

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 6 部門第 1 区分
 【発行日】平成 18 年 4 月 6 日 (2006.4.6)

【公開番号】特開 2000-292409 (P2000-292409A)

【公開日】平成 12 年 10 月 20 日 (2000.10.20)

【出願番号】特願 平 11-94934

【国際特許分類】

G 0 1 N 27/416 (2006.01)

G 0 1 N 27/41 (2006.01)

G 0 1 N 27/406 (2006.01)

【F I】

G 0 1 N 27/46 3 3 1

G 0 1 N 27/46 3 2 5 Z

G 0 1 N 27/58 Z

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 2 月 20 日 (2006.2.20)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 混合イオン伝導体の固体電解質と、該電解質に相対向して表面に形成されたアノード及びカソードと、からなる炭化水素センサにおいて、カソードが A u と A l とを含む合金層であることを特徴とする炭化水素センサ。

【請求項 2】 上記のカソードの合金層が、A l - A u 中間相を含む請求項 1 に記載の炭化水素センサ。

【請求項 3】 上記のカソードの合金層が、金属 A l 相と A l - A u 中間相とを含む請求項 1 に記載の炭化水素センサ。

【請求項 4】 上記のカソードの合金層が、固体電解質表面に接する A l - A u 中間相を含む第 1 層と、該第 1 層を覆って金属 A l 相を含む第 2 層とから成る請求項 1 に記載の炭化水素センサ。

【請求項 5】 上記のカソードの合金層が、A u と A l とを含む焼結層である請求項 1 ないし 4 の何れかに記載の炭化水素センサ。

【請求項 6】 上記アノード及び上記カソードにそれぞれ接続されたリード線を備えており、上記アノード及び上記カソードの少なくとも一方と上記リード線とが、A u と P t を含む接着材又は A u と A l とを含む合金を含む接着材により接続されている請求項 1 に記載の炭化水素センサ。

【請求項 7】 上記アノード及び上記カソードの少なくとも一方と上記リード線とが、A u と A l とを含む合金を含む接着材により接続されており、かつ上記アノード及び上記カソードの少なくとも一方と上記リード線とが、同一の金属成分を含む請求項 6 に記載の炭化水素センサ。

【請求項 8】 上記カソードに上記リード線が、A u と A l とを含む合金を含む接着材により接続されている請求項 6 に記載の炭化水素センサ。

【請求項 9】 混合イオン伝導体の固体電解質と、該電解質に相対向して表面に形成されたアノードとカソードと、からなる炭化水素センサにおいて、カソードが、固体電解質に接する A u を主成分とする第 1 層と、該第 1 層の上に被覆した A l を主成分とする第 2 層との焼結層であることを特徴とする炭化水素センサ。

【請求項 10】 上記のカソードが、上記の焼結層には、上記第 1 層と第 2 層との焼結による Au - Al 中間相を有することを特徴とする請求項 9 に記載の炭化水素センサ。

【請求項 11】 混合イオン伝導体の固体電解質と、該電解質の表面に相対向して形成されたアノードとカソードと、からなる炭化水素センサにおいて、カソードが、金属 Au と Al との混合粉末の焼結体であり、且つ Au - Al 中間相を有することを特徴とする炭化水素センサ。

【請求項 12】 上記の Au - Al 中間相が、 Al_2Au 、 $AlAu$ 、 $AlAu_2$ 、 Al_2Au_5 、 $AlAu_3$ 、 $AlAu_4$ の何れか一種を含む請求項 2、3、4、10 及び 11 の何れかに記載の炭化水素センサ。

【請求項 13】 上記の固体電解質には、アノードを囲繞するアノード室に炭化水素拡散律速層を備えて、電流限界型炭化水素センサとしたことを特徴とする請求項 1 ないし 12 の何れかに記載の炭化水素センサ。

【請求項 14】 上記固体電解質が、少なくとも第 3 の金属元素として Ce 以外の希土類元素を含むバリウムセリウム系酸化物であることを特徴とする請求項 1 ないし 13 の何れかに記載の炭化水素センサ。

【請求項 15】 上記の希土類元素がガドリニウムであることを特徴とする請求項 14 に記載の炭化水素センサ。

【請求項 16】 混合イオン伝導体の固体電解質基板と、該電解質基板に相対向して表面に形成されたアノードとカソードと、からなる炭化水素センサの製造方法において、該電解質基板上に、Au を主成分に含むペーストを塗布し、その塗膜を焼き付けて Au 皮膜を形成し、次いで、該 Au 皮膜上に Al を主成分に含むペーストを塗布してのち焼き付けて合金層の皮膜を形成し、該合金層をカソードとすることを特徴とする炭化水素センサの製造方法。

【請求項 17】 混合イオン伝導体の固体電解質基板と、該電解質基板に相対向して表面に形成されたアノードとカソードと、からなる炭化水素センサの製造方法において、該電解質基板上に、Au と Al とを主成分に含むペーストを塗布し、その塗膜を焼き付けて Au と Al とを含む合金層の皮膜を形成して、該合金層をカソードとすることを特徴とする炭化水素センサの製造方法。

【請求項 18】 上記のカソードの合金層が、Al - Au 中間相を含む請求項 16 又は 17 に記載の炭化水素センサの製造方法。

【請求項 19】 上記のカソードの合金層が、金属 Al 相と Al - Au 中間相とを含む請求項 16 又は 17 に記載の炭化水素センサの製造方法。

【請求項 20】 上記のカソードの合金層が、固体電解質表面に接する Al - Au 中間相を含む第 1 層と、該第 1 層を覆う金属 Al 層を含む第 2 層とから成る請求項 16 に記載の炭化水素センサの製造方法。

【請求項 21】 上記のカソードの合金層が、Au と Al との焼結層である請求項 16 ないし 20 の何れかに記載の炭化水素センサの製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

そこで、発明者らは、高プロトン伝導性を示すバリウムセリウム系酸化物を用いた限界電流式（定電位電解式）の炭化水素センサを提案してきた（特開平 10 - 300718 号）。このセンサは、炭化水素に良好に応答し、酸素がない状態では数 ppm から数 % オーダーの範囲で炭化水素をほぼリニアに検出できた。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の炭化水素センサは、混合イオン伝導体の固体電解質と、該電解質に相対向して表面に形成されたアノードとカソードと、からなる炭化水素センサであるが、カソードがAuとAlとを含む合金層で形成されたことを特徴とするものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明のセンサは、プロトン伝導体を固体電解質に使用する炭化水素センサであるが、プロトン伝導体の高い酸化物は、概して同時に、酸化物イオンに対しても伝導性を有する。本発明は、固体電解質には、混合イオン電導体、即ち、プロトン - 酸化物イオン電解質を利用する。このような電解質は、好ましくは、バリウムセリウム系Ba - Ce系酸化物が利用される。この酸化物は、プロトン伝導度が高いと共に、酸化物イオン伝導度も高い。

このような固体電解質は、薄い基板として、形成され、基板の両面には電極が形成されるが、本発明においては、カソードを、AuとAlとを含む合金層で形成する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

本発明において、カソードの合金層中にAlに対する合金成分としてAuを利用するのは、Auは、Alと合金化して、下記のようなAl - Au中間相を形成し、これらの中間相は、900℃までは雰囲気中酸素との反応性が著しく低いので、アノードは、雰囲気からの酸素のイオン化に関与せず、しかも、伝導度が比較的高いからである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

本発明においては、固体電解質には、バリウムセリウム系(Ba - Ce系)酸化物のプロトン伝導体、一般式で、 $BaCeO_{3-\alpha}$ がプロトン伝導度が高いので利用される。特に、Ceの一部を他の希土類元素Lnで置換した $BaCe_{1-x}Ln_xO_{3-\alpha}$ の焼結体を利用できる。希土類元素には、ガドリニウムGdが好ましく利用される。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

この制限電流式センサは、炭化水素濃度をリニアに検出するプロトン伝導型限界電流式センサであり、雰囲気中の炭化水素ガスは、拡散律速孔80を拡散移動して、アノード室

50に拡散移動して、アノード5に到達する。到達した炭化水素は、アノードの表面で電解によりプロトンに解離し、プロトンが、固体電解質基板5中を伝導し、カソードで水素として放出される。このとき、プロトン移動量に応じて電流が流れることになり、拡散律速された炭化水素量（濃度）に対して限界電流が現れる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

図7に、触媒があって排ガスに酸素がない場合と、触媒がなくて高濃度の酸素が混合した場合とで、炭化水素濃度とセンサの出力電流の関係を示す。この実施例のセンサは、酸素がない場合も高濃度の酸素が混合したときでも、炭化水素（HC）濃度に対する出力電流は一定で、実質的に差は生じない。酸素が高濃度に混入したときの図11に示すような従来センサで出力電流が低下したものと対比すれば、本発明のセンサは、雰囲気中に高濃度酸素混入した時でも雰囲気中の炭化水素濃度を高精度に検出可能であることがわかる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

（実施例4）

本実施例は、一対の電極とBa-Ce系酸化物を固体電解質に用いた炭化水素センサにおいて、電極としてカソードと共に、カソードに接続してカソード電流を取り出すリードの接着材にもAuとAlとの合金層を用いた事例を示すものである。