

WO 2016/111345 A1



(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))

明 細 書

発明の名称：NO_x センサ

技術分野

[0001] 本発明は、酸素を含むガスにおけるNO_x（窒素酸化物）の濃度を検出するNO_x センサに関する。

背景技術

[0002] NO_xの濃度を検出する一般的なガスセンサは、固体電解質体の表面に、酸素を含む被測定ガス（排ガス）における酸素濃度を調整する電極（以下、ポンプ電極という）と、酸素濃度が調整された被測定ガスにおけるNO_xの濃度を検出するための電極（以下、センサ電極という）とを備えている。ポンプ電極は、金属成分としてPt（白金）等を含有し、センサ電極は、金属成分としてPtの他にRh（ロジウム）を含有する。

[0003] 例えば、特許第3701114号公報には、NO_x分解電極の酸化防止方法が開示されている。この方法は、Pt-Rhの合金とセラミック成分からなるNO_x分解電極に、PtとRhの比率が、重量比でPt：Rh＝10：90～50：50であるサーメット電極を使用している。このNO_x分解電極におけるPtとRhの比率により、Rhの酸化と再金属化が抑制されることが示されている。また、特開2003-322634号公報には、NO_x分解電極及びNO_x濃度測定装置を開示しており、サーメット電極層における、PtとRhの比率を、重量比で、Pt：Rh＝10：90～90：10とすることが示されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、上記ガスセンサは、センサ電極と、センサ電極に固体電解質体を挟んで向き合う基準電極との間に、限界電流特性を示すための電圧を印加している。ここで、限界電流特性とは、電圧の変化に関わらずセンサ電極と基準電極との間に流れる酸素イオン電流がほぼ一定になる特性である。そし

て、センサ電極の能力を表す指標としては、 NO_x の分解性能と関連する、センサ電極における酸素イオン電流の変化率と、ガスセンサを始動してからセンサ電極が使用可能になるまでの活性時間とがある。

しかしながら、上記二つの特許文献においては、Pt-Rh合金に占めるPtとRhとの比率が、電極の全体において一定である。そして、センサ電極における酸素イオン電流の変化率を小さく抑えけるとともに、センサ電極の活性時間を短くするための工夫はなされていない。

[0005] 本発明は、かかる背景に鑑みてなされたもので、センサ電極における酸素イオン電流の変化率を小さく抑えけるとともに、センサ電極の活性時間を短く抑える NO_x センサを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一態様は、酸素イオン伝導性を有する1つ又は複数の固体電解質体(2)と、

該固体電解質体における、酸素を含む被測定ガス(G)に晒される表面(201)に設けられ、上記被測定ガスにおける酸素濃度を調整するために用いられるポンプ電極(21)と、

上記固体電解質体における、上記被測定ガスに晒される表面に設けられ、上記ポンプ電極によって酸素濃度が調整された後の被測定ガスにおける NO_x の濃度を検出するために用いられるセンサ電極(22)と、を備え、

該センサ電極の金属成分は、Pt-Rh合金によって構成されており、

上記センサ電極の全体におけるPtとRhの質量比は、Pt:Rh=70:30~35:65であり、

上記センサ電極の、表面(220)から深さ350nmまでの間に存在する表面層(221)における、Pt-Rh合金に占めるRhの比率は、上記センサ電極の全体における、Pt-Rh合金に占めるRhの比率よりも、原子組成比で4~10atm%高い、 NO_x センサ(1)にある。

発明の効果

[0007] 上記 NO_x センサは、被測定ガスにおける NO_x の濃度を検出するために

用いられるセンサ電極の表面層（表面から深さ350nmまでの層）の組成について規定している。

具体的には、センサ電極の全体におけるPt（白金）とRh（ロジウム）の質量比は、 $Pt : Rh = 70 : 30 \sim 35 : 65$ である。ここで、質量比を原子組成比に換算して示す。センサ電極におけるPtの含有量は、センサ電極のPt-Rh合金の全体に対して、22.1～55.2atm%（35～70質量%）であり、センサ電極におけるRhの含有量は、センサ電極のPt-Rh合金の全体に対して、44.8～77.9atm%（30～65質量%）である。Ptの原子量は195.08（g/mol）、Rhの原子量は102.91（g/mol）とした。

[0008] Ptの含有量が35質量%未満の場合（言い換えれば、Rhの含有量が65質量%を超える場合）には、Rhの酸素吸着量が多く、センサ電極の活性時間が遅延するおそれがある。また、この場合には、Rhの酸化膨張が大きく、センサ電極が剥がれるおそれもある。

Ptの含有量が70質量%を超える場合（言い換えれば、Rhの含有量が30質量%未満の場合）には、Rhが少なくNO_x分解活性が下がるおそれがある。また、この場合には、限界電流特性を確保できず、検出精度が悪化するおそれもある。

[0009] Rhは、NO_x（窒素酸化物）及びO₂（酸素）を吸着しやすい性質を有している。そして、Rhの含有率を高めると、NO_xの吸着性能が増加し、センサ電極に印加される電圧の変動に対する、センサ電極から検出される酸素イオン電流の変化率が小さく抑えられる。一方、Rhの含有率を高くし過ぎると、NO_xセンサの始動時に、Rhに吸着されたO₂を除去するために時間が掛かり、センサ電極の活性時間が長くなる。また、センサ電極において、NO_x及びO₂と直接接触することができるRhは、センサ電極の表面に配置されるRhである。

[0010] そこで、上記NO_xセンサは、センサ電極の全体におけるPtとRhの比率を規定するだけでなく、センサ電極の表面層における、Pt-Rh合金に

占めるRhの比率を、センサ電極の全体における、Pt-Rh合金に占めるRhの比率よりも、原子組成比で4～10atm%高くしている。センサ電極の表面には、Pt-Rh合金等による凹凸形状が形成されている。そして、センサ電極の表面層とは、センサ電極の厚みの一部である。具体的には、表面層とは、センサ電極の長手方向の中心線に垂直な厚み方向において、言い換えれば、固体電解質体の表面に対して略垂直方向において、表面から深さ350nmまでのセンサ電極の一部であって、表面層の表面に対向する内面を有し、この内面の外形(Outline)は、表面の外形に幾何学的に一致、すなわち、倣っている、言い換えれば、表面層は、表面から厚み350nmを有するセンサ電極の一部からなる。

[0011] センサ電極の表面層におけるRhの比率を、センサ電極の全体におけるRhの比率よりも原子組成比で4～10atm%高くしたことにより、センサ電極における酸素イオン電流の変化率(以下、電流変化率ということがある。)を小さく抑えるとともに、センサ電極の活性時間を短く抑える。

なお、Rhの比率の差が4atm%よりも小さくなると、電流変化率を小さく抑えることが困難になる。一方、Rhの比率の差が10atm%よりも大きくなると、活性時間を短く抑えることが困難になる。

[0012] また、センサ電極においては、Pt及びRh以外の金属成分が含まれることがある。例えば、ポンプ電極を、Pt-Au合金から構成する場合には、NO_xセンサの製造時において、ポンプ電極におけるAuが蒸散してセンサ電極に付着することがある。この場合、センサ電極は、Pt-Rh合金以外に微小のAuを含有することになる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例にかかる、NO_xセンサを示す断面説明図。

[図2]実施例にかかる、NO_xセンサを示す図で、図1のⅠ-Ⅰ線断面説明図。

[図3]実施例にかかる、センサ電極の表面層を示す模式図。

[図4]実施例にかかる、センサセルに印加する電圧と、センサセル電流との関

係を示すグラフ。

[図5]実施例にかかる、 NO_x センサを起動してからの経過時間と、センサセル電流との関係を示すグラフ。

[図6]実施例にかかる、センサ電極の全体における、 $\text{Pt}-\text{Rh}$ 合金中の Rh の比率（質量％）と、電流変化率（％）との関係を示すグラフ。

[図7]実施例にかかる、センサ電極の全体における、 $\text{Pt}-\text{Rh}$ 合金中の Rh の比率（質量％）と、活性時間（s）との関係を示すグラフ。

[図8]実施例にかかる、センサ電極の表面層における、 $\text{Pt}-\text{Rh}$ 合金中の Rh の比率（a t m％）と、電流変化率（％）との関係を示すグラフ。

[図9]実施例にかかる、センサ電極の表面層における、 $\text{Pt}-\text{Rh}$ 合金中の Rh の比率（a t m％）と、活性時間（s）との関係を示すグラフ。

[図10]実施例にかかる、センサ電極の全体における、 $\text{Pt}-\text{Rh}$ 合金及び Zr 中の Zr の比率（質量％）と、電流変化率（％）との関係を示すグラフ。

[図11]実施例にかかる、センサ電極の表面層における、 $\text{Pt}-\text{Rh}$ 合金及び Zr 中の Zr の比率（a t m％）と、電流変化率（％）との関係を示すグラフ。

[図12]実施例にかかる、基準電極の全体における、 Pt 及び Zr 中の Zr の比率（質量％）と、電流変化率（％）との関係を示すグラフ。

[図13]実施例にかかる、基準電極の表面層における、 Pt 及び Zr 中の Zr の比率（a t m％）と、電流変化率（％）との関係を示すグラフ。

[図14]実施例にかかる、焼成時の酸素濃度（％）と、センサ電極の表面層における、 $\text{Pt}-\text{Rh}$ 合金中の Rh の比率（a t m％）との関係を示すグラフ。

[図15]実施例にかかる、 NO_x センサの積層体を加熱する温度（℃）と、センサ電極の膨張率（％）との関係を示すグラフ。

[図16]実施例にかかる、センサセルに印加する電圧（V）と、センサ電極の表面層における $\text{Pt}-\text{Rh}$ 合金中の Rh の比率（a t m％）との関係を示すグラフ。

[図17]実施例にかかる、センサ電極の表面からの深さ（nm）と、センサ電極の表面層におけるPtとRhの原子組成比の分布（atm%）との関係を示すグラフ。

[図18]実施例にかかる、センサ電極の表面からの深さ（nm）と、センサ電極の表面層におけるPt、Rh及びZrの原子組成比の分布（atm%）との関係を示すグラフ。

[図19]実施例にかかる、基準電極の表面からの深さ（nm）と、基準電極の表面層におけるPtとZrの原子組成比の分布（atm%）との関係を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、NO_xセンサにおける実施の形態について説明する。NO_xセンサは、センサ電極を有する。このセンサ電極は、Pt-Rh合金の他に、ZrO₂を含有している。上記センサ電極の全体におけるPt-Rh合金とZrとの質量比は、Pt-Rh合金：Zr＝93：7～75：25であることが好ましい。上記センサ電極の上記表面層における、Pt-Rh合金とZrの合計に占めるZrの比率は、上記センサ電極の全体における、Pt-Rh合金とZrの合計に占めるZrの比率よりも、原子組成比で25～55atm%高いことが好ましい。

[0015] センサ電極における酸素イオン電流の変化率を小さく抑えるためには、センサ電極における、Pt-Rh合金とZrの比率を適切に規定することもある効である。

具体的には、センサ電極の全体におけるPt-Rh合金とZr（ジルコニウム）との質量比は、Pt-Rh合金：Zr＝93：7～75：25である。ここで、質量比を原子組成比に換算して示す。センサ電極の全体におけるPtとRhの質量比がPt：Rh＝70：30の場合には、センサ電極の全体におけるPt-Rh合金の含有量は、センサ電極の全体に対して、62.0～87.9atm%（75～93質量%）である。また、この場合には、センサ電極の全体におけるZrの含有量は、センサ電極の全体に対して、1

2. 1 ~ 38.0 at m % (7 ~ 25 質量%) である。

[0016] また、センサ電極の全体におけるPtとRhの質量比がPt : Rh = 35 : 65の場合には、センサ電極の全体におけるPt-Rh合金の含有量は、センサ電極の全体に対して、66.9 ~ 90.0 at m % (75 ~ 93 質量%) である。また、この場合には、センサ電極の全体におけるZrの含有量は、センサ電極の全体に対して、10.0 ~ 33.1 at m % (7 ~ 25 質量%) である。

[0017] なお、Zrの原子量は91.22 (g/mol) とした。また、原子組成比がPt : Rh = 70 : 30である、センサ電極の全体におけるPt-Rh合金の原子量を167.43 (g/mol) とし、原子組成比がPt : Rh = 35 : 65である、センサ電極の全体におけるPt-Rh合金の原子量を135.17 (g/mol) とした。

[0018] センサ電極におけるPt-Rh合金と、センサ電極におけるZrO₂と、酸素を含む被測定ガスとの三相界面においては、Pt-Rh合金がNO_x中の酸素原子を吸着し、この酸素原子がイオン化されてZrO₂を通過して、酸素イオン電流を生じさせる。そして、センサ電極の表面層にZrが多く存在することにより、NO_x中の酸素原子のイオン化を促進し、NO_xの分解性能を高め、センサ電極における電流変化率を小さく抑える。

[0019] 一方、センサ電極の表面層におけるZrの比率が高くなり過ぎると、センサ電極の表面層におけるPt-Rh合金の比率が低くなって、NO_x中の酸素原子を吸着するための導通抵抗が増加し、センサ電極における電流変化率を小さく抑えることが困難になる。

[0020] そこで、センサ電極の表面層における、Pt-Rh合金とZrの合計に対するZrの比率は、センサ電極の全体における、Pt-Rh合金とZrの合計に占めるZrの比率よりも、原子組成比で25 ~ 55 at m % 高くしている。これにより、センサ電極における電流変化率をさらに効果的に小さく抑えられる。

[0021] なお、Zrの比率の差が25 at m % よりも小さくなると、NO_x中の酸

素原子がイオン化しにくくなり、センサ電極における電流変化率を小さく抑えることが困難になる。一方、Zrの比率の差が55atm%よりも大きくなると、センサ電極の導通性を確保することが困難になり、センサ電極における電流変化率を小さく抑えることが困難になる。

[0022] また、センサ電極は、セラミック成分として、ZrO₂の他に、Y₂O₃（酸化イットリウム又はイットリア）を含有していてもよい。Y₂O₃は、ZrO₂を立方晶又は正方晶に安定化させるための安定化剤として用いることができる。センサ電極のセラミック成分中のY₂O₃の含有量は5～10mol%とすることができる。

[0023] センサ電極におけるセラミック成分がZrO₂及びY₂O₃を含有するイットリア安定化ジルコニアの場合、センサ電極の全体におけるPt-Rh合金とZrの合計に対するZrの質量比は、イットリアを含まないジルコニアからなるセラミック成分を有するセンサ電極の場合と同じである。また、イットリア安定化ジルコニアのセンサ電極の全体におけるZrの比率と表面層におけるZrの比率との差は、イットリアを含まないジルコニアからなるセラミック成分を有するセンサ電極の場合と同じである。

[0024] また、上記固体電解質体における、一定濃度の酸素を含む基準ガス（A）に晒される表面（202）上に、NO_xセンサの厚み方向において、上記センサ電極と対向するように、基準電極（24）が設けられており、該基準電極は、PtとZrO₂を含有しており、上記基準電極の全体におけるPtとZrの質量比は、Pt：Zr＝97：3～85：15であり、上記基準電極の、表面（240）から深さ350nmまでの間に存在する表面層（241）における、PtとZrの合計に占めるZrの比率は、上記基準電極の全体における、Pt及とZrの合計に占めるZrの比率よりも、原子組成比で40～65atm%高いことが好ましい。

[0025] NO_xの分解性能を高めるためには、センサ電極と対応して固体電解質体に設けられる基準電極の組成も適切に規定することが有効である。

具体的には、PtとZrO₂を含有する基準電極においては、基準電極の全

体における Pt と Zr の質量比は、 $Pt : Zr = 97 : 3 \sim 85 : 15$ である。ここで、質量比を原子組成比に換算して示す。基準電極の全体における Pt の含有量は、基準電極の全体に対して、 $72.6 \sim 93.8 \text{ at\%}$ ($85 \sim 97 \text{ 質量\%}$) であり、基準電極の全体における Zr の含有量は、基準電極の全体に対して、 $6.2 \sim 27.4 \text{ at\%}$ ($3 \sim 15 \text{ 質量\%}$) である。

[0026] 基準電極における Pt と、基準電極における ZrO_2 と、一定濃度の酸素を含む基準ガスとの三相界面においては、イオン化された酸素原子が ZrO_2 を通過し、Pt において、イオン化された酸素原子が分子化される。そして、基準電極の表面層に Zr が多く存在することにより、イオン化された酸素原子の通過を促進し、 NO_x の分解性能を高めることができ、センサ電極における電流変化率を小さく抑える。

[0027] 一方、基準電極の表面層における Zr の比率が高くなり過ぎると、センサ電極の表面層における Pt の比率が低くなって、導通抵抗が増加し、センサ電極における電流変化率を小さく抑えることが困難になる。

[0028] そこで、基準電極の表面層における、Pt と Zr の合計に占める Zr の比率を、基準電極の全体における、Pt と Zr の合計に占める Zr の比率よりも、原子組成比で $40 \sim 65 \text{ at\%}$ 高くすることにより、センサ電極における電流変化率を効果的に小さく抑える。

[0029] なお、Zr の比率の差が $40 \text{ at\%}$ よりも小さくなると、イオン化された酸素原子が ZrO_2 を通過しにくくなり、センサ電極における電流変化率を小さく抑えることが困難になる。一方、Zr の比率の差が $65 \text{ at\%}$ よりも大きくなると、基準電極の導通性を確保することが困難になり、センサ電極における電流変化率を小さく抑えることが困難になる。

実施例

[0030] 以下に、本実施例の NO_x センサ 1 を、図面を参照して説明する。

(実施例 1)

NO_x センサ 1 は、図 1、図 2 に示すように、固体電解質体 2、ポンプ電

極 2 1 及びセンサ電極 2 2 を備えている。固体電解質体 2 は、板形状に形成されており、酸素イオン伝導性を有している。ポンプ電極 2 1 は、酸素を含む被測定ガス G に晒される固体電解質体 2 の第 1 の表面 2 0 1 に設けられており、被測定ガス G における酸素濃度を調整するために用いられる。センサ電極 2 2 は、被測定ガス G に晒される固体電解質体 2 の第 1 の表面 2 0 1 に設けられており、ポンプ電極 2 1 によって酸素濃度の検出に用いられる。

[0031] センサ電極 2 2 の金属成分は、Pt-Rh 合金によって構成されている。センサ電極 2 2 の全体における Pt と Rh の質量比は、 $Pt : Rh = 70 : 30 \sim 35 : 65$ である。言い換えると、センサ電極 2 2 における Pt の含有量は、センサ電極 2 2 の Pt-Rh 合金の全体に対して、 $22.1 \sim 55.2 \text{ at } \%$ ($35 \sim 70 \text{ 質量} \%$) であり、センサ電極 2 2 における Rh の含有量は、センサ電極 2 2 の Pt-Rh 合金の全体に対して、 $44.8 \sim 77.9 \text{ at } \%$ ($30 \sim 65 \text{ 質量} \%$) である。

[0032] また、センサ電極 2 2 の、表面 2 2 0 から深さ 350 nm までの間に存在する表面層 2 2 1 における、Pt-Rh 合金に占める Rh の比率は、センサ電極 2 2 の全体における、Pt-Rh 合金に占める Rh の比率よりも、原子組成比で $4 \sim 10 \text{ at } \%$ 高い。

[0033] 以下に、NO_x センサ 1 について、図 1 ～図 19 を参照して詳説する。

NO_x センサ 1 は、自動車の排気管内において使用される。また、被測定ガス G は排気管を通過する排ガスであり、NO_x センサ 1 は、排ガス中の所定ガス成分である NO_x（窒素酸化物）の濃度を検出するために用いられる。

[0034] NO_x センサ 1 は、インシュレータ（碍子）によってハウジングに保持され、ハウジングは、排気管に固定される。また、NO_x センサ 1 の先端側の部分は碍子から突出しており、この先端側の部分は、被測定ガス G を通過させる貫通孔が設けられた保護カバーによって覆われている。

[0035] 図 1、図 2 に示すように、固体電解質体 2 の第 1 の表面 2 0 1 には、センサ電極 2 2 と固体電解質体 2 の幅方向に離間してモニタ電極 2 3 が設けられ

ている。モニタ電極 2 3 は、ポンプ電極 2 1 によって酸素濃度が調整された後の被測定ガス G における酸素濃度を検出するために用いられる。

[0036] 固体電解質体 2 における、基準ガス A としての大気に晒される第 2 の表面 2 0 2 には、基準電極 2 4 が設けられている。基準電極 2 4 は、第 2 の表面 2 0 2 において、固体電解質体 2 の第 1 の表面 2 0 1 に設けられたポンプ電極 2 1、センサ電極 2 2 及びモニタ電極 2 3 に対し、固体電解質体 2 の厚み方向において対向するように設けられている。基準電極 2 4 は、単一の電極からなり、ポンプ電極 2 1、センサ電極 2 2 及びモニタ電極 2 3 が設けられた固体電解質体 2 の領域の全体に対し、固体電解質体 2 の厚み方向において一致するように設けてもよい。また、基準電極 2 4 は、複数の電極から構成してもよく、ポンプ電極 2 1、センサ電極 2 2 及びモニタ電極 2 3 のそれぞれに対して別々に設けることもできる。

[0037] ポンプ電極 2 1、センサ電極 2 2、モニタ電極 2 3 及び基準電極 2 4 は、1 枚の固体電解質体 2 に設けられている。固体電解質体 2 の第 1 の表面 2 0 1 には、スペーサ 5 1 を介して板形状の絶縁体 5 2 が積層されている。固体電解質体 2 の第 1 の表面 2 0 1 上には、固体電解質体 2、スペーサ 5 1 及び絶縁体 5 2 によって、被測定ガス G が導入されるガス室 5 0 1 が形成されている。スペーサ 5 1 に設けられた穴 5 1 0 には、所定の拡散抵抗下においてガス室 5 0 1 に被測定ガス G を導入するための拡散抵抗層 5 1 1 が設けられている。固体電解質体 2 の第 2 の表面 2 0 2 には、スペーサ 5 3 を介して板形状のヒータ 3 が積層されている。固体電解質体 2 の第 2 の表面 2 0 2 上には、固体電解質体 2、スペーサ 5 3 及びヒータ 3 によって、基準ガス A が導入される基準ガス室 5 0 2 が形成されている。

[0038] 図 1 に示すように、NO_xセンサ 1 においては、ポンプ電極 2 1 及び基準電極 2 4（本例では基準電極 2 4 の一部）と、これらの間に挟まれた固体電解質体 2 の一部とによって、ポンプセル 4 1 が形成されている。ポンプセル 4 1 は、ポンプ電極 2 1 と基準電極 2 4 との間に電圧を印加して、ポンプ電極 2 1 と基準電極 2 4 との間に酸素イオン電流を流すことによって、被測定

ガスG中の酸素を除去するよう構成されている。

[0039] また、図2に示すように、NO_xセンサ1においては、センサ電極22及び基準電極24（本例では基準電極24の一部）と、これらの間に挟まれた固体電解質体2の一部とによって、センサセル42が形成されている。センサセル42は、センサ電極22と基準電極24との間に電圧を印加した状態において、センサ電極22と基準電極24との間に流れる酸素イオン電流を検出するよう構成されている。

[0040] NO_xセンサ1においては、モニタ電極23及び基準電極24（本例では基準電極24の一部）と、これらの間に挟まれた固体電解質体2の一部とによって、モニタセル43が形成されている。モニタセル43は、モニタ電極23と基準電極24との間に電圧を印加した状態において、モニタ電極23と基準電極24との間に流れる酸素イオン電流を検出するよう構成されている。

[0041] センサセル42は、NO_x及び残留酸素による酸素イオン電流を検出し、モニタセル43は、残留酸素による酸素イオン電流を検出する。そして、センサセル42における酸素イオン電流の値からモニタセル43における酸素イオン電流の値を差し引くことにより、被測定ガスG中のNO_x濃度が検出される。

[0042] 図1、図2に示すように、ヒータ3は、絶縁性のヒータ基板31と、ヒータ基板31に設けられた導電性の導体層32とによって構成されている。導体層32には、一対のリード322と、一対のリード322同士を接続する発熱体321とを有している。発熱体321は、リード322に比べて断面積が縮小していることにより、一対のリード322の間に通電を行う際に、リード322に比べて大きなジュール熱を発生させる。

[0043] ヒータ基板31、絶縁体52及びスペーサ51、53は、アルミナ等のセラミックスによって構成されている。導体層32は、一対のヒータ基板31の間に配置されており、ヒータ基板31に一定の厚みで設けられた導電性材料によって構成されている。

[0044] 本例の NO_x センサ1は、被測定ガスGにおける NO_x の濃度を検出するために用いられるセンサ電極22の表面層221（表面220から深さ350nmまでの層）の組成について規定している。

具体的には、センサ電極22の表面層221における、Pt-Rh合金中のRhの比率を、センサ電極22の全体における、Pt-Rh合金中のRhの比率よりも高くしている。また、センサ電極22は、Pt-Rh合金の他に、 ZrO_2 及び Y_2O_3 を含有している。

[0045] 図3は、センサ電極22の表面層221の付近を模式的に示す。センサ電極22の全体においては、Pt, Rhの金属粒子（粒径：0.8～3 μm ）及び ZrO_2 （ Y_2O_3 を含む）のセラミック粒子（粒径：0.5～2.5 μm ）が混在している。そして、センサ電極22の表面220においては、Pt, Rhの金属粒子及び ZrO_2 のセラミック粒子による凹凸が形成されている。センサ電極22の表面層221とは、センサ電極22の厚みの一部である。具体的には、表面層221とは、センサ電極22の長手方向の中心線に垂直な厚み方向において、言い換えれば、固体電解質体2の表面201に対して略垂直方向において、表面220から深さ350nmまでのセンサ電極22の一部であって、表面層221の表面220に対向する内面290を有し、この内面290の外形（Outline）は、表面220の外形に幾何学的に一致、すなわち、倣っている、言い換えれば、表面層221は、表面220から厚み350nmを有するセンサ電極22の一部からなる。センサ電極22の表面層221におけるPtとRhの原子組成比の違いは、センサ電極22の表面220全体の面積に対する、表面220に現れるPtの表面積の比率と、センサ電極22の表面220全体の面積に対する、表面220に現れるRhの表面積の比率との違いとして現れる。なお、PtとRhは、合金として金属粒子中に含まれている。

[0046] 本例においては、センサ電極22の能力を表す指標として、センサ電極22における酸素イオン電流Iの変化率（電流変化率X）と、センサ電極22の活性時間Tとを用いる。電流変化率X及び活性時間Tは、 NO_x センサ1

によるNO_xの分解性能と関連する指標である。

[0047] 図4には、センサセル42に印加する電圧（センサ電極22と基準電極24との間に印加する電圧）Vと、センサセル42に流れる酸素イオン電流I（センサセル電流Iという。）との関係を示す。そして、センサセル42に印加する電圧Vを、電圧の変化に関わらず、センサセル42に流れる酸素イオン電流がほぼ一定になる限界電流特性を示すための電圧V'とする。そして、電流変化率Xは、この電圧V'の値に±0.01Vの変化が生じたときに、センサセル電流Iに生じる変化率として、 $X = \Delta I / (2 \cdot I) \times 100$ （%）として表される。

[0048] 図5には、NO_xセンサ1を起動してからの経過時間tと、センサセル電流Iとの関係を示す。NO_xセンサ1を起動した直後においては、ガス室501内が大気雰囲気にあっても、センサ電極22の表面220におけるRhに吸着されている酸素が放出されるため、一時的にセンサセル電流Iが大きくなる。そして、活性時間Tは、NO_xセンサ1を起動してから（すなわち、ヒータ3を起動して）からセンサセル電流Iが表すNO_xの濃度が10ppm以下に低くなるまでの所要時間として表される。

[0049] 図6には、センサ電極22の全体における、Pt-Rh合金中のRhの比率（質量%）と、電流変化率X（%）との関係を示す。Rhの比率が30質量%よりも小さくなっていくと、電流変化率Xが大きくなっていくことがわかる。この理由は、センサ電極22の全体におけるRhの比率が小さくなることにより、RhによるNO_x及びO₂の吸着性能が低下するためであると考ええる。

[0050] 図7には、センサ電極22の全体における、Pt-Rh合金中のRhの比率（質量%）と、活性時間T（s）との関係を示す。Rhの比率が65質量%よりも大きくなっていくと、活性時間が長くなっていくことがわかる。この理由は、センサ電極22の全体におけるRhの比率が大きくなることにより、NO_xセンサ1の始動時において、Rhに吸着されたO₂を除去するために時間が掛かるためであると考ええる。

[0051] 図8には、センサ電極22の表面層221における、Pt-Rh合金中のRhの比率(atm%)と、電流変化率X(%)との関係を示す。ここで、センサ電極22の全体におけるPtとRhの質量比は、Pt:Rh=60:40とした。この場合、センサ電極22のPt-Rh合金の全体におけるRhの含有量は、55 atm%である。表面層221におけるRhの比率が59 atm%よりも小さくなっていくと、電流変化率Xが大きくなっていくことがわかる。この理由は、表面層221におけるRhの比率が小さくなることにより、RhによるNO_x及びO₂の吸着性能が低下するためであると考えられる。

[0052] 図9には、センサ電極22の表面層221における、Pt-Rh合金中のRhの比率(atm%)と、活性時間T(s)との関係を示す。ここで、センサ電極22の全体におけるPtとRhの質量比は、Pt:Rh=60:40とした。この場合、センサ電極22のPt-Rh合金の全体におけるRhの含有量は、55 atm%である。表面層221におけるRhの比率が65 atm%よりも大きくなっていくと、活性時間Tが長くなっていくことがわかる。この理由は、表面層221におけるRhの比率が大きくなることにより、NO_xセンサ1の始動時において、Rhに吸着されたO₂を除去するために時間が掛かるためであると考えられる。

[0053] 図8、図9のグラフより、センサ電極22の表面層221における、Pt-Rh合金に占めるRhの比率を、センサ電極22の全体における、Pt-Rh合金に占めるRhの比率よりも、原子組成比で4~10 atm%高くすることにより、センサ電極22における電流変化率Xを小さく抑えけるとともに、センサ電極22の活性時間Tを短く抑えられることが分かる。

[0054] 本例のNO_xセンサ1においては、センサ電極22の全体におけるPt-Rh合金とZrとの質量比は、Pt-Rh合金:Zr=93:7~75:25である。また、センサ電極22の表面層221における、Pt-Rh合金及びZrに占めるZrの比率は、センサ電極22の全体における、Pt-Rh合金及びZrに占めるZrの比率よりも、原子組成比で25~55 atm

%高い。

センサ電極 2 2 におけるセラミック成分は、 ZrO_2 及び Y_2O_3 を含有するイットリア安定化ジルコニアである。

[0055] 図 1 0 には、センサ電極 2 2 の全体における、Pt-Rh 合金及び Zr の合計に対する Zr の比率（質量%）と、電流変化率 X（%）との関係を示す。

Zr の比率が 7 質量%よりも小さくなっていく場合に、電流変化率 X が大きくなっていく。この理由は、センサ電極 2 2 の全体における Zr の比率が小さくなることにより、 ZrO_2 が NOx 中の酸素原子のイオン化を促進する能力が減少し、NOx の分解性能が低下するためであると考ええる。また、Zr の比率が 25 質量%よりも大きくなっていく場合にも、電流変化率 X が大きくなっていく。この理由は、センサ電極 2 2 における Zr の比率が大きくなることにより、センサ電極 2 2 における Pt-Rh 合金の比率が小さくなって、NOx 中の酸素原子を吸着するための導通抵抗が増加するためであると考ええる。

[0056] 図 1 1 には、センサ電極 2 2 の表面層 2 2 1 における、Pt-Rh 合金及び Zr 中の Zr の比率（atm%）と、電流変化率 X（%）との関係を示す。ここで、センサ電極 2 2 の全体における Pt と Rh の質量比は、Pt : Rh = 60 : 40 とした。また、センサ電極 2 2 の全体における Pt-Rh 合金と Zr の質量比は、Pt-Rh 合金 : Zr = 84 : 16 とした。この場合、センサ電極 2 2 の Pt-Rh 合金及び Zr における Zr の含有量は、25 atm% である。

[0057] センサ電極 2 2 の表面層 2 2 1 における Zr の比率が 50 atm% よりも小さくなっていくと、電流変化率 X が大きくなっていく。この理由は、センサ電極 2 2 の表面層 2 2 1 における Zr の比率が小さくなることにより、 ZrO_2 が NOx 中の酸素原子のイオン化を促進する能力が減少し、NOx の分解性能が低下するためであると考ええる。

[0058] 一方、センサ電極 2 2 の表面層 2 2 1 における Zr の比率が 80 atm%

よりも大きくなると、電流変化率 X が若干大きくなる。この理由は、センサ電極22の表面層221における Zr の比率が大きくなることにより、センサ電極22の表面層221における $Pt-Rh$ 合金の比率が小さくなって、 NO_x 中の酸素原子を吸着するための導通抵抗が増加するためであると考えられる。

[0059] 図11のグラフより、センサ電極22の表面層221における、 $Pt-Rh$ 合金及び Zr に占める Zr の比率を、センサ電極22の全体における、 $Pt-Rh$ 合金及び Zr に占める Zr の比率よりも、原子組成比で25～55atm%高くすることにより、センサ電極22における電流変化率 X を効果的に小さく抑えられる。

[0060] また、本例の NO_x センサ1における基準電極24は、 Pt 、 ZrO_2 及び Y_2O_3 を含有している。基準電極24の全体における Pt と Zr の質量比は、 $Pt:Zr=97:3\sim85:15$ である。また、基準電極24の、表面240から深さ350nmまでの間に存在する表面層241における、 Pt 及び Zr に占める Zr の比率は、基準電極24の全体における、 Pt 及び Zr に占める Zr の比率よりも、原子組成比で40～65atm%高い。また、基準電極24におけるセラミック成分は、 ZrO_2 及び Y_2O_3 を含有するイットリア安定化ジルコニアである。基準電極24の表面層241とは、図3に示したセンサ電極22の表面層221と同様に、凹凸形状の表面240の各位置から凹凸形状に倣った深さ350nmの位置までの層のことをいう。同図において、基準電極24の場合を括弧書きで示す。

また、ポンプ電極21及びモニタ電極23は、 $Pt-Au$ 合金及び ZrO_2 から構成してもよい。

[0061] 図12には、基準電極24の全体における、 Pt 及び Zr 中の Zr の比率（質量%）と、電流変化率 X （%）との関係を示す。

Zr の比率が3質量%よりも小さくなっていく場合に、電流変化率 X が大きくなっていくことがわかる。この理由は、センサ電極22においてイオン化された酸素原子が、基準電極24における ZrO_2 を通過しにくくなり、 N

NO_xの分解性能が低下するためであると考える。また、Zrの比率が15質量%よりも大きくなっていく場合にも、電流変化率Xが大きくなっていくことがわかる。この理由は、基準電極24の表面層241におけるZrの比率が大きくなることにより、基準電極24におけるPtの比率が小さくなって、基準電極24の導通抵抗が増加するためであると考える。

[0062] 図13には、基準電極24の表面層241における、Pt及びZr中のZrの比率(atm%)と、電流変化率X(%)との関係を示す。ここで、基準電極24の全体におけるPtとZrの質量比は、Pt:Zr=90:10とした。この場合、基準電極24のPt及びZrにおけるZrの含有量は、20atm%である。

[0063] 基準電極24の表面層241におけるZrの比率が60atm%よりも小さくなっていくと、電流変化率Xが大きくなっていく。この理由は、センサ電極22においてイオン化された酸素原子が、基準電極24の表面層241におけるZrO₂を通過しにくくなり、NO_xの分解性能が低下するためであると考える。

[0064] 一方、基準電極24の表面層241におけるZrの比率が85atm%よりも大きくなると、電流変化率Xが若干大きくなる。この理由は、基準電極24の表面層241におけるZrの比率が大きくなることにより、基準電極24の表面層241におけるPtの比率が小さくなって、基準電極24の導通抵抗が増加するためであると考える。

[0065] 図13のグラフより、基準電極24の表面層241における、Pt及びZrに占めるZrの比率を、基準電極24の全体における、Pt及びZrに占めるZrの比率よりも、原子組成比で40~65atm%高くすることにより、センサ電極22における電流変化率Xを効果的に小さく抑えられる。

[0066] 次に、本例のNO_xセンサ1を製造する方法について説明する。

まず、各電極21、22、23、24が設けられた板形状の固体電解質体2、板形状の絶縁体52、スペーサ51、53、ヒータ3等を積層して、NO_xセンサ1の積層体を形成する。次いで、大気雰囲気下において、積層体

に脱脂を行って、積層体における樹脂成分等を除去する。次いで、酸素濃度を低減させた環境下において、積層体を焼成する。このとき、焼成時の酸素濃度を3%以下に調整することにより、センサ電極22におけるPt-Rh合金中のRhが酸素に引き寄せられて、センサ電極22の表面220付近に集中してしまうことが防止される

[0067] 図14には、焼成時の酸素濃度(%)と、センサ電極22の表面層221におけるPt-Rh合金中のRhの比率(atm%)との関係を示す。この場合のセンサ電極22の全体におけるPt-Rh合金中のPtとRhの原子組成比は、Pt:Rh=45:55である。図14において、焼成時の酸素濃度が3%以下の環境下において焼成を行う場合には、センサ電極22の表面層221におけるPt-Rh合金中のRhの比率が、センサ電極22の全体におけるPt-Rh合金中のRhの比率とほとんど変わらない。

[0068] 一方、焼成時の酸素濃度が3%を超える場合には、センサ電極22の表面層221におけるPt-Rh合金中のRhの比率が増加する。この理由は、焼成時の酸素濃度が高くなると、Pt-Rh合金中のRhが酸素に引き寄せられて、センサ電極22の表面220付近に集中するためであると考えられる。

[0069] Ptの表面エネルギー(J/m²)とRhの表面エネルギー(J/m²)とはほぼ同じである。そのため、焼成時において、外部要因である酸素濃度を低く保てば、原料仕込み時の組成とほぼ同じ状態の表面層221が形成される。これにより、センサ電極22の最終的な表面層221の組成を容易に調整することが可能になる。

[0070] NOxセンサ1の積層体に焼成を行った後には、積層体をインシュレータ(碍子)によって固定し、NOxセンサ1の先端部にトラップ層を塗布し、このトラップ層を焼き付ける。トラップ層は、多孔質のセラミック材料から構成され、NOxセンサ1のガス室501に、各電極に対する被毒物質が侵入することを防止するものである。

[0071] 図15は、NOxセンサ1の積層体を加熱する温度(°C)と、センサ電極22の膨張率(線膨張率%)との関係を示す。この場合のセンサ電極22の

全体におけるPt-Rh合金中のPtとRhの原子組成比は、Pt:Rh=45:55である。図15において、温度が500℃以下である場合には、センサ電極22がほとんど膨張していない。一方、温度が500℃を超えて1150℃ぐらいまでの範囲においては、センサ電極22が膨張している。このセンサ電極22の膨張は、Rhが酸化するために生じていると考える。

[0072] そのため、大気雰囲気下等の酸素濃度が高い環境下において、NO_xセンサ1の積層体に加熱を行う際には、この加熱温度は500℃以下に調整することが好ましい。また、積層体の焼成後又はトラップ層の焼付後に、積層体に大気を接触させる際の温度は、500℃以下に調整することが好ましい。

[0073] また、NO_xセンサ1の積層体にトラップ層を形成した後は、センサセル42（センサ電極22と基準電極24との間）に、センサ電極22の組成を調整するための調整用電圧V1を印加する。そして、この調整用電圧V1の印加によって、センサ電極22の全体におけるPt-Rh合金中のRhの比率に対して、センサ電極22の表面層221におけるPt-Rh合金中のRhの比率を高くする。

[0074] 焼成及びトラップ層の焼付が行われた、NO_xセンサ1の積層体は、大気の雰囲気に晒される。そして、センサ電極22の表面層221におけるPt-Rh合金においては、Rhが大気中の酸素に引き寄せられ、Rhの比率が、目標とする比率よりも高くなっている場合がある。そこで、積層体に対して、NO_xセンサ1の使用時にセンサセル42に印加する電圧V'よりも高い調整用電圧V1をセンサセル42に印加する。

[0075] 図16は、センサセル42に印加する調整用電圧V1（V）と、センサ電極22の表面層221におけるPt-Rh合金中のRhの比率（atm%）との関係を示す。この場合のセンサ電極22の全体におけるPt-Rh合金中のPtとRhの原子組成比は、Pt:Rh=45:55である。また、酸素濃度が100ppmの環境下において調整用電圧V1の印加を行う場合を示す。

[0076] 図16によれば、センサセル42に印加する調整用電圧V1が1.6V未

満と低い場合には、センサ電極 22 の表面層 221 における Pt-Rh 合金中の Rh の比率を下げにくいことがわかる。

[0077] 一方、調整用電圧 V_1 を 1.6 ~ 2.4 V の範囲内にする場合には、センサ電極 22 の表面層 221 における Pt-Rh 合金中の Rh の比率が目標とする比率にまで低下する。この理由は、電圧印加することによりセンサ電極 22 の表面の酸素濃度が下がり、上述したように Pt と Rh の表面エネルギーがほぼ同等なため、Rh が内部に拡散するためであると考えられる。

[0078] ただし、2.4 V よりも高い調整用電圧 V_1 をセンサセル 42 に印加すると、センサ電極 22 における ZrO_2 中の O_2 が無理に引き抜かれようとし、 ZrO_2 の結晶構造が破壊されるおそれがある。この場合、 NO_x センサ 1 に異常が生じる可能性がある。

そのため、センサセル 42 に印加する調整用電圧 V_1 は、1.6 ~ 2.4 V とすることが好ましい。

[0079] 図 17 は、センサ電極 22 の表面 220 からの深さ (nm) と、センサ電極 22 の表面層 221 における Pt と Rh の原子組成比 (atm%) の分布との関係を示す。この場合のセンサ電極 22 の全体における Pt-Rh 合金中の Pt と Rh の原子組成比は、Pt : Rh = 45 : 55 である。

[0080] 図 17 によれば、センサ電極 22 の表面 220 付近における Rh の比率が高いことがわかる。また、センサ電極 22 の表面 220 からの深さが 0 nm である場合から 350 nm に向けて深くなるに連れて、センサ電極 22 の表面層 221 における Pt と Rh の比率が、センサ電極 22 の全体における Pt と Rh の比率に近づく。

[0081] また、図 17 において、センサ電極 22 の表面層 221 における、Pt-Rh 合金に占める Rh の比率の最大値と最小値との差 δ は、10 atm% 以下である。これにより、センサ電極 22 の全体における、Pt-Rh 合金中の Rh の比率と、センサ電極 22 の表面層 221 における、Pt-Rh 合金中の Rh の比率とが極端に異なることが防止される。

センサ電極 22 の表面層 221 における、Pt-Rh 合金中の Rh の比率

の最大値と最小値との差 δ が 10 at m % を超える場合には、Rh がセンサ電極 22 の表面 220 付近に集中し、NOx センサ 1 の使用時に Rh が早い時期に拡散されるおそれがある。

[0082] 図 18 には、センサ電極 22 の表面 220 からの深さ (nm) と、センサ電極 22 の表面層 221 における Pt、Rh 及び Zr の原子組成比 (at m %) の分布との関係を示す。この場合のセンサ電極 22 の全体における Pt-Rh 合金中の Pt と Rh の原子組成比は、Pt : Rh = 45 : 55 であり、センサ電極 22 の全体における Pt-Rh 合金と Zr との原子組成比は、Pt-Rh 合金 : Zr = 75 : 25 である。

[0083] 図 18 によれば、センサ電極 22 の表面 220 付近における Zr 及び Rh の比率が高いことがわかる。また、センサ電極 22 の表面 220 からの深さが 0 nm である場合から 350 nm に向けて深くなるに連れて、センサ電極 22 の表面層 221 における Pt と Rh の比率が、センサ電極 22 の全体における Pt と Rh の比率に緩やかに近づく。また、センサ電極 22 の表面層 221 における、Pt-Rh 合金と Zr との比率が、センサ電極 22 の全体における、Pt-Rh 合金と ZrO_2 (Zr) との比率に緩やかに近づく。

[0084] センサ電極 22 の表面層 221 における Zr の比率は、センサ電極 22 の全体における Zr の比率よりも圧倒的に高い。そのため、センサ電極 22 の表面 220 からの深さが約 1000 nm 以上に深くなると、センサ電極 22 の全体における成分の比率が現れない (図 18 には、センサ電極 22 の全体における成分の比率が現れていない)。

[0085] また、図 18 において、センサ電極 22 の表面層 221 における、Pt-Rh 合金及び Zr に占める Zr の比率の最大値と最小値との差 δ は、30 at m % 以下である。これにより、センサ電極 22 の全体における、 ZrO_2 (Zr) の比率と、センサ電極 22 の表面層 221 における、Zr の比率とが極端に異なることが防止される。

センサ電極 22 の表面層 221 における Zr の比率の最大値と最小値との差 δ が 30 at m % を超える場合には、センサ電極 22 の表面層 221 にお

けるZ_rの比率が、センサ電極22の全体におけるZ_rの比率に早期に近づいてしまうおそれがある。

[0086] 図19には、基準電極24の表面240からの深さ(nm)と、基準電極24の表面層241におけるPtとZ_rの原子組成比(atm%)の分布との関係を示す。この場合の基準電極24の全体におけるPtとZ_rの質量比は、Pt : Z_r = 87.5 : 12.5である。

[0087] 図19によれば、基準電極24の表面240付近におけるZ_rの比率が高いことがわかる。基準電極24の表面240からの深さが0nmである場合から350nmに向けて深くなるに連れて、基準電極24の表面層241におけるPtとZ_rの比率が、基準電極24の全体におけるPtとZ_rの比率に緩やかに近づく。

[0088] 基準電極24の表面層241におけるZ_rの比率は、基準電極24の全体におけるZ_rの比率よりも圧倒的に高い。そのため、基準電極24の表面240からの深さが約1000nm以上に深くなると、基準電極24の全体における成分の比率が現れない(同図には、基準電極24の全体における成分の比率が現れていない)。

[0089] また、図19において、基準電極24の表面層241における、Z_rの比率の最大値と最小値との差 δ は、25atm%以下である。これにより、基準電極24の全体におけるZ_rO₂(Z_r)の比率と、基準電極24の表面層241におけるZ_rの比率とが極端に異なることが防止される。

[0090] 基準電極24の表面層241における、Z_rの比率の最大値と最小値との差 δ が25atm%を超える場合には、基準電極24の表面層241におけるZ_rの比率が、基準電極24の全体におけるZ_rの比率に早期に近づいてしまうおそれがある。

[0091] 以上のように、本例のNO_xセンサ1においては、センサ電極22の表面層221におけるPtとRhの原子組成比の規定、センサ電極22の表面層221におけるPt-Rh合金とZ_rの原子組成比の規定、さらに、基準電極24の表面層241におけるPtとZ_rの原子組成比の規定によって、セ

ンサ電極 2 2 における電流変化率 X を小さく抑えることができるとともに、センサ電極 2 2 の活性時間 T を短く抑えられる。これにより、 NO_x センサ 1 の NO_x 分解性能を、長期に亘って高く維持される。

請求の範囲

- [請求項1] 酸素イオン伝導性を有する1つ又は複数の固体電解質体(2)と、
該固体電解質体における、酸素を含む被測定ガス(G)に晒される表面(201)に設けられ、上記被測定ガスにおける酸素濃度を調整するために用いられるポンプ電極(21)と、
上記固体電解質体における、上記被測定ガスに晒される表面に設けられ、上記ポンプ電極によって酸素濃度が調整された後の被測定ガスにおける NO_x の濃度を検出するために用いられるセンサ電極(22)と、を備え、
該センサ電極の金属成分は、Pt-Rh合金によって構成されており、
上記センサ電極の全体におけるPtとRhの質量比は、Pt:Rh=70:30~35:65であり、
上記センサ電極の、表面(220)から深さ350nmまでの間に存在する表面層(221)における、Pt-Rh合金に占めるRhの比率は、上記センサ電極の全体における、Pt-Rh合金に占めるRhの比率よりも、原子組成比で4~10atm%高い、 NO_x センサ(1)。
- [請求項2] 上記センサ電極の上記表面層における、Pt-Rh合金に占めるRhの比率の最大値と最小値との差(δ)は、10atm%以下である、請求項1に記載の NO_x センサ。
- [請求項3] 上記センサ電極は、Pt-Rh合金の他に、 ZrO_2 を含有しており、
上記センサ電極の全体におけるPt-Rh合金とZrとの質量比は、Pt-Rh合金:Zr=93:7~75:25であり、
上記センサ電極の上記表面層における、Pt-Rh合金とZrの合計に占めるZrの比率は、上記センサ電極の全体における、Pt-Rh合金とZrの合計に占めるZrの比率よりも、原子組成比で25~

55 at m %高い、請求項1又は2に記載のNO_xセンサ。

[請求項4] 上記センサ電極の上記表面層における、Pt-Rh合金とZrの合計に占めるZrの比率の最大値と最小値との差(δ)は、30 at m %以下である、請求項3に記載のNO_xセンサ。

[請求項5] 上記固体電解質体における、一定濃度の酸素を含む基準ガス(A)に晒される表面(202)であって、上記センサ電極と対応する位置には、基準電極(24)が設けられており、

該基準電極は、PtとZrO₂を含有しており、

上記基準電極の全体におけるPtとZrの質量比は、Pt : Zr = 97 : 3 ~ 85 : 15であり、

上記基準電極の、表面(240)から深さ350 nmまでの間に存在する表面層(241)における、PtとZrの合計に占めるZrの比率は、上記基準電極の全体における、PtとZrの合計に占めるZrの比率よりも、原子組成比で40 ~ 65 at m %高い、請求項1 ~ 4のいずれか一項に記載のNO_xセンサ。

[請求項6] 上記基準電極の上記表面層における、PtとZrの合計に占めるZrの比率の最大値と最小値との差(δ)は、25 at m %以下である、請求項5に記載のNO_xセンサ。

[請求項7] 上記ポンプ電極及び上記センサ電極は、1つの上記固体電解質体における、上記被測定ガスに晒される表面に設けられており、

上記基準電極は、上記1つの固体電解質体における、上記基準ガスに晒される表面に設けられている、請求項5又は6に記載のNO_xセンサ。

[illegible]

Diagram illustrating a cross-sectional view of a catalyst layer 22 on a substrate 240. The catalyst layer 22 contains Pt and Rh particles on a ZrO₂ support. The layer is divided into regions (240) and (220). A dimension line indicates a thickness of (241) and (221).

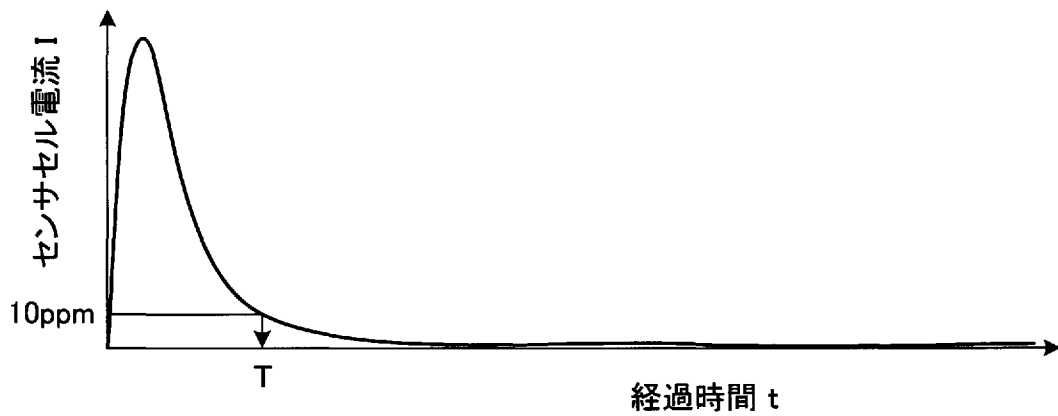
センサセル電流 I

ΔI

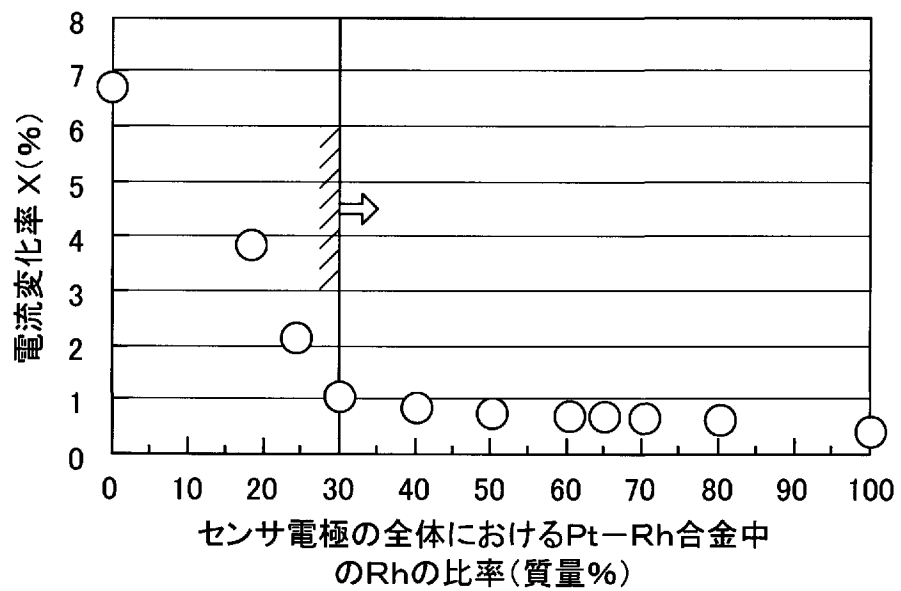
V'

印加電圧 V

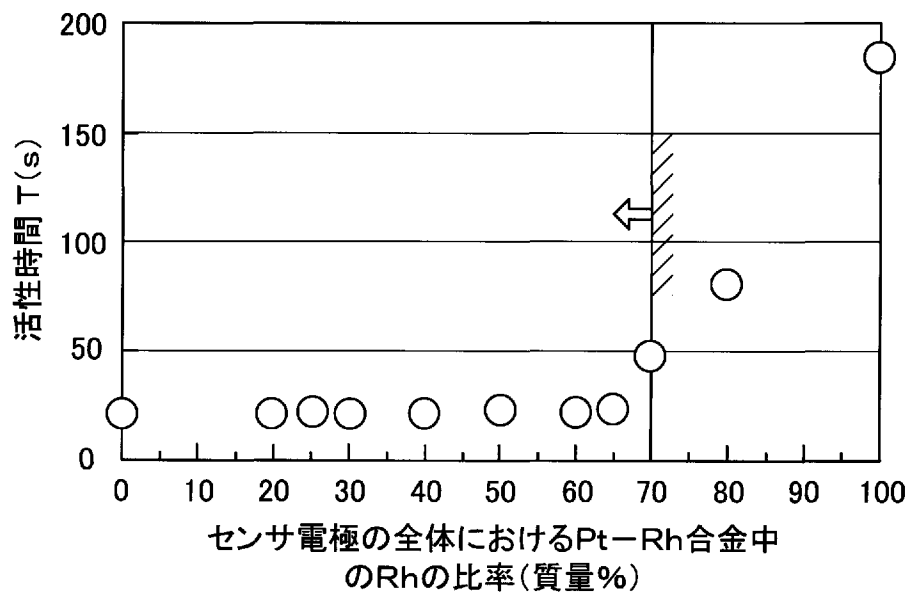
[図5]



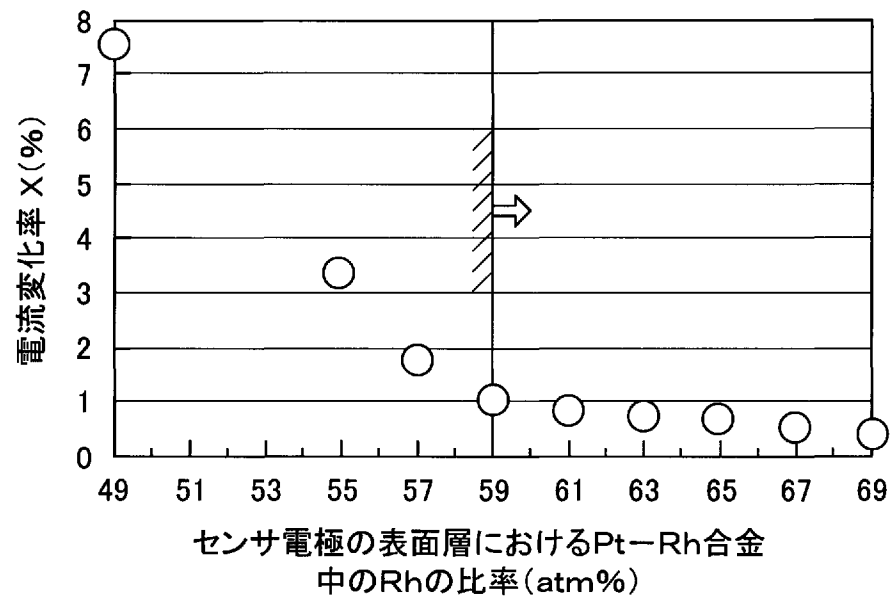
[図6]



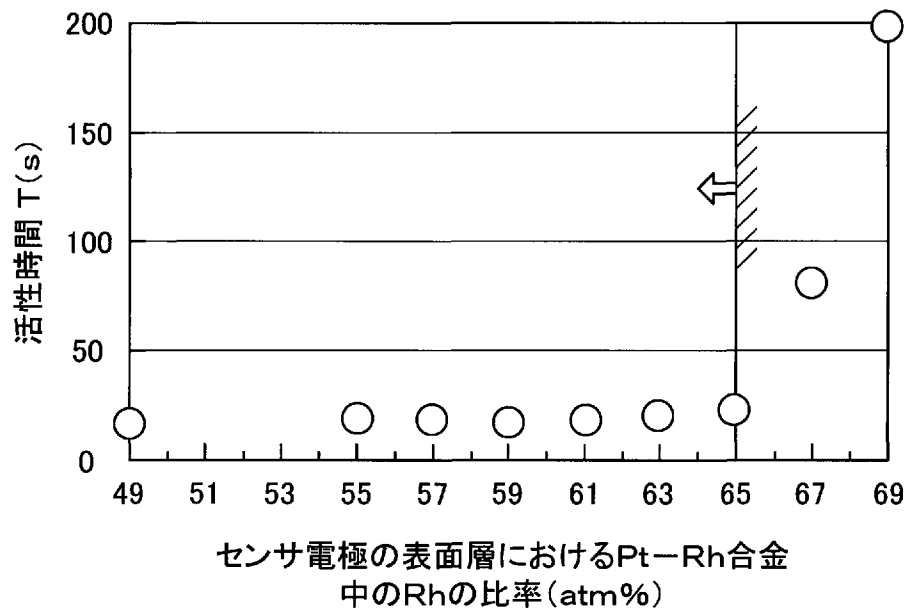
[図7]



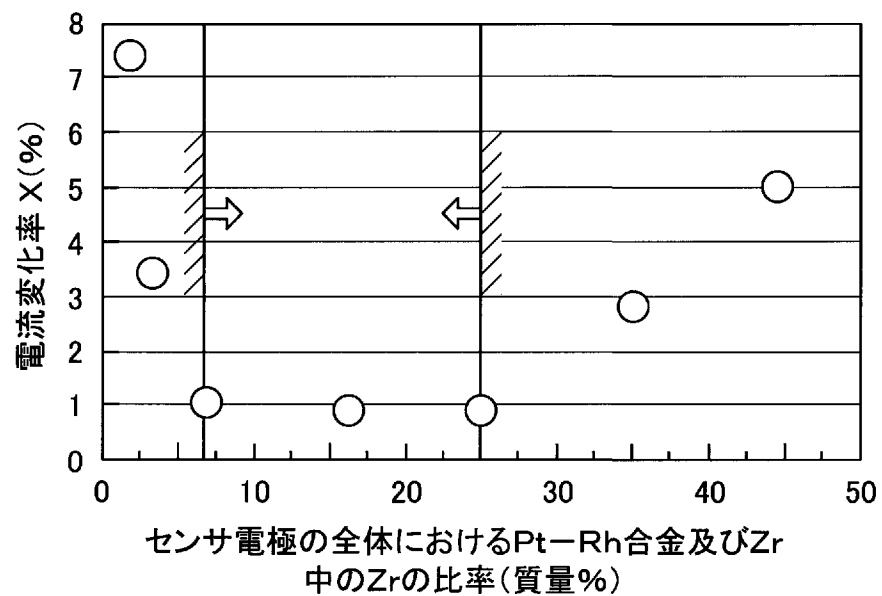
[図8]



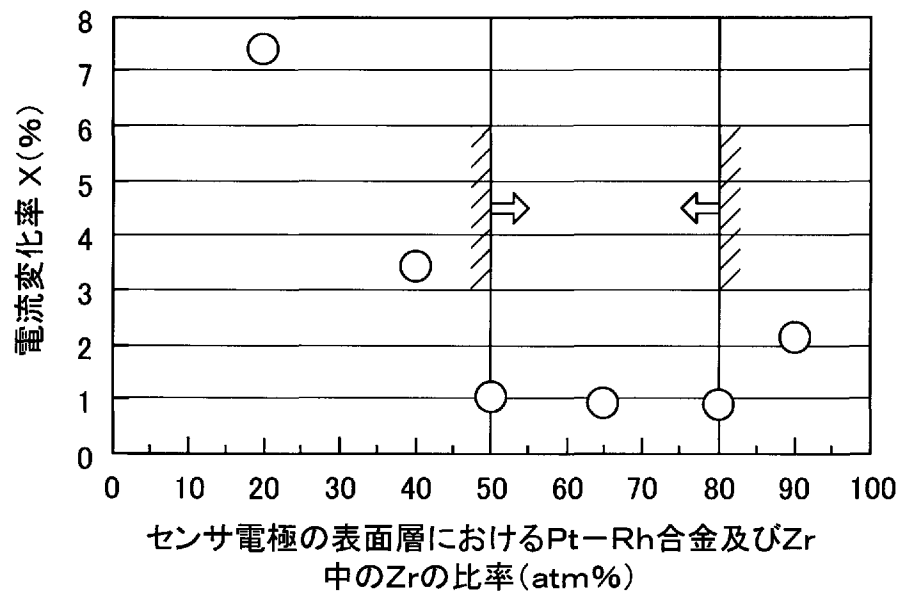
[図9]



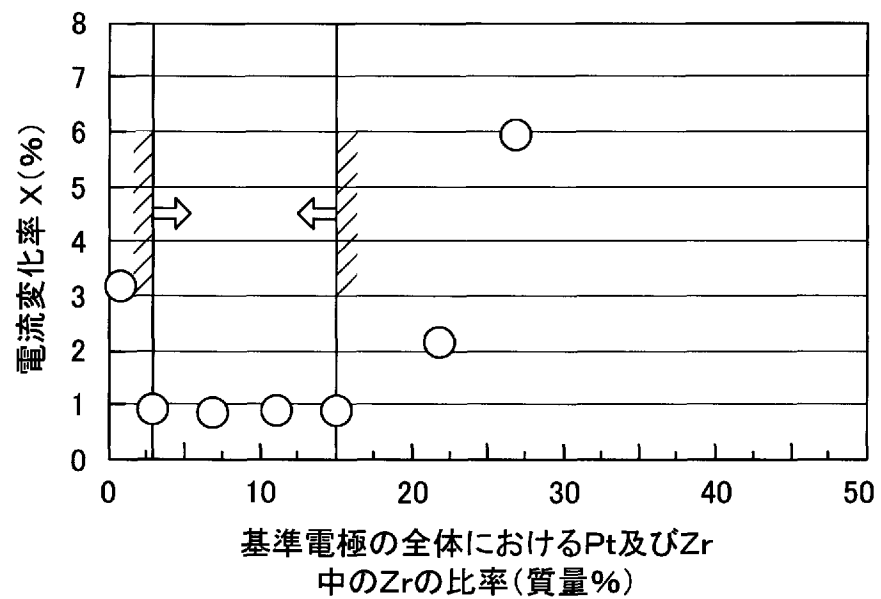
[図10]



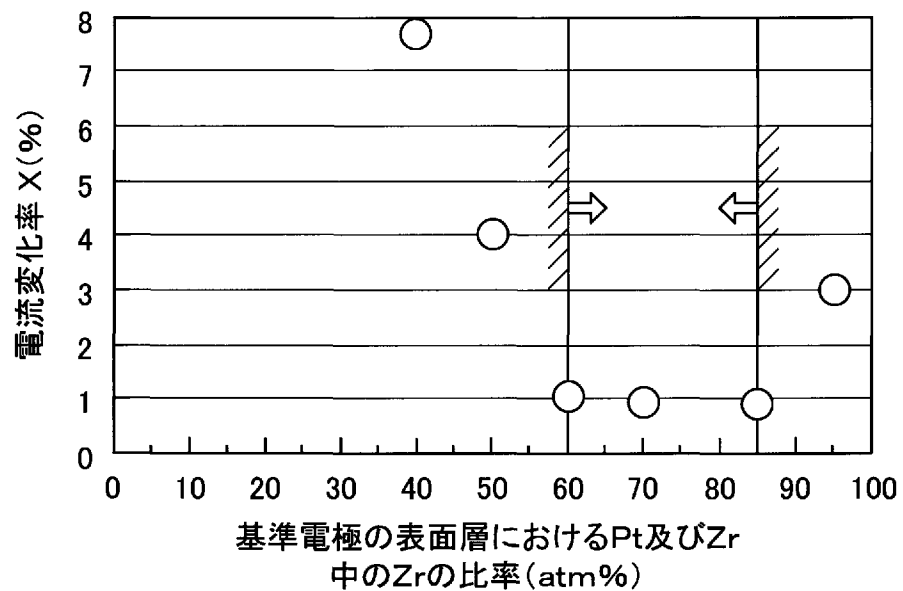
[図11]



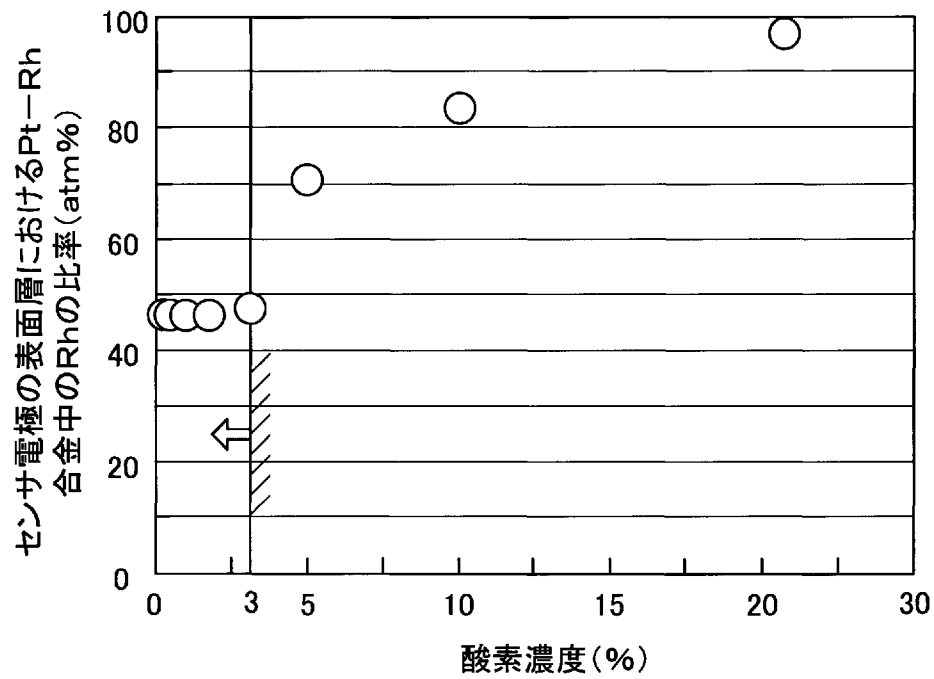
[図12]



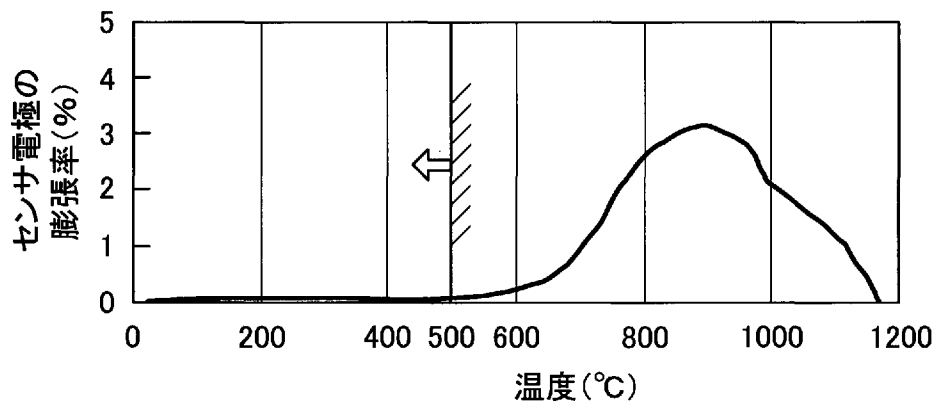
[図13]



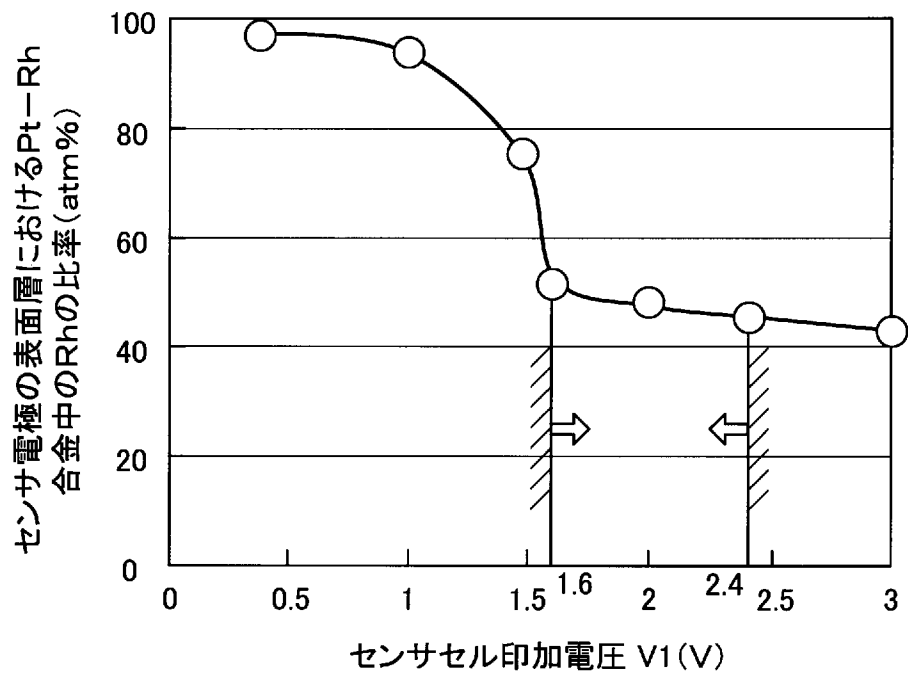
[図14]



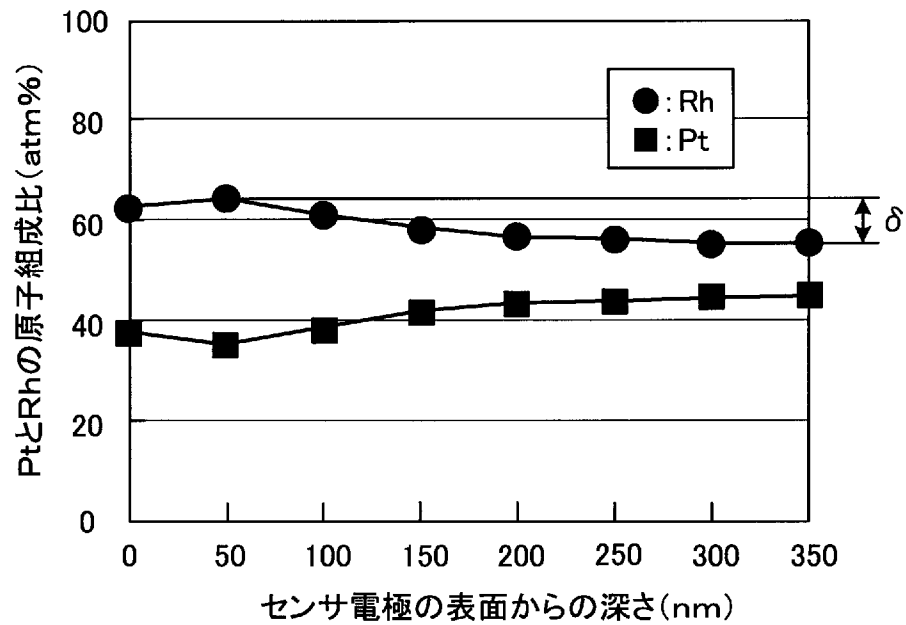
[図15]



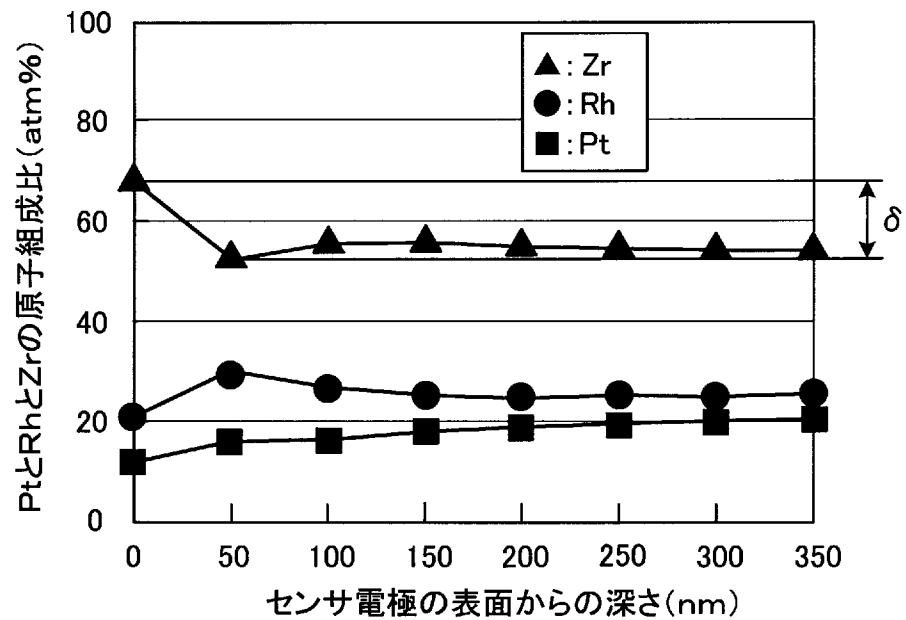
[図16]



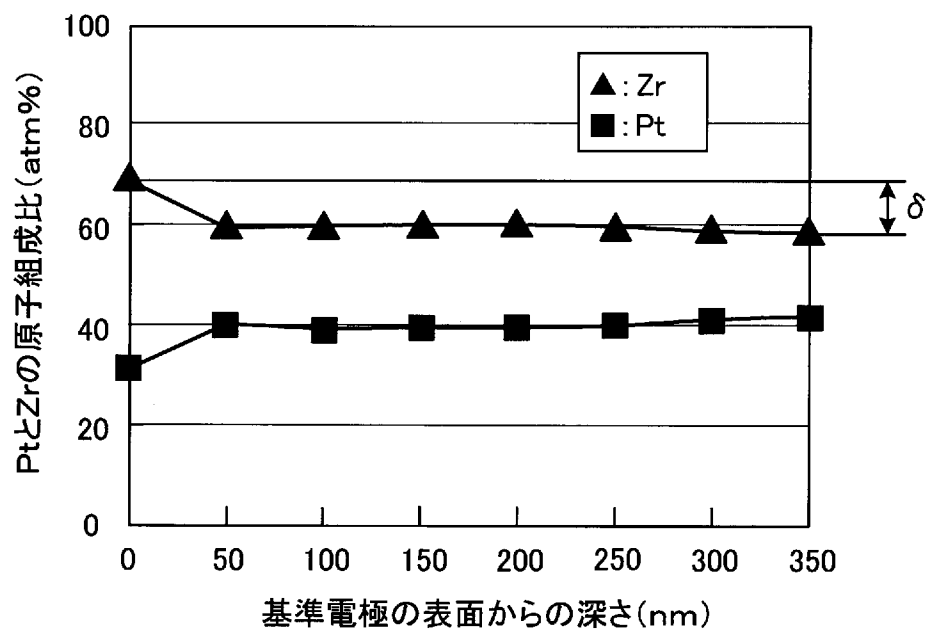
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050435

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)

G01N27/406-G01N27/41, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2004-271515 A (Nippon Soken, Inc.), 30 September 2004 (30.09.2004), paragraphs [0051], [0083] & DE 102004008233 A1	1-7
A	JP 2003-322636 A (NGK Insulators, Ltd.), 14 November 2003 (14.11.2003), abstract; paragraphs [0008] to [0012]; fig. 2 & US 2003/0201172 A1 paragraphs [0010] to [0014]; fig. 2 & EP 1359412 A1	1-7
A	JP 2011-149732 A (Toyota Motor Corp.), 04 August 2011 (04.08.2011), paragraphs [0016], [0029] (Family: none)	1-7

☒ 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
07 March 2016 (07.03.16)

Date of mailing of the international search report
15 March 2016 (15.03.16)

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/JP2016/050435

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 62-198749 A (Nippondenso Co., Ltd.), 02 September 1987 (02.09.1987), fig. 2 & DE 3706079 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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（IPC））

Int.Cl. G01N27/406-G01N27/41, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2004-271515 A（株式会社日本自動車部品総合研究所） 2004.09.30, 段落[0051], [0083] & DE 102004008233 A1	1-7
A	JP 2003-322636 A（日本碍子株式会社） 2003.11.14, [要約], 段落[0008]-[0012], 図2 & US 2003/0201172 A1, 段落[0010]-[0014], 図2 & EP 1359412 A1	1-7

☒ 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

07.03.2016

国際調査報告の発送日

15.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

櫃本 研太郎

2 J

4 4 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

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 2011-149732 A (トヨタ自動車株式会社) 2011.08.04, 段落[0016],[0029] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 62-198749 A (日本電装株式会社) 1987.09.02, 図 2 & DE 3706079 A1	1-7