



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110546493 B

(45) 授权公告日 2022.04.01

(21) 申请号 201880027091.4

(72) 发明人 神谷康敬 宇治山龙己

(22) 申请日 2018.04.24

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110546493 A

(43) 申请公布日 2019.12.06

(51) Int.Cl.

G01N 27/41 (20)

(30) 优先权数据

001W 27/41 (2000.01)

2017-08744

2017-087445 2017.04.20 JF

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2019.10.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/016635 2018.04.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02018/199101 TA 2018.11.01

(73) 专利权人 株式会社申装

地址 日本爱知县

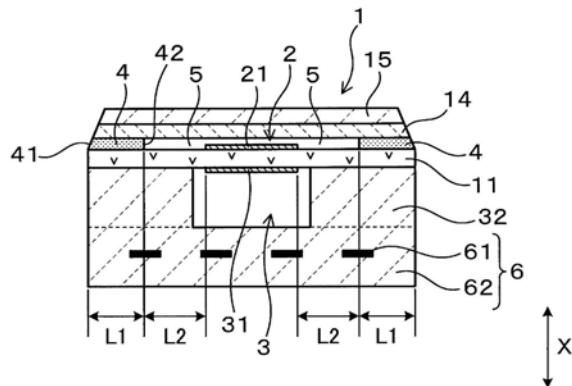
(54) 发明名称

发明目的

(57) 摘要

具备对被测定气体中的特定气体浓度进行检测的气体传感器元件(1)的气体传感器(S),上述气体传感器元件具有:氧化物离子传导性的固体电解质体(11);被测定气体侧电极(21),设置在固体电解质体的被测定气体侧的面(12),经由多孔质扩散阻力层(4)被导入被测定气体(G);基准气体侧电极(31),设置在基准气体侧的面(13),面向基准气体室(3);以及扩散空间部(5),设置在上述多孔质扩散阻力层与上述被测定气体侧电极之间;上述多孔质扩散阻力层具有在元件外表面开口的被测定气体的入口部(41)和向上述扩散空间部开口的被测定气体的出口部(42),上述入口部与上述出口部的距离(L1)以及上述出口部与上述被测定气体侧电极的距离(L2)具有 $0 < L1 / (L1 + L2) < 0.4$ 的关系。

权利要求书1页 说明书10页 附图6页



1. 一种气体传感器,是具备对被测定气体中的特定气体浓度进行检测的气体传感器元件的气体传感器,其特征在于,

上述气体传感器元件具有:

氧化物离子传导性的固体电解质;

被测定气体侧电极,设置在上述固体电解质的被测定气体侧的面,经由多孔质扩散阻力层被导入含有氧作为上述特定气体的被测定气体;

基准气体侧电极,设置在上述固体电解质的基准气体侧的面,面向基准气体室;以及扩散空间部,设置在上述多孔质扩散阻力层与上述被测定气体侧电极之间,成为被测定气体室的一部分;

上述多孔质扩散阻力层具有在元件外表面开口的被测定气体的入口部和向上述扩散空间部开口的被测定气体的出口部,并且,上述入口部与上述出口部的距离L1、以及上述出口部与上述被测定气体侧电极的距离L2具有 $0 < L1 / (L1 + L2) < 0.4$ 的关系;

上述多孔质扩散阻力层的平均微孔径是 $0.6\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$,微孔径分布中的累积比率90%的微孔径D90是 $1.1\mu\text{m} \sim 1.3\mu\text{m}$ 。

2. 如权利要求1所述的气体传感器,其特征在于,

上述多孔质扩散阻力层的从上述入口部至上述出口部的被测定气体扩散路径的实际扩散距离是2.0mm以下。

3. 如权利要求1所述的气体传感器,其特征在于,

上述多孔质扩散阻力层的上述入口部和上述出口部位于一直线上。

4. 如权利要求1所述的气体传感器,其特征在于,

上述多孔质扩散阻力层在上述固体电解质的上述被测定气体侧的面中被设置在上述被测定气体侧电极的外侧,在除了上述入口部以外的表面设置有遮蔽层。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的气体传感器,其特征在于,

上述多孔质扩散阻力层位于上述气体传感器元件的前端部。

6. 如权利要求5所述的气体传感器,其特征在于,

上述多孔质扩散阻力层的上述入口部在上述气体传感器元件的前面或侧面开口。

气体传感器

[0001] 相关申请的相互参照

[0002] 本申请基于2017年4月26日提出的日本专利申请第2017-087445号,将该专利申请的全部内容通过参照包含于本说明书。

技术领域

[0003] 本发明涉及在车辆用内燃机等中使用、对被测定气体中的特定气体浓度进行检测的气体传感器。

背景技术

[0004] 在汽车用发动机的排气系统中,设置有具备用来将排放气体净化的催化剂和对排放气体中的氧浓度等进行检测的气体传感器的排放气体净化系统,基于检测结果进行燃烧控制或对催化剂状态等进行监视。例如,在催化剂的前级,配置有输出与氧浓度对应的空燃比信号的气体传感器(即,空燃比传感器),进行反馈控制以使被检测的排放气体中的空燃比成为目标值。

[0005] 用于这样的用途的气体传感器通常具备使用了氧化物离子传导性的固体电解质的气体传感器元件。例如,如在专利文献1中记载那样,气体传感器元件,在固体电解质体的一面上具有被多孔质扩散阻力层覆盖的被测定气体侧电极,在另一面上具有与基准气体室面对的基准气体侧电极。多孔质扩散阻力层以将被测定气体侧电极的表面侧及其周围覆盖的方式形成,在被测定气体侧电极的表面与多孔质扩散阻力层之间,设置有受限制的大小的空间部。在空间部的相反侧,多孔质扩散阻力层的表面被遮蔽层覆盖,限制了从被测定气体侧电极的外周侧透过多孔质扩散阻力层向空间部导入的被测定气体的量。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2000-65782号公报

[0009] 近年来,要求更迅速地检测空燃比而提高反馈控制性。相对于此,例如,专利文献1所记载的气体传感器元件,为了使响应性提高,使得空间部的容积、高度不比上限值大,或者,使得多孔质扩散阻力层的气孔率不比下限值小。此外,在空间部中,被测定气体被混合,从而使得相对于温度等的环境变化,传感器特性的变动变小。

[0010] 另一方面,研究了通过将气体传感器自身配置在更上游、在距发动机更近的位置检测空燃比从而使响应性提高的技术。此外,为了燃烧性及燃耗的改善,附加设置有增压器的发动机受到关注。但是,在带有增压器的发动机中,由于在涡轮的上游侧排放气体压力变高,所以气体传感器元件的压力环境变得更严酷,容易依存于压力的变化而发生气体传感器元件的输出偏差。此外,发现了容易受到伴随着发动机的脉动的压力变动等的影响而不能得到稳定的输出的课题。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于,提供能够降低气体传感器元件的输出的压力依存性、能够兼顾较高的检测精度和稳定的输出的气体传感器。

[0012] 本发明的一技术方案是一种气体传感器,具备对被测定气体中的特定气体浓度进行检测的气体传感器元件,其特征在于,上述气体传感器元件具有:氧化物离子导电性的固体电解质体;被测定气体侧电极,设置在上述固体电解质体的被测定气体侧的面,经由多孔质扩散阻力层被导入被测定气体;基准气体侧电极,设置在上述固体电解质体的基准气体侧的面,面向基准气体室;以及扩散空间部,设置在上述多孔质扩散阻力层与上述被测定气体侧电极之间;上述多孔质扩散阻力层具有在元件外表面开口的被测定气体的入口部和向上述扩散空间部开口的被测定气体的出口部,并且,上述入口部与上述出口部的距离L1、以及上述出口部与上述被测定气体侧电极的距离L2具有 $0 < L1 / (L1 + L2) < 0.4$ 的关系。

[0013] 发明效果

[0014] 含有特定气体的被测定气体穿过由多孔质扩散阻力层及扩散空间部形成的扩散路径,到达被测定气体侧电极。此时,扩散路径中的气体扩散由分子与壁面的碰撞为支配性的克努森扩散、和分子彼此的碰撞为支配性的分子扩散来表示。通常,在穿过由多孔质体构成的多孔质扩散阻力层的内部的情况下,克努森扩散及分子扩散双方发挥贡献,在扩散空间部,分子扩散的贡献变大。其中,在分子扩散区域,传感器输出相对于静态压力的依存性比克努森扩散区域小。

[0015] 因而,通过使多孔质扩散阻力层的距离在扩散路径的直线距离(即,L1+L2)中所占的比率(即,L1)比0.4小、使扩散空间部的比率相对较大,能够将分子扩散区域扩大,降低传感器输出对于静态压力的依存性。此外,通过在扩散路径的入口侧配置多孔质扩散阻力层,能够限制渗透通量,降低传感器输出相对于动态压力的依存性。由此,不论配置气体传感器的压力环境如何,都能够降低压力依存性,得到稳定的输出。

[0016] 如以上那样,根据上述技术方案,能够提供一种能够降低气体传感器元件的输出的压力依存性、能够兼顾高检测精度和稳定的输出的气体传感器。

附图说明

[0017] 关于本发明的上述目的及其他目的、特征及优点,一边参照附图一边通过下述详细的记述会变得更明确。

[0018] 图1是实施方式1的构成气体传感器的气体传感器元件的横剖视图,是图3的I—I线剖视图。

[0019] 图2是将实施方式1的气体传感器元件的主要部分放大表示的示意性的剖视图。

[0020] 图3是表示实施方式1的气体传感器的整体构造的纵剖视图。

[0021] 图4是表示实施方式1的包括气体传感器的排放气体净化系统的结构的汽车用发动机的排气系统的概略结构图。

[0022] 图5是表示实施方式1的构成气体传感器元件的扩散路径的多孔质扩散阻力层的比率与静压时输出扩大率的关系的图。

[0023] 图6是将实施方式1的构成气体传感器元件的扩散路径的多孔质扩散阻力层的平均微孔径分布的一例与以往的气体传感器元件结构的一例进行比较而表示的图。

- [0024] 图7是表示以往的气体传感器元件结构的一例的横剖视图。
- [0025] 图8是表示实施方式1的气体传感器元件的压力变动时的输出振幅与平均微孔径分布的关系的图。
- [0026] 图9是用来说明实施方式1的对于静态压力依存性和动态压力依存性的效果的图。
- [0027] 图10是表示实施方式1的弯曲系数与实际扩散距离的关系的图。
- [0028] 图11是实施方式2的构成气体传感器的气体传感器元件的横剖视图。

具体实施方式

- [0029] (实施方式1)
- [0030] 以下,参照图1~图10对气体传感器的实施方式进行说明。图1、图2所示的气体传感器元件1构成图3所示的气体传感器S的主要部分,对被测定气体中的特定气体浓度进行检测。如图4所示,气体传感器S例如能够在作为车辆用内燃机的汽车用发动机的排放气体净化系统中用于对作为特定气体浓度的氧浓度进行检测的氧传感器、或基于氧浓度对空燃比(即,A/F)进行检测的空燃比传感器等。
- [0031] 在图1、图2中,气体传感器元件1具有:氧化物离子传导性的固体电解质体11;被测定气体侧电极21,设置在固体电解质体11的被测定气体侧的面12,经由多孔质扩散阻力层4被导入被测定气体;基准气体侧电极31,设置在固体电解质体11的基准气体侧的面13,面向基准气体室3;以及扩散空间部5,设置在多孔质扩散阻力层4与被测定气体侧电极21之间。气体传感器元件1包括将图的上下方向作为层叠方向X的层叠体。
- [0032] 多孔质扩散阻力层4具有在元件外表面开口的被测定气体的入口部41和向扩散空间部5开口的被测定气体的出口部42。此时,多孔质扩散阻力层4及扩散空间部5构成从入口部41到被测定气体侧电极21的被测定气体的扩散路径。入口部41与出口部42的距离L1、以及出口部42与被测定气体侧电极21的距离L2具有 $0 < L1 / (L1 + L2) < 0.4$ 的关系。设定多孔质扩散阻力层4和扩散空间部5的比率以满足该关系,通过适当地调整多孔质扩散阻力层4的扩散路径结构(例如,微孔径分布、扩散距离等),能够降低传感器输出的压力依存性。
- [0033] 关于在气体传感器元件1中形成的被测定气体的扩散路径的详细结构与压力依存性的关系,在后面叙述。
- [0034] 在图3中,气体传感器S具有将图中的上下方向作为轴向Y的筒状壳体H、被插通保持在壳体H内的气体传感器元件1、在壳体H的前端侧安装的元件罩C1、和在壳体H的基端侧安装的大气侧罩C2。气体传感器元件1的前端部(即,图的下端部)从壳体H突出,被收容在元件罩C1内。气体传感器元件1将前端部作为具备被测定气体侧电极21、基准气体侧电极31的检测部。
- [0035] 元件罩C1是内外双重的有底筒状,以将气体传感器元件1的前端部的周围包围的方式配置。在元件罩C1,在内侧罩C11和外侧罩C12的侧面或底面,设置有作为排放气体的导出导入孔的贯通孔C13、C14。穿过了贯通孔C13、C14的排放气体当到达气体传感器元件1的表面,则经由多孔质扩散阻力层4被取入到内部。气体传感器元件1的基端部(即,图的上端部)从壳体H突出,被收容在大气侧罩C2内。在筒状的大气侧罩C2,设置有在外周侧面开口而作为大气孔的贯通孔C21,将大气向内部取入。
- [0036] 在大气侧罩C2的基端开口部,绝缘保持着与未图示的外部的发动机控制部连接的

多个导线S1、S2。在导线S1、S2的前端侧,设置有端子部S11、S21,与设置在气体传感器元件1的基端部的、未图示的电极端子部电连接。气体传感器元件1的电极端子部经由导体部而与前端部的被测定气体侧电极21、基准气体侧电极31连接。此时,如果在被测定气体侧电极21与基准气体侧电极31之间施加规定电压,则传感器输出呈现与氧浓度对应的界限电流特性。利用这一点,能够得到与排放气体中的氧浓度对应的空燃比信号。

[0037] 气体传感器元件1被保持在收容于壳体H内的筒状绝缘材S3的内侧,在筒状绝缘材S3的基端侧开口与气体传感器元件1之间填充着封固玻璃S4。筒状绝缘材S3,其中间大径部被支承在壳体H的阶差部上,在筒状绝缘材S3的外周面与壳体H的内周面之间,填充着以滑石为主成分的粉末S5,经由筒状绝缘部件S6将壳体H的基端薄壁部紧固从而被固定。

[0038] 气体传感器S利用设置在壳体H的前端部外周上的螺栓部,被安装到例如图4所示的排放气体管EX的管壁,构成排放气体净化系统的一部分。汽车用发动机例如是带增压器的发动机,在具备涡轮T和压缩器C的增压器101的下游的排放气体管EX中,配置有排放气体净化用的催化剂100。催化剂100例如是周知的三效催化剂,气体传感器S被作为空燃比传感器使用,向未图示的发动机控制部输出检测结果。发动机控制部进行燃烧控制,以使燃烧室中的空燃比成为理论空燃比或与驾驶状态对应的空燃比。

[0039] 通常,对空燃比进行检测的气体传感器S设置在催化剂100的上游侧,在以往的带增压器的发动机中,设置在增压器101与催化剂100之间的排气管EXb。相对于此,在本形态中,研究了将气体传感器S配置在比增压器101的涡轮T靠上游侧的排气管EXa中、通过将刚从发动机排出后的排放气体取入来提高响应性。在此情况下,是增压器101利用排气压力将涡轮T驱动而使同轴的压缩器旋转的结构,排气管EXa内处于比排气管EXb高压的环境,从而需要使相对于压力变化的输出偏差(即,静态压力依存性)较小。进而,希望通过距发动机更近,来抑制因压力脉动变大带来的输出变动(即,动态压力依存性)。

[0040] 本形态的气体传感器S中,气体传感器元件1具有包含多孔质扩散阻力层4及扩散空间部5的扩散路径,从而在这样的压力环境下也能够抑制由压力的影响带来的输出偏差等。由此,能够控制性良好地进行使用了气体传感器S的空燃比的反馈。

[0041] 接着,对气体传感器元件1的详细结构进行说明。

[0042] 如图1所示,本形态的气体传感器元件1作为将元件加热用的加热器部6与包括平板状的固体电解质体11的检测部一体地层叠而得到的层叠型元件来构成。固体电解质体11例如将以氧化锆为主成分的氧化锆类固体电解质做成了平板状,在其两面的对置位置形成被测定气体侧电极21和基准气体侧电极31。作为氧化锆类固体电解质,例如可以举出对氧化锆添加了氧化钇等稳定剂的部分稳定化氧化锆等。被测定气体侧电极21及基准气体侧电极31例如由含有白金等贵金属的电极材料构成。

[0043] 在固体电解质体11的被测定气体侧,通过由多孔质扩散阻力层4及遮蔽层14包围的空间部形成被测定气体室2。遮蔽层14由致密的陶瓷层构成,防止了排放气体从顶面侧向被测定气体室2侵入。遮蔽层14的表面被由陶瓷层构成的保护层15覆盖。遮蔽层14及保护层15例如能够由氧化铝等绝缘性陶瓷材料构成。

[0044] 多孔质扩散阻力层4层叠于固体电解质体11,隔开间隔而配置在被测定气体侧电极21的外侧,构成被测定气体室2的对置的侧壁(即,图1中的左右侧壁)。遮蔽层14层叠于多孔质扩散阻力层4,与被测定气体侧电极21隔开间隔对置,构成被测定气体室2的顶壁。形成

在被测定气体侧电极21的两侧的空间部成为扩散空间部5,构成被测定气体室2的一部分。

[0045] 在固体电解质体11的基准气体侧,层叠了形成作为基准气体室3的空间部的陶瓷基体32。基准气体室3在气体传感器元件1的基端部开口,与上述图3所示的大气侧罩C2的内部空间连通。加热器部6包括陶瓷基体62和埋设在其内部的加热器电极61。陶瓷基体62、32例如由氧化铝等绝缘性陶瓷材料构成。如图示那样,还能够将陶瓷基体62和形成基准气体室3的陶瓷基体32用一体的陶瓷基体形成。

[0046] 多孔质扩散阻力层4由多孔质陶瓷层构成,具有规定的扩散阻力而使排放气体透过。多孔质陶瓷层例如能够使用对构成多孔质骨架的骨料粒子添加了在烧制时烧毁的气孔形成粒子的陶瓷材料而构成。骨料粒子使用氧化铝等绝缘性陶瓷材料,气孔形成粒子由树脂等构成。通过调整这些骨料粒子及气孔形成粒子的粒径及气孔形成粒子的添加量,能够对多孔质扩散阻力层4的微孔径及气孔率等进行调整。

[0047] 气体传感器元件1的前端部配置在上述图3所示的元件罩C1内,在气体传感器元件1的周围存在排放气体。在与气体传感器元件1的层叠方向X正交的方向上,在被测定气体室2的两侧,形成作为多孔质扩散阻力层4和扩散空间部5的排放气体的扩散路径。多孔质扩散阻力层4的外侧的表面构成气体传感器元件1的侧面,成为排放气体的入口部41。多孔质扩散阻力层4的内侧的表面成为向扩散空间部5的出口部42,入口部41和出口部42位于一直线上。

[0048] 此时,如在图2中将被测定气体侧电极21的一侧(即,图的左侧)放大表示那样,排放气体从入口部41透过多孔质扩散阻力层4的内部而来到出口部42,进而透过扩散空间部5,到达被测定气体侧电极21。在图中,如用箭头表示排放气体G的扩散路径的一例那样,与层叠方向X正交的方向成为扩散方向。多孔质扩散阻力层4的入口部41与出口部42的距离L1是扩散方向上的多孔质扩散阻力层4的长度,出口部42与被测定气体侧电极21的距离L2是扩散方向上的扩散空间部5的长度。

[0049] $L1 / (L1+L2)$ 是多孔质扩散阻力层4的长度相对于扩散方向上的扩散路径的长度(即,多孔质扩散阻力层4的长度+扩散空间部5的长度)的比率。这里,扩散路径中的气体扩散通常由克努森(Knudsen)扩散和分子扩散表示,在与分子彼此碰撞的平均自由程相比扩散路径的代表长度(例如,相当于微孔径)充分小的情况下,成为分子与壁面的碰撞为支配性的克努森扩散。此外,在与扩散路径的代表长度相比充分大的情况下,成为分子碰撞为支配性的分子扩散。在多孔质体形成扩散路径的多孔质扩散阻力层4中,可以考虑克努森扩散和分子扩散这两者起作用,微孔径越小,分子一壁面间碰撞的比例越多,微孔径越大,分子一分子间碰撞的比例越多。另一方面,扩散空间部5可以考虑是微孔径充分大的状态,分子扩散成为支配性的。

[0050] 因而, $L1 / (L1+L2)$ 越小,扩散空间部5的比率变大,分子扩散为支配性的区域变大。如图5所示,调查了使 $L1 / (L1+L2)$ 在从0到1的范围内变化时的静压时输出扩大率的变化可知, $L1 / (L1+L2)$ 越小,静压时输出扩大率越大幅减小。静压时输出扩大率由下述式1表示。

[0051] 式1:静压时输出扩大率=评价时压力下的IL/大气压下的IL

[0052] 在式1中,IL是静压时的传感器输出的理论式(即,浓度扩散量),如下述式2那样表示。评价时压力是比大气压高的压力,例如相当于图4中的增压器101上游侧的排气管EXa内的压力。

[0053] 式2: $IL = - (4FP/RT) \cdot D \cdot (S/L) \cdot \ln[1 - (P_{O_2}/P)]$

[0054] 其中,在式2中,

[0055] IL:传感器电流值[A]

[0056] F:法拉第常数[C/mol]

[0057] P:压力[Pa (abs)]

[0058] R:气体常数[J/(mol · K)]

[0059] T:温度[K]

[0060] S:扩散层截面积[m²]

[0061] L:扩散距离[m]

[0062] P_{O_2} :氧分压[Pa]

[0063] 在式2中,D是扩散系数,使用克努森扩散系数D_k和分子扩散系数D_m,由下述式3表示。

[0064] 式3:D = $(\epsilon/\tau) \cdot [1/(1/D_k + 1/D_m)]$

[0065] 其中,在式3中,

[0066] ϵ :空隙率

[0067] τ :弯曲系数

[0068] 其中,克努森扩散系数D_k由下述式4表示,分子扩散系数D_m由下述式5表示。

[0069] 式4: $D_k = (4/3) \cdot r \cdot \sqrt{(2RT/nM_1)}$

[0070] 式5: $D_m = \{0.00067T^{1.83}/P [(T_{c1}/P_{c1})^{1/3} + (T_{c2}/P_{c2})^{1/3}]^3 \} \cdot \sqrt{(1/M_1) + (1/M_2)}$

[0071] 其中,在式4、式5中,

[0072] P_{c1} : O_2 临界压力[atm]

[0073] T_{c1} : O_2 临界温度[K]

[0074] P_{c2} : N_2 临界压力[atm]

[0075] T_{c2} : N_2 临界温度[K]

[0076] M_1 : O_2 分子量[g/mol]

[0077] M_2 : N_2 分子量[g/mol]

[0078] 由式2可知,静压时的传感器输出IL与扩散系数D及压力P成比例。这里,如式3所示,扩散系数D根据克努森扩散及分子扩散的贡献度而确定。其中,克努森扩散系数D_k与多孔质扩散阻力层4的平均微孔径r成比例,分子扩散系数D_m与压力P成反比例。即,扩散路径中的分子扩散的贡献度越大,能够使基于式2的传感器输出的压力依存性越小。因此可知,除了多孔质扩散阻力层4中的分子扩散的贡献度以外,成为分子扩散的扩散空间部5的比率大的情况下较好。

[0079] 由此,上述图5中的L1/(L1+L2)越小,即,扩散空间部5的比率越大,分子扩散区域越增加,静压时输出扩大率越减小。具体而言,如图5的结果所示,在L1/(L1+L2)比0.4小的范围内,静压时输出扩大率充分地低于1.3,满足在排放气体净化系统中要求的特性。优选的是,L1/(L1+L2)是0.2以下的范围,静压时输出扩大率较大地减小为1.2左右乃至其以下。

[0080] 这样,通过适当地设定L1/(L1+L2),能够减小依存于静态压力的输出偏差,使静压

时的检测精度提高。另一方面,通过对于在排气管EX内发生的脉动等动态压力也适当地设定多孔质扩散阻力层4的比率和结构,能够减小压力变动的影响。

[0081] 下述式6是压力变动时的传感器输出的理论式,如下述式6那样表示。在式6中,Q是渗透通量的理论式,如下述式7那样表示。

[0082] 式6: $IL = 4QSCF$

[0083] 式7: $Q = \epsilon \cdot (r_p^2 / 8\eta) \cdot [(P_1 - P_2) / RTL] \cdot [(P_1 + P_2) / 2]$

[0084] 其中,在式6、式7中,

[0085] IL: 传感器电流值[A]

[0086] Q: 渗透通量[mol/(m² • s)]

[0087] S: 扩散层截面积[m²]

[0088] C: 氧浓度[—]

[0089] F: 法拉第常数[C/mol]

[0090] ϵ : 空隙率[—]

[0091] r_p : 微孔半径[m]

[0092] η : 气体粘度[Pa • s]

[0093] P: 压力[Pa (abs)]

[0094] R: 气体常数[J/(mol • K)]

[0095] IL: 传感器电流值[A]

[0096] T: 温度[K]

[0097] L: 扩散距离[m]

[0098] 根据式6,为了降低动态压力依存性,减小式7所示的压力变动时的渗透通量Q为有效的。根据式7可知,由于具有渗透通量 $Q \propto$ 微孔半径 r_p^2 的关系,所以越是使成为多孔质扩散阻力层4内的扩散路径的微孔变小,越是能够减小渗透通量Q,越能够降低压力变动时的压力依存性。此时,优选的是使平均微孔径变小并且使最大微孔径变小。例如,微孔径分布中的累积比率90%的微孔径D90大致能够视为最大微孔径,以下,为了方便而称作最大微孔径D90。

[0099] 优选的是,如图6所示,在多孔质扩散阻力层4的微孔径分布中,平均微孔径及最大微孔径D90小于图中作为以往例表示的传感器元件结构中的多孔质扩散阻力层的微孔径分布中的平均微孔径(例如,1.2μm~2.0μm)及最大微孔径D90(例如,2.2μm~2.6μm)。例如,如图7所示,以往的传感器元件200将配置被测定气体侧电极202的被测定气体室204的顶面用多孔质扩散阻力层203构成。多孔质扩散阻力层203的表面被遮蔽层205覆盖,多孔质扩散阻力层203在元件侧面上开口。

[0100] 在图7中,被测定气体侧电极202与设置了形成被测定气体室204的透孔的陶瓷层206的内侧接近而配置,从元件侧面侧在多孔质扩散阻力层203内透过的排放气体被从被测定气体室204的顶面侧向被测定气体室204导入。在该结构中,由于多孔质扩散阻力层203内的扩散路径变长,所以例如如果要确保响应性,则难以使平均微孔径及最大微孔径D90充分小。相对于此,本形态的传感器元件1由于在被测定气体侧电极21的侧方具有包括多孔质扩散阻力层4和扩散空间部5的扩散路径,并且扩散空间部5的比率较大,所以即使减小多孔质扩散阻力层4的微孔径,也能够得到良好的响应性。

[0101] 另外,在以往的传感器元件200中,在固体电解质体201的两面的对置位置,设置被测定气体侧电极202和基准气体侧电极207,基准气体侧电极207配置于在陶瓷基体209内设置的基准气体室208中,在陶瓷基体209中埋设加热器电极210,这样的结构与本形态的传感器元件1是同样的。

[0102] 更优选的是,如在图6中作为实施例而表示微孔径分布那样,多孔质扩散阻力层4的平均微孔径处于 $0.6\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ 的范围。此外,最大微孔径D90优选处于 $1.1\mu\text{m} \sim 1.3\mu\text{m}$ 的范围。通过使平均微孔径及最大微孔径D90成为与以往相比充分小的上述范围,能够提高使动态压力依存性降低的效果。

[0103] 由此,如图8所示,能够充分地抑制传感器输出的变动。具体而言,例如,由于通过使微孔半径成为 $1/2$ 而渗透通量变小,所以能够将基于式6、式7的压力变动时的输出振幅降低至 $1/4$,检测精度进一步提高。

[0104] 结果,如图9所示,能够将传感器元件1的静态压力依存性及动态压力依存性双方降低。如上述那样,为了降低动态压力依存性(即,基于动压的输出扩大率),为了减小渗透通量,平均微孔径较小是比较好的,另一方面,为了降低静态压力依存性(即,基于静压的输出扩大率),增大平均微孔径而使分子扩散的贡献比克努森扩散大是比较好的。在以往的传感器元件200的结构中,扩散路径主要由多孔质扩散阻力层203构成,如图中的左半部所示,如果增大平均微孔径则静态压力依存性提高,但是动态压力依存性恶化,两者处于权衡的关系,压力依存性的降低有限度。

[0105] 相对于此,本形态的气体传感器元件1,由于在与被测定气体侧电极21之间设置有与多孔质扩散阻力层4相比充分大的扩散空间部5,所以(1)能够使分子扩散的贡献进一步变大,能够降低静态压力依存性。由此,即使进一步减小多孔质扩散阻力层4的微孔径,也不会使静态压力依存性较大地恶化;(2)例如,通过规定平均微孔径及最大微孔径D90,能够减小压力变动时的渗透通量,降低动态压力依存性。

[0106] 优选的是,通过进一步缩短扩散路径中的实际扩散距离,能够使响应性提高。如图10所示,在多孔质扩散阻力层4内形成的扩散路径40由于用由粒子间的空隙构成的微孔形成,所以成为沿着粒子表面的弯曲形状。将该扩散路径40以直线状伸展后的长度(即,多孔质扩散阻力层4的实际扩散距离 L_e)比多孔质扩散阻力层4的长度(即,外观上的扩散距离 L)长,两者的差 ΔL 为 $\Delta L = L_e - L$ 。

[0107] 此时,弯曲系数 τ 由下述式8表示,通过周知的弯曲系数测定方法,能够使用下述式9计算。

[0108] 式8: $\tau = L_e/L = 1 + \Delta L/L$

[0109] 式9: $L_e/L = \sqrt{(\varepsilon/2k) \cdot (V_p/S_{BET})}$

[0110] 其中,在式9中,

[0111] ε :空隙率

[0112] k :渗透系数

[0113] V_p :微孔比容

[0114] S_{BET} :比表面积

[0115] 例如,通过基于水银压入法的微孔径分布测定,能够计算空隙率 ε 、微孔比容 V_p ,通过氮气或氪气吸附测定,能够计算BET法比表面积 S_{BET} ,通过基于蒸汽渗透法的空气渗透性

测定,能够计算达西(Darcy)渗透系数k。

[0116] 由此,由多孔质扩散阻力层4及扩散空间部5构成的扩散路径的实际扩散距离由下述式10表示。

[0117] 式10:扩散路径的实际扩散距离= $\tau_1 \times L_1 + \tau_2 \times L_2$

[0118] 其中,在式10中,

[0119] τ_1 :多孔质扩散阻力层4的弯曲系数

[0120] τ_2 :扩散空间部5的弯曲系数

[0121] 另外,扩散空间部5的弯曲系数是 $\tau_2 \approx 1$ 。

[0122] 优选的是,多孔质扩散阻力层4的实际扩散距离 $L_e < 2.0\text{mm}$ 。如上述那样,多孔质扩散阻力层4的微孔径越小,动态压力依存性越降低,但如果内部的扩散路径变长,则给响应性带来影响。在此情况下,通过对多孔质扩散阻力层4的微孔径等进行调整以使实际扩散距离 L_e 比 2.0mm 小,能够确保响应性。

[0123] (实施方式2)

[0124] 在上述实施方式1中,将多孔质扩散阻力层4配置在被测定气体侧电极21的两侧,构成为被测定气体室2的对置的侧壁,但也可以与被测定气体侧电极21对置而配置。将该情况作为实施方式2,以下以差异点为中心进行说明。

[0125] 另外,在实施方式2以后使用的标号中,只要没有特别表示,与在已给出的实施方式中使用的标号相同的标号就表示与已给出的实施方式同样的构成要素等。

[0126] 如图11所示,本形态的气体传感器元件1具有与平板状的固体电解质体11的两面对置的被测定气体侧电极21和基准气体侧电极31。配置被测定气体侧电极21的被测定气体室2形成在设置于陶瓷层16的透孔内,陶瓷层16的表面被保护层15覆盖。在陶瓷层16的透孔中,配置多孔质扩散阻力层4,构成被测定气体室2的顶壁。多孔质扩散阻力层4的周围被保护层15遮蔽,多孔质扩散阻力层4将图的上面侧作为排放气体的入口部41,并将下面侧作为向扩散空间部5的出口部42。扩散空间部5是被测定气体侧电极21与出口部42之间的空间,构成被测定气体室2的一部分。入口部41和出口部42位于直线上。

[0127] 在本形态中,也构成为,多孔质扩散阻力层4的入口部41与出口部42的距离 L_1 、以及出口部42与被测定气体侧电极21的距离 L_2 为 $0 < L_1 / (L_1 + L_2) < 0.4$ 的关系。此外,与实施方式1同样地规定多孔质扩散阻力层4的微孔径及最大微孔径D90、多孔质扩散阻力层4的实际扩散距离。由此,能够得到降低静态压力依存性及动态压力依存性、使响应性提高的同样的效果。

[0128] (实施方式3)

[0129] 在上述实施方式1、实施方式2中,使多孔质扩散阻力层4构成为,在气体传感器元件1的前端部的侧面开口,但还能够使多孔质扩散阻力层4构成为,在气体传感器元件1的前端面开口。在此情况下,在上述图3所示的气体传感器元件1中,采用多孔质扩散阻力层4的入口部在前端面(即,图3中的下端面)开口的结构。例如,在上述图2所示的气体传感器元件1的放大截面中,以使排放气体G的扩散方向成为图3中的轴向Y的方式配置多孔质扩散阻力层4及扩散空间部5即可。

[0130] 根据本形态的结构,成为包括多孔质扩散阻力层4及扩散空间部5的扩散路径在轴向Y上延伸的配置。由此,与将扩散空间部5配置在气体传感器元件1的侧面侧的情况相比,

能够使气体传感器元件1在宽度方向上小型化,例如,能够通过加热器部6的集中发热而早期活性化。此外,通过使气体传感器元件1的轴向长度较长,能够使扩散空间部5较大,所以能够比较容易地进行扩散路径的比率L1/(L1+L2)的调整,能够抑制气体传感器S的径向的大型化。因而,能够得到小型、高响应、且高精度的气体传感器S。

[0131] 本发明并不限于上述各实施方式,在不脱离其主旨的范围内能够应用于各种实施方式。

[0132] 例如,在上述各实施方式中,对使用层叠型的气体传感器元件1的气体传感器S进行了说明,但还能够将气体传感器元件1做成使用了形成为有底圆筒状的固体电解质体的杯型元件。在此情况下,在固体电解质体的内侧设置基准气体室而配置基准气体侧电极,并在外侧将被测定气体侧电极对置配置,由多孔质扩散阻力层及扩散空间部构成到达被测定气体侧电极的扩散路径。此外,在使用层叠型的气体传感器元件1的情况下,也可以做成具备2个固体电解质体、在面向被测定气体室的测定用的氧浓差电池单元上层叠进行氧的泵送的辅助用氧泵单元而得到的结构的气体传感器元件。

[0133] 进而,在上述各实施方式中,对在汽车用的带增压器发动机的排放气体净化系统中应用了气体传感器S的例子进行了说明,但并不限于带增压器发动机,例如,也可以安装到如汽油微粒过滤器的上游侧那样、排气压力比其他部位高的位置,发挥同样的效果。此外,气体传感器S的结构并不限于上述实施方式所示的结构,元件罩及其他各部的结构能够适当变更。进而,还能够应用于汽车用以外的内燃机。

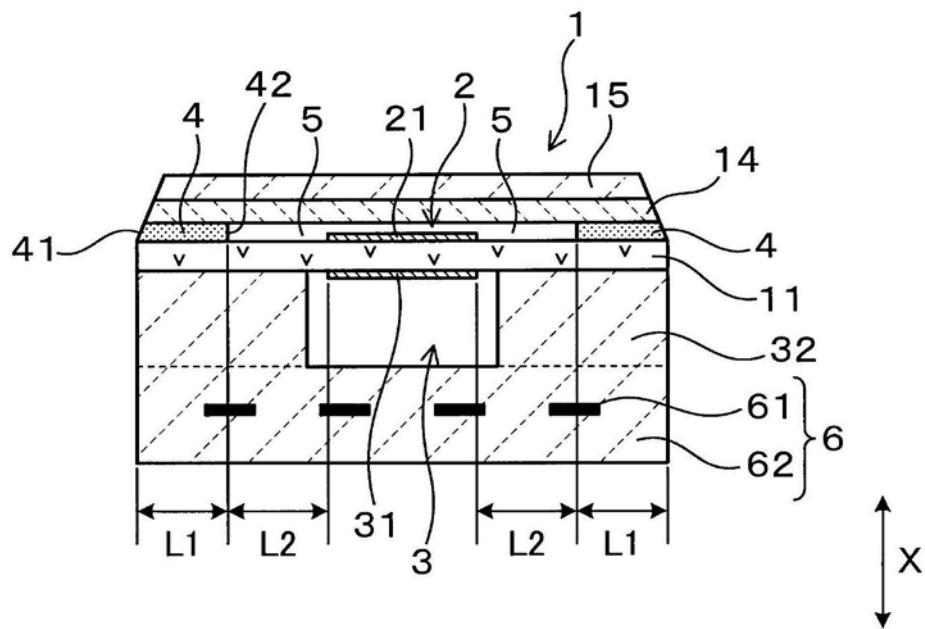


图1

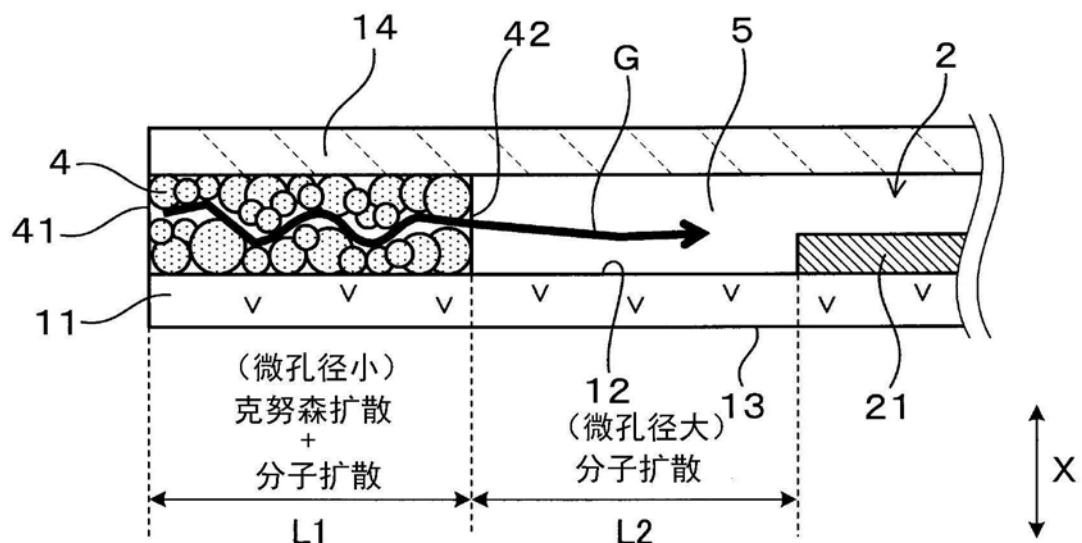


图2

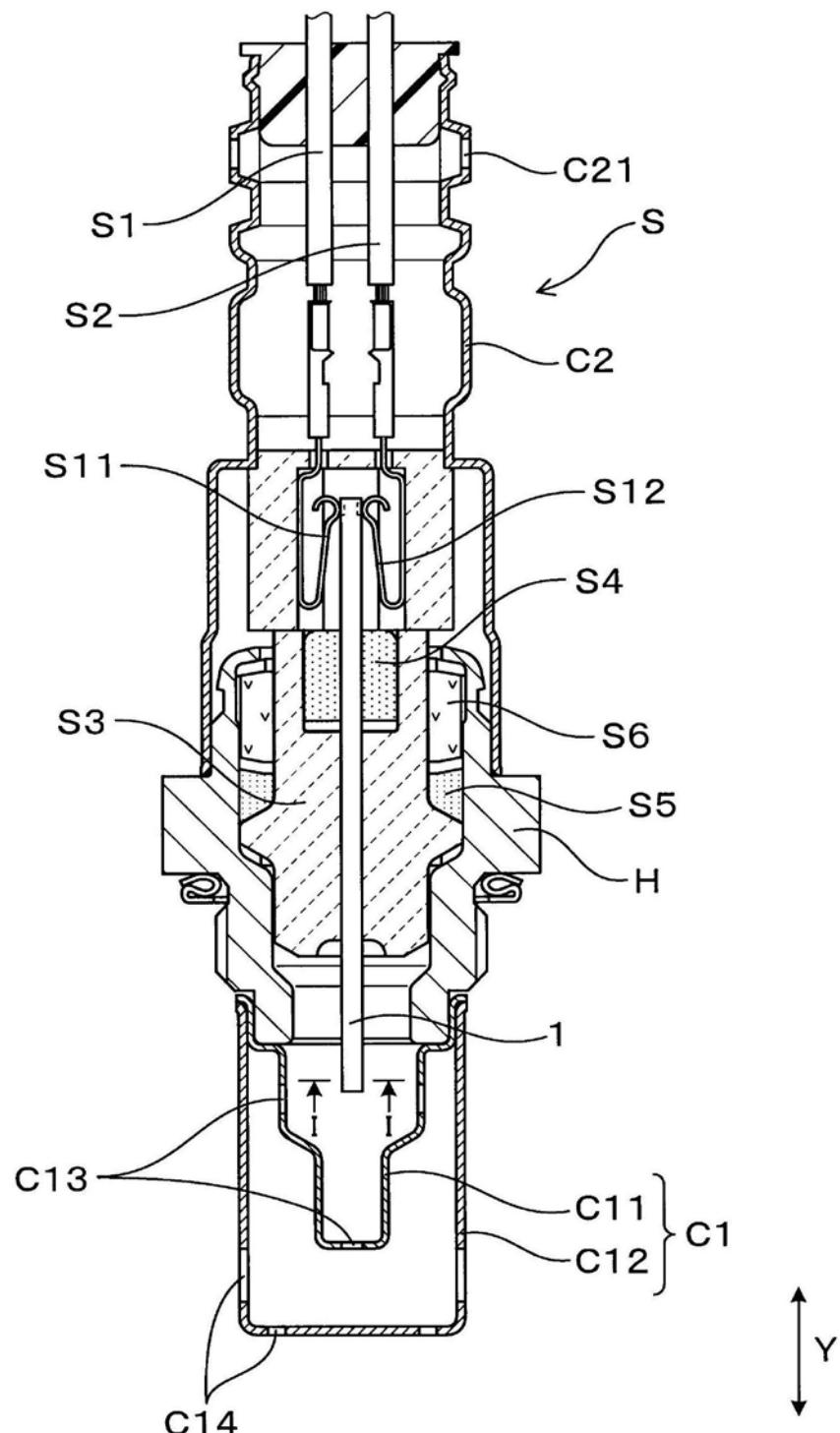


图3

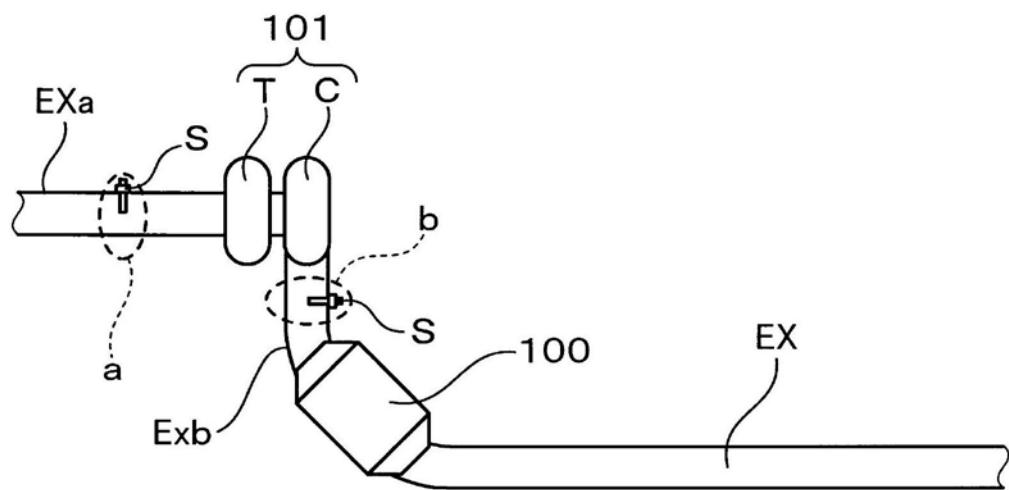


图4

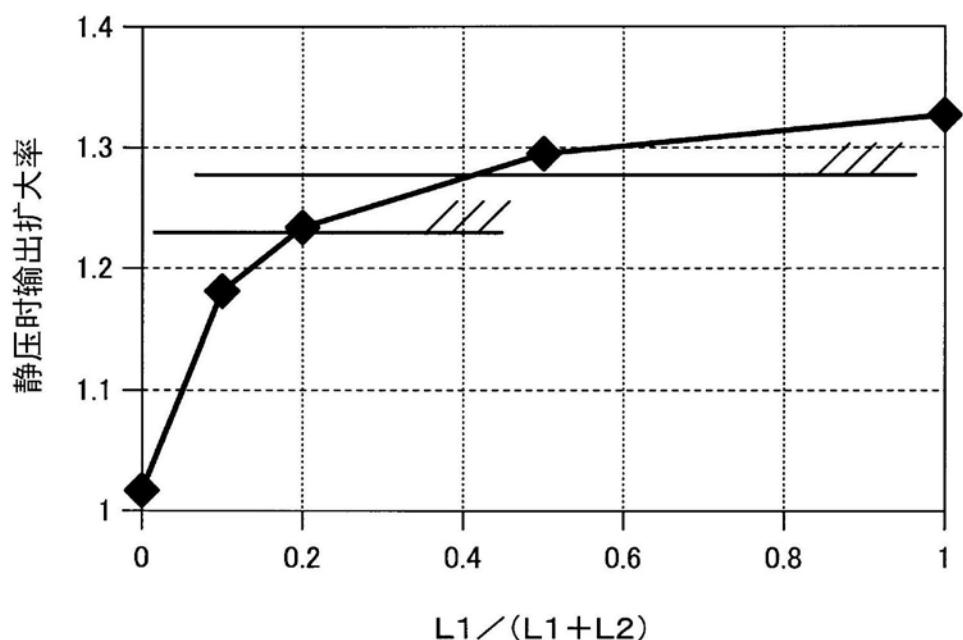


图5

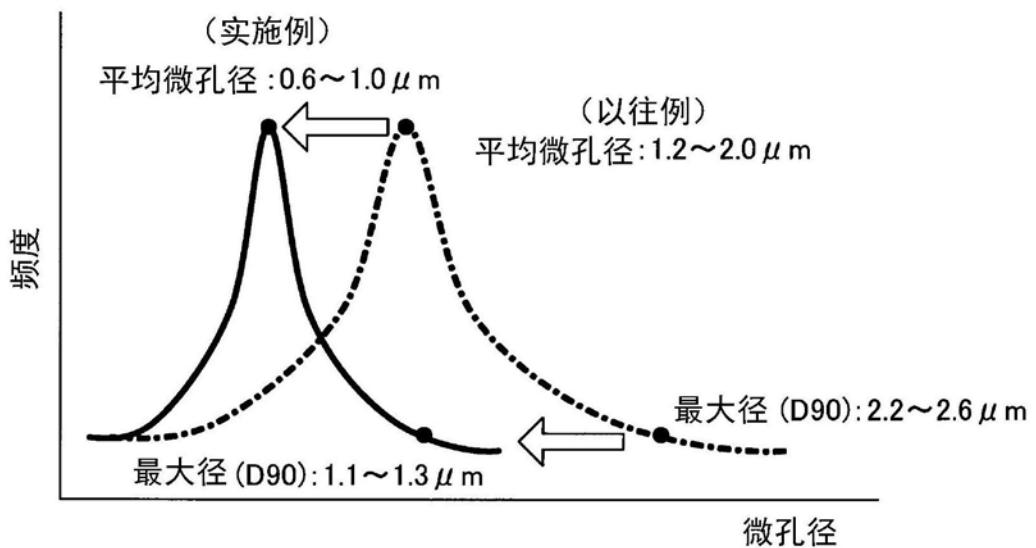


图6

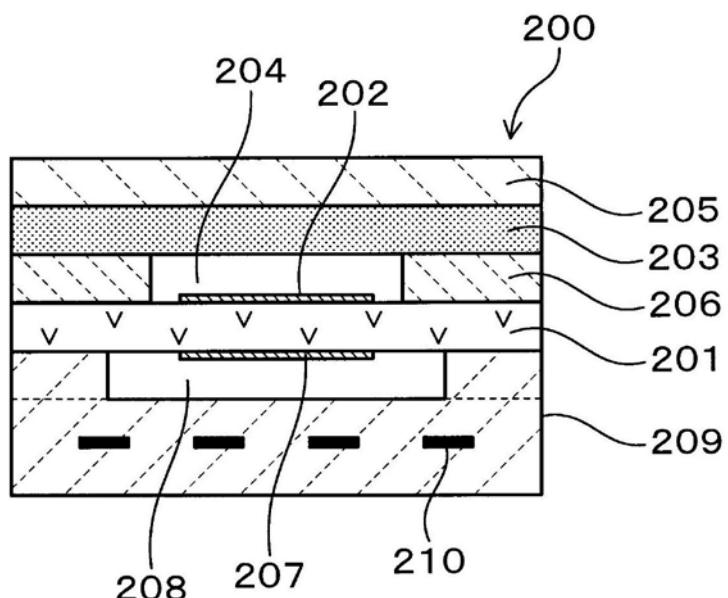


图7

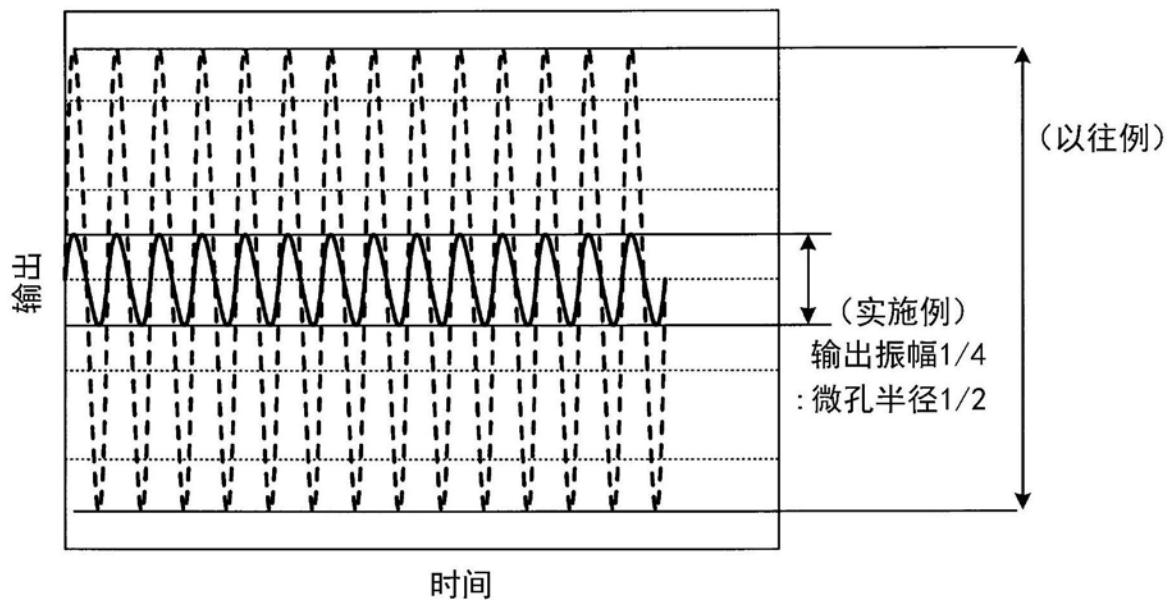


图8

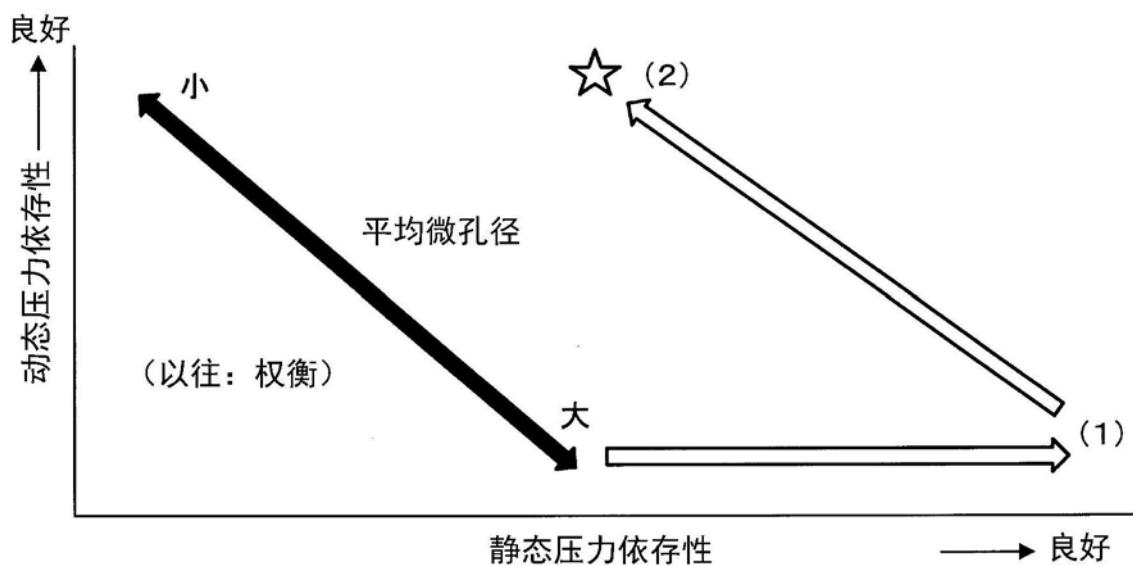


图9

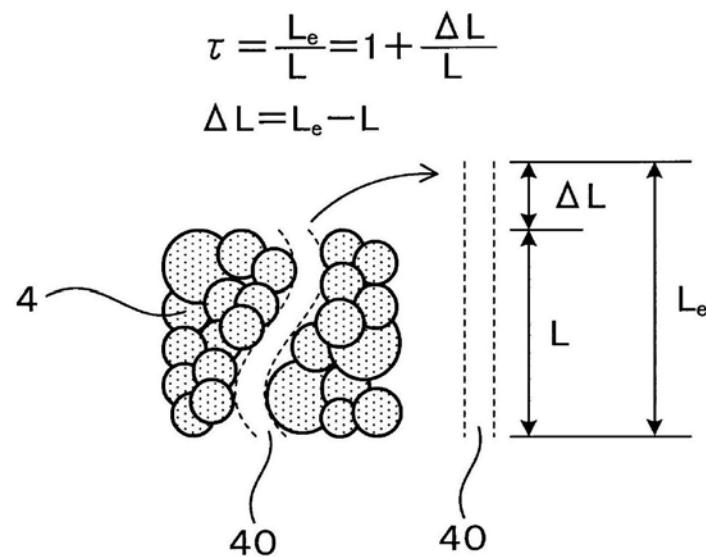


图10

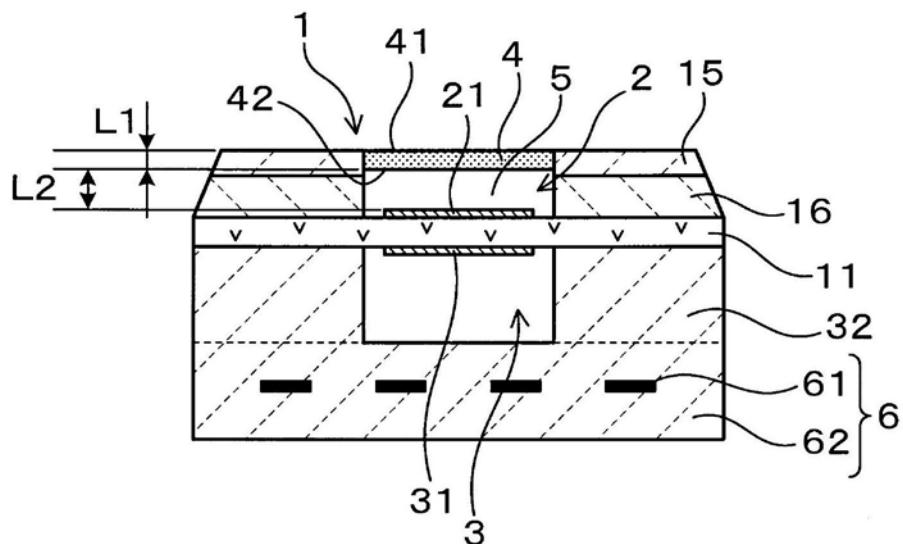


图11