



BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

provided to a measurement internal void communicating with the first internal void, and an out-of-void pump electrode. A measurement electrode and a parallel electrode that faces the out-of-void pump electrode of the inner-side pump electrode across a portion of the base part have a nano-level mixture region of the rare metal and the solid electrolyte. A first presence ratio that is the ratio of the mixture region present in the parallel electrode is 40-60%. The proportion of a second presence ratio that is the ratio of the mixture region present in the measurement electrode to the first presence ratio is 0.03-0.1.

- (57) 要約: センサ素子が、固体電解質からなる基体部に備わり外部から被測定ガスが導入される第1内部空所に面して設けられてなる、貴金属と固体電解質との多孔質サーメット電極である内側ポンプ電極と、第1内部空所以外に設けられてなる空所外ポンプ電極とを含む、酸素濃度調整用ポンプセルと、第1内部空所と連通する測定用内部空所に備わるNO_x検出電極と空所外ポンプ電極を含む測定ポンプセルとを備え、内側ポンプ電極のうち基体部の一部を挟んで空所外ポンプ電極と対向する平行電極と測定電極とが、貴金属と固体電解質とのナノレベル混在領域を有し、平行電極における混在領域存在比である第1存在比が40～60%であり、測定電極における混在領域存在比である第2存在比の第1存在比に対する割合が0.03～0.1である、ようにした。

明 細 書

発明の名称：NO_xセンサのセンサ素子

技術分野

[0001] 本発明は、ガスセンサのセンサ素子に関し、特に、センサ素子に備わる電極に関する。

背景技術

[0002] 従来より、自動車のエンジン等の内燃機関における燃焼ガスや排ガス等の被測定ガス中や所定ガス成分の濃度を測定する装置として、ジルコニア（ZrO₂）等の酸素イオン伝導性固体電解質セラミックスを基体に用いてセンサ素子を形成したガスセンサが公知である。係るセンサ素子は、酸素ポンプセルや酸素センサセルなどを構成する種々の電極を備える。

[0003] 電極活性を高めることを目的として、被測定ガスと接触する電極に貴金属と固体電解質がナノレベルで相互に入り込んだ構成の混在領域を設けるようにしたガスセンサ素子が、すでに公知である（例えば、特許文献1参照）。

[0004] また、被測定ガスに接触するポンプ電極と、基準ガスに接触する基準電極とがそれぞれ、貴金属と固体電解質がナノレベルで相互に入り込んだ構成の混在領域を有するようにし、かつ、係る混在領域をそれぞれの電極の広い範囲にわたって分布させるとともに、該混在領域と被測定ガスまたは基準ガスが流入する気孔とを適切な割合で効果的に形成することにより、酸素分解活性を効果的に高めるようにしたガスセンサ素子も、すでに公知である（例えば、特許文献2参照）。

[0005] また、複数の内部空室とこれに対応して備わる複数のポンプセルとを備えるガスセンサもすでに公知である（例えば、特許文献3参照）。特許文献3には、3室構造型のセンサ素子が開示されている。

[0006] 特許文献3に開示されているガスセンサにおいては、センサ素子内部に導入された被測定ガスに含まれる酸素が主ポンプセルさらには補助ポンプセルにより汲み出された後、該被測定ガスに含まれるNO_xが測定用ポンプセル

を構成する測定電極にて還元され、これにより生じた酸素が、測定用ポンプセルにて汲み出される。そして、係る汲み出しの際に測定ポンプセルを流れる酸素イオン電流（ NO_x 電流）に基づいて、 NO_x 濃度が求められる。

[0007] 係るガスセンサにおいては、その測定原理上、センサ素子内部に導入された被測定ガスの酸素濃度が大きいほど、多くの酸素を汲み出さねばならないために主ポンプセルに印加されるポンプ電圧（主ポンプ電圧）の値が大きくなる。そのため、主ポンプ電圧が過大となった結果として、本来は分解されるべきではない被測定ガス中の NO_x が分解され、係る分解により生じた酸素が汲み出されてしまうことがある。このように被測定ガス中の NO_x が測定電極に到達する前に分解されてしまうことは、 NO_x 電流の値に基づいて求められる NO_x 濃度の値が、本来の値よりも小さくなる要因となる。

[0008] このような、高酸素濃度の被測定ガスが導入されることに起因した、過大な主ポンプ電圧の印加は、主ポンプセルにおいて被測定ガスに接する電極に、特許文献1および特許文献2に開示されているような混在領域を設け、電極活性を高めることにより、抑制することが出来ると考えられる。

[0009] また、係る混在領域の具備による電極の高活性化は、測定電極に対しても効果があると考えられる。しかしながら、測定電極における混在領域の具備は、測定ポンプセルにおける容量成分を増大させ、結果として NO_x に対する応答性を低下させるおそれがある。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：国際公開第2020／137180号

特許文献2：特開2017－020838号公報

特許文献3：特開2021－162465号公報

発明の概要

[0011] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、応答性を確保しつつ主ポンプセルにおける NO_x の分解を抑制した NO_x センサを提供することを、目的とする。

[0012] 上記課題を解決するため、本発明の第1の態様は、限界電流型のNO_xセンサのセンサ素子であって、酸素イオン伝導性の固体電解質から構成され、外部から所定の拡散抵抗の下で被測定ガスが導入される第1の内部空所と、前記第1の内部空所と所定の拡散抵抗の下で連通するとともにNO_x検出電極が設けられてなる測定用内部空所とを備える基体部と、前記第1の内部空所の酸素濃度を調整するための電気化学的ポンプセルである酸素濃度調整用ポンプセルと、前記NO_x検出電極に到達した前記被測定ガス中のNO_xが前記NO_x検出電極において還元されることにより生じた酸素を汲み出す電気化学的ポンプセルである測定ポンプセルと、を備え、前記酸素濃度調整用ポンプセルは、前記第1の内部空所に面して設けられてなる、貴金属と固体電解質との多孔質サーメット電極である内側ポンプ電極と、前記第1の内部空所以外に設けられてなる空所外ポンプ電極と、を一对のポンプセル電極として含んでなり、前記内側ポンプ電極が、前記基体部の一部を挟んで前記空所外ポンプ電極と対向してなる部分電極部である平行電極を有しており、前記内側ポンプ電極の少なくとも前記平行電極が、貴金属と固体電解質とのナノレベル混在領域である第1の混在領域を有しており、前記測定ポンプセルは、前記NO_x検出電極と、前記空所外ポンプ電極と、一对のポンプセル電極として含んでなり、前記NO_x検出電極が、貴金属と固体電解質とのナノレベル混在領域である第2の混在領域を有しており、前記内側ポンプ電極の少なくとも前記平行電極における前記第1の混在領域の存在比である第1の存在比が40%以上60%以下であり、前記第1の存在比に対する、前記NO_x検出電極における前記第2の混在領域の存在比である第2の存在比の割合が、0.03~0.1である、ことを特徴とする。

[0013] 本発明の第2の態様は、第1の態様に係るNO_xセンサのセンサ素子であって、前記平行電極および前記NO_x検出電極が、平面視において前記空所外ポンプ電極と重ならない領域を有する、ことを特徴とする。

[0014] 本発明の第3の態様は、第2の態様に係るNO_xセンサのセンサ素子であって、前記平行電極のうち前記空所外ポンプ電極と重ならない領域の面積は

50%以下である、ことを特徴とする。

[0015] 本発明の第4の態様は、第2または第3の態様に係るNO_xセンサのセンサ素子であって、前記NO_x検出電極のうち前記空所外ポンプ電極と重ならない領域の面積は50%以上である、ことを特徴とする。

[0016] 本発明の第5の態様は、第1ないし第4の態様のいずれかに係るNO_xセンサのセンサ素子であって、前記平行電極のうち、前記第1の内部空所において前記被測定ガスが流れる方向における上流側および下流側をそれぞれ、前記部分電極部の先端部および後端部とし、前記先端部と前記後端部の間を前記平行電極の中央部とするときに、前記中央部における前記ナノレベル混在領域の存在比が50%~90%であり、前記先端部および前記後端部における前記ナノレベル混在領域の存在比が前記中央部における前記ナノレベル混在領域の存在比よりも小さい、ことを特徴とする。

[0017] 本発明の第6の態様は、第1ないし第5の態様のいずれかに係るNO_xセンサのセンサ素子であって、前記基体部に、前記第1の内部空所と所定の拡散抵抗の下で連通してなる第2の内部空所がさらに設けられてなり、前記測定用内部空所は、前記第2の内部空所と所定の拡散抵抗の下で連通してなり、前記第2の内部空所に設けられた補助ポンプ電極と、前記空所外ポンプ電極と、前記基体部のうち前記補助ポンプ電極と前記空所外ポンプ電極の間の部分とから構成されてなり、前記第2の内部空所に到達した前記被測定ガス中から酸素を汲み出す電気化学的ポンプセルである補助ポンプセル、をさらに備えることを特徴とする。

[0018] 本発明の第1ないし第6の態様によれば、NO_x検出の応答性を維持しつつ、電極活性が高められ、被測定ガスをより早期に検出できるという、ナノレベル混在領域を具備することの効果を楽しむことができ、さらには、主ポンプセルにおける主ポンプ電圧の上昇とNO_xの分解と抑制されたガスセンサが、実現される。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]ガスセンサ100の構成の一例を概略的に示す図である。

[図2]内側ポンプ電極 2 2 の天井電極部 2 2 a における混在領域の様子を示す図である。

[図3]センサ素子 1 0 1 を作製する際の処理の流れを示す図である。

[図4]内側ポンプ電極 2 2、酸素濃度調整電極 5 1、 NO_x 検出電極 4 4、および空所外ポンプ電極 2 5 の平面視での配置位置のバリエーション（形態(1)～形態(8)）を模式的に示す図である。

[図5]形態(1)が実現されてなるセンサ素子 1 0 1 Bを示す図である。

[図6]形態(3)が実現されてなるセンサ素子 1 0 1 Cを示す図である。

[図7]形態(4)が実現されてなるセンサ素子 1 0 1 Dを示す図である。

[図8]形態(5)が実現されてなるセンサ素子 1 0 1 Eを示す図である。

[図9]形態(6)が実現されてなるセンサ素子 1 0 1 Fを示す図である。

[図10]形態(8)が実現されてなるセンサ素子 1 0 1 Gを示す図である。

[図11]比較例 1 および比較例 2 に係るセンサ素子 1 0 1 における内側ポンプ電極 2 2、酸素濃度調整電極 5 1、 NO_x 検出電極 4 4、および空所外ポンプ電極 2 5 の平面視での配置位置を模式的に示す図である。

[図12]比較例 1 に係るセンサ素子 1 0 1 Hを示す図である。

[図13]比較例 2 に係るセンサ素子 1 0 1 Iを示す図である。

[図14]主ポンプセル 2 1 のポンピング動作に伴う第 1 内部空所 2 0 での NO_x 分解の発生有無の評価に用いるグラフを例示する図である。

[図15]ガスセンサ 1 0 0 の応答性の評価の仕方について説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0020] <ガスセンサの概略構成>

図 1 は、本実施の形態に係るガスセンサ 1 0 0 の構成の一例を概略的に示す図である。ガスセンサ 1 0 0 は、センサ素子 1 0 1 によって被測定ガス中の NO_x 成分を検知し、その濃度を測定する、限界電流型のガスセンサ（ NO_x センサ）である。また、ガスセンサ 1 0 0 は、各部の動作を制御するとともに、センサ素子 1 0 1 を流れる検知電流に基づいて検知対象ガス成分の

濃度を特定するコントローラ 110 をさらに備える。図 1 は、センサ素子 101 の長手方向に沿った垂直断面図を含んでいる。

[0021] センサ素子 101 は、それぞれが酸素イオン伝導性固体電解質であるジルコニア (ZrO_2) からなる (例えばイットリア安定化ジルコニア (YSZ) などからなる)、第 1 基板層 1 と、第 2 基板層 2 と、第 3 基板層 3 と、第 1 固体電解質層 4 と、スペーサ層 5 と、第 2 固体電解質層 6 との 6 つの固体電解質層が、図面視で下側からこの順に積層された構造を有する、平板状の (長尺板状の) 素子である。また、これら 6 つの層を形成する固体電解質は緻密な気密のものである。なお、以降においては、図 1 におけるこれら 6 つの層のそれぞれの上側の面を単に上面、下側の面を単に下面と称することがある。また、センサ素子 101 のうち固体電解質からなる部分全体を基体部と総称する。

[0022] 係るセンサ素子 101 は、例えば、各層に対応するセラミックスグリーンシートに所定の加工および回路パターンの印刷などを行った後にそれらを積層し、さらに、焼成して一体化させることによって製造される。

[0023] ただし、詳細は後述するが、本実施の形態に係るセンサ素子 101 には、種々の構成態様を採用し得る。以降においては、図 1 に示すセンサ素子 101 を特に、センサ素子 101A と称することがある。

[0024] センサ素子 101A の場合、その一先端部であって、第 2 固体電解質層 6 の下面と第 1 固体電解質層 4 の上面との間には、ガス導入口 10 を兼ねる第 1 拡散律速部 11 と、緩衝空間 12 と、第 2 拡散律速部 13 と、第 1 内部空所 20 と、第 3 拡散律速部 30 と、第 2 内部空所 40 と、第 4 拡散律速部 60 と、第 3 内部空所 61 とが、この順に連通する態様にて隣接形成されてなる。

[0025] 緩衝空間 12 と、第 1 内部空所 20 と、第 2 内部空所 40、第 3 内部空所 61 とは、スペーサ層 5 をくり抜いた態様にて設けられた上部を第 2 固体電解質層 6 の下面で、下部を第 1 固体電解質層 4 の上面で、側部をスペーサ層 5 の側面で区画された内部空間 (領域) である。

- [0026] 第1拡散律速部11と、第2拡散律速部13と、第3拡散律速部30と、第4拡散律速部60とはいずれも、2本の横長の（図面に垂直な方向に開口が長手方向を有する）スリットとして設けられる。なお、ガス導入口10から第3内部空所61に至る部位をガス流通部とも称する。
- [0027] また、ガス流通部よりも先端側から遠い位置には、第3基板層3の上面と、スペーサ層5の下面との間であって、側部を第1固体電解質層4の側面で区画される位置に基準ガス導入空間43が設けられている。基準ガス導入空間43には、NO_x濃度の測定を行う際の基準ガスとして、例えば大気が入り込まれる。
- [0028] 大気導入層48は、多孔質アルミナからなる層であって、大気導入層48には基準ガス導入空間43を通じて基準ガスが入り込まれるようになっている。また、大気導入層48は、基準電極42を被覆するように形成されている。
- [0029] 基準電極42は、第3基板層3の上面と第1固体電解質層4とに挟まれる態様にて形成される電極であり、上述のように、その周囲には、基準ガス導入空間43につながる大気導入層48が設けられている。また、後述するように、基準電極42を用いて第1内部空所20内や第2内部空所40内の酸素濃度（酸素分圧）を測定することが可能となっている。
- [0030] ガス流通部において、ガス導入口10（第1拡散律速部11）は、外部空間に対して開口してなる部位であり、該ガス導入口10を通じて外部空間からセンサ素子101（101A）内に被測定ガスが入り込まれるようになっている。
- [0031] 第1拡散律速部11は、取り込まれた被測定ガスに対して、所定の拡散抵抗を付与する部位である。
- [0032] 緩衝空間12は、第1拡散律速部11より導入された被測定ガスを第2拡散律速部13へと導くために設けられた空間である。
- [0033] 第2拡散律速部13は、緩衝空間12から第1内部空所20に導入される被測定ガスに対して、所定の拡散抵抗を付与する部位である。

- [0034] 被測定ガスが、センサ素子 101 外部から第 1 内部空所 20 内まで導入されるにあたって、外部空間における被測定ガスの圧力変動（被測定ガスが自動車の排気ガスの場合であれば排気圧の脈動）によってガス導入口 10 からセンサ素子 101 内部に急激に取り込まれた被測定ガスは、直接第 1 内部空所 20 へ導入されるのではなく、第 1 拡散律速部 11、緩衝空間 12、第 2 拡散律速部 13 を通じて被測定ガスの濃度変動が打ち消された後、第 1 内部空所 20 へ導入されるようになっている。これによって、第 1 内部空所 20 へ導入される被測定ガスの濃度変動はほとんど無視できる程度のものとなる。
- [0035] 第 1 内部空所 20 は、第 2 拡散律速部 13 を通じて導入された被測定ガス中の酸素分圧を調整するための空間として設けられている。係る酸素分圧は、主ポンプセル 21 が作動することによって調整される。
- [0036] 主ポンプセル 21 は、第 1 内部空所 20 に面する第 2 固体電解質層 6 の下面のほぼ全面に設けられた天井電極部 22a を有する内側ポンプ（主ポンプ）電極 22 と、第 2 固体電解質層 6 の上面（センサ素子 101 の一方主面）の天井電極部 22a と対応する領域に外部空間に露出する態様にて設けられた外側ポンプ電極 23 と、これらの電極に挟まれた第 2 固体電解質層 6 によって構成されてなる電気化学的ポンプセルである。
- [0037] 内側ポンプ電極 22 は、第 1 内部空所 20 を区画する上下の固体電解質層（第 2 固体電解質層 6 および第 1 固体電解質層 4）に形成されている。具体的には、第 1 内部空所 20 の天井面を与える第 2 固体電解質層 6 の下面には天井電極部 22a が形成され、また、底面を与える第 1 固体電解質層 4 の上面には底部電極部 22b が形成されてなる。これら天井電極部 22a と底部電極部 22b とは、第 1 内部空所 20 の両側壁部を構成するスペーサ層 5 の側壁面（内面）に設けられた導通部にて接続されてなる（図示省略）。
- [0038] 内側ポンプ電極 22 は、貴金属（例えば Pt あるいは Pt と Au などとの合金）と、固体電解質であるジルコニア（ ZrO_2 ）との多孔質サーメット電極であり、好ましくは、被測定ガス中の NO_x 成分に対する還元能力を弱め

た材料を用いて形成される。例えば、5%～40%の気孔率を有し、Auを0.1wt%～1.4wt%程度含むAu-Pt合金とZrO₂とのサーメット電極として、5μm～20μmの厚みに形成される。貴金属と固体電解質との重量比率は、貴金属：固体電解質＝7.0：3.0～5.0：5.0程度であればよい。

[0039] 内側ポンプ電極22の天井電極部22aおよび底部電極部22bは、平面視矩形状に設けられてなる。天井電極部22aと底部電極部22bとをそれぞれ、内側ポンプ電極22の部分電極部とも称することがある。

[0040] ただし、内側ポンプ電極22の少なくとも天井電極部22aは、貴金属と固体電解質とがナノレベルで三次元的に相互にかつランダムに入り込んだ状態にある、ナノレベル混在領域（以下、単に混在領域とも称する）を含んでいる。

[0041] 図2は、内側ポンプ電極22の天井電極部22aにおける混在領域の様子を示す図である。図2(a)が天井電極部22aの一部の領域REについてのSEM（走査電子顕微鏡）像であり、図2(b)は、図2(a)について、混在領域とそれ以外の領域とに二値化した像である。

[0042] 図2(a)に示すSEM像においては、実質的に貴金属のみが存在する貴金属領域（図中では「Pt」と記載）と、実質的に固体電解質のみが存在する固体電解質領域（図中では「ZrO₂」と記載）と、貴金属と固体電解質との混在領域と、気孔（空隙）とが、異なる明度にて視認される。具体的には、最も明度が高い（白色に近い）領域が貴金属領域であり、以下、混在領域、固体電解質領域の順に明度が下がり、最も明度の低い気孔（空隙）は黒色に視認される。

[0043] 混在領域においては通常、上述のように貴金属と固体電解質とが互いにナノレベルで三次元的に入り込んで存在しているが、SEM像のレベルではそのような入り込みの状態までは弁別されず、図2(a)からわかるように、混在領域はSEM像において、貴金属領域とも固体電解質領域とも異なる領域として捉えられ、双方と明確に区別することが可能である。

[0044] また、このことを利用すれば、電極における混在領域の存在比を、求めることが出来る。例えば、図2（a）に示す領域REのSEM像のような混在領域を含む電極のSEM像に対し公知の画像処理（二値化処理）を行えば、図2（b）に示すような、混在領域とそれ以外の領域（貴金属領域、固体電解質領域、気孔）とが区別される二値化画像を得ることができる。図2（b）においては白色部分が混在領域に該当し、黒色部分がそれ以外の領域に該当する。そして、図2（b）に示すような二値化画像を対象とした公知の画像解析により、画像全体の面積に対する白色部分の面積比率（白色部分のピクセル数／画像全体のピクセル数）を算出することで、電極における混在領域の存在比を求めることが出来る。なお、このような手法にて、存在比を求める場合、SEM像の倍率は1000倍～5000倍とし、存在比の算出に支障のない分解能が確保される限りにおいてなるべく大きな範囲（例えば領域REよりも大きな範囲）を撮像するのが好ましい。

[0045] 外側ポンプ電極23は、例えばPtあるいはその合金と ZrO_2 とのサーメット電極として形成される。外側ポンプ電極23も、混在領域を含んで設けられてなる。これは、後述するように、天井電極部22aにおける混在領域の形成は内側ポンプ電極22と外側ポンプ電極23との間の通電によって実現されるものであり、係る通電の際には同時に外側ポンプ電極23にも付随的に混在領域が形成されるからである。

[0046] 外側ポンプ電極23は、主に内側ポンプ電極22の天井電極部22aに所望の存在比にて混在領域を生じさせるのに適した平面形状にて、設けられてなる。センサ素子101Aでは平面視矩形状に設けられるが、その他、菱形、十字形などの形状にて設けられてもよい。

[0047] あるいはさらに、天井電極部22aが矩形以外の平面形状にて設けられ、外側ポンプ電極23が平面視矩形状に設けられる態様であってもよい。

[0048] 主ポンプセル21においては、内側ポンプ電極22と外側ポンプ電極23との間に可変電源24によって所望のポンプ電圧 V_{p0} を印加して、内側ポンプ電極22と外側ポンプ電極23との間に正方向あるいは負方向に主ポン

プ電流 I_{p0} を流すことにより、第1内部空所20内の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは、外部空間の酸素を第1内部空所20に汲み入れることが可能となっている。なお、主ポンプセル21において内側ポンプ電極22と外側ポンプ電極23との間に印加されるポンプ電圧 V_{p0} を、主ポンプ電圧 V_{p0} とも称する。

[0049] また、第1内部空所20における雰囲気中の酸素濃度（酸素分圧）を検出するために、内側ポンプ電極22と、第2固体電解質層6と、スペーサ層5と、第1固体電解質層4と、第3基板層3と、基準電極42によって、電気化学的なセンサセルである主センサセル80が構成されている。

[0050] 主センサセル80における起電力 V_0 を測定することで第1内部空所20内の酸素濃度（酸素分圧）がわかるようになっている。

[0051] さらに、コントローラ110が、起電力 V_0 が一定となるように主ポンプ電圧 V_{p0} をフィードバック制御することで、主ポンプ電流 I_{p0} が制御されている。これにより、第1内部空所20内の酸素濃度は所定の一定値に保たれるようになっている。

[0052] 第3拡散律速部30は、第1内部空所20で主ポンプセル21の動作により酸素濃度（酸素分圧）が制御された被測定ガスに所定の拡散抵抗を付与して、該被測定ガスを第2内部空所40に導く部位である。

[0053] 第2内部空所40は、第3拡散律速部30を通じて導入された被測定ガス中の酸素分圧をさらに調整するための空間として設けられている。係る酸素分圧は、補助ポンプセル50が作動することによって調整される。第2内部空所40においては、被測定ガスの酸素濃度がさらに高精度に調整される。

[0054] 第2内部空所40では、あらかじめ第1内部空所20において酸素濃度（酸素分圧）が調整された後、第3拡散律速部30を通じて導入された被測定ガスに対して、さらに補助ポンプセル50による酸素分圧の調整が行われるようになっている。

[0055] 補助ポンプセル50は、第2内部空所40に面する第2固体電解質層6の下面の略全体に設けられた天井電極部51aを有する酸素濃度調整電極（補

助ポンプ電極) 51 と、外側ポンプ電極 23 と、第 2 固体電解質層 6 とによって構成される、補助的な電気化学的ポンプセルである。

[0056] 酸素濃度調整電極 51 は、先の第 1 内部空所 20 内に設けられた内側ポンプ電極 22 と同様の形態にて、第 2 内部空所 40 内に配設されている。つまり、第 2 内部空所 40 の天井面を与える第 2 固体電解質層 6 に対して天井電極部 51a が形成されてなり、また、第 2 内部空所 40 の底面を与える第 1 固体電解質層 4 には、底部電極部 51b が形成されてなる。これら天井電極部 51a と底部電極部 51b は、平面視矩形状をなしているとともに、第 2 内部空所 40 の両側壁部を構成するスペーサ層 5 の側壁面（内面）に設けられた導通部にて接続されてなる（図示省略）。

[0057] なお、酸素濃度調整電極 51 についても、内側ポンプ電極 22 と同様に、被測定ガス中の NO_x 成分に対する還元能力を弱めた材料を用いて形成される。

[0058] 補助ポンプセル 50 においては、コントローラ 110 による制御のもと、酸素濃度調整電極 51 と外側ポンプ電極 23 との間に所望の電圧（補助ポンプ電圧） V_{p1} を印加することにより、第 2 内部空所 40 内の雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは、外部空間から第 2 内部空所 40 内に汲み入れることが可能となっている。

[0059] 換言すれば、補助ポンプセル 50 は、第 2 内部空所 40 を対象とした酸素濃度調整ポンプセルである。

[0060] また、第 2 内部空所 40 内における雰囲気中の酸素分圧を制御するために、酸素濃度調整電極 51 と、基準電極 42 と、第 2 固体電解質層 6 と、スペーサ層 5 と、第 1 固体電解質層 4 と、第 3 基板層 3 とによって電気化学的なセンサセルである補助センサセル 81 が構成されている。

[0061] この補助センサセル 81 にて検出される、第 2 内部空所 40 内の酸素分圧に応じた起電力 V_1 に基づいて電圧制御される可変電源 52 にて、補助ポンプセル 50 がポンピングを行う。これにより第 2 内部空所 40 内の雰囲気中の酸素分圧は、 NO_x の測定に実質的に影響がない低い分圧にまで制御され

るようになっている。

[0062] また、これとともに、その補助ポンプ電流 I_{p1} が、主センサセル 80 の起電力の制御に用いられるようになっている。具体的には、補助ポンプ電流 I_{p1} は、制御信号として主センサセル 80 に入力され、その起電力 V_0 が制御されることにより、第 3 拡散律速部 30 から第 2 内部空所 40 内に導入される被測定ガス中の酸素分圧の勾配が常に一定となるように制御されている。NO_x センサとして使用する際は、主ポンプセル 21 と補助ポンプセル 50 との働きによって、第 2 内部空所 40 内での酸素濃度は約 0.001 ppm 程度の一定の値に保たれる。

[0063] 第 4 拡散律速部 60 は、第 2 内部空所 40 で補助ポンプセル 50 の動作により酸素濃度（酸素分圧）が制御された被測定ガスに所定の拡散抵抗を付与して、該被測定ガスを第 3 内部空所 61 に導く部位である。

[0064] 第 3 内部空所 61 は、第 4 拡散律速部 60 を通じて導入された被測定ガス中の窒素酸化物（NO_x）濃度の測定に係る処理を行うための空間（測定用内部空所）として設けられている。NO_x 濃度の測定は、第 3 内部空所 61 において、測定ポンプセル 41 が動作することによりなされる。第 3 内部空所 61 には、第 2 内部空所 40 において酸素濃度が高精度に調整された被測定ガスが導入されるため、ガスセンサ 100 においては精度の高い NO_x 濃度測定が可能となる。

[0065] 測定ポンプセル 41 は、第 3 内部空所 61 内において、被測定ガス中の NO_x 濃度の測定を行う。測定ポンプセル 41 は、第 3 内部空所 61 に面する第 1 固体電解質層 4 の上面であって第 3 拡散律速部 30 から離間した位置に設けられた NO_x 検出電極（測定電極）44 と、外側ポンプ電極 23 と、第 2 固体電解質層 6 と、スペーサ層 5 と、第 1 固体電解質層 4 とによって構成された電気化学的ポンプセルである。

[0066] NO_x 検出電極 44 は、貴金属と固体電解質との多孔質サーメット電極である。例えば Pt あるいは Pt と Rh などの他の貴金属との合金と、センサ素子 101（101A）の構成材料たる ZrO₂ とのサーメット電極として形

成される。NO_x検出電極44は、第3内部空所61内の雰囲気中に存在するNO_xを還元するNO_x還元触媒としても機能する。NO_x検出電極44は、平面視矩形状をなしている。

[0067] また、NO_x検出電極44も、天井電極部22aに比べればわずかではあるが、混在領域を含んでいる。係るNO_x検出電極44の混在領域の形成も、天井電極部22aにおける混在領域の形成と同様、NO_x検出電極44と外側ポンプ電極23との間の通電によって実現されてなる。

[0068] 測定ポンプセル41においては、コントローラ110による制御のもと、NO_x検出電極44の周囲の雰囲気中におけるNO_xの分解によって生じた酸素を汲み出して、その発生量をポンプ電流I_{p2}として検出することができる。

[0069] 以降、区別のため、内側ポンプ電極22に形成される混在領域を特に第1の混在領域と称し、NO_x検出電極44に形成される混在領域を特に第2の混在領域と称することがある。

[0070] また、NO_x検出電極44の周囲の酸素分圧を検出するために、第2固体電解質層6と、スペーサ層5と、第1固体電解質層4と、第3基板層3と、NO_x検出電極44と、基準電極42とによって電気化学的なセンサセルである測定センサセル82が構成されている。測定センサセル82にて検出される、NO_x検出電極44の周囲の酸素分圧に応じた起電力V₂に基づいて、可変電源46が制御される。

[0071] 第3内部空所61内に導かれた被測定ガス中のNO_xはNO_x検出電極44により還元され($2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$)、酸素を発生する。そして、この発生した酸素は測定ポンプセル41によってポンピングされることとなるが、その際、測定センサセル82にて検出された起電力V₂が一定となるように可変電源46の電圧(測定ポンプ電圧)V_{p2}が制御される。NO_x検出電極44の周囲において発生する酸素の量は、被測定ガス中のNO_xの濃度に比例するものであるから、測定ポンプセル41におけるポンプ電流I_{p2}を用いて被測定ガス中のNO_x濃度が算出されることとなる。以降、係るポン

プ電流 I_p のことを、 NO_x 電流 I_p とも称する。また、 NO_x 検出電極 44 を NO_x 検出電極 44 とも称する。

[0072] また、 NO_x 検出電極 44 と、第1固体電解質層 4 と、第3基板層 3 と基準電極 42 を組み合わせて、電気化学的センサセルとして酸素分圧検出手段を構成するようにすれば、 NO_x 検出電極 44 の周りの雰囲気中の NO_x 成分の還元によって発生した酸素の量と基準大気に含まれる酸素の量との差に応じた起電力を検出することができ、これによって被測定ガス中の NO_x 成分の濃度を求めることも可能である。

[0073] また、第2固体電解質層 6 と、スペーサ層 5 と、第1固体電解質層 4 と、第3基板層 3 と、外側ポンプ電極 23 と、基準電極 42 とから電気化学的なセンサセル 83 が構成されており、このセンサセル 83 によって得られる起電力 V_{ref} によりセンサ外部の被測定ガス中の酸素分圧を検出可能となっている。

[0074] センサ素子 101 は、さらに、基体部を構成する固体電解質の酸素イオン伝導性を高めるために、センサ素子 101 を加熱して保温する温度調整の役割を担うヒータ部 70 を備えている。

[0075] ヒータ部 70 は、ヒータ電極 71 と、ヒータエレメント 72 と、ヒータリード 72a と、スルーホール 73 と、ヒータ絶縁層 74 と、図1においては図示を省略するヒータ抵抗検出リードとを、主として備えている。また、ヒータ部 70 は、ヒータ電極 71 を除いて、センサ素子 101 の基体部に埋設されてなる。

[0076] ヒータ電極 71 は、第1基板層 1 の下面（センサ素子 101 の他方主面）に接する態様にて形成されてなる電極である。

[0077] ヒータエレメント 72 は、第2基板層 2 と第3基板層 3 との間に設けられた抵抗発熱体である。ヒータエレメント 72 は、図1においては図示を省略する、センサ素子 101 の外部に備わる図示しないヒータ電源から、通電経路であるヒータ電極 71、スルーホール 73、およびヒータリード 72a を通じて給電されることより、発熱する。ヒータエレメント 72 は、Pt にて

、あるいはPtを主成分として、形成されてなる。ヒータエレメント72は、センサ素子101のガス流通部が備わる側の所定範囲に、素子厚み方向においてガス流通部と対向するように埋設されている。ヒータエレメント72は、 $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 程度の厚みを有するように設けられる。

[0078] センサ素子101においては、ヒータ電極71を通じてヒータエレメント72に電流を流すことにより、ヒータエレメント72を発熱させることで、センサ素子101の各部を所定の温度に加熱、保温することができるようになっている。具体的には、センサ素子101は、ガス流通部付近の固体電解質および電極の温度が $700^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 程度になるように加熱される。係る加熱によって、センサ素子101において基体部を構成する固体電解質の酸素イオン伝導性が高められる。なお、ガスセンサ100が使用される際の（センサ素子101が駆動される際の）ヒータエレメント72による加熱温度を、センサ素子駆動温度と称する。

[0079] ヒータエレメント72による発熱の程度（ヒータ温度）は、ヒータエレメント72の抵抗値の大きさ（ヒータ抵抗）によって把握される。

[0080] なお、図1においては図示を省略しているが、センサ素子101の一先端部側（図面視左端側）の所定範囲の外周に、センサ素子101を覆う単層または多層の多孔質層である耐熱衝撃保護層（図5～図10等参照）がさらに備わる態様であってもよい。係る耐熱衝撃保護層は、ガスセンサ100の使用時に被測定ガスに含まれる水分がセンサ素子101に付着して凝縮することに伴い生じる熱衝撃により、センサ素子101にクラックが発生することを防ぐ目的や、被測定ガス中に混在する被毒物質がセンサ素子101の内部に入り込むことを防ぐ目的で、設けられる。なお、センサ素子101と耐熱衝撃保護層との間に層状の空隙（空隙層）が形成される態様であってもよい。

[0081] <素子構成のバリエーション>

上述の説明からわかるように、図1に示すセンサ素子101の一態様としてのセンサ素子101Aは概略、次のような構成上の特徴を有している。

- [0082] (a)第1拡散律速部11がガス導入口10を兼ねている；
- (b)第1内部空所20、第2内部空所40、および第3内部空所61という3つの内部空所を備える三室構造である；
- (c)第1内部空所20に備わる内側ポンプ電極22および第2内部空所40に備わる酸素濃度調整電極51がそれぞれに天井電極部22a、51aと底部電極部22b、51bを備える；
- (d)NO_x検出電極44が第3内部空所61に備わる；
- (e)主ポンプセル21、補助ポンプセル50、および測定ポンプセル41が外側ポンプ電極23を含む；
- (f)内側ポンプ電極22およびNO_x検出電極44に混在領域が設けられ、外側ポンプ電極23にも付随的に混在領域が存在する。
- [0083] ただし、これらの特徴(a)～(f)は必須ではなく、例えば以下のような種々のバリエーションも許容される。
- [0084] (α)ガス導入口10が第1拡散律速部11とは別に、センサ素子101の先端面(図面視左端)においてスペーサ層5をくり抜いた態様にて設けられてなる態様であってもよい。係る場合、第1拡散律速部11がガス導入口10よりも内部に隣接形成されることになる。
- [0085] (β)第3内部空所61のない二室構造であってもよい。係る場合、NO_x検出電極44は第2内部空所40に設けられるが、その際、酸素濃度調整電極51と併存する態様であってもよいし、酸素濃度調整電極51が省略される(つまりは補助ポンプセルが省略される)態様であってもよい。
- [0086] (γ)外側ポンプ電極23に代わり、基準ガスと接触可能に設けられてなる基準電極42が、少なくとも底部電極部22bと対向する位置に配置されることによって内側ポンプ電極22、酸素濃度調整電極51、およびNO_x検出電極44のそれぞれとの間で、主ポンプセル21、補助ポンプセル50、および測定ポンプセル41を構成し、外側ポンプ電極23が省略される態様であってもよい。なお、この点を踏まえ、本実施の形態においては、外側ポンプ電極23および基準電極42が主ポンプセル21、補助ポンプセル50

、および測定ポンプセル 4 1 を構成する場合、それらを空所外ポンプ電極とも称する。

[0087] (δ) 空所外ポンプ電極が、内側ポンプ電極 2 2 と NO_x 検出電極 4 4 とに対応させて 2 つ設けられてもよい。係る場合、それぞれの空所外ポンプ電極が主ポンプセル 2 1 と測定ポンプセル 4 1 とを別個に構成する。

[0088] (ε) 主ポンプセル 2 1、補助ポンプセル 5 0、および測定ポンプセル 4 1 の構成態様に応じて、つまりは、外側ポンプ電極 2 3 と基準電極 4 2 のいずれが空所外ポンプ電極として用いられるのかに応じて、内側ポンプ電極 2 2 および酸素濃度調整電極 5 1 の天井電極部 2 2 a、5 1 a と底部電極部 2 2 b、5 1 b の一方が省略されてもよい。その場合、天井電極部 2 2 a および底部電極部 2 2 b をそれぞれ、単に天井電極 2 2 a、底部電極 2 2 b と称することもある。

[0089] <センサ素子の製造プロセス>

次に、上述のような構成および特徴を有するセンサ素子 1 0 1 を製造するプロセスについて説明する。概略的にいえば、本実施の形態においてはまず、ジルコニアをセラミックス成分として含むグリーンシート（基材テープとも称する）からなる積層体を形成し、該積層体を切断・焼成することで、まず、混在領域のないセンサ素子 1 0 1 を作製する。そして、係るセンサ素子 1 0 1 に対し混在領域の形成処理を施すことで、混在領域を生成させる。

[0090] 以下においては、図 1 に示したような、6 つの層からなるセンサ素子 1 0 1 を作製する場合を例として説明する。係る場合、第 1 基板層 1 と、第 2 基板層 2 と、第 3 基板層 3 と、第 1 固体電解質層 4 と、スペーサ層 5 と、第 2 固体電解質層 6 とに対応する 6 枚のグリーンシートが用意されることになる。図 3 は、センサ素子 1 0 1 を作製する際の処理の流れを示す図である。

[0091] センサ素子 1 0 1 を作製する場合、まず、パターンが形成されていないグリーンシートであるブランクシート（図示省略）を用意する（ステップ S 1）。6 つの層からなるセンサ素子 1 0 1 を作製する場合であれば、各層に対応させて 6 枚のブランクシートが用意される。

- [0092] ブランクシートは、印刷時や積層時の位置決めに用いる複数のシート穴が設けられている。係るシート穴は、パターン形成に先立つブランクシートの段階で、パンチング装置による打ち抜き処理などで、あらかじめ形成されている。なお、対応する層が内部空間を構成するグリーンシートの場合、該内部空間に対応する貫通部も、同様の打ち抜き処理などによってあらかじめ設けられる。また、センサ素子 101 の各層に対応するそれぞれのブランクシートの厚みは、全て同じである必要はない。
- [0093] 各層に対応したブランクシートが用意できると、それぞれのブランクシートに対してパターン印刷・乾燥処理を行う（ステップ S 2）。具体的には、各種電極のパターンや、ヒータエレメント 72 やヒータ絶縁層 74 などのパターンや、図示を省略している内部配線のパターンなどが、形成される。
- [0094] その際、最終的に内側ポンプ電極 22 および NOx 検出電極 44 と空所外ポンプ電極となる電極パターンについては、後段の混在領域形成処理において所望の存在比の混在領域を実現することが可能な形状、配置、サイズとなるように、形成される。
- [0095] また、係るパターン印刷のタイミングで、第 1 拡散律速部 11、第 2 拡散律速部 13、および第 3 拡散律速部 30 を形成するための昇華性材料の塗布あるいは配置も併せてなされる。
- [0096] 各々のパターンの印刷は、それぞれの形成対象に要求される特性に応じて用意したパターン形成用ペーストを、公知のスクリーン印刷技術を利用してブランクシートに塗布することにより行う。印刷後の乾燥処理についても、公知の乾燥手段を利用可能である。
- [0097] 各ブランクシートに対するパターン印刷が終わると、各層に対応するグリーンシート同士を積層・接着するための接着用ペーストの印刷・乾燥処理を行う（ステップ S 3）。接着用ペーストの印刷には、公知のスクリーン印刷技術を利用可能であり、印刷後の乾燥処理についても、公知の乾燥手段を利用可能である。
- [0098] 続いて、接着剤が塗布されたグリーンシートを所定の順序に積み重ねて、

所定の温度・圧力条件を与えることで圧着させ、一の積層体とする圧着処理を行う（ステップS4）。具体的には、図示しない所定の積層治具に積層対象となるグリーンシートをシート穴により位置決めしつつ積み重ねて保持し、公知の油圧プレス機などの積層機によって積層治具ごと加熱・加圧することによって行う。加熱・加圧を行う圧力・温度・時間については、用いる積層機にも依存するものであるが、良好な積層が実現できるよう、適宜の条件が定められればよい。

[0099] 上述のようにして積層体が得られると、続いて、係る積層体の複数個所を切断してセンサ素子101個々の単位（素子体と称する）に切り出す（ステップS5）。

[0100] そして、切り出された素子体を焼成する（ステップS6）。これにより、センサ素子101が作製される。すなわち、センサ素子101は、固体電解質層と電極との一体焼成によって生成されるものである。その際の焼成温度は、1200℃以上1500℃以下（例えば1400℃）が好適である。なお、係る態様にて一体焼成がなされることで、センサ素子101においては、各電極が十分な密着強度を有するものとなっている。

[0101] このようにして得られたセンサ素子101は、後述する混在領域の形成処理（ステップS7）が施された後、所定のハウジングに収容され、ガスセンサ100の本体（図示せず）に組み込まれる。

[0102] <混在領域の詳細>

次に、センサ素子101の内側ポンプ電極22およびNOx検出電極44に設けられてなる混在領域について、詳細に説明する。

[0103] 内側ポンプ電極22およびNOx検出電極44に対する混在領域の形成は、概略、上述のプロセスにて製造された混在領域の存在しないセンサ素子101の内側ポンプ電極22と空所外ポンプ電極との間、および、NOx検出電極44と空所外ポンプ電極との間に、所定の条件にて通電を行うことによって実現される。

[0104] 通電状態の内側ポンプ電極22およびNOx検出電極44と空所外ポンプ

電極においては、貴金属が固体電解質の内部へ移動（拡散）する。これにより貴金属と固体電解質とが互いに三次元的に入り込み、両者がまだらに分布する混在領域が形成される。その際、両電極間の距離が近い箇所ほど貴金属の移動が顕著に生じるので、混在領域の存在比が高まる。なお、係る貴金属の移動に伴い、貴金属が移動前に存在した箇所には空隙が形成される。

[0105] 内側ポンプ電極 2 2 に混在領域（第 1 の混在領域）を形成するための通電に際しては、主に、互いに対向し、固体電解質からなる基体部の一部を挟む平行平板を構成してなる、内側ポンプ電極 2 2 の一方の部分電極部と空所外ポンプ電極の間に電流が流れる。以下においては、係る平行平板を構成してなる部分電極部を、平行電極とも称する。内側ポンプ電極 2 2 が天井電極部 2 2 a と底部電極部 2 2 b の双方を有する場合、混在領域は平行電極となっている一方の部分電極部に優先的に形成される。平行電極ではない部分電極部は、平行電極である部分電極部よりも空所外ポンプ電極と離隔しているために、通常は、平行電極である部分電極部に比して混在領域が形成されにくい。

[0106] 図 1 に示すセンサ素子 1 0 1 A のように外側ポンプ電極 2 3 が空所外ポンプ電極である場合には、天井電極部 2 2 a が平行電極に該当する。これに代わり、基準電極 4 2 が空所外ポンプ電極である場合には、底部電極部 2 2 b が平行電極に該当する。

[0107] 内側ポンプ電極 2 2 に混在領域を設けた場合、混在領域が存在しない場合に比して貴金属と固体電解質と被測定ガスとの三相界面の量が増大するので、電極活性が高められ、主ポンプセル 2 1 における主ポンプ電圧 V_{p0} の上昇を抑制することができるとともに、被測定ガスをより早期に検出できるという効果が得られる。しかしながら、その存在比によっては、内側ポンプ電極 2 2 における NO_x の分解に起因した測定精度の劣化などが生じ得る。本実施の形態においては、内側ポンプ電極 2 2 と空所外ポンプ電極との間に通電する際の通電条件を調整することによって、少なくとも平行電極における混在領域の存在比（第 1 の存在比）が 40% 以上 60% 以下となるようにす

ることで、内側ポンプ電極 22 につき、主ポンプ電圧 V_{p0} の上昇の抑制と、 NO_x の分解の抑制とが図られている。

[0108] 具体的には、センサ素子 101 を $800^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度雰囲気下に配置した状態で、内側ポンプ電極 22 と空所外ポンプ電極との間に $1.5\text{V} \sim 2.5\text{V}$ の電圧を所定時間 t_1 印加することにより両電極間に通電を行うのが、好適な一例である。時間 t_1 は例えば 5 秒 $\sim$ 300 秒である。

[0109] なお、内側ポンプ電極 22 に平行電極ではない部分電極部が存在する場合の係る部分電極部における混在領域の存在比は、平行電極における混在領域の存在比に比して、小さくともよい。

[0110] なお、内側ポンプ電極 22 においては、平行電極の全体としての混在領域の存在比が 40% 以上 60% 以下である限り、該平行電極における混在比は均一でなくてもよい。

[0111] 例えば、平行電極の素子長手方向の中央部における混在領域の存在比が、ガス導入口 10 に近い先端部およびその反対側の後端部における混在領域の存在比より大きくなっていてもよい。例えば、図 1 に示すセンサ素子 101 A の場合であれば、平行電極である天井電極部 22 a の図面視左右方向の長さを天井電極部 22 a の全長 L とし、先端を起点とする全長 L の 25% $\sim$ 40% の長さ L_1 の範囲を先端部とし、後端を起点とする全長 L の 15% $\sim$ 30% である長さ L_3 の範囲を後端部とし、全長 L から長さ L_1 と長さ L_3 を差し引いた長さ L_2 の範囲を中央部とした場合、天井電極部 22 a の混在領域の存在比が以下の要件 (i)、(ii) をともにみたす態様であってもよい。

[0112] (i) 中央部における混在領域の存在比が 50% $\sim$ 90% の範囲内にある
;

(ii) 先端部および後端部における混在領域の存在比が中央部における混在領域の存在比よりも 3% 以上小さい。

[0113] このような存在比の分布は例えば、空所外ポンプ電極を後述するような菱形形状や十字形状に設けることにより、実現することが可能である (図 4 参照)。

[0114] 一方、NO_x検出電極44に混在領域（第2の混在領域）を設けることは、NO_x検出電極44における電極活性を高める効果がある。ただし、NO_x検出電極44における混在領域の存在比が大きいと、容量成分が大きくなってガスセンサ100におけるNO_x検出の応答性が低下する。そのため、平行電極における混在領域の存在比である第1の存在比に対する、NO_x検出電極44における混在領域の存在比である第2の存在比の割合（混在領域の割合比）は、0.01以上0.3以下（1%以上30%以下）であるのが好ましい。係る場合、ガスセンサ100においては、NO_x検出の応答性を維持しつつ、主ポンプ電圧V_{p0}の上昇の抑制と、NO_xの分解の抑制とが図られる。

[0115] 係る要件をみたす混在領域をNO_x検出電極44に形成するための通電は、センサ素子101を800℃～900℃の温度雰囲気下に配置した状態で、両電極間に1.5V～2.5Vの電圧をt₁より短い所定時間t₂印加することにより行うのが好適な一例である。時間t₂は例えば3秒～100秒である。なお、係る通電条件での通電にて上述の比率をみたす存在比の混在領域をNO_x検出電極44に好適に形成するという観点からは、NO_x検出電極44と空所外ポンプ電極との距離が、0.3mm～1.0mmであることが好ましい。当該距離が0.3mm未満である場合、通電時の電界強度が大きくなるため、混在領域が過剰に形成されやすくなるため好ましくない。一方、当該距離が1.0mmを超えると、NO_x検出電極44に混在領域が形成されにくくなるため好ましくない。

[0116] 内側ポンプ電極22に混在領域を形成するための通電と、NO_x検出電極44に混在領域を形成するための通電とは、同時並行的に、あるいは、連続して、行われる態様であってもよい。

[0117] なお、上述したバリエーション(δ)のように、空所外ポンプ電極が、内側ポンプ電極22とNO_x検出電極44とに対応させて2つ設けられる場合、内側ポンプ電極22に対する混在領域の形成と、NO_x検出電極44に対する混在領域の形成には、それぞれの空所外ポンプ電極が用いられる。

[0118] 上述のように、混在領域を形成するための通電時の雰囲気温度を 800°C ～ 900°C とし、印加電圧を 1.5V ～ 2.5V とするのは、センサ素子101の基体部におけるブラックニング（固体電解質からの酸素の脱離）を抑制しつつ、比較的短時間で混在領域を形成するためである。通電時の雰囲気温度が 900°C 超である場合、または印加電圧が 2.5V 超である場合、ブラックニングが促進され、基体部が劣化するおそれがある。一方、通電時の雰囲気温度が 800°C 未満である場合、または印加電圧が 1.5V 未満である場合、通電時間を長くすることで混在領域が所望の存在比にて形成出来る場合もあるが、条件によっては、所望する存在比にて混在領域が形成されない場合もある。

[0119] <電極の形状および配置の例>

上述のような条件での通電にて形成される混在領域の存在比については、平行平板の関係にある部分電極部と空所外ポンプ電極の形状および平面視での重なり方とも相関がある。一方で、センサ素子101においては、例えば上述のようなバリエーション(α)～(ε)も採用され得る。それゆえ、センサ素子101の作製に際してはあらかじめ、平行電極および NO_x 検出電極44における混在領域の存在比を所望の範囲内の値とすることが可能となるように、内側ポンプ電極22、 NO_x 検出電極44、および空所外ポンプ電極の形状および配置位置と、内側ポンプ電極22および NO_x 検出電極44と空所外ポンプ電極との平面視での重なり方が定められてなる。

[0120] 具体的には、内側ポンプ電極22の平行電極および NO_x 検出電極44は、平面視において空所外ポンプ電極と重ならない領域を有するように設けられてなる。かつ、平行電極のうち空所外ポンプ電極と重ならない領域の面積は、50%以下とされてなり、 NO_x 検出電極44のうち空所外ポンプ電極と重ならない領域の面積は、50%以上とされてなる。

[0121] 図4は、センサ素子101が図1に示すセンサ素子101Aとは異なる素子構造を有する場合における、内側ポンプ電極22、酸素濃度調整電極51、 NO_x 検出電極44、および空所外ポンプ電極25の平面視での配置位置

のバリエーション（形態（１）～形態（８））を模式的に示す図である。

[0122] 図４においては、図面視上方がガス導入口１０の存在するセンサ素子１０１の一先端部側である。形態（１）および形態（２）は、図１に示すセンサ素子１０１Ａと同様の三室構造の例であり、形態（３）～形態（８）は、二室構造の例である。

[0123] 形態（１）～形態（８）のいずれにおいても、空所外ポンプ電極２５とは、第２固体電解質層６の上面に備わる外側ポンプ電極２３と、基準ガスと接触可能に設けられた基準電極４２との、いずれか一方である。また、図４に示す内側ポンプ電極２２の形状および配置については、少なくとも平行電極となる部分電極部について充足されればよい。さらには、図４に示された電極のサイズはおおよそのものであり、多少の大小については許容されてよい。

[0124] ただし、より詳細には、空所外ポンプ電極２５が外側ポンプ電極２３である場合には、図１と同様に、第２固体電解質層６の上面に外側ポンプ電極２３がそれぞれの形態にて備わるほか、空所外ポンプ電極２５としては機能しない基準電極４２が別途備わっている。一方、空所外ポンプ電極２５が基準電極４２である場合には、外側ポンプ電極２３は省略されている。

[0125] 形態（１）では、内側ポンプ電極２２、酸素濃度調整電極５１、およびＮＯ_x検出電極４４の平面配置は、図１に示すセンサ素子１０１Ａと同様である一方、内側ポンプ電極２２よりもやや幅細である矩形状の空所外ポンプ電極２５が、内側ポンプ電極２２の一先端部側の端部から酸素濃度調整電極５１の全体を覆う範囲に亘って、延在している。内側ポンプ電極２２は、空所外ポンプ電極２５と重ならない２つの側部を有しており、それらの面積は内側ポンプ電極２２全体の５０％以下である。また、ＮＯ_x検出電極４４は、空所外ポンプ電極２５と全く重なってはいない。

[0126] 形態（２）では、菱形状の空所外ポンプ電極２５が設けられてなる。その他は形態（１）と共通している。空所外ポンプ電極２５の素子長手方向における形成範囲（対角線長さ）は形態（１）の空所外ポンプ電極２５と同じであり、素子幅方向（平面視において素子長手方向に直交する方向）における形成範

囲（対角線長さ）は内側ポンプ電極 2 2 と同じである。内側ポンプ電極 2 2 は、空所外ポンプ電極 2 5 と重ならない 4 つの三角形の領域を有している。また、NO_x 検出電極 4 4 は、空所外ポンプ電極 2 5 と全く重なっていない。

[0127] 形態(3)では、酸素濃度調整電極 5 1 は設けられず、代わって、NO_x 検出電極 4 4 が第 2 内部空所 4 0 に設けられてなるとともに、形態(2)と同じ菱形状の空所外ポンプ電極 2 5 が設けられてなる。なお、図 4 においては形態(1)および形態(2)の NO_x 検出電極 4 4 よりも大きな、内側ポンプ電極 2 2 の半分程度の大きさの NO_x 検出電極 4 4 が設けられてなり、それゆえに NO_x 検出電極 4 4 は 5 0 % 以上の領域において空所外ポンプ電極 2 5 と重なっていないが、形態(3)における第 2 内部空所 4 0 および NO_x 検出電極 4 4 のサイズは形態(1)あるいは形態(2)の第 3 内部空所 6 1 および NO_x 検出電極 4 4 のサイズと同程度であってもよい。

[0128] 形態(4)では、平面サイズが同じ酸素濃度調整電極 5 1 と NO_x 検出電極 4 4 とが素子長手方向に沿って第 2 内部空所 4 0 に並列配置されてなるとともに、形態(2)と同じ菱形状の空所外ポンプ電極 2 5 が設けられてなる。形態(4)においては、NO_x 検出電極 4 4 は一部領域において空所外ポンプ電極と重なっているが、重ならない領域の面積は 5 0 % 以上である。

[0129] 形態(5)は、酸素濃度調整電極 5 1 が設けられない点、および、NO_x 検出電極 4 4 が第 2 内部空所 4 0 に設けられる点において、形態(3)と共通するが、2 つの矩形状の空所外ポンプ電極 2 5 a、2 5 b が設けられてなる点と、NO_x 検出電極 4 4 のサイズの点で、形態(3)とは相違する。空所外ポンプ電極 2 5 a は、形態(1)の空所外ポンプ電極 2 5 と同様に、内側ポンプ電極 2 2 よりもやや幅細であるが、素子長手方向における長さは形態(1)の空所外ポンプ電極 2 5 よりも短く、内側ポンプ電極 2 2 と同じとなっている。それゆえ内側ポンプ電極 2 2 は、空所外ポンプ電極 2 5 a と重ならない 2 つの側部を有しており、それらの面積は内側ポンプ電極 2 2 全体の 5 0 % 以下である。また、NO_x 検出電極 4 4 は空所外ポンプ電極 2 5 a と同じ幅を

有する一方で、素子長手方向におけるサイズは形態(3)のNOx検出電極44の半分程度となっている。そして、もう一つの空所外ポンプ電極25bは、空所外ポンプ電極25aの1/3程度の幅を有してなり、空所外ポンプ電極25aからわずかに離隔した位置に、NOx検出電極44と直交する態様にて、設けられてなる。これにより、NOx検出電極44は50%以上の領域において空所外ポンプ電極25bと重なっていない。

[0130] 形態(6)では、内側ポンプ電極22、酸素濃度調整電極51、およびNOx検出電極44の配置が形態(4)と同じであり、空所外ポンプ電極25a、25bの配置が形態(5)と同じである。それゆえ内側ポンプ電極22は、空所外ポンプ電極25aと重ならない2つの側部を有しており、それらの面積は内側ポンプ電極22全体の50%以下である。また、NOx検出電極44は50%以上の領域において空所外ポンプ電極25bと重なっていない。

[0131] 形態(7)では、酸素濃度調整電極51は設けられず、形態(5)のNOx検出電極44を素子長手方向において2倍に広げた形状のNOx検出電極44が第2内部空所40に面して設けられてなるとともに、2つの空所外ポンプ電極25a、25bが十字形に設けられてなる。空所外ポンプ電極25aは内側ポンプ電極22と同軸に設けられてなり、空所外ポンプ電極25bはNOx検出電極44と同軸に設けられてなる。内側ポンプ電極22において空所外ポンプ電極25aと重ならない領域の面積は50%以下であり、NOx検出電極44は50%以上の領域において空所外ポンプ電極25bと重なっていない。

[0132] 形態(8)では、酸素濃度調整電極51が設けられない点と、内側ポンプ電極22およびNOx検出電極44の配置態様については形態(7)と同じであるが、2つのメッシュ状の空所外ポンプ電極25a、25bが矩形状に設けられてなる。空所外ポンプ電極25aは内側ポンプ電極22と同軸に、かつ、内側ポンプ電極22よりも一回り小さいサイズにて設けられてなり、空所外ポンプ電極25bはNOx検出電極44と同軸に、かつ、NOx検出電極44よりも一回り小さいサイズにて設けられてなる。メッシュ部分も含め、

内側ポンプ電極 22 において空所外ポンプ電極 25a と重ならない領域の面積は 50% 以下であり、NO_x 検出電極 44 は 50% 以上の領域において空所外ポンプ電極 25b と重なっていない。

[0133] 図5ないし図10は、以上の形態(1)～形態(8)のいずれかが実現されてなるセンサ素子 101 (101B～101G) を例示する、長手方向に沿った概略的な垂直断面図である。

[0134] センサ素子 101B～101G のいずれにおいても、ガス導入口 10 が第 1 拡散律速部 11 とは別に、センサ素子 101 の先端面（図面視左端）においてスペーサ層 5 をくり抜いた態様にて設けられてなり、第 1 拡散律速部 11 がガス導入口 10 よりも内部に隣接形成されてなる点でセンサ素子 101A とは相違する。また、大気導入層 48 は省略され、基準電極 42 は基準ガス導入空間 43 に面するように配置されている。さらに、図5ないし図10においては、例えば多孔質のアルミナからなり、それぞれのセンサ素子 101B～101G の一先端部側の外周表面を覆う耐熱衝撃保護層 7 についても、併せて示している。ただし、先端面（図面視左端面）を覆う耐熱衝撃保護層 7 については省略している。

[0135] 図5は、形態(1)が実現されてなる、センサ素子 101 の一態様であるセンサ素子 101B を示す図である。具体的には、センサ素子 101A と同様に三室構造を有してなり、第 1 内部空所 20 に備わる内側ポンプ電極 22 が天井電極部 22a および底部電極部 22b を有しており、第 2 内部空所 40 に備わる酸素濃度調整電極 51 も天井電極部 51a および底部電極部 51b を有しており、NO_x 検出電極 44 は第 3 内部空所 61 の底面に設けられてなる。また、空所外ポンプ電極 25 としての矩形状の外側ポンプ電極 23 が、内側ポンプ電極 22 の天井電極部 22a と酸素濃度調整電極 51 の天井電極部 51a の双方と対向するように延在してなり、天井電極部 22a が平行電極となっている。

[0136] なお、センサ素子 101B に備わる矩形状の外側ポンプ電極 23 に代えて菱形状の外側ポンプ電極 23 を設けた場合、形態(2)が実現される。

[0137] 図6は、形態(3)が実現されてなる、センサ素子101の一態様であるセンサ素子101Cを示す図である。具体的には、第3内部空所61のない二室構造を有するとともに、酸素濃度調整電極51が（それゆえ補助ポンプセル50が）省略されてなる。また、菱形状の外側ポンプ電極23が空所外ポンプ電極25として設けられてなる一方、第1内部空所20には平行電極としての天井電極22aが設けられてなる。さらに、第2内部空所40においては、NO_x検出電極44が上面（天井電極22aの形成面と同じ側の面）に設けられてなる。

[0138] 図7は、形態(4)が実現されてなる、センサ素子101の一態様であるセンサ素子101Dを示す図である。具体的には、第3内部空所61のない二室構造を有するとともに、第2内部空所40においてNO_x検出電極44と酸素濃度調整電極51とが並列配置されてなる。また、外側ポンプ電極23は設けられておらず、代わって、基準ガス導入空間43が第1内部空所20の下方にまで延在し、空所外ポンプ電極としての菱形状の基準電極42が、第1内部空所20から第2内部空所40にわたる範囲に設けられてなる。また、第1内部空所20には平行電極としての底部電極22bが設けられてなる。

[0139] 図8は、形態(5)が実現されてなる、センサ素子101の一態様であるセンサ素子101Eを示す図である。具体的には、第3内部空所61のない二室構造を有するとともに、酸素濃度調整電極51が（それゆえ補助ポンプセル50が）省略されてなる。それぞれが矩形状をなす外側ポンプ電極23a、23bが、空所外ポンプ電極25a、25bとして設けられてなる。第1内部空所20には平行電極としての天井電極22aが設けられてなり、外側ポンプ電極23aと対向している。さらに、第2内部空所40においては、NO_x検出電極44が上面（天井電極22aの形成面と同じ側の面）に設けられてなり、外側ポンプ電極23bと対向している。

[0140] 図9は、形態(6)が実現されてなる、センサ素子101の一態様であるセンサ素子101Fを示す図である。具体的には、第3内部空所61のない二

室構造を有するとともに、酸素濃度調整電極 5 1 が（それゆえ補助ポンプセル 5 0 が）省略されてなる。また、外側ポンプ電極 2 3 は設けられておらず、代わって、それぞれが矩形状をなす基準電極 4 2 a、4 2 b が、空所外ポンプ電極 2 5 a、2 5 b として設けられてなる。第 1 内部空所 2 0 には平行電極としての底部電極 2 2 b が設けられてなり、基準電極 4 2 a と対向している。なお、基準電極 4 2 a、4 2 b は等電位に設けられてなる。

[0141] 図 1 0 は、形態(8)が実現されてなる、センサ素子 1 0 1 の一態様であるセンサ素子 1 0 1 G を示す図である。具体的には、図 8 に示すセンサ素子 1 0 1 E と概ね同等の構成を有するが、空所外ポンプ電極 2 5 a、2 5 b としての外側ポンプ電極 2 3 a、2 3 b がメッシュ状に設けられてなる。

[0142] 以上、説明したように、本実施の形態によれば、限界電流型のガスセンサのセンサ素子において、被測定ガスが導入される内部空所の酸素濃度を調整するための主ポンプセルの構成要素であって、内部空所に面するように設けられてなる、貴金属と固体電解質との多孔質サーメット電極である内側ポンプ電極のうち、少なくとも、同じく主ポンプセルの構成要素である空所外ポンプセルとの間で基体部の一部を挟む平行平板を構成する部分電極部（平行電極）が、貴金属と固体電解質とがナノレベルで三次元的に相互に入り込んだ状態にある、ナノレベル混在領域を有するようにする。さらには、被測定ガス中の NO_x を分解するとともに、係る分解により生じた酸素を汲み出す酸素ポンプセルを空所外ポンプ電極とともに構成する NO_x 検出電極についても、ナノレベル混在領域を有するようにする。好ましくは、 NO_x 検出電極における混在領域の存在比が、平行電極における混在領域の存在比は 0.01 倍以上 0.3 倍以下（1%以上 30%以下）とされる。

[0143] これにより、 NO_x 検出の応答性を維持しつつ、電極活性が高められ、被測定ガスをより早期に検出できるという、ナノレベル混在領域を具備することの効果を楽しむことができ、さらには、主ポンプセルにおける主ポンプ電圧の上昇の抑制と、 NO_x の分解の抑制とが実現される。

実施例

[0144] (混在領域を有するセンサ素子の作製)

素子構造と内側ポンプ電極 2 2 および NO_x 検出電極 4 4 における混在領域の存在比の組み合わせとが相異なる 5 通りのセンサ素子 1 0 1 (実施例 1 ~ 実施例 5) を作製した。具体的には、形態(1)をみたすセンサ素子 1 0 1 B を作製した。また、実施例 2 としては、形態(5)をみたすセンサ素子 1 0 1 F を作製した。実施例 3 としては、形態(3)をみたすセンサ素子 1 0 1 D を作製した。実施例 4 としては、形態(4)をみたすセンサ素子 1 0 1 E を作製した。実施例 5 としては、形態(2)をみたすセンサ素子 1 0 1 B を作製した。

[0145] それぞれのセンサ素子 1 0 1 の内側ポンプ電極 2 2 および NO_x 検出電極 4 4 における混在領域形成のための通電は、該センサ素子 1 0 1 を 85°C の温度雰囲気下に配置した状態で、内側ポンプ電極 2 2 と空所外ポンプ電極 2 5 として機能する外側ポンプ電極 2 3 または基準電極 4 2 との間、および、 NO_x 検出電極 4 4 と空所外ポンプ電極 2 5 として機能する外側ポンプ電極 2 3 または基準電極 4 2 との間にそれぞれ、2.0 V の電圧を 150 秒間印加することにより行った。なお、その際には、内側ポンプ電極 2 2 および NO_x 検出電極 4 4 のみならず、空所外ポンプ電極 2 5 として機能する外側ポンプ電極 2 3 または基準電極 4 2 にも、混在領域が形成された。

[0146] また、比較例 1 および比較例 2 として素子構造と内側ポンプ電極 2 2 および NO_x 検出電極 4 4 における混在領域の存在比の組み合わせとがさらに異なるセンサ素子 1 0 1 を作製した。図 1 1 は、比較例 1 および比較例 2 に係るセンサ素子 1 0 1 における内側ポンプ電極 2 2、酸素濃度調整電極 5 1、 NO_x 検出電極 4 4、および空所外ポンプ電極 2 5 の平面視での配置位置を模式的に示す図である。形態(9)が比較例 1 における平面配置に該当し、形態(10)が比較例 2 における平面配置に該当する。また、図 1 2 は、比較例 1 に係るセンサ素子 1 0 1 H の長手方向に沿った概略的な垂直断面図である。また、図 1 3 は、比較例 2 に係るセンサ素子 1 0 1 I の長手方向に沿った概略的な垂直断面図である。ただし、センサ素子 1 0 1 H および 1 0 1 I に

対する混在領域形成のための通電条件は、実施例 1～実施例 5 と同じとした。

[0147] 比較例 1 に係るセンサ素子 101H は、センサ素子 101B と同様の構成を有するが、空所外ポンプ電極 25 たる外側ポンプ電極 23 が第 3 内部空所 61 の上方にまで延在し、NOx 検出電極 44 が全体として外側ポンプ電極 23 と重なっている点において、センサ素子 101B と相違する。係るセンサ素子 101H は、NOx 検出電極 44 における混在領域の存在比が、実施例のセンサ素子 101 に比して大きくなることを意図して、作製したものである。

[0148] 比較例 2 に係るセンサ素子 101I も、センサ素子 101B と同様の構成を有するが、内側ポンプ電極 22 のうち平面視において空所外ポンプ電極 25 たる外側ポンプ電極 23 と重ならない範囲の面積が 50% 以上となり、NOx 検出電極 44 のうち外側ポンプ電極 23 と重ならない範囲の面積が 50% とした点において、センサ素子 101B と相違する。係るセンサ素子 101I は、NOx 検出電極 44 における混在領域の存在比が、実施例のセンサ素子 101 に比して大きくなる一方で、内側ポンプ電極 22 における混在領域の存在比が、実施例のセンサ素子 101 に比して大きくなることを意図して、作製したものである。

[0149] それぞれのセンサ素子の内側ポンプ電極 22（より詳細には、平行電極となっている部分電極部）および NOx 検出電極 44 につき、断面 SEM 像を撮像し、得られた SEM 像に基づいて、当該平行電極についての混在領域の存在比を算出した。さらには、内側ポンプ電極 22 における混合領域の存在比に対する、NOx 検出電極 44 における混合領域の存在比の比（混合領域の割合比）を求めた。また、空所外ポンプ電極と NOx 検出電極 44 とがともに画角内に入る断面 SEM 像も撮像し、得られた撮像画像から、空所外ポンプ電極と NOx 検出電極 44 との距離を求めた。

[0150] 表 1 に、実施例～実施例 5 および比較例 1～比較例 2 のそれぞれについて、内側ポンプ電極 22（表 1 においては内側電極）および NOx 検出電極 4

4 における混在領域の存在比と、それらの値より求まる両電極についての混合領域の割合比と、空所外ポンプ電極とNOx検出電極44との距離とを一覧にして示す。

[0151] [表1]

水準	混在領域の割合		内側電極とNOx検出電極の混在領域の割合比	空所外ポンプ電極とNOx検出電極との距離[mm]	形態	判定(1)	判定(2)
	内側電極	NOx検出電極					
実施例1	56	5	0.09	0.60	(1)	A	A
実施例2	60	18	0.30	0.30	(5)	A	B
実施例3	40	10	0.25	0.45	(3)	A	B
実施例4	50	10	0.2	0.4	(4)	A	A
実施例5	60	3	0.05	1.00	(2)	A	A
比較例1	60	23	0.38	0.35	(9)	A	F
比較例2	10	50	5	0.2	(10)	F	F

[0152] 表 1 からわかるように、実施例 1～実施例 5 および比較例 1 では、内側ポンプ電極 2 2（平行電極）における混在領域の存在比が 4 0 %以上 6 0 %以下の範囲内の値となった。一方、比較例 2 では 1 0 %に留まった。

[0153] また、混合領域の割合比についてみれば、実施例～実施例 5 では 0. 0 1 以上 0. 3 以下なる範囲内の値となった。一方、比較例 1 では 0. 3 8 となり、比較例 2 では 5 となった。

[0154] 空所外ポンプ電極と NO_x 検出電極 4 4 との距離は、いずれのセンサ素子においても 1. 0 0 mm 以下であった。

[0155] （主ポンプセルでの NO_x 分解評価）

実施例 1～実施例 5 および比較例 1～比較例 2 としたセンサ素子 1 0 1 と同じ条件で作製した 7 通りのセンサ素子 1 0 1 をそれぞれに用いて 7 通りのガスセンサ 1 0 0 を作製した。以降においては、便宜上、それらのガスセンサ 1 0 0 についても、対応するセンサ素子 1 0 1 に準じて実施例 1～実施例 5 および比較例 1～比較例 2 のガスセンサ 1 0 0 と称する。

[0156] 得られたそれぞれのガスセンサ 1 0 0 につき、主ポンプセル 2 1 のポンピング動作に伴う第 1 内部空所 2 0 での NO_x 分解の発生有無を評価した。第 1 内部空所 2 0 での NO_x 分解の発生有無は、それぞれのガスセンサ 1 0 0 を用いて、 NO 濃度が 5 0 0 p p m で一定である一方で酸素濃度が 0 %、5 %、1 0 %、1 8 %の 4 水準に違えられた 4 つのモデルガス（いずれも残余は N_2 ）を対象とする測定を行い、その際の NO_x 電流 I_p 2 をモデルガスの酸素濃度に対してプロットしたときの、グラフの直線性に基いて判定した。図 1 4 は、係るグラフを例示する図である。なお、モデルガス測定時のセンサ素子駆動温度は 8 3 0 °C とした。

[0157] ガスセンサ 1 0 0 においては、その測定原理上、第 1 内部空所 2 0 に導入された被測定ガスの酸素濃度が大きいほど、多くの酸素を汲み出さねばならないために主ポンプセル 2 1 に印加される主ポンプ電圧 V_p 0 の値は大きくなる。

[0158] 一方で、主ポンプ電圧 V_p 0 は内側ポンプ電極 2 2 の全体に均一に印加さ

れるのに対し、酸素のポンピングは第1内部空所20に導入された被測定ガスが先に到達する内側ポンプ電極22の先端側において優先的に起こる。そのため、上述の理由により増大した主ポンプ電圧 V_{p0} の印加は、先端側における酸素ポンピングにとっては適正であったとしても、後端側における酸素ポンピングにとっては過剰となっていることがある。係る場合、内側ポンプ電極22の後端側では、本来は分解されるべきではない被測定ガス中の NO_x が分解されてしまうことになる。このように被測定ガス中の NO_x が測定ポンプセル41を構成する NO_x 検出電極44に到達する前に分解されてしまうことは、 NO_x 電流 I_{p2} の値が NO_x 濃度に応じた本来の値よりも小さくなる要因となる。

[0159] そして、このような第1内部空所20における NO_x の分解の発生有無は、図14に示したような、モデルガスにおける酸素濃度に対し NO_x 電流 I_{p2} をプロットしたグラフの直線性の良し悪しに反映される。なお、直線性は、相関係数 R の2乗である決定係数 R^2 の大きさにて評価するものとする。

[0160] 概略的にいえば、主ポンプセル21において NO_x の分解が生じないガスセンサ100の場合、モデルガスにおける酸素濃度と NO_x 電流 I_{p2} との間に線型関係が成立し、直線性の高いプロット結果が得られるのに対し、主ポンプセル21において NO_x の分解が生じるガスセンサ100ほど、主ポンプ電圧 V_{p0} の値が過大となって酸素濃度が高い範囲における NO_x 電流 I_{p2} の値が減少する傾向が生じる。

[0161] 具体的には、図14において丸印または三角印にて示すプロット結果のような、決定係数 R^2 の値が0.95超であると判定されるガスセンサ100については、被測定ガスにおける酸素濃度が高い場合であっても、主ポンプ電圧 V_{p0} の値が過度に上昇することなく、 NO_x の分解は好適に抑制されているものと評価することができる。表1の「判定(1)」欄においては、該当するガスセンサ100について「A」と記している。

[0162] 一方、図14においてアスタリスク印にて示すプロット結果のような、決定係数 R^2 の値が0.95以下であると判定されるガスセンサ100について

は、被測定ガスにおける酸素濃度が高く主ポンプ電圧 V_{p0} の値が過大となった場合に、 NO_x が分解されてしまうと評価される。表 1 の「判定(1)」欄においては、該当するガスセンサ 100 について「F」と記している。

[0163] 表 1 の「判定(1)」欄からわかるように、内側ポンプ電極 22 (平行電極) における混在領域の存在比が 40%以上60%以下であるセンサ素子 101 を用いた、実施例 1 ないし実施例 5 および比較例 1 のガスセンサ 100 については、被測定ガスにおける酸素濃度が高い場合であっても NO_x の分解は好適に抑制されていると評価された。これに対し、比較例 2 のガスセンサ 100 については、被測定ガスにおける酸素濃度が高い場合に NO_x の分解が生じ得るものと評価された。

[0164] (応答性評価)

実施例 1 ~ 実施例 5 および比較例 1 ~ 比較例 2 のガスセンサ 100 について、応答性の評価を行った。図 15 は、係る応答性の評価の仕方について説明するための図である。

[0165] ガスセンサ 100 の応答性は、評価用のチャンバーにそれぞれのガスセンサ 100 を取り付けられた状態で、 NO 濃度の異なる 2 種類のガスを該チャンバーに交互に流したときの、 NO_x 電流 I_{p2} の時間変化 (追従性) に基づいて、評価した。

[0166] 具体的には、それぞれのガスセンサ 100 について、 $NO = 100 \text{ ppm}$ のガスと 500 ppm のガス (いずれも残余は N_2) とを 10 m/s なる一定の流速にて交互に流しながら、 NO_x 電流 I_{p2} が最小値 ($NO = 100 \text{ ppm}$ のときの値) から最大値 ($NO = 500 \text{ ppm}$ のときの値) まで変化する間において、両者の差分値の 10% だけ最小値よりも大きい値となったときから、両者の差分値の 90% だけ最小値よりも大きい値 (両者の差分値の 10% だけ最大値よりも小さい値) となるまでに要する時間 T_{10-90} を 3 回ずつ求めた。そして得られた 3 回分の時間 T_{10-90} の平均値を、ガスセンサ 100 の応答時間とした。そして、係る応答時間の大小に基づいて、応答性を評価した。

- [0167] まず、応答時間が1.5 s以下と判定されたガスセンサ100は、優れた応答性を有しているものと評価した。表1の「判定(2)」欄においては、該当するガスセンサ100について「A」と記している。
- [0168] また、応答時間が1.5 sより大きく、2.0 s以下と判定されたガスセンサ100は、使用に際し許容される範囲の応答性を有しているものと評価した。表1の「判定(2)」欄においては、該当するガスセンサ100について「B」と記している。
- [0169] 一方、応答時間が2.0 sより大きいと判定されたガスセンサ100は、応答性が十分ではないものと評価した。表1の「判定(2)」欄においては、該当するガスセンサ100について「F」と記している。
- [0170] 表1の「判定(2)」欄からわかるように、内側ポンプ電極22（平行電極）における混在領域の存在比が40%以上60%以下であり、かつ、内側ポンプ電極22（平行電極）における混在領域の存在比に対する、NO_x検出電極44における混在領域の存在比の比（混在領域の割合比）が、0.01以上0.3以下であるセンサ素子101を用いた、実施例1ないし実施例5のガスセンサ100については、少なくとも使用に際し許容される程度の応答性は確保されていると評価された。これに対し、比較例1および比較例2のガスセンサ100については、応答性は十分ではないものと評価された。

請求の範囲

[請求項1]

限界電流型の NO_x センサのセンサ素子であって、

酸素イオン伝導性の固体電解質から構成され、外部から所定の拡散抵抗の下で被測定ガスが導入される第1の内部空所と、前記第1の内部空所と所定の拡散抵抗の下で連通するとともに NO_x 検出電極が設けられてなる測定用内部空所とを備える基体部と、

前記第1の内部空所の酸素濃度を調整するための電気化学的ポンプセルである酸素濃度調整用ポンプセルと、

前記 NO_x 検出電極に到達した前記被測定ガス中の NO_x が前記 NO_x 検出電極において還元されることにより生じた酸素を汲み出す電気化学的ポンプセルである測定ポンプセルと、
を備え、

前記酸素濃度調整用ポンプセルは、

前記第1の内部空所に面して設けられてなる、貴金属と固体電解質との多孔質サーメット電極である内側ポンプ電極と、

前記第1の内部空所以外に設けられてなる空所外ポンプ電極と、
を一对のポンプセル電極として含んでなり、

前記内側ポンプ電極が、前記基体部の一部を挟んで前記空所外ポンプ電極と対向してなる部分電極部である平行電極を有しており、

前記内側ポンプ電極の少なくとも前記平行電極が、貴金属と固体電解質とのナノレベル混在領域である第1の混在領域を有しており、

前記測定ポンプセルは、

前記 NO_x 検出電極と、

前記空所外ポンプ電極と、

を一对のポンプセル電極として含んでなり、

前記 NO_x 検出電極が、貴金属と固体電解質とのナノレベル混在領域である第2の混在領域を有しており、

前記内側ポンプ電極の少なくとも前記平行電極における前記第1の

混在領域の存在比である第1の存在比が40%以上60%以下であり、

前記第1の存在比に対する、前記NOx検出電極における前記第2の混在領域の存在比である第2の存在比の割合が、0.03～0.1である、

ことを特徴とする、NOxセンサのセンサ素子。

[請求項2]

請求項1に記載のNOxセンサのセンサ素子であって、

前記平行電極および前記NOx検出電極が、平面視において前記空所外ポンプ電極と重ならない領域を有する、

ことを特徴とする、NOxセンサのセンサ素子。

[請求項3]

請求項2に記載のNOxセンサのセンサ素子であって、

前記平行電極のうち前記空所外ポンプ電極と重ならない領域の面積は50%以下である、

ことを特徴とする、NOxセンサのセンサ素子。

[請求項4]

請求項2または請求項3に記載のNOxセンサのセンサ素子であって、

前記NOx検出電極のうち前記空所外ポンプ電極と重ならない領域の面積は50%以上である、

ことを特徴とする、NOxセンサのセンサ素子。

[請求項5]

請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のNOxセンサのセンサ素子であって、

前記平行電極のうち、前記第1の内部空所において前記被測定ガスが流れる方向における上流側および下流側をそれぞれ、前記部分電極部の先端部および後端部とし、前記先端部と前記後端部の間を前記平行電極の中央部とするときに、

前記中央部における前記ナノレベル混在領域の存在比が50%～90%であり、

前記先端部および前記後端部における前記ナノレベル混在領域の存

在比が前記中央部における前記ナノレベル混在領域の存在比よりも小さい、

ことを特徴とする、NO_xセンサのセンサ素子。

[請求項6] 請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のNO_xセンサのセンサ素子であって、

前記基体部に、前記第1の内部空所と所定の拡散抵抗の下で連通してなる第2の内部空所がさらに設けられてなり、

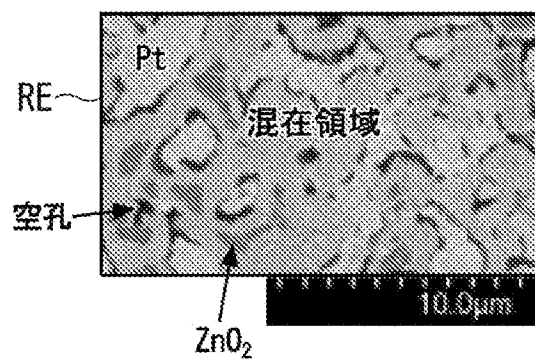
前記測定用内部空所は、前記第2の内部空所と所定の拡散抵抗の下で連通してなり、

前記第2の内部空所に設けられた補助ポンプ電極と、前記空所外ポンプ電極と、前記基体部のうち前記補助ポンプ電極と前記空所外ポンプ電極の間の部分とから構成されてなり、前記第2の内部空所に到達した前記被測定ガス中から酸素を汲み出す電気化学的ポンプセルである補助ポンプセル、

をさらに備えることを特徴とする、NO_xセンサのセンサ素子。

[図2]

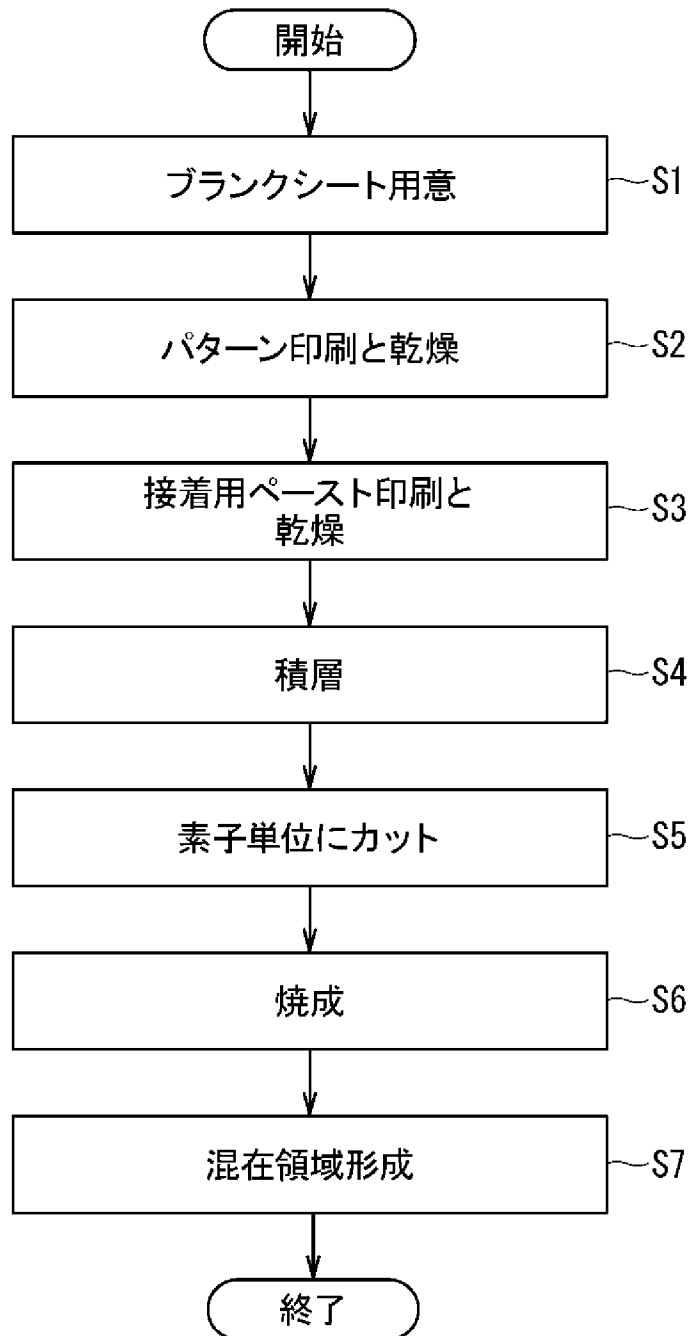
(a)



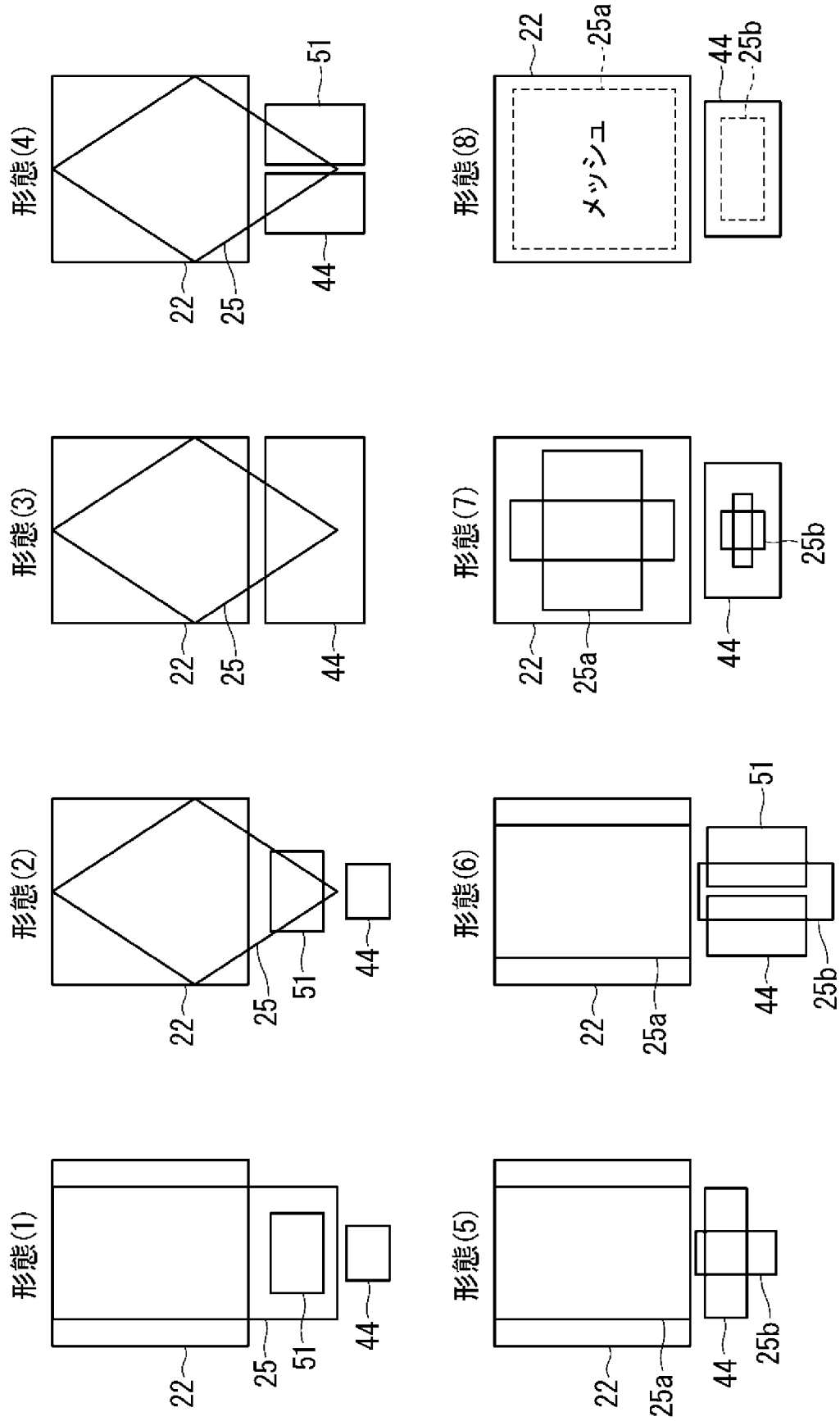
(b)



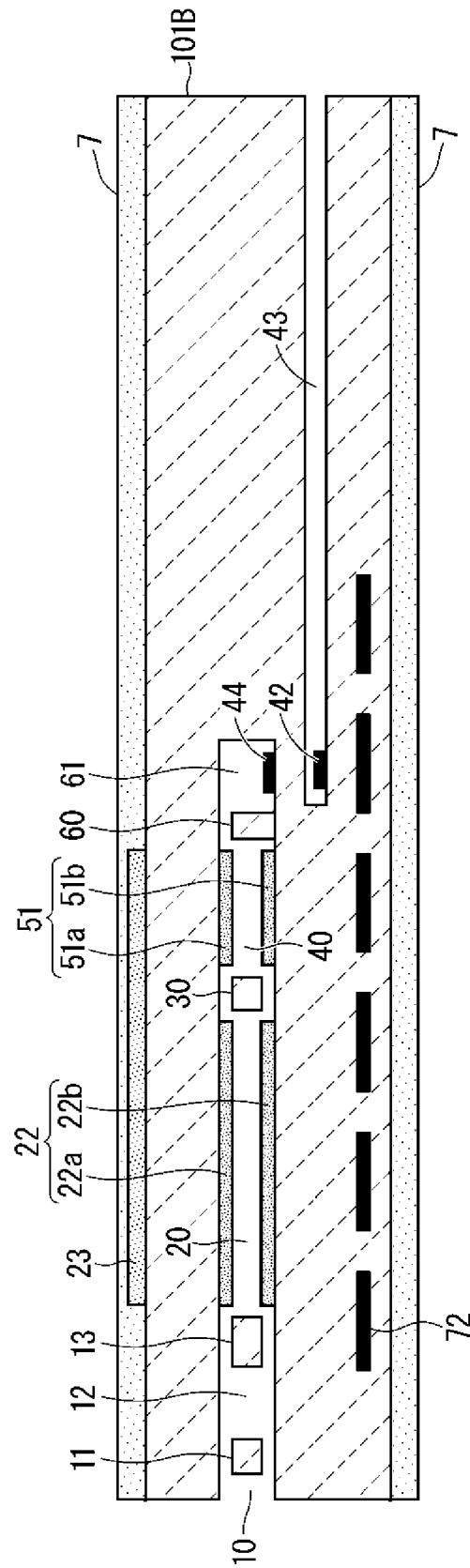
[図3]



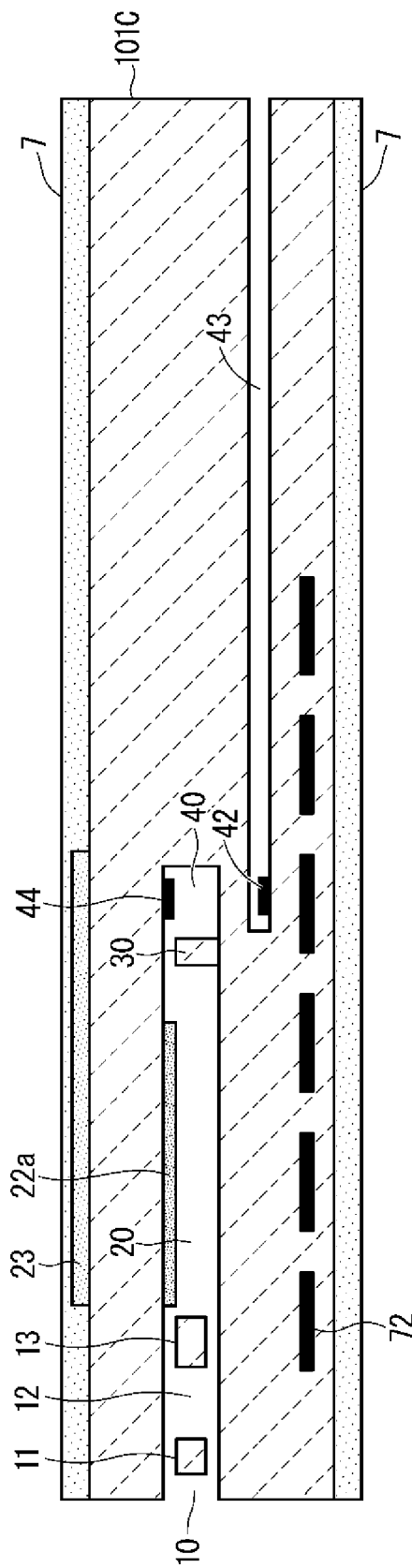
[図4]



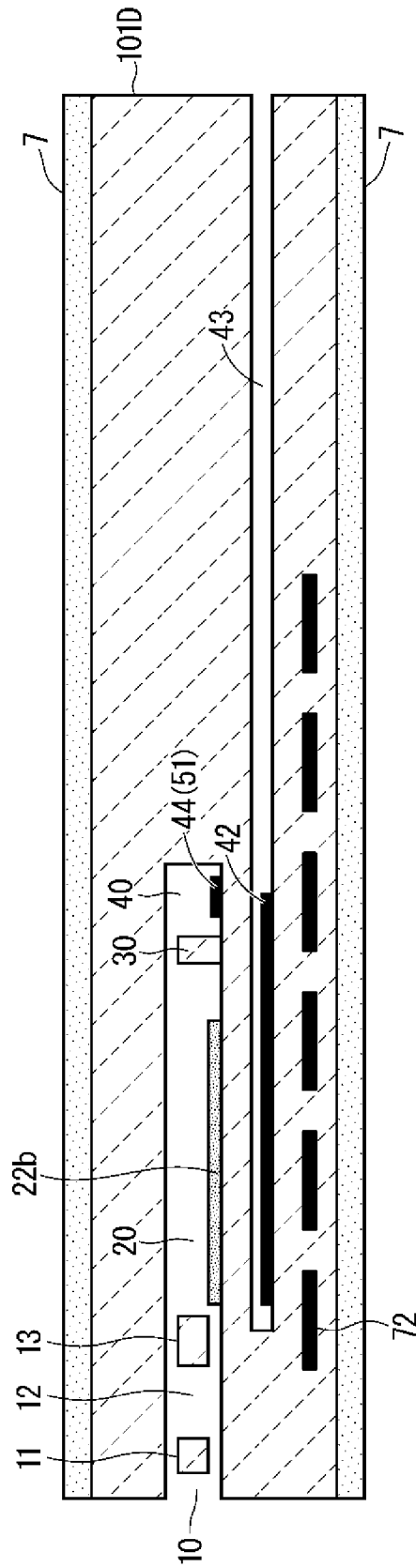
[図5]



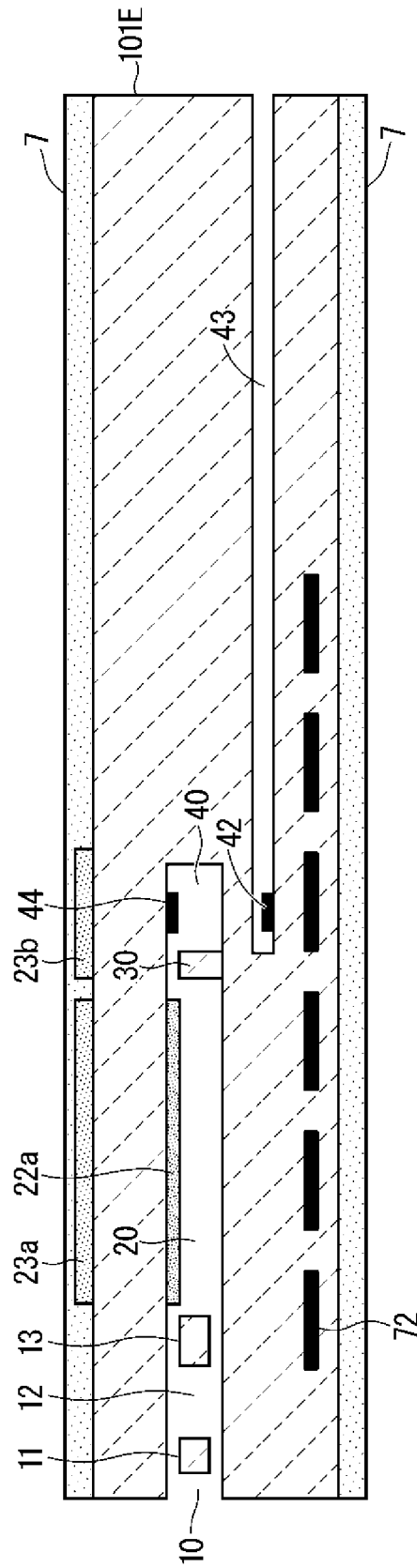
[図6]



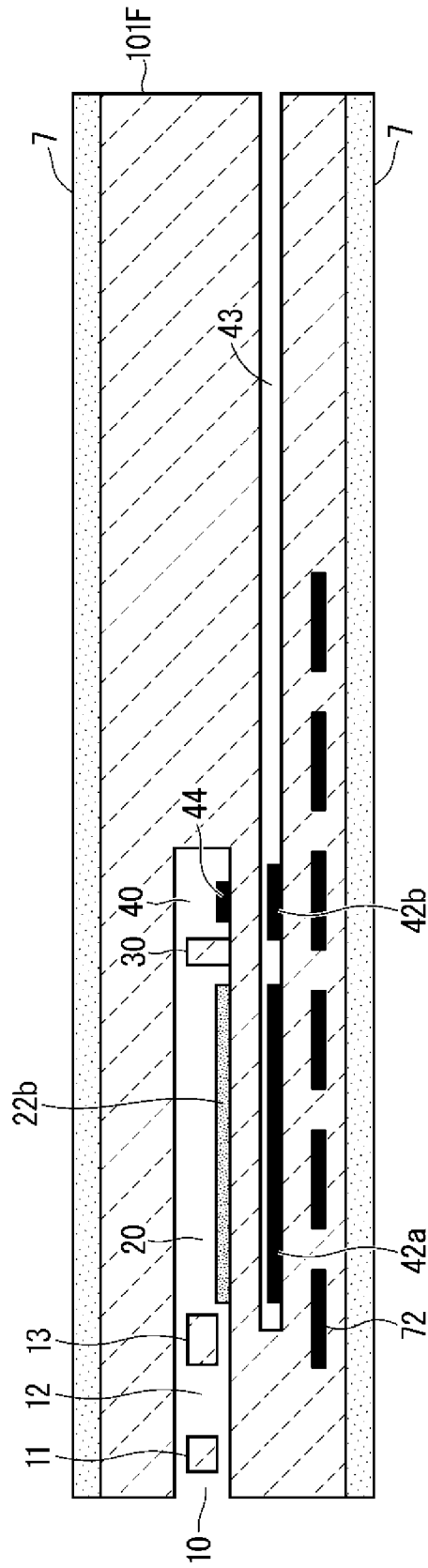
[図7]



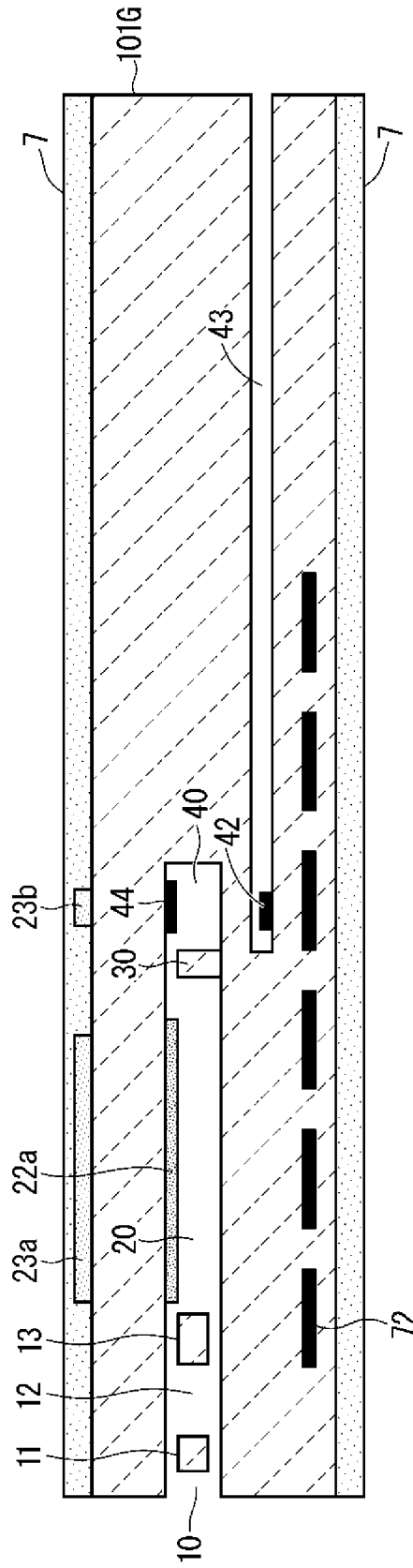
[図8]



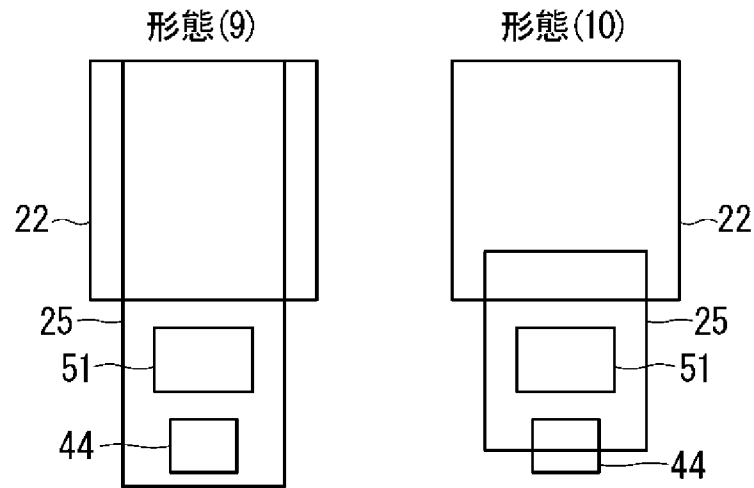
[図9]



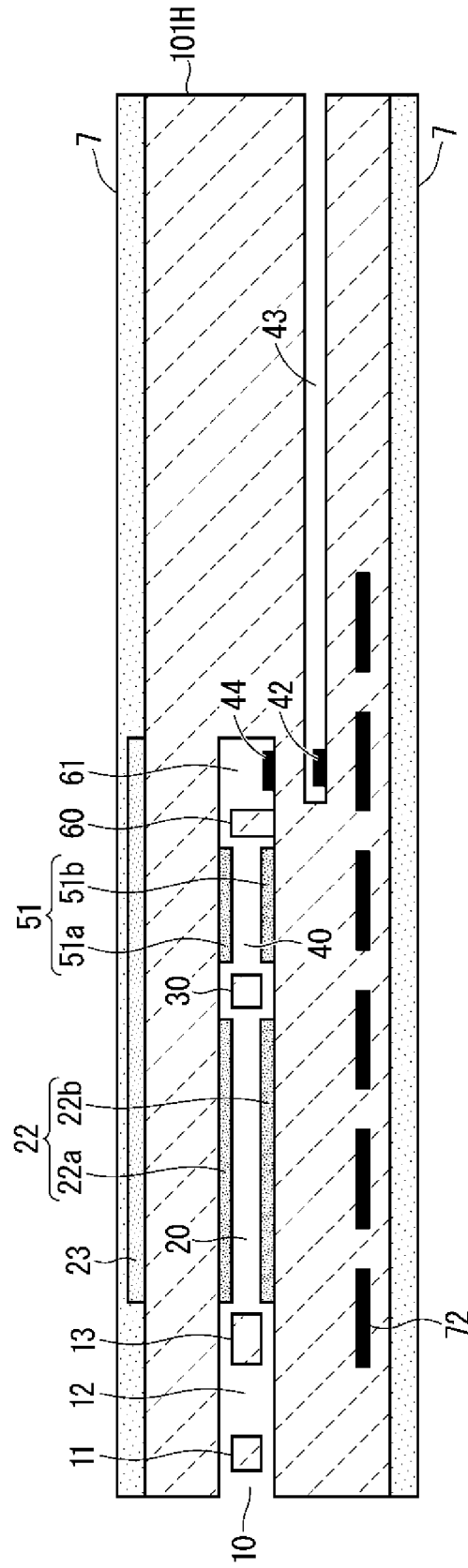
[図10]



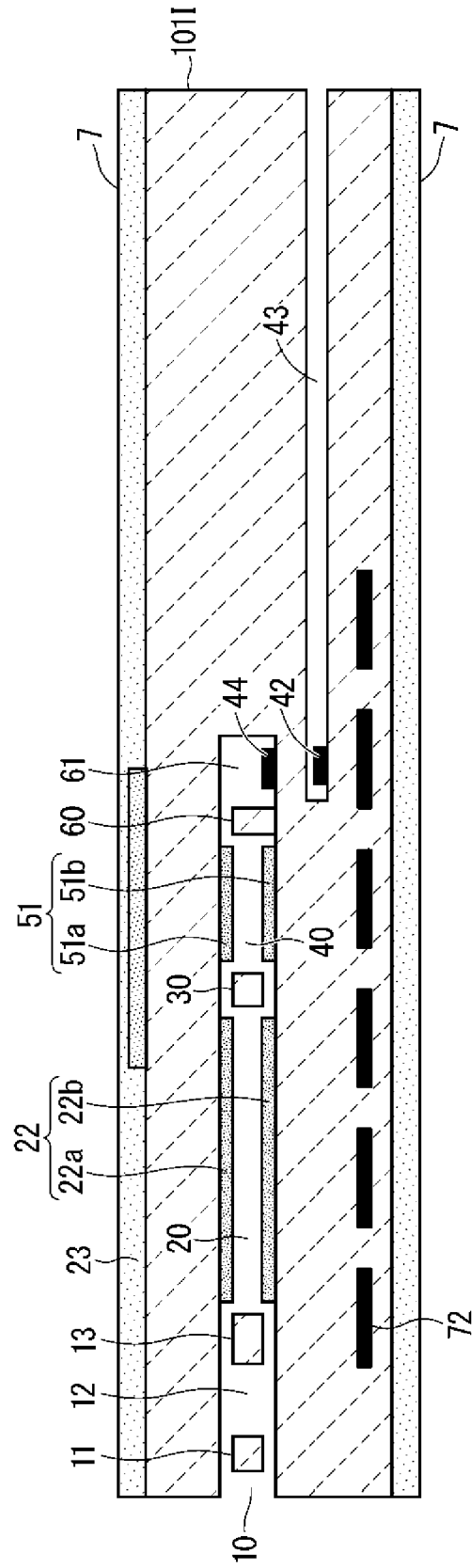
[図11]



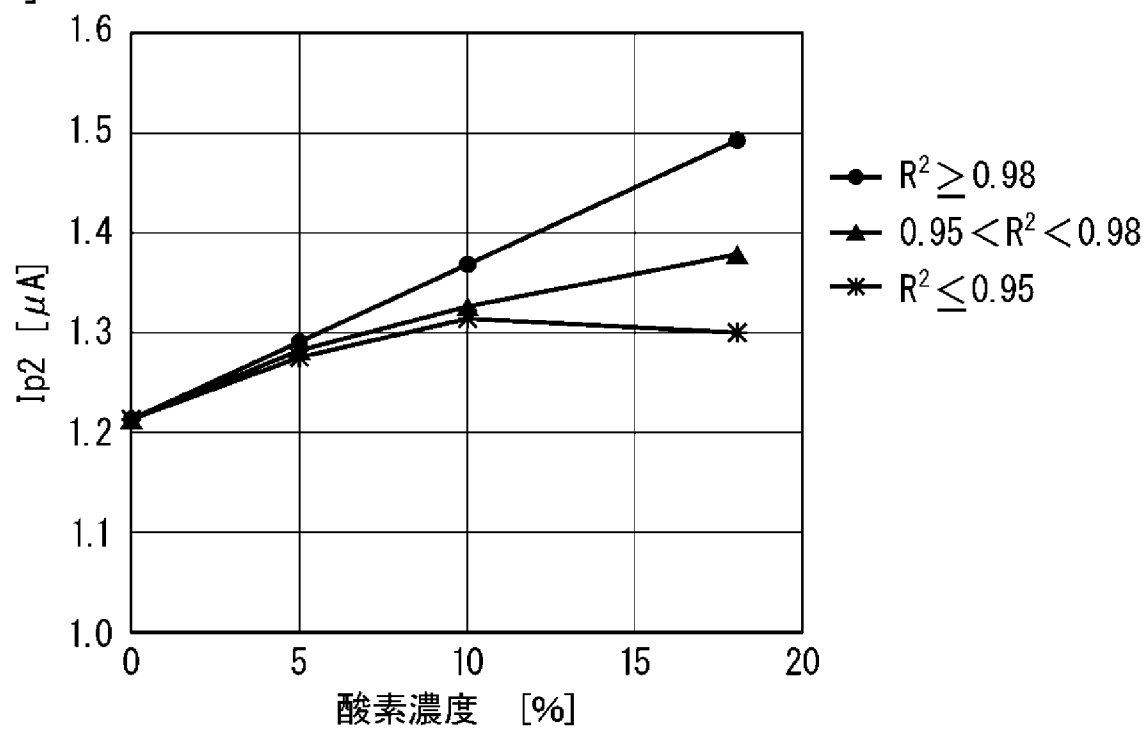
[図12]



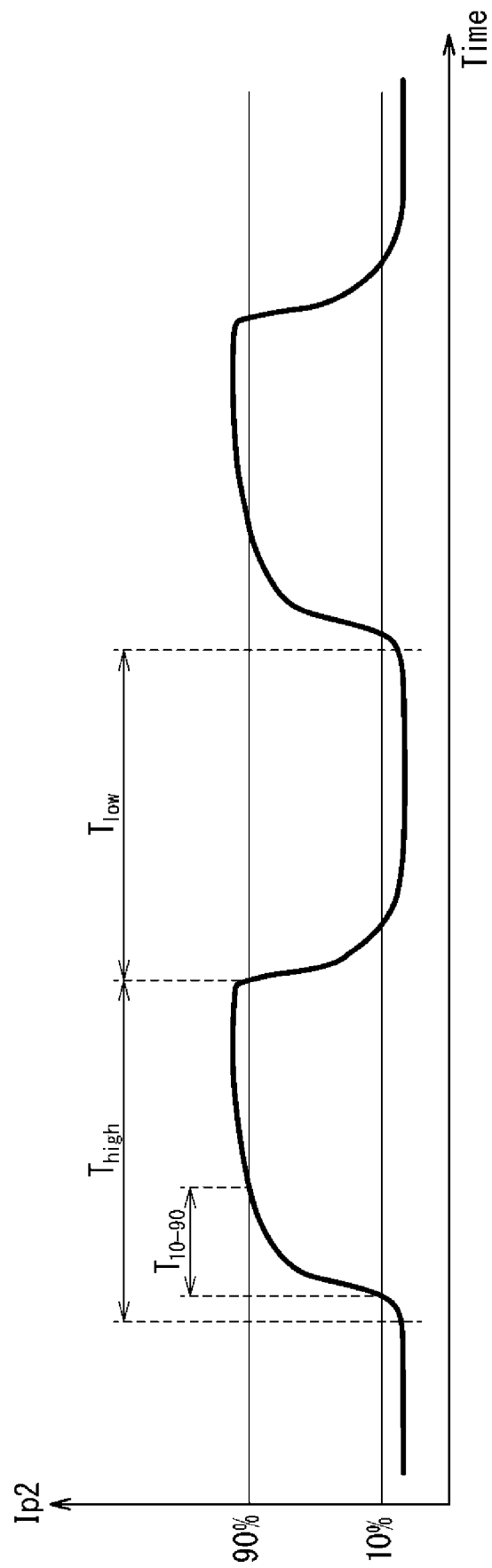
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/027193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 27/416**(2006.01)i

FI: G01N27/416 331

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/416

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-106438 A (DENSO CORP.) 09 July 2020 (2020-07-09) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2017-116530 A (DENSO CORP.) 29 June 2017 (2017-06-29) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2017-020838 A (NIPPON SOKEN, INC.) 26 January 2017 (2017-01-26) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2022-113129 A (NGK INSULATORS LTD.) 03 August 2022 (2022-08-03) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2021-051061 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 01 April 2021 (2021-04-01) entire text, all drawings	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 September 2023

Date of mailing of the international search report

03 October 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/027193

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2020-106438	A	09 July 2020	US	2021/0318262	A1	
				entire text, all drawings			
				WO	2020/137180	A1	
				CN	113227775	A	
JP	2017-116530	A	29 June 2017	US	2019/0004008	A1	
				entire text, all drawings			
				WO	2017/104564	A1	
JP	2017-020838	A	26 January 2017	US	2018/0202965	A1	
				entire text, all drawings			
				WO	2017/006892	A1	
				CN	107949785	A	
JP	2022-113129	A	03 August 2022	US	2022/0236211	A1	
				entire text, all drawings			
				CN	114813890	A	
JP	2021-051061	A	01 April 2021	US	2021/0088471	A1	
				entire text, all drawings			
				CN	112540111	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 27/416(2006.01)i FI: G01N27/416 331		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G01N27/416		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2020-106438 A（株式会社デンソー）09.07.2020（2020 - 07 - 09） 全文, 全図	1-6
A	JP 2017-116530 A（株式会社デンソー）29.06.2017（2017 - 06 - 29） 全文, 全図	1-6
A	JP 2017-020838 A（株式会社日本自動車部品総合研究所）26.01.2017（2017 - 01 - 26） 全文, 全図	1-6
A	JP 2022-113129 A（日本碍子株式会社）03.08.2022（2022 - 08 - 03） 全文, 全図	1-6
A	JP 2021-051061 A（日本特殊陶業株式会社）01.04.2021（2021 - 04 - 01） 全文, 全図	1-6
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.09.2023		国際調査報告の発送日 03.10.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 大瀧 真理 2J 9812 電話番号 03-3581-1101 内線 3252

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/027193

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2020-106438	A	09.07.2020	US	2021/0318262	A1	
				全文, 全図			
				WO	2020/137180	A1	
				CN	113227775	A	
JP	2017-116530	A	29.06.2017	US	2019/0004008	A1	
				全文, 全図			
				WO	2017/104564	A1	
JP	2017-020838	A	26.01.2017	US	2018/0202965	A1	
				全文, 全図			
				WO	2017/006892	A1	
				CN	107949785	A	
JP	2022-113129	A	03.08.2022	US	2022/0236211	A1	
				全文, 全図			
				CN	114813890	A	
JP	2021-051061	A	01.04.2021	US	2021/0088471	A1	
				全文, 全図			
				CN	112540111	A	