。したがって、電気導通性を十分に確保しつつ、センサ出力のば

50

らつきを小さくするためには、センサ電極のピーク気孔径は0.03~0.3μmであることが好ましいことがわかる。また、良好な電気的導通性及びセンサ出力の安定化をより高いレベルで向上させるという観点から、センサ電極のピーク気孔径は0.1~0.28μmであることがより好ましい。

#### 【0040】

##### (実施例2)

本例は、ガスセンサ素子1のセンサ電極3中の焼結抑制剤34の含有量とNOx濃度の検出誤差との関係を調べる例である。まず、焼結抑制剤34の含有量が異なるセンサ電極3をそれぞれ有する複数のガスセンサ素子1を作製した。ガスセンサ素子1の具体的な構成は、実施形態1と同様である。そして、各ガスセンサ素子1を用いて作製したガスセンサ6について、NOx濃度の検出誤差を測定した。焼結抑制剤の含有量と検出誤差との関係を図11に示す。

10

#### 【0041】

図11より知られるように、センサ電極3中の焼結抑制剤34の含有量を5~20質量%の範囲内に調整することにより、センサ電極3におけるNOx濃度の検出誤差をより小さくできることがわかる。さらに検出誤差を小さくするためには、センサ電極3における焼結抑制剤34の含有量を8~15質量%の範囲内にすることがより好ましい。焼結抑制剤34の含有量は、図7に示すごとくセンサ電極3のSEMの反射電子像の組成分析を行うことにより測定することができる。実施形態1において示すごとく反射電子像のコントラストにより焼結抑制剤33の識別は可能である。組成分析は、エネルギー分散型X線分光法(すなわち、EDX)によって行うことができる。EDXは、(株)HORIBA製のEMAXENERGYを用いて分析範囲を指定し、電子線照射により発生するX線エネルギーピークから組成の定量分析を実施する。

20

#### 【0042】

##### (実施例3)

本例は、センサ電極3に含まれる貴金属32中のRh含有量と、NOx濃度の検出誤差及びストレス/ストレングス比との関係を調べる例である。センサ電極3中に含まれる貴金属32は、実施形態1と同様にPt-Rh合金である。まず、Pt-Rh合金中のRh含有量が異なるセンサ電極3をそれぞれ有する複数のガスセンサ素子1を作製した。本例のガスセンサ素子1の具体的な構成は、実施形態1と同様である。そして、各ガスセンサ素子1を用いて作製したガスセンサ6について、NOx濃度の検出誤差を測定した。Rhの含有量と検出誤差との関係を図12に示す。また、CAE解析により想定される冷熱に対する熱応力(すなわち、ストレス)を算出し、電極はく離強度(すなわちストレングス)を算出した。そして、これらの算出値の比からストレス/ストレングス比を求めた。その結果を図12に示す。

30

#### 【0043】

図12より知られるように、Rhの含有量が増加するにつれて、ストレス/ストレングス比が高くなり、センサ電極3のはく離が起こり易くなる。センサ電極3のはく離を抑制するという観点からは、貴金属32中のRhの含有量は50質量%未満であることが好ましい。より好ましくは、Rhの含有量は、45質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることが好ましい。また、図12より知られるように、Rhの含有量が増加するにつれてセンサ電極におけるNOx濃度の検出誤差をより小さくできることがわかる。検出誤差をより小さくするという観点からは、Rhの含有量は20質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましい。

40

#### 【0044】

貴金属中のRhの含有量は、X線光電子分光(XPS)分析により電極表面の組成分析を行うことで測定することができる。

#### 【0045】

##### (実施例4)

50

本例は、ガスセンサ素子1のセンサ電極3の厚さTと、NO<sub>x</sub>濃度の検出誤差及びストレス/ストレングス比との関係を調べる例である。まず、センサ電極3の厚さTがそれぞれ異なる複数のガスセンサ素子1を作製した(図1参照)。ガスセンサ素子1の具体的な構成は、実施形態1と同様である。そして、各ガスセンサ素子1を用いて作製したガスセンサ6について、NO<sub>x</sub>濃度の検出誤差を測定した。センサ電極3の厚さTと検出誤差との関係を図13に示す。また、実施例3と同様にストレス/ストレングス比を求めた。センサ電極の厚さとストレス/ストレングス比との関係を図13に示す。

#### 【0046】

図13より知られるように、センサ電極3の厚さが大きくなると、ストレス/ストレングス比が増大し、センサ電極3のはく離が起こり易くなる。はく離を十分に防止するという観点から、センサ電極3の厚さは16μm以下であることが好ましい。一方、センサ電極3の厚さを大きくすると、検出誤差をより小さくすることができる。したがって、検出誤差をより小さくするという観点からはセンサ電極の厚さは5μm以上であることが好ましく、10μm以上であることがより好ましい。

10

#### 【0047】

本発明は上記各実施形態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種々の実施形態に適用することが可能である。例えば、上述のセンサ電極の構成は、NO<sub>x</sub>センサ用のガスセンサ素子の他に、空燃比センサ(すなわちA/Fセンサ)、酸素センサ用のガスセンサ素子に適用しても同様の効果を得ることができる。また、実施形態1のように、長尺板状のガスセンサ素子だけでなく、有底筒状のガスセンサ素子にも、上述のセンサ電極の構成を採用することができる。

20

#### 【符号の説明】

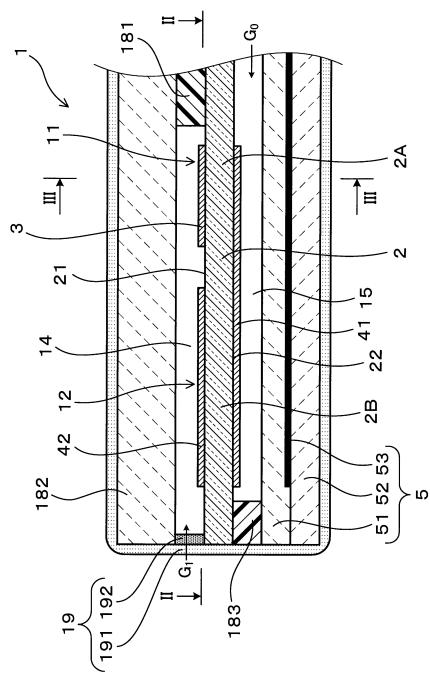
#### 【0048】

- 1 ガスセンサ素子
- 2 固体電解質体
- 3 センサ電極
  - 3 1 固体電解質
  - 3 2 貴金属
  - 3 3 気孔
- 4 1 基準電極
- 6 ガスセンサ

30

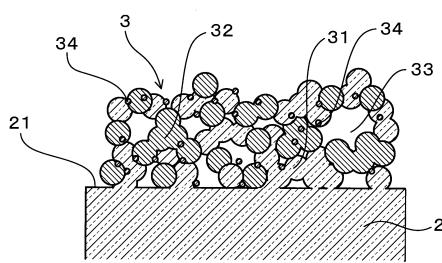
【図1】

(図1)



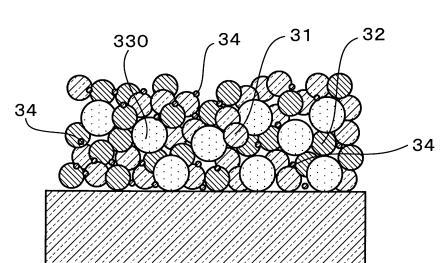
【図5】

(図5)



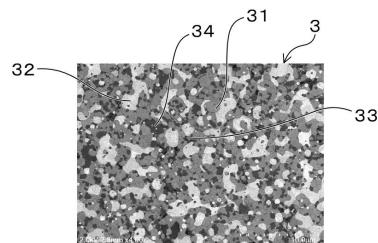
【図6】

(図6)



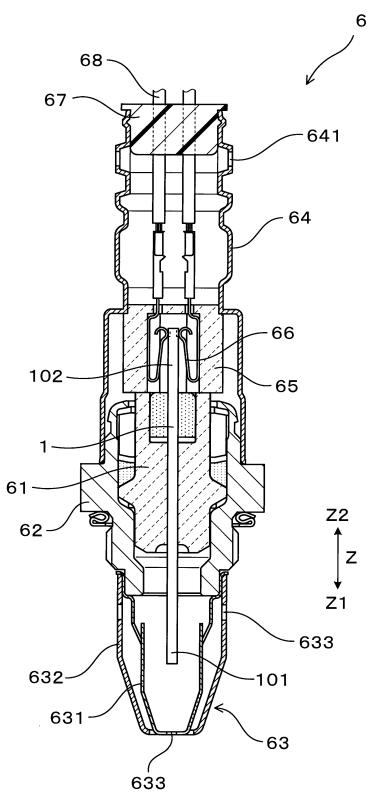
【図7】

(図7)



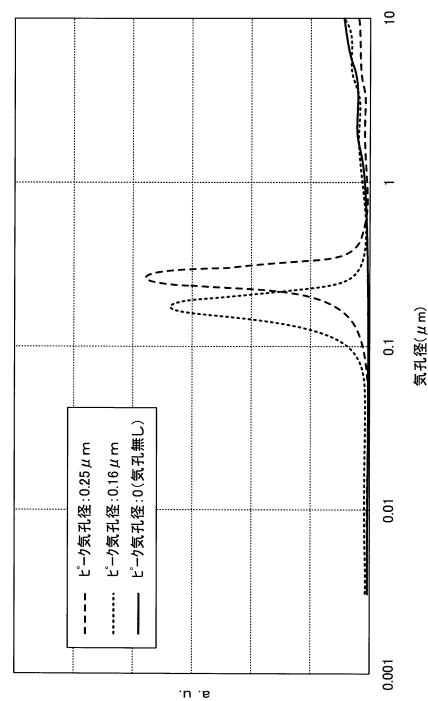
【図8】

(図8)



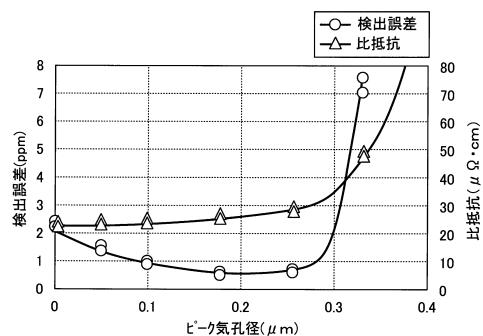
【図9】

(図9)



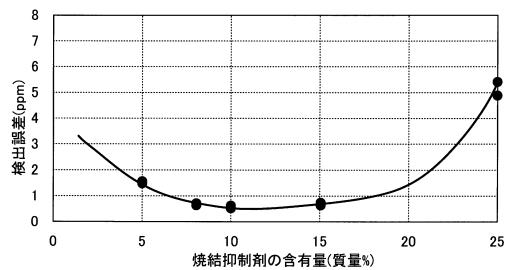
【図10】

(図10)



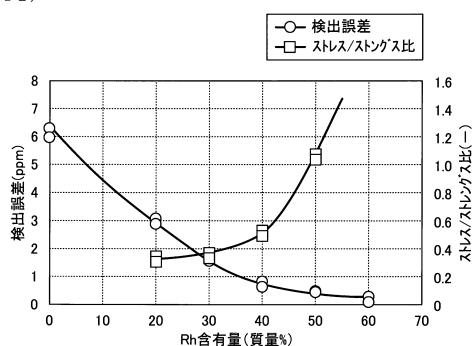
【図11】

(図11)



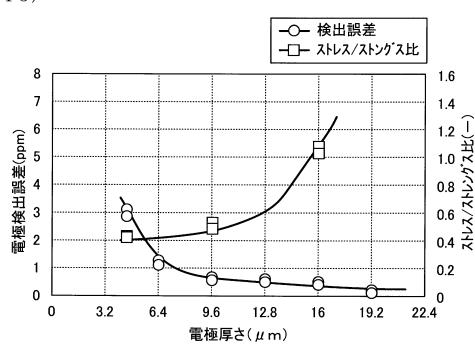
【図12】

(図12)



【図13】

(図13)



---

フロントページの続き

審査官 黒田 浩一

(56)参考文献 特開2005-283240 (JP, A)  
特開2012-052901 (JP, A)  
特開2004-037100 (JP, A)  
国際公開第2013/088674 (WO, A1)  
特開2013-104737 (JP, A)  
特開2014-145607 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/416  
G01N 27/41  
G01N 27/419  
G01N 27/409