

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) **公開特許公報(A)**

(11)特許出願公開番号

**特開2011-237356**

(P2011-237356A)

(43) 公開日 平成23年11月24日(2011.11.24)

(51) Int.Cl.

**GO 1 N 27/409 (2006.01)**

F 1

GO 1 N 27/58

B

テーマコード (参考)

26004

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2010-110780 (P2010-110780)

(22) 出願日 平成22年5月13日 (2010. 5. 13)

(71) 出願人 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 100067596

弁理士 伊藤 求馬

(72) 發明者 蘇 振洲

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 小林 清美

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

Fターム(参考) 2G004 BB01 BC02 BC07 BF05 BF07  
BF08 BF27 BG05 BH06 BJ02

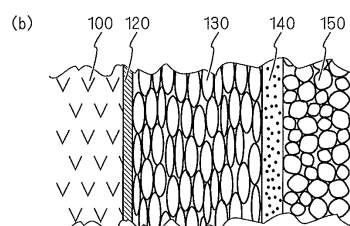
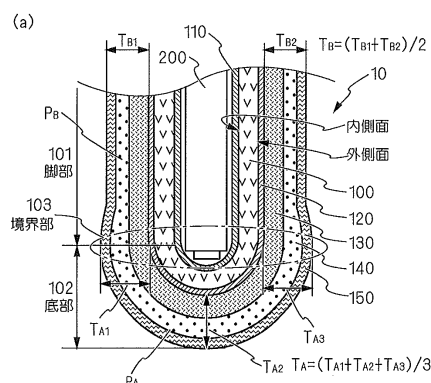
(54)【発明の名称】 ガスセンサ素子、及び、これを内蔵したガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 スレを防止し、応答性に優れたガスセンサ素子及びそれを内蔵するガスセンサを提供する。

【解決手段】少なくとも、有底筒状の酸素イオン伝導性の固体電解質体１００と、基準電極１１０と、測定電極１２０と、貴金属触媒を担持する電極保護層１３０、１４０、１５０と、ヒータ２０とを有するガスセンサ素子１０であって、電極保護層１３０、１４０、１５０に含まれる貴金属触媒の量をヒータ２０により加熱される昇温速度の速い位置（底部）ほど少なくし、ヒータ２０により加熱される昇温速度の遅い位置（基部）ほど多くする。

【選択図】図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも、有底筒状の酸素イオン伝導性の固体電解質体と、該固体電解質体の内側面に配される基準電極と、上記固体電解質体の外側面に配される測定電極と、上記固体電解質体の外側面を上記測定電極ごと覆いつつ被測定ガスを透過させるとともに貴金属触媒を担持する電極保護層と、上記固体電解質体の内側に挿通され通電により発熱するヒータとを有するガスセンサ素子であって、

先端側には、このガスセンサ素子の軸方向に平行な断面である軸断面における輪郭線が直線である脚部と、上記輪郭線が曲線である底部とが形成されており、

上記測定電極が上記脚部の表面と上記底部の表面とを覆う全面電極、又は、上記測定電極が上記脚部の表面のみを覆い、上記底部の表面を覆わない部分電極のいずれかからなり、上記ヒータにより加熱されたときの昇温速度の速い部位ほど上記電極保護層に含まれる上記貴金属触媒の量を多くし、上記ヒータにより加熱されたときの昇温速度の遅い部位ほど上記電極保護層に含まれる上記貴金属触媒の量を少なくしたことを特徴とするガスセンサ素子。

10

## 【請求項 2】

上記底部と上記脚部との境界部、及び / 又は、上記底部に設けた上記保護層の膜厚、即ち底部膜厚を、上記脚部に設けた上記保護層の膜厚、即ち、脚部膜厚よりも大きく形成した請求項 1 に記載のガスセンサ素子。

20

## 【請求項 3】

上記底部と上記脚部との境界部、及び / 又は、上記電極保護層の上記底部に設けた上記保護層の上記貴金属触媒の担持率、即ち、底部担持率を、上記脚部に設けた上記保護層の上記貴金属触媒の担持率、即ち、脚部担持率よりも大きく設定した請求項 1、又は、2 に記載のガスセンサ素子。

30

## 【請求項 4】

上記電極保護層は、上記底部における膜厚を底部膜厚  $T_A$  とし、上記脚部における膜厚を脚部膜厚  $T_B$  とし、上記底部膜厚  $T_A$  に対する上記脚部膜厚  $T_B$  の比を膜厚比  $T_A / T_B$  と定義したとき、上記測定電極が全面電極であるときには、上記膜厚比  $T_A / T_B$  が 1 . 5 以上 2 . 5 以下であり、上記測定電極が上記部分電極であるときには、上記膜厚比  $T_A / T_B$  が 1 . 5 以上、2 . 0 以下である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ素子。

30

## 【請求項 5】

上記電極保護層は、上記底部における触媒担持率を底部担持率  $P_A$  とし、上記脚部における触媒担持率を脚部担持率  $P_B$  とし、上記底部担持率  $P_A$  に対する上記脚部担持率  $P_B$  の比を担持率比  $P_A / P_B$  と定義したとき、上記測定電極が全面電極であるときには、上記担持率比  $P_A / P_B$  が 1 . 6 以上、2 . 3 以下であり、上記測定電極が上記部分電極であるときには、上記担持率比  $P_A / P_B$  が 1 . 7 以上、2 . 0 以下である請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ素子。

40

## 【請求項 6】

上記電極保護層は、少なくとも二層で形成し、上記電極保護層のうち上記測定電極と直接接触する最下層部は、アルミナ、アルミナマグネシアスピネル、チタニアの少なくともいずれか一種を主成分とする金属酸化物によって形成し、

上記電極保護層の最下層部の外表面を覆うとともに、

アルミナ、アルミナマグネシアスピネル、ジルコニアの少なくともいずれか一種を主成分とする金属酸化物と、

P t、P d、R h、R u の少なくともいずれか一種を主成分とする貴金属触媒とによって触媒層を形成した請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ素子。

## 【請求項 7】

被測定ガス中の特定ガス成分の濃度を検出するガスセンサであって、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ素子と、

50

このガスセンサ素子を内側に挿通保持するハウジングと、このハウジングの基端側に配設され上記ガスセンサ素子の基端側を覆う大気側カバーと、上記ハウジングの先端側に配設され上記ガスセンサ素子の先端側を覆う素子カバーとを有するガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、被測定ガス中の特定ガス成分の濃度を検出するガスセンサ素子、及び、これを内蔵したガスセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、酸素イオン伝導性を有する固体電解質体と、該固体電解質体の一方の表面に設けられ、被測定ガスと接する検出電極と、前記固体電解質体の他方の表面に設けられ、基準ガスと接する基準電極と、該検出電極を被覆するように設けられ、触媒金属粒子を担持した多孔質体の電極保護層と、該電極保護層を被覆するように設けられ、前記触媒金属粒子が被毒するのを防止する多孔質体の被毒防止層と、を有するセンサ素子を備えたガスセンサが知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

このようなガスセンサを、例えば、自動車エンジン等の燃焼排気中の酸素濃度や $\text{NO}_x$ 等の検出に用いた場合、始動時には、被測定ガス中に水素を多く含み、水素は、被測定ガス中の他の気体に比べ、電極保護層中を拡散する速度が遙かに高く、他の気体が測定電極に到達する前に測定電極と反応するため、ガスセンサの誤動作を招き、本来検出すべき点からずれた点が点として認識される、いわゆる点ズレを起こす虞がある。

【0004】

かかる問題に対して、特許文献1にあるような従来のガスセンサでは、電極保護層に触媒金属粒子を担持させることにより、排気ガス中の水素を保護層内の触媒金属粒子と直接的に反応させ測定電極への水素の到達を抑制している。

【0005】

また、このようなガスセンサであって、固体電解質体として軸方向に直線的に伸びる略筒状の脚部と先端側が閉塞する底部とを設けた有底筒状のいわゆるコップ型と呼ばれるガスセンサ素子においては、通電により発熱する長軸状のヒータを筒状の固体電解質体の内側に挿入して、固体電解質体を加熱し、固体電解質体の酸素イオン導電性や、触媒層反応性を活性化させている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところが、エンジンの始動時には、被測定ガス中の成分として水素を多く含む上に、ガスセンサ素子の先端側の底部は、脚部に比べヒータによる昇温速度が速く、ガスセンサ素子に温度分布が存在する。

このため、始動時には、底部に設けた触媒のみが活性化するため、測定電極に到達する水素を十分抑制することができず、点ズレの解消が不十分となる虞がある。

【0007】

また、保護層中に担持される触媒量が多くなると、触媒に吸着される気体が増加し、被測定ガスの拡散速度が低下するので、ガスセンサの応答性の低下を招く虞もある。

【0008】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、点ズレが少なく、かつ、応答性に優れたガスセンサ素子及びそれを内蔵するガスセンサを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

第1の発明では、少なくとも、有底筒状の酸素イオン伝導性の固体電解質体と、該固体電解質体の内側面に配される基準電極と、上記固体電解質体の外側面に配される測定電極

10

20

30

40

50

と、上記固体電解質体の外側面を上記測定電極ごと覆いつつ被測定ガスを透過させるとともに貴金属触媒を担持する電極保護層と、上記固体電解質体の内側に挿通され通電により発熱するヒータとを有するガスセンサ素子であって、

先端側には、このガスセンサ素子の軸方向に平行な断面である軸断面における輪郭線が直線である脚部と、上記輪郭線が曲線である底部とが形成されており、

上記測定電極が上記脚部の表面と上記底部の表面とを覆う全面電極、又は、上記測定電極が上記脚部の表面のみを覆い、上記底部の表面を覆わない部分電極のいずれかからなり、上記ヒータにより加熱されたときの昇温速度の速い部位ほど上記電極保護層に含まれる上記貴金属触媒の量を多くし、上記ヒータにより加熱されたときの昇温速度の遅い部位ほど上記電極保護層に含まれる上記貴金属触媒の量を少なくする（請求項１）。

10

#### 【００１０】

ガスセンサの始動直後においては、上記固体電解質体が入記ヒータによって加熱されたときに、昇温速度が速い位置と、昇温速度の遅い位置との温度分布が存在し、ガスセンサ素子の昇温速度の早い部位が早期に活性化されるためガスセンサの出力に対する寄与度は、昇温速度の高い部位ほど高くなっている。

一方、内燃機関の燃焼排気を被測定ガスとしたとき、始動時には、被測定ガス中の成分として、上記電極保護層内の拡散速度が速い水素をより多く含む。

このため、始動時には、ガスセンサの出力がリーン側に点が移動する点ズレ現象を生じ易くなる。

第１の発明によれば、昇温速度の速い部位において活性化される貴金属触媒の量が多いので、始動時等の被測定ガス中の水素濃度が高い条件下においても、水素との反応が十分行われ、測定電極に到達する水素の影響を抑制できる。

20

また、ガスセンサ素子全体の温度が上昇し、安定化した状態では、上記脚部に設けられた電極保護層中の上記貴金属触媒の量が少ないので、触媒に吸着される被測定ガスが少なく、拡散速度が低下せず、高い応答性を維持できる。

#### 【００１１】

第２の発明では、上記底部と上記脚部との境界部、及び／又は、上記底部に設けた上記保護層の膜厚、即ち、底部膜厚を、上記脚部に設けた膜厚、即ち、脚部膜厚よりも大きく形成する（請求項２）。

#### 【００１２】

30

第３の発明では、上記底部と上記脚部との境界部、及び／又は、上記電極保護層の上記底部に設けた上記保護層の上記貴金属触媒の担持率、即ち、底部担持率を、上記脚部に設けた上記保護層の上記貴金属触媒の担持率、即ち、脚部担持率よりも大きく設定する（請求項３）。

#### 【００１３】

第２の発明、及び／又は、第３の発明によれば、上記底部と上記脚部との境界部に対向する上記固体電解質体の内壁は、内側に挿入した上記ヒータの先端との距離が近く、上記底部と上記脚部との境界部、及び／又は、上記底部の昇温速度が上記脚部に比べ早い部位となり、昇温速度の速い部位において活性化される貴金属触媒の量が多くなるので、始動時等の被測定ガス中の水素濃度が高い条件下においても、水素との反応が十分行われ、測定電極に到達する水素の影響を抑制できる。

40

また、第２の発明、及び／又は、第３の発明によれば、ガスセンサ素子全体の温度が上昇し、安定化した状態では、上記脚部に設けられた電極保護層中の上記貴金属触媒の量が少ないので、触媒に吸着される被測定ガスが少なく、拡散速度が低下せず、高い応答性を維持できる。

したがって、始動時の点ずれが少なく、定常運転時の応答性に優れたガスセンサ素子を実現できる。

#### 【００１４】

より具体的には、第４の発明のように、上記電極保護層は、上記底部における膜厚を底部膜厚  $T_A$  とし、上記脚部における膜厚を脚部膜厚  $T_B$  とし、上記底部膜厚  $T_A$  に対する

50

上記脚部膜厚  $T_B$  の比を膜厚比  $T_A / T_B$  と定義したとき、上記測定電極が全面電極であるときには、上記膜厚比  $T_A / T_B$  を 1.5 以上 2.5 以下とし、上記測定電極が上記部分電極であるときには、上記膜厚比  $T_A / T_B$  を 1.5 以上、2.0 以下とするのが望ましい（請求項 4）。

【0015】

本発明者等の鋭意試験により、上記測定電極が全面電極であるときには、上記膜厚比  $T_A / T_B$  を 1.5 以上、2.5 以下とすることによって、電極保護層を一定の膜厚で設けた場合に比べて点ズレを少なくし、かつ、応答性を向上することができ、上記測定電極が上記部分電極であるときには、上記膜厚比  $T_A / T_B$  を 1.5 以上、2.0 以下とすることによって、電極保護層を一定の膜厚で設けた場合に比べて点ズレを少なくし、かつ、応答性を向上することができることが判明した。

10

【0016】

また、第 5 の発明のように、上記電極保護層は、上記底部における触媒担持率を底部担持率  $P_A$  とし、上記脚部における触媒担持率を脚部担持率  $P_B$  とし、上記底部担持率  $P_A$  に対する上記脚部担持率  $P_B$  の比を担持率比  $P_A / P_B$  と定義したとき、上記測定電極が全面電極であるときには、上記担持率比  $P_A / P_B$  を 1.6 以上、2.3 以下とし、上記測定電極が上記部分電極であるときには、上記担持率比  $P_A / P_B$  を 1.7 以上、2.0 以下とするのが望ましい（請求項 5）。

【0017】

本発明者等の鋭意試験により、上記測定電極が全面電極であるときには、担持率比  $P_A / P_B$  を 1.6 以上、2.3 以下とすることによって、電極保護層を一定の膜厚で設けた場合に比べて点ズレを少なくし、かつ、応答性を向上することができ、上記測定電極が上記部分電極であるときには、上記担持率比  $P_A / P_B$  を 1.7 以上、2.0 以下とすることによって、電極保護層を一定の膜厚で設けた場合に比べて点ズレを少なくし、かつ、応答性を向上することができることが判明した。

20

【0018】

第 6 の発明では、上記電極保護層は、少なくとも二層で形成し、上記電極保護層のうち上記測定電極と直接接触する最下層部は、アルミナ、アルミナマグネシアスピネル、チタニアの少なくともいずれか一種を主成分とする金属酸化物によって形成し、上記電極保護層の最下層部の外表面を覆うとともに、アルミナ、アルミナマグネシアスピネル、ジルコニアの少なくともいずれか一種を主成分とする金属酸化物と、Pt、Pd、Rh、Ru の少なくともいずれか一種を主成分とする貴金属触媒とによって触媒層を形成する（請求項 6）。

30

【0019】

第 6 の発明によれば、上記電極保護層の内、触媒層の膜厚を任意に調整したり、触媒担持率を任意に調整したりすることが可能となり、上記ヒータにより加熱されたときの昇温速度の速い位置ほど上記電極保護層に含まれる上記貴金属触媒の量を多くし、上記ヒータにより加熱されたときの昇温速度の遅い位置ほど上記電極保護層に含まれる上記貴金属触媒の量を少なくしたガスセンサ素子の製造が容易となる。

【0020】

第 7 の発明では、被測定ガス中の特定ガス成分の濃度を検出するガスセンサであって、第 1～6 の発明のいずれかに係るガスセンサ素子と、上記ガスセンサ素子を内側に挿通保持するハウジングと、このハウジングの基端側に配設され上記ガスセンサ素子の基端側を覆う大気側カバーと、上記ハウジングの先端側に配設され上記ガスセンサ素子の先端側を覆う素子カバーとを有する（請求項 7）。

40

【0021】

第 7 の発明によれば、始動時に点ズレが少なく、かつ、定常運転時には応答性に優れたガスセンサが実現できる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

50

【図１】本発明の第１の実施形態におけるガスセンサ素子の概要を示し、（ａ）は要部断面図、（ｂ）は、拡大断面図

【図２】本発明の第１の実施形態におけるガスセンサ素子を有するガスセンサの全体構成を示す縦断面図

【図３】本発明の第１の実施形態におけるガスセンサ素子の変形例を示し、（ａ）は、全面電極を設けた例を示す側面図、（ｂ）は、部分電極を設けた例を示す側面図、（ｃ）は、ガスセンサ素子表面の温度分布を示す特性図。

【図４】本発明の適用されるガスセンサ素子の触媒担持量に対する応答性の変化を示す特性図

【図５】本発明の第２の実施形態におけるガスセンサ素子の概要を示し、（ａ）は要部断面図、（ｂ）は、拡大断面図

【図６】本発明の第３の実施形態におけるガスセンサ素子の概要を示し、（ａ）は要部断面図、（ｂ）は、拡大断面図

【図７】本発明の第４の実施形態におけるガスセンサ素子の概要を示し、（ａ）は要部断面図、（ｂ）は、拡大断面図

【図８】（ａ）は、点ズレに対する本発明の効果を確認する試験方法を示し、（ｂ）は、比較例と共に点ズレに対する本発明の効果を示す特性図。

【図９】応答性に対する本発明の効果を確認する試験方法を示し、（ａ）は、測定条件を示す特性図、（ｂ）は、測定結果の評価方法を示す特性図。

【発明を実施するための形態】

【００２３】

本発明に係るガスセンサ素子及びガスセンサは、被測定ガスとして、自動車エンジン等の内燃機関から排出される燃焼排気中に含まれる酸素や、窒素酸化物等の特定ガス成分の濃度を検出し、空燃比を算出し燃焼条件のフィードバック制御や、燃焼排気浄化装置の故障診断等に用いられるものであり、酸素センサ、センサ、 $\text{NO}_x$ センサ等として用いられるものである。

図１を参照して、本発明の第１の実施形態におけるガスセンサ素子１０について説明する。本図（ａ）は、ガスセンサ素子１０の要部全体を示す断面図、（ｂ）は、境界部１０３における拡大断面図である。

ガスセンサ素子１０は、固体電解質体１００と、基準電極１１０と、測定電極１２０と、コーティング層１３０と、触媒層１４０と、被毒層１５０とによって構成されている。

固体電解質体１００は、例えばジルコニア等の酸素イオン伝導性のある固体電解質材料を略有底筒状に形成してあり、その先端側には、ガスセンサ素子１０の軸方向に平行な断面である軸断面における輪郭線が直線である脚部１０１と輪郭線が曲線である底部１０２とが形成されている。

固体電解質体１００の内側面と外側面とには、Pt等の導電性材料を用いて基準電極１１０と、測定電極１２０とが形成されている。

本実施形態において、測定電極１２０は脚部１０１の表面と底部１０２の表面とを覆う全面電極によって構成されている。

固体電解質体１００の外側面を測定電極１２０ごと覆いつつ被測定ガスを透過させるとともに貴金属触媒を担持する電極保護層として、アルミナ、アルミナマグネシアスピネル、チタニアの少なくともいずれか一種を主成分とする金属酸化物を用いて測定電極１１０の表面を覆うようにコーティング層１３０が形成され、さらにその外表面を覆うとともに、アルミナ、アルミナマグネシアスピネル、ジルコニアの少なくともいずれか一種を主成分とする金属酸化物と、Pt、Pd、Rh、Ruの少なくともいずれか一種を主成分とする貴金属触媒とによって触媒層１４０が形成され、さらにその外表面を覆うように、アルミナ、アルミナマグネシアスピネル、チタニアの少なくともいずれか一種を主成分とする金属酸化物を用いて被毒層１５０が設けられている。

固体電解質体１００の内側には、通電により発熱するヒータ２００が挿通される。

【００２４】

10

20

30

40

50

本実施形態においては、固体電解質体 100 の底部 102 と脚部 101 との境界部 103 に設けた保護層 140 の膜厚  $T_{A1}$ 、 $T_{A3}$ 、及び / 又は、底部 102 に設けた保護層 140 の膜厚  $T_A$  ( $= (T_{A1} + T_{A2} + T_{A3}) / 3$ ) を、脚部 101 に設けた膜厚  $T_B$  ( $= (T_{B1} + T_{B2}) / 2$ ) よりも大きく形成してある。

具体的には、電極保護層 130、140、150 は、底部 102 における膜厚を底部膜厚  $T_A$  とし、脚部 101 における膜厚を脚部膜厚  $T_B$  とし、底部膜厚  $T_A$  に対する脚部膜厚  $T_B$  の比を膜厚比  $T_A / T_B$  と定義したとき、本実施形態においては、測定電極 120 が全面電極であるので、膜厚比  $T_A / T_B$  を 1.5 以上 2.5 以下に設定してある。

本実施形態においては、固体電解質体 100 の内側に挿入されたヒータ 200 により加熱されたときに、固体電解質体 100 の底部 102 と脚部 101 との境界部 103、及び / 又は、底部 102 が昇温速度の速い部位となる。

10

#### 【0025】

本実施形態におけるガスセンサ素子 10 の製造方法の概要について説明する。

固体電解質体 100 は、イットリアを所定量点火したジルコニア造粒粉末を用いて、押出成形、加圧成型、CIP、HIP 等の公知の方法により、一端が閉塞し、他端が開放する略有底筒状に形成した後、これを 1400 ~ 1600 で焼成することによって形成できる。

基準電極 110 及び測定電極 120 は、Pt を用いて、その内外に蒸着や化学メッキ等の公知の方法により形成できる。

次いで、測定電極 120 の表面に、アルミナ、アルミナマグネシアスピネル、チタニアの少なくともいずれか一種を主成分とする金属酸化物を用いて、スラリー若しくはペーストの塗布、グリーンシートの貼り付け、焼成、プラズマ溶射等の公知の方法により測定電極 120 に直接接触する最下層部としてコーティング層 130 を形成することができる。

20

さらに、アルミナ、アルミナマグネシアスピネル、ジルコニアの少なくともいずれか一種を主成分とする金属酸化物と、Pt、Pd、Rh、Ru の少なくともいずれか一種を主成分とする貴金属触媒とを用いて、触媒層形成用スラリーを作成し、これにコーティング層 130 を形成した固体電解質体 100 を浸漬、乾燥、焼成することによって触媒層 140 を形成することができる。

このとき、脚部 101 と底部 102 との境界部 103、及び / 又は、底部 102 を触媒層形成用スラリーに浸漬する回数を多くしたり、スラリーからの引上げ速度を調整したりすることによって、触媒層 140 の膜厚を調整することが可能となり、脚部 101 と底部 102 との境界部 103、及び / 又は、底部 102 における触媒層 140 中に含まれる貴金属触媒の量を脚部 101 における触媒層 140 中に含まれる貴金属触媒の量よりも多くすることができる。

30

#### 【0026】

なお、触媒層 140 を形成するに際して、予めアルミナ等の耐熱性金属酸化物粒子に触媒金属塩の溶液を含浸させ、乾燥、熱処理して、耐熱性金属酸化物の粒子表面に貴金属触媒を析出させるとともに粒成長させたものを用いても良い。

触媒層 140 を形成した後、アルミナ、アルミナマグネシアスピネル、ジルコニアの少なくともいずれか一種を主成分とする金属酸化物を用いて、スラリーを作成し、これに触媒層 140 を形成した固体電解質体 100 を浸漬し、乾燥し、焼成する等の公知の方法により、被毒層 150 を形成すれば、ガスセンサ素子 10 を得ることができる。

40

さらに、被毒層 150 を形成するに際して、アルミナゾル、シリカゾル等の無機バインダーを含むものを用いても良い。

本実施形態においては、脚部 101 に設けた触媒層 140 の貴金属触媒の担持率  $P_B$  と、底部 102 に設けた触媒層 140 の貴金属触媒担持率  $P_A$  とが、等しく設定してあり、膜厚の調整によって、触媒量に差を設けてある。

また、本実施形態に示すように、電極保護層を、コーティング層 130 と触媒層 140 と、被毒層 150 との三層によって構成しても良いし、後述するように、貴金属触媒を直接担持するコーティング層 130 a と被毒層 150 との二層によって構成しても良い。

50

## 【 0 0 2 7 】

図 2 を参照して、本発明の第 1 の実施形態におけるガスセンサ素子 1 0 を有するガスセンサ 1 の概要について説明する。

図 2 に示すように、ガスセンサ 1 は、ガスセンサ素子 1 0 の内側にヒータ 2 0 が挿入保持され、ガスセンサ素子 1 0 を内側に挿通保持するハウジング 3 0 と、ハウジング 3 0 の基端側に配設され、ガスセンサ素子 1 0 の基端側を覆う大気側カバー 3 1 と、ハウジング 3 0 の先端側に配設されガスセンサ素子 1 0 の先端側を覆う素子カバー 4 0 とを有する。

ハウジング 3 0 は、被測定ガス 5 0 0 が流れる被測定ガス流路 5 0 の壁面に固定され、ガスセンサ素子 1 0 の先端を被測定ガス中に保持固定している。

ガスセンサ素子 1 0 は略筒状に形成された金属製のハウジング 3 0 の内面側に封止部材 3 0 1 等を介して固定されている。

ハウジング 3 0 の基端側開口部には、大気側カバー 3 1 が固定されている。

ハウジング 3 0 の先端側開口部には、素子カバー 4 0 が固定されている。

素子カバー 4 0 は、内側カバー 4 1 と外側カバー 4 2 とによって構成された二重筒構造となっており、それぞれの側面と底面とに開口 4 1 1、4 1 2、4 2 1、4 2 2 が設けられており、ガスセンサ素子 1 0 への被水を防止しつつ、被測定ガス 5 0 0 をガスセンサ素子 1 0 の先端側に導入する構造となっている。

## 【 0 0 2 8 】

ガスセンサ素子 1 0 の内側には、略筒状のヒータ保持金具 1 1 1 を介して、通電により発熱するヒータ 2 0 0 が弾性的に把持されている。

ヒータ保持金具 1 1 1 は、固体電解質体 1 0 0 の内側に設けた基準電極 1 1 0 と電氣的に接続された基準電極端子を兼ねており、さらに、端子金具 1 1 2、信号線 1 1 3 を介して外部に設けた図略の検出手段に接続されている。

ガスセンサ素子 1 0 の基端外周には、略環状の測定電極端子 1 2 1 が嵌着されており、さらに、端子金具 1 2 2、信号線 1 2 3 を介して外部に設けた図略の検出手段に接続されている。

ヒータ 2 0 0 の基端側には、導通端子 2 1 0、2 2 0 が設けられており、端子金具 2 1 1、2 2 1 が電氣的に接続され、さらに、接続金具 2 1 2、2 2 2、通電線 2 1 3、2 2 3 を介して外部に設けた図略の通電制御装置に接続されている。

大気側カバー 3 1 内には絶縁碍子 3 2 が弾性的に保持されており、絶縁碍子 3 2 は、端子金具 1 1 2、1 2 2、2 1 2、2 2 2 を絶縁固定している。

大気カバー 3 1 の基端側は、弾性部材 3 3 を介して、信号線 1 1 3、1 2 3、通電線 2 1 3、2 2 3 を固定しつつ、封止されている。

大気カバー 3 1 及び弾性部材 3 3 には、大気導入孔 3 3 0 が設けられており、撥水フィルタ 3 4 を介して、ガスセンサ素子 1 0 の内側に設けた基準電極 1 1 0 の表面に基準ガスとして大気を導入する構造となっている。

## 【 0 0 2 9 】

例えば、ガスセンサ 1 を酸素センサとして使用する場合、基準電極 1 1 0 の表面に接触する大気中に含まれる酸素の濃度と測定電極 1 2 0 の表面に接触する被測定ガス 5 0 0 中に含まれる酸素の濃度との差によって、濃淡電池が形成され、基準電極 1 1 0 と測定電極 1 2 0 との間の起電力を測定することによって被測定ガス中の酸素濃度や、窒素酸化物濃度を知ることができる。

このとき、本発明のガスセンサ 1 では、ヒータ 2 0 0 によって加熱されたときの昇温速度の速い部位である底部 1 0 2 に設けられた電極保護層 1 3 0、1 4 0、1 5 0 に含まれる貴金属触媒の量が、昇温速度の遅い部位である脚部 1 0 1 に設けられた電極保護層 1 3 0、1 4 0、1 5 0 に含まれる貴金属触媒の量より多いので、始動時には、底部 1 0 2 に設けた貴金属触媒による水素の浄化が支配的となり、点のズレが抑制され、ガスセンサ素子 1 0 全体の温度が上昇し、安定化した状態では、脚部 1 0 1 に設けられた電極保護層 1 3 0、1 4 0、1 5 0 中の貴金属触媒の量が少ないので、触媒に吸着される被測定ガス 5 0 が少なくなり、拡散速度が低下せず、高い応答性を維持できる。



## 【 0 0 3 0 】

本実施形態においては、電極保護層の内、触媒層 1 4 0 の膜厚を任意に調整することが可能で、底部膜厚  $T_A$  を脚部膜厚  $T_B$  より厚く形成することにより、ヒータ 2 0 0 により加熱されたときの昇温速度の速い位置ほど電極保護層に含まれる貴金属触媒の量を多くし、ヒータ 2 0 0 により加熱されたときの昇温速度の遅い位置ほど電極保護層に含まれる貴金属触媒の量を少なくしたガスセンサ素子 1 0 の製造が容易である。

## 【 0 0 3 1 】

また、固体電解質体 1 0 0 の外側表面に形成される測定電極は、図 3 ( a ) に示すように、底部 1 0 1 と脚部 1 0 2 との全面に渡って設けられる全面電極 1 2 0 によって構成してもよいし、本図 ( b ) に示す固体電解質体 1 0 0 P として、図 3 ( b ) に示すように、脚部 1 0 1 の表面にのみに設けられる部分電極 1 2 0 P によって構成しても良い。

いずれの場合も、固体電解質体 1 0 0 、 1 0 0 P の表面の温度は、本図 ( c ) に示すように、先端部が最も高くなり、基端側に向かって徐々に温度が低くなっている。

特に、始動時には、固体電解質体 1 0 0 の表面の温度は、先端側の底部 1 0 2 付近では 4 0 0 以上となり、固体電解質体 1 0 0 の酸素イオン伝導性が発揮され、触媒層 1 4 0 に含まれる貴金属触媒も活性を示すが、脚部 1 0 1 付近は、温度が低く、酸素イオン導電性を発揮せず、被測定ガス中の酸素イオン濃度の検出に寄与しない。

## 【 0 0 3 2 】

ここで、図 4 を参照して、電極保護層中に含まれる触媒担持量とガスセンサの応答性との関係について説明する。

図 4 は、水素濃度を一定とし、酸素濃度を变化させたガスを被測定ガスとして用いて、を 0 . 9 9 9 5 から 1 . 0 0 0 5 まで連続的に变化させたときの出力応答について、触媒担持量を変えた従来構造のガスセンサを用いた場合の特性を示す。

図 4 に示すように、触媒担持量が多くなると、応答時間の遅れが大きくなる。これは、触媒粒子に被測定ガス中の酸素が吸着され、拡散速度が低下するためと推察される。

触媒担持量を少なくすれば、応答性は向上すると推察されるが、始動時等水素の存在量が多い場合には、触媒による水素の浄化が不十分となり、水素の影響により点ズレが大きくなると推察される。

本発明は、このような二律背反する課題を解決すべくなされたものである。

## 【 0 0 3 3 】

図 5 を参照して本発明の第 2 の実施形態におけるガスセンサ素子 1 0 a について説明する。なお、上記実施形態と同じの構成については、同じ符号を付したので説明を省略し、本実施形態における特徴的な点についてのみ説明する ( 以下の実施形態について同様とする ) 。

第 1 の実施形態では、コーティング層 1 3 0 を形成した後、触媒層 1 4 0 をその外表面に形成したが、図 5 に示すように、本実施形態においては、コーティング層 1 3 0 a に直接貴金属触媒 1 4 0 a を担持させている。

具体的には、アルミナ等を用いてプラズマ溶射等の公知の方法によりコーティング層 1 3 0 a を形成した後、例えば、 $H_2PtCl_6$  等の触媒金属塩水溶液に浸漬し、減圧下でコーティング層 1 3 0 a 内に触媒金属塩を浸透させ、これを乾燥、焼成したり、予め、耐熱性金属酸化物の表面に貴金属粒子を析出、粒成長させたものを用いてコーティング層 1 3 0 a を形成したりしても良い。

このような構成においても、電極保護層 1 3 0 a 、 1 4 0 a 、 1 5 0 の底部膜厚  $T_A$  を脚部膜厚  $T_B$  よりも厚くすることによって、ヒータ 2 0 0 によって昇温されやすい底部 1 0 2 における電極保護層 1 3 0 a 、 1 4 0 a 、 1 5 0 中の貴金属触媒の量を多くすることができ、第 1 の実施形態と同様の効果を発揮できる。

## 【 0 0 3 4 】

図 6 を参照して、本発明の第 3 の実施形態におけるガスセンサ素子 1 0 b について説明する。上記実施形態においては、電極保護層 1 3 0 、 1 4 0 、 1 5 0 の膜厚調整によって貴金属触媒の担持量を調整したが、本実施形態においては、脚部 1 0 1 と底部 1 0 2 とで

触媒担持率を変化させることにより、貴金属触媒の担持量を調整している。

具体的には、底部 102 と脚部 102 との境界部 103、及び / 又は、底部 102 に設けた電極保護層 130、140b、150 の貴金属触媒の担持率  $P_A$  を、脚部 102 に設けた電極保護層の貴金属触媒の担持率  $P_B$  よりも大きく設定してある。

より具体的には、底部 102 における触媒担持率を底部担持率  $P_A$  とし、脚部 101 における触媒担持率を脚部担持率  $P_B$  とし、底部担持率  $P_A$  に対する脚部担持率  $P_B$  の比を担持率比  $P_A / P_B$  と定義したとき、本実施形態においては、測定電極 120 が全面電極であるので、担持率比  $P_A / P_B$  を 1.6 以上、2.3 以下となるように設定してある。

なお、触媒担持率は、ガスセンサ素子 10b を切断し、破断面における SEM 分析観察等によって算出できる。

具体的には、反射電子像によって、1 万～数万倍の画像を利用し、のべ面積で  $10 \mu m^2$  以上の領域を観察し、白色粒子として観察される貴金属触媒の粒子について円相当径を画像処理等により算出し、これを球状粒子とみなして、重量換算し、単位面積当たりの重さを触媒担持率とした。

また、底部担持率  $P_A$  は、境界部 103 の 4 カ所と底部 102b の膜厚  $T_{A2b}$  の 2 カ所を観察し、その平均担持率を算出し、脚部担持率  $P_B$  は、境界部 103 から 5 mm の位置で 4 カ所を観察し、その平均担持率を算出した。

#### 【0035】

さらに、脚部 101 と底部 102 とで触媒担持率を変化させるためには、貴金属触媒の含有量の多いスラリーを用いて底部 102 に塗布、乾燥、焼成した後、貴金属触媒の含有量の少ないスラリーを用いて脚部 101 に塗布、乾燥、焼成することにより、触媒層 140b を形成することができる。

或いは、コーティング層 130b に直接貴金属触媒を担持させる場合には、底部 102 に設けたコーティング層 130b と脚部 101 と設けたコーティング層 130 とを触媒金属塩水溶液に浸漬した後、底部 102 に設けたコーティング層 130 のみ、複数回触媒金属塩水溶液に浸漬することにより、底部 102 の貴金属触媒の担持量を増やすこともできる。

#### 【0036】

図 7 を参照して、本発明の第 4 の実施形態におけるガスセンサ素子 10b について説明する。上記実施形態においては、測定電極 120 が全面電極である場合について説明したが、本実施形態においては、測定電極 120c が部分電極である点が相違している。

このため、膜厚比  $T_A / T_B$  を 1.5 以上、2.0 以下に設定してある。

又は、担持率比  $P_A / P_B$  を 1.7 以上、2.0 以下に設定しても良い。

さらに、これらを組み合わせて、膜厚比  $T_A / T_B$  を 1.5 以上、2.0 以下とし、かつ、担持率比  $P_A / P_B$  を 1.7 以上、2.0 以下に設定しても良い。

#### 【0037】

図 8、図 9 を参照し、本発明の効果を確認するために行った試験方法について説明する。

図 8 (a) に示すように、水素濃度を一定とし、酸素濃度を变化させたガスを被測定ガスとして用いて、を 0.9995 から 1.0005 まで連続的に变化させ、そのときのセンサ出力について、本図 (b) に示すように、 $= 1.000$  からの点のズレについて、電極保護層の膜厚を変化させて、試験調査を行った。

また、図 9 (a) に示すように、被測定ガスとして、空燃比が 0.9995 となるように、一酸化炭素  $CO$ 、メタン  $CH_4$ 、プロパン  $C_3H_8$  を混合したリッチガスと、空燃比が 1.0005 となるように酸素  $O_2$ 、窒素酸化物  $NO$  とを混合したリーンガスとを所定の周期で入れ換え、本図 (b) に示すように、センサ出力が 63% 応答を示すときの、リッチリーン反転応答時間  $T_{RL}$  とリーンリッチ反転応答時間  $T_{LR}$  との平均値を計測して、電極保護層の膜厚を変化させて、ステップ応答性について試験調査を行った。

#### 【0038】

その結果を表 1 及び表 2 に示す。

表 1 は、測定電極 120 として、全面電極を用いた場合、表 2 は、測定電極 120P として部分電極を用いた場合を示す。

比較例 1 として用いた、脚部 101 の脚部膜厚  $T_B$  と底部 102 の底部膜厚  $T_A$  とが等しい場合において、出力電圧が 0.5V のときの点ズレ量が 0.0009 であったので、点が 1.001 より大きい場合は効果なしと評価し、判定結果を印で示し、点が 1.001 以下で、1.0005 より大きい場合は、効果ありと評価し、判定結果を印で示し、点が 1.005 以下となった場合を効果大と評価し、判定結果を印で示した。

比較例 1 として用いた、脚部 101 の脚部膜厚  $T_B$  と底部 102 の底部膜厚  $T_A$  とが等しい場合のステップ応答時間が 15 秒であったので、ステップ応答時間が 15 秒より長い場合は効果なしと評価し、判定結果を印で示し、ステップ応答時間が 15 秒以下の場合には効果ありと評価し、判定結果を印で示した。

【表 1】

試料	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )		膜厚比 $T_A/T_B$	$\lambda$ 点ズレ		63%応答性	
	底部 $T_A$	脚部 $T_B$		ズレ量	判定	応答時間	判定
1	17	20	0.9	0.0011	$\triangle$	13s	$\bigcirc$
2	20	20	1.0	0.0009	—	15s	—
3	22	20	1.1	0.0008	$\bigcirc$	15s	$\bigcirc$
4	30	20	1.5	0.0005	$\odot$	15s	$\bigcirc$
5	40	20	2.0	0.0004	$\odot$	15s	$\bigcirc$
6	50	20	2.5	0.0004	$\odot$	15s	$\bigcirc$
7	53	20	2.7	0.0004	$\odot$	17s	$\triangle$

【表 2】

試料	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )		膜厚比 $T_A/T_B$	$\lambda$ 点ズレ		63%応答性	
	底部 $T_A$	脚部 $T_B$		ズレ量	判定	応答時間	判定
8	17	20	0.9	0.0011	$\triangle$	13s	$\bigcirc$
9	20	20	1.0	0.0009	—	15s	—
10	22	20	1.1	0.0008	$\bigcirc$	15s	$\bigcirc$
11	30	20	1.5	0.0005	$\odot$	15s	$\bigcirc$
12	40	20	2.0	0.0004	$\odot$	15s	$\bigcirc$
13	45	20	2.3	0.0004	$\odot$	16s	$\triangle$

表 1、表 2 に示すように、電極保護層 130、140、150 は、底部 102 における膜厚を底部膜厚  $T_A$  とし、脚部 101 における膜厚を脚部膜厚  $T_B$  とし、底部膜厚  $T_A$  に対する脚部膜厚  $T_B$  の比を膜厚比  $T_A/T_B$  と定義したとき、測定電極 120 が全面電極であるときには、膜厚比  $T_A/T_B$  を 1.5 以上 2.5 以下とし、測定電極 120 が部分電極であるときには、膜厚比 1.5 以上、2.0 以下とするのが望ましいことが判明した。

【0039】

同様の試験を、電極保護層 130、140、150 に含まれる貴金属触媒の担持率を変化させて行った結果を表 3、表 4 に示す。表 3 は、測定電極 120 として、全面電極を

用いた場合、表 4 は、測定電極 1 2 0 P として部分電極を用いた場合を示す。

比較例 1 として用いた、脚部 1 0 1 の脚部触媒担持率  $P_B$  と底部 1 0 2 の底部触媒担持率  $P_A$  とが等しい場合において、出力電圧が 0.5 V のときの点ズレ量が 0.0009 であったので、点が 1.001 より大きい場合は効果なしと評価し、判定結果を 印で示し、点が 1.001 以下で、1.0005 より大きい場合は、効果ありと評価し、判定結果を 印で示し、点が 1.005 以下となった場合を効果大と評価し、判定結果を 印で示した。

比較例 1 として用いた、脚部 1 0 1 の脚部触媒担持率  $P_B$  と底部 1 0 2 の底部触媒担持率  $P_A$  とが等しい場合のステップ応答時間が 15 秒であったので、ステップ応答時間が 15 秒より長い場合は効果なしと評価し、判定結果を 印で示し、ステップ応答時間が 15 秒以下の場合は効果ありと評価し、判定結果を 印で示した。

【表 3】

試料	担持率 ( $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ )		担持率比 $P_A/P_B$	$\lambda$ ズレ		63%応答性	
	底部 $P_A$	脚部 $P_B$		ズレ量	判定	応答時間	判定
14	30	35	0.9	0.0012	$\triangle$	14s	$\bigcirc$
15	35	35	1.0	0.0009	—	15s	—
16	45	35	1.3	0.0007	$\bigcirc$	15s	$\bigcirc$
17	55	35	1.6	0.0004	$\odot$	15s	$\bigcirc$
18	70	35	2.0	0.0003	$\odot$	15s	$\bigcirc$
19	80	35	2.3	0.0003	$\odot$	15s	$\bigcirc$
20	105	35	3.0	0.0003	$\odot$	18s	$\triangle$

【表 4】

試料	担持率 ( $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ )		担持率比 $P_A/P_B$	$\lambda$ ズレ		63%応答性	
	底部 $P_A$	脚部 $P_B$		ズレ量	判定	応答時間	判定
21	30	35	0.9	0.0011	$\triangle$	14s	$\bigcirc$
22	35	35	1.0	0.0009	—	15s	—
23	50	35	1.4	0.0008	$\bigcirc$	15s	$\bigcirc$
24	60	35	1.7	0.0007	$\odot$	15s	$\bigcirc$
25	70	35	2.0	0.0006	$\odot$	15s	$\bigcirc$
26	80	35	2.3	0.0005	$\odot$	17s	$\triangle$

表 3、表 4 に示すように、電極保護層 1 3 0、1 4 0、1 5 0 は、底部 1 0 2 における触媒担持率を底部担持率  $P_A$  とし、脚部 1 0 1 における触媒担持率を脚部担持率  $P_B$  とし、底部担持率  $P_A$  に対する脚部担持率  $P_B$  の比を担持率比  $P_A/P_B$  と定義したとき、測定電極 1 2 0 が全面電極であるときには、担持率比  $P_A/P_B$  を 1.6 以上、2.3 以下とし、測定電極 1 2 0 P が部分電極であるときには、担持率比  $P_A/P_B$  を 1.7 以上、2.0 以下とするのが望ましいことが判明した。

【符号の説明】

【0040】

1 ガスセンサ

1 0 ガスセンサ素子 1 0 0 固体電解質体

1 0 1 底部

1 0 2 脚 部

1 1 0 基準電極

1 2 0 測定電極

1 3 0 コーティング層（電極保護層）

1 4 0 触媒層（電極保護層）

1 5 0 被毒層 ( 電極保護層 )

200 ヒータ

$$T_A \quad \text{底部膜厚} \left( (T_{A1} + T_{A2} + T_{A2}) / 3 \right)$$
$$T_B \quad \text{脚部膜厚} \left( (T_{B1} + T_{B2}) / 2 \right)$$

$P_A$  底部担持率

$P_B$  脚部担持率

【先行技術文献】

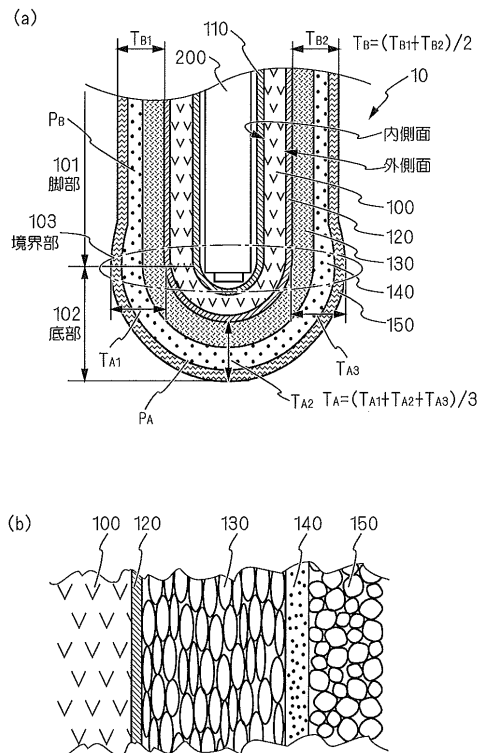
【特許文献】

【 0 0 4 1 】

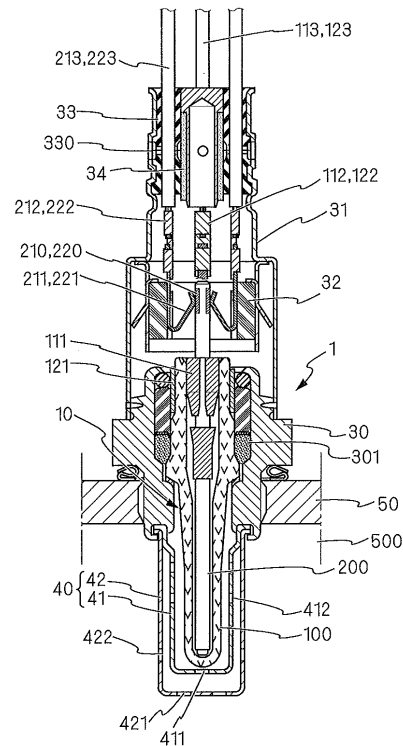
【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 3 8 4 9 6 号公報

10

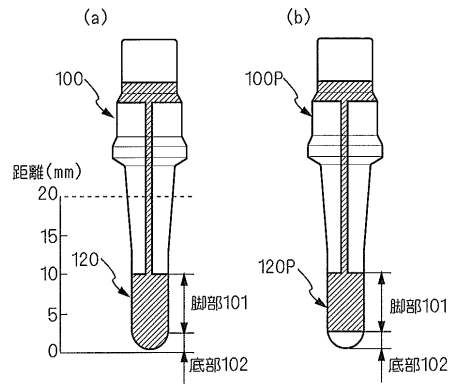
【 図 1 】



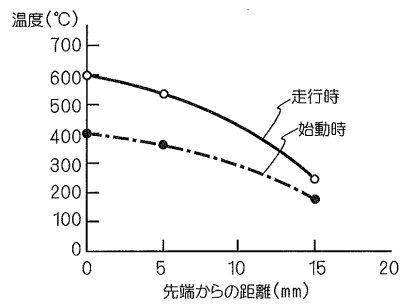
【 図 2 】



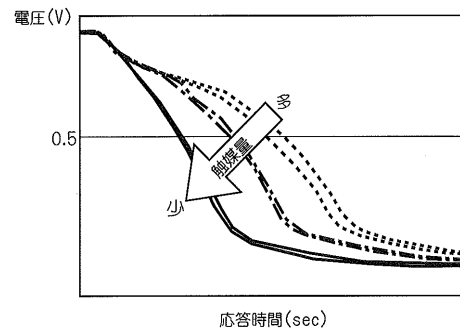
【図 3】



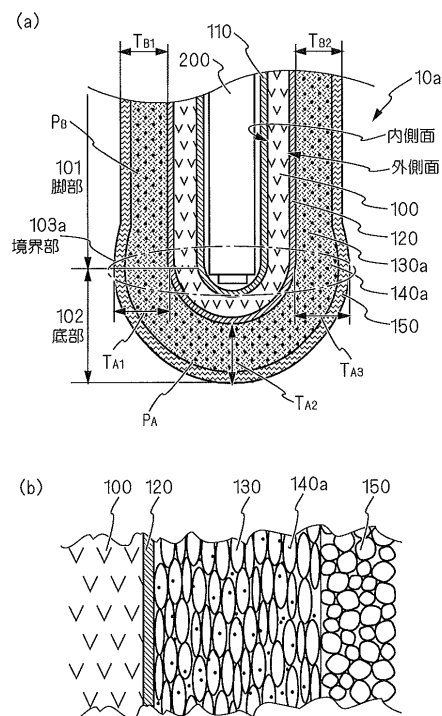
(c)



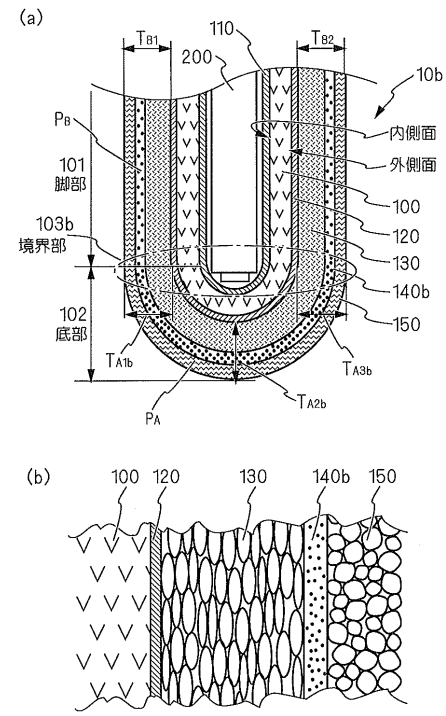
【図 4】



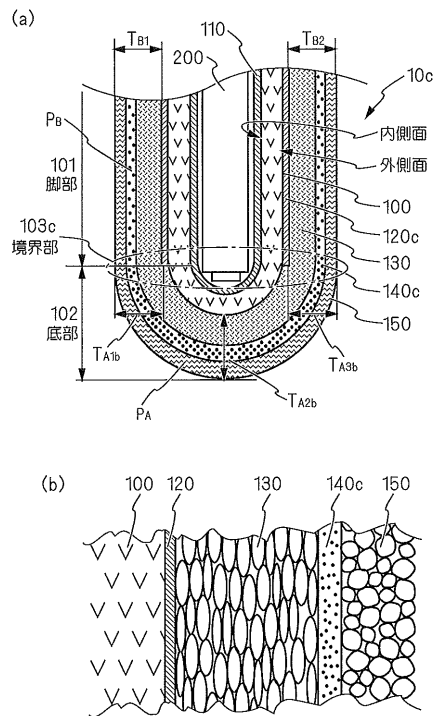
【図 5】



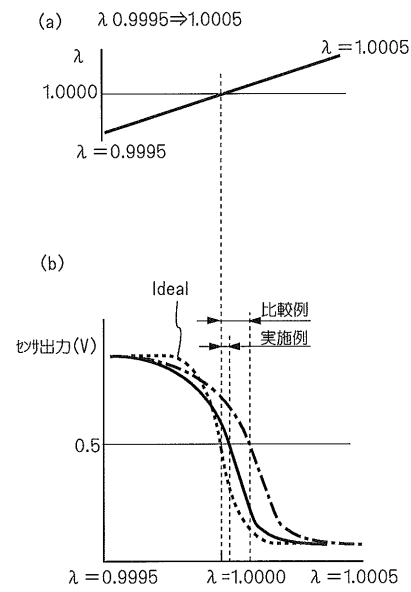
【図 6】



【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】

