

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-42003

(P2020-42003A)

(43) 公開日 令和2年3月19日(2020.3.19)

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

GO 1 N 27/416 (2006.01)

GO 1 N 27/416 3 3 1

GO 1 N 27/419 (2006.01)

GO 1 N 27/419 3 2 7 J

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2019-81912(P2019-81912)
 (22) 出願日 平成31年4月23日(2019.4.23)
 (31) 優先権主張番号 特願2018-168436(P2018-168436)
 (32) 優先日 平成30年9月10日(2018.9.10)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(71) 出願人 000004547
 日本特殊陶業株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
 (74) 代理人 100113022
 弁理士 赤尾 謙一郎
 (74) 代理人 100110249
 弁理士 下田 昭
 (74) 代理人 100116090
 弁理士 栗原 和彦
 (72) 発明者 田中 一弘
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
 日本特殊陶業株式会社内
 (72) 発明者 田淵 由莉
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
 日本特殊陶業株式会社内

最終頁に続く

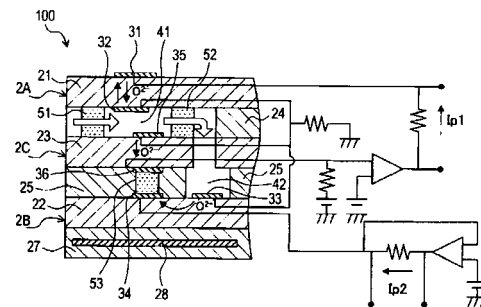
(54) 【発明の名称】 センサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】被測定ガス中の酸素の汲み出し及び汲み入れを行うポンプセルの一对の電極間の出力のバラつきや、ポンプ電圧の経時による上昇を抑制したセンサの製造方法を提供する。

【解決手段】第1測定室41に導入される被測定ガス中の酸素濃度を調整する第1ポンプセル2Aと、酸素濃度の調整後の被測定ガス中の酸素濃度に応じたポンプ電流が流れる第2ポンプセル2Bと、を有するセンサ素子100を備えたセンサ1の製造方法であって、第1ポンプセルは、第1固体電解質体21と、該第1固体電解質体の表面に形成され、一方が第1測定室に曝され、他方が第1測定室の外部に配置された一对の第1電極31、32と、を有し、センサ素子を所定の温度領域に加熱し、所定の水分濃度にしたリッチ雰囲気下で、第1電極間に0.69V以下の正電圧を印加する第1エージング処理工程を有する。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 測定室に導入される被測定ガス中の酸素の汲み出し及び汲み入れを行い、前記第 1 測定室内の酸素濃度を調整する第 1 ポンプセルと、

前記酸素濃度の調整後の前記被測定ガス中の酸素濃度に応じたポンプ電流が流れる第 2 ポンプセルと、を有するセンサ素子を備えたセンサの製造方法であって、

前記第 1 ポンプセルは、第 1 固体電解質体と、該第 1 固体電解質体の表面に形成され、一方が前記第 1 測定室に曝され、他方が前記第 1 測定室の外部に配置された一対の第 1 電極と、を有し、

前記センサ素子を所定の温度領域に加熱し、所定の水分濃度にしたリッチ雰囲気下で、前記第 1 電極間に 0.69 V 以下の正電圧を印加する第 1 エージング処理工程を有することを特徴とするセンサの製造方法。

【請求項 2】

前記第 1 エージング処理工程において、前記正電圧を 0.66 V 以上とすることを特徴とする請求項 1 に記載のセンサの製造方法。

【請求項 3】

前記第 1 エージング処理工程後、前記第 1 電極間に所定の交番電圧を印加する第 2 エージング処理工程をさらに有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のセンサの製造方法。

【請求項 4】

前記所定の交番電圧を、 ± 0.75 V 以上 ± 1.0 V 以下とすることを特徴とする請求項 3 に記載のセンサの製造方法。

【請求項 5】

前記第 2 ポンプセルは、第 2 固体電解質体と、該第 2 固体電解質体の表面に形成され、一方が前記第 1 測定室から前記酸素濃度が調整された被測定ガスが流入する NO_x 測定室に曝され、他方が前記 NO_x 測定室の外部に配置された一対の第 2 電極と、を有することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のセンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、NO_x センサ等のセンサの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車等の内燃機関から排出される排ガスの規制強化に伴い、排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) 量の低減が要求されている。そこで、近年、排ガス中の NO_x 濃度を直接測定できる NO_x センサの開発が進んでいる。NO_x センサは、ジルコニア等の酸素イオン伝導性の固体電解質体の表面に一対の電極を形成してなる第 1 ポンプセル及び第 2 ポンプセルを有する NO_x センサ素子を備えている。

【0003】

NO_x センサは、NO_x を含む被測定ガス空間に連通する第 1 測定室内の酸素を第 1 ポンプセルによって汲み出し又は汲み入れる。このとき、第 1 測定室内の酸素濃度を酸素濃度検出セルによって測定し、第 1 測定室内が所定の酸素濃度となるように第 1 ポンプセルを制御する。さらに、酸素濃度が制御 (調整) された被測定ガスは、第 1 測定室又はこれと別の NO_x 測定室に配置された第 2 ポンプセルに一定電圧を印加することにより、被測定ガスに含まれる NO_x が窒素 (N₂) と酸素 (O₂) とに分解される。このとき、第 2 ポンプセルの一対の電極間に流れる第 2 ポンプ電流を測定することにより、被測定ガス中の NO_x 濃度を検出する。

【0004】

上記構成の NO_x センサは、電極を固体電解質体に設けただけでは、NO_x センサ素子 (検出素子) の電極が十分に活性せず、十分なセンサ特性が得られない。特に、被測定ガ

10

20

30

40

50

ス中の水分濃度が急変したときに、 NO_x 濃度の出力値（第2ポンプ電流）が変動して過渡ピークが生じ、この過渡ピークを NO_x 濃度として誤って検知するという問題がある。例えば、自動車等の内燃機関がアイドリング状態から走行状態へと変化する際、排ガス中の水分濃度が急激に増加するので、 NO_x 濃度の検知精度が低下するおそれがある。

【0005】

そこで、リッチ雰囲気下に NO_x センサ素子を配置して高温に曝し、第1ポンプセルの一对の電極間に交番電圧を印加し、第2ポンプセルの一对の電極間に直流電圧を印加してエージング処理を施すことにより、被測定ガス中の水分濃度が急変した場合における NO_x 濃度の検出精度の低下を抑制する技術が提案されている（特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2017-75798号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、第1ポンプセルの一对の電極間に印加する電圧が高くなると、第1ポンプセルの一对の電極間の出力電流（第1ポンプ電流 I_{p1} ）の値がバラついたり、経時によりポンプ電圧 V_p が上昇する問題が生じることが判明した。

【0008】

本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、被測定ガス中の酸素の汲み出し及び汲み入れを行うポンプセルの一对の電極間の出力のバラつきや、ポンプ電圧の経時による上昇を抑制したセンサの製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するため、本発明のセンサの製造方法は、第1測定室に導入される被測定ガス中の酸素の汲み出し及び汲み入れを行い、前記第1測定室内の酸素濃度を調整する第1ポンプセルと、前記酸素濃度の調整後の前記被測定ガス中の酸素濃度に応じたポンプ電流が流れる第2ポンプセルと、を有するセンサ素子を備えたセンサの製造方法であって、前記第1ポンプセルは、第1固体電解質体と、該第1固体電解質体の表面に形成され、一方が前記第1測定室に曝され、他方が前記第1測定室の外部に配置された一对の第1電極と、を有し、前記センサ素子を所定の温度領域に加熱し、所定の水分濃度にしたリッチ雰囲気下で、前記第1電極間に0.69V以下の正電圧を印加する第1エージング処理工程を有することを特徴とする。

【0010】

このセンサの製造方法によれば、第1エージング処理の際に第1ポンプセルの一对の電極間の出力（第1ポンプ電流）のバラつきや、第1電極間の電圧（第1ポンプ電圧）の経時による上昇を抑制することができる。又、第1ポンプセルの第1エージング処理を上述のように行いつつ、第2ポンプセルを適宜エージング処理することで、被測定ガス中の水分濃度が変化した場合に、過渡ピークを小さくして NO_x 濃度の検出精度の低下を抑制できる。

【0011】

本発明のセンサの製造方法において、前記正電圧を0.66V以上とするとよい。

正電圧が+0.66V未満であると、経時により第1電極間の電圧（第1ポンプ電圧）が初期値よりも大幅に上昇する場合がある。そこで、このセンサの製造方法によれば、正電圧を0.66V以上とすることで、第1ポンプ電圧の経時による上昇をさらに抑制できる。

【0012】

本発明のセンサの製造方法において、前記第1エージング処理工程後、前記第1電極間に所定の交番電圧を印加する第2エージング処理工程をさらに有してもよい。

10

20

30

40

50

このセンサの製造方法によれば、 λ 乗り越し時における前記第 1 電極間の出力（第 1 ポンプ電流）のバラつきをさらに抑制できる。その際の交番電圧は、 $\pm 0.75\text{ V}$ 以上 $\pm 1.0\text{ V}$ 以下とすることが好ましい。

【0013】

本発明のセンサの製造方法において、前記第 2 ポンプセルは、第 2 固体電解質体と、該第 2 固体電解質体の表面に形成され、一方が前記第 1 測定室から前記酸素濃度が調整された被測定ガスが流入する NO_x 測定室に曝され、他方が前記 NO_x 測定室の外部に配置された一対の第 2 電極と、を有してもよい。

このようにセンサ素子が NO_x センサ素子である場合に、本発明がさらに有効である。

【発明の効果】

10

【0014】

この発明によれば、被測定ガス中の酸素の汲み出し及び汲み入れを行う第 1 ポンプセルの一対の電極間の出力のバラつきや、ポンプ電圧の経時による上昇を抑制したセンサが得られる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1】 NO_x センサの長手方向に沿う断面説明図である。

【図 2】 NO_x センサ素子の長手方向に沿う断面説明図である。

【図 3】 第 1 エージング処理工程における、第 1 電極間の電圧と、それぞれ第 1 ポンプ電流 I_{p1} 及び第 1 ポンプ電圧 V_{p1} との関係を示す図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明が適用された実施形態について、図面を用いて説明する。

（実施形態 1）

まず、後述するセンサの製造方法によって得られるセンサ（ NO_x センサ）の構成について説明する。 NO_x センサは、自動車や各種内燃機関における排気管に装着されるガスセンサである。 NO_x センサは、測定対象となる排ガス中の特定ガス（窒素酸化物： NO_x ）を検出する NO_x センサ素子（検出素子）が組み付けられて構成される。

【0017】

図 1 に示すように、 NO_x センサ 1 は、排気管に固定するためのネジ部 13 が外表面に形成された筒状の主体金具 15 と、軸線 O 方向（ NO_x センサ 1 の長手方向：図 1 の上下方向）に延びる板状形状の NO_x センサ素子 100 と、 NO_x センサ素子 100 の径方向周囲を取り囲むように配置される筒状のセラミックスリーブ 19 と、軸線 O 方向に貫通する挿通孔 111 の内壁面が NO_x センサ素子 100 の後端部の周囲を取り囲む状態で配置される第 1 セパレータ 113 と、 NO_x センサ素子 100 と第 1 セパレータ 113 との間に配置される 6 個（図 1 には 2 個のみ図示）の接続端子 115 と、を備えている。

30

【0018】

NO_x センサ素子 100 は、長手方向に伸びる直方体形状（板型形状）に形成されており、その先端側に、測定対象ガスに含まれる特定ガス（ここでは NO_x ）を検出する検知部 101 を備える。また、 NO_x センサ素子 100 は、後端側（図 1 の上方：長手方向後端部）の外表面のうち表裏の位置関係となる第 1 主面 102 及び第 2 主面 103 に、それぞれ電極パッド 104 が 3 個ずつ形成されている（詳細な図示は省略）。

40

【0019】

NO_x センサ素子 100 の 6 個の電極パッド 104 には、それぞれ異なる接続端子 115 が電氣的に接続される。接続端子 115 は、外部からセンサの内部に配設されるリード線 135 に電氣的に接続されている。これにより、リード線 135 が接続される外部機器と電極パッド 104 との間に流れる電流の電流経路が形成される。

【0020】

主体金具 15 は、軸線 O 方向に貫通する貫通孔 137 を有し、貫通孔 137 の径方向内側に突出する棚部 139 を有する略筒状形状に構成されている。主体金具 15 は、 NO_x

50

センサ素子 100 の検知部 101 を貫通孔 137 の先端よりも先端側に配置し、6 個の電極パッド 104 を貫通孔 137 の後端よりも後端側に配置する状態で、貫通孔 137 に挿通された NOx センサ素子 100 を保持するよう構成されている。

【0021】

主体金具 15 の貫通孔 137 の内部には、NOx センサ素子 100 の径方向周囲を取り囲む状態で、環状形状のセラミックホルダ 141、滑石リング 143、145 及びセラミックスリーブ 19 がこの順に先端側から後端側にかけて積層されている。主体金具 15 の後端部 147 とセラミックスリーブ 19 との間には、加締パッキン 149 が配置されている。主体金具 15 の後端部 147 は、加締パッキン 149 を介してセラミックスリーブ 19 を先端側に押し付けるように、加締められている。主体金具 15 の柵部 139 とセラミックホルダ 141 との間には、滑石リング 143、145 及びセラミックホルダ 141 を保持する金属ホルダ 151 が配置されている。

10

【0022】

主体金具 15 の先端部 153 の外周には、NOx センサ素子 100 の突出部分を覆う金属製（例えば、ステンレス等）の二重構造とされたプロテクタ 155 が溶接等によって取り付けられている。主体金具 15 の後端側外周には、外筒 157 が固定されている。外筒 157 の後端側の開口部には、6 個のリード線挿通孔 161（図 1 では 2 個のみ図示）が形成されたグロメット 159 が配置されている。6 個のリード線挿通孔 161 には、6 個の電極パッド 104 にそれぞれ電氣的に接続される 6 本のリード線 135（図 1 では 2 本が図示）が挿通される。

20

【0023】

第 1 セパレータ 113 の外周には、鍔部 163 が形成されている。鍔部 163 は、保持部材 165 を介して外筒 157 に固定されている。第 1 セパレータ 113 の後端側には、第 1 セパレータ 113 とグロメット 159 との間で挟持される第 2 セパレータ 167 が配置されている。接続端子 115 の後端側は、第 2 セパレータ 167 の内部に挿入されている。

【0024】

次に、NOx センサ素子 100 の構成について説明する。

図 2 に示すように、NOx センサ素子 100 は、第 1 固体電解質層（第 1 固体電解質体）21、絶縁層 24、第 3 固体電解質層 23、絶縁層 25、第 2 固体電解質層（第 2 固体電解質体）22、絶縁層 27 をこの順で積層した構造を有する。絶縁層 24 は、NOx センサ素子 100 の先端に向かってコの字状に切り欠かれ、この切り欠き部が第 1 測定室 41 を形成し、第 1 測定室 41 の先端（入口）に配置された第 1 拡散抵抗体 51 を介して外部から被測定ガスが導入される。

30

【0025】

第 1 ポンプセル 2A は、酸素イオン伝導性を有するジルコニアを主体とする第 1 固体電解質層 21 と、これを挟持するように配置された一対の第 1 電極 31、32 とを備えている。第 1 電極 32 は、第 1 測定室 41 に面している。第 1 電極 31、32 は、いずれも白金を主体としている。

【0026】

第 1 測定室 41 のうち入口と反対端には、第 2 拡散抵抗体 52 が配置されている。第 2 拡散抵抗体 52 を介して第 1 測定室 41 の奥側には、第 1 測定室 41 と連通する NOx 測定室（第 2 測定室）42 が形成されている。NOx 測定室 42 は、第 3 固体電解質層 23 を貫通して第 1 固体電解質層 21 と第 2 固体電解質層 22 との層間に形成されている。

40

【0027】

第 2 ポンプセル 2B は、酸素イオン伝導性を有するジルコニアを主体とする第 2 固体電解質層 22 と、一対の第 2 電極 33、34 とを備えている。一方の第 2 電極 33 は、第 2 固体電解質層 22 のうち、NOx 測定室 42 に面した表面に配置されている。他方の第 2 電極 34 は、一方の第 2 電極 33 の対極となり、NOx 測定室 42 の外部に配置されている。第 2 電極 33、34 は、いずれも白金を主体としている。第 2 電極 33 は、第 2 固体

50

電解質層 22 上における絶縁層 25 の切り抜き部に配置され、後述する基準電極 36 に対向して基準酸素室 53 に面している。

【0028】

酸素濃度検出セル 2C は、酸素イオン伝導性を有するジルコニアを主体とする第 3 固体電解質層 23 と、これを挟持するように配置された検知電極 35 及び基準電極 36 とを備えている。検知電極 35 は、第 1 電極 32 より下流側で第 1 測定室 41 に面している。検知電極 35 及び基準電極 36 は、いずれも白金を主体としている。なお、図示はしないが、検知電極 35 の端縁は、アルミナを主体とする絶縁コート層によって積層方向に挟持されている。

【0029】

絶縁層 25 は、第 3 固体電解質層 23 に接する基準電極 36 が内部に配置されるように切り抜かれ、その切り抜き部には、多孔質体が充填されて基準酸素室 53 を形成している。そして、酸素濃度検出セル 2C に予め微弱な一定値の電流を流すことにより、酸素を第 1 測定室 41 から基準酸素室 53 内に送り込み、酸素基準とする。

【0030】

絶縁層 27 の内部には、NOx センサ素子 100 の長手方向に沿って延びるヒータ 28 が埋設されている。ヒータ 28 は、NOx センサ素子 100 を活性温度に昇温し、各固体電解質層（第 1 固体電解質層 21、第 2 固体電解質層 22、第 3 固体電解質層 23）の酸素イオンの伝導性を高めて動作を安定化させるために用いられる。各絶縁層 24、25、27 は、アルミナを主体とする。第 1 拡散抵抗体 51 及び第 2 拡散抵抗体 52 は、アルミナ等の多孔質物質からなる。ヒータ 28 は、白金等からなる。

【0031】

次に、NOx センサ素子 100 の動作の一例について説明する。

まず、ヒータ 28 により、第 1 ポンプセル 2A、第 2 ポンプセル 2B、酸素濃度検出セル 2C が活性化温度（例えば、550 以上）まで加熱されると、第 1 ポンプセル 2A は、第 1 測定室 41 に流入した被測定ガス（排ガス）中の過剰な酸素を第 1 電極 32 から第 1 電極 31 へ向かって汲み出す。

【0032】

このとき、第 1 ポンプセル 2A には、被測定ガス中の酸素濃度に応じた第 1 ポンプ電流 I_{p1} が流れる。また、第 1 測定室 41 内の酸素濃度は、酸素濃度検出セル 2C の電極間電圧に対応したものとなるため、この電極間電圧が一定電圧（例えば 425 mV）になるように第 1 ポンプ電流 I_{p1} の通電量を制御し、第 1 測定室 41 内の酸素濃度を NOx が分解しない程度の所定濃度に調整する。

【0033】

酸素濃度が調整された被測定ガスは、NOx 測定室 42 に向かってさらに流れる。このとき、第 2 ポンプセル 2B の端子間電圧（電極間電圧）として、被測定ガス中の NOx ガスが窒素（ N_2 ）と酸素（ O_2 ）とに分解する程度の一定電圧（酸素濃度検出セル 2C の制御電圧の値よりも高い電圧、例えば 450 mV）を印加することにより、NOx が窒素と酸素とに分解される。

【0034】

そして、NOx の分解により生じた酸素が NOx 測定室 42 から基準酸素室 53 に配置される第 2 電極 34 に向かって汲み出されるように、第 2 ポンプセル 2B に第 2 ポンプ電流 I_{p2} が流れる。第 2 ポンプ電流 I_{p2} と NOx 濃度の間には直線関係があるため、第 2 ポンプ電流 I_{p2} を検出することにより、被測定ガス中の NOx 濃度を検出することができる。

【0035】

このように、NOx センサ 1 は、第 2 ポンプ電流 I_{p2} を検出し、NOx 濃度に換算することで（本実施形態では、窒素酸化物の濃度に換算した値として説明するため、NOx 濃度に換算するものとして説明するが、詳細には NO 濃度を換算するものである）、NOx 濃度を検出することができる。

10

20

30

40

50

【0036】

なお、本実施形態において、第2ポンプ電流 I_{p2} に基づく NO_x 濃度換算値の算出は、 NO_x センサ素子100に接続されるマイクロコンピュータ（図示省略）にて第2ポンプ電流 I_{p2} を電圧変換して読み込み、所定の演算式等を用いて NO_x 濃度を演算することで算出することができる。

【0037】

次に、本実施形態の NO_x センサ1の製造方法について説明する。

本実施形態の NO_x センサ1の製造方法は、 NO_x センサ素子100を所定の温度領域に加熱し、所定の水分濃度にしたリッチ雰囲気下で、第1電極31、32間に正電圧を印加し、これにより第1ポンプセル2Aが第1測定室41から酸素を汲み出す状態となるように第1電極31、32間に電圧を印加する第1エージング処理工程を有する。以下、この NO_x センサ1の製造方法について詳細に説明する。

10

【0038】

NO_x センサ1において、被測定ガス中の水分濃度が変化（急変）した場合、 NO_x が存在しない条件下でも、第2ポンプ電流 I_{p2} が流れる（過渡ピークが生じる）という問題がある。この過渡ピークは、その絶対値（最大ピーク値）が大きいほど、 NO_x 濃度換算値に影響を与える。さらに、被測定ガス中の水分濃度が急変してから過渡ピークが減衰して NO_x 濃度換算値の変動が収束するまでの時間が長くなるほど、 NO_x 濃度換算値に影響を与える時間も長くなる。

このため、本実施形態では、第1ポンプセル2Aの第1電極31、32間に、正電圧を印加し、第1ポンプセル2Aのエージング処理を行う。

20

そして、上述した第1ポンプセル2Aのエージング処理を行いながら（第1ポンプセル2Aの第1電極31、32間に正電圧を印加しながら）、適宜第2ポンプセル2Bのエージング処理も行う。

【0039】

ここで、第1電極31、32間に印加する正電圧を+0.69V以下（好ましくは+0.66~+0.69V）とする。

正電圧が+0.69Vを超えると、第1電極31、32間に電圧を印加した際に、第1電極31、32間に流れる電流（第1ポンプ電流 I_{p1} ）が個々の NO_x センサ素子100ごとにバラついてしまい、個々の NO_x センサ素子100の管理や制御が困難になる。

30

又、正電圧が+0.66V未満であると、経時により第1電極31、32間の電圧（第1ポンプ電圧 V_{p1} ）が初期値よりも大幅に上昇する場合がある。

【0040】

このように、第1エージング処理の際に第1ポンプセルの一对の電極間の出力（第1ポンプ電流 I_{p1} ）のバラつきを抑制した NO_x センサ1が得られる。又、第1ポンプセルのエージング処理を上述のように行いつつ、第2ポンプセルを適宜エージング処理することで、被測定ガス中の水分濃度が変化した場合に、過渡ピークを小さくして NO_x 濃度の検出精度の低下を抑制できる。

【0041】

具体的には、本実施形態の NO_x センサ1の製造方法は、まず、 NO_x センサ素子100を組み付けた NO_x センサ1（図1参照）を作製する。そして、所定の水分濃度にしたリッチ雰囲気下で、 NO_x センサ素子100を所定の温度領域に加熱する。本実施形態では、リッチ雰囲気の水分濃度を10体積%とし、 NO_x センサ素子100を800~850に加熱する。なお、リッチ雰囲気は、 H_2 ：3体積%、水分（ H_2O ）：10体積%、 N_2 ：残部である。

40

【0042】

ここで、「リッチ雰囲気」とは、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）に対して酸素の割合が少ない雰囲気、すなわち理想的な完全燃焼ができる空気と燃料の混合比である理論空燃比で燃焼されたガス雰囲気を基準にしたときに、そのガス雰囲気よりも酸素の割合が少ない（酸素分圧が低い）ガス雰囲気を意味する。本実施形態では、リッチ雰囲気の水分が略一定状態と

50

なるようにする。

【0043】

次いで、第1ポンプセル2Aの第1電極31、32間に、上述の正電圧を印加し、第1ポンプセル2Aのエージング処理を行う。そして、上述した第1ポンプセル2Aのエージング処理を行いながら（第1ポンプセル2Aの第1電極31、32間に正電圧を印加しながら）、以下のようにして、第2ポンプセル2Bのエージング処理も適宜行う。

具体的には、第1ポンプセル2Aの第1電極31、32間に+0.69V以下の正電圧が印加されている間（第1ポンプセル2Aが第1測定室41から酸素を汲み出す状態となるように第1電極31、32間に電圧が印加されている間）、第2ポンプセル2Bの第2電極33、34間に所定の電圧（+1.0～2.0Vの間、例えば1.5V）を印加する。

10

【0044】

図3は、第1エージング処理工程における、第1電極間の電圧と、それぞれ第1ポンプ電流 I_{p1} 及び第1ポンプ電圧 V_{p1} との関係を実験的に示す。

同図において、図1、図2のNOxセンサ1を用い、リッチ雰囲気下で第1エージング処理中の第1電極31、32間の正電圧を種々変化させたとき、複数個のNOxセンサ1についてそれぞれ第1ポンプ電流 I_{p1} を測定し、バラツキを標準偏差 σ で評価した。 σ が0.4以下であれば、第1ポンプ電流 I_{p1} のバラツキが少ないとみなした。

【0045】

一方、第1ポンプセル2Aの電極活性が劣化して V_{p1} が経時変化する要因として、酸素ポンピングの繰り返しが想定される。この劣化状態を疑似的に再現するため、第1ポンプセル2Aへの通電を86400回繰り返す耐久試験を行った。

20

耐久試験後の第1ポンプ電圧 V_{p1} を測定し、この値を、耐久試験前の初期の V_{p1} に対する変化率として求め、変化率が130%以下であれば、耐久性が良好とみなした。

【0046】

同図に示すように、正電圧が+0.69V以下であれば、第1ポンプ電流 I_{p1} のバラツキが小さいことがわかった。又、正電圧が+0.66V以上であれば、耐久性が良好なことがわかった。

【0047】

また、本実施形態では第1エージング処理後、第1ポンプセル2Aの第1電極31、32間に、交番電圧を印加し、第1ポンプセル2Aをエージングする第2エージング処理をさらに行う。

30

そして、上述した第1ポンプセル2Aのエージング処理を行いながら（第1ポンプセル2Aの第1電極31、32間に正電圧を印加しながら）、適宜第2ポンプセル2Bのエージング処理も行う。

【0048】

ここで、第1電極31、32間に印加する交番電圧を $\pm 0.75V$ 以上 $\pm 1.0V$ 以下（好ましくは+0.75V）とする。

これにより、 λ 乗り越し時における第1電極31、32間の出力（第1ポンプ電流）のバラツキをさらに抑制できる。

40

【0049】

（その他の実施形態）

本発明は、上述の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明を逸脱しない範囲において種々の態様で実施しうることはいうまでもない。

【0050】

（1）上述の実施形態では、NOxセンサ素子100が組み付けられた状態のNOxセンサ1に対してエージング処理工程を行ったが、例えば、NOxセンサ素子100やNOxセンサ1の中間組立体に対してエージング処理工程を行ってもよい。すなわち、NOxセンサ1の製造過程においてエージング処理工程を行えばよい。

【0051】

50

(2) また、各エージング処理工程において、エージング処理時間は、適宜変更可能である。

【0052】

(3) 上述の実施形態では、NO_xセンサ1は、自動車や各種内燃機関の排ガス中のNO_xガス濃度を検出するガスセンサに適用したものであるが、例えば、ボイラ等の燃焼ガス中のNO_xガス濃度を検出するガスセンサに適用してもよい。

【0053】

(4) 上述の実施形態では、NO_xセンサ素子100を構成する固体電解質層を第1固体電解質層21、第2固体電解質層22、第3固体電解質層23の3層としたが、例えば、NO_xセンサ素子100を構成する固体電解質層を第1固体電解質層21、第2固体電解質層22の2層としてもよい。

10

又、上述の実施形態では、NO_xセンサ素子100として、第1ポンプセル2Aの一方の電極(第1電極32)が第1測定室41に面し、第2ポンプセル2Bの一方の電極(第2電極33)が第1測定室と別のNO_x測定室42に面した構成とした。これに対し、第1ポンプセル2A及び第2ポンプセル2Bの両電極32、33が共通の室(第1測定室41)に面した構成でもよい。

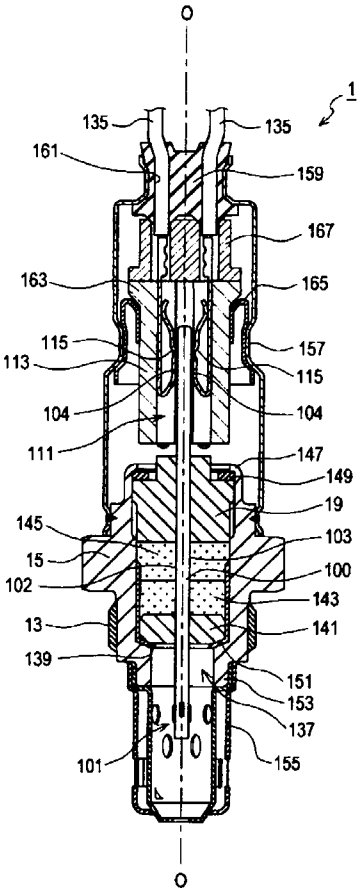
【符号の説明】

【0054】

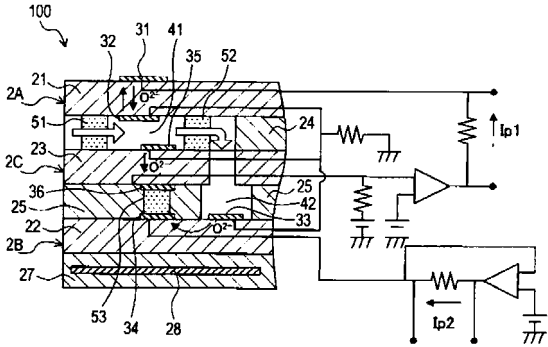
- 1 センサ (NO_xセンサ)
- 2A 第1ポンプセル
- 2B 第2ポンプセル
- 21 第1固体電解質層 (第1固体電解質体)
- 22 第2固体電解質層 (第2固体電解質体)
- 31、32 第1電極
- 33、34 第2電極
- 41 第1測定室
- 42 NO_x測定室 (第2測定室)
- 100 センサ素子 (NO_xセンサ素子)

20

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

エージング処理中の 第1電極間の 正電圧[V]	ポンプ電流 I_{p1} のバラつき		耐久試験後の ポンプ電圧 V_{p1} の変化	
	σ	評価	変化率	評価
0.70	0.484	△	120%	○
0.69	0.386	○	124%	○
0.68	0.226	○	122%	○
0.67	0.230	○	120%	○
0.66	0.105	◎	124%	○
0.65	0.102	◎	132%	×

フロントページの続き

- (72)発明者 甲斐 叶誉
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
- (72)発明者 若園 知宏
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
- (72)発明者 南端 友哉
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