

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 12 月 30 日(30.12.2015)



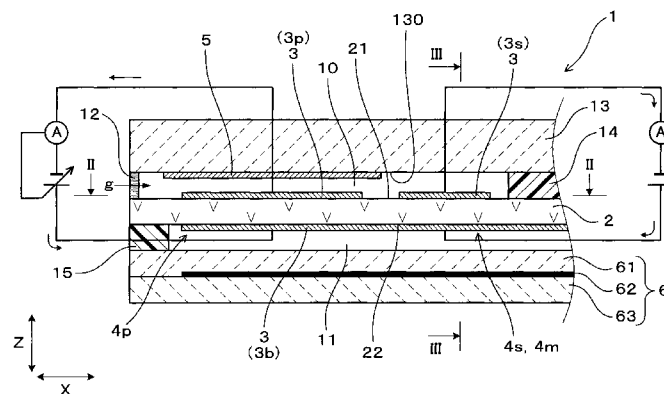
(10) 国際公開番号
WO 2015/199028 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067885
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 22 日(22.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-128012 2014 年 6 月 23 日(23.06.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 前田 恵里子(MAEDA, Eriko); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 中藤 充伸(NAKATOU, Mitsunobu); 〒4450012 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内 Aichi (JP). 水谷 圭吾(MIZUTANI, Keigo); 〒4450012 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内 Aichi (JP). 藤堂 祐介(TOUDOU, Yuusuke); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 菊地 保宏(KIKUCHI, Yasuhiro); 〒1600003 東京都新宿区本塩町 1 8 番地 4 MY K四ツ谷 2 階 よつや国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

[続葉有]

(54) Title: NO_x SENSOR

(54) 発明の名称: NO_x センサ



(57) Abstract: A NO_x sensor is provided that is capable of sufficiently suppressing reduction in sensor electrode activity in relation to NO_x and can be easily produced. This NO_x sensor is provided with a measurement-subject-gas chamber (10), a reference gas chamber (11), a solid electrolyte body (2), and a plurality of electrodes (3). The plurality of electrodes (3) include a reference electrode (3b), a pump electrode (3p), and a sensor electrode (3s). The pump electrode (3p) and sensor electrode (3s) are formed on a main surface (21) on the measurement-subject-gas chamber (10) side of the solid electrolyte body (2). The pump electrode (3p) comprises an alloy of Pt and Au. The sensor electrode (3s) comprises an alloy of Pt and Rh, or Pt. In a position in the measurement-subject-gas chamber (10) not covering any of the plurality of electrodes (3) formed on the main surface (21) on the measurement-subject-gas chamber (10) side of the solid electrolyte body (2), an Au adsorption layer (5) is formed for adsorbing vaporized Au atoms from the pump electrode (3p).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/199028 A1



ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

センサ電極の、NO_xに対する活性低下を十分に抑制でき、容易に製造できるNO_xセンサを提供する。被測定ガス室(10)と、基準ガス室(11)と、固体電解質体(2)と、複数の電極(3)とを備える。複数の電極(3)には、基準電極(3b)と、ポンプ電極(3p)と、センサ電極(3s)とがある。ポンプ電極(3p)及びセンサ電極(3s)は、固体電解質体(2)の被測定ガス室(10)側の主面(21)に形成されている。ポンプ電極(3p)はPtとAuとの合金からなり、センサ電極(3s)はPtとRhとの合金またはPtからなる。被測定ガス室(10)内には、固体電解質体(2)の被測定ガス室(10)側の主面(21)に形成された複数の電極(3)をいずれも被覆しない位置に、ポンプ電極(3p)から蒸散したAu原子を吸着するAu吸着層(5)が形成されている。

明 細 書

発明の名称：NO_xセンサ

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2014年6月23日に出願された日本出願番号2014-128012号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体と、該固体電解質体の表面に形成された複数の電極とを有するNO_xセンサに関する。

背景技術

- [0003] 自動車の排気ガス等に含まれるNO_xの濃度を測定するNO_xセンサとして、排気ガス（被測定ガス）が導入される被測定ガス室と、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体と、該固体電解質体の表面に形成された複数の電極とを備えるものが知られている（下記特許文献1参照）。このNO_xセンサでは、固体電解質体と上記電極とによって、ポンプセル及びセンサセルを形成してある。ポンプセルは、被測定ガス室内の酸素濃度を低減させるためのセルである。また、センサセルは、ポンプセルによって酸素濃度を低減させた後の被測定ガスに含まれるNO_xの濃度を測定するためのセルである。
- [0004] ポンプセルは、該ポンプセルを構成する電極（ポンプ電極）において、O₂分子を分解して酸素イオンにし、この酸素イオンを、固体電解質体を通して被測定ガス室から排出する。ポンプ電極では、NO_xは分解させない。そのためポンプ電極には、O₂に対して活性であるがNO_xに対して不活性な性質を有する、Pt-Au合金が用いられる。AuはNO_xに不活性であるため、Auを含有すると、上述のようにNO_xに不活性な電極となる。
- [0005] また、センサセルは、該センサセルを構成する電極（センサ電極）において、NO_xを分解して酸素イオンを発生させ、この酸素イオンを、固体電解質体を通して被測定ガス室から排出する。このときにセンサセルに流れる電流を測定することにより、NO_x濃度を測定するよう構成されている。セン

サ電極は、 NO_x に対して活性なPt-Rh合金や、Ptが用いられる。

[0006] NO_x センサを製造する際には、未焼成の固体電解質体の表面に、ポンプ電極やセンサ電極となる導電ペーストを印刷し、他のセラミック材料と組み合わせて、焼成する工程を行う。この工程においてポンプ電極に熱が加わるため、ポンプ電極に含まれるAuが蒸散し、センサ電極の表面に付着する問題が知られている。また、 NO_x センサを使用する際には、ヒータを用いて固体電解質体を活性化温度まで昇温させているため、このヒータの熱によって、ポンプ電極に含まれるAuが蒸散し、センサ電極の表面に付着することもある。上述したように、Auは NO_x に対して不活性であるため、Auがセンサ電極の表面に付着すると、センサ電極の、 NO_x を分解する能力が低下するおそれがある。

[0007] この問題を解決するため、ポンプ電極の表面に、多孔質材料からなる多孔質層を形成することがある（図11参照）。このようにすると、ポンプ電極からAuが蒸散することを、多孔質層によって抑制できる。そのため、Auがセンサ電極の表面に付着することを抑制できる。また、センサ電極の表面に多孔質層を形成し、これによって、蒸散したAuがセンサ電極に付着することを防止することもある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2011-214848号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記 NO_x センサでは、多孔質層に用いることができる材料の種類が少ないという問題がある。すなわち、多孔質層によって電極を完全に覆うためには、多孔質層の一部を固体電解質体に接触させる必要がある（図11参照）。そのため、固体電解質と電極とにそれぞれ良好に密着する材料を用いて、多孔質層を形成する必要がある。

[0010] このように、上記NO_xセンサでは、多孔質層に用いることができる材料に制約がある。そのため、多孔質層を、必ずしもAuの蒸散抑制効果等に優れた材料によって形成できるとは限らない。そのため、センサ電極の、NO_xに対する活性低下を十分に抑制できないという問題がある。

[0011] また、電極を多孔質層によって覆う場合は、NO_xセンサの製造が困難になりやすい。すなわち、例えばセンサ電極を多孔質層によって覆う場合、多孔質層の気孔率が高いほど、蒸散したAuが通過しやすくなり、Auがセンサ電極に付着しやすくなる。また、多孔質層の気孔率が低いと、蒸散したAuが通過しにくくなり、Auがセンサ電極に付着することを抑制できるが、NO_xセンサの使用時に、被測定ガスが多孔質層を通過しにくくなるため、センサセルに流れる電流の量が低減したり、応答性が低下しやすくなったりする。そのため、多孔質層の気孔率を最適な範囲に調節する必要があり、NO_xセンサの製造が困難になりやすい。ポンプ電極を多孔質層によって覆う場合も、同様の問題が生じる。

[0012] また、電極を多孔質層によって覆う場合、上述したように、多孔質層を、電極と固体電解質体との双方に良好に密着させる必要がある。そのため、これらと良好に密着できるように、多孔質層の膜質を最適化する必要が生じる。したがって、NO_xセンサの製造が困難になりやすい。

[0013] 本開示は、かかる背景に鑑みてなされたもので、センサ電極の、NO_xに対する活性低下を十分に抑制でき、容易に製造できるNO_x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

[0014] 本開示の一態様は、被測定ガスが導入される被測定ガス室と、
基準ガスが導入される基準ガス室と、
上記被測定ガス室と上記基準ガス室との間に介在し、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体と、
該固体電解質体の主面に形成された複数の電極とを備え、
上記複数の電極には、上記固体電解質体の上記基準ガス室側の主面に形成

された基準電極と、上記固体電解質体の上記被測定ガス室側の主面に形成されたポンプ電極及びセンサ電極とがあり、上記ポンプ電極はPtとAuとの合金からなり、上記センサ電極はPtを含有し、

上記固体電解質体と上記ポンプ電極と上記基準電極とによって、上記被測定ガス室に導入された上記被測定ガス中の酸素濃度を調整するポンプセルが形成され、上記固体電解質体と上記センサ電極と上記基準電極とによって、上記被測定ガス中のNO_x濃度を測定するセンサセルが形成され、

上記被測定ガス室内には、上記固体電解質体の上記被測定ガス室側の主面に形成された複数の上記電極をいずれも被覆しない位置に、上記ポンプ電極から蒸散したAu原子を吸着するAu吸着層が形成されていることを特徴とするNO_xセンサにある。

発明の効果

[0015] 上記NO_xセンサにおいては、上記被測定ガス室内に上記Au吸着層を形成してある。そのため、NO_xセンサの製造時や使用時に加わる熱によって、ポンプ電極からAuが蒸散しても、このAuをAu吸着層によって吸着することができる。これにより、蒸散したAuがセンサ電極の表面に付着することを抑制でき、センサ電極の、NO_xに対する活性低下を抑制することが可能となる。

[0016] また、上記NO_xセンサにおいては、上記Au吸着層を、複数の電極をいずれも被覆しない位置に形成してある。そのため、Au吸着層を構成する材料の選択肢を増やすことができる。すなわち、Au吸着層は電極を被覆していないため、Au吸着層は、電極に対する密着性に優れた材料によって形成する必要は特にない。したがって、Au吸着層を形成する材料の選択肢を増やすことができ、Au吸着層を、Auの吸着性に特に優れた材料によって形成することが可能となる。そのため、ポンプ電極から蒸散したAuを効果的に吸着でき、センサ電極に付着するAuの量を低減することができる。これにより、センサ電極の、NO_xに対する活性低下を十分に抑制することが可能になる。

[0017] また、仮に、Au吸着層を、電極を被覆するように形成したとすると、Au吸着層を多孔質材料によって形成する必要があると共に、その気孔率を最適な範囲に調節する必要がある。すなわち、Au吸着層の気孔率が高すぎると、NO_xセンサの焼成時等に、Auが通過しやすくなって、Auがセンサ電極に付着しやすくなる。また、気孔率が低すぎると、NO_xセンサの使用時に被測定ガスがAu吸着層を通過しにくくなるため、応答性が低下する等の問題が生じる。そのため、Au吸着層の気孔率を最適な範囲に調節する必要がある。しかしながら、Au吸着層を、複数の電極をいずれも被覆しない位置に形成すれば、気孔率を最適化する必要はなくなる。また、上述したように、Au吸着層を、電極と固体電解質体との双方に良好に密着させる必要もなくなる。そのため、NO_xセンサを容易に製造することが可能になる。

[0018] 以上のごとく、本発明によれば、センサ電極の、NO_xに対する活性低下を十分に抑制でき、容易に製造できるNO_xセンサを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例1における、NO_xセンサの断面図。

[図2]図1のI-I断面図。

[図3]図3のI-I-I断面図。

[図4]図1のI-V矢視図。

[図5]実施例1における、NO_xセンサの分解斜視図。

[図6]実施例1における、ポンプセルとセンサセルを別の固体電解質体に形成したNO_xセンサの断面図。

[図7]実験例1における、センサセル表面のAu付着量測定結果。

[図8]実施例2における、NO_xセンサの断面図。

[図9]実施例3における、NO_xセンサの断面図であって、図10のI-X-I-X断面図。

[図10]図9のX-X断面図。

[図11]比較例1における、NO_xセンサの断面図。

発明を実施するための形態

[0020] 上記NO_xセンサは、自動車の排気ガスに含まれるNO_x濃度を測定するための、車載用NO_xセンサとすることができる。

実施例

[0021] (実施例1)

上記NO_xセンサに係る実施例について、図1～図6を用いて説明する。図1～図3に示すごとく、本例のNO_xセンサ1は、被測定ガス室10と、基準ガス室11と、固体電解質体2と、複数の電極3(3p, 3s, 3m, 3b)とを備える。被測定ガス室10には被測定ガスgが導入され、基準ガス室11には、大気等の基準ガスが導入される。固体電解質体2は、被測定ガス室10と基準ガス室11との間に介在している。固体電解質体2は、酸素イオン伝導性を有する。電極3は、固体電解質体2の主面21, 22に形成されている。

[0022] 複数の電極3には、基準電極3bと、ポンプ電極3pと、センサ電極3sとがある。基準電極3bは、固体電解質体2の基準ガス室11側の主面22に形成されている。ポンプ電極3p及びセンサ電極3sは、固体電解質体2の被測定ガス室10側の主面21に形成されている。ポンプ電極3pはPtとAuとの合金からなり、センサ電極3sはPtとRhとの合金またはPtからなる。

[0023] 固体電解質体2とポンプ電極3pと基準電極3bとによって、被測定ガス室10に導入された被測定ガスg中の酸素濃度を調整するポンプセル4pが形成されている。また、固体電解質体2とセンサ電極3sと基準電極3bとによって、被測定ガス中のNO_x濃度を測定するセンサセル4sが形成されている。

[0024] 被測定ガス室10内には、固体電解質体2の被測定ガス室10側の主面21に形成された複数の電極3をいずれも被覆しない位置に、ポンプ電極3pから蒸散したAu原子を吸着するAu吸着層5が形成されている。

[0025] 本例のNO_xセンサ1は、自動車の排気ガスに含まれるNO_xの濃度を測定するための、車載用NO_xセンサである。

[0026] 本例のAu吸着層5は、例えば、Pt、Pd、Ni、Rh、Ir、Ta、W、Moから選択される金属元素を主成分として含有するものとすることができる。これらの金属元素の中では、Auの吸着効率が高いPtを用いることが好ましい。

なお、上記「主成分」とは、最も質量比が高い成分を意味する。

[0027] また、本例のAu吸着層5は、CeO₂、TiO₂、CZY、Al₂O₃、ZrO₂から選択される多孔質セラミック材料によって構成することもできる。

[0028] また、図1、図4に示すごとく、本例のAu吸着層5は、ポンプ電極3pの厚さ方向（Z方向）において、該ポンプ電極3pに対向する位置に形成されている。

[0029] 図2に示すごとく、本例のNO_xセンサ1は、上記ポンプセル4pとセンサセル4sの他に、センサセル4sを備える。センサセル4sは、固体電解質体2と、モニタ電極3mと、基準電極3bとからなる。モニタ電極3mは、ポンプ電極3pと同様に、PtとAuとの合金からなる。モニタ電極3mは、固体電解質体2の、被測定ガス室10側の主面21に形成されている。

[0030] 被測定ガスg中のNO_x濃度を測定する際には、基準電極3bとポンプ電極3pとの間に、ポンプ電極3pの方が低電位となるように、直流電圧を加える。このようにすると、被測定ガスgに含まれるO₂が、ポンプ電極3pにおいて酸素イオンに還元され、この酸素イオンが、固体電解質体2を通して基準ガス室11側へ排出される。そのため、被測定ガスg中のO₂濃度が低減する。ポンプ電極3pは、NO_xに不活性なAuを含有するため、ポンプ電極3pではNO_xは分解されず、O₂のみイオン化される。

[0031] このように、被測定ガスg中のO₂濃度を低減させた後、モニタセル4mを用いて、被測定ガスgに僅かに残留するO₂の濃度を測定する。すなわち、モニタ電極3mにおいてO₂を酸素イオンに還元し、この酸素イオンを、固体電解質体2を通して基準ガス室11側へ排出する。このときに流れる電流値を

測定することにより、残留する O_2 の濃度を測定する。

[0032] また、センサセル4 sでは、ポンプセル4 pによって O_2 濃度を低減させた被測定ガスgに含まれる、 O_2 と NO_x との合計の濃度を測定する。すなわち、センサ電極3 sにおいて O_2 と NO_x をそれぞれ分解し、酸素イオンを発生させる。この酸素イオンが固体電解質体2を流れたときに生じる電流値を測定することにより、 O_2 と NO_x の合計濃度を測定する。そして、この合計濃度から、モニタセル4 mを用いて測定した O_2 濃度を減算することにより、 NO_x 濃度を算出する。

[0033] センサ電極3 sは、 O_2 と NO_x との双方に活性であるため、これらの合計の濃度しか測定できない。そのため、モニタセル4 mを用いて O_2 濃度のみを測定しておき、上記合計濃度から O_2 濃度を減算することにより、 NO_x 濃度を正確に測定できるようにしてある。

[0034] 次に、 NO_x センサ1の構造について、より詳細に説明する。図1、図5に示すごとく、本例の NO_x センサ1は、セラミック製の板状部13と、第1スペーサ14と、第2スペーサ15と、ヒータ6と、拡散抵抗層12とを備える。第1スペーサ14によって被測定ガス室10が形成されており、第2スペーサ15によって基準ガス室11が形成されている。これらのスペーサ14、15は、それぞれセラミックからなる。

[0035] 拡散抵抗層12はアルミナ等によって形成されている。この拡散抵抗層12によって、センサ外から被測定ガス室10に導入される被測定ガスgのガス量を制限している。

[0036] 図5に示すごとく、板状部13には、電極3に電気接続した接続端子16が形成されている。板状部13の、被測定ガス室10側の主面130（図1参照）には、Au吸着層5が形成されている。本例のAu吸着層5は、その組成が、基準電極3bと同一である。

[0037] 固体電解質体2は、ジルコニアや部分安定化ジルコニア等からなる。上述したように、固体電解質体2の表面には、複数の電極3（3p、3s、3m、3b）を形成してある。図2、図5に示すごとく、モニタ電極3mとセン

サ電極 3 s は、固体電解質体 2 の長手方向（X 方向）と上記厚さ方向（Z 方向）との双方に直交する幅方向（Y 方向）において、互いに隣り合っている。また、モニタ電極 3 m 及びセンサ電極 3 s は、ポンプ電極 3 p に対して、それぞれ X 方向に隣り合う位置に形成されている。

[0038] 図 5 に示すごとく、ヒータ 6 は、2 枚のアルミナシート 6 1, 6 3 と、該 2 枚のアルミナシート 6 1, 6 3 の間に介在する電熱部 6 2 とを備える。アルミナシート 6 3 の表面には、電熱部 6 2 に電気接続したヒータ用端子 1 7 が形成されている。電熱部 6 2 に電流を流して発熱させることにより、固体電解質体 2 を活性化温度まで昇温するよう構成されている。

[0039] 次に、本例の NO_x センサの製造方法について説明する。NO_x センサを製造するには、まず、未焼成の固体電解質体 2 を用意し、この固体電解質体 2 の表面 2 1, 2 2 に、それぞれポンプ電極 3 p、センサ電極 3 s、モニタ電極 3 m、基準電極 3 b となる導電性ペーストを印刷する。

[0040] また、未焼成の板状部 1 3、第 1 スペース 1 4、第 2 スペース 1 5 を用意する。未焼成の板状部 1 3 には、Au 吸着層 5 となるペーストを印刷しておく。このペーストは、例えば、主成分である Pt の粉末と、アルミナの粉末とを所定の比率で混合し、さらにアクリル樹脂等の有機バインダや、DBP や DOP 等の可塑剤、ターピネオール等の有機溶媒等を混合したものを用いることができる。

また、スペース 1 4, 1 5 や板状部 1 3 には、電極 3 と接続端子 1 6 とを電気接続するためのビア 1 8 を形成しておく。そして、未焼成の上記板状部 1 3、第 1 スペース 1 4、固体電解質体 2、第 2 スペース 1 5 を積層し、センサ積層体を形成する。

[0041] 次いで、未焼成の 2 枚のアルミナシート 6 1, 6 3 を用意し、この 2 枚のアルミナシート 6 1, 6 3 のうち一方のアルミナシート 6 3 に、電熱部 6 2 となる導体ペーストを印刷する。また、一方のアルミナシート 6 3 の表面に、ヒータ用端子 1 7、接続端子 1 6 となるペーストを印刷する。アルミナシート 6 1, 6 3 には、電気接続用のビア 1 8 を形成しておく。そして、2 枚

のアルミナシート 6 1, 6 3 を積層し、ヒータ積層体を形成する。

[0042] 次いで、上記センサ積層体とヒータ積層体とを積層し、全体を加熱しつつ Z 方向に圧縮する。これにより、各層を密着させ、未焼成の NO_x センサを形成する。その後、この未焼成の NO_x センサを、所定の温度にて焼成する。焼成温度は、例えば 1400～1500℃程度とすることができる。

[0043] 本例の作用効果について説明する。図 1 に示すごとく、本例では、被測定ガス室 10 内に Au 吸着層 5 を形成してある。そのため、NO_x センサ 1 の製造時にセラミックを焼成する熱や、NO_x センサ 1 の使用時にヒータ 6 から発生した熱によって、ポンプ電極 3 p から Au が蒸散しても、この Au を Au 吸着層 5 によって吸着することができる。これにより、Au がセンサ電極 3 s の表面に付着することを抑制でき、センサ電極 3 s の、NO_x に対する活性低下を抑制することが可能となる。

[0044] また、本例では、Au 吸着層 5 を、複数の電極 3 (3 p, 3 m, 3 s) をいずれも被覆しない位置に形成してある。そのため、Au 吸着層 5 を構成する材料の選択肢を増やすことができる。すなわち、Au 吸着層 5 は電極 3 を被覆していないため、Au 吸着層 5 は、電極 3 に対する密着性に優れた材料によって形成する必要は特にない。したがって、Au 吸着層 5 を形成する材料の選択肢を増やすことができ、Au 吸着層 5 を、Au の吸着性に特に優れた材料によって形成することが可能となる。そのため、ポンプ電極 3 p から蒸散した Au を効果的に吸着でき、センサ電極 3 s に付着する Au の量を低減することができる。これにより、センサ電極 3 s の、NO_x に対する活性低下を充分に抑制することが可能になる。

[0045] すなわち、仮に図 11 に示すごとく、ポンプ電極 9 3 p の表面に多孔質層 9 5 を形成し、この多孔質層 9 5 によって、ポンプ電極 9 3 p から Au が蒸散することを抑制しようとする、多孔質層 9 5 によってポンプ電極 9 3 p を完全に覆うためには、多孔質層 9 5 の一部を固体電解質体 9 2 に密着させる必要が生じる。そのため、多孔質層 9 5 には、ポンプ電極 9 3 p と固体電解質体 9 2 との双方に対して、良好に密着する材料を用いる必要が生じる。

そのため、材料の選択肢が少なく、必ずしもAuの蒸散抑制効果に優れた材料を使用できるとは限らない。これに対して、図1に示すごとく、本例のように、Auを吸着する層（Au吸着層5）を、電極3を被覆しないように形成すれば、必ずしも電極3との密着性に優れた材料を用いる必要はないため、Au吸着層5として使用できる材料の選択肢を広げることができる。そのため、Au吸着層5として、Auの吸着効果に特に優れた材料を使用することができる。したがって、センサ電極3sに付着するAuの量を低減でき、センサ電極3sの、NO_xに対する活性低下を十分に抑制することが可能になる。

[0046] また、図11に示すように、ポンプ電極93pの表面に多孔質層95を形成する場合、多孔質層95の気孔率が高すぎると、NO_xセンサ91の焼成時等にAuが蒸散しやすくなり、気孔率が低すぎると、NO_xセンサ91の使用時に被測定ガスgが多孔質層95を通過しにくくなって、O₂の排出効率が低下する等の問題が生じる。そのため、多孔質層95の気孔率を最適な値に調節する必要がある、NO_xセンサ91を製造しにくくなる。しかしながら、図1に示すごとく、本例のように、Auを吸着する層（Au吸着層5）を、電極3を被覆しない位置に形成すれば、Au吸着層5の気孔率等を最適化する必要は特にないため、NO_xセンサの製造を容易に行うことが可能になる。

[0047] また、図1に示すごとく、本例のAu吸着層5は、ポンプ電極3pに対してZ方向に対向する位置に形成されている。そのため、Au吸着層5を、ポンプ電極3pの近傍に設けることができる。したがって、ポンプ電極3pから蒸散したAuをすぐに吸着でき、Auがセンサ電極3sまで移動することを抑制できる。そのため、センサ電極3sに付着するAuの量を低減することができる。

[0048] また、本例では図4に示すごとく、Z方向から見たときに、ポンプ電極3pの全ての部位が、Au吸着層5と重なるように構成してある。そのため、Au吸着層5の面積を広くすることができ、ポンプ電極3pから蒸散したA

uを、Au吸着層5によって、より確実に吸着することが可能となる。

[0049] また、Au吸着層5は、例えば、Pt、Pd、Ni、Rh、Irを主成分として含有する材料によって形成することができる。これらの金属は、Auと同様に面心立方構造であるため、Auを吸着しやすい。

[0050] また、Au吸着層5は、Ta、W、Moを主成分として含有する材料によって形成することもできる。これらの金属は、吸着エネルギーが比較的大きい。そのため、これらの金属を用いることにより、Auを効果的に吸着することができる。

[0051] また、上記Au吸着層5は、Ptを主成分として含有することが好ましい。Ptは、Auと同様に貴金属元素であるため、Auとの親和性が高い。そのため、Ptを主成分として含有する材料によってAu吸着層5を形成すれば、Auを特に効果的に吸着することが可能となる。また、Ptは、センサ電極3sにも含まれているため、Au吸着層5からPtが蒸散し、これがセンサ電極3sに付着したとしても、センサ電極3sの特性は大きく変動しない。

[0052] 上記Au吸着層5は、Ptを主成分とし、さらにアルミナを含有することが最も好ましい。Au吸着層5は、アルミナを含有していると、板状部13に密着しやすくなる。そのため、熱応力等が加わってAu吸着層5が剥がれる等の問題が生じにくくなる。

[0053] また、Au吸着層5の気孔率は、5～95%であることが好ましい。この場合には、Au吸着層5の表面積を増やすことができる。そのため、Auの吸着効率を高めることができる。Au吸着層5の気孔率が5%未満になると、Auを吸着する効率が低くなる。また、気孔率が95%を超えると、耐久性が低下しやすくなる。

[0054] また、上記Au吸着層5は、基準電極3bと同一の組成にすることが好ましい。この場合には、同一の導電ペーストを用いて、Au吸着層5と基準電極3bを形成できる。そのため、NOxセンサ1の製造工場において、用意する導電ペーストの種類を減らすことができる。したがって、NOxセンサ

1の製造コストを低減しやすくなる。

[0055] また、上記Au吸着層5は、 CeO_2 、 TiO_2 、 CZY 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 から選択される多孔質セラミック材料によって構成することもできる。これらの材料は多孔質であるため、表面積が大きい。そのため、Auの吸着性に優れる。

[0056] 以上のごとく、本例によれば、センサ電極の、 NO_x に対する活性低下を十分に抑制でき、容易に製造できる NO_x センサを提供することができる。

[0057] なお、本例においては、図1、図2に示すごとく、1枚の固体電解質体2に3種類のセル4（ポンプセル4p、センサセル4s、モニタセル4m）を形成したが、本発明はこれに限るものではない。すなわち、図6に示すごとく、2枚の固体電解質体2a、2bを用い、一方の第1固体電解質体2aにポンプセル4pを形成すると共に、他方の第2固体電解質体2bにセンサセル4sとモニタセル4mを形成してもよい。具体的には、固体電解質体2a、2bは被測定ガス室10に向く主面を有するとともに、その反対側の主面はそれぞれ異なる空間（基準ガス室11a、11b）に向くようにしてもよい。このとき、第1固体電解質体2aの被測定ガス室10側の面にはポンプ電極3pを形成し、第2固体電解質体2bの被測定ガス室10側の面にセンサ電極3sを形成してもよい。そして、ポンプ電極3pに対してZ方向に対向する位置に、Au吸着層5を形成してもよい。この場合、Au吸着層5は、他方の固体電解質体2bの表面に形成されることとなる。

[0058] （実験例）

本例の効果を確認するための実験を行った。まず、Au吸着層5を備えた NO_x センサ1の未焼成のサンプルと、Au吸着層5を備えない NO_x センサの未焼成のサンプルとを用意した。これら2つのサンプルは、図1と同様の構造を有する。

[0059] そして、上記2つのサンプルを焼成した後、得られた NO_x センサを分解し、センサ電極3sの表面に含まれるAu付着量を、XPS（X線光電子分光法）を用いて調査した。その結果を図7に示す。

[0060] 同図から、Au吸着層5を形成したNO_xセンサ1は、センサ電極3sに僅かなAuしか付着していないことが分かる。また、Au吸着層5を形成していないNO_xセンサは、センサ電極3sに20%ものAuが付着していることが分かる。

[0061] この結果から、Au吸着層5を形成したNO_xセンサ1は、Au吸着層5を形成していないNO_xセンサよりも、センサ電極3sに付着したAuの量が少ないため、センサ電極3sの、NO_xに対する活性低下を抑制できることが分かる。

[0062] (実施例2)

以下の実施例2及び実施例3においては、図面に用いた符号のうち、実施例1において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、実施例1と同様の構成要素等を表す。

[0063] 本例は、Au吸着層5の位置を変更した例である。図8に示すごとく、本例では、Au吸着層5を、固体電解質体2の、被測定ガス室10側の主面21に形成してある。Au吸着層5は、センサ電極3s及びモニタ電極3mと、ポンプ電極3pとの間に形成されている。Au吸着層5をこの位置に形成することにより、電極3(3p, 3m, 3s)がAu吸着層5によって被覆されないようにしてある。

その他、実施例1と同様の構成及び作用効果を有する。

[0064] (実施例3)

本例は、Au吸着層5の位置を変更した例である。図9及び図10に示すように、本例では、Au吸着層5を、第1スペーサ14の側面141, 142に形成してある。つまり、被測定ガス室10を形成する面のうち、厚さ方向に立設された側壁にAu吸着層5を形成してもよい。Au吸着層5をこの位置に形成することにより、電極3(3p, 3m, 3s)がAu吸着層5によって被覆されないようにしてある。

その他、実施例1と同様の構成及び作用効果を有する。

符号の説明

- [0065] 1 NO_x センサ
- 1 0 被測定ガス室
- 1 1 基準ガス室
- 2 固体電解質体
- 3 電極
- 3 p ポンプ電極
- 3 s センサ電極
- 3 b 基準電極
- 4 p ポンプセル
- 4 s センサセル
- 5 Au 吸着層

請求の範囲

[請求項1]

被測定ガスが導入される被測定ガス室（１０）と、
基準ガスが導入される基準ガス室（１１）と、
上記被測定ガス室（１０）と上記基準ガス室（１１）との間に介在し、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体（２）と、
該固体電解質体（２）の主面（２１，２２）に形成された複数の電極（３）とを備え、
上記複数の電極（３）には、上記固体電解質体（２）の上記基準ガス室（１１）側の主面（２２）に形成された基準電極（３ｂ）と、上記固体電解質体（２）の上記被測定ガス室（１０）側の主面（２１）に形成されたポンプ電極（３ｐ）及びセンサ電極（３ｓ）とがあり、
上記ポンプ電極（３ｐ）はPtとAuとの合金からなり、上記センサ電極（３ｓ）はPtを含有し、
上記固体電解質体（２）と上記ポンプ電極（３ｐ）と上記基準電極（３ｂ）とによって、上記被測定ガス室（１０）に導入された上記被測定ガス中の酸素濃度を調整するポンプセル（４ｐ）が形成され、
上記固体電解質体（２）と上記センサ電極（３ｓ）と上記基準電極（３ｂ）とによって、上記被測定ガス中のNO_x濃度を測定するセンサセル（４ｓ）が形成され、
上記被測定ガス室（１０）内には、上記固体電解質体（２）の上記被測定ガス室（１０）側の主面（２１）に形成された複数の上記電極（３）をいずれも被覆しない位置に、上記ポンプ電極（３ｐ）から蒸散したAu原子を吸着するAu吸着層（５）が形成されていることを特徴とするNO_xセンサ（１）。

[請求項2]

上記Au吸着層（５）は、上記ポンプ電極（３ｐ）の厚さ方向において該ポンプ電極（３ｐ）に対向する位置に形成されていることを特徴とする請求項１に記載のNO_xセンサ（１）。

[請求項3]

上記厚さ方向から見たときに、上記ポンプ電極（３ｐ）の全ての部

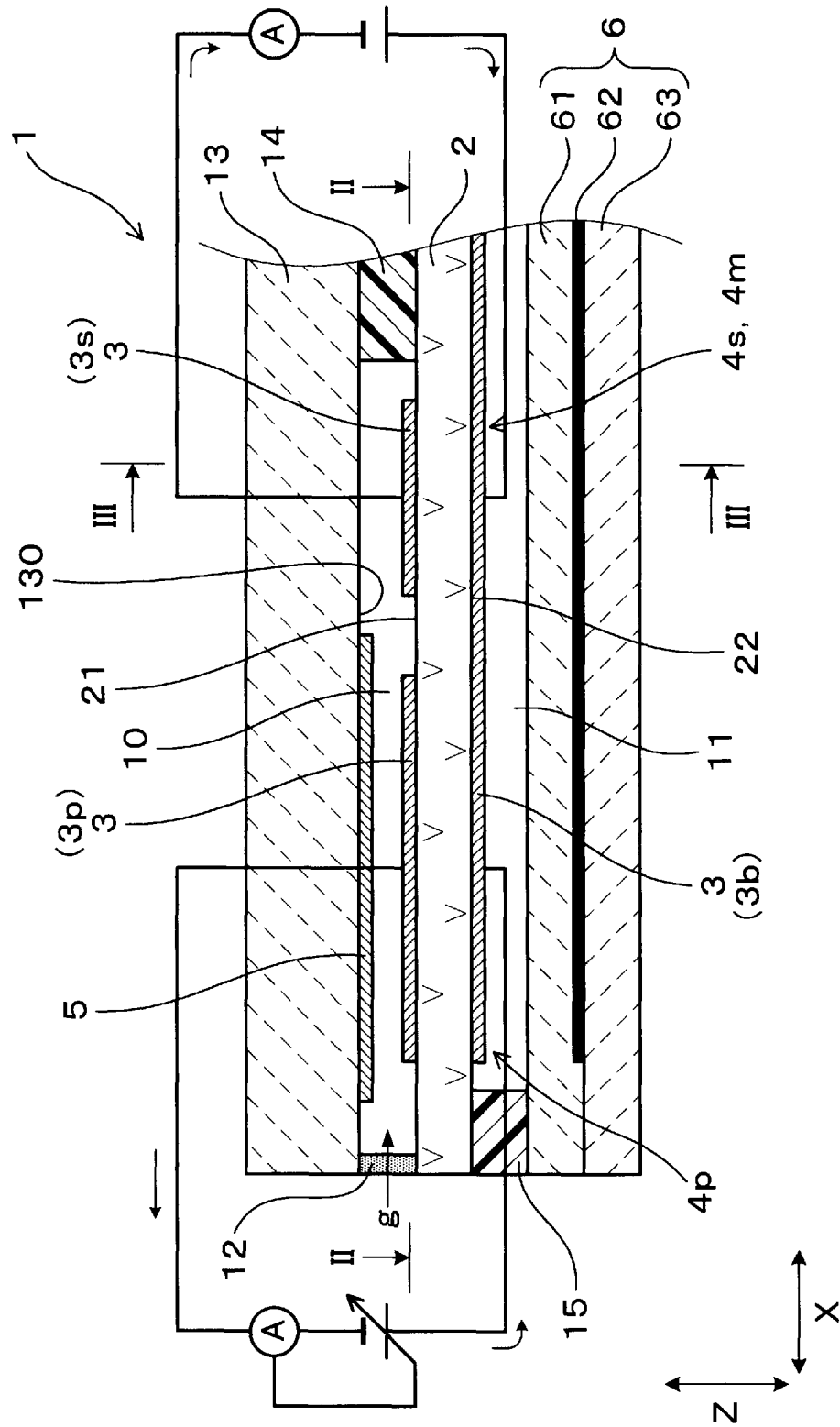
位が、上記Au吸着層（5）と重なっていることを特徴とする請求項2に記載のNO_xセンサ（1）。

[請求項4] 上記Au吸着層（5）は、Pt、Pd、Ni、Rh、Ir、Ta、W、Moから選択される金属元素を主成分として含有することを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のNO_xセンサ（1）。

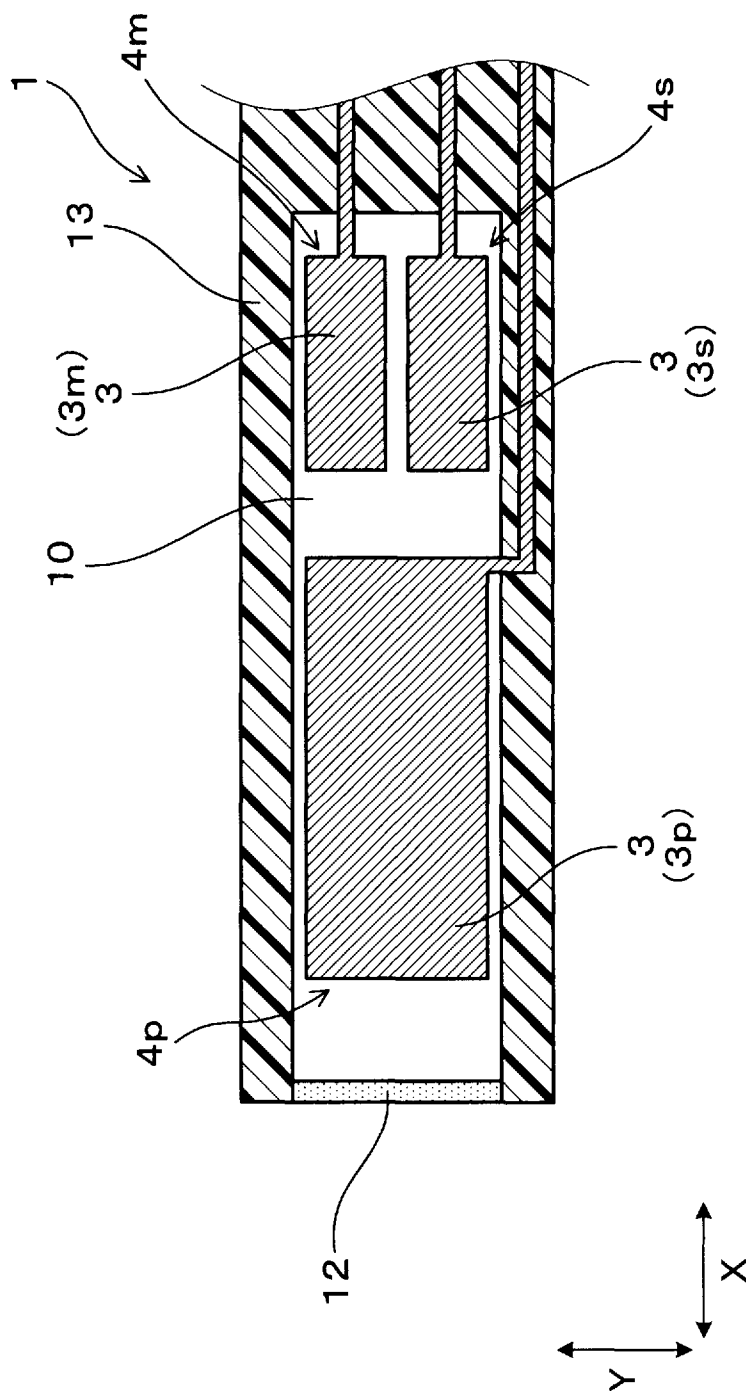
[請求項5] 上記Au吸着層（5）は、Ptを主成分として含有することを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のNO_xセンサ（1）。

[請求項6] 上記Au吸着層（5）は、CeO₂、TiO₂、CZY、Al₂O₃、ZrO₂から選択される多孔質セラミック材料によって構成されていることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のNO_xセンサ（1）。

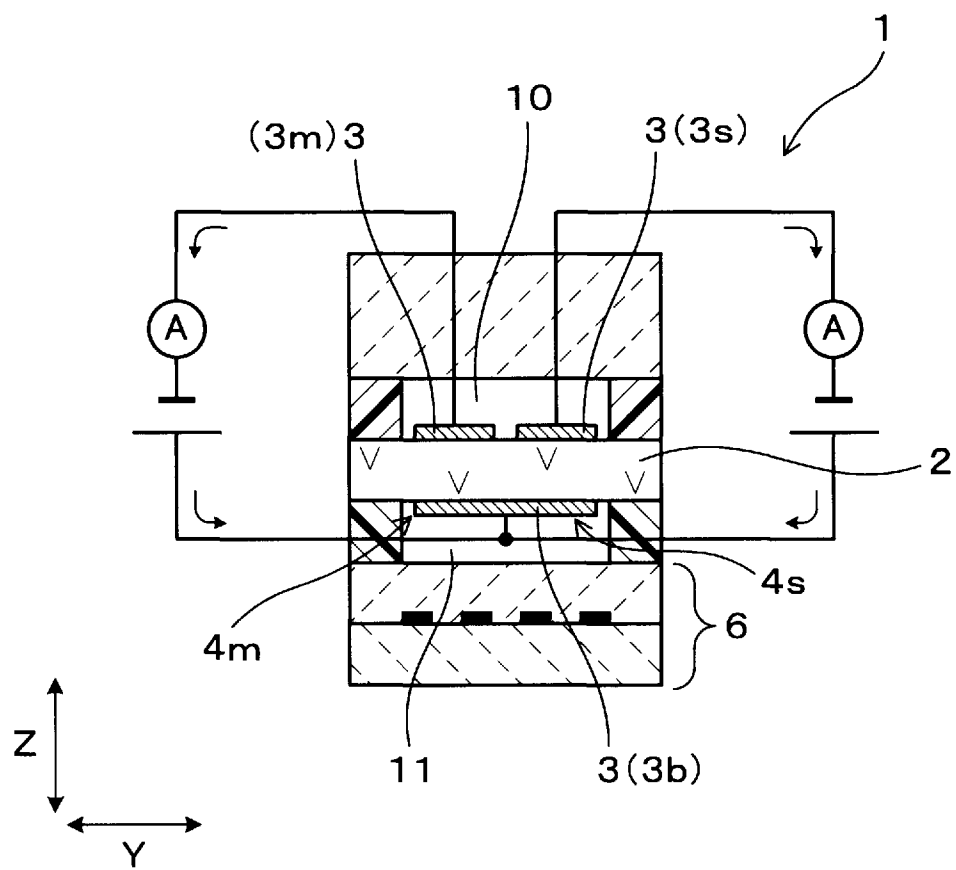
[図1]



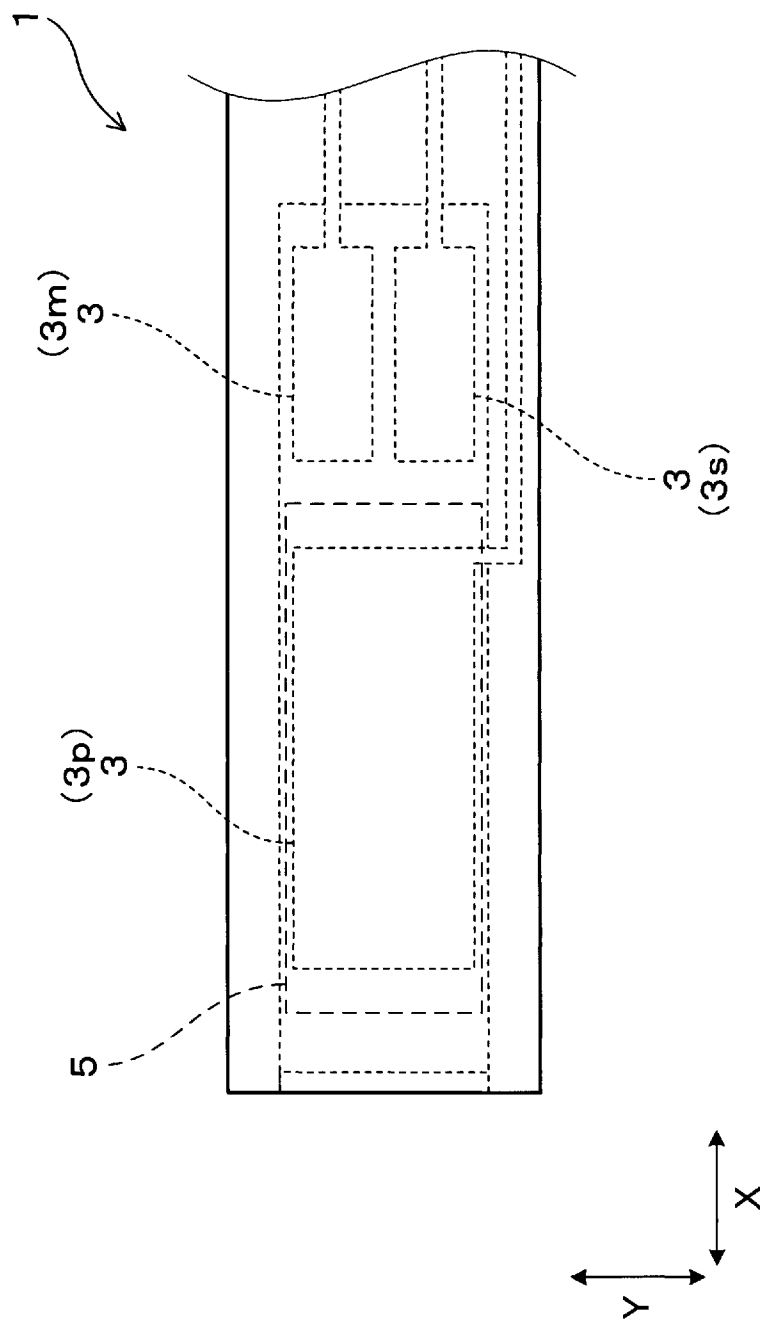
[図2]



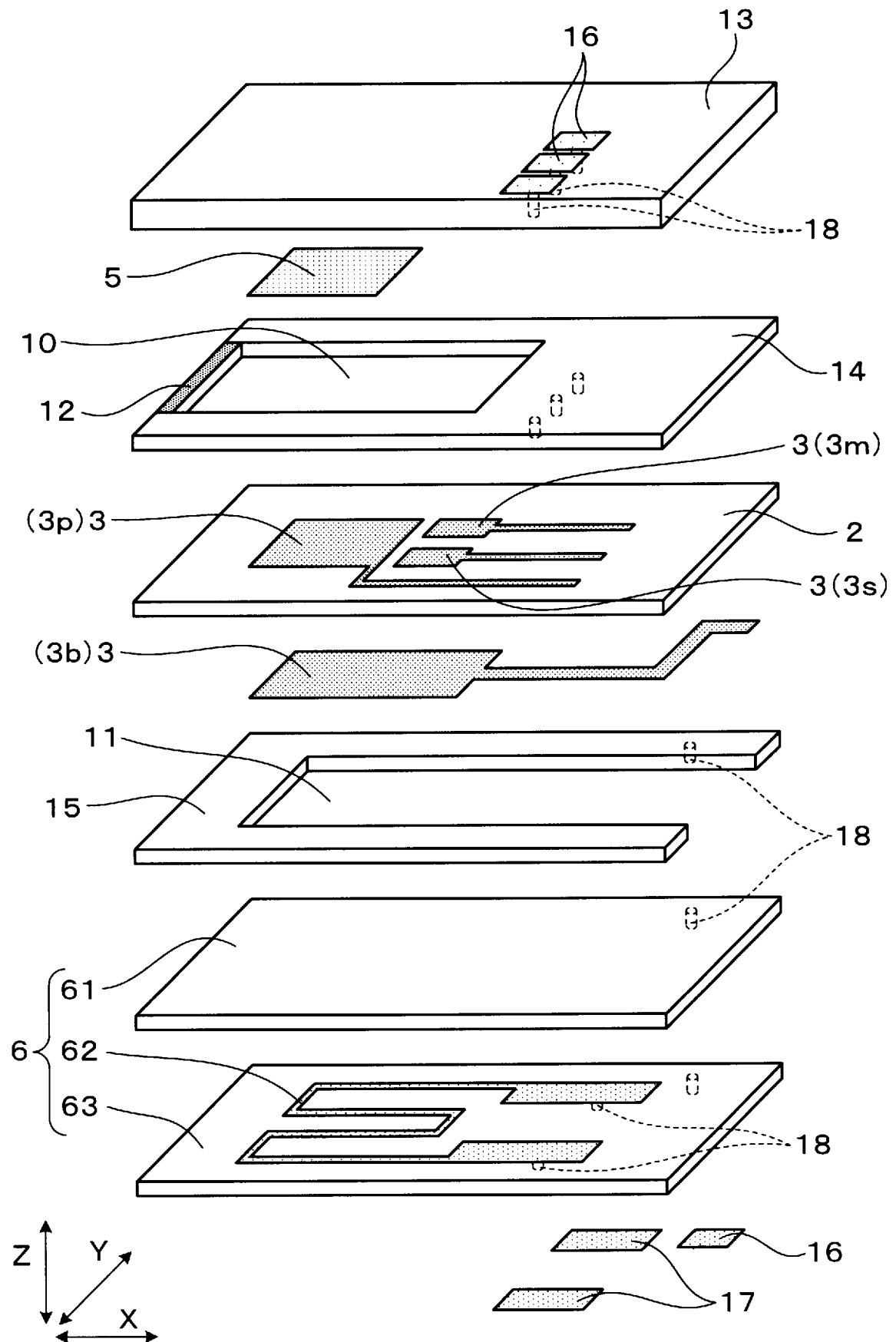
[図3]



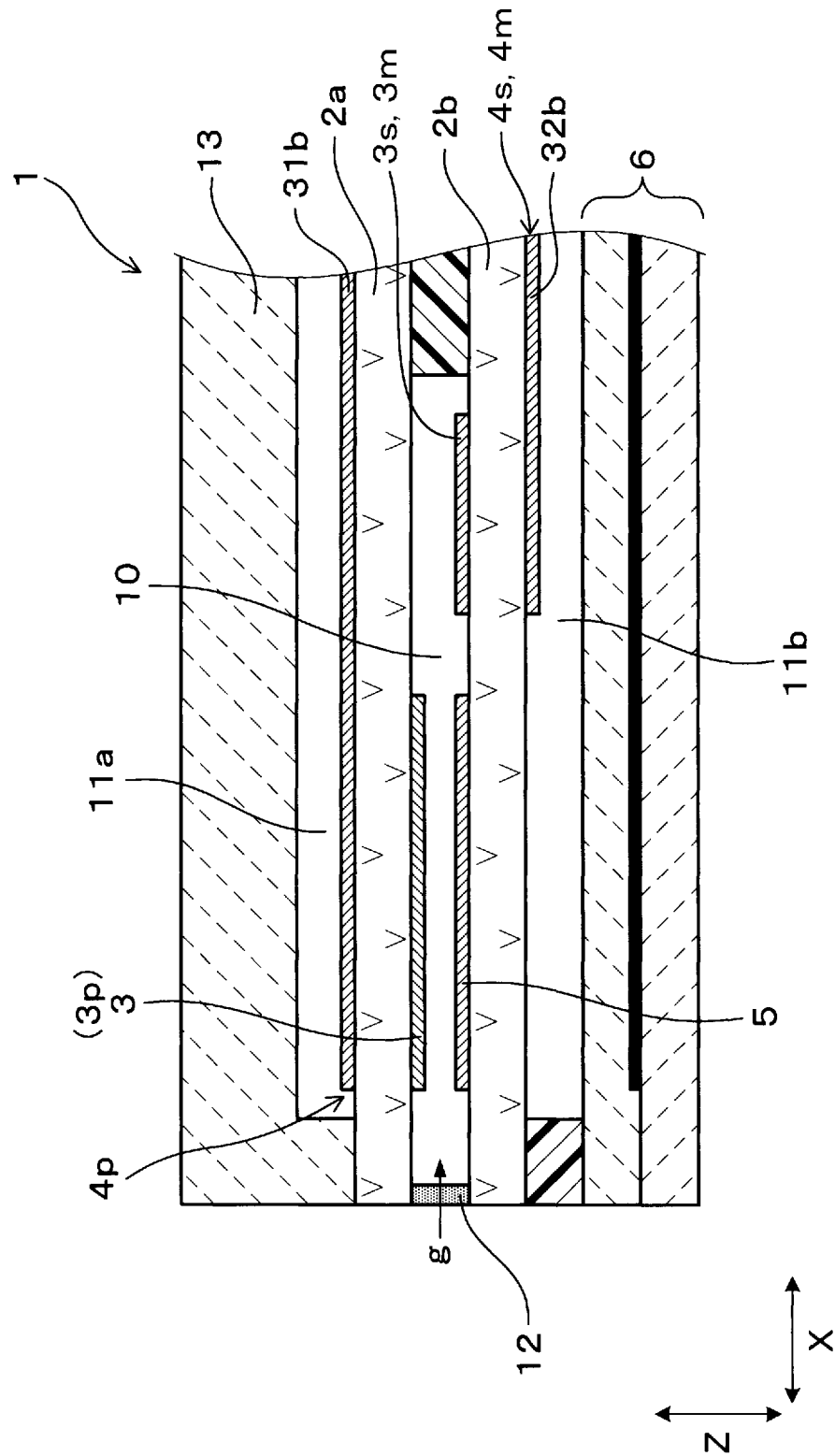
[図4]



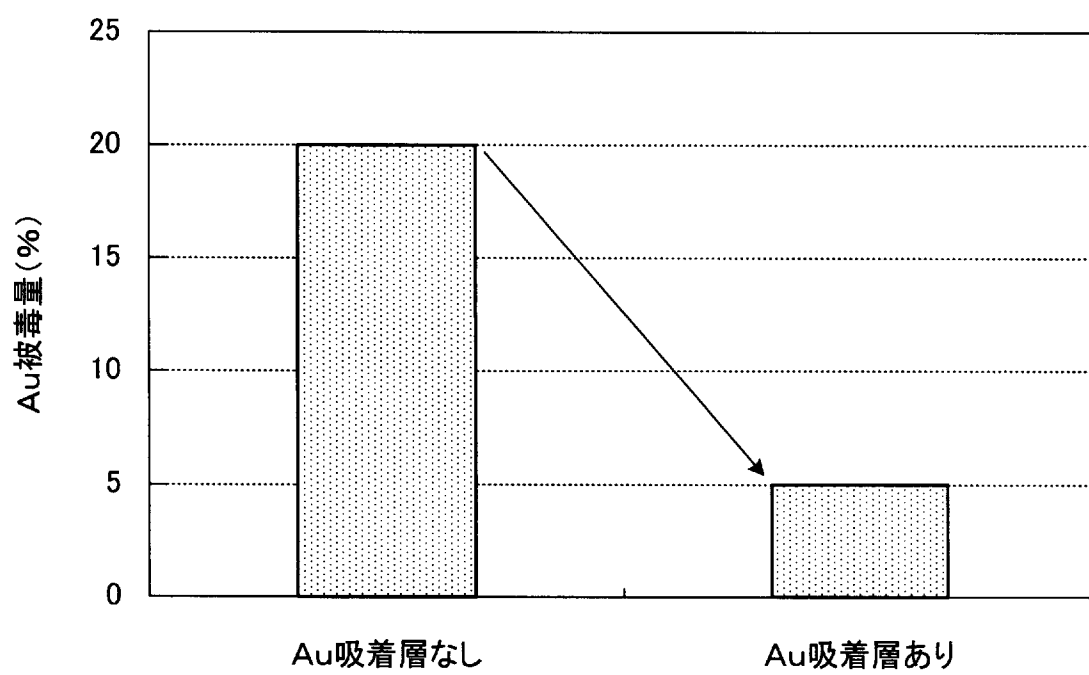
[図5]



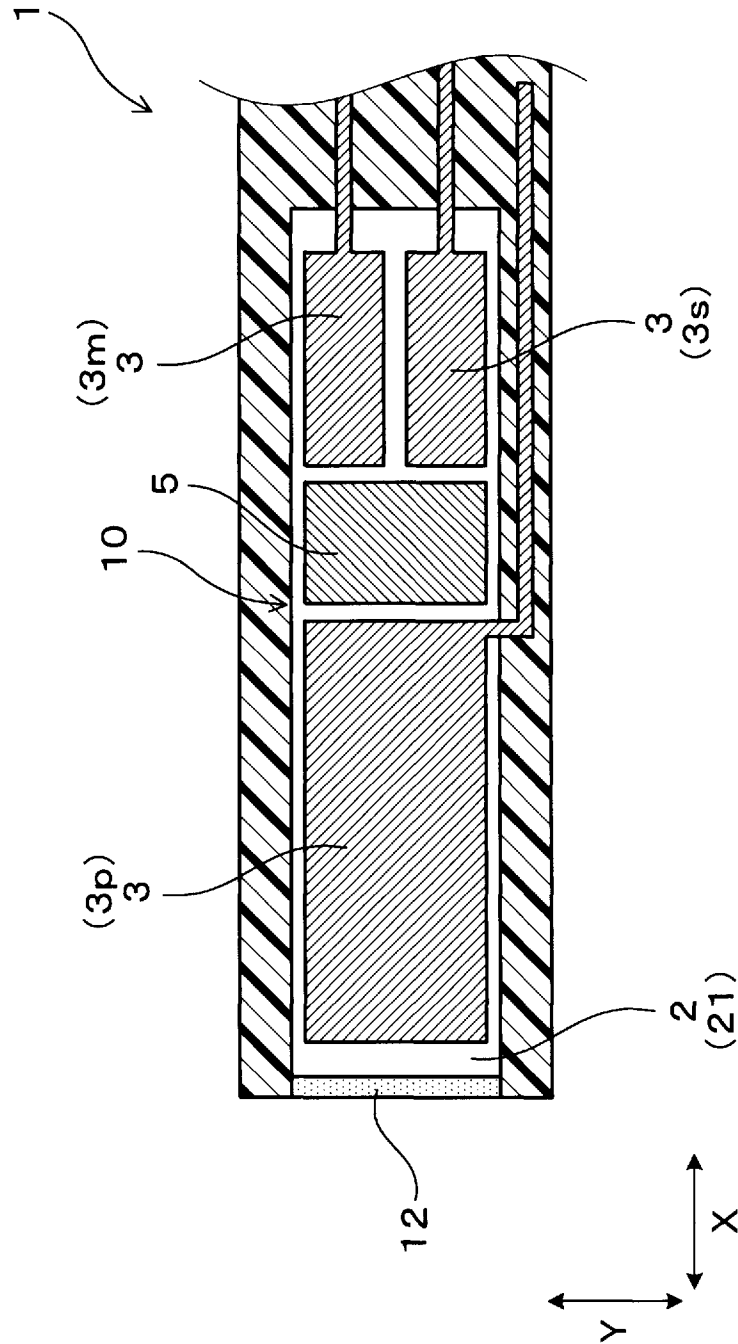
[図6]



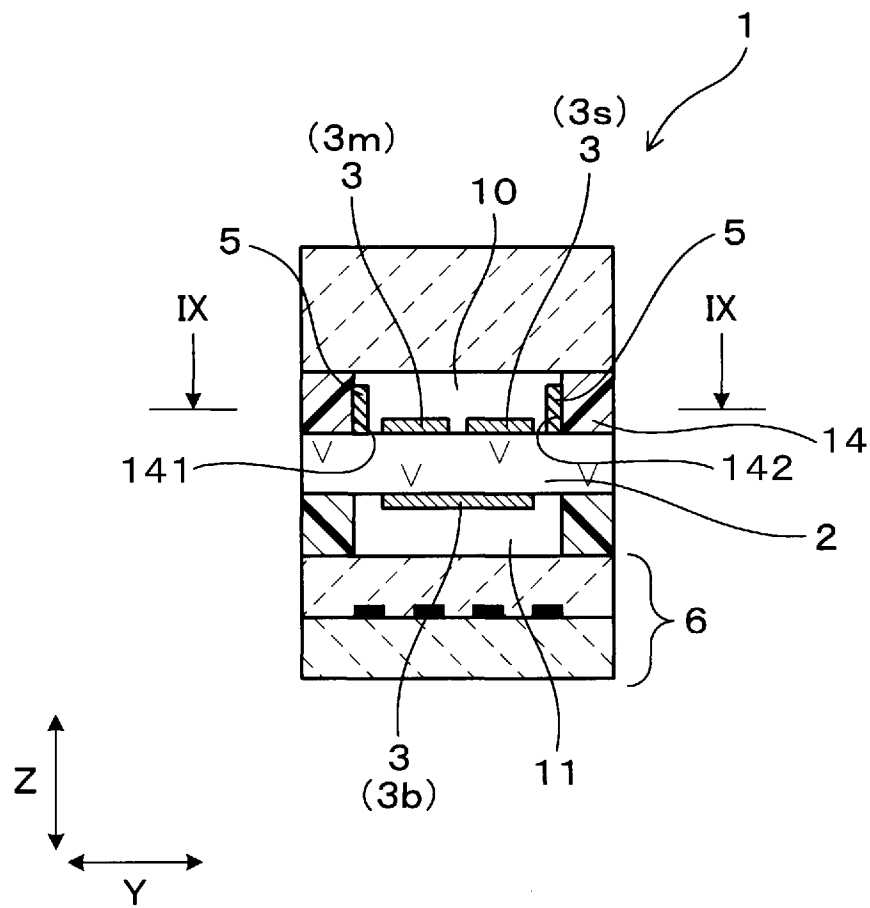
[図7]



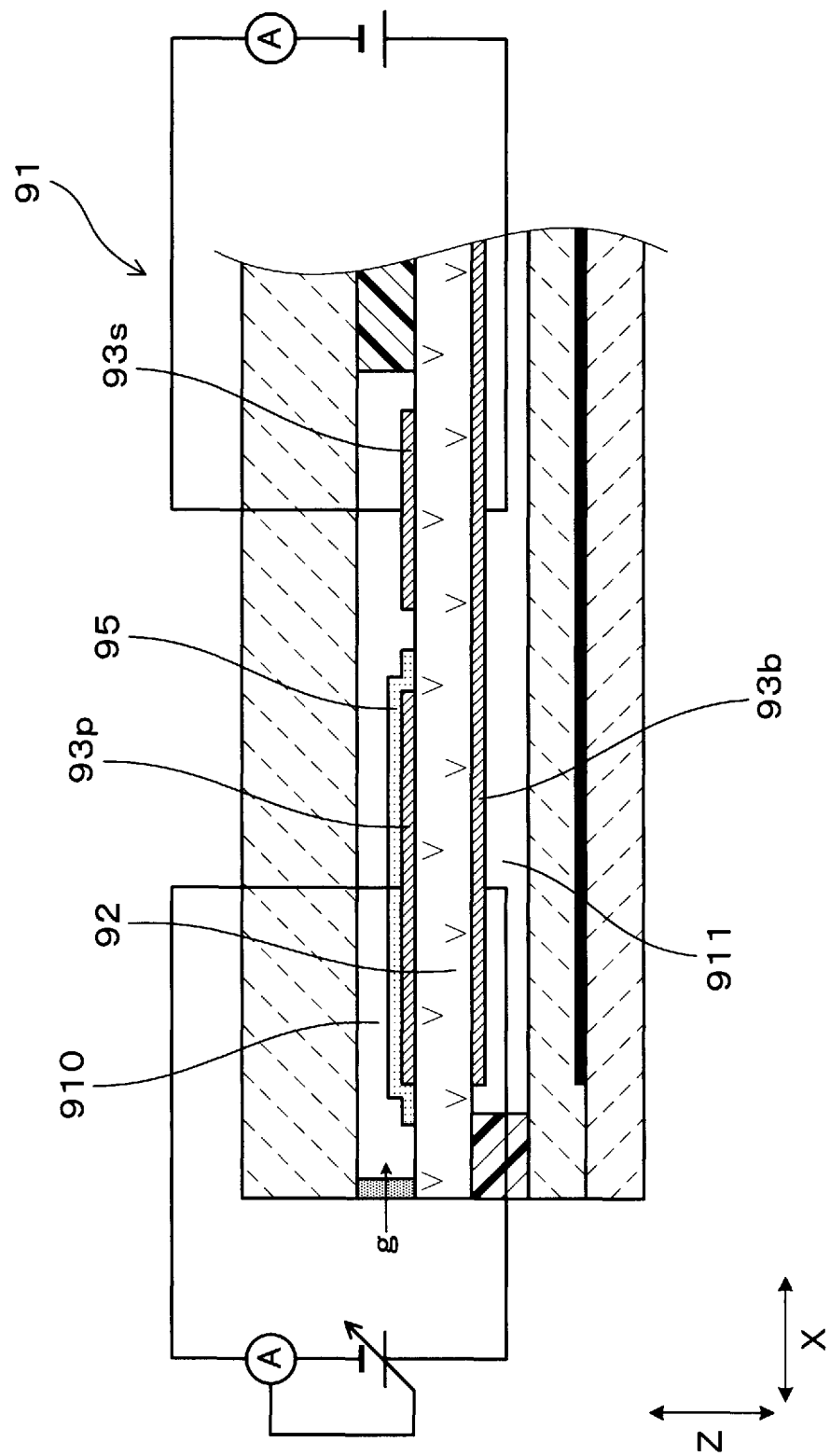
[図8]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/416(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/416, G01N27/419

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-156471 A (NGK Insulators, Ltd.), 16 June 2005 (16.06.2005), claims; paragraph [0005]; fig. 1 & US 2005/0126910 A1 & DE 102004057203 A	1-6
A	JP 2009-288014 A (Toyota Motor Corp.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims; paragraphs [0007] to [0010]; fig. 2 (Family: none)	1-6
A	JP 2005-91228 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 07 April 2005 (07.04.2005), claims; paragraphs [0010] to [0011]; fig. 16 & US 2005/0061670 A1 & DE 102004045232 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 August 2015 (14.08.15)

Date of mailing of the international search report
25 August 2015 (25.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067885

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-2621 A (Denso Corp.), 06 January 1999 (06.01.1999), claims; paragraphs [0008] to [0010]; fig. 2 & US 6110348 A & DE 19826309 A1	1-6
A	JP 2011-149732 A (Toyota Motor Corp.), 04 August 2011 (04.08.2011), claims; paragraphs [0003] to [0004]; fig. 5 (Family: none)	1-6
A	JP 2001-318075 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 16 November 2001 (16.11.2001), claims; paragraphs [0010] to [0011], [0019]; fig. 1 & US 2001/0023823 A1 & DE 10109676 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/416(2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N27/416, G01N27/419

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-156471 A（日本碍子株式会社）2005.06.16, 特許請求の範囲、[0005]、第1図 & US 2005/0126910 A1 & DE 102004057203 A	1-6
A	JP 2009-288014 A（トヨタ自動車株式会社）2009.12.10, 特許請求の範囲、[0007] - [0010]、第2図（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2005-91228 A（株式会社豊田中央研究所）2005.04.07, 特許請求の範囲、[0010] - [0011]、第16図 & US 2005/0061670 A1 & DE 102004045232 A	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

黒田 浩一

2 J

9 2 1 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-2621 A (株式会社デンソー) 1999. 01. 06, 特許請求の範囲、[0 0 8] - [0 0 1 0]、第 2 図 & US 6110348 A & DE 19826309 A1	1-6
A	JP 2011-149732 A (トヨタ自動車株式会社) 2011. 08. 04, 特許請求の範囲、[0 0 0 3] - [0 0 0 4]、第 5 図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2001-318075 A (株式会社豊田中央研究所) 2001. 11. 16, 特許請求の範囲、[0 0 1 0] - [0 0 1 1]、[0 0 1 9]、第 1 図 & US 2001/0023823 A1 & DE 10109676 A1	1-6