

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013 年 6 月 13 日 (13.06.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/084097 A2

- (51) 国際特許分類 :  
G01N 27/41 (2006.01) G01N 27/416 (2006.01)  
G01N 27/409 (2006.01) G01N 27/419 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/IB2012/056552
- (22) 国際出願日 : 2012 年 11 月 20 日 (20.11.2012)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :  
特願 2011-247132 2011 年 11 月 11 日 (11.11.2011) JP
- (71) 出願人 : 日本特殊陶業株式会社 (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4678525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者 : 大塚 茂弘 (OTSUKA, Shigehiro); 〒4678525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 温川 正樹 (IONKAWA, Masaki); 〒4678525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 岩野 亨 (IWANO, Toru); 〒4678525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 寺本 諭司 (TERAMOTO, Satoshi); 〒4678525 愛知県名古屋市

屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 田中 邦治 (TANAKA, Kuni-haru); 〒4678525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 光岡 健 (MITSUOKA, Takeshi); 〒4678525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人 : 青木 昇, 外 (AOKI, Noboru et al); 〒48585 10 愛知県小牧市大字岩崎 2 8 0 8 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP).

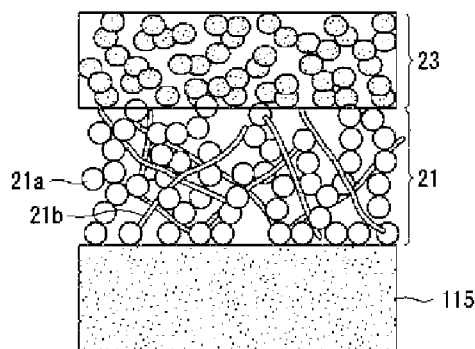
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

- (54) Title: GAS SENSOR ELEMENT, AND GAS SENSOR
- (54) 発明の名称 : ガスセンサ素子及びガスセンサ

[図6]



(57) Abstract: Provided is a gas sensor element and a gas sensor, wherein the gas sensor element is covered by two porous protective layers to suppress cracks caused by water contacting the gas sensor element, and the occurrence of cracks in the inner porous layer having high porosity is suppressed for improved layer strength. A gas sensor element (100) is provided with: a detection part (150) having a solid electrolyte (105) and a pair of electrodes (104, 106) arranged on the solid electrolyte; and a porous protective layer (20) formed covering the detection part. The porous protective layer is provided with an inner porous layer (21) and an outer porous layer (23). The porosity of the inner porous layer is higher than the porosity of the outer porous layer. The inner porous layer has, as essential components thereof, ceramic particles (21a), and ceramic fibers (21b) which have ceramic as the main component thereof and which have an average fiber length of 70 to 200  $\mu\text{m}$ . If the total amount of ceramic particles and ceramic fibers is 100 vol %, the amount of ceramic fibers is 25 to 75 vol %.

(57) 要約 :

[続葉有]

WO 2013/084097 A2



MZ, NA, RW, SD, SL, 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, MK,  
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 国際調査報告なし；国際調査報告を受け取り  
次第公開される。(規則 48.2(g))
- 優先権主張に対する優先権の回復のための請  
求に関する情報 (規則 26 の 2.3 及び 48.2(b)  
(vii))

## 明 細 書

発 明 の 名 称 ： ガスセンサ素子及びガスセンサ

技 術 分 野

[0001] 本発明は、例えば燃焼器や内燃機関等の燃焼ガスや排気ガス中に含まれる特定ガスのガス濃度を検出するのに好適に用いられるガスセンサ素子及びガスセンサに関する。

背景技術

[0002] 従来から、内燃機関の排気ガス中の特定成分（酸素等）の濃度を検出するためのガスセンサが用いられている。このガスセンサは自身の内部にガスセンサ素子を有し、ガスセンサ素子は、自身の先端側に固体電解質体と該固体電解質体に配置された一対の電極とを備えた検出素子部を有している。ここで、ガスセンサ素子は排気ガス中に含まれるシリコンやリンなどの被毒物質に晒されたり、排気ガス中の水滴が付着することがあるため、ガスセンサ素子の外表面には、被毒物質を捕捉したり、水滴がガスセンサ素子に直接接触しないよう多孔質保護層が被覆されている。つまり、測定対象ガス（排気ガス）に晒される検出素子部の全周を、多孔質保護層にて被覆している。

又、この多孔質保護層を２層とし、下層の気孔率を上層の気孔率よりも大きくすることで、気孔によって粗面化された下層上にアンカー効果で上層を密着させる技術が開発されている（特許文献１、２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２００３－３２２６３２号公報（請求項１５）  
特許文献２：特開２００７－２０６０８２号公報（請求項１５）

発 明 の 概 要

発 明 が 解 決 し ょ う と す る 課 題

[0004] このように、多孔質保護層を２層とし、下層の気孔率を上層の気孔率よりも大きくすると、下層に含まれる空隙（空間）の合計体積が大きくなって断

熱性が付与されるため、上層側が被水して冷却されても内側のガスセンサ素子が急冷され難くなり、ヒータ部によつて検出素子部を加熱した状態でもガスセンサ素子が被水によつて損傷するのを効果的に抑制できるという効果がある。

しかしながら、多孔質層の気孔率を高くすると、多孔質層を構成する粒子間の結合部位が少なくなつて層強度が低下するという問題がある。一方、多孔質層の高い気孔率を維持しつつ、層強度についても向上させる方法として、より微粒の粒子（以下、微粒子という）を用いて多孔質層を形成する方法がある。しかしながら、多孔質層を微粒子のスラリーを用いて形成すると、粒子間の結合部位が多くなるので層強度は向上するものの、スラリー乾燥時に溶媒が減少し、表面張力によつて微粒子が引つ張られて層中にクラックが発生し易い。

そこで、本発明は、2層の多孔質保護層でガスセンサ素子を被覆することでガスセンサ素子の被水によるクラックを抑制すると共に、気孔率の高い内側多孔質層のクラック発生を抑制し、層強度を向上させたガスセンサ素子及びガスセンサの提供を目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を解決するため、本発明のガスセンサ素子は、固体電解質体と該固体電解質体に配置された一対の電極とを有する検知部と、前記検知部を被覆してなる多孔質保護層と、を備えるガスセンサ素子において、前記多孔質保護層は、前記検知部側に設けられる内側多孔質層と、前記内側多孔質層よりも外側に形成される外側多孔質層と、を備え、前記内側多孔質層の気孔率は前記外側多孔質層の気孔率より高く、前記内側多孔質層は、セラミック粒子と、セラミックを主成分とする平均繊維長さ70～200 $\mu$ mのセラミック繊維と、を主成分とし、かつ前記セラミック繊維の含有量が、セラミック粒子及びセラミック繊維の含有量を100vol%としたときに、25～75vol%である。

このように、外側多孔質層の気孔率を内側多孔質層の気孔率に対して小さ

くすることで、被毒物質や水滴は気孔率を小さくした外側多孔質層で効果的に捕捉されるので、検知部まで到達し難い。その上、内側多孔質層の気孔率を外側多孔質層の気孔率よりも大きくすることで、内側多孔質層に含まれる空隙（空間）の合計体積が大きくなって断熱性が付与されるため、外側多孔質層側が被水して冷却されても内側の検知部が急冷され難くなり、ヒータ部によつて検知部を加熱した状態でもガスセンサ素子が被水によつて損傷するのを効果的に抑制できるという効果がある。

又、気孔率の高い内側多孔質層を、セラミック粒子とセラミックを主成分とするセラミック繊維とを主成分とすることで、内側多孔質層が強靱化し、層強度を向上させることができる。その上、微粒子を用いて内側多孔質層を形成する場合のような、表面張力によつて微粒子が引つ張られて層中にクラックが発生することを抑制できる。

なお、「セラミック粒子と、セラミックを主成分とするセラミック繊維と、を主成分とする」とは、内側多孔質層を構成する材質の50%以上がセラミック粒子及びセラミック繊維で構成されていることを指す。なお、セラミックとは、アルミナ、シリカ、スピネル、ジルコニア、ムライト、ジルコン及びコージエライト、炭化珪素、窒化珪素、チタニア等を指す。また、内側多孔質層には、セラミック粒子及びセラミック繊維のほか、ガラス成分等が含まれていても良い。

[0006] さらに、セラミック繊維は、平均繊維長さ70～200 $\mu$ mであり、且つ、セラミック粒子及びセラミック繊維の含有量を100vol%としたときに、セラミック繊維の含有量を25～75vol%としている。これにより、内側多孔質層のクラック発生を抑制しつつ、層強度を向上させることができる。なお、セラミック繊維の平均繊維長さが70 $\mu$ m未満であると、層中のクラック抑制効果が十分でなく、200 $\mu$ mを超えると、セラミック繊維が長くなり過ぎて、内側多孔質層中のセラミック粒子の焼結（粒子間の結合）が阻害されるため、内側多孔質層の層強度が低下することがある。また、セラミック繊維の含有量が25vol%未満であると、層中のクラック抑制

効果が十分でなく、75vol%を超えると、セラミック繊維の含有量が多くなり過ぎて、内側多孔質層中のセラミック粒子の焼結（粒子間の結合）が阻害されるため、内側多孔質層の層強度が低下することがある。

[0007] 本発明のガスセンサは、被測定ガス中の特定ガス成分の濃度を検出するセンサ素子と、該センサ素子を保持するハウジングとを備えるガスセンサにおいて、前記センサ素子は、前記ガスセンサ素子を用いることを特徴とする。

### 発明の効果

[0008] この発明によれば、2層の多孔質保護層でガスセンサ素子を被覆することでガスセンサ素子の被水によるクラックを抑制すると共に、気孔率の高い内側多孔質層のクラック発生を抑制し、層強度を向上させることができる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の第1の実施形態に係るガスセンサ（酸素センサ）の長手方向に沿う断面図である。

[図2]検出素子部及びヒータ部の模式分解斜視図である。

[図3]図1の検出素子部の先端側（検知部）の部分拡大断面図である。

[図4]ガスセンサ素子の軸線方向に直交する模式断面図である。

[図5]内側多孔質層の断面構造の一例を示す模式図である。

[図6]第1の実施形態におけるガスセンサ素子の変形例を示し、長手方向に沿う断面図である。

[図7]本発明の第2の実施形態に係るガスセンサ（NOxセンサ）におけるガスセンサ素子の長手方向に沿う断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施形態について説明する。

図1は本発明の第1の実施形態に係るガスセンサ（酸素センサ）1の長手方向（軸線L方向）に沿う断面図、図2は検出素子部300及びヒータ部200の模式分解斜視図、図3は検出素子部300の軸線L方向に直交する断面図である。

[0011] 図1に示すように、ガスセンサ1は、検出素子部300及び検出素子部3

００に積層されるヒータ部２００から構成されるガスセンサ素子１００、ガスセンサ素子１００等を内部に保持する主体金具（特許請求の範囲の「ハウジング」に相当）３０、主体金具３０の先端部に装着されるプロテクタ２４等を有している。ガスセンサ素子１００は軸線Ｌ方向に延びるように配置されている。

[001 2] ヒータ部２００は、図２に示すように、アルミナを主体とする第１基体１０１及び第２基体１０３と、第１基体１０１と第２基体１０３とに挟まれ、白金を主体とする発熱体１０２を有している。発熱体１０２は、先端側に位置する発熱部１０２ａと、発熱部１０２ａから第１基体１０１の長手方向に沿って延びる一对のヒータリード部１０２ｂとを有している。そして、ヒータリード部１０２ｂの末端は、第１基体１０１に設けられるヒータ側スルーホール１０１ａに形成された導体を介してヒータ側パッド１２０と電氣的に接続している。

[001 3] 検出素子部３００は、酸素濃度検出セル１３０と酸素ポンプセル１４０とを備える。酸素濃度検出セル１３０は、第１固体電解質体１０５と、その第１固体電解質１０５の両面に形成された第１電極１０４及び第２電極１０６とから形成されている。第１電極１０４は、第１電極部１０４ａと、第１電極部１０４ａから第１固体電解質体１０５の長手方向に沿って延びる第１リード部１０４ｂとから形成されている。第２電極１０６は、第２電極部１０６ａと、第２電極部１０６ａから第１固体電解質体１０５の長手方向に沿って延びる第２リード部１０６ｂとから形成されている。

第１電極１０４と第２電極１０６とが特許請求の範囲の「対の電極」に相当する。

[0014] そして、第１リード部１０４ｂの末端は、第１固体電解質体１０５に設けられる第１スルーホール１０５ａ、後述する絶縁層１０７に設けられる第２スルーホール１０７ａ、第２固体電解質体１０９に設けられる第４スルーホール１０９ａ及び保護層１１１に設けられる第６スルーホール１１１ａのそれぞれに形成される導体を介して検出素子側パッド１２１と電氣的に接続す

る。一方、第2リード部106bの末端は、後述する絶縁層107に設けられる第3スルーホール107b、第2固体電解質体109に設けられる第5スルーホール109b及び保護層111に設けられる第7スルーホール111bのそれぞれに形成される導体を介して検出素子側パッド121と電氣的に接続する。

[001 5] 一方、酸素ポンプセル140は、第2固体電解質体109と、その第2固体電解質体109の両面に形成された第3電極108、第4電極110とから形成されている。第3電極108は、第3電極部108aと、この第3電極部108aから第2固体電解質体109の長手方向に沿って延びる第3リード部108bとから形成されている。第4電極110は、第4電極部110aと、この第4電極部110aから第2固体電解質体109の長手方向に沿って延びる第4リード部110bとから形成されている。

第3電極108と第4電極110とが特許請求の範囲の「対の電極」に相当する。

[001 6] そして、第3リード部108bの末端は、第2固体電解質体109に設けられる第5スルーホール109b及び保護層111に設けられる第7スルーホール111bのそれぞれに形成される導体を介して検出素子側パッド121と電氣的に接続する。一方、第4リード部110bの末端は、後述する保護層111に設けられる第8スルーホール111cに形成される導体を介して検出素子側パッド121と電氣的に接続する。なお、第2リード部106bと第3リード部108bは同電位となっている。

[001 7] これら第1固体電解質体105、第2固体電解質体109は、ジルコニア( $ZrO_2$ )に安定化剤としてイットリア( $Y_2O_3$ )又はカルシア( $CaO$ )を添加してなる部分安定化ジルコニア焼結体から構成されている。

[001 8] 発熱体102、第1電極104、第2電極106、第3電極108、第4電極110、ヒータ側パッド120及び検出素子側パッド121は、白金族元素で形成することができる。これらを形成する好適な白金族元素としては、Pt、Rh、Pd等を挙げることができ、これらはその一種を単独で使用

することもできるし、又二種以上を併用することもできる。

[0019] もっとも、発熱体 102、第 1 電極 104、第 2 電極 106、第 3 電極 108、第 4 電極 110、ヒータ側パッド 120 及び検出素子側パッド 121 は、耐熱性及び耐酸化性を考慮すると Pt を主体にして形成することがより一層好ましい。さらに、発熱体 102、第 1 電極 104、第 2 電極 106、第 3 電極 108、第 4 電極 110、ヒータ側パッド 120 及び検出素子側パッド 121 は、主体となる白金族元素の他にセラミック成分を含有することが好ましい。このセラミック成分は、固着という観点から、積層される側の主体となる材料（例えば、第 1 固体電解質体 105、第 2 固体電解質体 109 の主体となる成分）と同様の成分であることが好ましい。

[0020] そして、上記酸素ポンプセル 140 と酸素濃度検出セル 130 との間に、絶縁層 107 が形成されている。絶縁層 107 は、絶縁部 114 と拡散抵抗部 115 とからなる。この絶縁層 107 の絶縁部 114 には、第 2 電極部 106a 及び第 3 電極部 108a に対応する位置に中空の測定室 107c が形成されている。この測定室 107c は、絶縁層 107 の幅方向で外部と連通しており、該連通部分には、外部と測定室 107c との間のガス拡散を所定の律速条件下で実現する拡散抵抗部 115 が配置されている。

[0021] 絶縁部 114 は、絶縁性を有するセラミック焼結体であれば特に限定されなく、例えば、アルミナやムライト等の酸化物系セラミックを挙げることができる。

[0022] 拡散抵抗部 115 は、アルミナからなる多孔質体である。この拡散抵抗部 115 によって検出ガスが測定室 107c へ流入する際の律速が行われる。

[0023] また、第 2 固体電解質体 109 の表面には、第 4 電極 110 を挟み込むようにして、保護層 111 が形成されている。この保護層 111 は、第 4 電極部 110a を挟み込むようにして、第 4 電極部 110a を被毒から防御するための多孔質の電極保護部 113a と、第 4 リード部 110b を挟み込むようにして、第 2 固体電解質体 109 を保護するための補強部 112 とからなる。なお、本実施の形態のガスセンサ素子 100 は、酸素濃度検出セル 13

0 の電極間に生じる電圧（起電力）が所定の値（例えば、450 mV）となるように、酸素ポンプセル 140 の電極間に流れる電流の方向及び大きさが調整され、酸素ポンプセル 140 に流れる電流に応じた被測定ガス中の酸素濃度をリニアに検出する酸素センサ素子に相当する。

[0024] 図 1 に戻り、主体金具 30 は、SUS430 製のものであり、ガスセンサを排気管に取り付けるための雄ねじ部 31 と、取り付け時に取り付け工具をあてがう六角部 32 とを有している。また、主体金具 30 には、径方向内側に向かって突出する金具側段部 33 が設けられており、この金具側段部 33 はガスセンサ素子 100 を保持するための金属ホルダ 34 を支持している。そしてこの金属ホルダ 34 の内側にはセラミックホルダ 35、滑石 36 が先端側から順に配置されている。この滑石 36 は金属ホルダ 34 内に配置される第 1 滑石 37 と金属ホルダ 34 の後端に渡って配置される第 2 滑石 38 とからなる。金属ホルダ 34 内で第 1 滑石 37 が圧縮充填されることによって、ガスセンサ素子 100 は金属ホルダ 34 に対して固定される。また、主体金具 30 内で第 2 滑石 38 が圧縮充填されることによって、ガスセンサ素子 100 の外面と主体金具 30 の内面との間のシール性が確保される。そして第 2 滑石 38 の後端側には、アルミナ製のスリーブ 39 が配置されている。このスリーブ 39 は多段の円筒状に形成されており、軸線に沿うように軸孔 39a が設けられ、内部にガスセンサ素子 100 を挿通している。そして、主体金具 30 の後端側の加締め部 30a が内側に折り曲げられており、ステンレス製のリング部材 40 を介してスリーブ 39 が主体金具 30 の先端側に押圧されている。

[0025] また、主体金具 30 の先端側外周には、主体金具 30 の先端から突出するガスセンサ素子 100 の先端部を覆うと共に、複数のガス取り入れ孔 24a を有する金属製のプロテクタ 24 が溶接によって取り付けられている。このプロテクタ 24 は、二重構造をなしており、外側には一様な外径を有する有底円筒状の外側プロテクタ 41、内側には後端部 42a の外径が先端部 42b の外径よりも大きく形成された有底円筒状の内側プロテクタ 42 が配置さ

れている。

[0026] 一方、主体金具 30 の後端側には、SUS430 製の外筒 25 の先端側が挿入されている。この外筒 25 は先端側の拡張した先端部 25a を主体金具 30 にレーザ溶接等により固定している。外筒 25 の後端側内部には、セパレータ 50 が配置され、セパレータ 50 と外筒 25 の隙間に保持部材 51 が介在している。この保持部材 51 は、後述するセパレータ 50 の突出部 50a に係合し、外筒 25 を加締めることにより外筒 25 とセパレータ 50 とにより固定されている。

[0027] また、セパレータ 50 には、検出素子部 300 やヒータ部 200 用のリート線 11 ~ 15 を挿入するための通孔 50b が先端側から後端側にかけて貫設されている（なお、リート線 14、15 については図示せず）。通孔 50b 内には、リート線 11 ~ 15 と、検出素子部 300 の検出素子側パッド 121 及びヒータ部 200 のヒータ側パッド 120 とを接続する接続端子 16 が収容されている。各リート線 11 ~ 15 は、外部において、図示しないコネクタに接続されるようになっている。このコネクタを介して ECU 等の外部機器と各リート線 11 ~ 15 とは電気信号の入出力が行われることになる。また、各リート線 11 ~ 15 は詳細に図示しないが、導線を樹脂からなる絶縁皮膜にて被覆した構造を有している。

[0028] さらに、セパレータ 50 の後端側には、外筒 25 の後端側の開口部 25b を閉塞するための略円柱状のゴムキャップ 52 が配置されている。このゴムキャップ 52 は、外筒 25 の後端内に装着された状態で、外筒 25 の外周を径方向内側に向かって加締めることにより、外筒 25 に固着されている。ゴムキャップ 52 にも、リート線 11 ~ 15 をそれぞれ挿入するための通孔 52a が先端側から後端側にかけて貫設されている。

[0029] 次に、本発明の特徴部分である多孔質保護層 20（内側多孔質層 21 及び外側多孔質層 23）について説明する。

図 3 は、図 1 のガスセンサ素子 100 の先端側の部分拡大断面図であり、検出素子部 300 とヒータ部 200 との積層体の表面直上に内側多孔質層 2

1 が設けられ、内側多孔質層 2 1 の外表面を覆って外側多孔質層 2 3 が形成されている。すなわち、多孔質保護層 2 0 は、ガスセンサ素子 1 0 0 の先端側部位に設けられた検知部 1 5 0 の全周を覆って設けられている。

なお、検知部 1 5 0 とは、検出素子部 3 0 0 が有する電極部 (図 2 においては、第 1 電極部 1 0 4 a、第 2 電極部 1 0 6 a、第 3 電極部 1 0 8 a、及び第 4 電極部 1 1 0 a であり、後述する図 7 においては、第 1 電極 1 0 4 C、第 2 電極 1 0 6 C、第 3 電極 1 0 8 C、第 4 電極 1 1 0 C、第 5 電極 1 5 2、及び第 6 電極 1 5 3 である) 及び電極部に挟まれた固体電解質体 (図 2 においては、第 1 固体電解質体 1 0 5、及び第 2 固体電解質体 1 0 9 であり、後述する図 7 においては、第 1 固体電解質体 1 0 5 C、第 2 固体電解質体 1 0 9 C、及び第 3 固体電解質体 1 5 1 である)、更には測定室 (図 2 の測定室 1 0 7 c であり、後述する図 7 においては、第 1 測定室 1 0 7 c 2 及びけられる検出素子部 3 0 0 を被覆すればよいが、上記第 1 の実施形態のように検出素子部 3 0 0 がヒータ部 2 0 0 と積層体を形成している場合、多孔質保護層 2 0 は検出素子部 3 0 0 を含む積層体 (ガスセンサ素子 1 0 0 の先端側部位) を被覆することになる。

一方、ガスセンサ素子 1 0 0 がヒータ部 2 0 0 を備えていない場合、多孔質保護層 2 0 は検出素子部 3 0 0 (検知部 1 5 0) の全周を被覆すればよい。

[0030] 又、多孔質保護層 2 0 は、ガスセンサ素子 1 0 0 の先端面を含み、軸線 L 方向に沿って後端側に延びるように形成され、かつガスセンサ素子 1 0 0 (積層体) の表裏面及び両側面の 4 面を完全に囲んで形成されている (図 4 参照)。

[0031] 図 4 は、内側多孔質層 2 1 及び外側多孔質層 2 3 を含むガスセンサ素子 1 0 0 の軸線 L 方向に直交する模式断面図である。

内側多孔質層 2 1 の気孔率は外側多孔質層 2 3 の気孔率より高くなっている。なお、内側多孔質層 2 1 及び外側多孔質層 2 3 に形成される気孔は、ガス透過が可能なように三次元網目構造をなしている。

このように、外側多孔質層 2 3 の気孔率を内側多孔質層 2 1 の気孔率に対して小さくすることで、被毒物質や水滴は気孔率を小さくした外側多孔質層 2 3 で効果的に捕捉されるので、検出素子部 3 0 0 (検知部 1 5 0) まで到達し難い。その上、内側多孔質層 2 1 の気孔率を外側多孔質層 2 3 の気孔率よりも大きくすることで、内側多孔質層 2 1 に含まれる空隙 (空間) の合計体積が大きくなって断熱性が付与されるため、外側多孔質層 2 3 側が被水して冷却されても内側の検知部 1 5 0 が急冷され難くなり、ヒータ部 2 0 0 によって検知部 1 5 0 を加熱した状態でもガスセンサ素子 1 0 0 が被水によって損傷するのを効果的に抑制できるという効果がある。

[0032] 但し、内側多孔質層 2 1 の気孔率を高くすると、上記したように層強度が低下し易く、層強度を向上するために微粒子を用いる際には、層の成膜時にクラックが発生し易い。

そこで、図 5 に示すように、内側多孔質層 2 1 を、セラミック粒子 2 1 a と、セラミックを主成分とする平均繊維長さ 7 0 ~ 2 0 0  $\mu\text{m}$  のセラミック繊維 2 1 b とを主成分とすることで、内側多孔質層 2 1 のクラック発生を抑制し、層強度を向上させることができる。これは、内側多孔質層 2 1 中に添加されたセラミック繊維 2 1 b が内側多孔質層 2 1 を強靱化させるため、層強度を高めるものと考えられる。その上、微粒子を用いて内側多孔質層 2 1 を形成する場合のような、表面張力によって微粒子が引っ張られて層中にクラックが発生することも抑制できる。又、繊維は粉末 (粒子) と比較して熱伝導率が低いため、内側多孔質層 2 1 の断熱性がより向上する。これにより、多孔質保護層 2 0 の形成によって生じるガスセンサの活性時間の遅延を低減することができる。なお、セラミック繊維 2 1 b は、直径が 3 ~ 5  $\mu\text{m}$  の繊維状の粒子を指す。

[0033] 内側多孔質層 2 1 中のセラミック繊維 2 1 b の含有量を、セラミック粒子及びセラミック繊維の含有量を 1 0 0 v o l % としたときに、2 5 ~ 7 5 v o l % とする。内側多孔質層 2 1 中のセラミック繊維 2 1 b の含有量が 2 5 v o l % 未満であると、層中のクラック抑制効果が十分でなく、7 5 v o l

%を超えると、セラミック繊維 2 1 b の含有量が多くなり過ぎて、内側多孔質層 2 1 中のセラミック粒子 2 1 a の焼結（粒子間の結合）が阻害されるため、内側多孔質層 2 1 の層強度が低下することがある。

なお、セラミック粒子 2 1 a 及びセラミック繊維 2 1 b の含有量は、以下のように求める。まず、内側多孔質層 2 1 の断面の走査電子顕微鏡像における複数の領域を見て、この複数の領域に含まれるセラミック繊維 2 1 b のうち、最大繊維長さ  $L_{Max}$  を持ったセラミック繊維 2 1 b 1 を抽出する。ここで、上記各領域に含まれる最大繊維長さ  $L_{Max}$  を持ったセラミック繊維 2 1 b が、その領域からはみ出す場合は、セラミック繊維 2 1 b が領域からはみ出さなくなつて該領域内に全部含まれるようになるまで、その領域を拡大する。そして、最大繊維長さ  $L_{Max}$  を持ったセラミック繊維 2 1 b 1 が領域からはみ出さなくなつたときの、その領域の縦横寸法を、他の領域を定めるときの縦横寸法としても採用し、この寸法でのそれぞれの領域に含まれるセラミック粒子 2 1 a 及びセラミック繊維 2 1 b の含有量を求め、それぞれを複数の領域全体にて平均化して算出する。

又、セラミック繊維 2 1 b の平均繊維長さを  $70 \sim 200 \mu m$  とする。セラミック繊維 2 1 b の平均繊維長さが  $70 \mu m$  未満であると、層中のクラック抑制効果が十分でなく、 $200 \mu m$  を超えると、セラミック繊維 2 1 b が長くなり過ぎて、内側多孔質層 2 1 中のアルミナ粒子 2 1 a の焼結（粒子間の結合）が阻害されるため、内側多孔質層 2 1 の層強度が低下することがある。

なお、セラミック繊維 2 1 b の平均繊維長さは、以下のように求める。まず、内側多孔質層 2 1 の断面の走査電子顕微鏡像における複数の領域を見て、この複数の領域に含まれるセラミック繊維 2 1 b のうち、最大繊維長さ  $L_{Max}$  を持ったセラミック繊維 2 1 b 1 を抽出する。ここで、上記各領域に含まれるセラミック繊維 2 1 b が、その領域からはみ出す場合は、セラミック繊維 2 1 b が領域からはみ出さなくなつて該領域内に全部含まれるようになるまで、その領域を拡大し、そのときの  $L_{Max}$  を求める。そして、上記

した複数の領域にそれぞれ含まれる複数のセラミック繊維 2 1 b のうち、 $L_{Max} / 2$  以上の繊維長さを有するセラミック繊維 2 1 b を抽出し、それら抽出したセラミック繊維 2 1 b (セラミック繊維 2 1 b 1 を含む) の平均繊維長さを得る。

なお、内側多孔質層 2 1 中のセラミック粒子 2 1 a が微粒子であるほど、層強度が向上するので、セラミック粒子 2 1 a の平均粒径を  $0.1 \sim 1.0 \mu m$  とすることが好ましい。セラミック粒子 2 1 a の平均粒径が  $0.1 \mu m$  未満になると取扱いが難しく、 $1.0 \mu m$  を超えると、層強度が十分に向上しないことがある。

[0034] セラミック繊維 2 1 b としては、例えばアルミナ、シリカ、スピネル、ジルコニア、ムライト、ジルコン及びコージエライト、炭化珪素、窒化珪素、チタニアの群から選ばれる 1 種以上のセラミック繊維を挙げることができる。

セラミック粒子 2 1 a としては、例えばアルミナ、シリカ、スピネル、ジルコニア、ムライト、ジルコン及びコージエライト、炭化珪素、窒化珪素、チタニアの群から選ばれる 1 種以上のセラミック粒子を挙げることができる。

[0035] 内側多孔質層 2 1 は、上記したセラミック粒子 2 1 a とセラミック繊維 2 1 b とを含むスラリーをディップ法、印刷法、スプレー法等により塗布後、焼成等により結合して形成することができる。セラミック粒子 2 1 a を含むスラリーを焼結することで皮膜の骨格中に気孔を形成することができるが、上記粒子を含むスラリーに焼失性の造孔材を添加したものを焼結すると、造孔材が焼失した部分が気孔となるので、内側多孔質層 2 1 を高い気孔率にすることができ、好ましい。造孔材としては、例えばカーボン、樹脂製ビーズ、有機又は無機バインダの粒子を用いることができる。

又、後述する画像解析で求めた内側多孔質層 2 1 の気孔率を  $50 \sim 75 \%$  とすると、上記した断熱効果が得られ易いので好ましい。内側多孔質層 2 1 の気孔率が  $50 \%$  未満であると、内側多孔質層 2 1 のガス拡散抵抗が高くな

る傾向にあり、75%を超える皮膜を製造することが難しくなることがある。

又、内側多孔質層21の厚みは、20~800 $\mu$ mとすると好ましい。

[0036] 外側多孔質層23は、例えばアルミナ、スピネル、ジルコニア、ムライト、ジルコン及びコージェライトの群から選ばれる1種以上のセラミック粒子を焼成等により結合して形成することができる。これらの粒子を含むスラリーを焼結することで、セラミック粒子間の隙間や、スラリー中の有機又は無機バインダが焼失する際に、皮膜の骨格中に気孔が形成される。

又、後述する画像解析で求めた外側多孔質層23の気孔率を30~50%とすると、被毒物質や水滴のバリア性を確保しつつガス透過性を低下させないので好ましい。外側多孔質層23の気孔率が30%未満であると被毒物質によって目詰まりし易く、50%を超えると水が外側多孔質層23内部に浸入して耐被水性が低下することがある。

又、外側多孔質層23の厚みは、100~800 $\mu$ mとすると好ましい。

[0037] 内側多孔質層21及び外側多孔質層23の気孔率は、次のようにして決定される。

まず、断面写真(SEM像)に基づき、内側多孔質層21及び外側多孔質層23のそれぞれ複数位置にて、2値化を市販の画像解析ソフトを用いて行い、断面写真の黒色部の割合を求めてゆく。断面写真の黒色部は気孔に対応し、白色部は皮膜の骨格に対応するので、黒色部が多いほど気孔率が高いことを示す。

そして、それぞれ内側多孔質層21及び外側多孔質層23の上記複数位置で画像解析を行って得た気孔率を平均化し、それぞれの層の気孔率を求めた。

[0038] 又、第1の実施形態においては、内側多孔質層21及び外側多孔質層23の両方が積層体の先端部の全周を被覆している。内側多孔質層21の気孔率を外側多孔質層23の気孔率より高くしているため、内側多孔質層21を検出素子部300とヒータ部200との積層体の先端部の全周に被覆すること

で、積層体側の内側多孔質層 2 1 の空隙の合計体積がより大きくなって断熱性がより高まり、外側多孔質層 2 3 側が被水して冷却されてもガスセンサ素子 1 0 0 が急冷され難くなる。よって、ヒータ部 2 0 0 によって検知部 1 5 0 を加熱した状態でもガスセンサ素子 1 0 0 が被水によって損傷するのをより効果的に抑制できるという効果がある。

[0039]     なお、内側多孔質層 2 1 と外側多孔質層 2 3 との間に別の多孔質層を設けてもよく、外側多孔質層 2 3 より外側に別の多孔質層を設けてもよい。

[0040]     内側多孔質層 2 1 及び外側多孔質層 2 3 の製造方法としては、内側多孔質層 2 1 及び外側多孔質層 2 3 となるスラリーを順にディップ法等で塗布して焼結してもよい。この場合、内側多孔質層 2 1 となるスラリーを塗布して焼結後に、外側多孔質層 2 3 となるスラリーを塗布して焼結してもよい。又、それぞれ内側多孔質層 2 1 及び外側多孔質層 2 3 となるスラリーを順に塗布して一度に焼結してもよい。

又、溶射法や印刷法、スプレー法によって内側多孔質層 2 1 及び外側多孔質層 2 3 を製造してもよい。さらには、内側多孔質層 2 1 と外側多孔質層 2 3 とを、ディップ法、溶射法、印刷法やスプレー法のうち別々の方法にて形成しても良い。

[0041]     図 6 は、実施形態におけるガスセンサ素子 1 0 0 の変形例を示す。なお、図 6 のガスセンサ素子 1 0 0 B において、検出素子部及びヒータ部は第 1 の実施形態と同一（図 2 の酸素センサ素子）であるので、説明を省略する。

ガスセンサ素子 1 0 0 B においては、内側多孔質層 2 1 B が積層体の先端部の全周を被覆せず、拡散抵抗部 1 1 5 の周囲のみを覆っている。一方、外側多孔質層 2 3 は積層体の先端部の全周を被覆している。図 6 の例においても、内側多孔質層 2 1 B の気孔率は外側多孔質層 2 3 B の気孔率より高く、被毒物質や水滴は気孔率を小さくした外側多孔質層 2 3 B で効果的に捕捉されるので、検出素子部（検知部 1 5 0 B）まで到達し難い。その上、内側多孔質層 2 1 B の気孔率を外側多孔質層 2 3 B の気孔率よりも大きくすることで、内側多孔質層 2 1 B に含まれる空隙（空間）の合計体積が大きくなって

断熱性が付与されるため、外側多孔質層 2 3 B 側が被水して冷却されても内側の検出素子部 3 0 0 が急冷され難くなり、ヒータ部 2 0 0 によつて検知部 1 5 0 B を加熱した状態でもガスセンサ素子 1 0 0 が被水によって損傷するのを効果的に抑制できるという効果がある。

さらに、内側多孔質層 2 1 B を上述のセラミック粒子と、セラミックを主成分とするセラミック繊維とを主成分とすることで、内側多孔質層 2 1 B の層強度を高めることができる。その上、微粒子のみを用いて内側多孔質層 2 1 B を形成する場合のような、表面張力によって微粒子が引っ張られて層中にクラックが発生することを抑制できる。

[0042] 次に、図 7 を参照し、本発明の第 2 の実施形態に係るガスセンサ (N O x センサ) について説明する。但し、第 2 の実施形態に係るガスセンサは、ガスセンサ素子 1 0 0 C、内側多孔質層 2 1 C、及び外側多孔質層 2 3 C の構成が異なること以外は第 1 の実施形態に係るガスセンサと同様であるので、ガスセンサ素子 1 0 0 C を保持する主体金具等の説明及び図示を省略する。

[0043] ガスセンサ素子 (N O x センサ素子) 1 0 0 C は細長で長尺な板状をなし、3 層の板状の固体電解質体 1 0 9 C, 1 0 5 C, 1 5 1 を、これらの間にアルミナ等からなる絶縁体 1 8 0, 1 8 5 をそれぞれ挟んで層状に形成した構造を有し、これらの積層構造が検出素子部 3 0 0 C を構成する。また、固体電解質体 1 5 1 側の外層 (図 1 における固体電解質体 1 0 5 C と反対側) には、アルミナを主体とするシート状の絶縁層 1 0 3 C, 1 0 1 C を積層し、その間に P t を主体とするヒータパターン 1 0 2 C を埋設したヒータ部 2 0 0 C が設けられている。

固体電解質体 1 0 9 C, 1 0 5 C, 1 5 1 は、固体電解質であるジルコニアからなり、酸素イオン伝導性を有する。

[0044] 検出素子部 3 0 0 C は、以下の第 1 ポンプセル (I p 1 セル) 1 4 0 C、酸素濃度検出セル (V s セル) 1 3 0 C、第 2 ポンプセル (I p 2 セル) 1 5 0 を備える。

第 1 ポンプセル 1 4 0 C は、第 2 固体電解質体 1 0 9 C とその両面に形成

された第3電極108Cと第4電極110Cから形成されている。また、第4電極110Cの表面上にはセラミックスからなる多孔質性の保護層114が設けられており、第4電極110Cが排気ガスに含まれる被毒性ガス（還元雰囲気）に晒されることにより電極が劣化しないように保護している。

第1ポンプセル140Cは、第2固体電解質体109Cを介して、後述する第1測定室107c2と外部との間で、酸素の汲み出しおよび汲み入れ（いわゆる酸素ポンピング）を行う点で、酸素ポンプセル140と同様な機能を有する。

第3電極108〇と第4電極110Cとが特許請求の範囲の「対の電極」に相当する。

[0045] 酸素濃度検出セル130Cは、第1固体電解質体105Cとその両面に形成された第1電極104〇と第2電極106Cから形成されている。酸素濃度検出セル130Cは、固体電解質体105Cにより隔てられた第1測定室107c2と後述する基準酸素室170との間の酸素分圧差に応じて起電力を発生することができる。

[0046] また、固体電解質体109Cと固体電解質体105Cの間には小空間としての中空の第1測定室107c2が形成されており、第2電極106C及び第3電極108〇が第1測定室107c2内に配置されている。この第1測定室107c2は、測定対象ガスが外部からガスセンサ素子100C内に最初に導入される小空間である。

第1測定室107c2のガスセンサ素子100Cにおける先端側には、第1測定室107c2と外部との間に介在し、第1測定室107c2内への測定対象ガスの拡散を調整する多孔質性の第1拡散抵抗部115Cが設けられている。

[0047] さらに、第1測定室107c2のガスセンサ素子100Cにおける後端側にも、後述する第2測定室160につながる開口部181と第1測定室107c2との仕切りとして、ガスの拡散を調整する第2拡散抵抗部117が設けられている。なお、第1電極104〇と第2電極106Cとが特許請求の

範囲の「対の電極」に相当する。

[0048] さらに、ガスセンサ素子 100C は、第3 固体電解質体 151、第5 電極 152、第6 電極 153 から形成される第2 ポンプセル 150 を備えている。ここで、第3 固体電解質体 151 は、絶縁体 185 を挟んで固体電解質体 105C と対向するように配置されている。又、第5 電極 152 が形成された位置には絶縁体 185 が配置されておらず、独立した空間としての基準酸素室 170 が形成されている。この基準酸素室 170 内には、酸素濃度検出セル 130C の第1 電極 104C も配置されている。尚、基準酸素室 170 内には、セラミック製の多孔質体が充填されている。また、第6 電極 153 が形成された位置にも絶縁体 185 が配置されておらず、基準酸素室 170 との間に絶縁体 185 を隔て、独立した小空間としての中空の第2 測定室 160 が形成されている。そして、この第2 測定室 160 に連通するように、固体電解質体 105C および絶縁体 180 のそれぞれに開口部 125, 141 が設けられており、前述したように、第1 測定室 107c2 と開口部 181 とが、これらの間に第2 ガス拡散層 117 を挟んで接続されている。

第2 ポンプセル 150 は、絶縁体 185 により隔てられた基準酸素室 170 と第2 測定室 160 との間で酸素の汲み出しを行うことができる。

なお、第5 電極 152 と第6 電極 153 とが特許請求の範囲の「対の電極」に相当する。

[0049] 又、検出素子部 300C とヒータ部 200C との積層体の表面直上に内側多孔質層 21C が設けられ、内側多孔質層 21C の外表面を覆って外側多孔質層 23C が形成されている。すなわち、多孔質保護層 20（内側多孔質層 21C 及び外側多孔質層 23C）は、ガスセンサ素子 100C の先端側の全周を覆って設けられている。

なお、NO<sub>x</sub> センサ素子であるガスセンサ素子 100C の場合、第1 測定室 107c2 の後端側に他の測定室（第2 測定室 160）が連通し、第2 測定室 160 には第6 電極 153 が配置されているため、多孔質保護層 20 は少なくとも第6 電極 153 の後端を覆うよう、第2 測定室 160 の後端より

後端側まで延びている。

又、多孔質保護層 20 は、ガスセンサ素子 100 C (積層体) の表裏面及び両側面の 4 面を完全に囲んで形成されているのは第 1 の実施形態と同様である。

[0050] 第 2 の実施形態においても、外側多孔質層 23 C の気孔率を内側多孔質層 21 C の気孔率に対して小さくすることで、被毒物質や水滴は気孔率を小さくした外側多孔質層 23 C で効果的に捕捉されるので、検出素子部 300 C (検知部 150 C) まで到達し難い。その上、内側多孔質層 21 C の気孔率を外側多孔質層 23 C の気孔率よりも大きくすることで、内側多孔質層 21 C に含まれる空隙 (空間) の合計体積が大きくなって断熱性が付与されるため、外側多孔質層 23 C 側が被水して冷却されても内側の検知部 150 C が急冷され難くなり、ヒータ部 200 C によって検知部 150 C を加熱した状態でもガスセンサ素子 100 C が被水によつて損傷するのを効果的に抑制できるという効果がある。

さらに、内側多孔質層 21 C を上述のセラミック粒子と、セラミックを主成分とするセラミック繊維とを主成分とすることで、内側多孔質層 21 C 層強度を高めることができる。その上、微粒子のみを用いて内側多孔質層 21 C を形成する場合のような、表面張力によつて微粒子が引っ張られて層中にクラックが発生することを抑制できる。

[0051] 次に、NO<sub>x</sub> センサ素子 100 C による NO<sub>x</sub> 濃度の検出動作を簡単に説明する。まず、電極 104 C、106 C 間の電位差が 425 mV 付近で一定となるように、第 1 ポンプセル 140 C にて第 1 測定室 107 c 2 と外部との間で酸素の汲み出し又は汲み入れを行う。

このように、第 1 測定室 107 c 2 において酸素濃度が調整された排気ガスは、第 2 ガス拡散層 117 を介し、第 2 測定室 160 内に導入される。第 2 測定室 160 内で第 6 電極 153 と接触した排気ガス中の NO<sub>x</sub> は、第 6 電極 153 を触媒として N<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> に分解 (還元) される。そして分解された酸素は、第 6 電極 153 から電子を受け取り、酸素イオンとなって第 3 固体

電解質体 151 内を流れ、第5電極 152 に移動する。このとき、第1測定室 107c2 で汲み残された残留酸素も同様に、I p 2 セル 150 によって準酸素室 170 内に移動する。このため、I p 2 セル 150 を流れる電流は、 $\text{NO}_x$  由来の電流および残留酸素由来の電流となる。

ここで、第1測定室 107c2 で汲み残された残留酸素の濃度は上記のように所定値に調整されているため、その残留酸素由来の電流は略一定とみなすことができ、 $\text{NO}_x$  由来の電流の変動に対し影響は小さく、I p 2 セル 150 を流れる電流は  $\text{NO}_x$  濃度に比例することとなる。

[0052] 本発明は上記実施形態に限定されず、固体電解質体と一対の電極とを有する検知部を有するあらゆるガスセンサ（ガスセンサ素子）に適用可能であり、本実施の形態の酸素センサ（酸素センサ素子）や  $\text{NO}_x$  センサ（ $\text{NO}_x$  センサ素子）に適用することができるが、これらの用途に限られず、本発明の思想と範囲に含まれる様々な変形及び均等物に及ぶことはいうまでもない。例えば、HC濃度を検出するHCセンサ（HCセンサ素子）等に本発明を適用してもよい。

## 実施例

[0053] 実施例1のガスセンサ素子について説明する。

図1～4に示す板状のガスセンサ素子（全領域空燃比センサ素子）100の先端側の表面（表裏面及び両側面）に、内側多孔質層21となる下記のスラリーAを適当な粘度になるように調整し、ディップ（浸漬）法で200  $\mu\text{m}$ の厚みになるよう塗布した。その後、スラリーA中の余分な有機溶剤を揮発させるため、200℃に設定した乾燥機で数時間乾燥し、大気中、1100℃で3時間の条件で内側多孔質層21を焼成した。

スラリーA：アルミナ粒子（平均粒径0.1  $\mu\text{m}$ ）とアルミナ繊維（平均繊維長さ100  $\mu\text{m}$ の合計量40 vol %、カーボン粉末（平均粒径20.0  $\mu\text{m}$ ）60 vol %、アルミナゾル（外配合）10 wt %を秤量し、さらにエタノールを添加して攪拌して調製した。なお、スラリーA中のアルミナ粉末とアルミナ繊維の割合を表1に示すように変化させた。又、平均粒径

は、レーザ回折散乱法により求めた。アルミナ繊維の平均繊維長さは、スラリーAに混合する前にアルミナ繊維それぞれの長さを計測して、平均化した。

なお、本実施例においては、焼結後に残る成分は、セラミック粒子（アルミナ粒子）とセラミック繊維（アルミナ繊維）のみであるため、スラリーAに混合する段階でのアルミナ繊維の平均繊維長さ、及びアルミナ粒子とアルミナ繊維の含有量が焼結後に変化することは殆どない。従って、スラリーAに混合する段階でのアルミナ繊維の平均繊維長さ、及びアルミナ粒子とアルミナ繊維の含有量を、焼結後の内側多孔質層21での値とみなした。

[0054] ガスセンサ素子100の表面にスラリーAを塗布後の乾燥時、及び焼成後にそれぞれ内側多孔質層21の被膜のクラックの有無を目視で判定した。得られた結果を表1に示す。

[0055] [表1]

| スラリー<br>No. | アルミナ粒子<br>の含有量<br>(vol%) | アルミナ繊維<br>の含有量<br>(vol%) | アルミナ繊維の<br>平均繊維長さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | 乾燥後の<br>クラックの<br>有無 | 焼成後の<br>クラックの<br>有無 |
|-------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------------------|---------------------|---------------------|
| A1          | 100                      | 0                        | 100                                    | 有                   | 未実施                 |
| A2          | 87.5                     | 12.5                     | 100                                    | 有                   | 未実施                 |
| A3          | 75                       | 25                       | 100                                    | 無                   | 無                   |
| A4          | 50                       | 50                       | 100                                    | 無                   | 無                   |
| A5          | 25                       | 75                       | 100                                    | 無                   | 無                   |
| A6          | 20                       | 80                       | 100                                    | 無                   | 有                   |

[0056] 表1から明らかなように、スラリーA中のアルミナ繊維の割合が25～75vol%であるスラリーA3～A5の場合、乾燥時、焼成後のいずれも被膜にクラックが生じなかった。

一方、スラリーA中のアルミナ繊維の割合が25vol%未満であるスラリーA1及びスラリーA2の場合、乾燥時に被膜にクラックが生じた。

スラリーA中のアルミナ繊維の割合が75vol%を超えたスラリーA6の場合、乾燥時に被膜にクラックが生じなかったものの、焼成後の被膜にクラックが生じた。これは、層中のアルミナ繊維の割合が多くなり過ぎて、アルミナ粒子の焼結（粒子間の結合）が阻害されたためと考えられる。

[0057] 次に、実施例 2 のガスセンサ素子について説明する。

図 1 ~ 4 に示す板状のガスセンサ素子（全領域空燃比センサ素子）100 の先端側の表面（表裏面及び両側面）に、内側多孔質層 21 となる下記のスラリー B を適当な粘度になるように調整し、ディップ（浸漬）法で  $200\ \mu\text{m}$  の厚みになるよう塗布した。その後、スラリー B 中の余分な有機溶剤を揮発させるため、 $200\ ^\circ\text{C}$  に設定した乾燥機で数時間乾燥した。

次に、内側多孔質層 21 の表面に、外側多孔質層 23 となるスラリー C を適当な粘度になるように調整し、ディップ（浸漬）法で  $200\ \mu\text{m}$  の厚みになるよう塗布した。その後、スラリー C 中の余分な有機溶剤を揮発させるため、 $200\ ^\circ\text{C}$  に設定した乾燥機で数時間乾燥し、さらに大気中、 $1100\ ^\circ\text{C}$  で 3 時間の条件で内側多孔質層 21 及び外側多孔質層 23 を焼成した。

スラリー B : アルミナ粒子（平均粒径  $0.1\ \mu\text{m}$ ） $20\ \text{vol}\%$ 、アルミナ繊維  $20\ \text{vol}\%$ 、カーボン粉末（平均粒径  $20.0\ \mu\text{m}$ ） $60\ \text{vol}\%$ 、アルミナゾル（外配合） $10\ \text{wt}\%$  を秤量し、さらにエタノールを添加して攪拌して調製した。なお、スラリー B 中のアルミナ繊維の平均繊維長を表 2 に示すように変化させた。又、平均粒径は、レーザ回折散乱法により求めた。なお、実施例 1 と同様、スラリー B に混合する段階でのアルミナ繊維の平均繊維長さ、及びアルミナ粒子とアルミナ繊維の含有量を、焼結後の内側多孔質層 21 での値とみなした。

スラリー C : アルミナ粒子（平均粒径  $0.1\ \mu\text{m}$ ） $40\ \text{vol}\%$ 、スピネル粒子（平均粒径  $40\ \mu\text{m}$ ） $60\ \text{vol}\%$ 、アルミナゾル（外配合） $10\ \text{wt}\%$  を秤量し、さらにエタノールを添加して攪拌して調製した。平均粒径は、レーザ回折散乱法により求めた。

[0058] 得られたガスセンサ素子 100 を水没させた状態で、超音波発生器で 3 分間振動を与えた。この試験後に多孔質保護層 20 の損傷（ハガレやカケ）の有無を目視で判定した。得られた結果を表 2 に示す。なお、内側多孔質層 21 に亀裂が生じたり、ガスセンサ素子から剥離した場合、その上層の外側多孔質層 23 も剥離し、多孔質保護層 20 全体として損傷が生じる。

[0059] [表2]

| スラリー<br>No. | アルミナ粒子<br>の含有量<br>(vol%) | アルミナ繊維<br>の含有量<br>(vol%) | アルミナ繊維の<br>平均繊維長さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | 多孔質保護層の<br>損傷の有無 |
|-------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------------------|------------------|
| B1          | 50                       | 50                       | 20                                     | 有                |
| B2          | 50                       | 50                       | 50                                     | 有                |
| B3          | 50                       | 50                       | 70                                     | 無                |
| B4          | 50                       | 50                       | 100                                    | 無                |
| B5          | 50                       | 50                       | 200                                    | 無                |
| B6          | 50                       | 50                       | 300                                    | 有                |

[0060] 表2から明らかなように、アルミナ繊維の平均繊維長さが70～200  $\mu\text{m}$ であるスラリーB3～B5の場合、多孔質保護層20の損傷が生じなかった。

一方、スラリーB中のアルミナ繊維の平均繊維長さが70  $\mu\text{m}$ 未満であるスラリーB1及びスラリーB2の場合、多孔質保護層20に損傷が生じた。これは、アルミナ繊維が短くなり過ぎて内側多孔質層21の補強効果が不十分になったためと考えられる。

スラリーB中のアルミナ繊維の平均繊維長さが200  $\mu\text{m}$ を超えたスラリーB6の場合も、多孔質保護層20に損傷が生じた。これは、アルミナ繊維が長くなり過ぎて内側多孔質層21中のアルミナ粒子の焼結（粒子間の結合）が阻害されたためと考えられる。

#### 符号の説明

|        |                                     |         |
|--------|-------------------------------------|---------|
| [0061] | 1                                   | ガスセンサ   |
|        | 20、20C                              | 多孔質保護層  |
|        | 21、21B、21C                          | 内側多孔質層  |
|        | 21a                                 | セラミック粒子 |
|        | 21b                                 | セラミック繊維 |
|        | 23、23B、23C                          | 外側多孔質層  |
|        | 30                                  | ハウジング   |
|        | 104、106、108、110、104C、106C、108C、110C | —対の電極   |

105、105C、109、109C

固体電解質体

100、100B、100C

ガスセンサ素子

150、150B、150C

検知部

300、300C

検出素子部

L

軸線

## 請求の範囲

[請求項 1]            固体電解質体と該固体電解質体に配置された一対の電極とを有する検知部と、

前記検知部を被覆してなる多孔質保護層と、を備えるガスセンサ素子において、

前記多孔質保護層は、前記検知部側に設けられる内側多孔質層と、

前記内側多孔質層よりも外側に形成される外側多孔質層と、を備え、

前記内側多孔質層の気孔率は前記外側多孔質層の気孔率より高く、

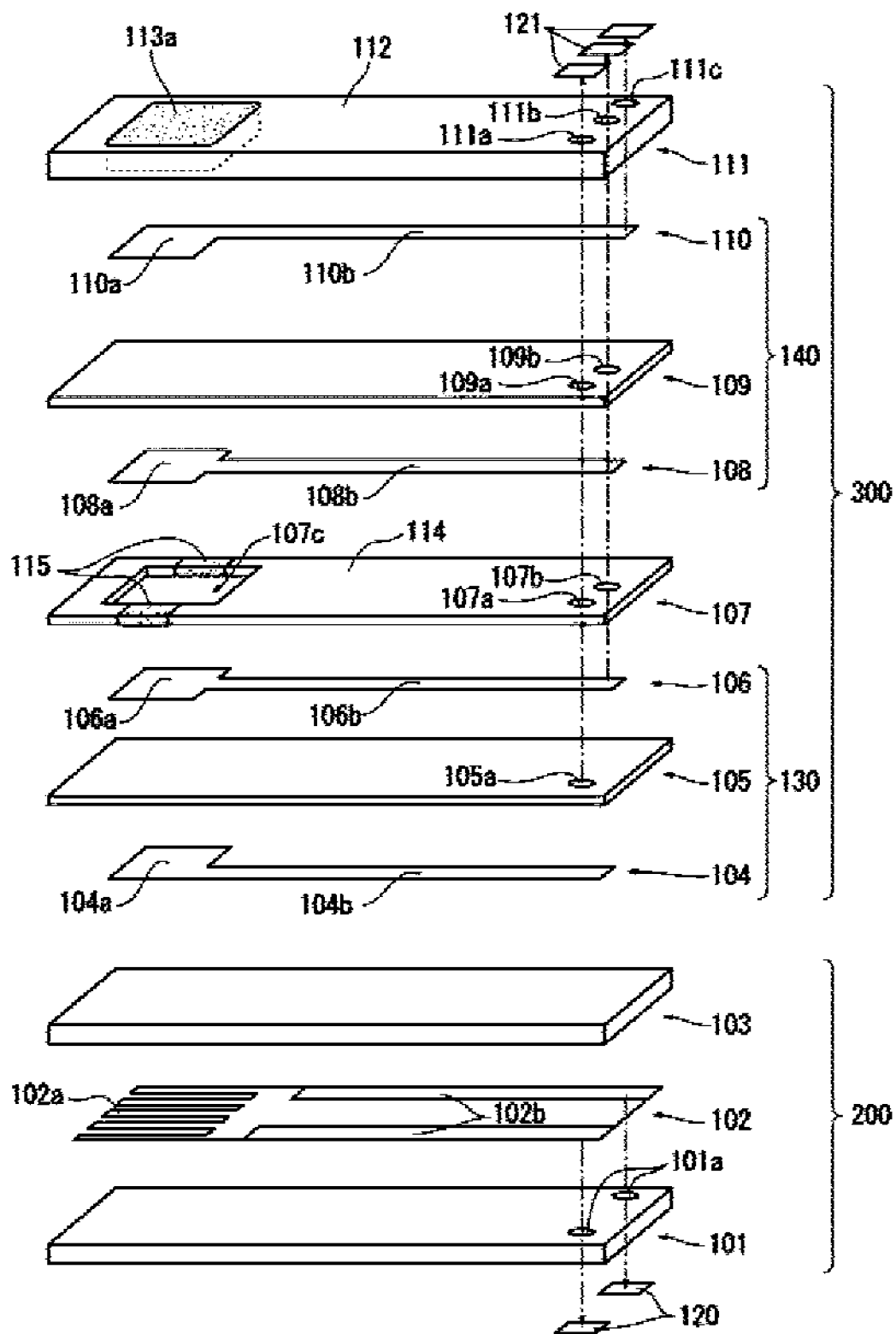
前記内側多孔質層は、セラミック粒子と、セラミックを主成分とする平均繊維長さ  $70 \sim 200 \mu\text{m}$  のセラミック繊維と、を主成分とし、かつ前記セラミック繊維の含有量が、セラミック粒子及びセラミック繊維の含有量を  $100 \text{ vol}\%$  としたときに、 $25 \sim 75 \text{ vol}\%$  であるガスセンサ素子。

[請求項 2]            被測定ガス中の特定ガス成分の濃度を検出するセンサ素子と、該センサ素子を保持するハウジングとを備えるガスセンサにおいて、

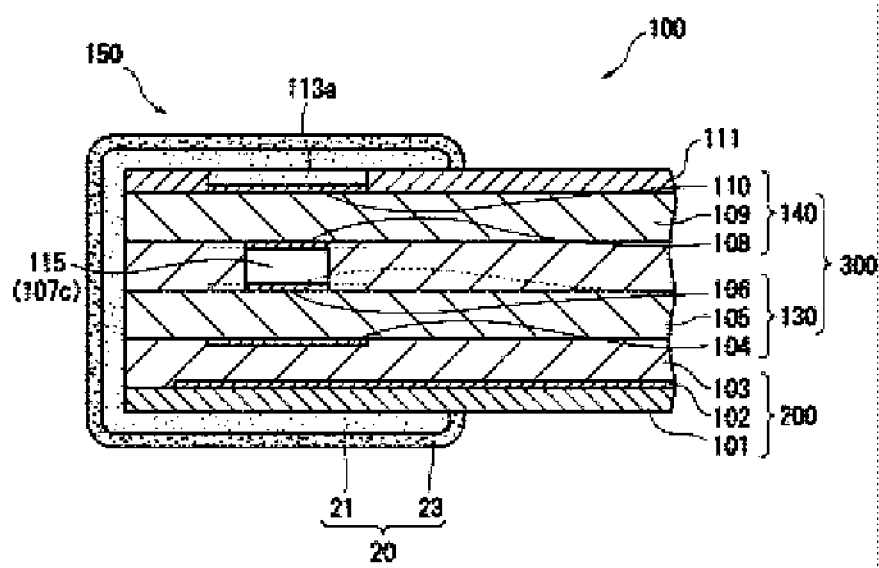
前記センサ素子は、請求項 1 記載のガスセンサ素子を用いることを特徴とするガスセンサ。



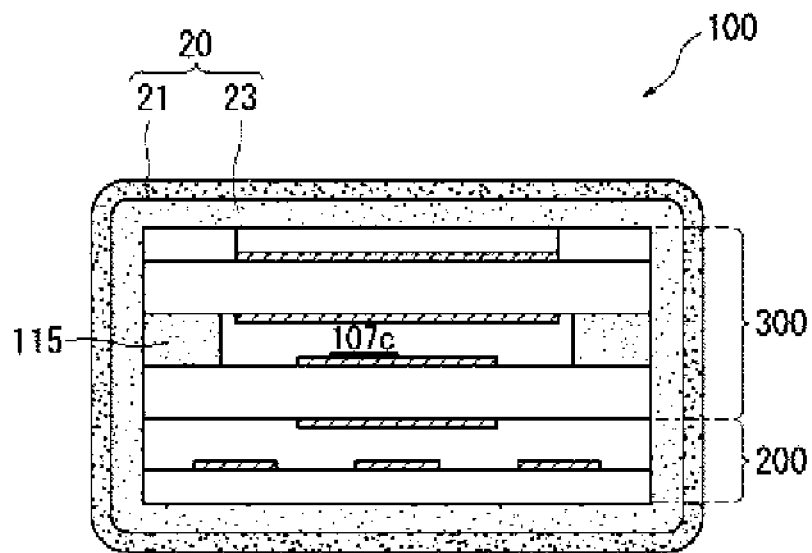
[図2]



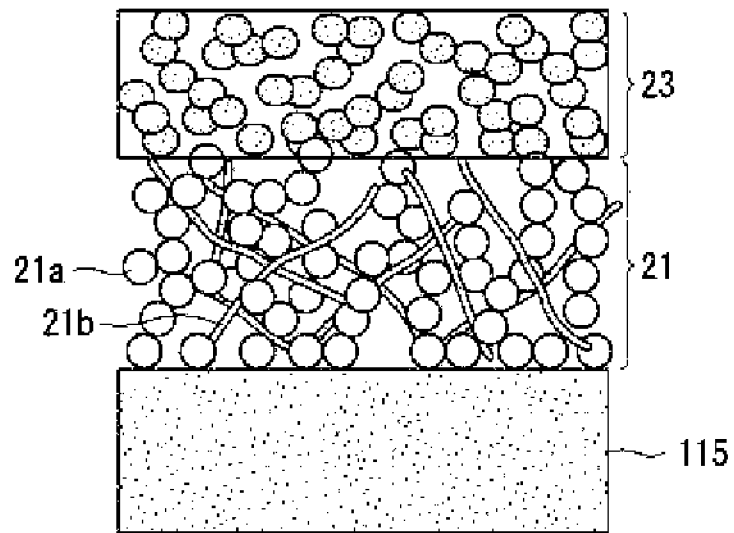
[図3]



[図4]



[図5]



[図6]

