



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102680552 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 27

(21) 申请号 201210042762. 9

CN 1441245 A, 2003. 09. 10,

(22) 申请日 2012. 02. 22

CN 1707255 A, 2005. 12. 14,

US 2007/0170057 A1, 2007. 07. 26,

(30) 优先权数据

2011-035583 2011. 02. 22 JP

2011-276929 2011. 12. 19 JP

审查员 徐妍妍

(73) 专利权人 日本特殊陶业株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 温川正树 大塚茂弘 大矢诚二

寺本谕司 田中邦治 光冈健

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 张会华

(51) Int. Cl.

G01N 27/407(2006. 01)

G01N 27/409(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2010/0006433 A1, 2010. 01. 14,

CN 1329247 A, 2002. 01. 02,

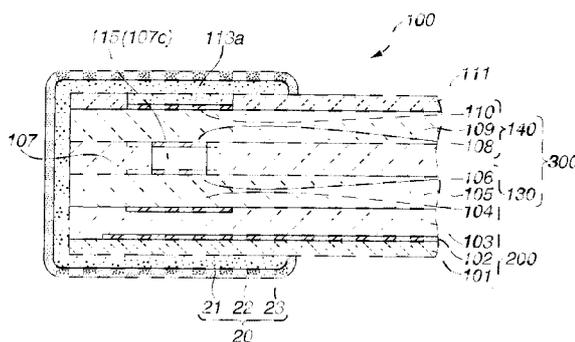
权利要求书1页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

气体传感器元件和气体传感器

(57) 摘要

提供气体传感器元件和具有该气体传感器元件的气体传感器。该气体传感器元件用于检测待测气体中的特定气体成分的浓度,包括板状的元件主体和多孔质保护层。元件主体在其一端部具有形成有固体电解质基板和一对电极的气体感测部。多孔质保护层具有由陶瓷颗粒形成的多孔结构并且至少包围元件主体的所述一端部的外周。在本发明中,多孔质保护层具有从元件主体朝向外外部依次层叠在一起的内侧区、中间区和外侧区。中间区的孔隙率低于内侧区和外侧区的孔隙率。



1. 一种气体传感器元件,其用于检测待测气体中的特定气体成分的浓度,所述气体传感器元件包括:

板状的元件主体,所述元件主体在其一端部具有气体感测部,所述气体感测部包括固体电解质基板和配置于所述固体电解质基板的一对电极;以及

多孔质保护层,所述多孔质保护层由陶瓷颗粒形成并且至少包围所述元件主体的所述一端部的周围,

其中,所述多孔质保护层具有从所述元件主体朝向外侧依次层叠在一起的内侧区、中间区和外侧区;并且

所述中间区的孔隙率低于所述内侧区的孔隙率和所述外侧区的孔隙率,

所述外侧区的孔隙率低于所述内侧区的孔隙率。

2. 根据权利要求1所述的气体传感器元件,其特征在于,所述外侧区包含作为所述陶瓷颗粒的粗颗粒和比所述粗颗粒的尺寸小的细颗粒;所述中间区包含与所述外侧区所包含的所述细颗粒相同的细颗粒;所述中间区的所述细颗粒的含有比例高于所述外侧区的所述细颗粒的含有比例。

3. 根据权利要求1所述的气体传感器元件,其特征在于,所述外侧区包含作为所述陶瓷颗粒的粗颗粒和比所述粗颗粒的尺寸小的细颗粒;并且所述内侧区中所包含的颗粒的平均粒径大于所述外侧区中所包含的所述细颗粒的平均粒径。

4. 根据权利要求1所述的气体传感器元件,其特征在于,所述中间区包含与所述内侧区所包含的颗粒相同种类的颗粒。

5. 根据权利要求1所述的气体传感器元件,其特征在于,所述中间区的厚度小于所述内侧区的厚度和所述外侧区的厚度。

6. 一种气体传感器,其包括:

权利要求1所述的气体传感器元件;和

壳体,在该壳体中保持所述气体传感器元件。

## 气体传感器元件和气体传感器

### 技术领域

[0001] 本发明涉及气体传感器元件和使用该气体传感器元件的气体传感器,所述气体传感器元件用于检测诸如内燃机或燃烧器等的燃烧气体或排放气体(exhaust gas) 等待测气体中的特定气体成分的浓度。

### 背景技术

[0002] 下文中,为了说明的目的,相对于气体传感器(气体传感器元件)的轴向来使用术语“前”和“后”。这些术语是说明性的,并不试图限制本发明的范围。

[0003] 已经使用具有用于检测诸如内燃机的排放气体中的氧气等特定气体成分的浓度的气体传感器元件的气体传感器。气体传感器元件包括板状的元件主体,在该板状的元件主体的前端部具有设置有固体电解质基板和一对电极的气体感测部。当气体传感器元件的元件主体的气体感测部所在的前端部(也称为“气体传感器元件的感测端部”)暴露于排放气体时,排放气体中的诸如硅和磷等有毒物质会附着到气体传感器元件的感测端部。诸如排放气体中或内燃机的排气管中的冷凝水等水分也会附着到气体传感器元件的感测端部。因此,至少气体传感器元件的感测端部由多孔陶瓷保护层覆盖,以捕获有毒物质并且防止水分与气体传感器元件的感测端部直接接触。日本特开 2003-322632 号公报公开了一种该类型的多孔质保护层,其具有内层(下层)的孔隙率比外层(上层)的孔隙率高的双层结构。在该保护层中,内层由于孔隙率高而粗糙,由此具有锚固效果(anchoring effect),从而提高内层与外层的附着性。内侧区由于孔隙率高还具有隔热效果,从而即使气体传感器元件被水弄湿(水滴附着到多孔质保护层),也能防止热从气体感测部散失到外层。

### 发明内容

[0004] 然而,上述公开的多孔质保护层不能仅通过设定内层的孔隙率大于外层的孔隙率而获得内层和外层之间的足够的附着强度。当多孔质保护层被水弄湿时,多孔质保护层的内层和外层可能剥离。通常,多孔质保护层的内层和外层的剥离的可能性随着多孔质保护层的厚度增大而增大。另外,上述公开的多孔质保护层不能发挥足够的隔热效果,从而当气体传感器元件被水弄湿时,热可能从气体感测部散失。

[0005] 因此,本发明的目的在于提供一种能够在维持隔热效果的同时呈现提高的层间附着强度的具有多层多孔质保护层的气体传感器元件。本发明的目的还在于提供使用该气体传感器元件的气体传感器。

[0006] 根据本发明的一个方面,提供一种气体传感器元件,其用于检测待测气体中的特定气体成分的浓度,所述气体传感器元件包括:板状的元件主体,所述元件主体在其一端部具有气体感测部,所述气体感测部包括固体电解质基板和配置于所述固体电解质基板的一对电极;以及多孔质保护层,所述多孔质保护层由陶瓷颗粒形成并且至少包围所述元件主体的所述一端部的周围,其中,所述多孔质保护层具有从所述元件主体朝向外侧依次层叠在一起的内侧区、中间区和外侧区;并且所述中间区的孔隙率低于所述内侧区的孔隙率和

所述外侧区的孔隙率。

[0007] 在气体传感器元件中,除感测部件之外,元件主体可以具有能够在通电时发热的加热部件(加热器);并且多孔质保护层除上述内侧区、中间区和外侧区之外,还可以包括位于外侧区外侧的任何附加的区。

[0008] 优选的是,所述外侧区的孔隙率低于所述内侧区的孔隙率。还优选的是,所述外侧区包含作为所述陶瓷颗粒的粗颗粒和比所述粗颗粒的尺寸小的细颗粒;所述中间区包含与所述外侧区所包含的所述细颗粒相同的细颗粒;所述中间区的所述细颗粒的含有比例高于所述外侧区的所述细颗粒的含有比例。进一步优选的是,所述中间区包含与所述内侧区所包含的颗粒相同的颗粒。另外,优选的是,所述中间区的厚度小于所述内侧区和所述外侧区的厚度。

[0009] 此外,优选的是,所述外侧区包含作为所述陶瓷颗粒的粗颗粒和比所述粗颗粒的尺寸小的细颗粒;并且所述内侧区中所包含的颗粒的平均粒径大于所述外侧区中所包含的所述细颗粒的平均粒径。

[0010] 根据本发明的另一方面,提供一种气体传感器,该气体传感器包括:上述气体传感器元件;和壳体,在该壳体中保持气体传感器元件。

[0011] 从下面的描述也将使本发明的其他目的和特征变得可以理解。

## 附图说明

[0012] 图 1 是具有根据本发明的一个实施方式的气体传感器元件的气体传感器的截面图。

[0013] 图 2 是根据本发明的一个实施方式的气体传感器元件的分解立体图。

[0014] 图 3 是根据本发明的一个实施方式的气体传感器元件的局部放大图。

[0015] 图 4 是示出根据本发明的一个实施方式的气体传感器元件的多孔质保护层的一个示例的截面的电子显微图。

[0016] 图 5 是示出根据本发明的一个实施方式的气体传感器元件的多孔质保护层的另一示例的截面的电子显微图。

[0017] 图 6A、图 6B 和图 6C 是示出多孔质保护层的形成过程的一个示例的示意图。

## 具体实施方式

[0018] 下面将详细地说明本发明。

[0019] 如图 1 所示,根据本发明的一个示例性实施方式的气体传感器 1 包括板状的气体传感器元件 100 和金属壳 30(作为壳体)。作为示例,本实施方式中,气体传感器 1 是用于检测流经例如内燃机的排气管的排放气体(待测气体)中的氧气浓度的氧气传感器形式。

[0020] 如图 1 和图 2 所示,气体传感器元件 100 沿气体传感器 1 的轴线方向 L 延伸并且具有板状的元件主体,在该板状的元件主体中感测部件 300 和加热部件(加热器)200 层叠在一起。

[0021] 加热部件 200 包括第一基板 101、第二基板 103、加热构件 102 和端子焊盘(也称为“加热部件侧端子焊盘”)120。第一基板 101 和第二基板 103 以使得基板 101、103 的长度方向和气体传感器 1 的轴线方向 L 一致的方式配置。加热构件 102 配置在第一基板 101

和第二基板 103 之间,并且适于在通电时发热。

[0022] 如图 2 所示,加热构件 102 具有位于该加热构件的前端侧的加热部 102a 和从加热部 102a 沿第一基板 101 的长度方向延伸的一对引线部 102b。加热部件侧端子焊盘 120 配置于第一基板 101 的与加热构件 102 所在侧相反的主表面。

[0023] 贯穿第一基板 101 而形成通孔导体 101a,以便经由各通孔导体 101a 将引线部 102b 的端部电连接至加热部件侧端子焊盘 120。

[0024] 在加热部件 200 中,第一基板 101 和第二基板 103 均主要由诸如氧化铝等绝缘陶瓷材料形成;加热构件 102 则主要由 Pt 族金属形成。Pt 族金属的具体示例为 Pt、Rh 和 Pd。这些 Pt 族金属可以单独使用或者两种以上组合使用。从耐热性和抗氧化性的角度出发,优选加热构件 102 主要由 Pt 形成。从加热构件 102 与基板 101、103 的附着性的角度出发,还优选加热构件 102 包含陶瓷成分,更优选的是,加热构件 102 包含与基板 101、103 的主要成分相同的陶瓷成分。

[0025] 感测部件 300 包括彼此层叠的氧气浓度检测单元 130 和氧气抽吸单元 140。

[0026] 氧气浓度检测单元 130 具有:第一固体电解质基板 105,其以该第一固体电解质基板 105 的长度方向与气体传感器 1 的轴线方向 L 一致的方式配置;以及第一电极 104 和第二电极 106,其配置在第一固体电解质基板 105 的两相反的主表面。第一电极 104 具有第一电极部 104a 和从第一电极部 104a 沿第一固体电解质基板 105 的长度方向延伸的第一引线部 104b,而第二电极 106 具有第二电极部 106a 和从第二电极部 106a 沿第一固体电解质基板 105 的长度方向延伸的第二引线部 106b。

[0027] 氧气抽吸单元 140 具有:第二固体电解质基板 109,其以该第二固体电解质基板 109 的长度方向与气体传感器 1 的轴线方向 L 一致的方式配置;以及第三电极 108 和第四电极 110,其配置在第二固体电解质基板 109 的两相反的主表面。第三电极 108 具有第三电极部 108a 和从第三电极部 108a 沿第二固体电解质基板 109 的长度方向延伸的第三引线部 108b,而第四电极 110 具有第四电极部 110a 和从第四电极部 110a 沿第二固体电解质基板 109 的长度方向延伸的第四引线部 110b。

[0028] 感测部件 300 还包括:绝缘层 107,其配置在氧气浓度检测单元 130 和氧气抽吸单元 140 之间;保护层 111,其配置在第二固体电解质基板 109 的与氧气浓度检测单元 130 所在侧相反的主表面;以及端子焊盘(也称为“感测部件侧端子焊盘”)121,其配置在保护层 111 的与氧气抽吸单元 140 所在侧相反的表面。

[0029] 分别贯穿第一固体电解质基板 105、绝缘层 107、第二固体电解质基板 109 和保护层 111 而形成第一通孔导体 105a、第二通孔导体 107a、第四通孔导体 109a 和第六通孔导体 111a,以便经由通孔导体 105a、107a、109a 和 111a 将第一引线部 104b 的端部电连接至一个感测部件侧端子焊盘 121。分别贯穿绝缘层 107、第二固体电解质基板 109 和保护层 111 而形成第三通孔导体 107b、第五通孔导体 109b 和第七通孔导体 111b,以便经由通孔导体 107b、109b 和 111b 将第二引线部 106b 的端部电连接至另一个感测部件侧端子焊盘 121,并且经由通孔导体 109b 和 111b 将第三引线部 108b 的端部电连接至该另一个感测部件侧端子焊盘 121。这里,第二引线部 106b 和第三引线部 108b 被保持在相同电位。另外,贯穿保护层 111 而形成第八通孔导体 111c,以便经由通孔导体 111c 将第四引线部 110b 的端部电连接至剩下的一个感测部件侧端子焊盘 121。

[0030] 在感测部件 300 中,第一固体电解质基板 105 和第二固体电解质基板 109 由包含氧化钇 ( $Y_2O_3$ ) 或氧化钙 (CaO) 作为稳定剂的部分稳定化氧化锆形成;第一至第四电极 104、106、108、110 和端子焊盘 120、121 (一般也称作“导电构件”) 则由 Pt 族金属形成。Pt 族金属的具体示例为 Pt、Rh 和 Pd。这些 Pt 族金属可以单独使用或者两种以上组合使用。从耐热性和抗氧化性的角度出发,优选导电构件 104、106、108、110、120 和 121 主要由 Pt 形成。还优选的是,除 Pt 族金属之外,导电构件 104、106、108、110、120 和 121 还均包含陶瓷成分。在该情况下,从导电构件 104、106、108、110、120、121 与导电构件 104、106、108、110、120、121 所层叠的相邻的结构件的附着性的角度出发,导电构件 104、106、108、110、120、121 的陶瓷成分优选地与相邻的结构件的陶瓷成分(例如,固体电解质基板 105、109 的主要成分)相同(相似)。

[0031] 绝缘层 107 具有绝缘部 114 和扩散限制部 115。如图 2 所示,在绝缘层 107 的绝缘部 114 中与第二电极部 106a 和第三电极部 108a 相应的位置限定出中空的气体检测室 107c。扩散限制部 115 位于气体检测室 107c 的绝缘层 107 的宽度方向上的两侧,以便通过扩散限制部 115 在气体检测室 107c 和外部之间提供气体连通,并且允许排放气体在预定的速率限制条件下从外部扩散到气体检测室 107c。

[0032] 对绝缘部 114 的材料没有特别限制,只要绝缘部 114 呈现绝缘陶瓷烧结体的形式即可。绝缘部 114 例如由诸如氧化铝或莫来石 (mullite) 等氧化物陶瓷材料形成。另一方面,扩散限制部 115 例如由多孔氧化铝形成,以限制排放气体的扩散速率。

[0033] 保护层 111 以将第四电极 110 夹在该保护层 111 和固体电解质基板 109 之间的方式形成于第二固体电解质基板 109 的主表面。保护层 111 具有:用于覆盖第四电极部 110a 并由此保护第四电极 110 不中毒的多孔质电极保护部 113a;以及用于覆盖第四引线部 110b 并且保护固体电解质基板 109 的增强部 112。

[0034] 这里,在本实施方式中,氧气浓度检测单元 130 (第一固体电解质基板 105、第一电极 104 和第二电极 106) 和气体检测室 107c 在感测部件 300 的前端部(即,气体传感器元件 100 的元件主体的前端部)构成气体感测部。

[0035] 气体传感器元件 100 被构造为:以将氧气浓度检测单元 130 的电极 104 和 106 之间的电压(电动势)控制成给定值(例如,450mV)的方式来调整氧气抽吸单元 140 的电极 108 和 110 之间流动的电流的方向和强度,并且与流过氧气抽吸单元 140 的电流成线性地确定排放气体中的氧气浓度。

[0036] 金属壳 30 由例如 SUS430 形成,并且适于在其中以气体传感器元件 100 的元件主体的前端部和后端部从金属壳 30 突出的方式保持气体传感器元件 100。金属壳 30 具有用于将气体传感器 1 安装到发动机的排气管的外螺纹部 31 和用于在安装时与安装工具接合的六边形部 32。金属壳 30 在其内表面还具有沿径向往内突出的台阶部 33。

[0037] 金属保持件 34 被台阶部 33 保持在金属壳 30 中,以便在该金属保持件 34 内保持气体传感器元件 100。

[0038] 陶瓷保持件 35 和密封构件 36 以包围气体传感器元件 100 的方式从前侧依次配置在金属保持件 34 中。密封构件 36 包括位于前侧的第一滑石材料 37 和位于后侧并且延伸超过金属保持件 34 的后端的第二滑石材料 38。第一滑石材料 37 被压缩到金属保持件 34 中以便将气体传感器元件 100 固定在金属保持件 34 中。第二滑石材料 38 被压缩到金属壳

30 中以便在气体传感器元件 100 的外表面和金属壳 30 的内表面之间建立密封。

[0039] 套筒 39 由例如氧化铝形成,并且以包围气体传感器元件 100 的方式配置在密封构件 36 的后侧。套筒 39 为筒状,包括:形成于套筒 39 的径向外表面的多个台阶部;以及沿轴线方向 L 贯通套筒 39 的轴向孔 39a,以使得气体传感器元件 100 插穿该轴向孔 39a。

[0040] 环状构件 40 由例如不锈钢形成,并且被放置在套筒 39 的台阶部上。金属壳 30 的后端 30a 被沿径向向内弯曲和折弯 (swage),以经由环状构件 40 朝向金属壳 30 的前部推套筒 39。

[0041] 保护器 24 形成有多个气孔 24a,并且以覆盖气体传感器元件 100 的突出的前端部的方式被焊接到金属壳 30 的前端部的外周。保护器 24 具有由有底筒状的外侧保护构件 41 和有底筒状的内侧保护构件 42 构成的双层结构,其中外侧保护构件 41 具有恒定的外径,内侧保护构件 42 位于外侧保护构件 41 中并且具有后端部 42a 和外径比后端部 42a 小的前端部 42b。

[0042] 外筒 25 由例如 SUS430 形成并且形成有大直径的前端部 25a,该前端部 25a 以覆盖气体传感器元件 100 的突出的后端部的方式被装配于金属壳 30 的后端部,并且通过激光焊接等被接合到金属壳 30 的后端部。

[0043] 隔离件 50 配置在外筒 25 的后端部内,并且具有形成于隔离件 50 的径向外表面的突出部 50a 和沿轴线方向贯穿隔离件 50 的插入孔 50b。连接端子 16 设置在插入孔 50b 中并且被连接至气体传感器元件 100 的端子焊盘 120 和 121。

[0044] 通过在保持构件 51 与隔离件 50 的突出部 50a 接合的状态下将外筒 25 沿径向向内折弯,而将保持构件 51 固定在隔离件 50 和外筒 25 之间的间隙中。

[0045] 引线 11 至 15 插入隔离件 50 的插入孔 50b,并且引线的前端连接到连接端子 16,引线的后端经由连接件连接到诸如 ECU 等外部控制装置,用于气体传感器元件 100 (感测部件 300 和加热部件 200) 和外部控制装置之间的电连接 (信号传输)。值得注意的是,为了清楚起见,图中未示出引线 14 和 15。虽然未具体示出,但是各引线 11 至 15 均具有被绝缘树脂涂层覆盖的导线 (lead line)。

[0046] 在大致筒状的橡胶盖 52 插入外筒 25 的后端的状态下将外筒 25 沿径向向内折弯,而将橡胶盖 52 固定在外筒 25 的后开口端中,使得外筒 25 的后端被橡胶盖 52 封闭。

[0047] 在本实施方式中,如图 1 和图 3 所示,气体传感器元件 100 特征性地具有包围元件主体的前端部的整个外周的多孔质保护层 20。更具体地,在本实施方式中,如图 3 所示,保护层 20 形成为从传感器元件主体的前端面起沿轴线方向 L 延伸到至少第一至第四电极部 104a、106a、108a 和 110a 的重叠区域的后端的部位,由此不仅覆盖传感器元件主体的前端部的前端面,而且覆盖传感器元件主体的前端部的四个侧面。

[0048] 如图 3 至图 5 所示,多孔质保护层 20 具有由陶瓷颗粒形成的三维网状结构,以限定用于气体扩散的多个孔,并且多孔质保护层 20 包括直接位于传感器元件主体的外表面的内侧区 21、布置成覆盖内侧区 21 的外表面的外侧区 23 以及位于内侧区 21 和外侧区 23 之间的中间区 22。值得注意的是,由于中间区 22 在厚度上比内侧区 21 和外侧区 23 小得多,所以在图 3 中用线表示中间区 22。

[0049] 在本实施方式中,中间区 22 的孔隙率被设定为低于内侧区 21 和外侧区 23 的孔隙率。也就是说,中间区 22 的陶瓷颗粒比内侧区 21 和外侧区 23 的陶瓷颗粒更紧密地堆积

(closely pack),以增加用于将中间区 22 结合到内侧区 21 和外侧区 23 的陶瓷颗粒的数量。由此中间区 22 能够牢固地附着到内侧区 21 和外侧区 23。因此,可以提高多孔质保护层 20 的内侧区 21 和中间区 22 之间以及中间区 22 和外侧区 23 之间的层间附着强度。

[0050] 由于内侧区 21 的孔隙率被设定为高于中间区 22 的孔隙率,使得高孔隙率的内侧区 21 被低孔隙率的中间区 22 遮蔽,所以内侧区 21 的隔热效果能够被增大到:即使外侧区 23 被水弄湿,也能够防止热从感测部件 300(气体感测部)散失到外侧区 23。

[0051] 此外,由于外侧区 23 的孔隙率被设定为高于中间区 22 的孔隙率,所以易于引导排放气体(待测气体)通过外侧区 23 的孔,并且可以确保多孔质保护层 20 的透气性。由于有毒物质和冷凝水难以通过中间区 21,所以还可以在允许冷凝水(水滴)确实地浸入外侧区 23 的状态下确实地捕获外侧区 23 中的有毒物质。

[0052] 这里,通过下面的程序限定内侧区 21、中间区 22 和外侧区 23。在多孔质保护层 20 中,陶瓷颗粒的材料、尺寸、形状等改变的区域被定义为内侧区 21 和中间区 22 的边界线。然后,与内侧区 21 和中间区 22 的边界线平行地并且在存在较大的孔的位置和不存在较大的孔的位置之间的区域被定义为中间区 22 和外侧区 23 的边界线。

[0053] 另外,通过下面的图像分析处理来确定内侧区 21、中间区 22 和外侧区 23 的孔隙率。取得如图 4 和图 5 所示的多孔质保护层 20 的截面显微图(SEM 图像)。通过市售的图像分析软件沿内侧区 21、中间区 22 和外侧区 23 中每一个的宽度方向对如此获得的图像进行二值化(binanzation),由此确定图像的(如图 4 中箭头  $C_A$  和  $C_B$  所示的)黑色区域的比例。在图像中,黑色区域对应于孔;白色区域对应于陶瓷颗粒。这意味着,黑色区域越大,孔隙率越高。在图像分析区域大于中间区 22 的厚度的情况下,以中间区 22 的整个厚度的方式设定图像分析区域并且仅基于对应的图像分析区域的黑色区域确定中间区 22 的孔隙率是可行的。

[0054] 内侧区 21 由例如从氧化铝、尖晶石、氧化锆、莫来石、锆石和堇青石构成的组中选择出的至少一种陶瓷材料的颗粒通过烧结等结合而形成。制备并烧结陶瓷颗粒的浆体或糊体并由此在内侧区 21 的陶瓷颗粒之间形成孔是可行的。优选地,向浆体或糊体添加可燃的造孔材料,使得当造孔材料在烧结过程中被烧掉时,由造孔材料填充的空间变为空的而成为孔。由此,能够以低密度(高孔隙率)形成内侧区 21。造孔材料的示例为碳颗粒、树脂球以及无机和有机粘合剂颗粒。优选地,为了确保良好的隔热效果,内侧区 21 具有通过上面的图像分析处理确定的 35%至 70%的孔隙率。如果内侧区 21 的孔隙率低于 35%,则内侧区 21 的孔的总体积小,使得内侧区 21 的隔热效果降低。如果内侧区 21 的孔隙率超过 70%,则难以维持内侧区 21 的结构。另外,优选内侧区 21 的厚度在 100  $\mu\text{m}$  至 800  $\mu\text{m}$  的范围。

[0055] 外侧区 23 也由例如从氧化铝、尖晶石、氧化锆、莫来石、锆石和堇青石构成的组中选择出的至少一种陶瓷材料的颗粒通过烧结等结合而成。可行的是,烧结包含陶瓷颗粒和无机或有机粘合剂颗粒的浆体或糊体,以使粘合剂颗粒在烧结过程中被烧掉,由此在外侧区 23 的陶瓷颗粒之间形成孔。作为陶瓷颗粒,优选将粗颗粒和尺寸小于粗颗粒的细颗粒组合起来使用。通过使用这样的陶瓷颗粒,外侧区 23 能够被构造造成捕获更大量的有毒物质并且保持更大量的水分透过。由于如稍后将具体说明的那样,细颗粒在烧结过程中从外侧区 23 向内侧区 21 迁移以构成中间区 22,所以外侧区 23 和中间区 22 之间的附着强度也能够

得以提高。优选地,为了在不造成透气性劣化的前提下确保充分的有毒物质捕获 / 水渗透的效果,外侧区 23 具有通过上面的图像分析处理确定的 10% 至 50% 的孔隙率。如果外侧区 23 的孔隙率低于 10%, 则外侧区 23 容易被有毒物质堵塞。如果外侧区 23 的孔隙率超过 50%, 则水将浸入外侧区 23 的内部, 由此造成耐水性劣化。另外, 优选外侧区 23 的厚度在 100  $\mu\text{m}$  至 800  $\mu\text{m}$  的范围。

[0056] 对内侧区 21 的孔隙率和外侧区 23 的孔隙率之间的关系没有特别限制。虽然内侧区 21 的孔隙率能够与外侧区 23 的孔隙率相同, 但是优选外侧区 23 的孔隙率低于内侧区 21 的孔隙率, 以有效地捕获外侧区 23 中的有毒物质并且保持浸入外侧区 23 的水分。

[0057] 优选地, 中间区 22 包含与内侧区 21 所包含的陶瓷颗粒相同的陶瓷颗粒, 并且包含与外侧区 23 所包含的细陶瓷颗粒相同的细陶瓷颗粒。当中间区 22 包含与内侧区 21 所包含的陶瓷颗粒相同的陶瓷颗粒时, 可以提高中间区 22 与内侧区 21 的附着性。当中间区 22 也包含与外侧区 23 所包含的细陶瓷颗粒相同的细陶瓷颗粒时, 也可以提高中间区 22 与外侧区 23 的附着性。特别地, 中间区 22 中的细陶瓷颗粒的比例优选地设定为高于外侧区 23 中的细陶瓷颗粒的比例, 以控制中间区 22 的孔隙率低于内侧区 21 和外侧区 23 的孔隙率。值得注意的是: 中间区 22 中的细陶瓷颗粒的比例是指中间区 22 中的细陶瓷颗粒的含量与中间区 22 中的陶瓷颗粒的总含量的比; 外侧区 23 中的细陶瓷颗粒的比例是指外侧区 23 中的细陶瓷颗粒的含量与外侧区 23 中的陶瓷颗粒 (粗陶瓷颗粒和细陶瓷颗粒) 的总含量的比。可以基于截面显微图 (SEM 图像) 由中间区 22 或外侧区 23 中的每单位面积的细颗粒的数量来确定相应的中间区 22 和外侧区 23 中的细颗粒的含量。

[0058] 在本实施方式中, 如上所述, 中间区 22 的厚度优选地小于内侧区 21 和外侧区 23 的厚度。通过这样的厚度控制, 可以在通过中间区 22 提高内侧区 21 与外侧区 23 的附着强度的同时, 能够更适当地确保多孔质保护层 20 中内侧区 22 的隔热效果和外侧区 23 的有毒物质捕获 / 水渗透的效果。更具体地, 优选中间区 22 的厚度在 20  $\mu\text{m}$  至 80  $\mu\text{m}$  的范围。

[0059] 例如, 上述多孔质保护层 20 能够通过下面的程序形成。

[0060] 首先制备用于形成内侧区 21 的浆体 (称为“内侧区浆体”) 和用于形成外侧区 23 的浆体 23x (称为“外侧区浆体”)。如上所述, 向内侧区浆体添加可燃的造孔材料; 并且在在外侧区浆体 23x 中使用粗陶瓷颗粒 231 和尺寸比粗陶瓷颗粒 231 的尺寸小的细陶瓷颗粒 232。

[0061] 通过浸涂法 (dipping) 等将内侧区浆体涂布到传感器元件主体的前端部的整个外周并且烧结。如图 6A 所示, 造孔材料在烧结过程中被烧掉, 以便由此在陶瓷颗粒之间限定较大的孔  $C_A$ 。

[0062] 接着, 通过浸涂法等将外侧区浆体 23x 涂布到如上形成的内侧涂层。当外侧区浆体 23x 涂布于内侧涂层时, 如图 6B 所示, 包含在外侧区浆体 23x 中的一些细颗粒 232 嵌入内侧涂层的边界面的孔  $C_A$  中。在该状态下烧结外侧区浆体 23x。

[0063] 在烧结过程中, 如图 6C 所示, 所得到的层叠涂层的一些细陶瓷颗粒 232 嵌入内侧涂层的表面的孔  $C_A$  中的那个区成为中间区 22。由此能够容易地形成中间区 22。然后, 层叠涂层的位于中间区 22 内侧的区成为内侧区 21; 层叠涂层的位于中间区 22 外侧的区成为外侧区 23。虽然存在于外侧区 23 的邻接中间区 22 的区域中的细颗粒的量由于细颗粒的迁移而减少, 但是粗颗粒保留并构成多孔体。由此, 外侧区 23 能够稳定地形成为具有在粗颗粒 231 和细颗粒 232 之间限定孔  $C_B$  的三维网状结构。

[0064] 可选择地,可以通过依次涂布和烧结用于形成内侧区 21、中间区 22 和外侧区 23 的浆体(称为“内侧区浆体”、“中间区浆体”和“外侧区浆体”)来制造多孔质保护层 20。在该情况下,可行的是,涂布并烧结内侧区浆体,涂布并烧结中间区浆体,然后涂布并烧结外侧区浆体;或者可行的是,顺次涂布内侧区浆体、中间区浆体和外侧区浆体,然后,同时烧结内侧区浆体、中间区浆体和外侧区浆体。毋庸赘言,在分别制备并涂布内侧区浆体、中间区浆体和外侧区浆体的情况下,外侧区浆体无需包含粗颗粒和细颗粒两者。

[0065] 实施例

[0066] [ 实施例 ]

[0067] ( 样件制造 )

[0068] 通过如下地形成多孔质保护层 20 来分别制造图 1 和图 2 所示的板状气体传感器元件 100 的样件。

[0069] 通过混合 40 体积%的氧化铝粉末(粒度分布 : $D_{10} = 0.24 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 0.40 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 0.60 \mu\text{m}$ )、60 体积%的碳粉末(粒度分布 : $D_{10} = 10.5 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 20.6 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 42.2 \mu\text{m}$ )和 10 体积%的单独制备的氧化铝酒精溶胶而制备浆体 A 作为内侧区浆体。所制备的浆体 A 被调节成合适的粘度,并且通过浸涂(浸渍)法被涂布到传感器元件主体(感测部件 300 和加热部件 200)的前端部的整个外周(四个侧面),使得浆体 A 涂层的厚度为  $300 \mu\text{m}$ 。所涂布的浆体涂层在干燥机中在  $200^\circ\text{C}$  下干燥数小时,由此从浆体涂层去除多余的有机溶剂。然后,干燥后的浆体涂层在空气中在  $1100^\circ\text{C}$  下烧结 3 小时。

[0070] 另外,通过混合 60 体积%的尖晶石粉末(粒度分布 : $D_{10} = 24.6 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 44 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 88 \mu\text{m}$ )、40 体积%的氧化铝粉末(粒度分布 : $D_{10} = 0.24 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 0.40 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 0.60 \mu\text{m}$ )和 10 体积%的单独制备的氧化铝酒精溶胶而制备浆体 B 作为外侧区浆体。所制备的浆体 B 被调节成合适的粘度,并且通过浸涂(浸渍)法被涂布到如上形成的内侧涂层的表面,使得浆体 B 涂层的厚度为  $250 \mu\text{m}$ 。所涂布的浆体涂层在干燥机中在  $200^\circ\text{C}$  下干燥数小时,由此从浆体涂层去除多余的有机溶剂。然后,干燥后的外侧浆体涂层在空气中在  $1100^\circ\text{C}$  下烧结 3 小时。

[0071] 这里,浆体 A、B 中使用的粉末材料的粒度分布是指通过激光衍射散射测得的颗粒的累积粒度分布,其中,  $D_{10}$ 、 $D_{50}$  和  $D_{90}$  分别是累积粒度分布的细颗粒侧起累积 10%、50%和 90%的粒径。

[0072] 沿与轴线方向 L 垂直的方向切开由此获得的具有保护层 20 的气体传感器元件 100。然后,通过扫描型电子显微镜(SEM)拍摄多孔质保护层 20 的截面显微图。基于截面 SEM 图像确定内侧区 21、中间区 22 和外侧区 23。另外,基于截面 SEM 图像通过上述图像分析处理分别确定内侧区 21 的孔隙率、中间区 22 的孔隙率和外侧区 23 的孔隙率。这里,各图像分析处理中的图像分析区域为  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 。

[0073] ( 评价试验 )

[0074] 下面对所制造的气体传感器元件 100 的样件进行耐水试验。

[0075] 气体传感器元件 100 在空气中被设定到  $800^\circ\text{C}$ 。在该状态下,20 个  $3 \mu\text{L}$  或  $10 \mu\text{L}$  的水滴被顺次从上方滴落到多孔质保护层 20 的与气体扩散孔(扩散限制部 115)对应的位置。滴下后,利用放大镜观察多孔质保护层 20 的外观,视觉地检查多孔质保护层 20 有无出现损伤(例如,多孔质保护层 20 的剥离、多孔质保护层 20 中的裂纹等)。然后,从气体传感

器元件 100 的元件主体剥下多孔质保护层 20。通过所谓的“红液渗透探伤法 (red check)”视觉地检查气体传感器元件 100 的元件主体中是否有出现裂纹。在表 1 中,按照多孔质保护层 20 出现损伤的样件数量和气体传感器元件 100 的元件主体中出现裂纹的样件数量的方面来表示试验结果。

[0076] [比较例]

[0077] 除使用浆体 C 代替浆体 B 形成多孔质保护层之外,以与实施例相同的方式制造气体传感器元件的样件。这里,通过混合尖晶石粉末(粒度分布:  $D_{10} = 24.6 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 44 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 88 \mu\text{m}$ )和 10 体积%的单独制备的氧化铝酒精溶胶来制备浆体 C。

[0078] 以与实施例中相同的方式对由此获得的气体传感器元件进行 SEM 图像分析。通过图像分析确认:多孔质保护层由内层和外层构成。未看到孔隙率比内层和外层低的中间区。推定未形成中间区的原因在于:浆体 B 中包含细氧化铝颗粒,而在浆体 C 中不包含细氧化铝颗粒,从而当浆体被涂布到内侧涂层时,没有一些细的氧化铝颗粒嵌入并填充入内侧涂层的孔中。

[0079] 另外,以与实施例中相同的方式对所制造的气体传感器元件样件进行耐水试验。

[0080] 试验结果示出在表 1 中。

[0081] 表 1

[0082]

	多孔质保护层的孔隙率			耐水试验 (水滴: $3 \mu\text{L}$ )		耐水试验 (水滴: $10 \mu\text{L}$ )	
	内侧区(内层)	中间区	外侧区(外层)	保护层的损伤	传感器元件中的裂纹	保护层的损伤	传感器元件中的裂纹
实施例	62%	23%	38%	0	0	0	0
比较例	62%	—	40%	6	6	10	10

[0083] 如表 1 所示,在实施例中,无论耐水试验的水滴体积如何,任何样件中多孔质保护层 20 都没有损伤并且气体传感器元件 100 的元件主体中都不存在裂纹。实施例的气体传感器元件 100 具有高的耐水性。

[0084] 相反地,在比较例中,在耐水试验的水滴体积为  $3 \mu\text{L}$  的情况下,半数以上的样件的多孔质保护层 20 有损伤并且传感器元件主体中存在裂纹;在耐水试验的水滴体积为  $10 \mu\text{L}$  的情况下,所有的样件的多孔质保护层 20 有损伤并且传感器元件主体中存在裂纹。比较例的气体传感器元件在耐水方面差。推定:由于比较例中缺少中间区,所以当多孔质保护层被水弄湿时,内层和外层出现剥离。

[0085] 日本专利申请 No. 2011-035583(2011 年 2 月 22 日提交)和 No. 2011-276929(2011 年 12 月 19 日提交)的全部内容通过引用包含于此。

[0086] 虽然上述实施方式具体是指氧气传感器(氧气传感器元件),但是本发明不限于上述氧气传感器(氧气传感器元件)。本发明可应用于感测部件具有固体电解质基板和一对电极的各种气体传感器(气体传感器元件)。可以在不脱离本发明的范围的情况下进行上述实施方式的各种修改和变型。例如,本发明的气体传感器(气体传感器元件)不仅可

以实施为用于检测待测气体中的  $O_2$  浓度的氧气传感器（氧气传感器元件），而且可以实施为用于检测待测气体中的  $NO_x$  浓度的  $NO_x$  传感器（ $NO_x$  传感器元件）、用于检测待测气体中的 HC 浓度的 HC 传感器（HC 传感器元件）等。虽然多孔质保护层 20 在上述实施方式中由陶瓷颗粒形成，但是多孔质保护层 20 也可以通过混合陶瓷颗粒和陶瓷纤维形成。

[0087] 本发明的范围参照所附权利要求书限定。

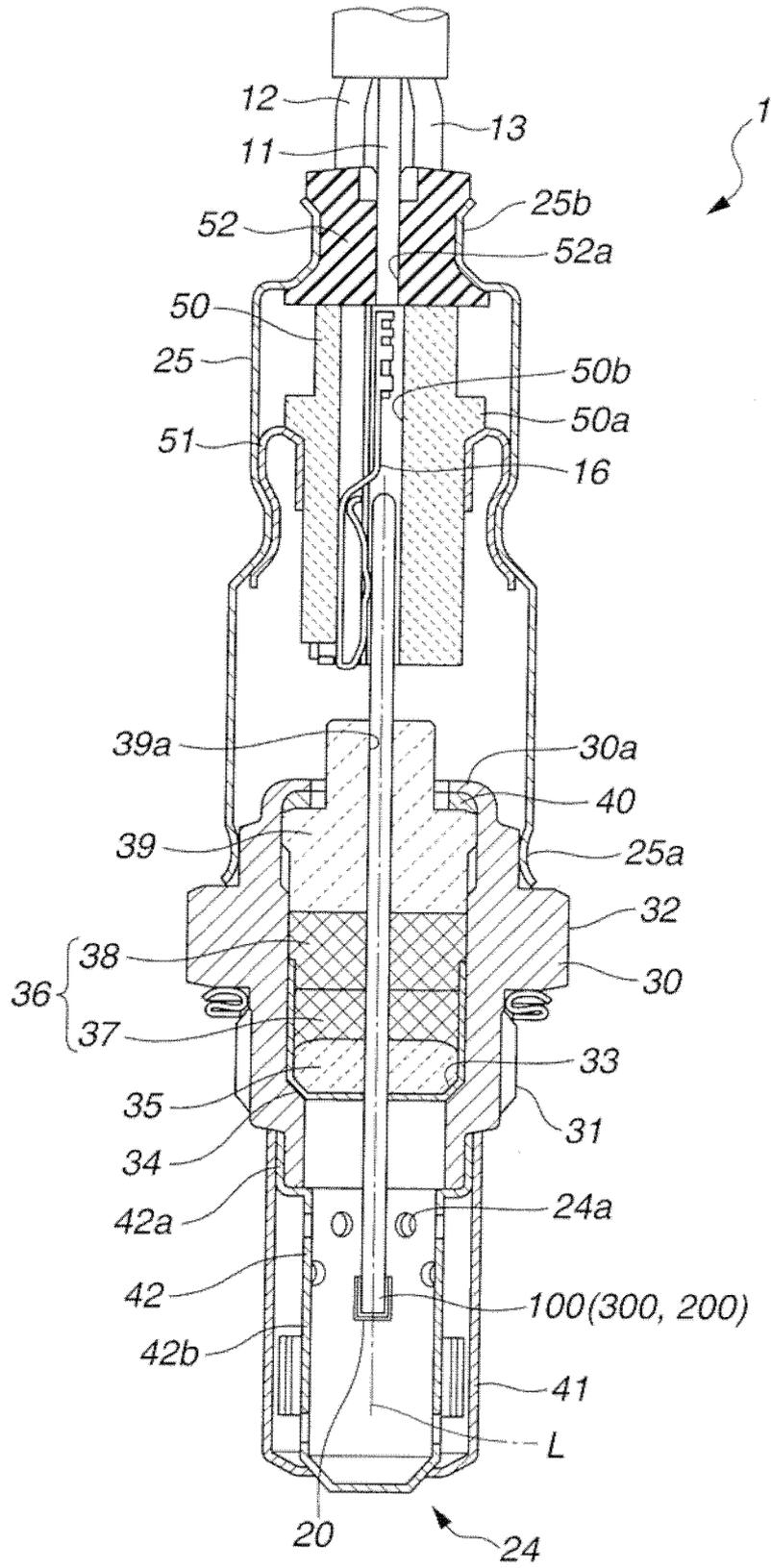


图 1

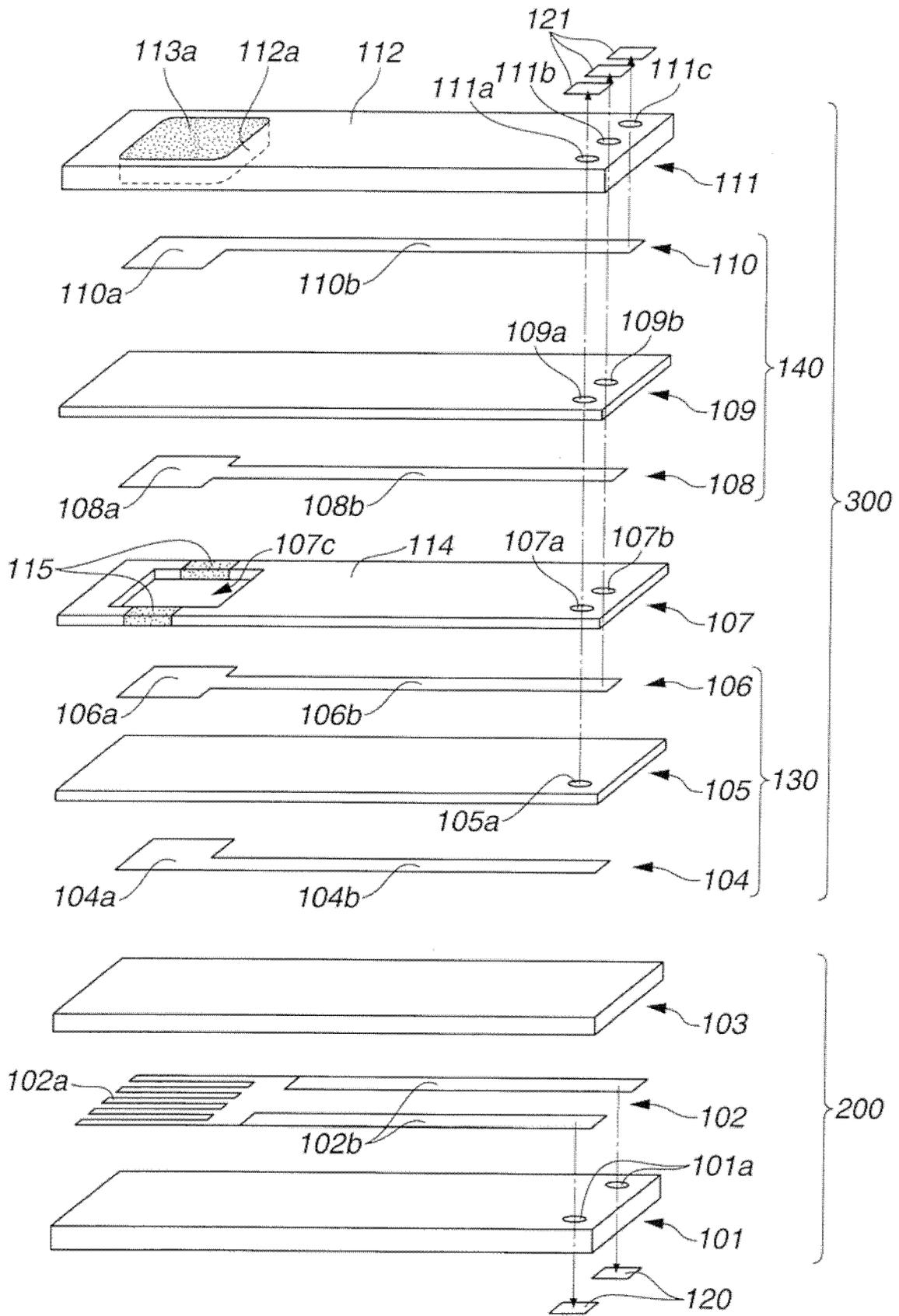


图 2

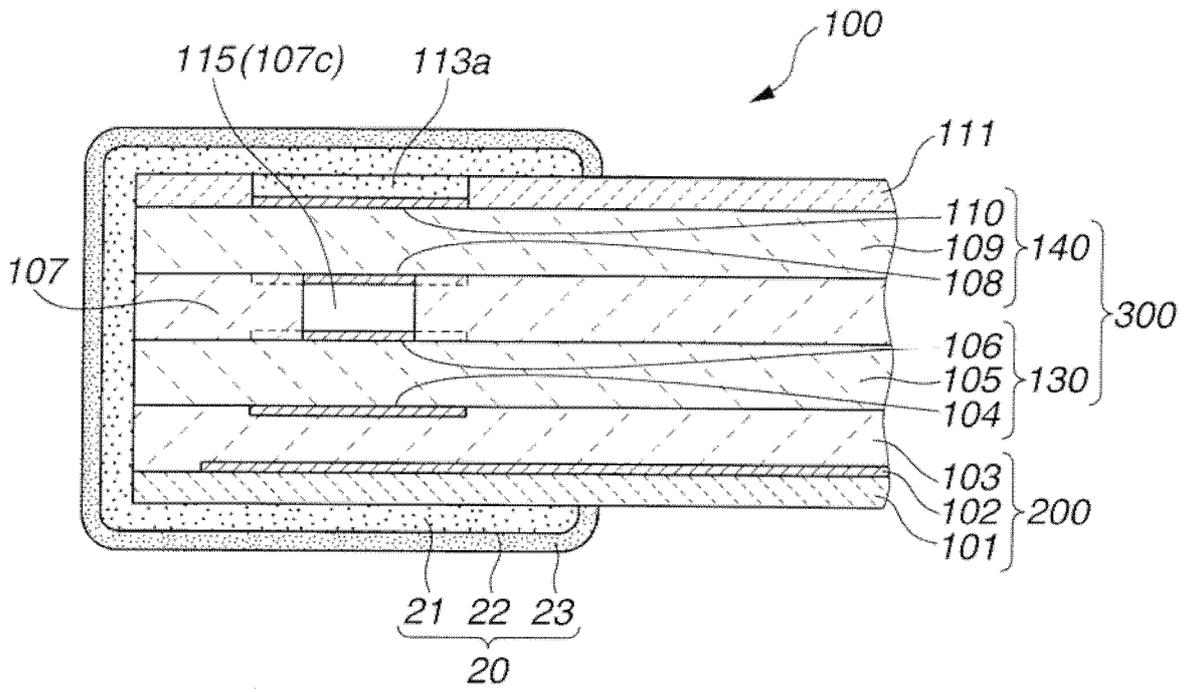


图 3

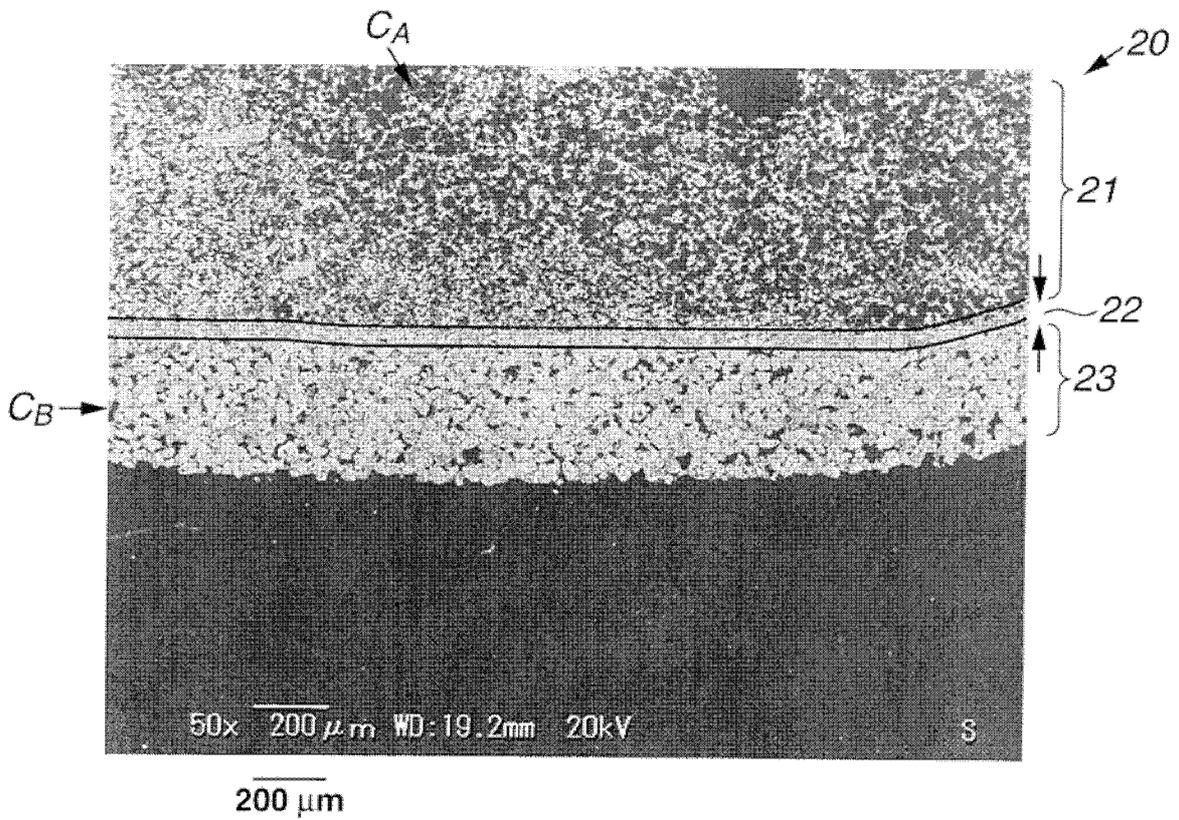


图 4

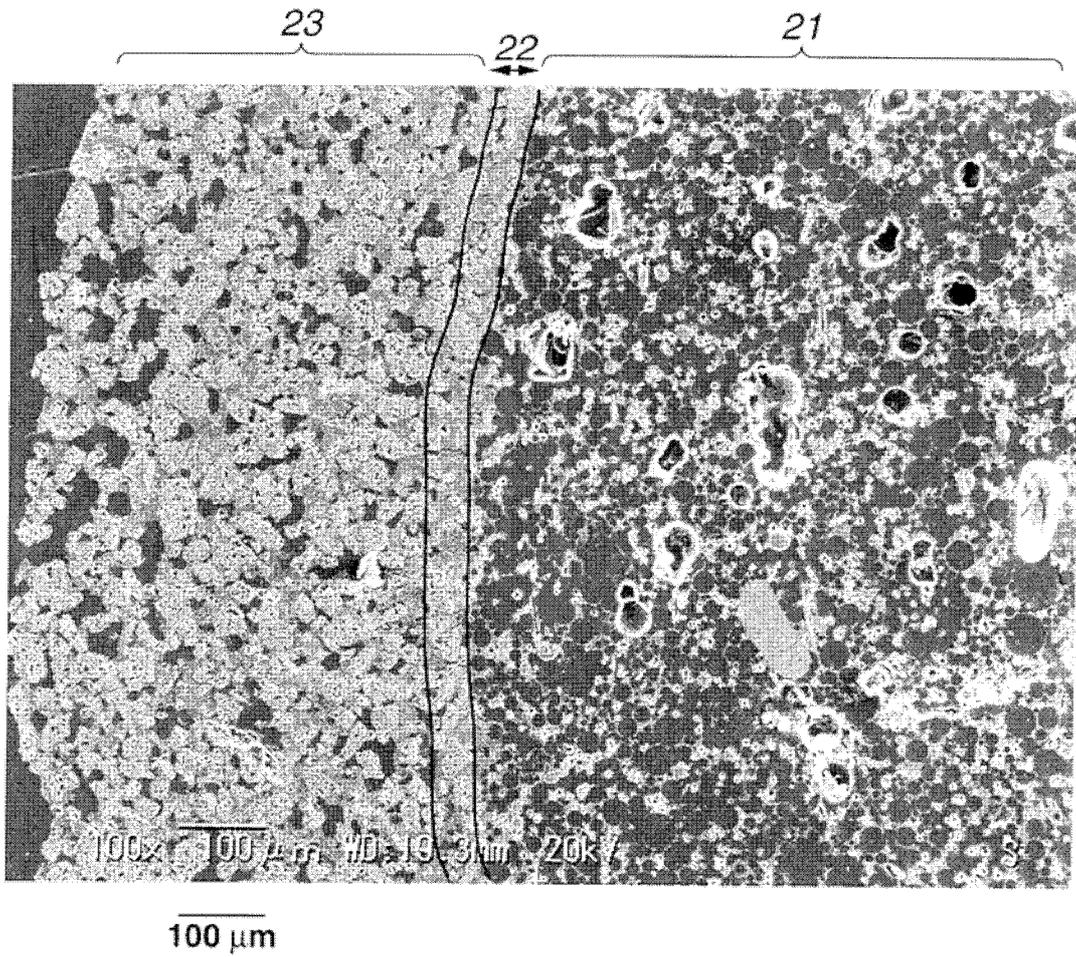


图 5

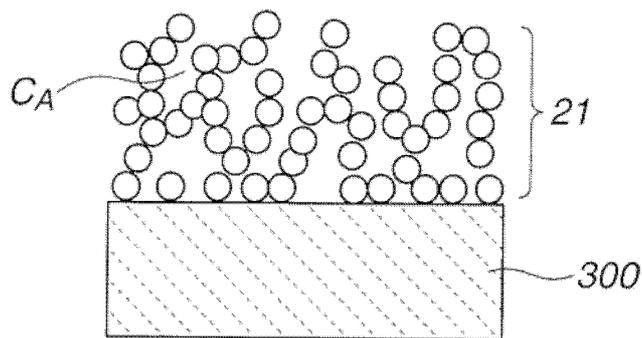


图 6A

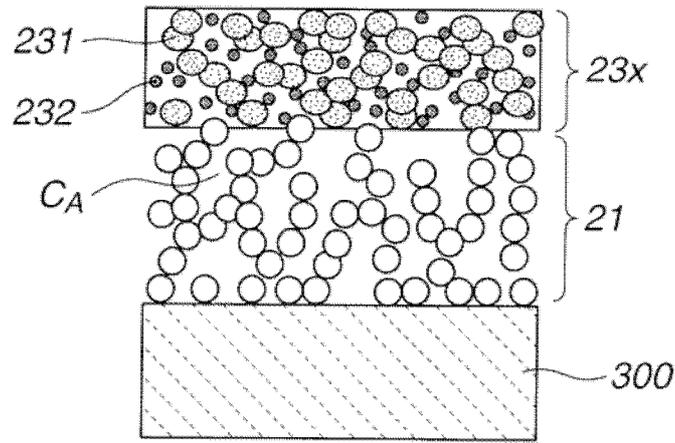


图 6B

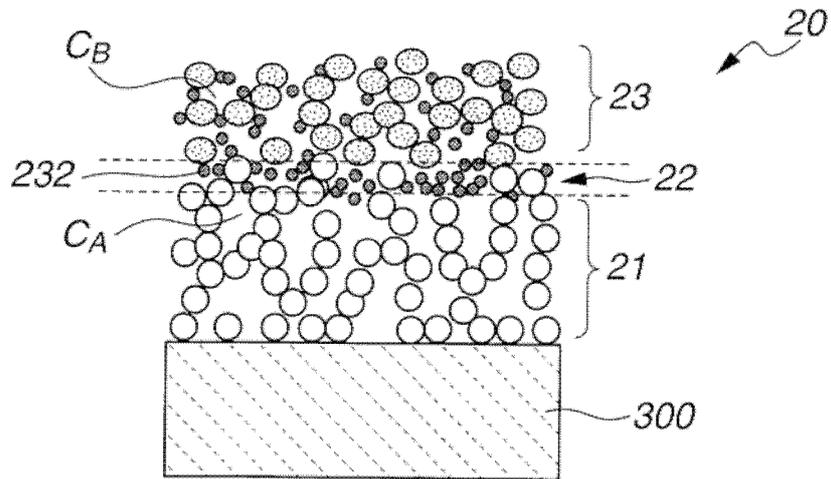


图 6C