

(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2011-102793

(P2011-102793A)

(43) 公開日 平成23年5月26日(2011.5.26)

(51) Int.Cl.

GO 1 N 27/416 (2006.01)

F I

GO 1 N 27/46 3 3 1

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2010-224732 (P2010-224732)  
 (22) 出願日 平成22年10月4日 (2010.10.4)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-235897 (P2009-235897)  
 (32) 優先日 平成21年10月13日 (2009.10.13)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004064  
 日本碍子株式会社  
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
 (74) 代理人 100088672  
 弁理士 吉竹 英俊  
 (74) 代理人 100088845  
 弁理士 有田 貴弘  
 (72) 発明者 村上 美佳  
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
 日本碍子株式会社内  
 (72) 発明者 藤田 浩基  
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
 日本碍子株式会社内

最終頁に続く

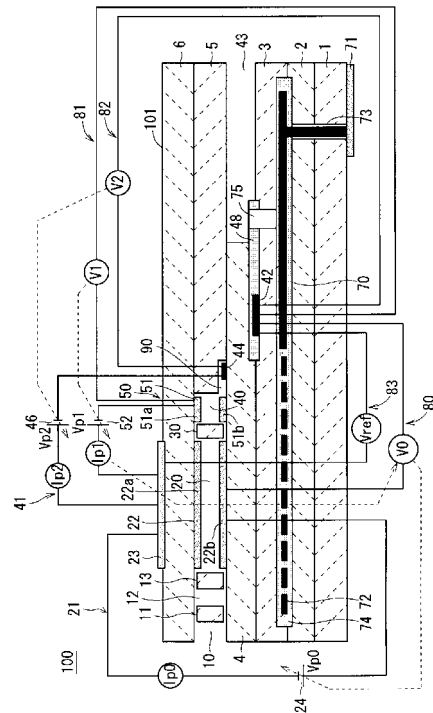
(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 ガスセンサの使用とともに測定精度が低下することを抑制したガスセンサを提供することを目的とする。

【解決手段】 外部空間から被測定ガスを導入する内部空所と、センサ素子の長手方向において内部空所と連通し、内部空所よりも小さい厚みのスリット状で形成され、内部空所に導入された被測定ガスに所定の拡散抵抗を付与する拡散律速部と、内部空所の表面に形成された第1の電極と内部空所とは異なる空間に形成された第2の電極との間に所定電圧を印加することで、内部空所中の酸素を汲み出し可能に設けられたポンピングセルと、拡散律速部に形成され拡散律速部において所定の拡散抵抗が付与された所定ガス成分中の酸化物気体成分を還元可能な第3の電極と拡散律速部とは異なる部位に形成された第4の電極との間に電圧を印加して、第3の電極と第4の電極との間を流れる電流を測定可能に設けられた測定セルと、を備える。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

酸素イオン伝導性の固体電解質を主成分として構成されるセンサ素子を有し、被測定ガス中の所定ガス成分を検出するガスセンサであって、

前記センサ素子は、

外部空間から被測定ガスを導入する内部空所と、

前記センサ素子の長手方向において前記内部空所と連通し、前記内部空所よりも小さい厚みのスリット状で形成され、前記内部空所に導入された被測定ガスに所定の拡散抵抗を付与する拡散律速部と、

前記内部空所の表面に形成された第 1 の電極と前記内部空所とは異なる空間に形成された第 2 の電極との間に所定電圧を印加することで、前記内部空所中の酸素を汲み出し可能に設けられたポンピングセルと、

前記拡散律速部に形成され前記拡散律速部において前記所定の拡散抵抗が付与された前記所定ガス成分中の酸化物気体成分を還元可能な第 3 の電極と前記拡散律速部とは異なる部位に形成された第 4 の電極との間に電圧を印加して、前記第 3 の電極と前記第 4 の電極との間を流れる電流を測定可能に設けられた測定セルと、を備える、ガスセンサ。

10

**【請求項 2】**

前記拡散律速部は、

前記内部空所に連通する部分の断面開口面積が  $0.005 \text{ mm}^2$  以上  $0.3 \text{ mm}^2$  以下、

前記内部空所との境界から前記内部空所とは反対側の前記第 3 の電極端部までの距離が  $0.3 \text{ mm}$  以上  $2.0 \text{ mm}$  以下である、請求項 1 に記載のガスセンサ。

20

**【請求項 3】**

前記拡散律速部の高さは、前記第 3 の電極の膜厚に対して 1 倍以上 10 倍以下である、請求項 1 または請求項 2 に記載のガスセンサ。

**【請求項 4】**

前記内部空所として、外部空間から被測定ガスを導入する第 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してなる第 2 の内部空所と、を備え、

前記ポンピングセルとして、前記第 1 の内部空所に前記第 1 の電極を備える主ポンピングセルと、前記第 2 の内部空所に前記第 1 の電極を備える補助ポンピングセルと、を備える、請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載のガスセンサ。

30

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、センサ素子を備え、被測定ガス成分中の所定ガス成分を測定するガスセンサに関する。

**【背景技術】****【0002】**

従来より、被測定ガス中の所望ガス成分の濃度を知るために、各種の測定装置が用いられている。例えば、燃焼ガス等の被測定ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度を測定する装置として、ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) 等の酸素イオン伝導性を有する固体電解質層上に Pt 電極および Rh 電極を形成することにより構成した電気化学的ポンプセルを有するガスセンサが公知である。このようなガスセンサには、多孔質体からなり、測定電極に流入する  $\text{NO}_x$  の量を制限する役割を担うとともに、測定電極を保護するための電極保護層が測定電極を覆うように形成されている。

40

**【0003】**

例えば、測定電極の端部近傍においても十分な厚みを有するように電極保護層を形成することで、電極金属の酸化 / 還元の繰り返し等によって生じる応力により電極保護層にクラックが生じることや電極保護層が剥離することを、効果的に阻止したガスセンサが公知である (例えば、特許文献 1 参照)。

**【先行技術文献】**

50

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2006-284223号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献1に開示されているようなガスセンサを自動車エンジン等の内燃機関の排気系に取り付けて内燃機関を駆動させる際、排ガス中に含まれる有害成分(Mg, Na, Ca等)が多孔質体から成る電極保護層を目詰まりさせることがある。このような電極保護層の目詰まりによって被測定ガスが測定電極まで到達しにくくなり、NOx等の被測定ガス成分に対するガスセンサの感度、すなわち測定精度がガスセンサの使用とともに徐々に低下してしまうという問題がある。

10

【0006】

また、特許文献1に開示されているようなガスセンサにおいては、電極保護層の構造を工夫することによって電極保護層に生じるクラックや剥離の発生が効果的に阻止されているものの、電極金属の酸化/還元の繰り返し等により電極保護層が応力を受けていることに変わりはない。すなわち、上述のようなガスセンサには、使用とともに電極保護層にクラックや剥離等が生じる可能性が高くなり、電極保護層にクラックや剥離等が生じることで測定精度が低下するという問題がある。

【0007】

20

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、繰り返しの使用によっても測定精度が安定的に保たれるガスセンサを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

請求項1の発明は、酸素イオン伝導性の固体電解質を主成分として構成されるセンサ素子を有し、被測定ガス中の所定ガス成分を検出するガスセンサであって、前記センサ素子は、外部空間から被測定ガスを導入する内部空所と、前記センサ素子の長手方向において前記内部空所と連通し、前記内部空所よりも小さい厚みのスリット状で形成され、前記内部空所に導入された被測定ガスに所定の拡散抵抗を付与する拡散律速部と、前記内部空所の表面に形成された第1の電極と前記内部空所とは異なる空間に形成された第2の電極との間に所定電圧を印加することで、前記内部空所中の酸素を汲み出し可能に設けられたポンピングセルと、前記拡散律速部に形成され前記拡散律速部において前記所定の拡散抵抗が付与された前記所定ガス成分中の酸化物気体成分を還元可能な第3の電極と前記拡散律速部とは異なる部位に形成された第4の電極との間に電圧を印加して、前記第3の電極と前記第4の電極との間を流れる電流を測定可能に設けられた測定セルと、を備える。

30

【0009】

請求項2の発明は、請求項1に記載のガスセンサにおいて、前記拡散律速部は、前記内部空所に連通する部分の断面開口面積が $0.005\text{mm}^2$ 以上 $0.3\text{mm}^2$ 以下、前記内部空所との境界から前記内部空所とは反対側の前記第3の電極端部までの距離が $0.3\text{mm}$ 以上 $2.0\text{mm}$ 以下である。

40

【0010】

請求項3の発明は、請求項1または請求項2に記載のガスセンサにおいて、前記拡散律速部の高さは、前記第3の電極の膜厚に対して1倍以上10倍以下である。

【0011】

請求項4の発明は、請求項1から請求項3のいずれかに記載のガスセンサにおいて、前記内部空所として、外部空間から被測定ガスを導入する第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してなる第2の内部空所と、を備え、前記ポンピングセルとして、前記第1の内部空所に前記第1の電極を備える主ポンピングセルと、前記第2の内部空所に前記第1の電極を備える補助ポンピングセルと、を備える。

【発明の効果】

50

## 【 0 0 1 2 】

請求項 1 ないし請求項 4 の発明によれば、繰り返しの使用によっても測定精度が安定的に保たれるガスセンサを実現することができる。

## 【 0 0 1 3 】

請求項 3 の発明によれば、応答性が向上したガスセンサを実現することができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 実施の形態に係るガスセンサの構成の一例を概略的に示した断面模式図である。

【 図 2 】 実施の形態に係るガスセンサの構成の一例を概略的に示した部分断面図である。

【 図 3 】 基準ガス導入空間側から見た図 2 に示すガスセンサの A - A' 断面を概略的に示した図である。 10

【 図 4 】 測定電極 4 4 の気孔径とセンサ出力  $I_p$  の変化率との関係を表した図である。

【 図 5 】 水溶液の滴下量とセンサ出力の変化率との関係を示した図である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 5 】

< ガスセンサの概略構成 >

はじめに、ガスセンサ 1 0 0 の概略構成について説明する。

## 【 0 0 1 6 】

図 1 は、ガスセンサ 1 0 0 の構成の一例を概略的に示した断面模式図である。センサ素子 1 0 1 は、それぞれがジルコニア ( $ZrO_2$ ) 等の酸素イオン伝導性固体電解質層からなる第 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細長い長尺の板状体形状の素子である。また、これら 6 つの層を形成する固体電界質は緻密な気密のものである。係るセンサ素子 1 0 1 は、例えば、各層に対応するセラミック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。 20

## 【 0 0 1 7 】

センサ素子 1 0 1 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 1 0 と、第 1 拡散律速部 1 1 と、緩衝空間 1 2 と、第 2 拡散律速部 1 3 と、第 1 内部空所 2 0 と、第 3 拡散律速部 3 0 と、第 2 内部空所 4 0 と、第 4 拡散律速部 9 0 とが、この順に連通する態様にて隣接形成されてなる。 30

## 【 0 0 1 8 】

ガス導入口 1 0 と、緩衝空間 1 2 と、第 1 内部空所 2 0 と、第 2 内部空所 4 0 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センサ素子 1 0 1 内部の空間である。

## 【 0 0 1 9 】

第 1 拡散律速部 1 1 と、第 2 拡散律速部 1 3 と、第 3 拡散律速部 3 0 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。また、第 4 拡散律速部 9 0 は、1 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 1 0 から第 2 内部空所 4 0 に至る部位をガス流通部とも称する。 40

## 【 0 0 2 0 】

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 4 3 が設けられている。基準ガス導入空間 4 3 には、 $NO_x$  濃度の測定を行う際の基準ガスとして、例えば大気が導入される。

## 【 0 0 2 1 】

大気導入層 4 8 は、多孔質アルミナからなる層であって、大気導入層 4 8 には基準ガス導入空間 4 3 を通じて基準ガスが導入されるようになっている。また、大気導入層 4 8 は 50

、基準電極 4 2 を被覆するように形成されている。

【 0 0 2 2 】

基準電極 4 2 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 4 3 につながる大気導入層 4 8 が設けられている。また、後述するように、基準電極 4 2 を用いて第 1 内部空所 2 0 内や第 2 内部空所 4 0 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。

【 0 0 2 3 】

ガス流通部において、ガス導入口 1 0 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 1 0 を通じて外部空間からセンサ素子 1 0 1 内に被測定ガスが取り込まれるようになっている。

10

【 0 0 2 4 】

第 1 拡散律速部 1 1 は、ガス導入口 1 0 から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。

【 0 0 2 5 】

緩衝空間 1 2 は、第 1 拡散律速部 1 1 より導入された被測定ガスを第 2 拡散律速部 1 3 へと導くために設けられた空間である。

【 0 0 2 6 】

第 2 拡散律速部 1 3 は、緩衝空間 1 2 から第 1 内部空所 2 0 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。

20

【 0 0 2 7 】

被測定ガスが、センサ素子 1 0 1 外部から第 1 内部空所 2 0 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 1 0 からセンサ素子 1 0 1 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 2 0 へ導入されるのではなく、第 1 拡散律速部 1 1 、緩衝空間 1 2 、第 2 拡散律速部 1 3 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 2 0 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 2 0 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。

【 0 0 2 8 】

第 1 内部空所 2 0 は、第 2 拡散律速部 1 3 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 2 1 が作動することによって調整される。

30

【 0 0 2 9 】

主ポンプセル 2 1 は、第 1 内部空所 2 0 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 2 2 a を有する内側ポンプ電極 2 2 と、第 2 固体電解質層 6 の上面の天井電極部 2 2 a 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 2 3 と、これらの電極に挟まれた第 2 固体電解質層 6 とによって構成されてなる電気化学的ポンプセルである。

【 0 0 3 0 】

内側ポンプ電極 2 2 は、第 1 内部空所 2 0 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 ）、および、側壁を与えるスペーサ層 5 にまたがって形成されている。具体的には、第 1 内部空所 2 0 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 2 2 a 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 2 2 b が形成され、そして、それら天井電極部 2 2 a と底部電極部 2 2 b とを接続するように、側部電極部（図示省略）が第 1 内部空所 2 0 の両側壁部を構成するスペーサ層 5 の側壁面（内面）に形成されて、該側部電極部の配設部位においてトンネル形態とされた構造において配設されている。

40

【 0 0 3 1 】

内側ポンプ電極 2 2 と外側ポンプ電極 2 3 とは、多孔質サーメット電極（例えば、Au を 1 % 含む Pt とジルコニアとのサーメット電極）として形成される。なお、被測定ガス

50

に接触する内側ポンプ電極 2 2 は、被測定ガス中の  $\text{NO}_x$  成分に対する還元能力を弱めた、あるいは、還元能力のない材料を用いて形成される。

【 0 0 3 2 】

主ポンプセル 2 1 においては、内側ポンプ電極 2 2 と外側ポンプ電極 2 3 との間に所望のポンプ電圧  $V_{p0}$  を印加して、内側ポンプ電極 2 2 と外側ポンプ電極 2 3 との間に正方向あるいは負方向にポンプ電流  $I_{p0}$  を流すことにより、第 1 内部空所 2 0 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 2 0 に汲み入れることが可能となっている。

【 0 0 3 3 】

また、第 1 内部空所 2 0 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 2 2 と、第 2 固体電解質 6 と、スペーサ層 5 と、第 1 固体電解質 4 と、第 3 基板層 3 と、基準電極 4 2 によって、電気化学的なセンサセル、すなわち、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 0 が構成されている。

10

【 0 0 3 4 】

主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 0 における起電力  $V_0$  を測定することで第 1 内部空所 2 0 内の酸素濃度（酸素分圧）がわかるようになっている。さらに、起電力  $V_0$  が一定となるように  $V_{p0}$  をフィードバック制御することでポンプ電流  $I_{p0}$  が制御されている。これによって、第 1 内部空所内 2 0 内の酸素濃度は所定の一定値に保つことができる。

【 0 0 3 5 】

第 3 拡散律速部 3 0 は、第 1 内部空所 2 0 で主ポンプセル 2 1 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 4 0 に導く部位である。

20

【 0 0 3 6 】

第 2 内部空所 4 0 は、第 3 拡散律速部 3 0 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、補助ポンプセル 5 0 が作動することによって調整される。

【 0 0 3 7 】

すなわち、第 2 内部空所 4 0 では、あらかじめ第 1 内部空所 2 0 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 5 0 による酸素分圧の調整が行われるようになっている。これにより、第 2 内部空所 4 0 内の酸素濃度を高精度に一定に保つことができるため、係るガスセンサ 1 0 0 においては精度の高い  $\text{NO}_x$  濃度測定が可能となる。

30

【 0 0 3 8 】

補助ポンプセル 5 0 は、第 2 内部空所 4 0 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 5 1 a を有する補助ポンプ電極 5 1 と、外側ポンプ電極 2 3（外側ポンプ電極 2 3 に限られるものではなく、センサ素子 1 0 1 と外側の適当な電極であれば足りる）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。

【 0 0 3 9 】

係る補助ポンプ電極 5 1 は、先の第 1 内部空所 2 0 内に設けられた内側ポンプ電極 2 2 と同様なトンネル形態とされた構造において、第 2 内部空所 4 0 内に配設されている。つまり、第 2 内部空所 4 0 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 5 1 a が形成され、また、第 2 内部空所 4 0 の底面を与える第 1 固体電解質層 4 には、底部電極部 5 1 b が形成され、そして、それらの天井電極部 5 1 a と底部電極部 5 1 b とを連結する側部電極部（図示省略）が、第 2 内部空所 4 0 の側壁を与えるスペーサ層 5 の両壁面にそれぞれ形成されたトンネル形態の構造となっている。

40

【 0 0 4 0 】

なお、補助ポンプ電極 5 1 についても、内側ポンプ電極 2 2 と同様に、被測定ガス中の  $\text{NO}_x$  成分に対する還元能力を弱めた、あるいは、還元能力のない材料を用いて形成され

50

る。

【0041】

補助ポンプセル50においては、補助ポンプ電極51と外側ポンプ電極23との間に所望の電圧 $V_{p1}$ 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。

【0042】

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、補助ポンプ電極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、すなわち、補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル81が構成されている。

10

【0043】

なお、この補助ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル81にて検出される起電力 $V_1$ 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。

【0044】

また、これとともに、そのポンプ電流 $I_{p1}$ が、主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル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、ポンプ電流 $I_{p1}$ は、制御信号として主ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル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0.001ppm程度の一定の値に保たれる。

20

【0045】

第4拡散律速部90は、後述するように、第2内部空所40から導入された被測定ガスに窒素酸化物( $NO_x$ )濃度の測定に適した所定の拡散抵抗を付与し、測定用ポンプセル41に供するために設けられた部位である。ガスセンサ100においては、測定用ポンプセル41が作動することによって $NO_x$ 濃度が測定される。

【0046】

測定用ポンプセル41は、第4拡散律速部90を構成する第1固体電解質層4の上面に設けられた測定電極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。

30

【0047】

測定電極44は、多孔質サーメット電極である。測定電極44は、第4拡散律速部90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。

【0048】

測定用ポンプセル41においては、測定電極44の周囲の雰囲気中における窒素酸化物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。

40

【0049】

また、測定電極44の周囲の酸素分圧を検出するために、第2固体電界質層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、測定電極44と、基準電極42とによって電気化学的なセンサセル、すなわち、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82が構成されている。測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル82にて検出された起電力 $V_2$ に基づいて可変電源46が制御される。

【0050】

第4拡散律速部90内に導かれた被測定ガスは、所定の拡散抵抗が付与された状況下で測定電極44に到達することとなる。測定電極44の周囲の被測定ガス中の窒素酸化物は還元されて( $2NO + N_2 + O_2$ )酸素を発生する。そして、この発生した酸素は測定用ポ

50

ンプセル 4 1 によってポンピングされることとなるが、その際、測定用ポンプ制御用酸素分圧検出センサセル 8 2 にて検出された制御電圧  $V_2$  が一定となるように可変電源の電圧  $V_{p2}$  が制御される。測定電極 4 4 の周囲において発生する酸素の量は、被測定ガス中の窒素酸化物の濃度に比例するものであるから、測定用ポンプセル 4 1 におけるポンプ電流  $I_{p2}$  を用いて被測定ガス中の窒素酸化物濃度が算出されることとなる。

【0051】

また、測定電極 4 4 と、第 1 固体電解質層 4 と、第 3 基板層 3 と、基準電極 4 2 とを組み合わせて、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、測定電極 4 4 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。

10

【0052】

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 2 3 と、基準電極 4 2 とから電気化学的なセンサセル 8 3 が構成されており、このセンサセル 8 3 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。

【0053】

このような構成を有するガスセンサ 100 においては、主ポンプセル 2 1 と補助ポンプセル 5 0 とを作動させることによって酸素分圧が常に一定の低い値 ( $NO_x$  の測定に実質的に影響がない値) に保たれた被測定ガスが測定用ポンプセル 4 1 に与えられる。したがって、被測定ガス中の  $NO_x$  の濃度に略比例して、 $NO_x$  の還元によって発生する酸素が測定用ポンプセル 4 1 より汲み出されることによって流れるポンプ電流  $I_{p2}$  に基づいて、被測定ガス中の  $NO_x$  濃度を知ることができるようになっている。

20

【0054】

さらに、センサ素子 101 は、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。ヒータ部 70 は、ヒータ電極 7 1 と、ヒータ 7 2 と、スルーホール 7 3 と、ヒータ絶縁層 7 4、圧力放散孔 7 5 とを備えている。

【0055】

ヒータ電極 7 1 は、第 1 基板層 1 の下面に接する態様にて形成されてなる電極である。ヒータ電極 7 1 を外部電源と接続することによって、外部からヒータ部 70 へ給電することができるようになっている。

30

【0056】

ヒータ 7 2 は、第 2 基板層 2 と第 3 基板層 3 とに上下から挟まれた態様にて形成される電気抵抗体である。ヒータ 7 2 は、スルーホール 7 3 を介してヒータ電極 7 1 と接続されており、該ヒータ電極 7 1 を通して外部より給電されることにより発熱し、センサ素子 101 を形成する固体電解質の加熱と保温を行う。

【0057】

また、ヒータ 7 2 は、第 1 内部空所 20 から第 2 内部空所 40 の全域に渡って埋設されており、センサ素子 101 全体を上記固体電解質が活性化する温度に調整することが可能となっている。

40

【0058】

ヒータ絶縁層 7 4 は、ヒータ 7 2 の上下面に、アルミナ等の絶縁体によって形成されてなる絶縁層である。ヒータ絶縁層 7 4 は、第 2 基板層 2 とヒータ 7 2 との間の電氣的絶縁性、および、第 3 基板層 3 とヒータ 7 2 との間の電氣的絶縁性を得る目的で形成されている。

【0059】

圧力放散孔 7 5 は、第 3 基板層 3 を貫通し、基準ガス導入空間 4 3 に連通するように設けられてなる部位であり、ヒータ絶縁層 7 4 内の温度上昇に伴う内圧上昇を緩和する目的で形成されてなる。

50

## 【 0 0 6 0 】

< 第 4 拡散律速部の構成 >

次に、第 4 拡散律速部 9 0 の構成について説明する。図 2 は、本実施の形態に係るセンサ素子 1 0 1 の構成を概略的に示す部分断面図である。また、図 3 は、図 2 に示すガスセンサ 1 0 0 の A - A 断面を概略的に示した図である。

## 【 0 0 6 1 】

図 2 に示すように、第 4 拡散律速部 9 0 は、第 2 内部空所 4 0 と連通するように、スペーサ層 5 をくり抜いた態様にて設けられている。また、第 4 拡散律速部 9 0 には、測定電極 4 4 が設けられてなる。ただし、測定電極 4 4 の上に電極保護層は設けられていない。すなわち、測定電極 4 4 は、第 4 拡散律速部 9 0 において直接に露出している。

10

## 【 0 0 6 2 】

より詳細には、図 2 , 図 3 に示すように、第 4 拡散律速部 9 0 は、上部をスペーサ層 5 の内面 5 a で、側部をスペーサ層 5 の内面 5 b ~ 5 d で、下部を第 1 固体電解質層 4 の上面で区画することによって設けられている。すなわち、第 4 拡散律速部 9 0 は、第 2 内部空所 4 0 よりも高さ（断面短手方向の長さ）が小さくなるように設けられている。結果として、第 4 拡散律速部 9 0 は、センサ素子長手方向に延在する 1 つの横長のスリットとして機能する。このような構造を有することで、第 4 拡散律速部 9 0 は、第 2 内部空所 4 0 より導入された被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する。

## 【 0 0 6 3 】

このような第 4 拡散律速部 9 0 は、第 2 内部空所 4 0 に連通する部分の断面開口面積が  $0.005 \text{ mm}^2$  以上  $0.3 \text{ mm}^2$  以下であることが好適である。また、第 2 内部空所 4 0 との境界から基準ガス導入空間 4 3 側（第 2 内部空所 4 0 とは反対側）の測定電極 4 4 端部までの距離  $t$  が  $0.3 \text{ mm}$  以上  $2.0 \text{ mm}$  以下（望ましくは、 $1.6 \text{ mm}$  以下）であることが好適である。また、第 4 拡散律速部 9 0 の高さは、測定電極 4 4 の膜厚に対して 1 倍以上 10 倍以下であることが好適である。なお、図 2 においてはスペーサ層 5 の内面 5 a が平坦である場合を例示しているが、上述した断面開口面積をみたすのであれば、第 4 拡散律速部 9 0 は、該内面 5 a のうち第 2 内部空所 4 0 の近傍部分 9 0 a（少なくとも、直下に測定電極 4 4 が形成されていない部分）が、第 1 固体電解質層 4 の上面により近づけられることで、当該部分の高さが他の部分の高さよりも小さくなるように構成されていてもよい。本実施の形態においては、係る場合も含め、第 4 拡散律速部 9 0 がスリット状

20

30

## 【 0 0 6 4 】

なお、第 4 拡散律速部 9 0 の断面開口面積および距離  $t$  は、第 2 内部空所より導入された被測定ガスに対して付与する拡散抵抗の程度に応じて適宜規定される。

## 【 0 0 6 5 】

このような構成を有することで、センサ素子 1 0 1 においては、第 2 内部空所 4 0 から第 4 拡散律速部 9 0 に導入され、第 4 拡散律速部 9 0 により所定の拡散抵抗が付与された被測定ガスが直ちに測定電極 4 4 に到達することとなる。

## 【 0 0 6 6 】

すなわち、本実施の形態に係るガスセンサ 1 0 0 では、従来のガスセンサにおいて測定電極 4 4 を覆うように形成されていた電極保護層に代えて、第 4 拡散律速部 9 0 を設けることにより、測定電極 4 4 に供される被測定ガスの拡散抵抗が調整される。電極保護層を備えないので、従来のガスセンサにおいて電極保護層を形成することで生じていた種々の問題（例えば、被測定ガス中に含まれる有害成分が電極保護層を目詰まりさせる問題や、電極保護層にクラックや剥離が生じる問題など）は全て解消されている。

40

## 【 0 0 6 7 】

ただし、本実施の形態に係るガスセンサ 1 0 0 では、補助ポンプセル 5 0 により酸素濃度が調整された被測定ガスが、電極保護層を介して測定電極 4 4 に到達するのではなく測定電極 4 4 に直接到達するため、被測定ガス中に含まれる有害成分が、第 4 拡散律速部 9 0 に導入されて測定電極 4 4 に直接到達し得る。

50

## 【 0 0 6 8 】

図 4 は、係る有害成分の影響を把握するべく、測定電極 4 4 の気孔径（平均値）を種々に違えたガスセンサに対して M g 被毒試験を行うことにより得られた、測定電極 4 4 の気孔径とセンサ出力 I p 2 の変化率との関係を表した図である（気孔径が 1 2  $\mu$  m の時の値が 0 となるようにオフセット済み、また、M g 被毒試験については実施例参照）。図 4 は、気孔径が 3  $\mu$  m 以上であれば、センサ出力 I p 2 は測定電極 4 4 の気孔径の影響を受けないことを示している。そこで、本実施の形態に係るガスセンサ 1 0 0 においては、気孔径が 3  $\mu$  m よりも十分に大きくなるように測定電極 4 4 を設けている。これにより、被測定ガス中に含まれる有害成分が測定電極 4 4 に到達したとしても、被測定ガス中に含まれる有害成分が多孔質体から成る測定電極 4 4 を目詰まりさせることはない。また、被測定ガス中に含まれる有害成分が測定電極 4 4 に付着したとしても、これによって電極金属の酸化 / 還元に影響を与えることはほとんどない。

10

## 【 0 0 6 9 】

これらより、本実施の形態に係るガスセンサ 1 0 0 は、電極保護層に生じる目詰まりや電極保護層に生じるクラックや剥離の発生を原因とする、使用に伴う測定精度の低下が好適に抑制されたものとなっている。換言すれば、繰り返しの使用によっても測定精度が安定的に保たれたものとなっている。

## 【 0 0 7 0 】

また、本実施の形態のように、測定電極 4 4 を第 4 拡散律速部 9 0 内に形成することで、ガスセンサ 1 0 0 の応答性を向上させることができる。これは、測定電極 4 4 を第 2 内部空所 4 0 内に形成する従来のガスセンサよりも第 2 内部空所 4 0 を縮小化することができるため、これにより補助ポンプセル 5 0 が制御する空間の体積が小さくなり補助ポンプセルによるポンピング能力（酸素濃度の制御性）が向上することによる。

20

## 【 0 0 7 1 】

なお、上述のような第 4 拡散律速部 9 0 を備えるセンサ素子 1 0 1 は、例えば、以下の方法によって形成することができる。すなわち、上述したグリーンシートプロセスにおいてスペーサ層 5 に対応するセラミックグリーンシートに第 2 内部空所 4 0 などの所定の加工を行った後、例えばテオプロミンのような昇華性の物質を印刷することにより第 4 拡散律速部 9 0 となる空間を形成する。その後は上述したように各層に対応するセラミックグリーンシートを積層、焼成することによって、内部に第 4 拡散律速部 9 0 が形成されたセンサ素子 1 0 1 が作成される。

30

## 【 0 0 7 2 】

以上のように、本実施の形態によれば、ガスセンサ 1 0 0 において測定電極 4 4 の直近にスリット状の第 4 拡散律速部 9 0 を設けることによって、繰り返しの使用によっても測定精度を安定的に保たせることができ、かつ、応答性を向上させることができる。

## 【 0 0 7 3 】

（実施例）

本実施の形態に係るガスセンサ 1 0 0 の実施例であるガスセンサ A と、比較例であるガスセンサ B に対して、M g 被毒試験を行った。なお、ガスセンサ B は、測定電極 4 4 が第 2 内部空所 4 0 内に設けられて電極保護層に覆われている、従来のガスセンサである。

40

## 【 0 0 7 4 】

M g 被毒試験は、M g 等のイオンを含んだ水溶液をセンサ素子の先端部近傍に滴下してからガスセンサを駆動させることを繰り返し行い、水溶液の滴下量に対するセンサ出力（I p 2）の変化率を測定することで行った。該滴下は、約 8 0  $\mu$  l 行った。センサ出力（I p 2）の変化率とは、水溶液の滴下量の違いによって生じるセンサ出力（I p 2）の変動の程度を示す指標であり、水溶液を滴下しないときのセンサ出力に対する水溶液を滴下したときのセンサ出力（I p 2）の変化率で表される値である。

## 【 0 0 7 5 】

係る M g 被毒試験においては、M g 等の付着により多孔質体（測定電極や電極保護層）に目詰まりが生じると、センサ出力（I p 2）の変化率が変動する。したがって、センサ

50

出力 ( I p 2 ) の変化率を測定することにより、M g 等の物質により多孔質体 ( 測定電極や電極保護層 ) に目詰まりが生じているか否かを判断することができる。

【 0 0 7 6 】

M g 被毒試験の結果を図 5 に示す。図 5 に示すように、ガスセンサ A では、滴下量に関わらず変化率がほぼ 0 % に保たれていた。これに対し、ガスセンサ B では、滴下量が増加するにつれて変化率が低下した。以上の結果より、ガスセンサ B でのみ多孔質体に目詰まりが生じているものと判断される。係る結果は、ガスセンサ A のように電極保護層に代えて第 4 拡散律速部 9 0 を設けることが、多孔質体の目詰まりにより生じるセンサ出力 ( I p 2 ) の変化率の変動を抑制するうえで効果的であること意味している。

【 0 0 7 7 】

また、水溶液の滴下量の増加とともにガスセンサの駆動時間 ( 繰り返しの使用時間 ) も増加することから、図 5 に示す結果は、M g 等の有害物質のガスセンサへの付着が継続的に起こり得る状況下での、ガスセンサの駆動時間とセンサ出力 ( I p 2 ) の変化率との関係を示しているともいえる。図 5 に示す結果において、ガスセンサ A では駆動時間に関わらず変化率がほぼ 0 % であるのに対して、ガスセンサ B では駆動時間が増加するにつれて変化率が低下しているということは、電極保護層に代えて拡散律速部 9 0 を設けることが、繰り返しの使用に伴う測定精度の低下を抑制する効果があることをも意味している。

【 符号の説明 】

【 0 0 7 8 】

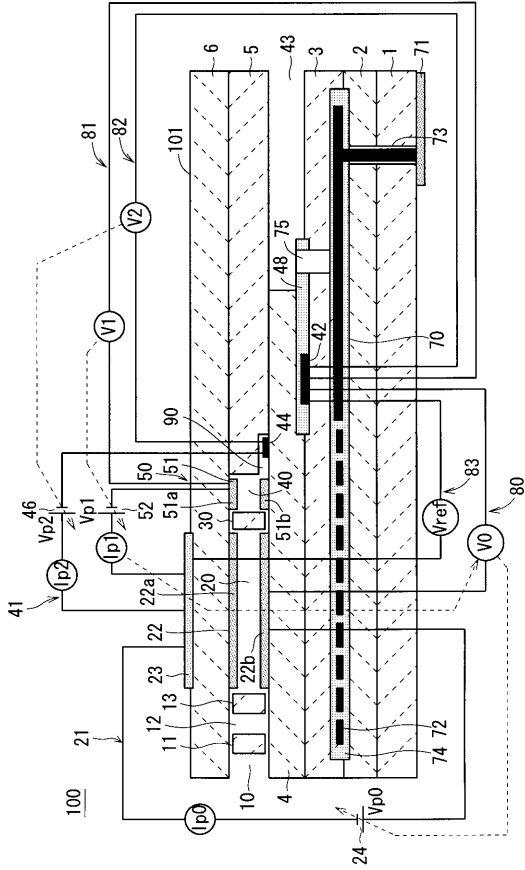
- 1 第 1 基板層
- 2 第 2 基板層
- 3 第 3 基板層
- 4 第 1 固体電解質層
- 5 スペース層 5
- 6 第 2 固体電解質層
- 1 0 ガス導入口
- 1 1 第 1 拡散律速部
- 1 2 緩衝空間
- 1 3 第 2 拡散律速部
- 2 0 第 1 内部空所
- 3 0 第 3 拡散律速部
- 4 0 第 2 内部空所
- 4 4 測定電極
- 9 0 第 4 拡散律速部
- 1 0 0 ガスセンサ
- 1 0 1 センサ素子

10

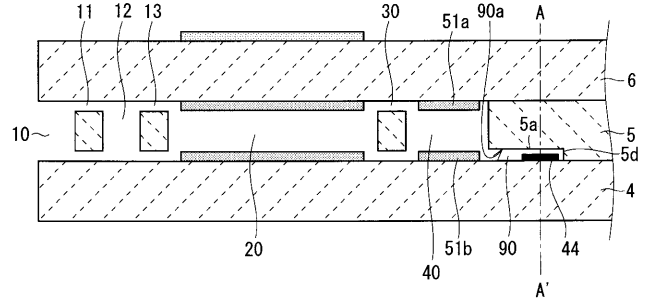
20

30

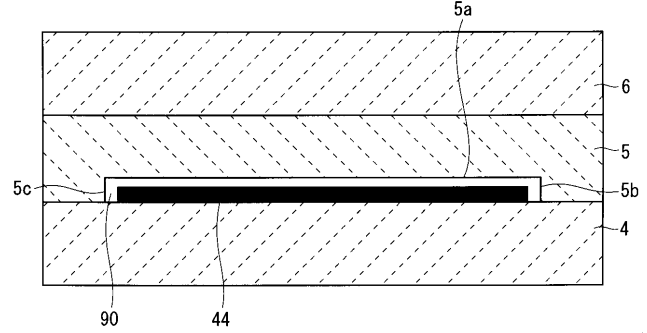
【図1】



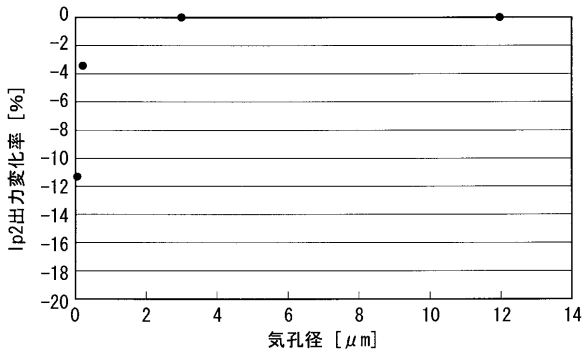
【図2】



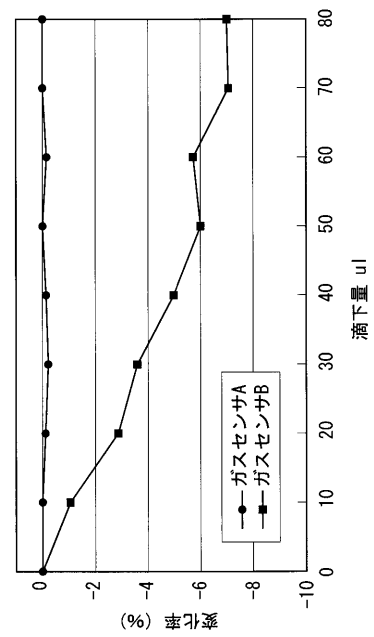
【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 堀坂 純美子  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
- (72)発明者 伊藤 隆  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
- (72)発明者 李 相宰  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内