

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7070517号
(P7070517)

(45)発行日 令和4年5月18日(2022.5.18)

(24)登録日 令和4年5月10日(2022.5.10)

(51)国際特許分類

G 0 1 N 27/416 (2006.01)
G 0 1 N 27/41 (2006.01)

F I

G 0 1 N 27/416 3 3 1
G 0 1 N 27/41 3 2 5 Z

請求項の数 5 (全18頁)

(21)出願番号 特願2019-139191(P2019-139191)
(22)出願日 令和1年7月29日(2019.7.29)
(65)公開番号 特開2021-21660(P2021-21660A)
(43)公開日 令和3年2月18日(2021.2.18)
審査請求日 令和3年6月2日(2021.6.2)

(73)特許権者 000004260
株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(74)代理人 110000648
特許業務法人あいち国際特許事務所
川崎 勇児
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式
会社デンソー内
藤堂 祐介
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式
会社デンソー内
(72)発明者 中藤 充伸
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式
会社デンソー内
(72)発明者 黒田 浩一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスセンサ素子およびガスセンサ

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

酸素イオン伝導性を有するジルコニア質の固体電解質より構成される固体電解質体(26)と、

上記固体電解質体の一方面に設けられ、被測定ガス(G)中の特定ガスの濃度を検出するための検出電極(220)と、

上記固体電解質体の他方面に設けられ、基準ガス(A)に曝される基準電極(27)と、を備えたガスセンサ素子(2)であって、

上記検出電極は、白金およびロジウムを少なくとも含む貴金属より構成される貴金属領域(221)と、上記固体電解質より構成される固体電解質領域(222)と、上記貴金属と上記固体電解質とが混在する混在領域(223)とを有しており、

上記混在領域の幅dと、上記混在領域全体に対する、上記混在領域における上記ロジウムが偏在するロジウム偏在部の割合Lとで表されるd-L直交座標系において、上記検出電極の電極容量が所定値となるときの上記混在領域の幅dと上記ロジウム偏在部の割合Lとの相関を表す曲線を相関曲線(R)として定義したとき、

上記検出電極は、上記混在領域の幅dと上記ロジウム偏在部の割合Lとが上記電極容量が300μFとなるときの上記相関曲線より下側の領域にある、

ガスセンサ素子(2)。

【請求項2】

上記混在領域の幅dが30nm以上である、請求項1に記載のガスセンサ素子。

【請求項 3】

上記検出電極の電極反応抵抗が 1 5 0 0 0 以下である、請求項 1 または 2 に記載のガスセンサ素子。

【請求項 4】

上記貴金属は、上記ロジウムを 3 0 ~ 7 0 質量 %、上記白金を 7 0 ~ 3 0 質量 % 含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ素子。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のガスセンサ素子を有するガスセンサ(1)。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

【0 0 0 1】

本発明は、ガスセンサ素子およびガスセンサに関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

従来、内燃機関の排気管に配置されるガスセンサとしては、例えば、酸素イオン伝導性を有するジルコニア質の固体電解質より構成される固体電解質体と、被測定ガス中の特定ガスの濃度を検出するための検出電極と、固体電解質体の他方面に設けられ、基準ガスに曝される基準電極とを備えたガスセンサ素子、当該ガスセンサ素子を用いたガスセンサが知られている。

【0 0 0 3】

20

例えば、特許文献 1 には、検出電極が、貴金属より構成される貴金属領域と、固体電解質より構成される固体電解質領域と、貴金属と固体電解質とが混在する混在領域とを有するガスセンサ素子、当該ガスセンサ素子を用いたガスセンサが開示されている。同文献において、ガスセンサは、自身に内蔵したガスセンサ素子により、被測定ガスの NO_x 濃度を測定するように構成されている。上記貴金属としては、NO_x 分解性の高い、白金 (Pt) およびロジウム (Rh) を少なくとも含む貴金属が用いられている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0 0 0 4】****【文献】特開 2 0 1 8 - 1 0 0 8 7 9 号公報**

30

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0 0 0 5】**

上述した混在領域を有する検出電極を備えたガスセンサ素子では、混在領域においてロジウムの偏在が生じると、偏在したロジウムが酸素イオン (O²⁻ イオン) の移動に影響を及ぼし、電荷が溜まりやすくなる。つまり、検出電極の電極容量が大きくなる。検出電極の電極容量が増大すると、電流のノイズが大きくなり、静的な検出精度が低下する。また、電流のヒステリシスも大きくなり、NO_x 濃度の急変などの過渡的な挙動時における動的な検出精度が低下する。

【0 0 0 6】

40

本発明は、かかる課題に鑑みてなされたものであり、検出電極の電極容量を低減することが可能なガスセンサ素子、また、これを用いたガスセンサを提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】**【0 0 0 7】**

本発明の一態様は、酸素イオン伝導性を有するジルコニア質の固体電解質より構成される固体電解質体 (26) と、

上記固体電解質体の一方面に設けられ、被測定ガス (G) 中の特定ガスの濃度を検出するための検出電極 (220) と、

上記固体電解質体の他方面に設けられ、基準ガス (A) に曝される基準電極 (27) と、を備えたガスセンサ素子 (2) であって、

50

上記検出電極は、白金およびロジウムを少なくとも含む貴金属より構成される貴金属領域(221)と、上記固体電解質より構成される固体電解質領域(222)と、上記貴金属と上記固体電解質とが混在する混在領域(223)とを有しており、

上記混在領域の幅dと、上記混在領域全体に対する、上記混在領域における上記ロジウムが偏在するロジウム偏在部の割合Lとで表されるd-L直交座標系において、上記検出電極の電極容量が所定値となるときの上記混在領域の幅dと上記ロジウム偏在部の割合Lとの相関を表す曲線を相関曲線(R)として定義したとき、

上記検出電極は、上記混在領域の幅dと上記ロジウム偏在部の割合Lとが上記電極容量が $300\mu F$ となるときの上記相関曲線より下側の領域にある、

ガスセンサ素子(2)にある。

10

【0008】

本発明の他の態様は、上記ガスセンサ素子を有するガスセンサ(1)にある。

【発明の効果】

【0009】

上記ガスセンサ素子は、上記構成を有する。そのため、上記ガスセンサ素子は、検出電極の電極容量を低減することができる。

【0010】

上記ガスセンサは、検出電極の電極容量を低減可能な上記ガスセンサ素子を有する。そのため、上記ガスセンサは、検出電極の電極容量の低減により電流のノイズやヒステリシスが抑制され、被測定ガス中の特定ガスの濃度を高精度に検出することが可能になる。

20

【0011】

なお、特許請求の範囲および課題を解決する手段に記載した括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものであり、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、実施形態1に係るガスセンサ素子を有する実施形態のガスセンサの断面図である。

【図2】図2は、実施形態1に係るガスセンサ素子の詳細構成を示す断面図であり、(a)は、ガスセンサ素子の長手方向に沿うa-a線矢視断面図、(b)は、b-b線矢視断面図、(c)は、ガスセンサ素子の長手方向に垂直なc-c線矢視断面図である。

30

【図3】図3は、実施形態1に係るガスセンサ素子における検出電極の微細構造を模式的に示した説明図である。

【図4】図4は、図3にて四角で囲った部位Fを拡大して模式的に示した説明図である。

【図5】図5は、混在領域の幅dの測定方法について説明するための説明図である。

【図6】図6は、ロジウム偏在部の割合Lの測定方法を説明するための説明図であり、(a)は、混在領域のSTEM像、(b)は、混在領域におけるZr元素のEDSマッピング像、(c)は、混在領域におけるPt元素のEDSマッピング像、(d)は、混在領域におけるRh元素のEDSマッピング像の一例である。

【図7】図7は、d-L直交座標系における、検出電極の電極容量が所定値となるときの混在領域の幅dとロジウム偏在部の割合Lとの相関を表す相関曲線について説明するための説明図である。

40

【図8】図8は、検出電極の電極容量を測定する際の検出電極の等価回路モデルを示した説明図である。

【図9】図9は、検出電極の電極容量を測定する際のCole-Coleプロット線図を模式的に示した説明図である。

【図10】図10は、検出電極の電極容量を測定する際のBode線図を模式的に示した説明図である。

【図11】図11は、実験例にて得られた、混在領域の幅d(nm)とロジウム偏在部の割合L(%)との関係を示した図である。

50

【図12】図12は、実験例にて得られた、検出電極の電極容量(μF)とNO_x出力ノイズ(ppm)との関係を示した図である。

【図13】図13は、実験例にて得られた、混在領域の幅d(nm)と検出電極の電極反応抵抗()との関係を示した図である。

【図14】図14は、実験例にて得られた、混在領域の幅d(nm)とロジウム偏在部の割合L(%)との関係において、混在領域の幅d=30nmのラインを示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本実施形態のガスセンサ素子は、酸素イオン伝導性を有するジルコニア質の固体電解質より構成される固体電解質体と、固体電解質体の一方面に設けられ、被測定ガス中の特定ガスの濃度を検出するための検出電極と、固体電解質体の他方面に設けられ、基準ガスに曝される基準電極と、を備えている。検出電極は、白金(Pt)およびロジウム(Rh)を少なくとも含む貴金属より構成される貴金属領域と、固体電解質より構成される固体電解質領域と、貴金属と固体電解質とが混在する混在領域とを有している。

10

【0014】

ここで、混在領域の幅dと、混在領域全体に対する、混在領域におけるロジウムが偏在するロジウム偏在部の割合Lとで定義されるd-L直交座標系において、検出電極の電極容量が所定値となるときの混在領域の幅dとロジウム偏在部の割合Lとの相関を表す曲線を相関曲線として定義する。検出電極は、混在領域の幅dとロジウム偏在部の割合Lとが上記相関曲線より下側の領域にある。

20

【0015】

本実施形態のガスセンサ素子は、混在領域の幅dとロジウム偏在部の割合Lとが、検出電極の電極容量が所定値となる相関曲線より下側の領域にあるので、検出電極の電極容量を低減することができる。これは以下の理由によるものと考えらえる。

【0016】

PtおよびRhを少なくとも含む貴金属を用いた検出電極は、2種以上の金属元素を含有している。このような検出電極では、貴金属領域と固体電解質領域との界面における混在領域の生成時に、各金属元素の拡散速度差に起因して各金属元素の分離が生じる。とりわけ、分離した各金属元素のうちRhが偏在してなるロジウム偏在部は、混在領域の生成過程においてZrO₂の還元によって生じたZrの再酸化を阻害する。つまり、ロジウム偏在部が多くなると、再酸化時にRhが優先的に酸化され、Zrの再酸化が阻害される。その結果、混在領域中にZrが残って酸素イオンが移動しなくなり、検出電極の電極容量が増加する。しかし、検出電極における混在領域の幅dとロジウム偏在部の割合Lとの関係が上述のように設定されている場合には、ロジウム偏在部の割合が少なくなることにより、混在領域の生成過程においてZrO₂の還元によって生じたZrが再酸化されやすくなる。そのため、本実施形態のガスセンサ素子によれば、検出電極の電極容量の低減を図ることが可能になる。

30

【0017】

本実施形態のガスセンサは、検出電極の電極容量を低減可能な本実施形態のガスセンサ素子を有する。そのため、本実施形態のガスセンサは、検出電極の電極容量の低減により電流のノイズやヒステリシスが抑制され、被測定ガス中の特定ガスの濃度を高精度に検出することが可能になる。

40

【0018】

以下、本実施形態のガスセンサ素子およびガスセンサの具体例について、図面を用いて詳細に説明する。なお、本実施形態のガスセンサ素子およびガスセンサは、以下の例示によって限定されるものではない。

【0019】

実施形態1のガスセンサ素子およびガスセンサについて、図1～図10を用いて説明する。図1に例示されるように、ガスセンサ1は、ガスセンサ素子2を有する。実施形態1のガスセンサ1は、例えば、窒素酸化物(NO_x)の量を検出するNO_xセンサとすること

50

ができる。このようなガスセンサ1は、例えば、内燃機関において排ガスが流れる排気管に配置されて使用される。被測定ガスGは、排ガスであり、濃度を検出する対象である特定ガスは、NO_xである。以下、被測定ガスG中の特定ガスがNO_xであることを前提として説明する。ただし、検出対象である特定ガスはNO_xに限定されず、固体電解質体や電極の構成材料に適切な元素を選択することにより、例えば、アンモニアやその他のガスを検出するガスセンサとして実施することができる。

【0020】

図1に例示されるように、ガスセンサ1は、車両において内燃機関の排気通路に設置される。ガスセンサ1には、排気通路を流通する排ガスが被測定ガスGとして導入される。これによりガスセンサ1は、自身に内蔵したガスセンサ素子2により、被測定ガスGのNO_x濃度を測定する。ガスセンサ1は、具体的には、ガスセンサ素子2に加え、センサハウジング101、絶縁碍子102、素子カバー103A、103B、103C、センサハーネス104を含んで構成されている。図1では、センサハーネス104にセンサ制御回路105が接続されている例が示されている。なお、図1におけるYは、ガスセンサ素子2の内部にて被測定ガスGの流通するガス流れ方向を示している。

10

【0021】

センサハウジング101は、絶縁碍子102を介してガスセンサ素子2を内部に保持している。素子カバー103A、103B、103Cは、センサハウジング101に固定されている。素子カバー103A、103Bは、ガスセンサ素子2のうちガス流れ方向Yの上流側素子端部10aの外周側を覆っている。素子カバー103A、103Bは、内部に収容した上流側素子端部10aへ排気管からの排ガスを被測定ガスGとして導入するために、ガス導入孔103a、103bを有している。素子カバー103Cは、ガスセンサ素子2のうちガス流れ方向Yの下流側素子端部10bの外周側を覆っている。素子カバー103Cは、内部に収容した下流側素子端部10bへ基準ガスAとしての大気を導入するために、大気導入孔103cを有している。センサハーネス104は、素子カバー103Cの内外に跨って複数設けられている。センサ制御回路105は、センサハウジング101および素子カバー103Cの外部にて、複数のセンサハーネス104を介してガスセンサ素子2と接続されている。なお、実施形態1におけるセンサ制御回路105は、後述の検出セル22、モニタセル23、および、ポンプセル24への電圧の供給を制御する。

20

【0022】

次に、ガスセンサ素子2の詳細構成について説明する。図2に例示されるように、ガスセンサ素子2は、測定ガス室20と、基準ガス室21と、検出セル22と、モニタセル23と、ポンプセル24と、ヒータ25と、を備えている。ガスセンサ素子2は、ヒータ25、後述の固体電解質体26、および、絶縁層28が積層されて構成されている。測定ガス室20は、固体電解質体26と絶縁層28とに囲まれた空間として形成され、基準ガス室21は、ヒータ25と固体電解質体26とに囲まれた空間として形成されている。以下、ガスセンサ素子2の各要素について詳説する。

30

【0023】

測定ガス室20は、被測定ガスGとしての排ガスが導入される空間である。測定ガス室20は、固体電解質体26と絶縁層28により挟まれた空間として形成されている。絶縁層28は、板状であり、第1スペーサ201を介して板状の固体電解質体26上に積層されている。固体電解質体26を正面視したとき、第1スペーサ201は、一辺が開口したC字状をなし、これによって測定ガス室20は、一部が開口した箱状となっている。開口した部分が排ガスの導入口202とされる。本実施形態における導入口202には、拡散抵抗体203が配置され、排ガスは、拡散抵抗体203を通過して測定ガス室20内に導入される。したがって、排ガスは、拡散抵抗体203によって所定の拡散抵抗下で測定ガス室20に導入されることになる。

40

【0024】

固体電解質体26は、酸素イオン伝導性を有するジルコニア質の固体電解質より構成される。固体電解質としては、具体的には、例えば、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)

50

などを採用することができる。固体電解質としては、他にも、例えば、酸化カルシウム安定化ジルコニアや、アルミナ安定化ジルコニアなどを採用することもできる。なお、上述した絶縁層 28_および、第1スペース 201には、アルミナやその他一般に知られた絶縁体を採用することができる。

【0025】

基準ガス室 21 は、特定ガスである NO_x の濃度を算出するための基準電位を生成するための基準ガス A が導入される空間である。基準ガス室 21 には、基準ガス A として、例えば、大気が導入される。基準ガス室 21 は、ヒータ 25 と固体電解質体 26 とにより挟まれた空間として形成されている。固体電解質体 26 は、第2スペース 211 を介して板状に形成されたヒータ 25 上に積層されている。固体電解質体 26 を正面視したとき、第2スペース 211 は、拡散抵抗体 203 が形成された側に形成され、基準ガス A の導入口(図示されない)は、測定ガス室 20 の導入口 202 とは反対側に開口するようになっている。

10

【0026】

固体電解質体 26 は、測定ガス室 20 と基準ガス室 21 とを隔てるよう形成されており、測定ガス室 20 および基準ガス室 21 のいずれにも露出している。これにより、ガスセンサ 1 では、排ガス中の NO_x 濃度と大気中の NO_x 濃度との差に応じて固体電解質体 26 内を酸素イオンが移動してセンサ電流が生じるようになっている。

【0027】

検出セル 22 は、検出電極 220 と、固体電解質体 26 と、基準電極 27 とを有している。検出電極 220 は、固体電解質体 26 における測定ガス室 20 に露出した一方に形成されている。一方、基準電極 27 は、固体電解質体 26 における基準ガス室 21 に露出した一方に形成されている。つまり、検出セル 22 において、固体電解質体 26 は、検出電極 220 と基準電極 27 とに挟まれている。なお、後述するモニタセル 23 およびポンプセル 24 も、固体電解質体 26 および基準電極 27 を構成要素として含むが、実施形態 1 においては、検出セル 22 、モニタセル 23 、および、ポンプセル 24 は、固体電解質体 26 および基準電極 27 を共有している。

20

【0028】

検出電極 220 は、白金 (Pt) とロジウム (Rh) とを含む貴金属と、固体電解質体 26 を構成する固体電解質と同組成の固体電解質とを含んでいる。つまり、検出電極 220 は、触媒として作用する白金およびロジウムと、酸素イオン伝導性を有するジルコニア質の固体電解質とを含んで構成される電極である。検出電極 220 に含まれる固体電解質は、検出セル 22 を構成する固体電解質体 26 と一体的に結合され、互いの間でイオン伝導が可能な状態になっている。測定ガス室 20 に導入された排ガス中に含まれる NO_x は、露出した貴金属の表面に吸着し、触媒作用により窒素イオンと酸素イオンとに電離する。このうち、酸素イオンが検出電極 220 に含まれる固体電解質内を伝導する。この電荷はさらに固体電解質体 26 に伝導し、これがセンサ電流として検出される。そして、センサ電流の大きさに基づいて NO_x の濃度が検出される。なお、検出電極 220 の詳細な微細構造については、後述する。

30

【0029】

モニタセル 23 は、モニタ電極 230 と、固体電解質体 26 と、基準電極 27 とを有している。上記したように、モニタセル 23 は、固体電解質体 26 と基準電極 27 とを検出セル 22 と共有している。モニタ電極 230 は、固体電解質体 26 における測定ガス室 20 に露出した一方に形成されている。モニタ電極 230 は、例えば、白金 (Pt) と金 (Au) とを含む電極であり、NO_x を分解する能力を有しないものの、酸素分子を分解可能であり、酸素イオンに起因する電流が流れようになっている。

40

【0030】

モニタ電極 230 は、導入口 202 から検出セル 22 へ流れる排ガスの流束方向に対して直交する方向において、検出電極 220 と隣り合って形成されている。すなわち、測定ガス室 20 内に均一に導入される排ガスの流束に対して、検出電極 220 とモニタ電極 23

50

0とは等価の曝露条件下にある。モニタセル23は、ポンプセル24によって酸素濃度が調整された後における、排ガス中に含まれる残留酸素の濃度を検出する。具体的には、モニタセル23は、残留酸素に起因して生じる固体電解質体26を流れる電流を検出する。このガスセンサ素子2では、検出セル22の出力から、モニタセル23の出力を減算することにより、残留酸素に起因する検出セル22の出力のオフセットをキャンセルしてNO_xの濃度を検出することができるようになっている。

【0031】

ポンプセル24は、検出セル22およびモニタセル23に対して、排ガスの導入において上流に位置している。ポンプセル24は、ポンプ電極240と、固体電解質体26と、基準電極27とを有している。ポンプ電極240は、固体電解質体26における測定ガス室20に露出した一方に形成されている。ポンプ電極240は、モニタ電極230と同様に白金(Pt)と金(Au)とを含む電極であり、酸素を還元して酸素イオンを生じさせる。酸素イオンは、固体電解質体26を伝導して基準電極27側に移動し、基準ガス室21に排出される。このように、ポンプセル24は、そのポンピング作用によって測定ガス室20内の酸素濃度を調整するセルである。つまり、ポンプセル24は、排ガスの流れに対して上流側において排ガス中の酸素濃度を調整し、検出セル22およびモニタセル23は、酸素濃度が調整された後の排ガスに対して、NO_xに起因する電流および残留酸素に起因する電流をそれぞれ出力する。

【0032】

実施形態1におけるポンプセル24は、排ガス中に存在する物質を分解して還元ガスを発生させる機能を有している。具体的には、ポンプセル24は、排ガスに含まれる水分子を分解して水素ガスを発生させる。水素ガスは還元性を有し、ガスセンサ素子2の始動時にこの機能が用いられることにより、検出電極220に吸収される酸素を還元して除去する。

【0033】

ヒータ25は、固体電解質体26の温度を600以上 の温度に維持して固体電解質として機能させるものである。ヒータ25は、セラミックス基板251の間に通電によって発熱する導体層252を設けて形成されている。導体層252は、各種電極220、230、240、27が形成される面を正面視したとき、固体電解質体26にオーバーラップするように形成されており、少なくとも各種電極220、230、240、27が形成される部分およびその近傍の温度を活性温度に維持できるようになっている。なお、ヒータ25により実現される固体電解質体26の温度分布は、要求される性能に応じて適宜設定されることができ、要求される温度分布に対応して導体層252の引き回しを設定することができる。

【0034】

次に、図3～図10を参照して、検出電極220の詳細な微細構造について説明する。

【0035】

図3～図6に例示されるように、検出電極220は、白金およびロジウムを少なくとも含む貴金属より構成される貴金属領域221と、固体電解質より構成される固体電解質領域222と、貴金属と固体電解質とが混在する混在領域223とを有している。また、図3に例示されるように、検出電極220は、気孔224を有している。実施形態1において、固体電解質領域222を構成する固体電解質は、具体的には、固体電解質体26を構成する固体電解質と同組成の固体電解質より構成されている。混在領域223は、具体的には、貴金属領域221と固体電解質領域222との界面Iに沿って形成されている。また、混在領域223は、具体的には、Pt-Rh合金とZrO₂とを含んで構成することができる。

【0036】

ここで、混在領域223の幅をdとする。混在領域223の幅dは、次のようにして測定される。図5に例示されるように、走査型電子顕微鏡(SEM)観察にて、検出電極220の厚み方向に沿う断面の反射電子像を5視野取得する。この際、観察倍率は10000倍とする。次いで、取得した各反射電子像について、混在領域223と貴金属領域221

1との界面 I 1と、混在領域 2 2 3 と固体電解質領域 2 2 2 との界面 I 2 との間の最短距離を等間隔にてそれぞれ 10箇所ずつ測定する。得られた 5 視野分の測定値（つまり、合計 50 箇所の測定値）の平均値が、混在領域 2 2 3 の幅 d (nm) とされる。

【 0 0 3 7 】

また、混在領域 2 2 3 全体に対する、混在領域 2 2 3 におけるロジウムが偏在するロジウム偏在部の割合を L とする。ロジウム偏在部の割合 L は、次のようにして測定される。走査透過型電子顕微鏡 (S T E M) 、エネルギー分散型 X 線分析 (E D S) 装置を用い、検出電極 2 2 0 の厚み方向に沿う断面における混在領域 2 2 3 について、E D S 点分析（測定範囲：直径 10 nm ）を 1 視野（倍率：例えば、20万倍）あたり 20 点以上実施する。図 6 (a) に、混在領域の S T E M 像の一例、図 6 (b) に、混在領域における Z r 元素の E D S マッピング像の一例、図 6 (c) に、混在領域における P t 元素の E D S マッピング像の一例、図 6 (d) に、混在領域における R h 元素の E D S マッピング像の一例を示す。なお、点分析する箇所は、例えば、画像の縦横それぞれに等間隔に 8 本のラインを引き、混在領域 2 2 3 内におけるライン交点から点分析すべき箇所を決定することができる。この際、点分析すべき箇所が 20 点以上となるように、必要に応じて上記のライン数を増減させることができる。次いで、各測定点における R h 比率を、以下の式 1 より算出する。

$$R h \text{ 比率} (\%) = 100 \times (R h [\text{wt\%}]) / (R h [\text{wt\%}] + P t [\text{wt\%}]) \cdots \text{式 1}$$

次いで、上記 R h 比率が 80 % を超える測定点をロジウム偏在部とし、全測定点数に対するロジウム偏在部の割合を、以下の式 2 より算出し、算出された値がロジウム偏在部の割合 L (%) とされる。

$$ロジウム偏在部の割合 L (\%) = 100 \times (R h \text{ 比率が } 80 \% \text{ を超える測定点の点数}) / (\text{全測定点数}) \cdots \text{式 2}$$

【 0 0 3 8 】

図 7 に例示されるように、混在領域 2 2 3 の幅 d とロジウム偏在部の割合 L とで表される d - L 直交座標系において、検出電極 2 2 0 の電極容量が所定値となるときの混在領域 2 2 3 の幅 d とロジウム偏在部の割合 L との相関を表す曲線を相関曲線 R として定義する。d - L 直交座標系では、横軸が混在領域 2 2 3 の幅 d 、縦軸がロジウム偏在部の割合 L とされる。相関曲線 R は、具体的には、混在領域 2 2 3 の幅 d を横軸にとり、ロジウム偏在部の割合 L を少なくとも 2 点以上プロットし、各プロット点における検出電極 2 2 0 の電極容量より、重回帰分析にて同じ電極容量となる相関線を求めることによって得ることができる。つまり、相関曲線 R は、混在領域 2 2 3 の幅 d およびロジウム偏在部の割合 L の組み合わせからなる少なくとも 2 点の座標を用い、重回帰分析にて同じ電極容量となる相関線を求めることにより得ることができる。より具体的には、図 7 では、例えば、d - L 直交座標系における電極容量 X 1 (μ F) となる座標 (d 1 , L 1) と、電極容量 X 3 (μ F) となる座標 (d 3 , L 3) の 2 点のプロット点を用い、重回帰分析にて同じ電極容量となる相関曲線 R を求めた例が示されている。なお、重回帰分析する際のプロット点の座標数は、より高い相関を得るなどの観点から、好ましくは、3 点以上とすることができる。

【 0 0 3 9 】

検出電極 2 2 0 の電極容量は、インピーダンスアナライザを用い、C o l e - C o l e プロットに対して、等価回路フィッティングを行うことにより求めることができる。具体的には、検出電極 2 2 0 の電極容量の測定は、センサ使用温度である 700 ~ 900 °C 、N O ガス雰囲気（例えば、2000 ppm ）下にて実施される。図 8 に、検出電極 2 2 0 の等価回路モデルを示す。また、図 9 に、C o l e - C o l e プロット線図の模式図を示す。また、図 10 に、B o d e 線図の模式図を示す。等価回路モデルにおいて、R 1 は、固体電解質の粒内抵抗である。R 2 は、電極の貴金属粒子と固体電解質粒子との粒界抵抗である。R 3 は、電極の貴金属粒子とガスとの界面抵抗、N O ガス分子の吸着による抵抗、表面拡散による抵抗の合計、すなわち、電極反応抵抗である。C 2 は、電極の貴金属粒子と

10

20

30

40

50

固体電解質粒子との粒界の静電容量である。C₃は、電極の貴金属粒子とガスとの界面の静電容量である。検出電極220の電極容量C_eは、C₂とC₃の和である(C_e = C₂ + C₃)。抵抗(R₁, R₂, R₃)は、Cole-Coleプロット線図における各半円の弦より求めることができる。なお、Cole-Coleプロット線図におけるインピーダンスZの実数成分をZ_{re}、インピーダンスの虚数成分をZ_{im}とすると、|Z| = (Z_{re}² + Z_{im}²)の関係を満たす。静電容量(C₂, C₃)は、Bode線図において曲線が折れ曲がる周波数(f₂, f₃)を求め、C = 1 / (2πf · R)の公式に、対応する抵抗と周波数の値を代入することによって求めることができる。つまり、検出電極220の電極容量C_eは、以下の式より算出することができる。

$$C_e = C_2 + C_3 = 1 / (2\pi f_2 \cdot R_2) + 1 / (2\pi f_3 \cdot R_3)$$

10

【0040】

ガスセンサ素子2において、検出電極220は、図7に例示されるように、混在領域223の幅dとロジウム偏在部の割合Lとが上述した相関曲線Rより下側の領域にある。つまり、ガスセンサ素子2は、d-L直交座標系において、相関曲線Rより下側(図7中の斜線を引いた領域内)にある各座標(d, L)の中から、混在領域223の幅dとロジウム偏在部の割合Lとが選択される。なお、相関曲線Rより下側の領域は、相関曲線RがL = f(d)(但し、f(d)は、混在領域223の幅dの関数)で表されるときに、L < f(d)となる領域である。実験例にて後述するが、相関曲線Rは、混在領域223の幅dの増加に伴ってロジウム偏在部の割合Lが減少する曲線となる。また、相関曲線Rは、検出電極220の電極容量が増加するほど上方に位置し、検出電極220の電極容量が小さくなるほど下方に位置する。したがって、例えば、検出電極220の電極容量を所定値以下とする要請があった場合には、検出電極220の電極容量が所定値となるときの相関曲線Rより下側の領域内となるように混在領域223の幅dとロジウム偏在部の割合Lとを設定すればよいことになる。より具体的には、図7に示されるように、検出電極220の電極容量を所定値(例えば、X2)以下とする要請があった場合において、混在領域223の幅がd'であったときには、検出電極220の電極容量が所定値(X2)となるときの相関曲線Rより求められる、混在領域223の幅がd'であるときのロジウム偏在部の割合L'よりも小さくなるようにロジウム偏在部の割合を設定すればよい。同様に、検出電極220の電極容量を所定値(例えば、X2)以下とする要請があった場合において、ロジウム偏在部の割合L'であったときには、検出電極220の電極容量が所定値(X2)となるときの相関曲線Rより求められる、ロジウム偏在部の割合がL'であるときの混在領域223の幅d'よりも小さくなるように混在領域223の幅を設定すればよい。

20

【0041】

ガスセンサ素子2において、検出電極220は、具体的には、混在領域223の幅dとロジウム偏在部の割合Lとが検出電極220の電極容量が300μFとなるときの相関曲線Rより下側の領域にある構成とされる。

30

【0042】

この構成によれば、電流のノイズやヒステリシス低減によるNOxガス濃度の検出精度向上を確実なものとすることができます。そのため、この構成によれば、NOxガス濃度の検出に有利なガスセンサ素子2、ガスセンサ1を得やすくなる。

40

【0043】

これは、次の理由による。外部からの低周波ノイズは、検出電極220の電極容量より増幅される。そのため、検出電極220の電極容量を低減することによりNOx出力ノイズが低減し、NOx出力の静的精度が向上する。また、検出電極220の電極容量に電荷が溜まると、過渡的な電圧変化があった場合に、電流値が電圧変化に対して遅れ、ヒステリシスが生じる。そのため、検出電極220の電極容量を低減することによりNOx出力の動的精度が向上する。

【0044】

検出電極220は、好ましくは、混在領域223の幅dとロジウム偏在部の割合Lとが検出電極220の電極容量が250μFとなるときの相関曲線Rより下側の領域にある構成

50

、より好ましくは、混在領域 223 の幅 d とロジウム偏在部の割合 L とが検出電極 220 の電極容量が 200 μ F となるときの相関曲線 R より下側の領域にある構成、さらに好ましくは、混在領域 223 の幅 d とロジウム偏在部の割合 L とが検出電極 220 の電極容量が 150 μ F となるときの相関曲線 R より下側の領域にある構成とすることができる。

【0045】

ガスセンサ素子 2 において、混在領域 223 の幅 d は、具体的には、30 nm 以上とすることができる。この構成によれば、混在領域 223 における被測定ガス G 中の特定ガスを含む気相と、貴金属領域 221 と、固体電解質領域 222 とによる三相界面を十分な量としやすくなる。そのため、検出電極 220 の電極反応抵抗を低減しやすくなり、検出電極 220 の活性を向上させることができる。なお、混在領域 223 の幅 d は、検出電極 220 の活性向上等の観点から、好ましくは、40 nm 以上、より好ましくは、50 nm 以上、さらに好ましくは、100 nm 以上とすることができます。また、R h は還元性を有するため凝集して安定する性質があり、高温維持による熱負荷を与えると R h 粒子同士が凝集し反応抵抗が増大する。混在領域 223 の幅 d が大きくなり過ぎるとより凝縮が進みやすくなる。高温維持による熱負荷に対する耐久性の観点から、混在領域 223 の幅 d は、好ましくは、3000 nm 以下、より好ましくは、2000 nm 以下、さらに好ましくは、1500 nm 以下、さらにより一層好ましくは、1000 nm 以下とすることができます。

10

【0046】

ガスセンサ素子 2 において、検出電極 220 の電極反応抵抗は、具体的には、15000 以下とすることができます。この構成によれば、高活性で高精度な NOx 出力を得やすくなる。

20

【0047】

なお、検出電極 220 の電極反応抵抗は、上述した検出電極 220 の電極容量の測定にて説明した R 3 であり、この R 3 は、検出電極 220 の電極容量の測定時に合わせて算出することができる。また、後述の実験例にて示されるように、混在領域 223 の幅 d を 30 nm 以上とすることにより、検出電極 220 の電極反応抵抗を 15000 以下とすることができます。

【0048】

検出電極 220 の電極反応抵抗は、NOx 出力の高精度化等の観点から、好ましくは、14000 以下、より好ましくは、13000 以下、さらに好ましくは、12000 以下とすることができます。なお、検出電極 220 の電極反応抵抗は、小さいほど良いため、下限は特に制限されない。

30

【0049】

ガスセンサ素子 2 において、検出電極 220 に含まれる貴金属は、ロジウムを 30 ~ 70 質量%、白金を 70 ~ 30 質量% 含む構成とすることができます。具体的には、検出電極 220 に含まれる貴金属は、ロジウムを 30 ~ 70 質量%、白金を 70 ~ 30 質量% 含む Pt - Rh 合金より構成することができる。これらの構成によれば、R h による NOx 分解性と、R h の酸化膨張による検出電極 220 の剥離強度の確保とのバランスに優れる。

【0050】

上記した実施形態では、ガスセンサ素子 2 がモニタセル 23 を有する構成について説明したが、被測定ガス G 中の特定ガスの濃度を検出するという観点において、モニタセル 23 は、必須な構成ではない。但し、ポンプセル 24 により酸素濃度が調整された後のガス中における酸素濃度を正しく検出し、検出セル 22 の出力に対してバックグラウンドの補正を行うという点ではモニタセル 23 を有していることが好ましい。

40

【0051】

また、上記した実施形態では、検出電極 220 を構成する貴金属として Pt と Rh を含むものについて説明したが、Pt と Rh にパラジウム (Pd) やルテニウム (Ru) などを添加するように構成しても良い。

【0052】

また、測定ガス室 20 において、検出セル 22 が形成された空間とポンプセル 24 が形成

50

された空間とを被測定ガス G が往来可能に分離されるように構成しても良い。具体的には、例えば、ガスセンサ素子 2 は、検出セル 2 2 が形成された空間とポンプセル 2 4 が形成された空間との間に拡散律速体（不図示）が形成された構成とすることができる。拡散律速体は、検出セル 2 2 とポンプセル 2 4 とを分離することによって測定ガス室 2 0 を 2 つの空間に分離しつつ、拡散抵抗を調整しながら被測定ガス G を透過させることができる。

【 0 0 5 3 】

検出電極 2 2 0 は、例えば、次のようにして形成することができる。Pt - Rh 合金粒子等の Pt と Rh とを少なくとも含む貴金属粒子と、イットリア安定化ジルコニア粒子等のジルコニア質の固体電解質粒子と、必要に応じて造孔剤とを含む混合物を固体電解質体 2 6 の表面に塗布し、窒素雰囲気中にて焼き付ける。次いで、窒素ガス雰囲気中、焼き付けた検出電極 2 2 0（厳密には検出電極 2 2 0 となる前の電極）と基準電極 2 7 との間に電圧を印加し、通電処理を行う。これにより貴金属粒子とジルコニア質の固体電解質粒子との界面にて ZrO₂ の一部が Zr に還元され、Zr に Pt、Rh が固溶する。その後、雰囲気中に酸素ガスを導入し、上記還元された Zr を再酸化させて ZrO₂ とする。これにより、貴金属領域 2 2 1 と固体電解質領域 2 2 2 との界面に、Zr - Pt - Rh の混在領域 2 2 3 が形成される。ここで、貴金属粒子において Pt と Rh は全率固溶しているが、各元素の固溶速度が異なるため、通電処理時の温度が高くなるほど固溶速度の差が大きくなる。このため、Pt、Rh が Zr へ固溶する際に、電極温度が高すぎると、固溶速度差のため全率固溶していた Pt - Rh 合金が分離してしまい、Rh が偏在しやすくなる。また、電極温度が低すぎると、固溶が進まない。Rh の偏在を抑え、十分な混在領域 2 2 3 の幅を得るために、電極温度を低めに設定し、通電時間を相対的に長くする。電極温度を高めに設定したい場合には、通電時間を相対的に短くすることにより、Rh の偏在を最小限に抑えることができる。電極温度、通電時間、印可電圧はこれらの現象を考慮して適宜設定することができる。なお、検出電極 2 2 0 以外の各構成の形成方法については、公知の技術を適用することができる。

【 0 0 5 4 】

（実験例）

上述した製造方法に従って、検出電極の電極容量が異なる 4 つのガスセンサ素子を作製した。本例では、Pt - Rh 合金粒子とイットリア安定化ジルコニアと造孔剤とを含むペースト状の混合物を用い、通電処理条件を変えることにより、イットリア安定化ジルコニアより構成される固体電解質体の表面に各検出電極を形成した。各ガスセンサ素子について、上述した測定方法により検出電極の電極容量を測定し、測定された検出電極の電極容量が 144 μF であったガスセンサ素子を試料 1 、検出電極の電極容量が 155 μF であったガスセンサ素子を試料 2 、検出電極の電極容量が 410 μF であったガスセンサ素子を試料 1 C 、検出電極の電極容量が 390 μF であったガスセンサ素子を試料 2 C とした。

【 0 0 5 5 】

SEM 観察および EDS 分析の結果から、各試料のガスセンサ素子は、いずれも、上述した図 6 で示されるものと同様に、検出電極が、Pt - Rh 合金とイットリア安定化ジルコニアと気孔とを含んで構成されており、Pt - Rh 合金より構成される貴金属領域と、イットリア安定化ジルコニアより構成される固体電解質領域と、Pt - Rh 合金とイットリア安定化ジルコニアとが混在する混在領域とを有していることが確認された。

【 0 0 5 6 】

各試料のガスセンサ素子における検出電極について、上述した測定方法に従って混在領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L を測定した。次いで、混在領域の幅 d を横軸として、ロジウム偏在部の割合 L の値をプロットした。次いで、試料 1 、試料 2 、試料 1 C 、試料 2 C の 4 つの水準について、検出電極の電極容量を目的変数 y 、混在領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L とを説明変数 (x₁, x₂) として重回帰分析することにより、以下のような重回帰式を得た。

$$y = 0 + 1 \times x_1 + 2 \times x_2 \quad (\text{但し}, \quad 0, \quad 1, \quad 2 \text{ は偏回帰係数})$$

さらに、検出電極の電極容量は、ロジウム偏在部の総量に影響を受ける、すなわち、混在

10

20

30

40

50

領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L との積によって変化することから 2 つの説明変数の相互作用も考慮して重回帰分析を行うことにより、以下のような重回帰式を得た。

$$y = 0 + 1 \times 1 + 2 \times 2 + 3 \times 1 \times 2 \quad (\text{但し}, \quad 0, \quad 1, \quad 2, \quad 3 \text{ は偏回帰係数})$$

この重回帰式を以下のように変形し、任意の電極容量を y に代入することにより、各相関曲線 R を求めた。その結果を、図 11 に示す。

$$\text{相関曲線 } R : x_2 = (y - 0 - 1 \times 1) / (2 + 3 \times 1)$$

(但し、0、1、2、3 は偏回帰係数)

【0057】

図 11 に示されるように、混在領域の幅 d の増加に伴い、ロジウム偏在部の割合 L が減少することがわかる。また、相関曲線は、検出電極の電極容量が増加するほど上方に位置し、検出電極の電極容量が小さくなるほど下方に位置することがわかる。この結果から、検出電極の電極容量を所定値以下とする要請があった場合に、検出電極の電極容量が所定値となる相関曲線より下側の領域（相関曲線の負側）から混在領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L を設定することにより、その相関曲線の電極容量よりも電極容量を低減することができるようである。つまり、混在領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L の組み合わせた座標 (c, d) が混在領域の幅 d について負側、かつ、ロジウム偏在部の割合 L について負側であるように、混在領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L を設定することにより、その相関曲線の電極容量よりも電極容量を低減することができるといえる。

【0058】

次に、上記と同様にして、検出電極の電極容量が異なる複数のガスセンサ素子を作製し、 NO_x 出力ノイズを測定した。 NO_x 出力ノイズの測定は、 N_2 雰囲気、 O_2 雰囲気、 NO 雰囲気においてセンサを駆動させて行った。 NO_x 出力ノイズは、得られた NO_x 出力波形の 20 sec 間の波形において、最大ピークと最小ピークの差より計算した。その結果を、図 12 に示す。図 12 に示されるように、検出電極の電極容量と NO_x 出力との関係線によれば、 NO_x 出力ノイズは、検出電極の電極容量の増加に伴ってほぼ比例的に増加することがわかる。よって、図 11 および図 12 によれば、検出電極の電極容量の低減により電流のノイズやヒステリシスが抑制され、被測定ガス中の特定ガスの濃度を高精度に検出することが可能になることがわかる。また、図 12 によれば、 NO_x 検出精度向上のために NO_x ノイズを 10 ppm 以下とするには、検出電極の電極容量を 300 μF 以下とすることが望ましいこともわかる。

【0059】

次に、上記と同様にして、検出電極の電極容量が異なる複数のガスセンサ素子を作製し、上述した測定方法に従って、混在領域の幅 d および検出電極の電極反応抵抗を測定した。その結果を、図 13 に示す。図 13 に示されるように、混在領域の幅 d と検出電極の電極反応抵抗との関係によれば、検出電極の電極反応抵抗は、混在領域の幅 d の増加に伴って減少することがわかる。また、図 13 によれば、 NO_x 検出精度向上のために検出電極の電極反応抵抗を 15000 以下とするには、混在領域の幅 d を 30 nm 以上とすることが望ましいこともわかる。なお、図 14 は、混在領域の幅 d (nm) とロジウム偏在部の割合 L (%) との関係において、混在領域の幅 $d = 30 \text{ nm}$ のラインを示したものである。図 14 に例示されるように、混在領域の幅 d とロジウム偏在部の割合 L とが、検出電極の電極容量が 300 μF となるときの相関曲線より下側、かつ、混在領域の幅 d が 30 nm 以上である領域にあることにより、検出電極の電極容量の低減によって NO_x 検出精度向上に有利なガスセンサ素子を得やすくなる。

【0060】

本発明は、上記実施形態、実験例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の変更が可能である。また、実施形態、実験例に示される各構成は、それぞれ任意に組み合わせることができる。

以下、参考形態の例を付記する。

項 1.

10

20

30

40

50

酸素イオン伝導性を有するジルコニア質の固体電解質より構成される固体電解質体(26)と、

上記固体電解質体の一方面に設けられ、被測定ガス(G)中の特定ガスの濃度を検出するための検出電極(220)と、

上記固体電解質体の他方面に設けられ、基準ガス(A)に曝される基準電極(27)と、を備えたガスセンサ素子(2)であって、

上記検出電極は、白金およびロジウムを少なくとも含む貴金属より構成される貴金属領域(221)と、上記固体電解質より構成される固体電解質領域(222)と、上記貴金属と上記固体電解質とが混在する混在領域(223)とを有しており、

上記混在領域の幅dと、上記混在領域全体に対する、上記混在領域における上記ロジウムが偏在するロジウム偏在部の割合Lとで表されるd-L直交座標系において、上記検出電極の電極容量が所定値となるときの上記混在領域の幅dと上記ロジウム偏在部の割合Lとの相関を表す曲線を相関曲線(R)として定義したとき、

上記検出電極は、上記相関曲線より下側の領域から上記混在領域の幅dと上記ロジウム偏在部の割合Lとが設定される、ガスセンサ素子(2)。

項2.

上記検出電極は、上記電極容量が $300\mu F$ となるときの上記相関曲線より下側の領域から上記混在領域の幅dと上記ロジウム偏在部の割合Lとが設定される、項1に記載のガスセンサ素子。

項3.

上記混在領域の幅dが $30nm$ 以上である、項1または項2に記載のガスセンサ素子。

項4.

上記検出電極の電極反応抵抗が 15000 以下である、項1～項3のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。

項5.

上記貴金属は、上記ロジウムを $30\sim70$ 質量%、上記白金を $70\sim30$ 質量%含む、項1～項4のいずれか1項に記載のガスセンサ素子。

項6.

項1～項5のいずれか1項に記載のガスセンサ素子を有するガスセンサ(1)。

【符号の説明】

【0061】

1 ガスセンサ

2 ガスセンサ素子

26 固体電解質体

220 検出電極

221 貴金属領域

222 固体電解質領域

223 混在領域

R 相関曲線

27 基準電極

G 被測定ガス

A 基準ガス

10

20

30

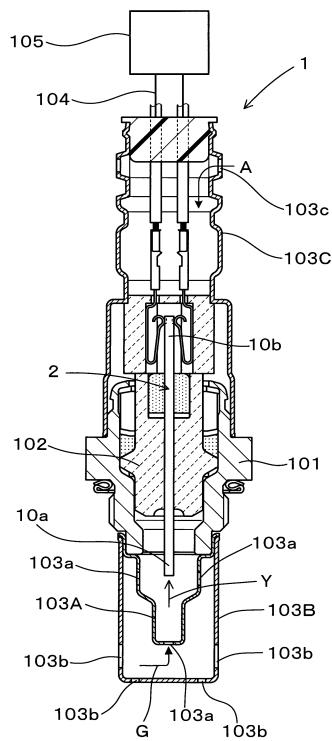
40

50

【四面】

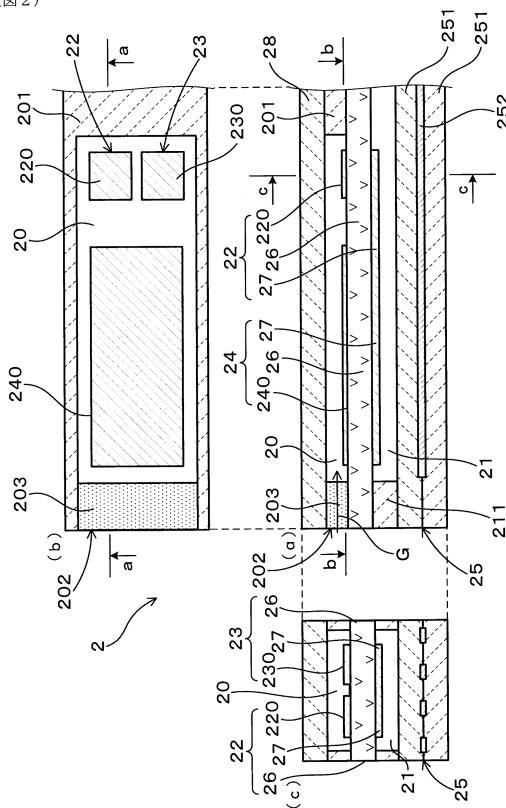
【 四 1 】

(図 1)



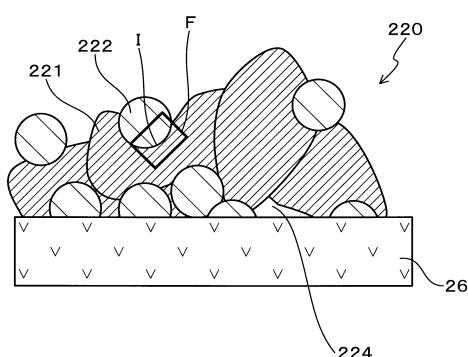
【図2】

(図2)



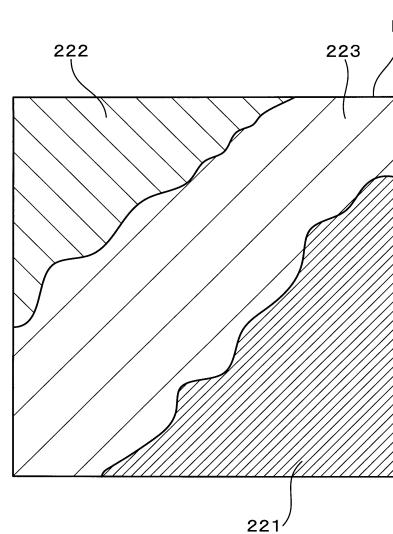
【図3】

(图3)



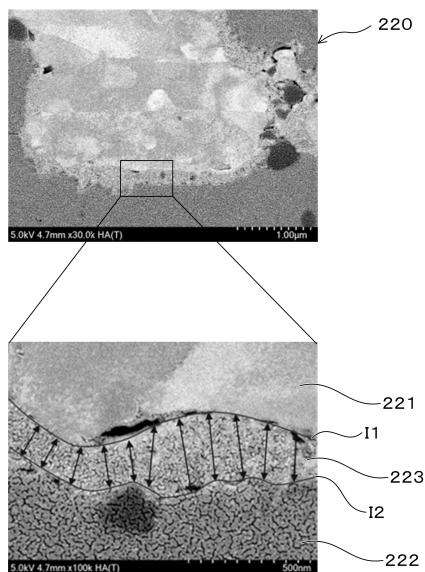
【 四 4 】

(図4)



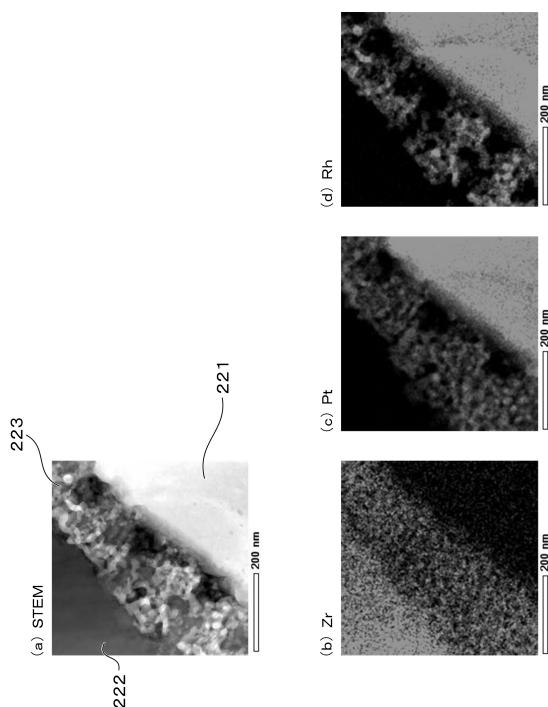
【図 5】

(図 5)



【図 6】

(図 6)

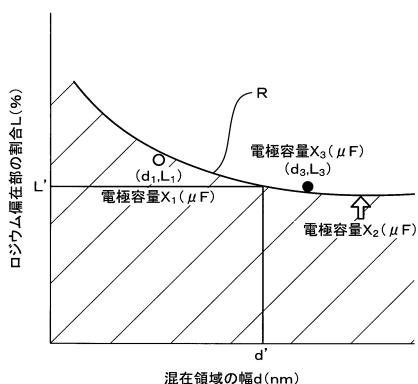


10

20

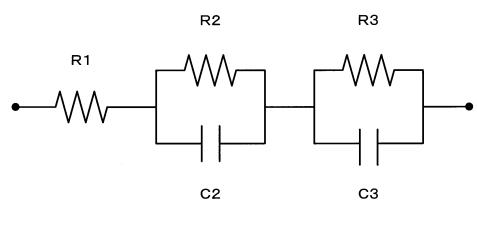
【図 7】

(図 7)



【図 8】

(図 8)



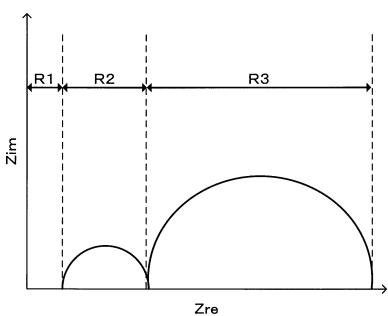
30

40

50

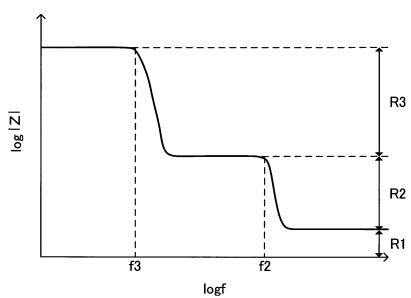
【図 9】

(図 9)



【図 10】

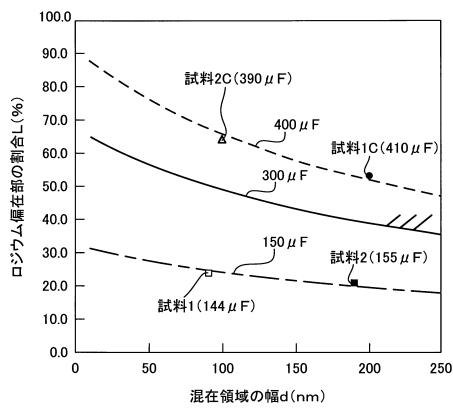
(図 10)



10

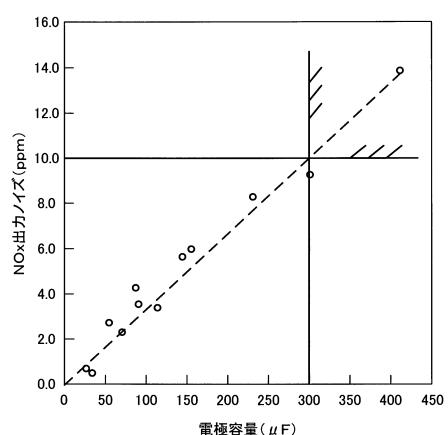
【図 11】

(図 11)



【図 12】

(図 12)



20

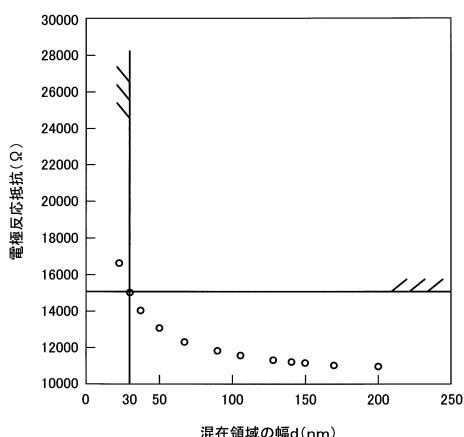
30

40

50

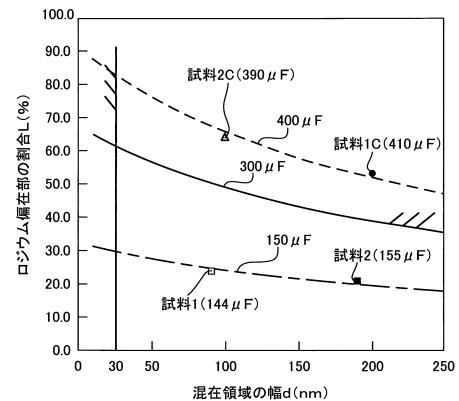
【図 1 3】

(図 1 3)



【図 1 4】

(図 1 4)



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献
- 特開2018-100879(JP,A)
特開2017-150933(JP,A)
特開2014-122878(JP,A)
特開2017-116530(JP,A)
特開2019-015632(JP,A)
国際公開第2014/080867(WO,A1)
国際公開第2016/111345(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- G01N 27/416
G01N 27/41