(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2016 212 638 B4** 2024.12.24

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2016 212 638.5**
(22) Anmeldetag: **12.07.2016**
(43) Offenlegungstag: **19.01.2017**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **24.12.2024**

(51) Int Cl.: ***G01N 27/407*** (2006.01)
G01N 27/12 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
2015-139520 **13.07.2015** **JP**

(73) Patentinhaber:
Niterra Co., Ltd., Nagoya-shi, Aichi, JP

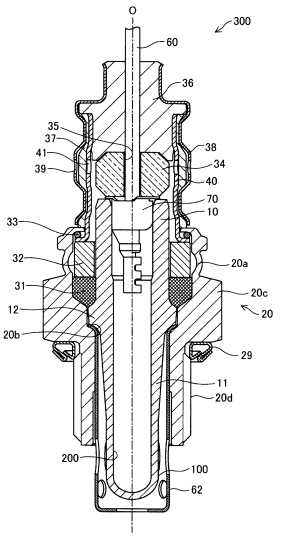
(74) Vertreter:
Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG mbB, 80802 München, DE

(72) Erfinder:
Ohtsuka, Shigehiro, Nagoya-shi, Aichi, JP; Nishi, Tomohiro, Nagoya-shi, Aichi, JP; Nakagawa, Keisuke, Nagoya-shi, Aichi, JP; Ito, Kazuma, Nagoya-shi, Aichi, JP; Kato, Ippei, Nagoya-shi, Aichi, JP

(56) Ermittelter Stand der Technik:
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: **Gassensorelement und Gassensor**

(57) Hauptanspruch: Ein Gassensorelement (10, 10a, 10b) mit:
einem Element aus Festelektrolyt (11), das sich in einer axialen Richtung erstreckt und ZrO_2 mit Sauerstoffionenleitfähigkeit enthält;
einer Außenelektrode (100), die auf einer von Oberflächen des Elements aus Festelektrolyt (11) vorgesehen ist und mit einem zu messenden Gas in Kontakt tritt; und
einer Innenelektrode (200), die auf einer gegenüberliegenden Oberfläche des Elements aus Festelektrolyt (11) vorgesehen ist und mit einem Referenzgas in Kontakt tritt,
wobei die Innenelektrode (200) einen Innenerfassungselektrodenbereich (220, 220a, 220b), der auf einer vorderen Endseite in der axialen Richtung angeordnet ist und ein spezielles Gas, das in dem zu messenden Gas enthalten ist, erfasst, und einen Innenanschlussbereich (210) aufweist, der hinter dem Innenerfassungselektrodenbereich (220, 220a, 220b) angeordnet ist, mit dem Innenerfassungselektrodenbereich (220, 220a, 220b) verbunden ist, und der mit einem Verbindungsanschluss für Ausgabe nach außen in Kontakt (70) ist, wobei die Innenelektrode (200) eine elektrisch leitende Oxidschicht (OCL1, OCL1b, OCL2, OCL2b), deren Hauptkomponente eine Perovskit-Phase ist, die durch eine Zusammensetzungsformel mit $La_aM_bNi_cO_x$ repräsentiert ist (wobei M ein Element in Form von Co und/oder Fe ist, a + b + c = 1, 1,25 ≤ x ≤ 1,75 gilt), aufweist und eine Perovskit-artige Kristallstruktur hat;
die Koeffizienten a, b und c 0,459 ≤ a ≤ 0,535, 0,200 ≤ b ≤ 0,475 und 0,025 ≤ c ≤ 0,350 erfüllen;
der Innenanschlussbereich (210) eine Lanthan-Zirkonat-Schicht (LZL) zwischen der elektrisch leitende Oxidschicht (OCL1, OCL1b, OCL2, OCL2b) und dem Element aus Festelektrolyt (11) aufweist; und
der Innenerfassungselektrodenbereich (220, 220a, 220b) so ausgebildet ist, dass (i) keine Lanthan-Zirkonat-Schicht (LZL) zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht (OCL1, OCL1b, OCL2, OCL2b) und dem Element aus Festelektrolyt (11) gebildet ist, oder (ii) eine Lanthan-Zirkonat-Schicht (ZLZ), die zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht (OCL1, OCL1b, OCL2, OCL2b) und dem Element aus Festelektrolyt (11) gebildet ist, dünner ist als die Lanthan-Zirkonat-Schicht (LZL) des Innenanschlussbereichs (210).



(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	**102 61 299**	**B4**
WO	**2013/ 150 779**	**A1**
JP	**3 417 090**	**B2**
JP	**2009 - 63 330**	**A**

JP 3417090 B2 (Maschinenübersetzung), AIPN [online] JPO [abgerufen am 2016-8-23]

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Gassensorelement, das Elektroden, die aus einem elektrisch leitenden Oxid hergestellt sind, verwendet, und einen Gassensor, der das Gassensorelement enthält.

2. Beschreibung des Stands der Technik

[0002] Bislang ist ein Gassensor bekannt, der ein Gassensorelement enthält, dessen elektrische Eigenschaften sich entsprechend der Konzentration einer speziellen Gaskomponente ändern, die in einem zu messenden Gas enthalten ist. Beispielsweise offenbart das Patentdokument 1 ein Gassensorelement, das ein Element mit Festelektrolyt, das die Form einer nach unten auslaufenden Röhre hat, die an ihrem vorderen Ende geschlossen ist, enthält; eine Innenelektrode (eine Referenzelektrode), die auf der Innenfläche des Elements aus Festelektrolyt ausgebildet ist; und eine Außenelektrode (eine Erfassungselektrode), die auf einem vorderen Endbereich der Außenfläche des Elements aus Festelektrolyt ausgebildet ist. Ein derartiger Gassensor wird zweckmäßigerweise für die Erfassung der Konzentration eines speziellen Gases verwendet, das im Abgas, das beispielsweise von einer Verbrennungseinheit oder einem Verbrennungsmotor abgegeben wird, enthalten ist. Auch die Patentdokumente 2 und 3 offenbaren diverse Arten von elektrisch leitenden Oxiden. Diese elektrisch leitenden Oxide können als ein Elektrodenmaterial für ein Gassensorelement verwendet werden.

[0003] Mit der Verschärfung von Standards zur Kontrolle von Emissionen in den vergangenen Jahren werden die Anforderungen für Gassensoren von Jahr zu Jahr immer höher. Zu den Anforderungen gehören (i) eine höhere Gaserfassungsgenauigkeit, (ii) ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und (iii) geringe Kosten. Wenn die in den Patentdokumenten 2 und 3 offenbarten elektrisch leitenden Oxide als ein Elektrodenmaterial für ein Gassensorelement verwendet werden, werden Elektroden mit ausreichend geringem elektrischen Widerstand erhalten. Daher wird es möglich, ein Gassensorelement zu erhalten, das eine verbesserte Gaserfassungsgenauigkeit hat, das im Vergleich zu dem Fall kosteneffizient ist, in welchem lediglich ein Edelmetall als ein Elektrodenmaterial verwendet wird, und das eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit hat.

[0004] Weiterer relevanter Stand der Technik ist in folgenden Dokument offenbart: DE 102 61 299 B4.

[Patentdokument 1] JP 2009 - 63 330 A

[Patentdokument 2] JP 3417090 B2

[Patentdokument 3] WO 2013 / 150 779 A1

3. Probleme, die von der Erfindung zu lösen sind

[0005] Für die Elektroden eines Gassensorelements werden nicht nur ein geringer elektrischer Widerstand und Wärmebeständigkeit gefordert, sondern auch Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischen Einflüssen (Schlagfestigkeit). Jede Elektrode eines Gassensorelements hat einen Erfassungselektrodenbereich, der für die Gaserfassung verwendet wird, und einen Anschlussbereich zur Ausgabe eines Ausgangssignals aus dem Erfassungselektrodenbereich an eine externe Schaltung. In einigen Fällen ist der Anschlussbereich mit einem Verbindungsanschluss für die elektrische Verbindung zu der externen Schaltung in Kontakt. In einem derartigen Falle muss der Anschlussbereich eine ausreichend hohe Schlagfestigkeit besitzen. Elektrisch leitendes Oxid ist brüchig und hat eine geringe Schlagfestigkeit im Vergleich zu Edelmetallmaterialien. Wenn daher nur ein elektrisch leitendes Oxid als ein Elektrodenmaterial für ein Gassensorelement verwendet wird, kann eine ausreichend hohe Schlagfestigkeit nicht erreicht werden. Daher entsteht ein Problem dahingehend, dass ein derartiges Gassensorelement und ein Gassensor, der das Element enthält, nicht das geforderte Verhalten bereitstellen können.

ÜBERBLICK ÜBER DIE ERFINDUNG

[0006] Die vorliegende Erfindung wurde erdacht, um die zuvor beschriebenen Probleme zu lösen. Ferner ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Gassensorelement und einen Gassensor mit ausreichender Schlagfestigkeit bereitzustellen, selbst wenn ein elektrisch leitendes Oxid als eine Elektrode oder ein Elektrodenanschluss verwendet wird.

[0007] Zur Lösung des vorbeschriebenen Problems wird ein Gassensorelement mit den Merkmalen von Anspruch 1 angegeben. Darüber hinaus wird ein Gassensorelement mit den Merkmalen von Anspruch 6 angegeben. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den abhängigen Ansprüchen definiert.

[0008] Die vorhergehende Aufgabe wird gelöst durch Bereitstellung (1) eines Gassensorelements mit: einem Element aus Festelektrolyt, das sich in einer axialen Richtung erstreckt und ZrO_2 mit einer Sauerstoff-Ionenleitfähigkeit enthält; einer Außenelektrode, die auf einer von Oberflächen des Elements aus Festelektrolyt vorgesehen ist und die mit einem zu messenden Gas in Kontakt tritt; und einer Innenelektrode, die auf einer gegenüberliegenden Oberfläche des Elements aus Festelektrolyt vorgesehen ist und mit einem Referenzgas in Kontakt tritt. Die Innenelektrode weist einen Innenerfassungselektrodenbereich auf, der auf einer vorderen Endseite in der axialen Richtung angeordnet ist und ein spezielles Gas, das in dem zu messenden Gas enthalten ist, erfasst, und einen Innenanschlussbereich, der hinter dem Innenerfassungselektrodenbereich angeordnet ist und der mit dem Innenerfassungselektrodenbereich verbunden ist und mit einem Verbindungsanschluss für Ausgabe nach außen in Kontakt tritt. Die Innenelektrode weist eine elektrisch leitende Oxidschicht auf, deren Hauptbestandteil eine Perovskit-Phase ist, die durch eine Zusammensetzung gemäß der Formel $La_aM_bNi_cO_x$ repräsentiert ist (wobei M das Element Co und/oder Fe ist, $a + b + c = 1$, $1,25 \leq x \leq 1,75$ ist) und eine Perovskit-artige Kristallstruktur hat, und die Koeffizienten a, b und c die Bedingung erfüllen $0,459 \leq a \leq 0,535$, $0,200 \leq b \leq 0,475$ und $0,025 \leq c \leq 0,350$. Der Innenanschlussbereich umfasst eine Lanthan-Zirkonat-Schicht zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht und dem Element aus Festelektrolyt, und der Innenerfassungselektrodenbereich ist so ausgebildet, dass (i) keine Lanthan-Zirkonat-Schicht zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht und dem Element aus Festelektrolyt ausgebildet ist, oder (ii) eine Lanthan-Zirkonat-Schicht, die zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht und dem Element aus Festelektrolyt ausgebildet ist, dünner ist als die Lanthan-Zirkonat-Schicht des Innenanschlussbereichs.

[0009] Da das Gassensorelement (1) eine Lanthan-Zirkonat-Schicht zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht des Innenanschlussbereichs und dem Element aus Festelektrolyt aufweist, ist die Haftung zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht und dem Element aus Festelektrolyt, die die Lanthan-Zirkonat-Schicht von beiden Seiten aus einschließen, erhöht, wodurch die Schlagfestigkeit des Innenanschlussbereichs verbessert wird. Indessen ist in dem Innenerfassungselektrodenbereich keine Lanthan-Zirkonat-Schicht zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht und dem Element mit Festelektrolyt ausgebildet, oder eine Lanthan-Zirkonat-Schicht, die dünner als die Lanthan-Zirkonat-Schicht des Innenanschlussbereichs ist, ist zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht und dem Element aus Festelektrolyt ausgebildet. Dieser Aufbau, in welchem die Lanthan-Zirkonat-Schicht eine Schicht mit hohem Widerstand ist, kann verhindern, dass der Grenzflächenwiderstand zwischen dem Innenerfassungselektrodenbereich und dem Element mit Festelektrolyt übermäßig zunimmt.

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform (2) des Gassensorelements (1) von vorher, wird eine Reaktionsverhinderungsschicht, die mit Seltene-Erde-Elementen angereichertes bzw. versetztes Ceroxid als eine Hauptkomponente enthält, zwischen dem Innenerfassungselektrodenbereich und dem Element aus Festelektrolyt vorgesehen.

[0011] Gemäß dem vorhergehenden Aufbau (2) verzögert die Reaktionsverhinderungsschicht das Auftreten einer Reaktion zwischen La in der elektrisch leitenden Oxidschicht und ZrO_2 in dem Element aus Festelektrolyt. Selbst im Falle eines Gassensorelements, in welchem eine Lanthan-Zirkonat-Schicht bei nicht vorhandener Reaktionsverhinderungsschicht gebildet wird, kann daher durch die Bereitstellung der Reaktionsverhinderungsschicht die Bildung der Lanthan-Zirkonat-Schicht vermieden oder die Dicke der Lanthan-Zirkonat-Schicht kann reduziert werden. Zu beachten ist, dass der Ausdruck „mit Seltene-Erde-Element angereichertes bzw. versetztes Ceroxid als eine Hauptkomponente enthält“ bedeutet, dass in den Bestandteilen ein mit Seltene-Erde-Element angereichertes bzw. versetztes Ceroxid in der Reaktionsverhinderungsschicht mit größtem Anteil enthalten ist.

[0012] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform (3) des vorhergehenden Gassensorelements (2) ist die Reaktionsverhinderungsschicht nur auf der vorderen Endseite des Gassensorelements in Bezug auf ein Halteelement vorgesehen, das das Gassensorelement hält, wenn das Gassensorelement in einem Gassensor enthalten ist.

[0013] Wenn das Gassensorelement in einem Gassensor montiert wird, kann das Gassensorelement in ein Gehäuse, etwa eine metallische Hülse, eingeführt und von einem Halteelement, etwa Talk, der zwischen dem Gehäuse und dem Gassensorelement angeordnet ist, gehalten werden. In einem derartigen Falle übt in dem Gassensorelement das Halteelement eine sehr große Druckkraft auf die Außenfläche eines Bereichs

des Elements aus Festelektrolyt aus, an welchem das Halteelement angeordnet ist. Aufgrund des Einflusses dieser Druckkraft wirkt indessen eine Zugkraft auf die Innenfläche des Bereichs des Elements aus Festelektrolyt ein, an welchem das Halteelement angeordnet ist. Als Folge davon kann die Reaktionsverhinderungsschicht einen Riss erhalten. Daher wird die Reaktionsverhinderungsschicht nur in einem Gebiet auf der vorderen Endseite des Gassensorelements in Bezug auf das Halteelement vorgesehen. In diesem Falle beeinflusst die Zugkraft die Reaktionsverhinderungsschicht nicht, und eine Rissbildung in der Reaktionsverhinderungsschicht kann eingeschränkt werden.

[0014] In einer noch weiteren bevorzugten Ausführungsform (4) ist das Gassensorelement nach einem der vorhergehenden Aspekte (1) bis (3) so ausgebildet, dass der Innenerfassungselektrodenbereich eine elektrisch leitende Zwischenschicht aufweist, die zwischen der Reaktionsverhinderungsschicht und der elektrisch leitenden Oxidschicht ausgebildet ist, wobei die elektrisch leitende Oxidschicht kein mit Seltene-Erde-Elementen angereichertes Ceroxid enthält und eine Perovskit-Phase aufweist, die durch die Zusammensetzungsformel $La_aM_bNi_cO_x$ repräsentiert ist, und die elektrisch leitende Zwischensicht weist eine Perovskit-Phase, die durch die Zusammensetzungsformel $La_aM_bNi_cO_x$ repräsentiert ist, und mit einem Seltene-Erde-Element versetztes Ceroxid auf.

[0015] Gemäß dem vorhergehenden Aufbau (4) enthält die elektrisch leitende Oxidschicht keine mit Seltene-Erde-Elementen versetztes Ceroxid. Dadurch ist die Elektronenleitfähigkeit der elektrisch leitenden Oxidschicht bei Raumtemperatur erhöht, wodurch der elektrische Widerstand abgesenkt werden kann. Da indessen die elektrisch leitende Oxidschicht kein mit Seltene-Erde-Elementen versetztes Ceroxid enthält, kann die Haftung zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht und der Reaktionsverhinderungsschicht reduziert sein. Da jedoch die elektrisch leitende Zwischenschicht, die die Perovskit-Phase und ein mit einem Seltene-Erde-Element versetztes Ceroxid enthält, zwischen der Reaktionsverhinderungsschicht und der elektrisch leitenden Oxidschicht ausgebildet ist, kann die Haftung zwischen der Reaktionsverhinderungsschicht und der elektrisch leitenden Oxidschicht verstärkt werden. Da ferner die elektrisch leitende Zwischensicht des Innenerfassungselektrodenbereichs die Perovskit-Phase und ein mit einem Seltene-Erde-Element versetztes Ceroxid enthält, ist es möglich, eine übermäßige Zunahme des Grenzflächenwiderstands zwischen dem Innenerfassungselektrodenbereich und dem Element aus Festelektrolyt während der Messung einer Gaskonzentration zu dämpfen.

[0016] In einer noch weiteren bevorzugten Ausführungsform (5) ist das Gassensorelement nach einem beliebigen vorhergehenden Aspekt (1) bis (3) so ausgebildet, dass die elektrisch leitende Oxidschicht eine erste elektrisch leitende Oxidschicht, die den Innenanschlussbereich bildet, und eine zweite elektrisch leitende Oxidschicht aufweist, die den Innenerfassungselektrodenbereich bildet, wobei die elektrisch leitende Oxidschicht und die zweite elektrisch leitende Oxidschicht jeweils die Perovskit-Phase und ein mit einem Seltene-Erde-Element versetztes Ceroxid enthalten, und wobei der Anteil des mit einem seltenen Erde versetzten Ceroxids in der zweiten elektrisch leitenden Oxidschicht gleich oder größer ist als der Anteil des mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxids in der ersten elektrisch leitenden Oxidschicht ist.

[0017] Gemäß dem vorhergehenden Aufbau (5) wird der Anteil des mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxids in der elektrisch leitenden Oxidschicht, die den Innenerfassungselektrodenbereich bildet, erhöht. Daher hat der Innenerfassungselektrodenbereich eine poröse Struktur, wodurch die Fläche der Tri-Phasen-Grenzfläche zunimmt, und somit kann der Grenzflächenwiderstand reduziert werden. Da ferner in dem Innenanschlussbereich der Anteil des mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxids reduziert ist, hat der Innenanschlussbereich eine dichte Struktur. Folglich wird die Elektronenleitfähigkeit verbessert, und die Festigkeit des Innenanschlussbereichs wird erhöht, wodurch die Schlagfestigkeit des Innenanschlussbereichs weiter erhöht wird.

[0018] Die vorliegende Erfindung kann auf diverse Arten umgesetzt werden. Beispielsweise kann die vorliegende Erfindung als ein Gassensorelement, ein Gassensor, der das Gassensorelement enthält, als ein Gassensor, der das Gassensorelement und ein Halteelement zum Halten des Gassensorelements enthält, und ein Verfahren zur Herstellung des Gassensorelements oder als ein Verfahren zur Herstellung des Gassensors realisiert werden.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 ist eine Schnittansicht, die den Aufbau eines Gassensors zeigt.

Fig. 2A bis 2D sind erläuternde Ansichten, die den Aufbau eines Gassensorelements gemäß einer Ausführungsform zeigen.

Fig. 3A bis 3D sind erläuternde Ansichten, die den Aufbau eines Gassensorelements gemäß einer weiteren Ausführungsform zeigen.

Fig. 4A bis 4D sind erläuternde Ansichten, die den Aufbau eines Gassensorelements gemäß einer noch weiteren Ausführungsform zeigen.

Fig. 5 ist ein Flussdiagramm, das ein Verfahren zur Herstellung des in **Fig.** 2 gezeigten Gassensorelements zeigt.

Fig. 6 ist ein Flussdiagramm, das ein Verfahren zur Herstellung des in **Fig.** 3 gezeigten Gassensorelements zeigt.

Fig. 7 ist ein Flussdiagramm, das ein Verfahren zur Herstellung des in **Fig.** 4 gezeigten Gassensorelements zeigt.

Fig. 8A bis 8D sind Querschnitts-SEM-Bilder von Proben, die in dem mechanischen Schlagfestigkeitstest geprüft wurden.

Fig. 9 ist ein Graph, der die Ergebnisse der Elektrodengrenzflächenwiderstandsmessung zeigt.

Beschreibung von Bezugszeichen und Symbolen

[0019] Bezugszeichen, die zur Kennzeichnung diverser Merkmale in den Zeichnungen verwendet werden, umfassen die folgenden.

10, 10a, 10b	Gassensorelement
11	Element mit Festelektrolyt
12	Flanschbereich
13	unten auslaufender Bereich
18	Basisbereich
20	metallische Hülse
20a	gebogener Bereich
20b	Stufenbereich
20c	Flanschbereich
20d	männlicher Schraubenbereich
29	Dichtung
31	pulverangereicherter Bereich (Halteelement)
32	Isolationselement
33	Metallring
34	Separator
35	Durchgangsbohrung
36	Kabeldurchführung
37	Filter
38	schützendes Außenrohr
39	zweite Einlassbohrung
40	Außenrohr
41	erste Einlassbohrung
60	Anschlussleitung
62	Schutzelement
70	Verbindungsanschluss
100	Außenelektrode

110	Außenanschlussbereich
114	längs laufender Anschlussbereich
115	Ringanschlussbereich
120	Außenerfassungselektrodenbereich
200	Innenelektrode
210	Innenanschlussbereich
220, 220a, 220b	Innenerfassungselektrodenbereich
300	Gassensor
BL	Reaktionsverhinderungsschicht
ICL	elektrisch leitende Zwischenschicht
LZL	Lanthan-Zirkonat-Schicht (Reaktionsschicht)
OCL1, OCL1b, OCL2, OCL2b	elektrisch leitende Oxidschicht

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0020] Anschließend wird die Erfindung detaillierter mit Bezug zu den Zeichnungen beschrieben. Jedoch sollte die vorliegende Erfindung nicht als darauf eingeschränkt ausgelegt werden.

A. Aufbau des Gassensors

[0021] **Fig.** 1 ist eine Schnittansicht, die den Aufbau eines Gassensors 300 gemäß einem ersten Modus der vorliegenden Erfindung zeigt. Der Gassensor 300 hat eine längliche Form, die sich entlang einer axialen Linie O erstreckt. In der folgenden Beschreibung wird die untere Seite der **Fig.** 1 als eine vordere Endseite und die obere Seite davon wird als hintere Endseite bezeichnet. Ferner wird eine Richtung, die senkrecht zu der axialen Linie O steht und von der axialen Linie O aus nach außen gerichtet ist, als die „radiale Richtung“ bezeichnet. Der Gassensor 300 ist ein Sauerstoffkonzentrationssensor und kann beispielsweise zur Erfassung der Konzentration von Sauerstoff verwendet werden, der in einem Abgas enthalten ist, das von einem Fahrzeug ausgestoßen wird. Der Gassensor 300 weist ein Gassensorelement 10, eine metallische Hülse 20, ein Schutzelement 62, ein Außenrohr 40, ein schützendes Außenrohr 38 und eine Elektrodenverdrahtungsstruktur (Elektroden und eine Anschlussleitung) auf, die nachfolgend beschrieben sind.

[0022] Das Gassensorelement 10 ist ein Sauerstoffsensorelement mit einem Paar aus Elektroden, die auf gegenüberliegenden Oberflächen eines Elements mit Festelektrolyt 11 mit einer Ionenleitfähigkeit (Sauerstoffionen-Leitfähigkeit) vorgesehen sind. Das Gassensorelement 10 dient als eine Sauerstoffkonzentrationszelle und gibt einen Erfassungswert aus, der dem Partialdruck des Sauerstoffs entspricht. Das Gassensorelement 10 enthält das Element aus Festelektrolyt 11 mit der Form einer nach unten auslaufenden Röhre bzw. eines nach unten geöffneten Rohrs, das sich verjüngt, so dass sein Außendurchmesser in Richtung zu dem vorderen Ende abnimmt; eine Außenelektrode 100, die auf einer äußeren Oberfläche eines vorderen Endbereichs des Elements mit Festelektrolyt 11 ausgebildet ist; und eine Innenelektrode 200 (Referenzelektrode), die auf der Innenfläche des Elements aus Festelektrolyt 11 ausgebildet ist. Wenn das Gassensorelement 10 verwendet wird, wird eine Referenzgasatmosphäre in dem Innenraum des Gassensorelements 10 erzeugt, und ein zu erfassendes Gas wird mit der Außenfläche des Gassensorelements 10 in Kontakt gebracht. In diesem Zustand wird die Gaserfassung ausgeführt. Eine Anschlussleitung 60 zum Herausführen des Erfassungssignals aus der Innenelektrode 200 verläuft von dem hinteren Ende des Gassensors 300 nach außen. Ein Flanschbereich 12, der in der radialen Richtung hervorsteht, ist an einem ungefähr zentralen Bereich des Gassensorelements 10 in der axialen Richtung derart ausgebildet, dass der Flanschbereich 12 sich über den gesamten Umfang des Gassensorelements 10 erstreckt.

[0023] Die metallische Hülse 20 ist ein Element, das aus Metall (beispielsweise rostfreier Stahl) hergestellt ist und das das Gassensorelement 10 umgibt, und ein vorderer Endbereich des Gassensorelements 10 steht aus einem vorderen Endbereich der metallischen Hülse 20 hervor. Die metallische Hülse 20 hat einen Stufenbereich 20b, der auf ihrer Innenfläche derart vorgesehen ist, dass der Innendurchmesser in Richtung zu dem vorderen Ende abnimmt. Die metallische Hülse 20 hat einen Flanschbereich 20c in Form eines Polygons, der an einer Position in der Nähe der Mitte der metallischen Hülse 20 vorgesehen ist und radial nach außen über-

steht. Ein Befestigungswerkzeug, etwa ein Sechskantschlüssel, ist mit dem Flanschbereich 20c in Polygonform im Eingriff. Ferner ist ein männlicher Schraubenbereich 20d auf der Außenfläche, die an der vorderen Endseite des Flanschbereichs 20c angeordnet ist, ausgebildet. Der männliche Schraubenbereich 20d der metallischen Hülse 20 ist an einer Schraubenbohrung einer Auspuffleitung beispielsweise eines Verbrennungsmotors angebracht, wodurch das vordere Ende des Gassensorelements 10 in der Abgasleitung angeordnet wird. Damit ist es möglich, die Konzentration von Sauerstoff, der in dem zu erfassenden Gas (Abgas) enthalten ist, zu erfassen. Ferner ist eine Dichtung 29 in eine Vertiefung zwischen einer Fläche auf der vorderen Endseite des Flanschbereichs 20c und dem hinteren Ende des männlichen Schraubenbereichs 20d eingepasst. Die Dichtung 29 verhindert einen Gasaustritt, wenn der Gassensor 300 an der Abgasleitung angebracht ist.

[0024] Das Schutzelement 62 ist ein rohrförmiges Element, das aus Metall (beispielsweise rostfreier Stahl) hergestellt ist und den vorderen Endbereich des Gassensorelements 10 abdeckt, der aus dem vorderen Endbereich der metallischen Hülse 20 hervorsteht. Ein hinterer Endbereich des Schutzelements 62 ist in der radialen Richtung nach außen gebogen. Dieser hintere Endbereich wird zwischen der Oberfläche der vorderen Endseite des Flanschbereichs 12 des Gassensorelements 10 und dem Stufenbereich 20b der metallischen Hülse 20 gehalten, wodurch das Schutzelement 62 fixiert wird. Wenn die metallische Hülse 20 und das Gassensorelement 10 zusammengefügt werden, wird das Schutzelement 62 in die metallische Hülse 20 von der hinteren Endseite der metallischen Hülse 20 aus eingeführt, und der hintere Endbereich des Schutzelements 62 wird mit dem Stufenbereich 20b der metallischen Hülse 20 in Kontakt gebracht. Anschließend wird das Gassensorelement 10 in die metallische Hülse 20 von ihrer hinteren Endseite aus eingeführt, und die Oberfläche auf der vorderen Endseite des Flanschbereichs 12 wird mit dem hinteren Endbereich des Schutzelements 62 in Kontakt gebracht. Wie nachfolgend beschrieben ist, ist ein Ringanschlussbereich 115 der Außenelektrode 110 auf der Oberfläche auf Seite des vorderen Endes des Flanschbereichs 12 des Gassensorelements 10 vorgesehen, und die Außenelektrode 100 ist elektrisch mit der metallischen Hülse 20 über den Ringanschlussbereich 115 und das Schutzelement 62 elektrisch in Verbindung. Zu beachten ist, dass das Schutzelement 62 mehrere Löcher bzw. Bohrungen zum Einführen von Abgas in das Innere des Schutzelements 62 aufweist. Das Abgas, das durch das Innere des Schutzelements 62 durch die mehreren Bohrungen geströmt ist, wird der Außenelektrode 100 als ein zu erfassendes Gas zugeführt.

[0025] Ein mit Pulver angereicherter Bereich 31 (entsprechend dem Halteelement in den Ansprüchen) ist in einem Spalt zwischen der metallischen Hülse 20 und dem hinteren Ende des Flanschbereichs 12 des Gassensorelements 10 angeordnet. Der mit Pulver angereicherte Bereich 31 wird hergestellt, indem ein Pulvermaterial, das Talkpulver enthält, angereichert wird und das angereicherte Pulvermaterial komprimiert wird. Der mit Pulver angereicherte Bereich 31 dichtet den Spalt zwischen dem Gassensorelement 10 und der metallischen Hülse 20 ab. Ein rohrförmiges Isolationselement (Keramikummantelung) 32 ist auf der hinteren Endseite des mit Pulver angereicherten Bereichs 31 angeordnet.

[0026] Das Außenrohr 40 ist ein Element, das aus metallischem Material, etwa rostfreiem Stahl, hergestellt und mit dem hinteren Endbereich der metallischen Hülse 20 derart verbunden ist, dass das Außenrohr 40 einen hinteren Endbereich des Gassensorelements 10 abdeckt. Ein Metallring 33, der aus metallischem Material, etwa rostfreiem Stahl, hergestellt ist, ist zwischen der Innenfläche eines hinteren Endbereichs der metallischen Hülse 20 und der Außenfläche eines vorderen Endbereichs des Außenrohrs 40 angeordnet. Der vordere Endbereich des Außenrohrs 40 ist durch den hinteren Endbereich der metallischen Hülse 20 verstemmt, wodurch die metallische Hülse 20 und das Außenrohr 40 aneinander befestigt sind. Als Folge des Verstemmens wird ein gebogener Bereich 20a auf der hinteren Endseite des Flanschbereichs 20c gebildet. Als Folge der Herstellung des gebogenen Bereichs 20a an dem hinteren Endbereich der metallischen Hülse 20 wird das Isolationselement 32 in Richtung zu der vorderen Endseite gedrückt. Folglich wird der mit Pulver angereicherte Bereich 31 zusammengepresst, wodurch das Isolationselement 32 und der mit Pulver angereicherte Bereich 31 durch Verstemmung fixiert sind, und der Spalt zwischen dem Gassensorelement 10 und der metallischen Hülse 20 ist abgedichtet.

[0027] Ein isolierender Separator 34 mit einer näherungsweise zylindrischen Form ist im Inneren des Außenrohrs 40 angeordnet. Der Separator 34 hat eine Durchgangsbohrung 35, die den Separator 34 in der Richtung der axialen Linie O durchläuft und durch welche die Anschlussleitung 60 verläuft. Die Anschlussleitung 60 ist elektrisch mit einem Verbindungsanschluss 70 verbunden. Der Verbindungsanschluss 70 ist ein Element, um das Sensorausgangssignal nach außen herauszuführen und ist so angeordnet, dass es mit der Innenelektrode 200 in Kontakt tritt. Eine Kabeldurchführung 36 mit einer näherungsweise runden Säulenform ist in dem Außenrohr 40 derart angeordnet, dass die Kabeldurchführung 36 mit dem hinteren Ende des Separators 34 in Kontakt ist. Die Kabeldurchführung 36 hat eine Durchgangsöffnung, die sich entlang der axialen

Linie O erstreckt, und durch die das Anschlusskabel 60 verläuft. Die Kabeldurchführung 36 kann beispielsweise aus Gummimaterial, etwa Silikongummi oder Fluoro-Gummi hergestellt sein.

[0028] Das Außenrohr 40 hat mehrere erste Einlassbohrungen 41, die an seiner Seitenwand an einer Position auf der vorderen Endseite der Position der Kabeldurchführung 36 derart ausgebildet sind, dass die ersten Einlassbohrungen 41 mit vorbestimmten Abständen in der Umfangsrichtung angeordnet sind. Ein rohrförmiger gasdurchlässiger Filter 37 ist in die radial äußere Seite eines hinteren Endbereichs des Außenrohrs 40 so eingepasst, dass er die ersten Einlassbohrungen 41 abdeckt. Ferner umschließt das rohrförmige schützende Außenrohr 38, das aus Metall gebildet ist, den Filter 37 von der radial äußeren Seite aus. Das schützende Außenrohr 38 kann beispielsweise aus rostfreiem Stahl hergestellt sein. Das schützende Außenrohr 38 hat mehrere zweite Einlassbohrungen 39, die an seiner Seitenwand derart ausgebildet sind, dass die zweiten Einlassbohrungen 39 mit vorbestimmtem Abstand in der Umfangsrichtung angeordnet sind. Folglich kann ein äußeres Gas in das Innere des Außenrohrs 40 durch die zweiten Einlassbohrungen 39 des schützenden Außenrohrs 38, den Filter 37 und die ersten Einlassbohrungen 41 des Außenrohrs 40 und anschließend zu der Innenelektrode 200 des Gassensorelements 10 eingeführt werden. Zu beachten ist, dass der Filter 37 zwischen dem Außenrohr 40 und dem schützenden Außenrohr 38 durch Verstemmen des Außenrohrs 40 und des schützenden Außenrohrs 38 auf Seite des vorderen Endes und des hinteren Endes der zweiten Einlassbohrungen 39 gehalten wird. Der Filter 37 kann aus einer porösen Struktur eines wasserabweisenden Harzes, etwa Fluorkohlenstoff-Harz, hergestellt sein. Da der Filter 37 wasserabweisend ist, ermöglicht der Filter 37, dass ein Referenzgas (die Atmosphäre) in den Raum innerhalb des Gassensorelements 10 eingeführt wird, während der Durchgang von außen liegendem Wasser verhindert wird.

[0029] **Fig.** 2A zeigt das Äußere eines Gassensorelements 10 gemäß einer Ausführungsform. Das Element mit Festelektrolyt 11 des Gassensorelements 10 hat den zuvor genannten Flanschbereich 12, einen nach unten auslaufenden Bereich bzw. unten offenen Bereich 13, der auf der vorderen Endseite (in **Fig.** 2A die linke Seite) des Flanschbereichs 12 vorgesehen ist, und einen Basisbereich 18, der auf der hinteren Endseite des Flanschbereichs 12 vorgesehen ist. Der unten auslaufende Bereich 13 ist so verjüngt, dass sein Durchmesser in Richtung zu der vorderen Endseite graduell abnimmt, und er hat ein geschlossenes vorderes Ende. Der Basisbereich 18 ist ein Bereich, der generell die Form eines Hohlzylinders hat und eine Öffnung an seinem hinteren Ende aufweist. Die Außenelektrode 100 ist auf der Außenfläche des Elements mit Festelektrolyt 11 ausgebildet.

[0030] Die Außenelektrode 100 hat einen Außenanschlussbereich 110 und einen Außenerfassungselektrodenbereich 120. Der Außenerfassungselektrodenbereich 120 ist so ausgebildet, dass er die Außenfläche eines auf Seite des vorderen Endes gelegenen Bereichs des unten auslaufenden Bereichs 13 des Elements mit Festelektrolyt 11 abdeckt. Der Außenerfassungselektrodenbereich 120 ist an einer Position vorgesehen, in der er mit einem zu messenden Gas in Kontakt kommt. Der Außenerfassungselektrodenbereich 120 bildet eine Sauerstoffkonzentrationszelle in Verbindung mit einem Innenelektrodenerfassungsbereich (nachfolgend beschrieben) der Innenelektrode 200 und dem Element mit Festelektrolyt 11 und erzeugt eine elektromotorische Kraft (Spannung), die der Gaskonzentration des zu messenden Gases entspricht.

[0031] Der Außenanschlussbereich 110 ist mit dem hinteren Ende des Außenerfassungselektrodenbereichs 120 verbunden. Der Außenanschlussbereich 110 hat einen längs verlaufenden Anschlussbereich 114 und einen Ringanschlussbereich 115. Der Ringanschlussbereich 115 ist auf der Oberfläche auf Seite des vorderen Endes des Flanschbereichs 12 (ein Stufenbereich zwischen dem Flanschbereich 12 und dem unten auslaufenden Bereich 13) so ausgebildet, dass sich der Ringanschlussbereich 115 über den gesamten Umfang des Gassensorelements 10 erstreckt und eine ringförmige Gestalt bildet. Der Ringanschlussbereich 115 ist mit der Schutzelement 62 in elektrischem Kontakt (**Fig.** 1). Der längs verlaufende Anschlussbereich 114 ist so ausgebildet, dass er sich geradlinig entlang der Richtung der axialen Linie O erstreckt und eine Verbindung zwischen dem hinteren Ende des Außenerfassungselektrodenbereichs 120 und dem Ringanschlussbereich 115 herstellt. Zu beachten ist, dass eine Elektrodenschutzschicht (nicht gezeigt) zum Schutz des Außenerfassungselektrodenbereichs 120 auf der Oberfläche des Au-ßenerfassungselektrodenbereichs 120 ausgebildet sein kann. Zu beachten ist, dass die Form und die Gestaltung der Außenelektrode 100 lediglich Beispiele sind und dass diverse andere Formen und Gestaltungen verwendet werden können.

[0032] Das Element mit Festelektrolyt 11 ist aus einem Feststoffelektrolyt bzw. Festelektrolyt hergestellt, der ZrO_2 aufweist, das eine Sauerstoffionenleitfähigkeit hat. Generell wird stabilisiertes Zirkonoxid, das einen hinzugefügten Stabilisator enthält, als der Feststoffelektrolyt verwendet. Ein Oxid, das ausgewählt ist aus Yttriumoxid (Y_2O_3), Kalziumoxid (CaO), Magnesiumoxid (MgO), Ceroxid (CeO_2), Ytterbiumoxid (Yb_2O_3), Scandiumoxid (Sc_2O_3) und dergleichen, kann als ein Stabilisator verwendet werden.

[0033] **Fig.** 2B ist eine Schnittansicht in Längsrichtung des Gassensorelements 10. Wie zuvor beschrieben ist, ist die Innenelektrode 200 (Referenzelektrode) auf der Innenfläche des Elements mit Festelektrolyt 11 vorgesehen. Die Innenelektrode 200 weist einen Innenanschlussbereich 210 und einen Innenerfassungselektrodenbereich 220 auf.

[0034] Der Innenerfassungselektrodenbereich 220 ist so ausgebildet, dass er die Innenfläche eines Bereichs auf Seite des vorderen Endes des Elements mit Festelektrolyt 11 abdeckt. Der Innenanschlussbereich 210 ist mit dem hinteren Ende des Innenerfassungselektrodenbereichs 220 verbunden und ist mit dem Verbindungsanschluss 70 (**Fig.** 1) in Kontakt, um damit eine elektrische Verbindung herzustellen. Der Innenerfassungselektrodenbereich 220 und der Innenanschlussbereich 210 decken als Ganzes im Wesentlichen die gesamte Innenfläche des Elements mit Festelektrolyt 11 ab. Wie nachfolgend beschrieben ist, hat der Innenanschlussbereich 210 eine höhere Schlagfestigkeit als der Innenerfassungselektrodenbereich 220. In dem Beispiel der **Fig.** 2B liegt die Grenze zwischen dem Innenerfassungselektrodenbereich 220 und dem Innenanschlussbereich 210 an einer Position, die dem Flanschbereich 12 des Elements mit Festelektrolyt 11 entspricht. Wie mit Bezug zu **Fig.** 1 beschrieben ist, ist das Halteelement (der mit Pulver angereicherte Bereich 31) auf der hinteren Endseite des Flanschbereichs 12 angeordnet. Vorzugsweise ist nicht der Innenerfassungselektrodenbereich 220, sondern der Innenanschlussbereich 210 in einem Gebiet der Innenfläche ausgebildet, das auf der hinteren Endseite des Flanschbereichs 12 dort angeordnet ist, wo der mit Pulver angereicherte Bereich 31 angeordnet ist. Der Grund dafür ist wie folgt. Als Folge des Verstemmens wirkt eine beträchtlich hohe Druckkraft auf die Außenfläche eines Bereichs auf der hinteren Endseite des Flanschbereichs 12 ein, an welchem der mit Pulver angereicherte Bereich 31 angeordnet ist. Daher wirkt eine Zugkraft auf die Innenfläche des Bereichs auf der hinteren Endseite des Flanschbereichs 12. Als Folge davon kann, wie nachfolgend beschrieben ist, eine Reaktionsverhinderungsschicht BL, die auf dem Innenerfassungselektrodenbereich 220 vorgesehen ist, einen Riss erhalten. Wenn im Gegensatz dazu der Innenanschlussbereich 210 auf der Innenfläche des Bereichs auf der hinteren Endseite des Flanschbereichs 12 vorgesehen ist, unterliegt die Reaktionsverhinderungsschicht BL nicht einer derartigen Zugkraft, und eine Rissbildung in der Reaktionsverhinderungsschicht BL kann verhindert werden.

[0035] Der Innenerfassungselektrodenbereich 220 und der Innenanschlussbereich 210 sind vorzugsweise aus einer elektrisch leitenden Oxidschicht gebildet. Indessen sind der Außenerfassungselektrodenbereich 120 und der Außenanschlussbereich 110 aus einem Edelmetall, etwa Platin (Pt), oder einer Edelmetalllegierung, etwas einer Platinlegierung, hergestellt.

[0036] **Fig.** 2C ist eine erläuternde Ansicht, die mit einem größeren Maßstab den Schnittaufbau des Innenerfassungselektrodenbereichs 220 zeigt. Der Innenerfassungselektrodenbereich 220 ist durch eine elektrisch leitende Oxidschicht OCL2, die auf der Innenfläche des Elements mit Festelektrolyt 11 ausgebildet ist, aufgebaut und hat eine Einzelschichtenstruktur. Die elektrisch leitende Oxidschicht OCL2 enthält vorzugsweise als eine Hauptkomponente eine kristalline Phase (Perovskit-Phase) mit einer Perovskit-artigen Oxidkristallstruktur, die durch die folgende Zusammensetzungsformel beschrieben ist.

$$La_aM_bNi_cO_x \quad (1)$$

[0037] In der Formel der Zusammensetzung repräsentiert das Element M Elemente von Co und/oder Fe, wobei $a + b + c = 1$ und $1{,}25 \leq x \leq 1{,}75$ gilt. Die Koeffizienten a, b und c genügen vorzugsweise den folgenden Beziehungen.

$$0{,}459 \leq a \leq 0{,}535 \quad (2a)$$

$$0{,}200 \leq b \leq 0{,}475 \quad (2b)$$

$$0{,}025 \leq c \leq 0{,}350 \quad (2c)$$

[0038] Ein elektrisch leitendes Oxid des Perovskit-Typs mit einer Zusammensetzung, die durch die zuvor beschriebene Zusammensetzungsformel repräsentiert ist, hat eine elektrische Leitfähigkeit von 250 S/cm oder größer bei Raumtemperatur (25 °C) und hat eine B-Konstante von 600 K oder weniger. Daher besitzt ein derartiges elektrisch leitendes Oxid des Perovskit-Typs gute Eigenschaften; d. h., es hat eine höhere elektrische Leitfähigkeit und eine kleinere B-Konstante im Vergleich zu dem Fall, in welchem die zuvor beschriebenen Beziehungen nicht erfüllt sind. Da ferner das elektrisch leitende Oxid des Perovskit-Typs eine niedrigere Aktivierungsenergie des Grenzflächenwiderstands im Vergleich zu einer Edelmetallelektrode hat, kann der Grenzschichtwiderstand selbst bei niedrigen Temperaturen ausreichend reduziert werden. Zu

beachten ist, dass, wenn eine Pt-Elektrode einer Luftatmosphäre bei einer Temperatur von ungefähr 600 °C ausgesetzt wird, die Pt-Elektrode oxidiert und der Grenzflächenwiderstand ansteigt. Im Gegensatz dazu hat das elektrisch leitende Oxid des Perovskit-Typs einen Vorteil dahingehend, dass eine Änderung im Laufe der Zeit nur mit geringer Wahrscheinlichkeit eintritt.

[0039] Die Koeffizienten b und c genügen vorzugsweise den folgenden Beziehungen (3b) und (3c) anstatt den zuvor beschriebenen Beziehungen (2b) und (2c).

$$0{,}200 \leq b \leq 0{,}375 \qquad (3b)$$

$$0{,}125 \leq c \leq 0{,}300 \qquad (3c)$$

[0040] In diesem Falle kann das elektrisch leitende Oxid des Perovskit-Typs eine höhere elektrische Leitfähigkeit und eine kleinere B-Konstante haben.

[0041] Der Koeffizient x des O (Sauerstoffs) in der zuvor beschriebenen Formel (1) ist theoretisch 1,5 in dem Falle, dass das gesamte elektrisch leitende Oxid mit der zuvor beschriebenen Zusammensetzung mit der Perovskit-Phase ausgebildet ist. Da jedoch der Anteil an Sauerstoff von der stöchiometrischen Zusammensetzung abweichen kann, wird als ein typisches Beispiel der Bereich von x definiert zu $1{,}25 \leq x \leq 1{,}75$.

[0042] Zu beachten ist, dass die elektrisch leitende Oxidschicht OCL2 ferner ein Oxid zusätzlich zu der Perovskit-Phase, die die zuvor beschriebene Zusammensetzung hat, enthalten kann. Beispielsweise kann die elektrisch leitende Oxidschicht OCL2 die Perovskit-Phase und Ceroxid enthalten, dem ein Oxid eines Seltene-Erde-Elements, das nicht Ceroxid ist, zugesetzt ist (im Weiteren wird dies als „mit einem Seltene-Erde-Element versetztes bzw. angereichertes Ceroxid“) bezeichnet. Zu beachten ist, dass in der folgenden Beschreibung das mit einem Seltene-Erde-Element versetzte Ceroxid auch als ein „Co-Material“ bezeichnet wird. Beispielsweise können La_2O_3, Gd_2O_3, Sm_2O_3 und/oder Y_2O; als ein Oxid eines Seltene-Erde-Elements, das nicht Ceroxid ist, verwendet werden. Der Anteil des Seltene-Erde-Elements RE in dem mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxid kann so bestimmt werden, dass der Molanteil des Seltene-Erde-Elements RE; d. h., der Wert von {RE/(Ce+RE)}, in einem Bereich von beispielsweise 10 Mol% bis 50 Mol% liegt. Es kann auch das Volumenverhältnis des mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxids in der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL2 so festgelegt werden, dass es in dem Bereich von beispielsweise 10 Vol% bis 40 Vol% liegt. Obwohl ein derartiges mit einem Seltene-Erde-Element versetztes Ceroxid bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur) ein Isolator ist, dient es bei hohen Temperatur (Temperaturen, bei denen der Gassensor 300 verwendet wird) als ein Feststoffelektrolyt mit einer Sauerstoffionenleitfähigkeit. Wenn daher die elektrisch leitende Oxidschicht OCL2 das mit einem Seltene-Erde-Element versetzte Ceroxid enthält, ist es möglich, den Grenzflächenwiderstand der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL2 zu verringern, wenn der Gassensor 300 in Verwendung ist. Um jedoch den elektrischen Widerstand bei Raumtemperatur zu verringern, enthält bevorzugt die elektrisch leitende Oxidschicht OCL2 kein mit einem Seltene-Erde-Element versetztes Ceroxid.

[0043] Die elektrisch leitende Oxidschicht OCL2 kann ein Erdalkalimetallelement in sehr geringer Menge enthalten, solange das Erdalkalimetallelement die elektrische Leitfähigkeit der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL2 nicht beeinflusst. Jedoch ist vorzugsweise die elektrisch leitende Oxidschicht OCL2 im Wesentlichen frei von Erdalkalimetallelementen. In einem derartigen Falle wird die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Änderung des Gewichts der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL2, d. h. eine Absorption oder eine Freigabe von Sauerstoff, weniger wahrscheinlich, selbst wenn die elektrisch leitende Oxidschicht OCL2 einem weiten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu einer Temperatur von ungefähr 900 °C ausgesetzt wird, wenn der Gassensor 300 in Verwendung ist. Folglich wird die elektrisch leitende Oxidschicht OCL2, die zur Verwendung in einer Hochtemperaturumgebung geeignet ist, erhalten. Zu beachten ist, dass in dieser Beschreibung „im Wesentlichen frei von Erdalkalimetallelementen“ bedeutet, dass kein Erdalkalimetallelement durch Röntgen-Fluoreszenz-A (XRF) erfasst oder erkannt werden kann.

[0044] **Fig.** 2D ist eine erläuternde Ansicht, die in einem größeren Maßstab den Schnittaufbau des Innenanschlussbereichs 210 zeigt. Der Innenanschlussbereich 210 hat einen Mehrschichtaufbau, der eine Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL, die auf der Innenfläche des Elements mit Festelektrolyt 11 ausgebildet ist, und eine elektrisch leitende Oxidschicht OCL1 aufweist, die auf der Seite Innenfläche der Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL ausgebildet ist. Die elektrisch leitende Oxidschicht OCL1 hat einen Aufbau, der im Wesentlichen gleich ist zu dem der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL2 des zuvor beschriebenen Innenerfassungselektrodenbereichs 220. Jedoch ist der Anteil des mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxids in der elektrisch

leitenden Oxidschicht OCL2, die den Innenerfassungselektrodenbereich 220 bildet, vorzugsweise gleich oder größer als der Anteil des mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxids in der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL1, die den Innenanschlussbereich 210 bildet. Dies liegt daran, dass, wenn der Anteil des mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxids in dem Innenerfassungselektrodenbereich 220 erhöht wird, dann der Innenerfassungselektrodenbereich 220 einen porösen Aufbau hat, wodurch die Fläche der Tri-Phasengrenzfläche vergrößert und der Grenzflächenwiderstand verringert wird. Wenn ferner in dem Innenanschlussbereich 210 der Anteil des mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxids verkleinert ist, hat der Innenanschlussbereich 210 eine dichte Struktur. Dies erhöht die Elektronenleitfähigkeit und erhöht die Festigkeit des Innenanschlussbereichs 210, wodurch seine Schlagfestigkeit weiter verbessert wird.

[0045] Die Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL wird während der Erwärmung des Innenanschlussbereichs 210 als Folge einer Reaktion zwischen Lanthan (La), das in der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL1 enthalten ist, und ZrO_2, das in dem Element aus Festelektrolyt 11 enthalten ist, gebildet. Eine derartige Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL wird auch als eine „Reaktionsschicht LZL“ bezeichnet. Die Ausbildung der Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL verstärkt die Haftung zwischen der Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL und der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL1 und erhöht auch die Haftung zwischen der Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL und dem Element aus Festelektrolyt 11, wodurch die Schlagfestigkeit verbessert wird. Daher wird in einem Gebiet, in welchem der Innenanschlussbereich 210 vorhanden ist, die Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL vorzugsweise zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL1 und dem Element aus Festelektrolyt 11 gebildet, um die Schlagfestigkeit zu verbessern.

[0046] Zu beachten ist, dass, da die Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL keine Sauerstoffionenleitfähigkeit hat, die Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL vorzugsweise nicht in dem Innenerfassungselektrodenbereich 220 gebildet ist (**Fig.** 2C). Jedoch kann eine dünne Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL in dem Innenerfassungselektrodenbereich 220 gebildet werden, sofern die gewährleistete Sauerstoffionenleitfähigkeit praktisch ausreichend ist. Anders ausgedrückt, der Innenerfassungselektrodenbereich 220 wird vorzugsweise so gebildet, dass (i) die Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL nicht zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL2 und dem Element aus Festelektrolyt 11 gebildet wird, oder (ii) die Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL, die zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL2 und dem Element aus Festelektrolyt 11 gebildet ist, dünner ist als die Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL, die zwischen dem Element aus Festelektrolyt 11 und der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL1 des Innenanschlussbereichs 210 gebildet ist. Da in diesem Falle die Lanthan-Zirkonat-Schicht, die eine Hochwiderstandsschicht ist, gebildet wird, wird verhindert, dass der Grenzflächenwiderstand zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL2 und dem Element aus Festelektrolyt 11 übermäßig zunimmt.

[0047] **Fig.** 3A bis 3D sind erläuternde Ansichten, die ein Gassensorelement 10a gemäß einer weiteren Ausführungsform zeigen. Das Gassensorelement 10a, das in **Fig.** 3A bis 3D gezeigt ist, unterscheidet sich von dem in **Fig.** 2A bis 2D gezeigten Gassensorelement 10 nur in zwei Punkten; d. h., dem Schnittaufbau an der Position des Innenerfassungselektrodenbereichs 220a (**Fig.** 3C) und der Position der Grenzfläche zwischen dem Innenerfassungselektrodenbereich 220a und dem Innenanschlussbereich 210 (**Fig.** 3B). Im Hinblick auf andere strukturelle Eigenschaften ist das Gassensorelement 10a, das in **Fig.** 3A bis 3D gezeigt ist, gleich dem Gassensorelement 10, das in **Fig.** 2A bis 2D gezeigt ist. Wie in **Fig.** 3C gezeigt ist, hat der Innenerfassungselektrodenbereich 220a einen Mehrschichtaufbau, der eine Reaktionsverhinderungsschicht BL, die auf der Innenfläche des Elements aus Festelektrolyt 11 gebildet ist, und die elektrisch leitende Oxidschicht OCL2 aufweist. Die Reaktionsverhinderungsschicht BL ist eine Oxidschicht, die aus dem mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxid aufgebaut ist. Wie zuvor beschrieben ist, dient das mit einem mit einem Seltene-Erde-Element versetzte Ceroxid als ein Feststoffelektrolyt mit einer Sauerstoffionenleitfähigkeit bei hohen Temperaturen. Im Hinblick auf die Eigenschaften der Reaktionsverhinderungsschicht BL kann der Innenerfassungselektrodenbereich 220a so betrachtet werden, dass er eine Einzelschichtenstruktur aus der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL2 aufweist, und die Reaktionsverhinderungsschicht BL ist zwischen dem Innenerfassungselektrodenbereich 220a (= OCL2) und dem Element aus Festelektrolyt 11 ausgebildet. Die Funktion der Reaktionsverhinderungsschicht BL besteht darin, die Reaktion zwischen La in der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL2 und dem ZrO_2 in dem Element aus Festelektrolyt 11 zu verhindern. Durch die Bereitstellung der Reaktionsverhinderungsschicht BL wird die Ausbildung der Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL vorteilhaft selbst dann verhindert, wenn eine Erwärmung unter Bedingungen ausgeführt wird, unter denen die Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL (Reaktionsschicht) gebildet würde, wenn die Reaktionsverhinderungsschicht BL nicht vorhanden ist.

[0048] **Fig.** 4A bis 4D sind erläuternde Ansichten, die ein Gassensorelement 10b gemäß einer noch weiteren Ausführungsform zeigen. Das in **Fig.** 4A bis 4D gezeigte Gassensorelement 10b unterscheidet sich von dem in **Fig.** 3A bis 3D gezeigten Gassensorelement 10a nur in zwei Punkten; d. h., in dem Schnittaufbau an der

Position des Innenerfassungselektrodenbereichs 220b (**Fig.** 4C) und in der Zusammensetzung der elektrisch leitenden Oxidschichten OCL1b und OCL2b. Im Hinblick auf andere strukturelle Eigenschaften ist das in **Fig.** 4A bis 4D gezeigte Gassensorelement 10b gleich zu dem in **Fig.** 3A bis 3D gezeigten Gassensorelement 10a. Wie in **Fig.** 4C gezeigt ist, hat der Innenerfassungselektrodenbereich 220b einen Mehrschichtaufbau, der eine Reaktionsverhinderungsschicht BL, die auf der Innenfläche des Elements aus Festelektrolyt 11 ausgebildet ist, eine elektrisch leitende Zwischenschicht ICL, die auf der Innenfläche der Reaktionsverhinderungsschicht BL ausgebildet ist, und die elektrisch leitende Oxidschicht OCL2b aufweist. Zu beachten ist, dass, wenn die Reaktionsverhinderungsschicht BL als sich von dem Innenerfassungselektrodenbereich 220b unterscheidend betrachtet wird, der in der Ausführungsform der **Fig.** 3A bis 3D beschrieben ist, dann der Innenerfassungselektrodenbereich 220b eine Doppelschichtstruktur hat, die aus der elektrisch leitenden Zwischenschicht ICL und der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL2b zusammengesetzt ist. Dieser Aufbau wird erhalten, indem die elektrisch leitende Zwischenschicht ICL dem Aufbau hinzugefügt wird, der in **Fig.** 3C gezeigt ist. Die elektrisch leitende Zwischenschicht ICL enthält vorzugsweise die Perovskit-Phase als eine Hauptkomponente und enthält das mit einem mit einem Seltene-Erde-Element versetzte Ceroxid als eine sekundäre Komponente. Ebenso wie die elektrisch leitenden Oxidschichten OCL1 und OCL2, die in dem in **Fig.** 2A bis 2D und 3A bis 3D gezeigten Gassensorelementen verwendet sind, hat die elektrisch leitende Zwischenschicht ICL sowohl eine Ionenleitfähigkeit als auch eine Elektronenleitfähigkeit bei hohen Temperaturen (während der Anwendung des Gassensors 300). Daher zeigt die elektrisch leitende Zwischenschicht ICL einen ausreichend geringen Grenzflächenwiderstand. Ferner können auch in diesem Aufbau die elektrisch leitenden Oxidschichten OCL1b und OCL2b durch die Perovskit-Phase gebildet werden, ohne dass jedoch das mit einem Seltene-Erde-Element versetzte Ceroxid hinzugefügt wird. Da in einem derartigen Falle die Elektronenleitfähigkeiten der elektrisch leitenden Oxidschichten OCL1b und OCL2b bei Raumtemperatur ansteigen, kann der elektrische Widerstand verringert werden.

B. Herstellungsverfahren

[0049] **Fig.** 5 ist ein Flussdiagramm, das ein Verfahren zur Herstellung des in **Fig.** 2A bis 2D gezeigten Gassensorelements 10 zeigt. Im Schritt T210 wird das Material (beispielsweise Pulver aus Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkonoxid) des Elements aus Festelektrolyt 11 verpresst, um ein kompaktes Element zu erhalten, das dann in eine Form (Rohrform) verarbeitet wird, wie in **Fig.** 2A gezeigt ist, wodurch ein vorläufiger Körper (vorläufiges kompaktes Element) erhalten wird. Im Schritt T230 wird eine Lösung eines elektrisch leitenden Oxids hergestellt. Im Schritt T230 werden beispielsweise Pulver aus Rohmaterialien der elektrisch leitenden Oxide gewogen und nass gemischt, und die resultierende Mischung wird getrocknet, wodurch eine Rohmaterialpulvermischung hergestellt wird. Beispielsweise können $La(OH)_3$ oder La_2O_3; und Co_3O_4, Fe_2O_3 und NiO als das Rohmaterialpulver der Perovskit-Phase verwendet werden. Ebenso können CeO_2 und La_2O_3, Gd_2O_3, Sm_2O_3, Y_2O_3, und dergleichen als das Rohmaterialpulver des mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxids verwendet werden. Die Mischung dieser Rohmaterialpulver wird bei 700 bis 1200 °C für 1 bis 5 Stunden in der Atmosphäre vorgehärtet, wodurch ein vorerhitztes Pulver hergestellt wird. Dieses vorerhitzte Pulver wird auf eine vorbestimmte Korngröße unter Anwendung von beispielsweise einer Nasskugelmühle pulverisiert und zusammen mit einem Bindematerial, etwa Ethylzellulose, in einem Lösungsmittel, etwa Terpineol oder Butylcarbitol, aufgelöst, wodurch eine Suspension erhalten wird.

[0050] Im Schritt T240 wird eine Suspension eines Edelmetalloxids, etwa eine Pt-Paste, auf einem Gebiet aufgebracht, in welchem die Außenelektrode 100 (**Fig.** 2A) herzustellen ist, und die Suspension aus einem elektrisch leitenden Oxid wird auf ein Gebiet aufgebracht, in welchem der Innenanschlussbereich 210 (**Fig.** 2B) herzustellen ist. Um dabei zu verhindern, dass die Suspension aus elektrisch leitendem Oxid auf ein Gebiet aufgebracht wird, in welchem der Innenerfassungselektrodenbereich 220 herzustellen ist, wird vorzugsweise ein Maskenelement im Voraus auf dieses Gebiet aufgebracht. Im Schritt T250 wird nach dem Trocknen das vorläufige kompakte Element bei einer Ausheiztemperatur von beispielsweise 1250 °C bis 1450 °C (vorzugsweise 1350 ± 50 °C) ausgeheizt. Dabei wird, wie in **Fig.** 2D gezeigt ist, die Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL1 des Innenanschlussbereichs 210 und dem Element aus Festelektrolyt 11 erzeugt. Wie zuvor beschrieben ist, ist die Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL eine Schicht, die als Folge einer Reaktion zwischen Lanthan (La), das in der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL1 enthalten ist, und ZrO_2, das in dem Element aus Festelektrolyt 11 enthalten ist, gebildet. Zu beachten ist, dass, je höher die Ausheiztemperatur und je kleiner der Anteil des mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxids ist, umso größer die Dicke der Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL ist. Folglich kann die Dicke der Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL durch Einstellen dieser Parameter eingestellt werden.

[0051] Im Schritt T260 wird die Suspension aus elektrisch leitendem Oxid auf ein Gebiet aufgebracht, in welchem der Innenerfassungselektrodenbereich 220 (**Fig.** 2B) herzustellen ist. Im Schritt T270 wird nach dem

Trocknen ein Ausheizen bei einer Ausheiztemperatur von beispielsweise 800 °C bis 1050 °C (vorzugsweise 1000 ± 50 °C) ausgeführt. Wenn die Ausheiztemperatur im Schritt T260 auf 1050 °C oder tiefer begrenzt wird, wird die Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL gar nicht gebildet oder wird so gebildet, dass sie eine Dicke hat, die kleiner ist als die Dicke der Lanthan-Zirkonat-Schicht, die in dem Innenanschlussbereich 210 gebildet ist. Als Folge davon bildet sich, wie in **Fig.** 2C gezeigt ist, die Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL kaum zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL2 des Innenerfassungselektrodenbereichs 220 und dem Element aus Festelektrolyt 11.

[0052] **Fig.** 6 ist ein Flussdiagramm, das ein Verfahren zur Herstellung des in **Fig.** 3A bis 3D gezeigten Gassensorelements 10a zeigt. Schritt T310 ist der gleiche Schritt wie T210 der **Fig.** 5. Im Schritt T330 werden die Suspension aus elektrisch leitendem Oxid und die Suspension für die Reaktionsverhinderungsschicht BL (**Fig.** 3C) erhalten. Die Suspension aus elektrisch leitendem Oxid ist die gleiche, die im Schritt T230 der **Fig.** 5 hergestellt wird. Wie zuvor beschrieben ist, wird eine Reaktionsverhinderungsschicht BL aus dem mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxid gebildet. Folglich wird die Suspension für die Reaktionsverhinderungsschicht BL hergestellt, indem ein kommerziell erhältliches Ceroxid, dem ein seltenes Erdeelement zugesetzt ist (La_2O_3, Gd_2O_3, Sm_2O_3, Y_2O_3, und dergleichen) zusammen mit einem Bindermaterial, etwa Ethylzellulose, in einem Lösungsmittel, etwa Terpineol oder Butylcarbitol, aufgelöst wird. Das mit einem Seltene-Erde-Element versetzte Ceroxid wird durch ein Festphasenverfahren oder ein Co-Ausfällungsverfahren hergestellt. Im Schritt T340 wird die Suspension aus Edelmetalloxid, etwa eine Pt-Paste, auf ein Gebiet aufgebracht, in welchem die Außenelektrode 100 (**Fig.** 3A) herzustellen ist, und eine Suspension des mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxids wird auf ein Gebiet aufgebracht, in welchem die Reaktionsverhinderungsschicht BL herzustellen ist. Ferner wird die Suspension aus elektrisch leitendem Oxid so aufgebracht, dass ein Gebiet, in welchem der Innenanschlussbereich 210 (**Fig.** 3B) herzustellen ist, und ein Gebiet auf der Seite der Innenfläche der Reaktionsverhinderungsschicht BL abgedeckt ist, in welchem der Innenerfassungselektrodenbereich 220a (**Fig.** 3C) herzustellen ist. In diesem Falle werden der Innenerfassungselektrodenbereich 220a und der Innenanschlussbereich 210 aus dem gleichen elektrisch leitenden Oxid hergestellt. Zu beachten ist, dass, wenn die Zusammensetzung des elektrisch leitenden Oxids des Innenerfassungselektrodenbereichs 220a sich von der Zusammensetzung des elektrisch leitenden Oxids des Innenanschlussbereichs 210 unterscheidet, Suspensionen mit unterschiedlicher Zusammensetzung auf die jeweiligen Gebiete aufgebracht werden.

[0053] Im Schritt T350 wird nach dem Trocknen das vorläufige kompakte Element bei einer Ausheiztemperatur von beispielsweise 1250 °C bis 1450 °C (vorzugsweise 1350 ± 50 °C) ausgeheizt. Da zu dieser Zeit die Reaktionsverhinderungsschicht BL zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL1 des Innenerfassungselektrodenbereichs 220a und dem Element aus Festelektrolyt 11 vorhanden ist, wie in **Fig.** 3C gezeigt ist, wird die Lanthan-Zirkonat-Schicht LZL nicht gebildet. Da die Schritte der **Fig.** 6 eine geringe Anzahl an Ausheizschritten im Vergleich zu den Schritten der **Fig.** 5 enthalten, hat das Herstellungsverfahren, das in **Fig.** 6 gezeigt ist, den Vorteil, dass die Gesamtherstellungszeit kürzer ist.

[0054] **Fig.** 7 ist ein Flussdiagramm, das ein Verfahren zur Herstellung des in **Fig.** 4A bis 4D gezeigten Gassensorelements 10b zeigt. Das in **Fig.** 7 gezeigte Herstellungsverfahren ist das gleiche Herstellungsverfahren, das in **Fig.** 6 gezeigt ist, mit der Ausnahme von zwei Schritten; d. h., den Schritten T330a und T340a. Der Schritt T330a der **Fig.** 7 unterscheidet sich von dem Schritt T330 der **Fig.** 6 dahingehend, dass im Schritt T330a zwei Arten von Suspensionen von elektrisch leitenden Oxiden; d. h., eine Suspension eines elektrisch leitenden Oxids, das ein mit einem Seltene-Erde-Element versetztes Ceroxid enthält, und eine Suspension eines elektrisch leitenden Oxids, das kein mit einem Seltene-Erde-Element versetztes Ceroxid enthält, hergestellt werden. Der Schritt T340a der **Fig.** 7 unterscheidet sich von dem Schritt T340 der **Fig.** 6 dahingehend, dass im Schritt T340a nach dem Aufbringen der Suspension für die Reaktionsverhinderungsschicht BL die Suspension für die elektrisch leitende Zwischenschicht ICL (**Fig.** 4C) aufgebracht wird, und dass anschließend die Suspension für die elektrisch leitende Oxidschicht OCL2b des Innenerfassungselektrodenbereichs 220b aufgebracht wird. Wie zuvor beschrieben ist, enthält die elektrisch leitende Zwischenschicht ICL die Perovskit-Phase und das mit einem Seltene-Erde-Element versetzte Ceroxid. Indessen enthält die elektrisch leitende Oxidschicht OCL2b kein mit einem Seltene-Erde-Element versetztes Ceroxid und ist nur in der Perovskit-Phase gebildet. Daher werden im Schritt T340a die zwei Arten an Suspensionen von elektrisch leitenden Oxiden und die Suspension für die Reaktionsverhinderungsschicht BL, die im Schritt T330a hergestellt wird, verwendet, um eine Suspension aufzubringen, die für jedes Gebiet geeignet ist. Daher ist es möglich, den in **Fig.** 4A bis 4D gezeigten Aufbau zu erhalten, in das vorläufige kompakte Element bei einer Ausheiztemperatur von beispielsweise 1250 °C bis 1450 °C (vorzugsweise 1350 ± 50 °C) im Schritt T350 ausgeheizt wird.

[0055] Zu beachten ist, dass die diverse Fertigungsbedingungen, die in den in **Fig.** 5 bis 7 gezeigten Fertigungsverfahren eingesetzt werden, lediglich Beispiele sind und in freier Weise entsprechend einer beabsichtigten Nutzung von Produkten und der gleichen geändert werden können.

C. Test der mechanischen Schlagfestigkeit

[0056] Tabelle 1 zeigt nachfolgend die Ergebnisse einer Prüfung im Hinblick auf die mechanische Schlagfestigkeit (Schlagfestigkeit bzw. Stoßfestigkeit) des Innenanschlussbereichs 210. Proben S01 und S02 sind Beispiele, und Proben S03 und S04, deren Probennummern durch einen Stern gekennzeichnet sind, sind Vergleichsbeispiele. Es wurde Zirkonoxid, dem Yttriumoxid hinzugefügt ist (5YSZ) (Yttriumoxid: 5 Mol%) für das Element aus Festelektrolyt 11 für jede Probe verwendet. Bei der Herstellung jeder Probe wurde eine Suspension für die elektrisch leitende Oxidschicht OCL1 auf einen Bereich des Elements aus Festelektrolyt 11 aufgebracht, der dem Innenanschlussbereich 210 entspricht, und dieser Bereich wurde getrocknet. Diese Suspension wurde hergestellt, indem ein Pulver des elektrisch leitenden Oxids des Perovskit-Typs mit einer Zusammensetzung, die durch die zuvor beschriebene Formel (1) repräsentiert ist, Ceroxid, dem Gadolinium zugesetzt ist (GDC), das als eine sekundäre Komponente dient, ein Bindematerial und ein organisches Lösungsmittel gemischt wurden. Wie in Tabelle 1 gezeigt ist, wurde $LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ (das als „LCN“ bezeichnet wird) oder $LaFe_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ (das als „LFN“ bezeichnet wird) als ein Pulver für elektrisch leitendes Oxid verwendet. Der Gadolinium-Anteil des mit Gadolinium versetzten Ceroxids betrug 20 Mol%. Der Anteil des mit Gadolinium versetzten Ceroxids in der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL1 wurde auf 30 Vol% festgelegt. Für die Herstellung der Proben S01 und S02 wurde die Suspension auf das vorläufige kompakte Element des Elements aus Festelektrolyt 11 aufgebracht und getrocknet, und das vorläufige kompakte Element wurde bei 1350 °C eine Stunde lang ausgeheizt. Indessen wurde für die Herstellung der Proben S03 und S04 das vorläufige kompakte Element des Elements aus Festelektrolyt 11 bei 1350 °C eine Stunde lang ausgeheizt, und die Suspension wurde aufgebracht und getrocknet und anschließend wurde eine Wärmebehandlung bei 1000 °C eine Stunde lang ausgeführt.

Tabelle 1 PRÜFUNG DER MECHANISCHEN SCHLAGFESTIG DES INNENANSCHLUSSBEREICHS

Proben-Nr.	Zusammensetzung und Ausheiztemperatur des Innenanschlussbereichs 210				Schädigung des Anschlussbereichs
	Perovskit-Phase	Co-Matrix	Reaktionsschicht LZL	Ausheiz-temperatur	
S01	LCN	GDC (30 Vol%)	Vorgesehen	1350 °C	Nicht beobachtet
S02	LFN	GDC (30 Vol%)	Vorgesehen	1350 °C	Nicht beobachtet
S03*	LCN	GDC (30 Vol%)	Nicht vorgesehen	1000 °C	Beobachtet
S04*	LFN	GDC (30 Vol%)	Nicht vorgesehen	1000 °C	Beobachtet

LCN = $LaCo_{0,,5}Ni_{0,5}O_3$
LFN = $LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O_3$
GDC = 20 Mol% Gd-CeO_2

[0057] Fig. 8A bis 8D zeigen Querschnitts-SEM-Bilder der Grenzfläche zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL1 des Innenanschlussbereichs 210 und dem Element aus Festelektrolyt 11 für die Proben S01 bis S04. Die SEM-Bilder zeigen, dass die Reaktionsschicht LZL in den Proben S03 und S04 (Vergleichsbeispiele) nicht vorhanden ist, wohingegen die Reaktionsschicht LZL (die Lanthan-Zirkonat-Schicht) in den Proben S01 und S02 (Beispiele) vorhanden ist. Dieser Unterschied ergibt sich, da die Ausheiztemperatur auf 1350 °C für die Proben S01 und S02 festgelegt wurde und auf 1000 °C für die Proben S03 und S04 festgelegt wurde. Das heißt, durch die Festlegung der Ausheiztemperatur auf eine Temperatur höher als 1000 °C kann die Reaktionsschicht LZL (die Lanthan-Zirkonat-Schicht) zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL1 und dem Element aus Festelektrolyt 11 gebildet werden. Zu beachten ist, dass für die Bildung der Reaktionsschicht LZL die Ausheiztemperatur vorzugsweise auf eine Temperatur von 1250 °C bis 1450 °C, und noch bevorzugter auf 1350 ± 50 °C, festgelegt wird.

[0058] Bei der Prüfung der mechanischen Schlagfestigkeit wurde der Verbindungsanschluss 70, der aus SUS (**Fig.** 1) gebildet ist, verwendet, und das Einfügen und das Entfernen des Verbindungsanschlusses 70 wurde 30-mal wiederholt. Danach wurde jede Probe in zwei Hälften geschnitten, und ein Bereich des Innenanschlussbereichs 210, mit dem der Verbindungsanschluss 70 in Kontakt kam, wurde mit einem Vergrößerungsglas betrachtet. In den Proben S01 und S02 (Beispiele) wurde eine Schädigung des Innenanschlussbereichs 210 nicht beobachtet. Bei den Proben S03 und S04 (Vergleichsbeispiele) trat eine Ablösung des Innenanschlussbereichs 210 auf (siehe die rechte Seite der Tabelle 1). Vermutlich ist der Grund, warum eine Schädigung an dem Innenanschlussbereich 210 bei den Proben S01 und S02 (Beispiele) nicht beobachtet wurde, darin zu sehen, dass bei den Proben S01 und S02 die Reaktionsschicht LZL als eine Haftschicht zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL1 und dem Element aus Festelektrolyt 11 dient, die mit Bezug zu **Fig.** 2D beschrieben ist. Daher erhält die Grenzfläche eine hohe Festigkeit. Wie man aus den Testergebnissen ersieht, wird im Hinblick auf die Verbesserung der Schlagfestigkeit der Innenelektrode 200 die Reaktionsschicht LZL (die Lanthan-Zirkonat-Schicht) vorzugsweise zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL1 des Innenanschlussbereichs 210 und dem Element aus Festelektrolyt 11 gebildet.

D. Messung des Elektrodengrenzflächenwiderstands

[0059] Tabelle 2 zeigt nachfolgend die Ergebnisse einer Prüfung, in der der Elektrodengrenzflächenwiderstand für Gassensorelemente mit dem Aufbau, wie er in **Fig.** 2A bis 2D und 3A bis 3D gezeigt ist, gemessen wurde. Proben S11 bis S15 sind Beispiele und Probe S16, deren Probennummer mit einem Sternchen versehen ist, ist ein Vergleichsbeispiel. Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung und die Ausheiztemperatur des Innenerfassungselektrodenbereichs 220, die Zusammensetzung und die Ausheiztemperatur des Innenanschlussbereichs 210 und den gemessenen Elektrodengrenzflächenwiderstand für jede Probe. In den Spalten der Zusammensetzung sind die Zusammensetzungen in vereinfachter Weise gezeigt. Beispielsweise ist die Zusammensetzung des Innenerfassungselektrodenbereichs 220 (d. h., der elektrisch leitenden Oxidschicht OCL2) der Probe S11 derart, dass 30 Vol% GDC (Gadolinium-versetztes Ceroxid, das 20 Mol% Gadolinium enthält), das eine sekundäre Komponente ist, dem LCN ($LaCo_{0,5}Ni_{0,5}O_3$), das eine Hauptkomponente ist, zugesetzt ist. Zu beachten ist, dass in den Proben S14 und S15 die Reaktionsverhinderungsschicht BL (**Fig.** 3(C)) in dem Innenerfassungselektrodenbereich 220 vorgesehen ist. Jedoch ist in anderen Proben S11 bis S13 und S16 die Reaktionsverhinderungsschicht BL nicht vorgesehen. Es wurde Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid (5YSZ) mit 5 Mol% Yttriumoxid für das Element aus Festelektrolyt 11 für jede Probe verwendet.

[0060] Die Proben S11 bis S13 wurden entsprechend dem Verfahren hergestellt, das in **Fig.** 5 gezeigt ist. Im Schritt T240 der **Fig.** 5 wurde eine Suspension, die durch Mischung von 30 Vol% von Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkonoxid (5YSZ) in einem Pulver aus Platin (Pt) hergestellt wurde, als eine Suspension für die Außenelektrode 100 verwendet. Ferner wurden Suspensionen mit den Zusammensetzungen, die **Fig.** 10 gezeigt sind, wahlweise als eine Suspension für den Innenanschlussbereich 210 verwendet. Im Schritt T250 der **Fig.** 5 wurde das Ausheizen bei 1350 °C ausgeführt, und im Schritt T270 wurde bei 1000 °C ausgeheizt. Als Folge davon wurden die Gassensorelemente der Proben S11 bis S13 mit jeweils dem in **Fig.** 2A bis 2D gezeigten Aufbau erhalten.

[0061] Die Proben S14 und S15 wurden entsprechend dem Verfahren hergestellt, das in **Fig.** 6 gezeigt ist. Eine Suspension, die durch Hineinmischen von 30 Vol% von Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkonoxid (5YSZ) in ein Pulver aus Platin (Pt) hergestellt wurde, wurde als eine Suspension für die Außenelektrode 100 verwendet. Es wurden auch Suspensionen mit den in Tabelle 2 gezeigten Zusammensetzungen als Suspensionen für andere Bereiche verwendet. Im Schritt T350 der **Fig.** 6 wurde das Ausheizen bei 1350 °C ausgeführt. Aus Folge davon wurden die Gassensorelemente der Proben S14 und S15 mit jeweils dem in **Fig.** 3A bis 3D gezeigten Aufbau erhalten.

[0062] Die Probe S16 (Vergleichsbeispiel) wurde entsprechend dem in **Fig.** 6 gezeigten Verfahren hergestellt. Es wurde eine Suspension, die durch Hineinmischen von 30 Vol% vom Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkonoxid (5YSZ) in ein Pulver aus Platin (Pt) hergestellt wurde, als eine Suspension für die Außenelektrode 100 verwendet. Es wurden auch Suspensionen mit den in **Fig.** 10 gezeigten Zusammensetzungen als Suspensionen für andere Bereiche verwendet. Jedoch wurde in der Probe S16 die Suspension für die Reaktionsverhinderungsschicht BL nicht aufgebracht. Im Schritt T350 der **Fig.** 6 wurde das Ausheizen bei 1350 °C ausgeführt. Als Folge wurde ein Element, in welchem die Reaktionsschicht LZL (die Lanthan-Zirkonat-Schicht) weder in dem Innenerfassungselektrodenbereich 220 noch in dem Innenanschlussbereich 210 ausgebildet war, als das Gassensorelement der Probe S16 erhalten.

[0063] Für jede der zuvor beschriebenen Proben S11 bis S16 wurden zwei Exemplare hergestellt. Der Querschnitt einer der zwei erhaltenen Exemplare wurde unter einem SEM (Rasterelektronenmikroskop) betrachtet. Ferner wurde der Zustand der Reaktionsschicht LZL zwischen dem Innenerfassungselektrodenbereich 220 und dem Element aus Festelektrolyt 11 und der Zustand der Reaktionsschicht LZL zwischen dem Innenanschlussbereich 210 und dem Element aus Festelektrolyt 11 geprüft. Das heißt, es wurde das Vorhandensein/Fehlen der Reaktionsschicht LZL und die Dicke der Reaktionsschicht LZL untersucht, indem die SEM-Bilder mit zurückgestreuten Elektronen betrachtet wurden und indem EDS (energiedispersive Röntgen-Spektrometrie) angewendet wurde. Wie in Tabelle 2 gezeigt ist, wurde in den Proben S11 bis S15 die Reaktionsschicht LZL in dem Innenerfassungselektrodenbereich 220 nicht gebildet, und in der Probe S16 wurde die Reaktionsschicht LZL in dem Innenerfassungselektrodenbereich 220 gebildet. Ferner wurde in allen Proben S11 bis S16 die Reaktionsschicht LZL in dem Innenanschlussbereich 210 gebildet.

[0064] Durch die Verwendung des anderen der beiden Exemplare, die für jede Probe S11 bis S16 hergestellt wurden, wurde der Elektrodengrenzflächenwiderstand gemessen. Das heißt, das Exemplar jeder Probe wurde in einem Ofen derart angeordnet, dass die Temperatur des Exemplars auf 550 °C eingestellt war, und es wurde der Elektrodengrenzflächenwiderstand mittels eines AC-Impedanzverfahrens gemessen. Die Amplitude der Spannung für die Messung wurde auf 10 mV festgelegt.

Tabelle 2 MESSUNG DES ELEKTRODENGRENZFLÄCHENWIDERSTANDS

Proben-Nr.	Zusammensetzung und Ausheiztemperatur für den Innenerfassungselektrodenbereich 220				Zusammensetzung und Ausheiztemperatur für den Innenanschlussbereich 210			Elektrodengrenz-flächenwiderstand [Ω]
	Zusammensetzung	Reaktionsverhinderungsschicht BL	Reaktionsschicht LZL	Ausheiz-temperatur	Zusammensetzung	Reaktionsschicht LZL	Ausheiz-temperatur	
S11	LCN/GDC (30 Vol%)	Nicht vorgesehen (**Fig.** 2C)	Nicht vorgesehen	1000 °C	LCN/GDC (30 Vol%)	Vorgesehen	1350 °C	55
S12	LCN/GDC (30 Vol%)	Nicht vorgesehen (**Fig.** 2C)	Nicht vorgesehen	1000 °C	LCN/GDC (30 Vol%)	Vorgesehen	1350 °C	52
S13	LFN/GDC (30 Vol%)	Nicht vorgesehen (**Fig.** 2C)	Nicht vorgesehen	1000 °C	LFN/GDC (30 Vol%)	Vorgesehen	1350 °C	172
								135
S14	LCN/GDC (30 Vol%)	GDC (**Fig.** 3C)	Nicht vorgesehen	1350 °C	LCN/GDC (30 Vol%)	Vorgesehen	1350 °C	135
S15	LFN/GDC (30 Vol%)	GDC (**Fig.** 3C)	Nicht vorgesehen	1350 °C	LFN/GDC (30 Vol%)	Vorgesehen	1350 °C	420
				1350 °C				
S16	LCN/GDC (30 Vol%)	Nicht vorgesehen	Vorgesehen		LCN/GDC (30 Vol%)	Vorgesehen	1350 °C	2505

LCN = $LaCo_{0,5}Ni_{0,5}O_3$
LFN = $LaFe_{0,5}Ni_{0,5}O_3$
GDC = 20 Mol% Gd-CeO_2
LDC = 40 Mol% La-CeO_2

[0065] Fig. 9 ist ein Graph, der die Ergebnisse der Messung der Elektrodengrenzflächenwiderstände der Proben S11 bis S16 zeigt. Während die Elektrodengrenzflächenwiderstände der Proben S11 bis S15 500 Ω oder weniger betragen und von einem praktischen Standpunkt her ausreichend klein sind, ist der Elektrodengrenzflächenwiderstand der Probe S16 (Vergleichsbeispiel) größer als 2000 Ω und ist damit sehr hoch. Wie aus diesen Ergebnissen zu entnehmen ist, kann der Elektrodengrenzflächenwiderstand ausreichend verringert werden und der Innenwiderstand des Gassensorelements kann durch die Verwendung des Aufbaus der **Fig.** 2A bis 2D oder **Fig.** 3A bis 3D abgesenkt werden, in welchem die Reaktionsschicht LZL (die Lanthan-Zirkonat-Schicht) nicht in dem Innenerfassungselektrodenbereich 220 ausgebildet ist.

• Modifizierungen:

[0066] Zu beachten ist, dass die vorliegende Erfindung nicht auf die zuvor beschriebenen Beispiele und Ausführungsformen beschränkt ist und auf diverse Arten implementiert werden kann, ohne von dem Schutzbereich der Erfindung abzuweichen.

• Modifizierung 1:

[0067] In den zuvor beschriebenen Ausführungsformen ist ein Sauerstoffkonzentrationssensor als ein Beispiel des Gassensors der vorliegenden Erfindung beschrieben. Jedoch kann die vorliegende Erfindung auf einen Sauerstoffsensor, der ein plattenförmiges Gassensorelement enthält, und auf einen Gassensor für ein Gas, das nicht Sauerstoff ist, angewendet werden.

[0068] Die Erfindung ist detailliert mit Bezug zu den vorhergehenden Ausführungsformen beschrieben. Jedoch sollte die Erfindung nicht so ausgelegt werden, dass sie darauf beschränkt ist. Es sollte ferner für den Fachmann ersichtlich sein, dass diverse Änderungen in Form und Detail der Erfindung, wie sie zuvor gezeigt und beschrieben ist, vorgenommen werden können. Es ist beabsichtigt, dass derartige Änderungen in dem Grundgedanken und dem Schutzbereich der angefügten Patentansprüche mit eingeschlossen sind.

Patentansprüche

1. Ein Gassensorelement (10, 10a, 10b) mit:
einem Element aus Festelektrolyt (11), das sich in einer axialen Richtung erstreckt und ZrO_2 mit Sauerstoffionenleitfähigkeit enthält;
einer Außenelektrode (100), die auf einer von Oberflächen des Elements aus Festelektrolyt (11) vorgesehen ist und mit einem zu messenden Gas in Kontakt tritt; und
einer Innenelektrode (200), die auf einer gegenüberliegenden Oberfläche des Elements aus Festelektrolyt (11) vorgesehen ist und mit einem Referenzgas in Kontakt tritt,
wobei die Innenelektrode (200) einen Innenerfassungselektrodenbereich (220, 220a, 220b), der auf einer vorderen Endseite in der axialen Richtung angeordnet ist und ein spezielles Gas, das in dem zu messenden Gas enthalten ist, erfasst, und einen Innenanschlussbereich (210) aufweist, der hinter dem Innenerfassungselektrodenbereich (220, 220a, 220b) angeordnet ist, mit dem Innenerfassungselektrodenbereich (220, 220a, 220b) verbunden ist, und der mit einem Verbindungsanschluss für Ausgabe nach außen in Kontakt (70) ist, wobei die Innenelektrode (200) eine elektrisch leitende Oxidschicht (OCL1, OCL1b, OCL2, OCL2b), deren Hauptkomponente eine Perovskit-Phase ist, die durch eine Zusammensetzungsformel mit $La_aM_bNi_cO_x$ repräsentiert ist (wobei M ein Element in Form von Co und/oder Fe ist, $a + b + c = 1$, $1,25 \leq x \leq 1,75$ gilt), aufweist und eine Perovskit-artige Kristallstruktur hat;
die Koeffizienten a, b und c $0,459 \leq a \leq 0,535$, $0,200 \leq b \leq 0,475$ und $0,025 \leq c \leq 0,350$ erfüllen;
der Innenanschlussbereich (210) eine Lanthan-Zirkonat-Schicht (LZL) zwischen der elektrisch leitende Oxidschicht (OCL1, OCL1b, OCL2, OCL2b) und dem Element aus Festelektrolyt (11) aufweist; und
der Innenerfassungselektrodenbereich (220, 220a, 220b) so ausgebildet ist, dass (i) keine Lanthan-Zirkonat-Schicht (LZL) zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht (OCL1, OCL1b, OCL2, OCL2b) und dem Element aus Festelektrolyt (11) gebildet ist, oder (ii) eine Lanthan-Zirkonat-Schicht (ZLZ), die zwischen der elektrisch leitenden Oxidschicht (OCL1, OCL1b, OCL2, OCL2b) und dem Element aus Festelektrolyt (11) gebildet ist, dünner ist als die Lanthan-Zirkonat-Schicht (LZL) des Innenanschlussbereichs (210).

2. Das Gassensorelement (10, 10a, 10b) nach Anspruch 1, wobei eine Reaktionsverhinderungsschicht (BL), die ein mit einem Seltene-Erde-Element versetztes Ceroxid als eine Hauptkomponente enthält, zwischen dem Innenerfassungselektrodenbereich (220, 220a, 220b) und dem Element aus Festelektrolyt (11) vorgesehen ist.

3. Das Gassensorelement (10, 10a, 10b) nach Anspruch 2, wobei die Reaktionsverhinderungsschicht (BL) nur an der vorderen Endseite des Gassensorelements (10, 10a, 10b) in Bezug auf ein Halteelement, das das Gassensorelement (10, 10a, 10b) hält, wenn das Gassensorelement (10, 10a, 10b) in einem Gassensor (300) eingebracht wird, vorgesehen ist.

4. Das Gassensorelement (10, 10a, 10b) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Innenerfassungselektrodenbereich (220, 220a, 220b) eine elektrisch leitende Zwischenschicht (ICL), die zwischen der Reaktionsverhinderungsschicht (BL) und der elektrisch leitenden Oxidschicht (OCL1, OCL1b, OCL2, OCL2b) ausgebildet ist, aufweist,
die elektrisch leitende Oxidschicht (OCL1, OCL1b, OCL2, OCL2b) kein mit einem Seltene-Erde-Element versetztes Ceroxid enthält und eine Perovskit-Phase umfasst, die durch die Zusammensetzungsformel $La_aM_bNi_cO_x$ repräsentiert ist, und
die elektrisch leitende Zwischenschicht (ICL) eine Perovskit-Phase, die durch die Zusammensetzungsformel $La_aM_bNi_cO_x$ repräsentiert ist, und ein mit einem Seltene-Erde-Element versetztes Ceroxid aufweist.

5. Das Gassensorelement (10, 10a, 10b) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die elektrisch leitende Oxidschicht (OCL1, OCL1b, OCL2, OCL2b) eine erste elektrisch leitende Oxidschicht, die den Innenanschlussbereich (210) bildet, und eine zweite elektrisch leitende Oxidschicht, die den Innenerfassungselektrodenbereich (220, 220a, 220b) bildet, aufweist,
die erste elektrisch leitende Oxidschicht und die zweite elektrisch leitende Oxidschicht jeweils die Perovskit-Phase und ein mit einem Seltene-Erde-Element versetztes Ceroxid aufweisen, und
der Anteil des mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxids in der zweiten elektrisch leitenden Oxidschicht gleich oder größer ist als der Anteil des mit einem Seltene-Erde-Element versetzten Ceroxids in der ersten elektrisch leitenden Oxidschicht.

6. Ein Gassensor (300) mit:
einem Gassensorelement (10, 10a, 10b) nach einem der Ansprüche 1 bis 5; und
einem Halteelement zum Halten des Gassensorelements(10, 10a, 10b).

Es folgen 10 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

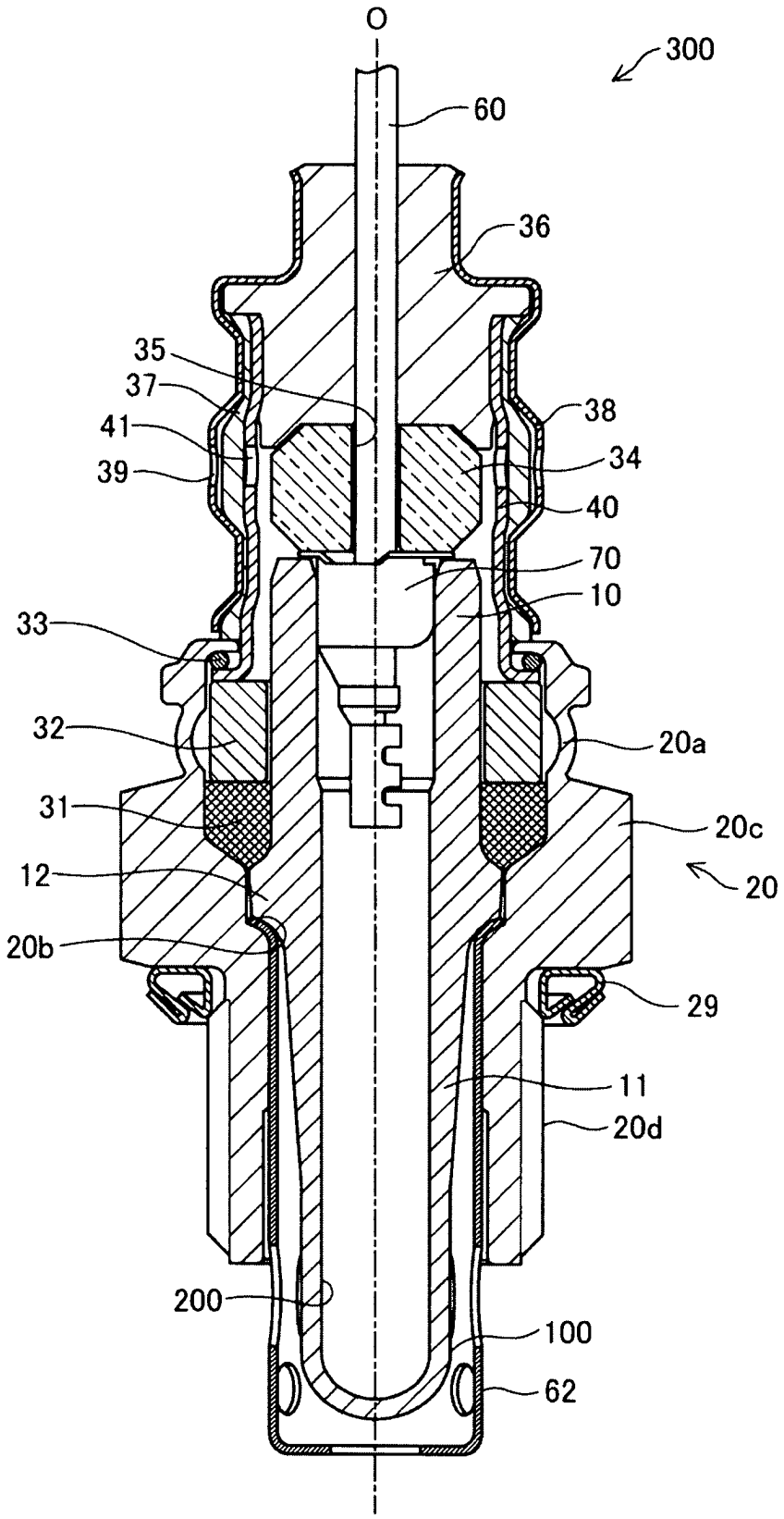


FIG. 1

FIG. 2A

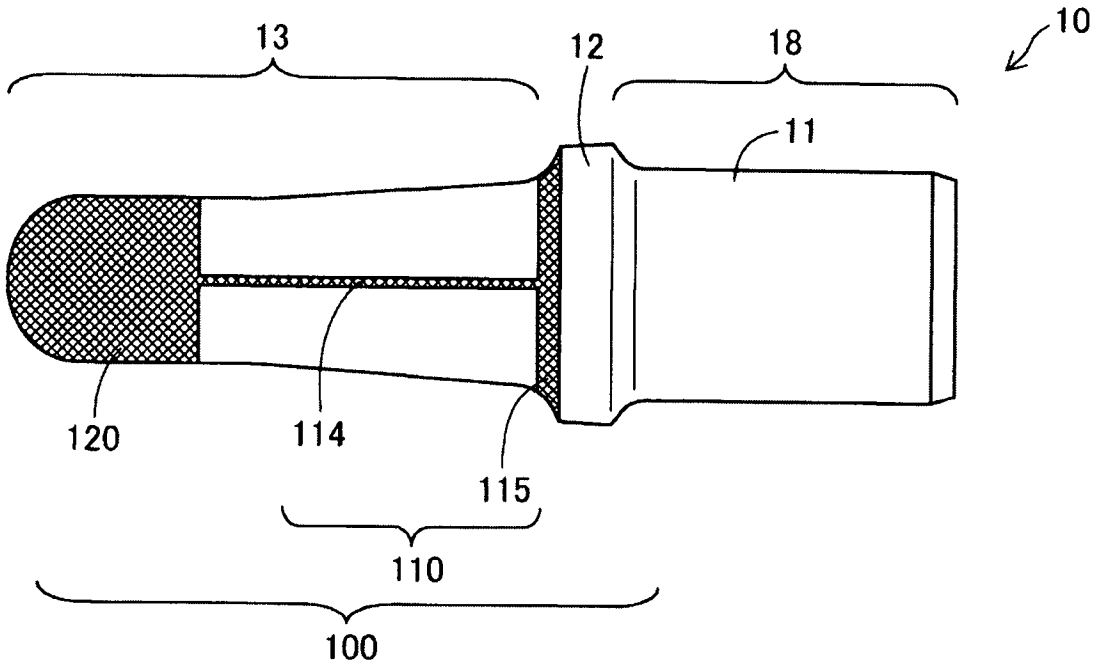
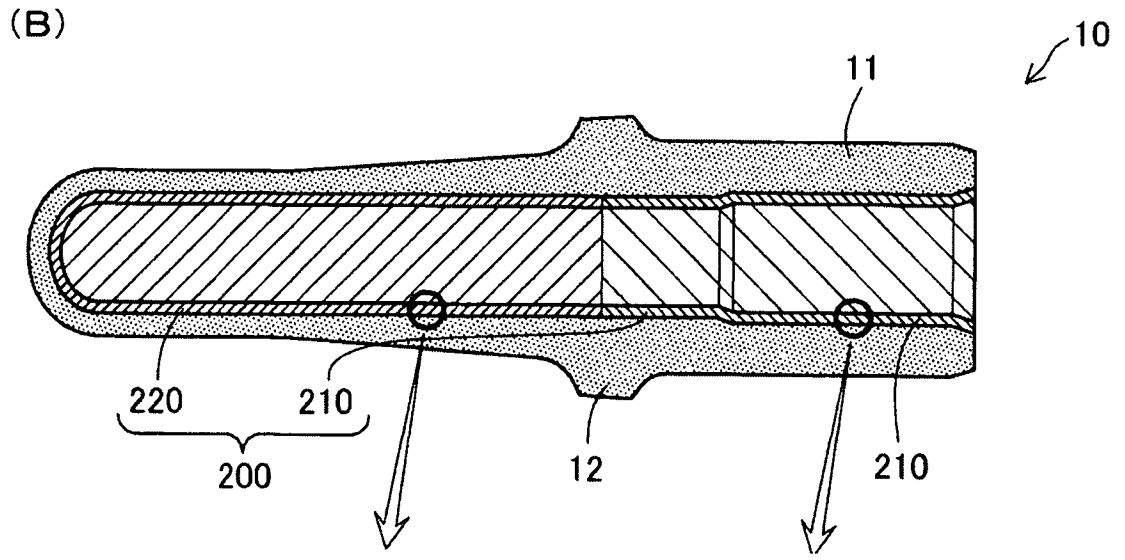


FIG. 2B



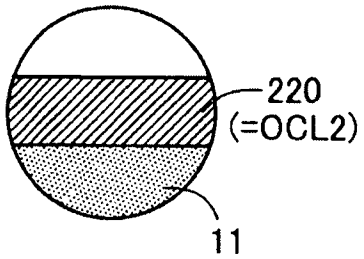


FIG. 2C

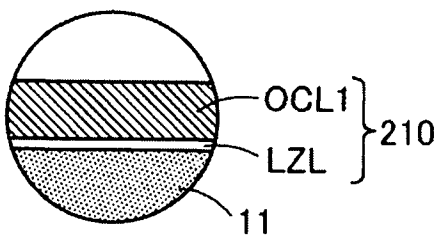


FIG. 2D

FIG. 3A

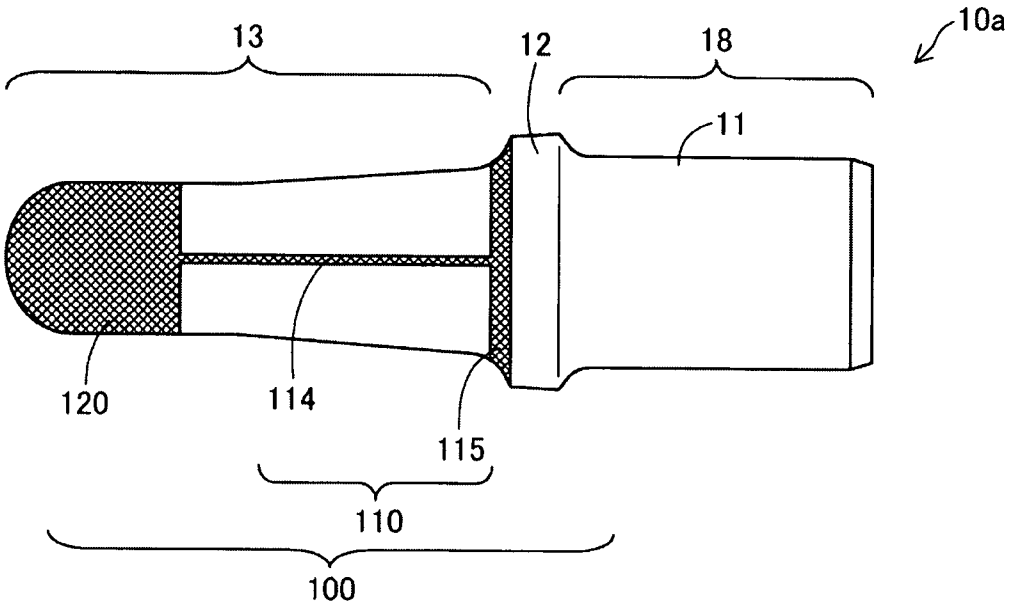
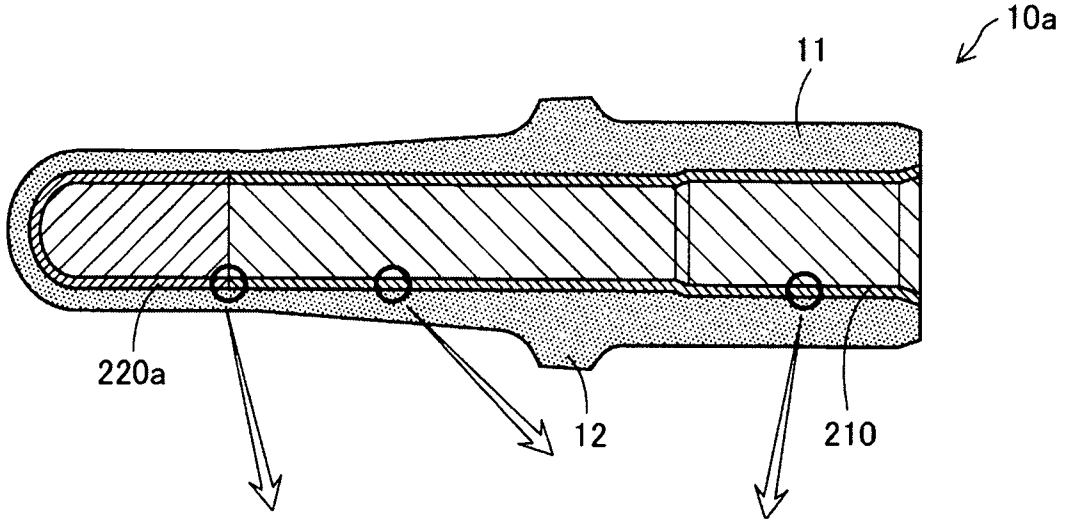


FIG. 3B



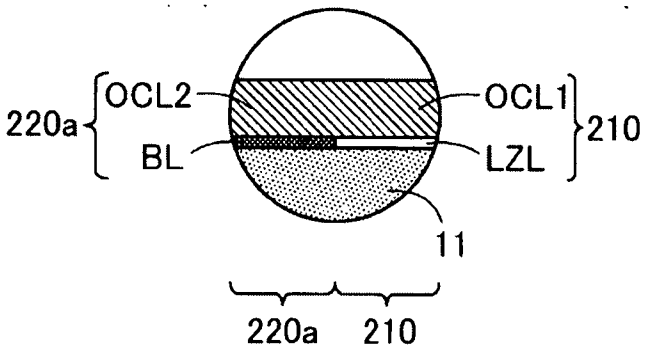


FIG. 3C

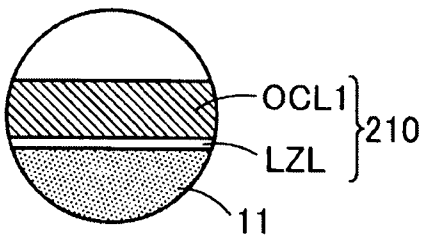


FIG. 3D

FIG. 4A

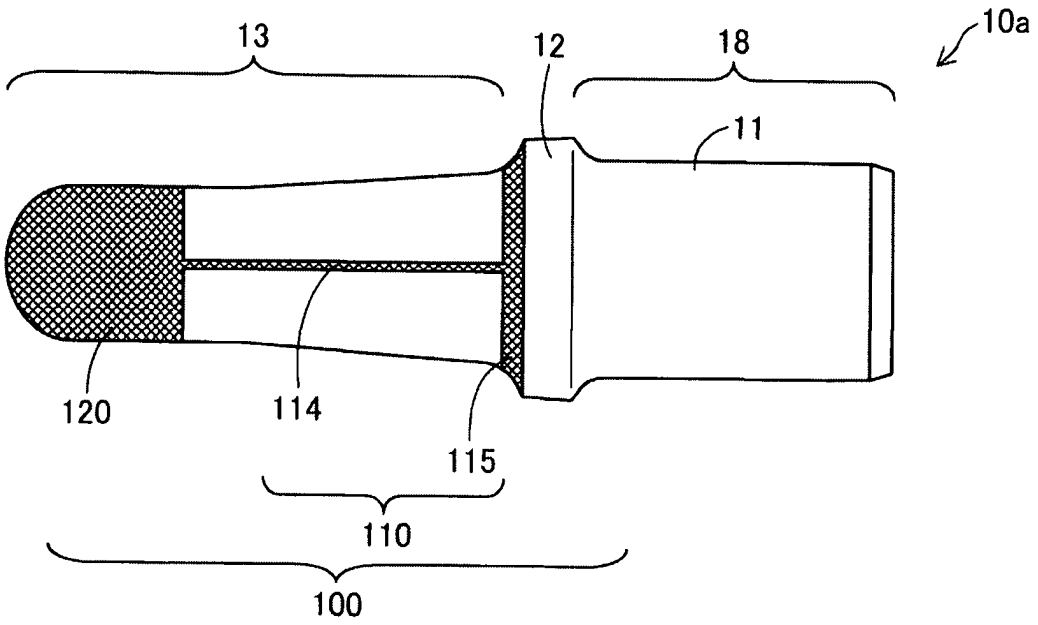


FIG. 4B

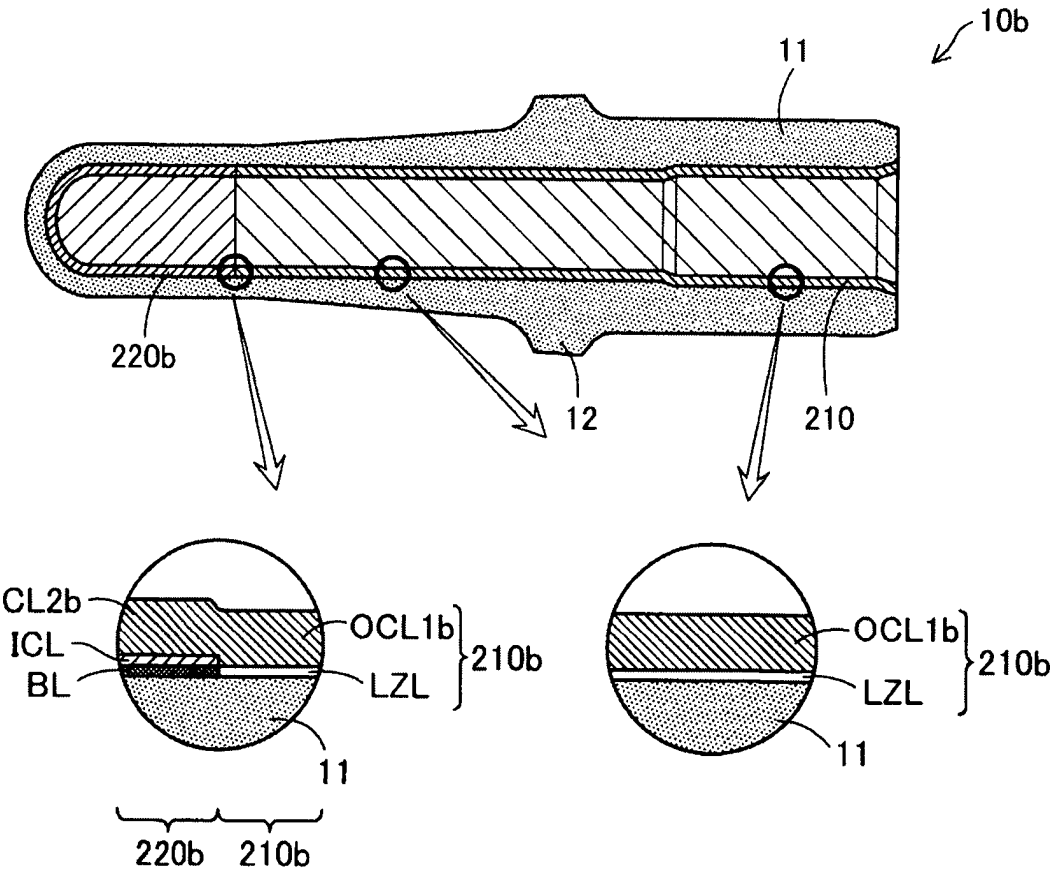


FIG. 4C

FIG. 4D

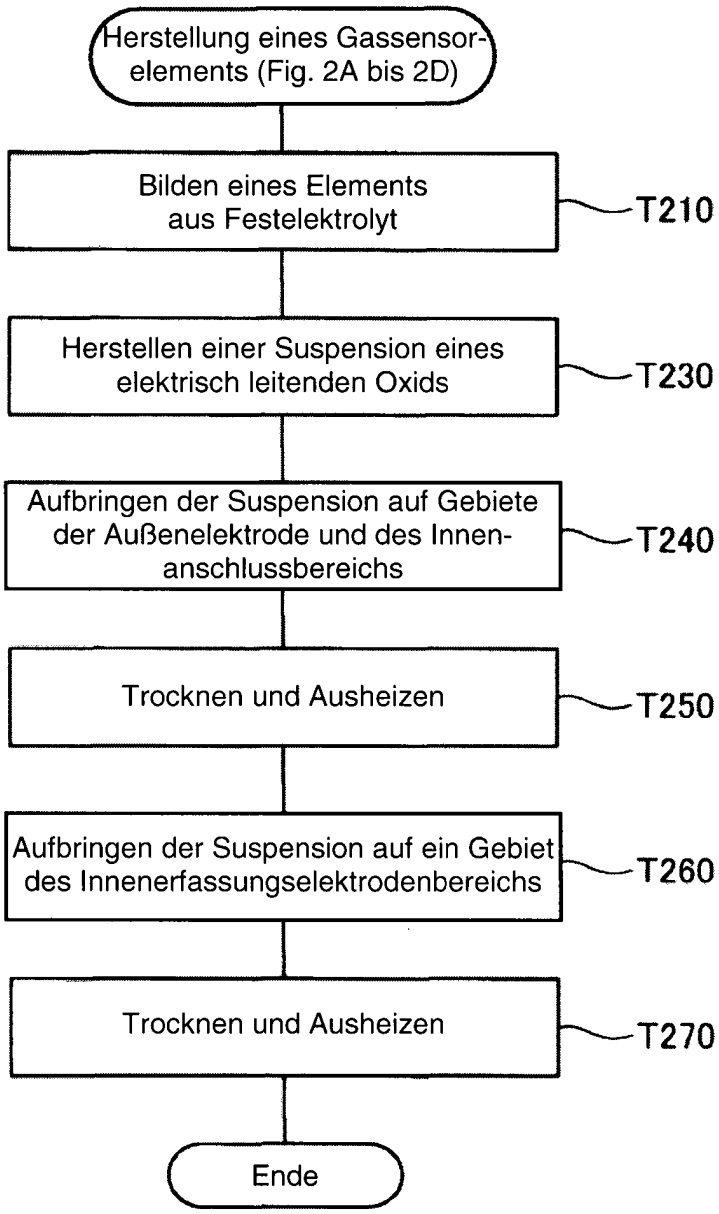

Herstellung eines Gassensor-elements (Fig. 2A bis 2D)
Bilden eines Elements aus Festelektrolyt
T210
Herstellen einer Suspension eines elektrisch leitenden Oxids
T230
Aufbringen der Suspension auf Gebiete der Außenelektrode und des Innen-anschlussbereichs
T240
Trocknen und Ausheizen
T250
Aufbringen der Suspension auf ein Gebiet des Innenerfassungselektrodenbereichs
T260
Trocknen und Ausheizen
T270
Ende

FIG. 5

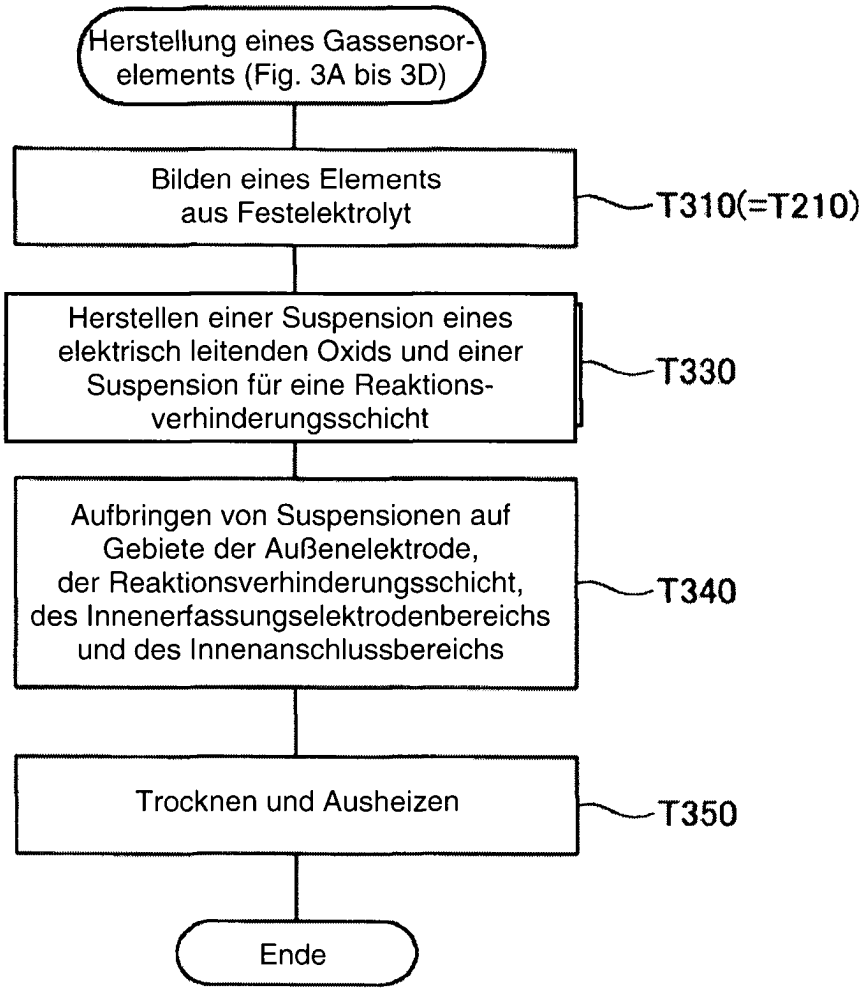

Herstellung eines Gassensor-elements (Fig. 3A bis 3D)
Bilden eines Elements aus Festelektrolyt
T310(=T210)
Herstellen einer Suspension eines elektrisch leitenden Oxids und einer Suspension für eine Reaktions-verhinderungsschicht
T330
Aufbringen von Suspensionen auf Gebiete der Außenelektrode, der Reaktionsverhinderungsschicht, des Innenerfassungselektrodenbereichs und des Innenanschlussbereichs
T340
Trocknen und Ausheizen
T350
Ende

FIG. 6

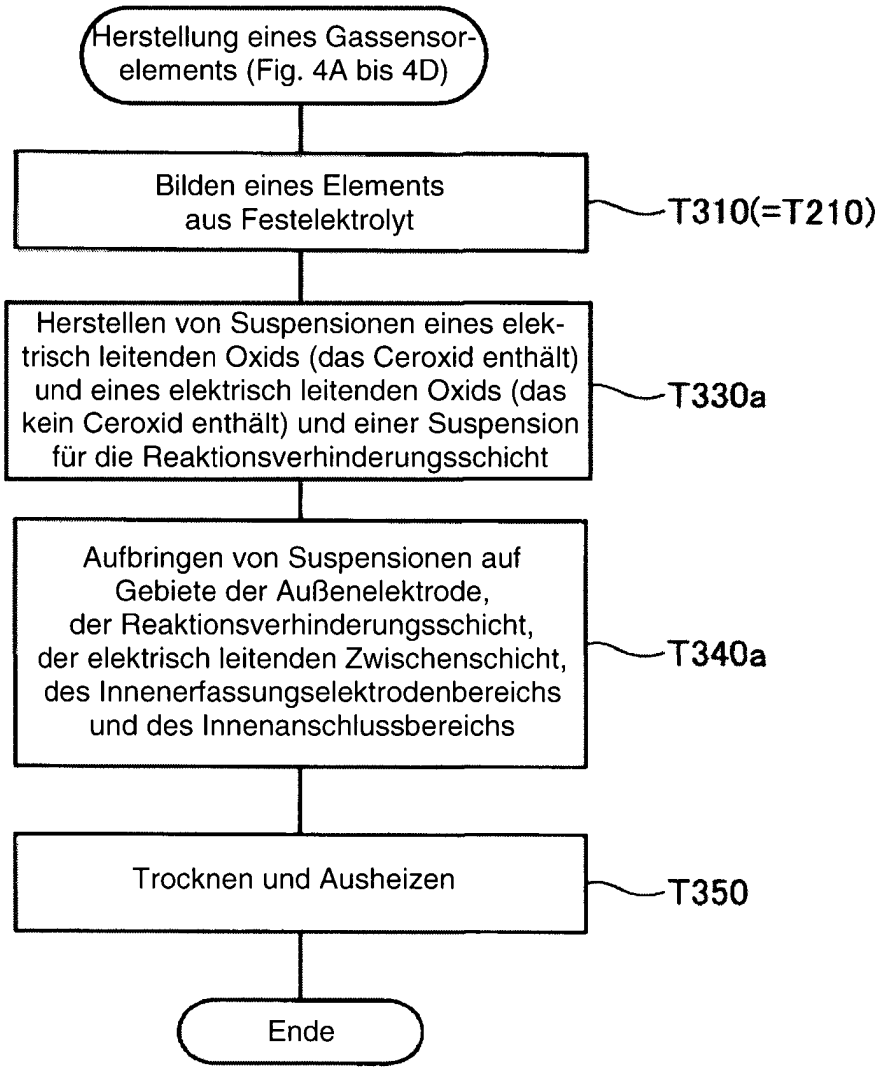

Herstellung eines Gassensor-elements (Fig. 4A bis 4D)
Bilden eines Elements aus Festelektrolyt
T310(=T210)
Herstellen von Suspensionen eines elektrisch leitenden Oxids (das Ceroxid enthält) und eines elektrisch leitenden Oxids (das kein Ceroxid enthält) und einer Suspension für die Reaktionsverhinderungsschicht
T330a
Aufbringen von Suspensionen auf Gebiete der Außenelektrode, der Reaktionsverhinderungsschicht, der elektrisch leitenden Zwischenschicht, des Innenerfassungselektrodenbereichs und des Innenanschlussbereichs
T340a
Trocknen und Ausheizen
T350
Ende

FIG. 7

Probe S01 (Reaktionsschicht LZL ist vorgesehen)

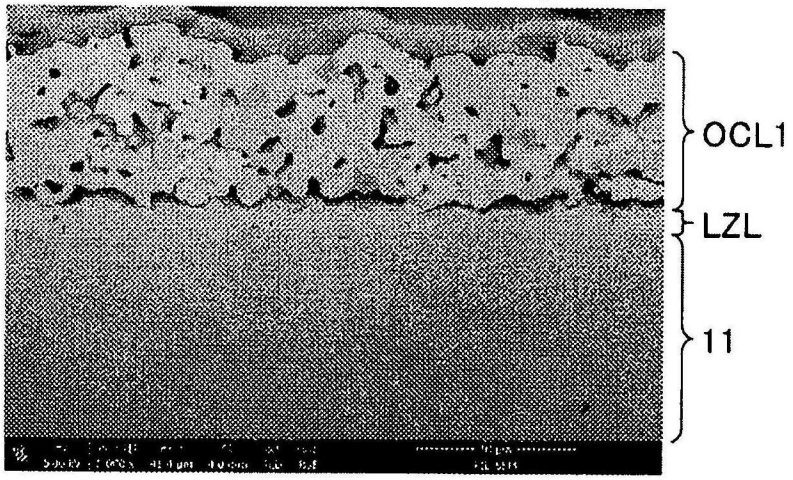


FIG. 8A

Probe S02 (Reaktionsschicht LZL ist vorgesehen)

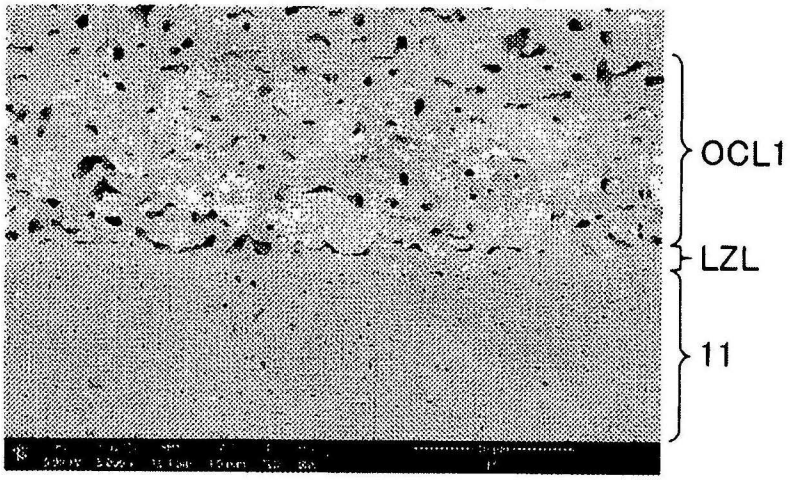


FIG. 8B

Probe S03 (Reaktionsschicht LZL ist nicht vorgesehen)

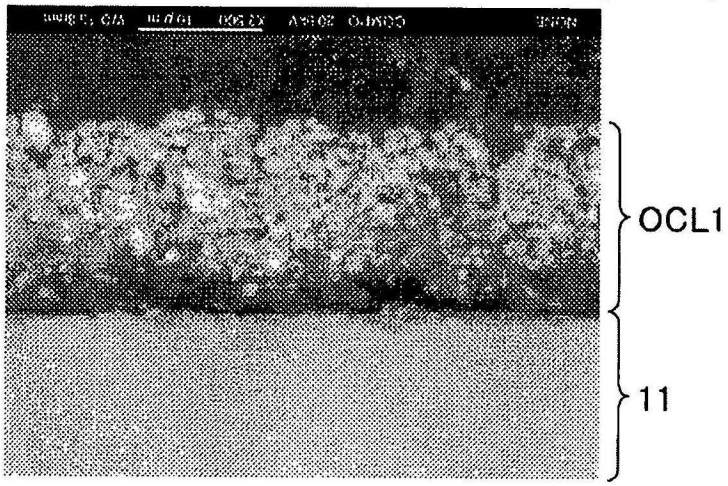


FIG. 8C

Probe S04 (Reaktionsschicht LZL ist nicht vorgesehen)

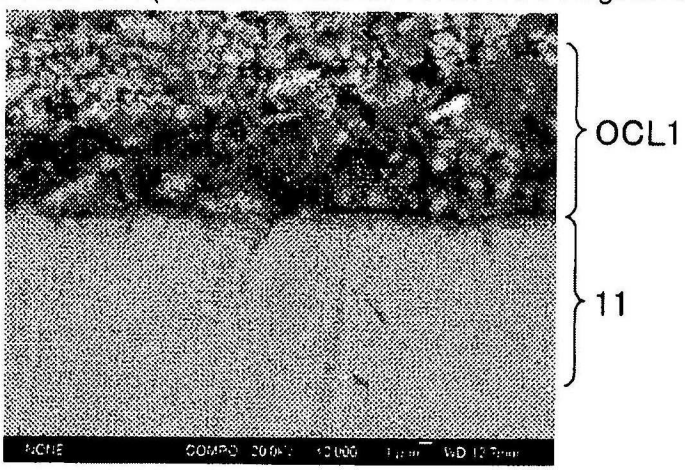


FIG. 8D

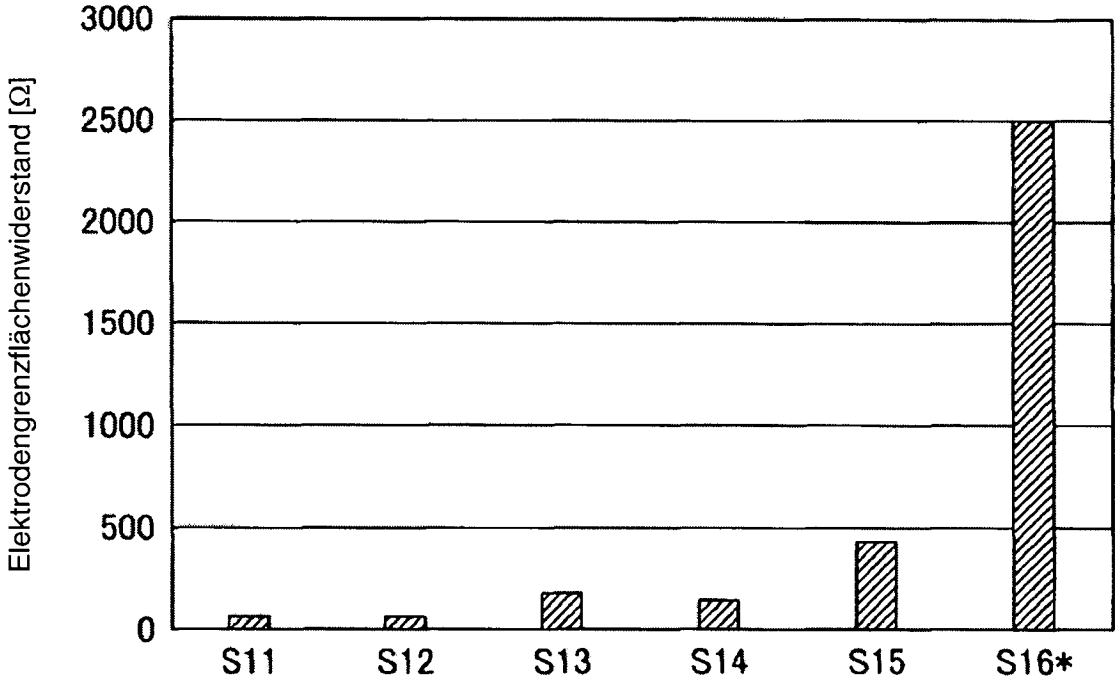

Elektrodengrenzflächenwiderstand [Ω]
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
S11
S12
S13
S14
S15
S16*

FIG. 9