

(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2010-71658

(P2010-71658A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 27/12	(2006.01)	2 G O 4 6
	GO 1 N 27/12	C
	GO 1 N 27/12	B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2008-236040 (P2008-236040)	(71) 出願人	000004547
(22) 出願日	平成20年9月16日 (2008.9.16)		日本特殊陶業株式会社
			愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
		(74) 代理人	100113022
			弁理士 赤尾 謙一郎
		(74) 代理人	100110249
			弁理士 下田 昭
		(74) 代理人	100102130
			弁理士 小山 尚人
		(72) 発明者	柿元 志郎
			愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
			日本特殊陶業株式会社内
		(72) 発明者	山田 哲生
			愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
			日本特殊陶業株式会社内

最終頁に続く

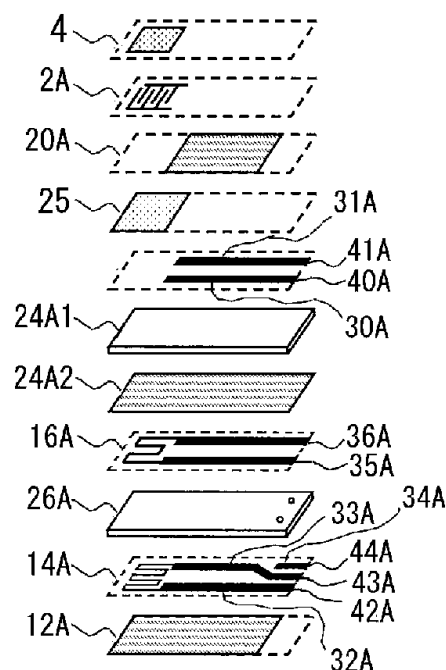
(54) 【発明の名称】 アンモニアセンサ

(57) 【要約】

【課題】 400℃を越える温度で測定可能であり、耐熱安定性に優れたアンモニアセンサを提供する。

【解決手段】 一对の電極2Aと、該一对の電極に接して設けられ被検出ガス中のアンモニア成分に応じて電気的に変化する感応部4とを備え、感応部4は、固体超強酸物質とn型酸化物半導体の混合物とのみからなり、走査透過電子顕微鏡を用いて20点の感応部を観察したとき、全ての観察点における感応部4中の固体超強酸物質は、担体の表面に、これより微小で非晶質成分からなる複数の微粒を結合させてなるアンモニアセンサ200Aである。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極と、該一対の電極に接して設けられ被検出ガス中のアンモニア成分に応じて電気的に変化する感応部とを備え、前記感応部は、固体超強酸物質と n 型酸化物半導体との混合物のみからなり、

走査透過電子顕微鏡を用いて 20 点の前記感応部を観察したとき、全ての観察点における前記感応部中の前記固体超強酸物質は、担体の表面に、これより微小で非晶質成分からなる複数の微粒を結合させてなるアンモニアセンサ。

【請求項 2】

前記固体超強酸物質の前記担体は、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 HfO_2 、 SnO_2 、 SiO_2 及び Al_2O_3 の群から選ばれる 1 種以上からなり、前記固体超強酸物質の前記微粒は、 WO_3 、 MoO_3 、 B_2O_3 、 SO_4 、 PO_4 の群から選ばれる 1 種以上からなる請求項 1 記載のアンモニアセンサ。

【請求項 3】

前記固体超強酸物質は、 WO_3/ZrO_2 、 SO_4/ZrO_2 、 WO_3/TiO_2 、及び WO_3/Al_2O_3 の群から選ばれる 1 種以上からなる請求項 1 又は 2 記載のアンモニアセンサ。

【請求項 4】

前記担体は、 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 、 YbO_3 、 Ga_2O_3 の群から選ばれる 1 種以上の安定化剤を含有する請求項 1～3 のいずれかに記載のアンモニアセンサ。

【請求項 5】

前記 n 型酸化物半導体は、 WO_3 、 SnO_2 、 TiO_2 、及び MoO_3 の群から選ばれる 1 種以上からなる請求項 1～4 のいずれかに記載のアンモニアセンサ。

【請求項 6】

前記 n 型酸化物半導体は、 $A_2(WO_4)_3$ (A は Al、In、Y、Nd、又は La のいずれか 1 つ) からなる請求項 5 記載のアンモニアセンサ。

【請求項 7】

前記感応部全体に対し、前記 n 型酸化物半導体が合計で 5～20wt% 含有されている請求項 1～6 のいずれかに記載のアンモニアセンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば燃焼器や内燃機関等の燃焼ガスや排気ガスの測定に好適に用いられるアンモニアセンサに関する。

【背景技術】

【0002】

自動車等の内燃機関の燃費向上や燃焼制御を行うガスセンサとして、排気ガス中の酸素濃度を検出する酸素センサや空燃比センサが知られている。又、排気ガス中の窒素酸化物 (NO_x) の浄化方法として、尿素 SCR (Selective Catalytic Reduction、選択還元触媒) 方式が開発されている。尿素 SCR 方式は、SCR 触媒に尿素を添加してアンモニアを発生させ、アンモニアにより NO_x を還元するものであり、 NO_x を還元するアンモニア濃度が適量かどうかを測定するためのアンモニアセンサが求められている。

【0003】

このようなアンモニアセンサとして、アンモニア濃度に応じてインピーダンスが変化する固体超強酸物質 (感ガス材料) で一対の電極を被覆し、電極間に交流を印加した時のインピーダンス変化に基づいてアンモニア濃度を検出するインピーダンス式 (固体酸式) のアンモニアセンサが提案されている (特許文献 1, 2 参照)。

特許文献 1 には、 ZrO_2 粉末に W 溶液を加えて (含浸させて) 焼成し、主成分である ZrO_2 に副成分となる WO_3 を含ませた固体超強酸物質 (WO_3/ZrO_2) を形成し、このペーストを塗布して感ガス材料とすることが記載されている。担体である ZrO_2 (又は ZrO_2 に Y を添加した YSZ) に対し、これよりも微粒の WO_3 が化学結合しており、 WO_3 が有する固体酸としての特性がアンモニアの選択検知に寄与すると考えられる。

10

20

30

40

50

又、特許文献2には、YSZ粉末と WO_3 粉末とを別々に作製した後、これらを混合し、ペーストを塗布して感ガス材料とすることが記載されている。YSZ粒子と WO_3 粒子との接触点近傍で化学結合が生じて固体超強酸物質(WO_3/ZrO_2)を形成し、特許文献1と同様に WO_3 が有する固体酸としての特性がアンモニアの選択検知に寄与すると考えられる。

【0004】

【特許文献1】特許第3950833号公報(0075~0077、表1)

【特許文献2】特開2007-15529号公報(要約)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、センサの実使用環境では、排ガス温度が400℃を越える場合があり、400℃より高温においても安定してアンモニアを検知できるセンサが求められている。

しかしながら、上記した特許文献1記載の固体酸式アンモニアセンサは、固体酸へのアンモニアの吸着による電気抵抗の変化のみを利用したセンサであるため、高温になると感度が低下するという問題がある。この原因の1つとして、400℃よりも高温環境下では、アンモニアの吸着量が減少し、電気抵抗の変化が少なくなるためであると考えられる。

また、上記した特許文献2記載の固体酸アンモニアセンサは、YSZ粉末と WO_3 粉末とを単純に混合して作成しているため、感ガス材料には、担体であるYSZ粒子の表面に WO_3 粒子が化学結合して固体超強酸物質を形成したもの以外に、微粒の WO_3 粒子で覆われず固体超強酸物質にならない単体のYSZ粒子が存在する。

高温環境下において固体超強酸物質は、担体のYSZに微粒の WO_3 が存在しているので、担体の粒成長を防止できることが判明した。しかし、担体のYSZ粒子の表面に微粒の WO_3 が存在しない場合は、担体を構成するYSZ粒子が別個に凝集して、高温で粒成長が生じてしまい高温測定での感度や耐熱性に問題がある。

【0006】

すなわち、本発明は、400℃を越える温度で測定可能であり、耐熱安定性に優れたアンモニアセンサの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するため、本発明のアンモニアセンサは、一対の電極と、該一対の電極に接して設けられ被検出ガス中のアンモニア成分に応じて電気的に変化する感応部とを備え、前記感応部は、固体超強酸物質とn型酸化物半導体の混合物とのみからなり、走査透過電子顕微鏡を用いて20点の前記感応部を観察したとき、全ての観察点における前記感応部中の固体超強酸物質は、担体の表面に、これより微小で非晶質成分からなる複数の微粒を結合させてなる。

このような構成とすると、担体の表面に、これより微小で非晶質成分からなる複数の微粒を結合させた固体超強酸物質が確実に形成され、また、微粒が存在しない担体を含まないため高温での担体の粒成長を抑制する。そのため、400℃を越える温度でアンモニアの測定可能となり、耐熱安定性にも優れたアンモニアセンサが得られる。さらに、感応部が固体超強酸物質のみで形成される場合と比べ、固体超強酸物質とn型酸化物半導体とからなるので、400℃よりも高温下でアンモニアの吸着量が減少しても、電気抵抗の変化が低下することを抑制できる。これは、固体超強酸物質に吸着したアンモニアが隣接するn型酸化物半導体の電子伝導性を増加させる事を利用し、高温でアンモニア感度が低下するのを抑制することできる。

【0008】

前記固体超強酸物質の前記担体は、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 HfO_2 、 SnO_2 、 SiO_2 及び Al_2O_3 の群から選ばれる1種以上からなり、前記固体超強酸物質の前記微粒は、 WO_3 、 MoO_3 、 B_2O_3 、 SO_4 、 PO_4 の群から選ばれる1種以上からなることが好ましい。

前記固体超強酸物質は、 WO_3/ZrO_2 、 SO_4/ZrO_2 、 WO_3/TiO_2 、及び $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の群から選ばれる1種以上からなることが好ましい。

10

20

30

40

50

前記担体は、CaO、MgO、Y₂O₃、YbO₃、Ga₂O₃の群から選ばれる１種以上の安定化剤を含有することが好ましい。

前記ｎ型酸化物半導体材料は、WO₃、SnO₂、TiO₂、及びMoO₃の群から選ばれる１種以上からなることが好ましい。

【０００９】

前記ｎ型酸化物半導体材料は、A₂(WO₄)₃（AはAl、In、Y、Nd、又はLaのいずれか１つ）からなることが好ましい。

A₂(WO₄)₃は複合酸化物であるため、センサの耐熱安定性をさらに向上させる。

【００１０】

前記感応部全体に対し、前記ｎ型酸化物半導体材料が合計で５～２０wt%含有されていることが好ましい。

10

【発明の効果】

【００１１】

この発明によれば、４００℃を越える温度で測定可能であり、耐熱安定性に優れたアンモニアセンサが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

以下、本発明の実施形態について説明する。

図１は、本発明の実施形態に係るアンモニアセンサ２００Ａの長手方向に沿う断面図を示す。アンモニアセンサ２００Ａは、アンモニアを検出するセンサ素子部５０Ａを組み付けたアッセンブリである。アンモニアセンサ２００Ａは、軸線方向に延びる板状のセンサ素子部５０Ａと、排気管に固定されるためのねじ部１３９が外表面に形成された筒状の主体金具１３８と、センサ素子部５０Ａの径方向周囲を取り囲むように配置される筒状のセラミックスリーブ１０６と、軸線方向に貫通するコンタクト挿通孔１６８の内壁面がセンサ素子部５０Ａの後端部の周囲を取り囲む状態で配置される絶縁コンタクト部材１６６と、センサ素子部５０Ａと絶縁コンタクト部１６６との間に配置される複数個（図１では２つのみ図示）の接続端子１１０とを備えている。

20

【００１３】

主体金具１３８は、軸線方向に貫通する貫通孔１５４を有し、貫通孔１５４の径方向内側に突出する棚部１５２を有する略筒状形状に構成されている。また、主体金具１３８は、センサ素子部５０Ａの先端側を貫通孔１５４の先端側外部に配置し、電極端子部３０Ａ～３４Ａを貫通孔１５４の後端側外部に配置する状態で、センサ素子部５０Ａを貫通孔１５４に保持している。さらに、棚部１５２は、軸線方向に垂直な平面に対して傾きを有する内向きのテーパ面として形成されている。

30

【００１４】

なお、主体金具１３８の貫通孔１５４の内部には、センサ素子部５０Ａの径方向周囲を取り囲む状態で環状形状のセラミックホルダ１５１、粉末充填層１５３、１５６（以下、滑石リング１５３、１５６ともいう）、および上述のセラミックスリーブ１０６がこの順に先端側から後端側にかけて積層されている。また、セラミックスリーブ１０６と主体金具１３８の後端部１４０との間には、加締めパッキン１５７が配置されており、セラミックホルダ１５１と主体金具１３８の棚部１５２との間には、滑石リング１５３やセラミックホルダ１５１を保持し、気密性を維持するための金属ホルダ１５８が配置されている。なお、主体金具１３８の後端部１４０は、加締めパッキン１５７を介してセラミックスリーブ１０６を先端側に押し付けるように、加締められている。

40

【００１５】

一方、図１に示すように、主体金具１３８の先端側（図１における下方）外周には、センサ素子部５０Ａの突出部分を覆うと共に、複数の孔部を有する金属製（例えば、ステンレスなど）二重の外部プロテクタ１４２および内部プロテクタ１４３が、溶接等によって取り付けられている。

【００１６】

50

そして、主体金具 1 3 8 の後端側外周には、外筒 1 4 4 が固定されている。また、外筒 1 4 4 の後端側（図 1 における上方）の開口部には、センサ素子部 5 0 A の電極端子部 3 0 A ~ 3 4 A とそれぞれ電氣的に接続される 5 本のリード線 1 4 6（図 1 では 3 本のみ）が挿通されるリード線挿通孔 1 6 1 が形成されたグロメット 1 5 0 が配置されている。

【0017】

また、主体金具 1 3 8 の後端部 1 4 0 より突出されたセンサ素子部 5 0 A の後端側（図 1 における上方）には、絶縁コンタクト部材 1 6 6 が配置される。なお、この絶縁コンタクト部材 1 6 6 は、センサ素子部 5 0 A の後端側の表面に形成される電極端子部 3 0 A ~ 3 4 A の周囲に配置される。この絶縁コンタクト部材 1 6 6 は、軸線方向に貫通するコンタクト挿通孔 1 6 8 を有する筒状形状に形成されると共に、外表面から径方向外側に突出する鰐部 1 6 7 が備えられている。絶縁コンタクト部材 1 6 6 は、鰐部 1 6 7 が保持部材 1 6 9 を介して外筒 1 4 4 に当接することで、外筒 1 4 4 の内部に配置される。そして、絶縁コンタクト部材 1 6 6 側の接続端子 1 1 0 と、センサ素子部 5 0 A の電極端子部 4 0 A ~ 4 4 A とが電氣的に接続され、リード線 1 4 6 により外部と導通するようになっている。

【0018】

次に、センサ素子部 5 0 A の構成について図 2 を用いて説明する。センサ素子部 5 0 A は長尺板状であり、排気ガス中のアンモニアガスを検出する検知部 1 0 A が表面 5 1 A の先端部に露出し、表面 5 1 A とは反対側に位置する裏面 5 2 A を構成する最外層に、後述する緻密絶縁層 1 2 A が形成されている。又、センサ素子部 5 0 A の後端部には、電極端子部 4 0 A ~ 4 4 A がそれぞれ露出している。

【0019】

図 3 は図 2 の I I I - I I I 線に沿う断面図である。センサ素子部 5 0 A は固体酸材料を用いた抵抗変化（インピーダンス）式の板状アンモニアセンサである。

センサ素子部 5 0 A は、アルミナ製の絶縁層 2 4 A、2 6 A を積層して本体部分とし、絶縁層 2 4 A 表面左端に一对の櫛歯電極（請求項の「一对の電極」に相当）2 A が配置されている。一对の櫛歯電極 2 A から絶縁層 2 4 A の長手方向に沿ってそれぞれリード 3 0 A、3 1 A が延び、リード 3 0 A、3 1 A 上に絶縁層 2 0 A が被覆され、絶縁層 2 0 A がセンサ素子部の表面 5 1 A を形成している。但し、リード 3 0 A、3 1 A の右端は絶縁層 2 0 A で被覆されずに露出し、それぞれ電極端子部 4 0 A、4 1 A を形成している。

一对の櫛歯電極 2 A は、例えば金を主成分とし、それぞれ櫛状の 2 つの電極が離間して配置されている。また、リード 3 0 A、3 1 A は、例えば白金を主成分とする材料で構成している。

【0020】

櫛歯電極 2 A 上には、櫛歯電極 2 A を完全に覆う感応部（請求項の「感応部」に相当）4 が形成され、櫛歯電極 2 A と感応部 4 とによって検知部 1 0 A が構成されている。感応部 4 はアンモニア濃度に応じてインピーダンス（Z）が変化する感ガス材料であり、固体酸物質を用いることができる。

櫛歯電極 2 A 間に交流を印加することにより、電極 2 A 間に埋設された感応部 4 のインピーダンス（Z）が変化するので、インピーダンス変化に基づいて排ガス中のアンモニア濃度を検出することができる。

なお、絶縁層 2 0 A は電極 2 A の側縁を被覆しているが、感応部 4 の上面は絶縁層 2 0 A で被覆されずに露出し、排ガス雰囲気曝されるようになっている。つまり、検知部 1 0 A（感応部 4 を含む）はセンサ素子部の表面 5 1 A に露出している。

【0021】

一方、絶縁層 2 6 A の外側（図 3 の下面）には、測温抵抗体である温度検出手段（温度センサ）1 4 A が配置され、絶縁層 2 4 A と絶縁層 2 6 A の間にはセンサ素子部 5 0 A を加熱する抵抗体であるヒータ 1 6 A が介装されている。さらに、温度検出手段 1 4 A から絶縁層 2 6 A の長手方向に沿ってそれぞれリード 3 2 A、3 3 A が延びている。また、ヒータ 1 6 A から絶縁層 2 6 A の長手方向に沿ってそれぞれリード 3 5 A、3 6 A が延びて

おり、絶縁層 26 A に形成されたスルーホールを介して、電極端子部 42 A、44 A に接続している。ヒータ 16 A は、温度検出手段 14 A の測温結果に基づいて加熱され、センサ素子部 50 A (の検知部 10 A) を活性温度に昇温して動作を安定化させるために用いられる。

温度検出手段 14 A、ヒータ 16 A、リード 32 A、33 A、35 A、36 A は、それぞれ例えば白金を主成分とする。

【0022】

温度検出手段 14 A の外表面は、薄い緻密絶縁層 12 A で被覆されているが、リード 32 A、33 A の右端は絶縁層 12 A で被覆されずに露出し、それぞれ電極端子部 42 A、43 A を形成している。

このようにして、センサ素子部 50 A における裏面 52 A の最外層に薄い緻密絶縁層 12 A が形成され、緻密絶縁層 12 A の直下に温度検出手段 14 A が配置される。

【0023】

そして、図示しない温度制御装置 (回路ユニット) により、温度検出手段 14 A の測定値に基づいてヒータ 16 A の印加電圧が制御され、センサ素子部 50 A の検知部 10 A が最適温度 (活性化温度) に加熱制御される。

【0024】

次に、センサ素子部 50 A の製造方法の一例を、展開図 4 を参照して簡単に説明する。まず、センサ素子部の本体となる比較的厚い (例えば 300 μm) グリーンシートのアルミナ絶縁層 24 A1、26 A を用意し、絶縁層 26 A 上に Pt、アルミナ (共素地として用いる無機酸化物) バインダ及び有機溶剤を含む電極ペースト (以下、「Pt 系ペースト」という) をスクリーン印刷してヒータ 16 A (及びこれから延長するリード 35 A、36 A) を形成する。

【0025】

一方、絶縁層 26 A の下面に Pt 系ペーストをスクリーン印刷して温度検出手段 14 A (及びこれから延長するリード 32 A、33 A、34 A、及び電極端子部 42 A、43 A、44 A) を形成し、温度検出手段 14 A 表面にアルミナ、バインダ及び有機溶剤を含むペーストをスクリーン印刷して絶縁層 12 A を形成する、なお、絶縁層 12 A の厚みは、ペーストの塗布量や塗布回数によって調整することができる。

【0026】

次いで、絶縁層 24 A1 上に Pt 系ペーストをスクリーン印刷してリード 30 A、31 A、電極端子部 40 A、41 A を形成し、リード 30 A、31 A の左端に隣接して絶縁層 24 A1 上に薄い多孔質層 25 を形成する。多孔質層 25 は、絶縁層 24 A1 上を粗面化して櫛歯電極 2 A との密着性を高めるためのものであり、図 3 では特に表示されていない。

さらに、リード 30 A、31 A を覆うように絶縁層 24 A1 上に絶縁材料 (アルミナ等)、バインダ及び有機溶剤を含むペーストをスクリーン印刷して絶縁層 20 A を形成する。そして、絶縁層 24 A1 の下に絶縁層 24 A2 を形成した後、絶縁層 24 A2 と絶縁層 26 A とを合わせて積層圧着し、さらに、所定形状に切断し、所定温度 (例えば約 400 $^{\circ}\text{C}$) で脱バインダ後、所定温度 (例えば 1520 $^{\circ}\text{C}$) で焼成する。なお、絶縁層 24 A2 は、絶縁層 24 A1 と絶縁層 26 A との密着性を高めるものであり、図 3 では、絶縁層 24 A1、24 A2 を合わせて絶縁層 24 A と図示している。

【0027】

その後、リード 30 A、31 A の左端にそれぞれ接続するようにして、Au、バインダ及び有機溶剤を含む電極ペーストをスクリーン印刷して櫛歯電極 2 A を形成し、所定温度 (例えば、250 $^{\circ}\text{C}$) で脱バインダ後、所定温度 (例えば、1000 $^{\circ}\text{C}$) で焼成する。

【0028】

さらに、櫛歯電極 2 A を覆って感応部 4 を形成する。感応部 4 の形成方法は、次のようにして行うことができる。

【0029】

(固体超強酸物質の作製)

まず、例えば特開 2 0 0 5 - 1 1 4 3 5 5 号公報 (例えば段落 0 0 7 5 ~ 0 0 7 8) に記載された A 法に基づき、固体超強酸物質からなる粉末を作製する。固体超強酸物質材料として W が ZrO_2 に含有したもの (WO_3/ZrO_2) を例として説明する。

オキシ硝酸ジルコニウムを H_2O に溶解させ、アンモニア水を加えて pH 8 に調整する。得られた水酸化ジルコニウムを吸引濾過し、洗浄する。その後、乾燥機にて、110℃で24時間乾燥後、電気炉にて、400℃で24時間焼成し、表面積の大きな ZrO_2 粉末を得る。

一方、タングステン酸アンモニウムを H_2O に溶解させ、アンモニア水を加えて、pH 10 ~ 11 に調整された溶液 (W 溶液) を得る。

そして、前記の方法にて得られた ZrO_2 粉末と W 溶液とを用い、W 量と ZrO_2 量とを調整して、例えば、W 量が WO_3 換算で (WO_3 量及び ZrO_2 量の合計量を 100 重量%としたときに) 2 ~ 40 重量%の範囲の所定値となるように調整して、ろつぽに入れる。その後、乾燥機にて、120℃で24時間乾燥後、電気炉にて、800℃で5時間焼成する。これにより、担体の ZrO_2 の表面に微粒で非晶質の WO_3 が複数個化学結合した固体超強酸物質を得る。

【0030】

(感応部 4 材料の調整)

次に、得られた固体超強酸物質の粉末と、酸化タングステン粉末 (n 型酸化物半導体材料) を所定の割合で混合する。

【0031】

さらに、この混合粉末をバインダ及び有機溶剤と混合してスラリーとし、櫛歯電極 2 A 上に塗布後、所定温度 (例えば 600℃) で焼成して感応部 4 を形成する。その後、得られたセンサのエージング (例えば、高温、所定の雰囲気、水熱処理等) を施し、感応材料の安定化 (粒子間をなじませる) を図っても良い。

【0032】

以上のようにして得られた感応部 4 は、固体超強酸物質と n 型酸化物半導体の接触部での抵抗変化を利用して、400℃を越える温度でアンモニアの測定が可能となる。また、固体超強酸の担体である ZrO_2 が微粒の WO_3 に覆われているため、耐熱安定性にも優れたアンモニアセンサが得られる。

【0033】

ここで、本発明における「固体超強酸物質」は、担体の表面に、これより微小で非晶質成分からなる複数の微粒を結合させてなる。ここで、単に担体と非晶質成分との混合物として存在しているのではなく、担体の表面に、非晶質成分が化学結合して超強酸性が発揮されると推定される。特開 2 0 0 5 - 1 1 4 3 5 5 号公報によれば、固体超強酸物質は、ハメットの酸度関数 H_0 にして -11.93 以下であり、且つ、ゼオライトを除くものとしている。ハメットの酸度関数 H_0 は、あるハメット塩基 [B] に溶媒がプロトンを与える能力の尺度となるものである。

なお、上記した微粒の WO_3 は、担体の ZrO_2 の表面に結合していると考えられるが、担体が例えば 10 ~ 30 nm 程度と極めて微小である。従って、本発明においては、走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて 20 点の感応部 4 を観察したとき、全ての観察点における感応部において、担体 (ZrO_2 等) の表面に、これより微小で非晶質成分からなる微粒 (WO_3) が付着していることが観察されれば、これを固体超強酸物質であるとみなし、具体的な酸度関数 H_0 の測定等は必要としない。又、非晶質であることはラマン分光測定を用いて判別することができる。非晶質 WO_3 であれば、800 ~ 1000 cm^{-1} にブロードなピークが発生し、結晶質 WO_3 の場合には、723、819 cm^{-1} にシャープなピークが発生する。

【0034】

例えば、STEM の測定倍率 500 万倍、視野 18 nm × 25 nm 程度で固体超強酸物質の測定を行うことができる。この場合、上記したように、担体が通常 10 ~ 30 nm 程

10

20

30

40

50

度であるので、固体超強酸物質もほぼ同じ大きさであり、1視野がほぼ固体超強酸物質の粒1つに対応し、20点の視野とは、固体超強酸物質20粒について観察することに対応する。従って、固体超強酸物質の粒がこれより大きい場合は、少なくとも1視野が固体超強酸物質の粒1つに対応するよう、視野を変えることが好ましい。

又、感応部4は、固体超強酸物質とn型酸化物半導体との混合物のみからなることが必要である。固体超強酸物質とn型酸化物半導体とが混合物であることの確認は、上記と同様にSTEMを用いて感応部4を観察して行うことができる。なお、STEM観察により、各粒子が単に混合した形態であり混合物であることがわかる。又、上記した担体に結合している微粒は、単なる混合物としては存在しないので（単体で存在する微粒は凝集して径が大きくなる）、上記混合物と区別できる。

10

【0035】

上記した担体は、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 HfO_2 、 SnO_2 、 SiO_2 及び Al_2O_3 の群から選ばれる1種以上からなり、上記微粒は、 WO_3 、 MoO_3 、 B_2O_3 、 SO_4 、 PO_4 の群から選ばれる1種以上からなることが好ましい。なお、微粒が担体に化学結合して固体超強酸物質になると、微粒の性質（例えば、 WO_3 であればn型酸化物半導体）を示さなくなる。又、担体の粒径は通常10～30nm程度であり、微粒の粒径は通常1nm以下程度であるがこれらに限られるわけではない。

前記固体超強酸物質は、 WO_3/ZrO_2 、 SO_4/ZrO_2 、 WO_3/TiO_2 、及び WO_3/Al_2O_3 の群から選ばれる1種以上からなることが好ましい。このうち、表記「 WO_3/ZrO_2 」は、 WO_3 が微粒、 ZrO_2 が担体を表す。主成分である担体は通常、固体超強酸物質の94.2mol%程度を占める。

20

担体は、 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 、 YbO_3 、 Ga_2O_3 の群から選ばれる1種以上の安定化剤を含有してもよい。

上記n型酸化物半導体は、 WO_3 、 SnO_2 、 TiO_2 、及び MoO_3 の群から選ばれる1種以上からなることが好ましく、 $A_2(WO_4)_3$ （AはAl、In、Y、Nd、又はLaのいずれか1つ）からなることがより好ましい。なお、上記n型酸化物半導体は結晶質であり、通常、1μm程度以上の粒径を有する。

【0036】

感応部（固体酸材料とn型酸化物半導体材料）全体に対し、n型酸化物半導体が合計で5～20wt%含有されていることが好ましい。n型酸化物半導体の含有量が5wt%未満であると、高温で十分な感度を生じさせることが困難となる場合がある。又、n型酸化物半導体材料の含有量が20wt%を超えると、n型酸化物半導体材料の特性が強くなり過ぎ、感応部のアンモニア選択性が低下する場合がある。

30

【0037】

感応部4の形成方法としては上記した粉末混合の他、比表面積が小さな（BET法で少なくとも40m²/g以下の）担体の粉末を調製し、この粉末に微粒の材料となるもの（n型酸化物半導体等、但し、この「n型酸化物半導体」は、最終的に得られた感応部に含まれる固体超強酸物質とn型酸化物半導体との混合物とは異なる）を含む溶液を含浸させた後、焼成することもできる。

n型酸化物半導体が WO_3 である場合を例として説明する。

40

まず、担体の粉末として、オキシ硝酸ジルコニウムと硝酸イットリウムを H_2O に溶解させ、アンモニア水を加えpH8に調整する。得られた沈殿を、吸引濾過・洗浄し、乾燥し800℃で仮焼し、比表面積が約40m²/gのYSZを得る。

次に、 WO_3 含有量がYSZに対して約20wt%となるようタングステン酸アンモニウム溶液（W溶液）を調製し、得られたYSZ粉末に含浸させ、蒸発乾固させた後、800℃で5時間本焼成する。

【0038】

本発明は上記実施形態に限定されず、本発明の思想と範囲に含まれる様々な変形及び均等物に及ぶことはいうまでもない。

【実施例】

50

【0039】

(1) センサの作製

(1-1) 実施例1～5：上記実施形態(図1～図3)に係るアンモニアセンサを作製した。感応部4は以下のようにして作製した。

(固体超強酸物質の粉末)

まず、オキシ硝酸ジルコニウムと硝酸イットリウムを H_2O に溶解させ、アンモニア水を加えpH8に調整した。このとき、硝酸イットリウムは、最終的な $YSZ(ZrO_2-Y_2O_3)$ 粉末に対するYの含有量が、 Y_2O_3 換算で4mol%となる様に調合した。得られた沈殿を、吸引濾過・洗浄し、乾燥機にて110℃で24時間乾燥し、その後マッフル炉にて400℃で24時間の焼成を行い、(担体となる)比表面積の大きな YSZ 粉末を得た。

10

次に、所定量の YSZ に対して、最終的な WO_3/YSZ 粉末におけるWの含有量が WO_3 換算で10重量%となる様に、タングステン酸アンモニウムを計り取り、 H_2O に溶解させ、アンモニア水を加え、pH10～11に調整した。この溶液に前記所定量の YSZ 粉末を加え、十分に攪拌し懸濁液としたものを、ロータリーエバポレーターにて蒸発乾固させた。得られた固体を、乾燥機にて120℃で24時間乾燥し、マッフル炉にて800℃で5時間の焼成を行った。

以上により、10重量% WO_3/YSZ 粉末(固体超強酸物質)を得た。この粉末の比表面積をBET法で測定したところ約 $50m^2/g$ であり、平均一次粒子径は約30～50nm、平均二次粒子径は約 $10\mu m$ であった。なお、一次粒子径はSTEM観察結果から得られ、二次粒子径は粒度分布測定(レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 HIRIBA製LA-750)から得られた。

20

【0040】

(感応部4の材料粉末の作成)

次に、n型酸化物半導体として WO_3 (高純度化学製、99.9%、粒径=約 $1\mu m$ 、非晶質)と、上記の固体超強酸物質(WO_3/YSZ)の粉末とを所定の割合で混合し、混合粉末を得た。

【0041】

さらに、この混合粉末をバインダ及び有機溶剤と混合してスラリーとし、櫛歯電極2A上に塗布後、600℃で焼成して感応部4を形成した。

30

【0042】

比較例1：上記実施形態(図1～図3)に係るアンモニアセンサにおいて、n型酸化物半導体を混合せず、10重量% WO_3/YSZ 粉末(固体超強酸物質)のみを用いて感応部を形成した。

比較例2：上記実施形態(図1～図3)に係るアンモニアセンサにおいて、n型酸化物半導体と YSZ 粉末との混合材料を用いて感応部を形成した。

【0043】

(2) 走査透過電子顕微鏡(STEM)による感応部の観察

走査透過電子顕微鏡(STEM;日立ハイテク社製HD-2000)を用い、実施例2及び比較例2のアンモニアセンサの感応部4表面から微量の感応部を採取し、異なる20点の視野を観察した。測定倍率500万倍、視野 $18nm \times 25nm$ で測定を行った。1視野がほぼ大きな粒1つに対応したため、大きな粒の20粒について観察を行ったこととなった。

40

実施例2について観察した各粒(WO_3 単体の粒を除く)の成分を同定したところ、すべての粒の表面に、1nm以下の成分が付着していることが判明した。そして、この付着物は微粒の WO_3 であることが同定された。又、各粒自体が YSZ であることも同定された。これより、各粒に微粒が付着したものが固体超強酸物質であると判定した。

一方、比較例2の観察対象の成分を同定したところ、上記した固体超強酸物質(WO_3/YSZ)も観察されたが、大きな粒のうち2個の粒の表面には WO_3 がまったく付着せず、 YSZ 単体であることが判明した。

50

【 0 0 4 4 】

(3) センサの特性評価

モデルガス発生装置を使用し、センサ特性の評価を行った。モデルガス発生装置のガス組成は、 $O_2=10\%$ $CO_2=5\%$ $H_2O=5\%$ $N_2=bal.$ $NH_3=0$ 又は $100ppm$ $C_3H_6=0$ 又は $100ppm$ とした。そして、モデルガス発生装置のガス流中にセンサを配置し、ガス温度 $280^{\circ}C$ 、センサ素子部の制御温度 $550^{\circ}C$ とし、 $400Hz$ の交流電圧をセンサに印加して、センサのインピーダンス値を測定した。 $NH_3=0ppm$ で得られる抵抗をベースインピーダンス値とし、 NH_3 ガスを $100ppm$ 混入したときのインピーダンス値の変化で NH_3 の検知を行った。ここで、センサ感度は、下記算出式を用いた。

センサ感度＝

$$\{ Z (\text{ガス中} NH_3=0ppm) - Z (\text{ガス中} NH_3=100ppm) \} / Z (\text{ガス中} NH_3=0ppm) \times 100$$

但し、 Z はセンサが示すインピーダンス値

【 0 0 4 5 】

感応材料の組成、 NH_3 感度及び C_3H_6 感度を表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

【表 1】

	感応層の種類	感応層の組成(wt%)			評価		
		固体超強酸物質 (10%WO ₃ /4YSZ)	担持粒 単体 (YSZ)	n型酸化物 半導体 (WO ₃)	NH ₃ 感度 (550℃)	C ₃ H ₆ 感度 (550℃)	STEM観察時の YSZの単体粒 の個数
実施例1	固体超強酸物質と n型酸化物半導体を混合	95	-	5	51.7	0.4	-
実施例2	"	90	-	10	60.5	1	0
実施例3	"	85	-	15	68.2	2.8	-
実施例4	"	80	-	20	68.3	3.4	-
実施例5	"	50	-	50	45.5	56.1	-
比較例1	固体超強酸物質のみ	100	-	0	17.4	0.2	-
比較例2	担持粒と n型酸化物半導体を混合	-	80	20	61.6	2.5	2

【0047】

表1から明らかなように、固体超強酸物質にn型酸化物半導体を混合させて感応部の材料粉末を調製した各実施例の場合、従来より高温（550℃）においてもアンモニア感度が40以上であった。

10

20

30

40

50

但し、感応部中、n型酸化物半導体の割合が20wt%を超えた実施例5の場合、 C_3H_6 感度がアンモニア感度より大きくなり、他の実施例に比べてアンモニア選択性が劣化した。これは、n型酸化物半導体材料の含有量が20wt%を超えると、n型酸化物半導体材料の特性の影響が強くなり過ぎるためと考えられる。このようなことから、感応部中のn型酸化物半導体の割合が20wt%以下であることが好ましい。

【0048】

一方、n型酸化物半導体を加えずに固体超強酸物質のみからなる粒を感応部の材料粉末に用いた比較例1の場合、高温（550℃）でのアンモニア感度が大幅に低下した。なお、このものについて、400℃でアンモニア感度を同様に測定したところ、50以上であった。

10

又、n型酸化物半導体の粉末と担体（YSZ）の粉末とを単純に混合して感応部に用いた比較例2の場合、高温（550℃）にて感度50以上となった。但し、比較例2は後述するように耐熱性に劣る。

【0049】

（4）加熱耐久試験

次に、実施例2と比較例2について初期段階の NH_3 感度と、机上ヒータに載置して700℃で50時間加熱した後の NH_3 感度について、それぞれ調査した。結果を図5、図6に示す。

【0050】

図5、図6に示されるように、初期の NH_3 感度は実施例2と比較例2とが略同等であるのに対し、加熱耐久試験後は、実施例2の NH_3 感度に比べて比較例2の NH_3 感度がかなり低下していた。

20

【0051】

（4）感応部の材料のキャラクタリゼーション

それぞれ実施例2及び比較例2の感応部に用いた材料粉末のx線回折（XRD）及びラマン分光測定を行った結果を図7及び図8に示す。

図7より、実施例2の感応部材料は、結晶質 WO_3 を含有することがわかる。また、図8より、実施例2の感応部材料において、結晶質 WO_3 に由来する、723、819 cm^{-1} 付近のピークと、非晶質 WO_3 に由来する800~1000 cm^{-1} のブロードなピークが確認された。

以上より、実施例2の感応部材料において WO_3 は、結晶質 WO_3 （n型酸化物半導体）と非晶質 WO_3 （固体超強酸物質）の二つの形態からなっていることがわかる。実施例1~3、実施例5についても同様な結果が得られた。

30

【0052】

一方、比較例1の感応部材料の場合、結晶質 WO_3 が観察されず、 WO_3 （n型酸化物半導体材料）が存在しないことを裏付けた。

なお、各実施例において、高温（550℃）でもアンモニア感度が高い理由は明確ではないが、固体超強酸物質の固体酸点（非晶質 WO_3 ）と、固体超強酸物質表面のn型酸化物半導体材料領域（結晶質 WO_3 ）の界面近傍において、固体酸点に吸着した NH_3 により結晶質 WO_3 が僅かに還元され、Wの価数変化に伴う電子伝導性を増加させ、固体超強酸物質の抵抗を減少させるものと考えられる。

40

【0053】

（5）n型酸化物半導体材料の複合酸化物化による効果

n型酸化物半導体を複合酸化物化し、以下のようにセンサの耐熱安定性の向上効果を調査した。なお、複合酸化物であることは、蛍光X線分析等によりわかる。例えば、以下の $Al_2(WO_4)_3$ の場合、AとWの成分が検出される。

（複合酸化物の調製）

複合酸化物として $Al_2(WO_4)_3$ を調製した。まず、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を100mlの水に溶解し、必要量のタングステン酸アンモニウム溶液200mlを加えた。このものを蒸発乾固し、70℃で一晩真空乾燥した後、500℃で24時間仮焼して粉碎し、1000℃で本焼した。

（感応部4材料粉末の作成）

50

次に、実施例 1～5 の上記の固体超強酸物質 (WO_3/YSZ) の粉末と、上記 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 粉末とを所定の割合で混合し、混合粉末を得た。

【0054】

さらに、この粉末をバインダ及び有機溶剤と混合してスラリーとし、櫛歯電極 2 A 上に塗布後、600℃で焼成して感応部を形成した。

そして、この感応部を有する、上記実施形態 (図 1～図 3) と同様な構成のアンモニアセンサを作製し、実施例 6 とした。なお、感応部における固体超強酸物質の割合を 77 wt % とし、上記複合酸化物の割合を 23 wt % とした。

【0055】

モデルガス発生装置を使用し、実施例 6 のセンサ特性の評価を行った。モデルガス発生装置のガス組成は、 $\text{O}_2=10\%$ $\text{CO}_2=5\%$ $\text{H}_2\text{O}=5\%$ $\text{N}_2=\text{bal.}$ $\text{NH}_3=0$ 又は 100ppm $\text{C}_3\text{H}_6=0$ 又は 100ppm とした。そして、モデルガス発生装置のガス流中にセンサを配置し、ガス温度 280℃、センサ素子部の制御温度 550℃ とし、400Hz の交流電圧をセンサに印加して、センサのインピーダンス値を測定した。 $\text{NH}_3=0$ ppm で得られる抵抗をベースインピーダンス値とし、 NH_3 ガスを 100ppm 混入したときのインピーダンス値の変化で NH_3 の検知を行った。センサ感度の算出式は上記した通りである。

次に、このセンサを所定の机上ヒータに載置し、700℃で 50 時間加熱した後、上記と同様にセンサ特性の評価を行った。

【0056】

実施例 6 のセンサの初期のアンモニア感度と加熱試験後のアンモニア感度を図 9 に示す。

図 5 と、図 9 を比較した場合、n 型酸化物半導体として複合酸化物を用いた実施例 6 の場合、実施例 2 に比べて加熱試験後のアンモニア感度の低下が少なく、センサの耐熱安定性が向上することがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図 1】本発明の第 1 の実施形態に係るガスセンサ (アンモニアセンサ) の長手方向に沿う断面図である。

【図 2】センサ素子部 50 A の構成を示す斜視図である。

【図 3】図 2 の I I I - I I I 線に沿う断面図である。

【図 4】センサ素子部 50 A の展開図である。

【図 5】実施例 2 のセンサの初期と加熱試験後のアンモニア感度を示す図である。

【図 6】比較例 2 のセンサの初期と加熱試験後のアンモニア感度を示す図である。

【図 7】感応部に用いた材料粉末の x 線回折 (XRD) ピークを示す図である。

【図 8】感応部に用いた材料粉末のラマン分光測定によるピークを示す図である。

【図 9】実施例 6 のセンサの初期と加熱試験後のアンモニア感度を示す図である。

【符号の説明】

【0058】

2 A	一対の電極
4	感応部 (感応部)
6	固体電解質層
10 A	検知部
50 A	センサ素子部
200 A	アンモニアセンサ

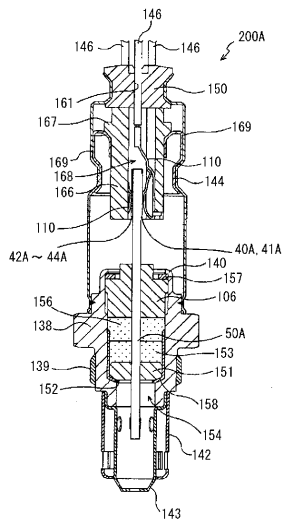
10

20

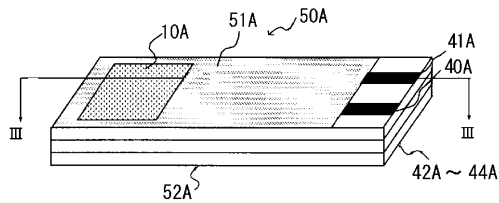
30

40

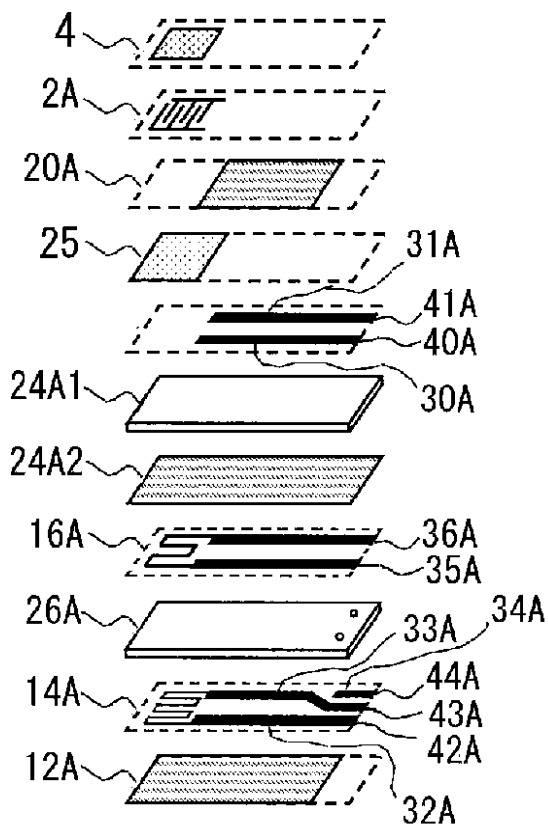
【図 1】



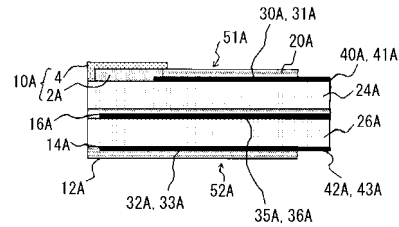
【図 2】



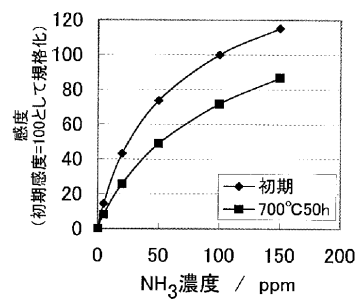
【図 4】



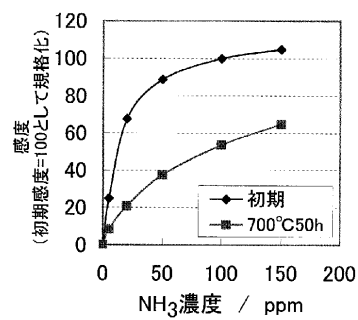
【図 3】



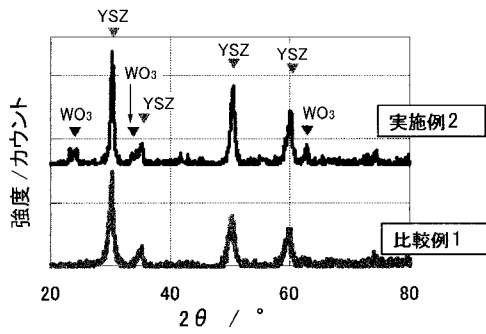
【図 5】



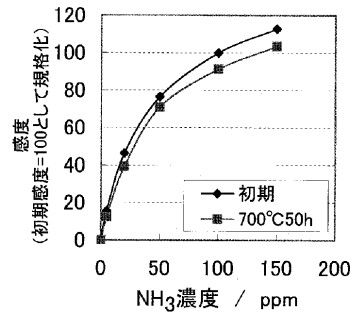
【図 6】



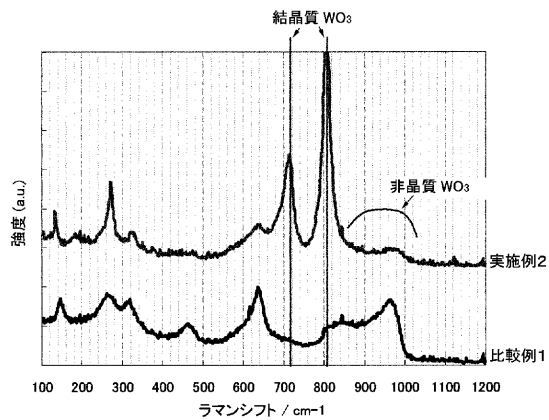
【図 7】



【図 9】



【図 8】



【手続補正書】

【提出日】平成21年9月9日(2009.9.9)

【手続補正1】

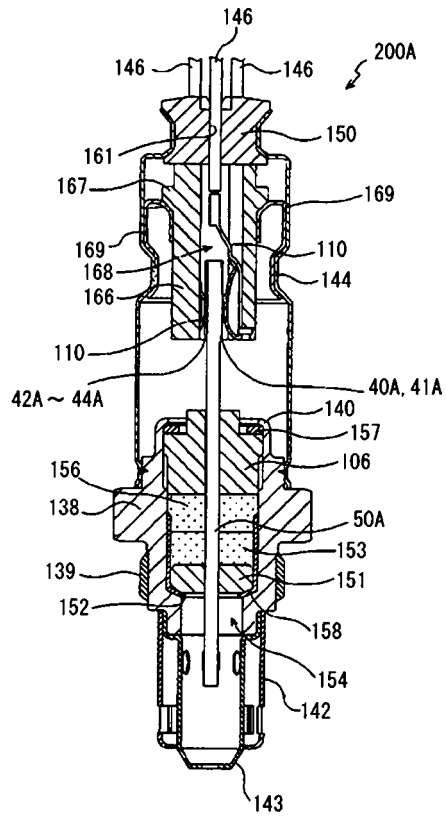
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

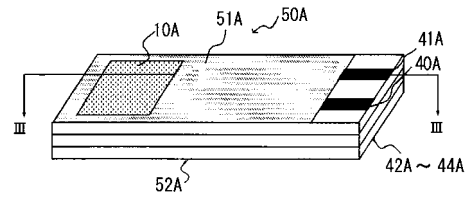
【補正方法】変更

【補正の内容】

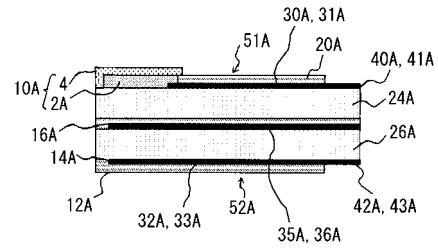
【図 1】



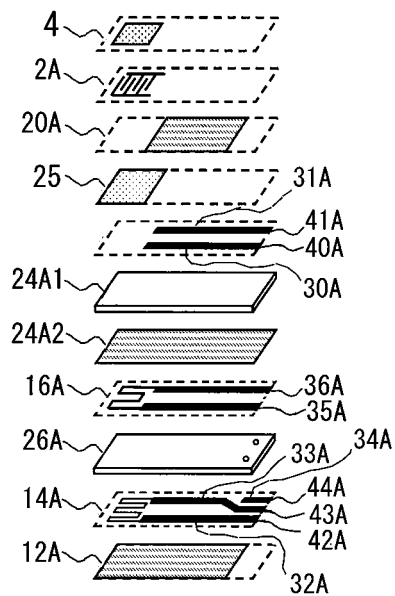
【図 2】



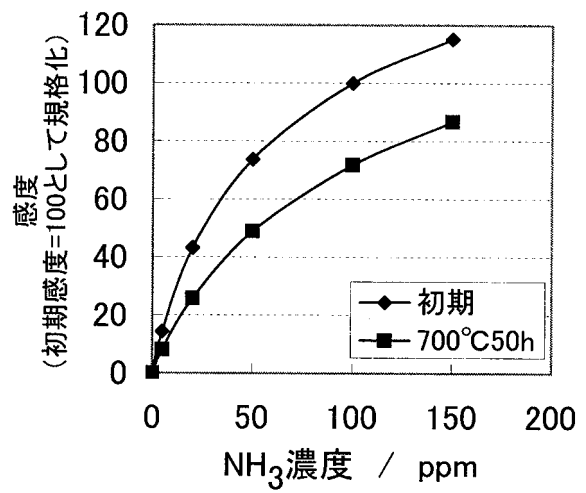
【図 3】



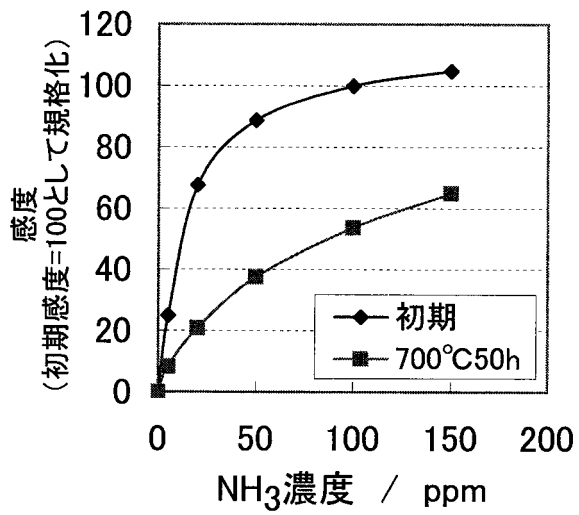
【図 4】



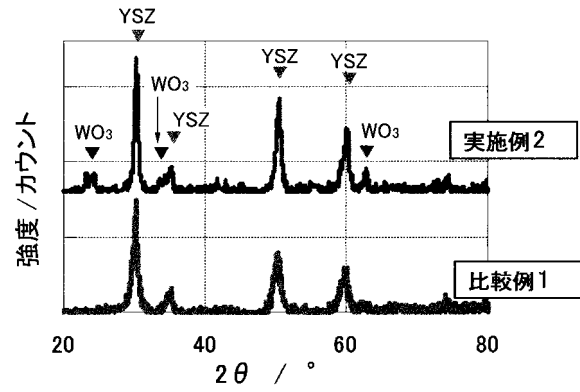
【図 5】



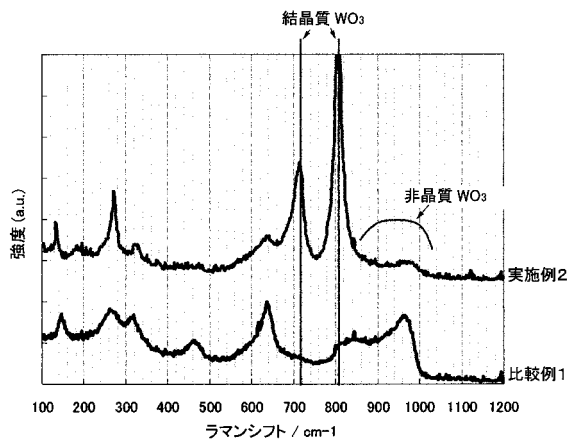
【図 6】



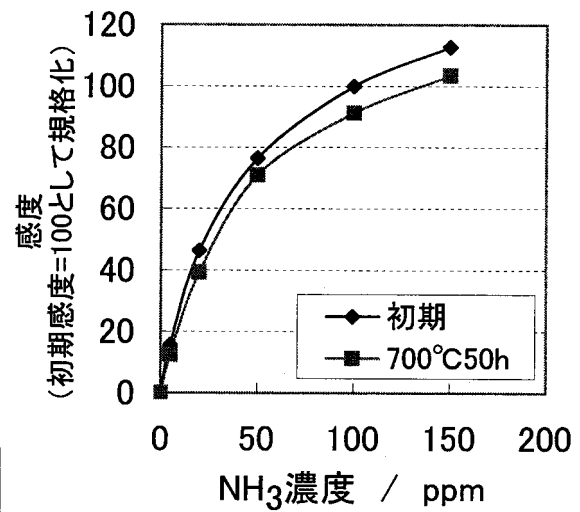
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 菅谷 聡

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 松谷 渉

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

F ターム(参考) 2G046 AA10 BA01 BA09 BB02 BC03 BC05 BE03 BE08 BJ02 DB05
DC13 EA02 EA04 EA08 EA11 FB02 FE03 FE07 FE12 FE14
FE15 FE18 FE20 FE22 FE38 FE39 FE44 FE46 FE47 FE49